

UNIVERZITET U NOVOM SADU

MEDICINSKI FAKULTET

DOKTORSKE STUDIJE KLINIČKE  
MEDICINE



# Ispitivanje mehaničkih i površinskih svojstava stomatoloških nanostrukturisanih kompozitnih materijala na bazi smola

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori:

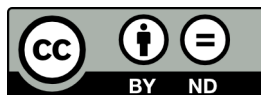
prof. dr Larisa Blažić

prof. dr Dragiša Vilotić

Kandidat:

Tijana Lainović

Novi Sad, 2015.



Ovo delo je licencirano pod uslovima the Creative Commons Autorstvo-Bez prerada 3.0 Unported License. Da biste videli kopiju ove licence, posetite: <http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/>, ili pošaljite pismo na: Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

UNIVERZITET U NOVOM SADU

MEDICINSKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Tijana Lainović
Mentor: MN	prof. dr Larisa Blažić, redovni profesor prof. dr Dragiša Vilović, redovni profesor
Naslov rada: NR	Ispitivanje mehaničkih i površinskih svojstava stomatoloških nanostrukturisanih kompozitnih materijala na bazi smola
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina:	2015.

GO	
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Hajduk Veljkova 3
Fizički opis rada: FO	7 poglavlja; 145 stranica; 140 referenci; 16 tabela; 56 slika
Naučna oblast: NO	Stomatologija
Naučna disciplina: ND	Bolesti zuba, Stomatološki materijali
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	kompozitne smole, nanokompoziti, dentalni materijali, pritisna čvrstoća, zatezna čvrstoća, testovi tvrdoće, površinska svojstva, polimerizacija, mikroskopija, atomske sile
UDK	616.314-74:615.46 66.095.26:535.651
Čuva se: ČU	Biblioteka Medicinskog fakulteta u Novom Sadu, Hajduk Veljkova 3, 21000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	

Uvođenje nanočestica u stomatološke kompozitne materijale predstavlja pokušaj da se odgovori univerzalnim zahtevima za kvalitetom direktnog zubnog ispunja, i da se stvori materijal koji kombinuje visoku mehaničku otpornost sa dobrim estetskim karakteristikama i zadovoljavajućim kvalitetom poliranja. Cilj sprovedene studije je bio da se ispita uticaj nanočestica, i soft-start metode svetlosne indukcije polimerizacije na mehanička i površinska svojstva savremenih stomatoloških nanokompozita, dostupnih na tržištu. Ispitana su četiri stomatološka nanostrukturisana kompozitna materijala na bazi smola i jedan univerzalni mikrohibridni kompozit, kao referentni materijal (Filtek Z250, 3M ESPE). Korišćena su po dva reprezentativna materijala iz dve podgrupe nanokompozita: nanopunjenih (Filtek Ultimate Body, 3M ESPE i Filtek Ultimate Translucent, 3M ESPE) i nanohibridnih kompozita (Filtek Z550, 3M ESPE i Tetric EvoCeram, Ivoclar Vivadent - TEC). Uzorci su polimerizovani nakon svetlosne aktivacije polimerizacije, uz korišćenje dva svetlosna režima: konvencionalnog i soft start režima. Pritisna i zatezna čvrstoća (dobijena poprečnim sabijanjem valjka, engl. diametral tensile strength) testirane su na Univerzalnoj mašini, kidalici. Tvrdoća uzoraka merena je testom za određivanje tvrdoće po Vickersu. Površinska tekstura i parametri hrapavosti određeni su skeniranjem površine mikroskopom atomskih sila. Uopšteno, TEC je pokazao najniže vrednosti pritisne i zatezne čvrstoće, i tvrdoće, i statistički je značajno bio slabiji od drugih testiranih materijala kroz sve mehaničke testove. Suprotno, TEC je imao najniže vrednosti parametara hrapavosti među testiranim materijalima. Spoj prepolimerizovanog punioca i polimerne baze u ovom materijalu pokazao se kao njegova slaba tačka. Navedeni materijal je iz tog razloga pokazao značajno slabiju otpornost od ostalih na razvijene napone izazvane dejstvom mehaničkih sila. Čestice nanodimenzija u sastavu stomatoloških polimernih kompozita, samostalno, nisu imale značajan uticaj na poboljšanje mehaničkih i površinskih svojstava testiranih kompozita. Zaključeno je i da se procentualna zastupljenost neorganskih čestica u polimernoj bazi ne može smatrati apsolutnim kriterijumom kvaliteta kompozita, u pogledu njihovih mehaničkih svojstava.

Samo srodni materijali, izrađeni istim tehnološkim postupkom, koji imaju veoma sličan ili isti hemijski sastav, pokazali su se kao mehanički superiorniji ukoliko su sadržali veći procenat neorganske komponente u svom sastavu. Nano prefiks u nazivu klase materijala ne garantuje sigurnu prednost stomatoloških nanokompozita nad univerzalnim mikrohibridnim kompozitima.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	19.11.2013. Medicinskog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu
Datum odbrane: DO	xxx
Članovi komisije: KO Predsednik:	prof. dr Slavoljub Živković, redovni profesor Univerzitet u Beogradu, Stomatološki fakultet uža naučna oblast: Kliničke stomatološke nauke
Član:	prof. dr Katarina Gerić, redovni profesor Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka uža naučna oblast: Nauka o materijalima i inženjerski materijali
Član:	prof. dr Ivana Stojšin, vanredni profesor Univerzitet u Novom Sadu, Medicinski fakultet, Katedra za stomatologiju uža naučna oblast: Stomatologija (Bolesti zuba i endodoncija)
Član:	doc. dr Igor Stojanac, docent Univerzitet u Novom Sadu, Medicinski fakultet, Katedra za stomatologiju uža naučna oblast: Stomatologija (Bolesti zuba i endodoncija)
Član:	doc. dr Milan Drobac, docent

Univerzitet u Novom Sadu, Medicinski fakultet,  
Katedra za stomatologiju  
uža naučna oblast: Stomatologija (Bolesti zuba i endodoncija)

UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF MEDICINE

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. thesis
Author: AU	Tijana Lainović
Mentor: MN	Dr. Larisa Blažić, full professor Dr. Dragiša Vilotić, full professor
Title: TI	Determination of mechanical and surface properties of dental resin-based nanocomposites
Language of text: LT	Serbian (Latin alphabet)
Language of abstract: LA	Serbian (Latin alphabet)/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2015



Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Hajduk Veljkova 3
Physical description: PD	7 chapters; 145 pages; 140 references; 16 tables; 56 figures
Scientific field: SF	Dentistry
Scientific discipline: SD	Operative dentistry, Dental materials
Subject, key words: SKW	composite resins, nanocomposites, dental materials, compressive strength, tensile strength, hardness tests, surface properties, polymerization, microscopy, atomic force
UC	616.314-74:615.46 66.095.26:535.651
Holding data: HD	Library of Faculty of Medicine, Hajduk Veljkova 3, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	
Abstract: AB	

The introduction of nanoparticles in dental composite materials was an attempt to respond to the universal quality requirements for a direct dental restoration, and to create a material that meets the needs of high mechanical resistance, good aesthetic characteristics and surface properties of tooth restoratives. The aim of this study was to investigate the effect of nanoparticles in materials composition, and the soft start photoactivation method on the mechanical and surface properties of contemporary dental nanocomposites, available in the market. Four dental resin based nanostructured composites were tested along with a universal microhybrid one, as reference material (Filtek Z250, 3M ESPE). Two representative materials from the two classification subgroups were tested, nanofilled (Filtek Ultimate Body, 3M ESPE and Filtek Ultimate Translucent, 3M ESPE) and nanohybrid composites (Filtek Z550, 3M ESPE and Tetric EvoCeram, Ivoclar Vivadent, TEC). Polymerization of the samples was light activated using two light modes: conventional and soft start. Compressive and diametral tensile strength were tested on the Universal testing machine. The Vickers hardness was also determined. Surface texture and roughness parameters were examined by atomic force microscopy. Generally, TEC showed the lowest values of compression, tensile strength and hardness, and was statistically different from the other tested materials throughout all mechanical tests. In contrast, TEC had the lowest values of roughness parameters among the tested materials. In this material, contact zone of prepolymerized filler and polymer matrix appeared to be a weak point. For this reason, this material showed significantly lower resistance than the others on mechanically developed stresses. Nanosized particles within the dental polymer composites, individually, did not have a significant influence on improving the mechanical and surface properties of tested composites. It is concluded that the inorganic volume fraction in composites cannot be considered as an absolute criterion of their quality, regarding their mechanical properties.

Only similar materials, made using the same technological process, which have very similar or the same chemical composition, and similar technological method of synthesis and optimization of organic and inorganic components, showed improved mechanical strength, if they contained a higher percentage of inorganic components in their composition. Nano prefix in the name of material's class does not guarantee the pure advantage of dental nanocomposites in comparison with the universal microhybrid composites.

Accepted on Scientific Board on: AS	9.11.2013. Faculty of Medicine, University of Novi Sad
Defended: DE	xxx
Thesis Defend Board: DB President:	prof. dr Slavoljub Živković, full professor University of Belgrade, Faculty of Dentistry scientific field: Clinical dental sciences
Member:	prof. dr Katarina Gerić, full professor University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, scientific field: Materials science and engineering materials
Member:	prof. dr Ivana Stojšin, associate professor University of Novi Sad, Faculty of Medicine, School of Dentistry scientific field: Dentistry (Operative dentistry and endodontics)
Member:	doc. dr Igor Stojanac, assistant professor University of Novi Sad, Faculty of Medicine, School of Dentistry scientific field: Dentistry (Operative dentistry and endodontics)

Member:

doc. dr Milan Drobac, assistant professor

University of Novi Sad, Faculty of Medicine,

School of Dentistry

scientific field: Dentistry (Operative dentistry and endodontics)

*Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorki prof. dr Larisi Blažić, koja me je od studentskih dana, kroz sve dane istraživanja, pripreme i pisanja doktorata do danas, prijateljski i velikodušno podržavala u svim aktivnostima i ulagala napore u svaki naš zajednički radni dan. Svojom maksimalnom posvećenošću i ukazanim poverenjem, omogućila mi je priliku da se ostvarim na polju rada, i da o poslu i životu učim od najboljih.*

*Zahvaljujem se i mentoru prof. dr Dragiši Vilotiću, koji me je od početka zajedničkog angažmana na projektu prijateljski prihvatio, savetovao, pružio mi veliku podršku u ostvarenju istraživanja i naučio me raznim stvarima iz oblasti koja prevazilazi moje primarno obrazovanje.*

*Posebno se zahvaljujem prof. dr Damiru Kakašu, koji mi je dao odrešene ruke u istraživanjima AFM-om, koji mi je omogućio potpunu autonomiju u radu, i bezrezervno me podržao i dao mi vetar u leđa kada mi je to bilo najpotrebnije.*

*Pamtiću velikodušnost svojih profesora i trudiću se da svojim delima opravdam njihov trud.*

*Zahvaljujem se rukovodiocu projekta prof. dr Janku Hodoliću i svim učesnicima projekta TR035020, koji su doprineli mom istraživačkom radu i obezbedili mi uslove za sprovođenje eksperimenata.*

*Zahvaljujem se 3M (East) AG kompaniji iz Srbije, distributerima Ivoclar Vivadent proizvoda za Srbiju, i Mikodentalu, Šabac, generalnom distributeru Shofu, Japan stomatoloških proizvoda za Srbiju, na podršci.*

*Zahvalna sam Aljoši Ivaniševiću, Marku Vilotiću i Draganu Kukuruzoviću, saradnicima i iskrenim drugovima, koji su sproveli veliki deo laboratorijskog rada, od kojih sam puno naučila, koji su mi uvek bili dostupni i s kojima sam delila razne uspehe i doktorantske nedaće.*

*Zahvaljujem se prof. dr Ognjanu Lužaninu, koji je sproveo statističku analizu rezultata istraživanja, ali ujedno bio maksimalno posvećen, dobronameran i stručan, koji je svojim kvalitetnim savetima brusio moj rad i znanje o naučnoistraživačkom poslu.*

*Zahvaljujem se Tatjani Maravić na aktivnom učešću i podršci u svakoj dilemi, na našem svakodnevnom „brainstormingu“.*

*Zahvaljujem se Ivanu Stijepoviću koji mi je svojim gestom pružio veliku tehničku, ali prvenstveno prijateljsku podršku u fazi pisanja disertacije u programu „Lyx“.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima i sestri što me vole i kad letim i kad padam. I na svemu što su naučili o nanokompozitima do sada.*

*Zahvaljujem se Pavlu, na svim snovima koji nas čekaju da ih dosanjamo.*

# Sadržaj

<b>Slike</b>	<b>iv</b>
<b>Tabele</b>	<b>vii</b>
<b>Izvod</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract</b>	<b>x</b>
<b>1 Uvod</b>	<b>1</b>
1.1 Nanotehnologija . . . . .	1
1.1.1 Istorijski razvoj nanotehnologije . . . . .	2
1.1.2 Terminologija vezana za nanotehnologiju . . . . .	3
1.2 Nanomaterijali . . . . .	8
1.2.1 Klasifikacija nanomaterijala . . . . .	8
1.2.2 „Nano“ dimenzije ili „nano“ svojstva? . . . . .	10
1.2.3 Sinteza nanočestica . . . . .	11
1.3 Nanomedicina . . . . .	14
1.4 Nanostomatologija . . . . .	15
1.5 Stomatološki polimerni kompoziti . . . . .	18
1.5.1 Sastav . . . . .	18
1.5.2 Klasifikacija stomatoloških polimernih kompozita . . . . .	23
1.5.3 Stomatološki kompozitni materijali koji sadrže nanočestice . . . . .	26
1.5.4 Polimerizacija stomatoloških kompozita . . . . .	31
1.6 Izbor stomatološkog materijala . . . . .	33
1.6.1 Mehanička svojstva stomatoloških materijala . . . . .	34
1.6.2 Površinska svojstva stomatoloških materijala . . . . .	50
<b>2 Ciljevi i hipoteze istraživanja</b>	<b>57</b>

2.1 Ciljevi . . . . .	57
2.2 Hipoteze . . . . .	57
<b>3 Materijal i metode</b>	<b>59</b>
3.1 Materijal . . . . .	59
3.1.1 Priprema uzoraka . . . . .	60
3.2 Metode . . . . .	64
3.2.1 Ispitivanje mehaničkih svojstava materijala . . . . .	64
3.2.2 Ispitivanje površine uzoraka mikroskopom na bazi atomskih sila (AFM-om) . . . . .	69
3.2.3 Ispitivanje površine uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM-om) . . . . .	72
3.3 Statistička analiza rezultata eksperimentalnih istraživanja . . . . .	73
3.3.1 Višefaktorna analiza varijanse (ANOVA) . . . . .	73
3.3.2 Prisustvo značajnih interakcija i njihov uticaj na dalje odvijanje analize	73
<b>4 Rezultati</b>	<b>75</b>
4.1 Vrednosti pritiskne čvrstoće . . . . .	75
4.2 Vrednosti zatezne čvrstoće . . . . .	78
4.3 Vrednosti tvrdoće po Vickersu . . . . .	83
4.3.1 Rezultati statističke analize uticaja vrste materijala, metoda polimerizacije i posmatrane strane uzorka na površinsku tvrdoću uzorka . . . . .	83
4.4 Površinska topografija testiranih kompozita - AFM analiza . . . . .	86
4.4.1 Topografija nanopunjenog kompozita Filtek Ultimate Body . . . . .	86
4.4.2 Topografija nanopunjenog kompozita Filtek Ultimate Translucent . . . . .	87
4.4.3 Topografija nanohibridnog kompozita Filtek Z550 . . . . .	88
4.4.4 Topografija nanohibridnog kompozita Tetric EvoCeram . . . . .	89
4.4.5 Topografija mikrohibridnog kompozita Filtek Z250 . . . . .	90
4.5 Vrednosti parametara hrapavosti dobijenih merenjem AFM-om . . . . .	91
4.5.1 Srednje aritmetičko odstupanje profila - $Sa$ . . . . .	91
4.5.2 Koren srednje vrednosti kvadratnog odstupanja - $Sq$ . . . . .	94
4.5.3 Distribucija visine neravnina - $Ssk$ . . . . .	97
4.5.4 Maksimalna visina neravnina - $Sz$ . . . . .	100

4.6 Površinska topografija testiranih kompozita - SEM analiza . . . . .	103
4.7 Uporedna analiza dobijenih vrednosti testiranih svojstava kompozita . . .	105
<b>5 Diskusija</b>	<b>109</b>
5.1 Vrednosti pritiskne čvrstoće testiranih materijala . . . . .	109
5.1.1 Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na pritisku čvrstoću testiranih materijala . . . . .	109
5.1.2 Uticaj „soft-start“ metode svetlosne aktivacije polimerizacije na pritisku čvrstoću testiranih materijala . . . . .	115
5.2 Vrednosti zatezne čvrstoće testiranih materijala . . . . .	116
5.2.1 Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na zateznu čvrstoću testiranih materijala . . . . .	116
5.2.2 Uticaj „soft-start“ metode svetlosne aktivacije polimerizacije na zateznu čvrstoću testiranih materijala . . . . .	117
5.3 Vrednosti tvrdoće testiranih materijala po Vickersu . . . . .	119
5.3.1 Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na tvrdoću testiranih materijala . . . . .	119
5.3.2 Uticaj „soft-start“ metode svetlosne aktivacije polimerizacije na tvrdoću testiranih materijala . . . . .	122
5.4 Opis površinske topografije testiranih kompozita dobijene AFM i SEM analizom . . . . .	124
5.5 Vrednosti parametara hrapavosti testiranih materijala . . . . .	125
5.5.1 Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na vrednosti parametara hrapavosti testiranih materijala . . . . .	125
5.5.2 Uticaj „soft-start“ metode svetlosne aktivacije polimerizacije na vrednosti parametara hrapavosti testiranih materijala . . . . .	128
<b>6 Zaključci</b>	<b>130</b>
<b>7 Bibliografija</b>	<b>132</b>



# Slike

1.1.1 Terminologija nanomaterijala . . . . .	7
1.2.1 Klasifikacija nanomaterijala . . . . .	8
1.2.2 Tipične nanostrukture . . . . .	9
1.2.3 Optička svojstva nanočestica . . . . .	11
1.2.4 Izrada nanomaterijala . . . . .	14
1.4.1 Zubna nanoprevlaka . . . . .	18
1.5.1 Klasifikacija materijala . . . . .	19
1.5.2 Monomeri u kompozitima . . . . .	20
1.5.3 Modifikovana površina nanočestice silanom . . . . .	21
1.5.4 Razvoj stomatoloških kompozita . . . . .	23
1.5.5 Klasifikacija kompozita . . . . .	25
1.5.6 Silanom modifikovane čestice . . . . .	27
1.5.7 Vrste čestica punilaca . . . . .	28
1.5.8 Nanoklasteri i nanomeri . . . . .	29
1.5.9 Šema nanohibridnog kompozita . . . . .	30
1.5.10 Nanošipke nalik na gleđne prizme . . . . .	31
1.5.11 Faze radikalske polimerizacije . . . . .	32
1.6.1 Komponente napona . . . . .	36
1.6.2 Komponente deformacije . . . . .	37
1.6.3 Napon-deformacija . . . . .	39
1.6.4 Test određivanja pritiskne čvrstoće . . . . .	40
1.6.5 Krti lom uzorka tokom klasičnog testa zatezanja . . . . .	41
1.6.6 Test indirektnog određivanja zatezne čvrstoće . . . . .	41
1.6.7 Test određivanja tvrdoće po Vickersu . . . . .	42
1.6.8 Razlike između AFM-a i profilometra . . . . .	53
1.6.9 Uticaj hrapavosti površine stomatoloških kompozita na retenciju biofilma . . . . .	55

3.1.1 Izrada uzoraka . . . . .	61
3.1.2 Šema konvencionalnog i „soft-start“ režima svetlosne aktivacije polimerizacije . . . . .	62
3.1.3 Uzorci za test tvrdoće . . . . .	62
3.1.4 Izgled uzoraka . . . . .	63
3.1.5 Abrazivni diskovi za poliranje . . . . .	63
3.1.6 Poliranje uzoraka . . . . .	64
3.2.1 Univerzalna mašina, kidalica . . . . .	65
3.2.2 Test aksijalnog sabijanja . . . . .	65
3.2.3 Test poprečnog sabijanja . . . . .	66
3.2.4 Uzorak pre i posle testa . . . . .	66
3.2.5 Vickers uređaj . . . . .	68
3.2.6 Utiskivač i otisak po Vickersu . . . . .	68
3.2.7 AFM . . . . .	69
3.2.8 $S_a$ , $S_q$ i $S_z$ parametar hrapavosti . . . . .	70
3.2.9 $S_{sk}$ parametar hrapavosti . . . . .	72
4.1.1 Dijagram uticaja glavnih faktora na pritisnu čvrstoću . . . . .	76
4.2.1 Dijagram međusobnog uticaja na zateznu čvrstoću . . . . .	79
4.2.2 Dijagram uticaja glavnih faktora na zateznu čvrstoću . . . . .	81
4.2.3 Dijagram napon-deformacija . . . . .	82
4.3.1 Dijagram međusobnog uticaja na tvrdoću . . . . .	84
4.4.1 AFM FUB . . . . .	86
4.4.2 AFM FUT . . . . .	87
4.4.3 AFM FZ550 . . . . .	88
4.4.4 AFM Tetric . . . . .	89
4.4.5 AFM FZ250 . . . . .	90
4.5.1 Međusobni uticaji na $S_a$ . . . . .	92
4.5.2 Međusobni uticaji na $S_q$ . . . . .	95
4.5.3 Međusobni uticaji na $S_{sk}$ . . . . .	98
4.5.4 Međusobni uticaji na $S_z$ . . . . .	101
4.6.1 SEM slike testiranih kompozita . . . . .	103
4.6.2 SEM slika TEC kompozita . . . . .	104

---

4.7.1	Uporedna analiza vrednosti pritisne i zatezne čvrstoće . . . . .	105
4.7.2	Uporedna analiza vrednosti pritisne čvrstoće i tvrdoće . . . . .	105
4.7.3	Uporedna analiza vrednosti zatezne čvrstoće i tvrdoće . . . . .	106
4.7.4	Uporedna analiza vrednosti $S_a$ i tvrdoće . . . . .	106
4.7.5	Uporedna analiza vrednosti $S_q$ i $S_a$ parametra i % punioca u kompozitima	107
4.7.6	Uporedna analiza vrednosti pritisne čvrstoće i % punioca u kompozitima	107
4.7.7	Uporedna analiza vrednosti zatezne čvrstoće i % punioca u kompozitima	108
4.7.8	Uporedna analiza vrednosti tvrdoće i % punioca u kompozitima . . . . .	108
5.1.1	Distibucija napona u klasteru . . . . .	112

# Tabele

3.1.1	Detaljan opis sastava materijala . . . . .	60
4.1.1	ANOVA pritisak . . . . .	75
4.1.2	Prosečna čvrstoća . . . . .	77
4.2.1	ANOVA zatezna čvrstoća . . . . .	78
4.2.2	Prosečna zatezna čvrstoća . . . . .	80
4.3.1	ANOVA Vickers . . . . .	83
4.3.2	Prosečna tvrdoća . . . . .	85
4.5.1	ANOVA $S_a$ . . . . .	91
4.5.2	Prosečan $S_a$ . . . . .	93
4.5.3	ANOVA $S_q$ . . . . .	94
4.5.4	Prosečan $S_q$ . . . . .	96
4.5.5	ANOVA $S_{sk}$ . . . . .	97
4.5.6	Prosečan $S_{sk}$ . . . . .	99
4.5.7	ANOVA $S_z$ . . . . .	100
4.5.8	Prosečan $S_z$ . . . . .	102
4.5.9	Ekstremni $S_z$ . . . . .	102

---

## IZVOD

Uvođenje nanočestica u stomatološke kompozitne materijale predstavlja pokušaj da se odgovori univerzalnim zahtevima za kvalitetom direktnog zubnog ispuna, i da se stvori materijal koji kombinuje visoku mehaničku otpornost sa dobrim estetskim karakteristikama i zadovoljavajućim kvalitetom poliranja. Cilj sprovedene studije je bio da se ispita uticaj nanočestica, i „soft-start“ metode svetlosne indukcije polimerizacije na mehanička i površinska svojstva savremenih stomatoloških nanokompozita, dostupnih na tržištu. Ispitana su četiri stomatološka nanostrukturisana kompozitna materijala na bazi smola i jedan univerzalni mikrohibridni kompozit, kao referentni materijal (Filtek Z250, 3M ESPE). Korišćena su po dva reprezentativna materijala iz dve podgrupe nanokompozita: nanopunjenih (Filtek Ultimate Body, 3M ESPE i Filtek Ultimate Translucent, 3M ESPE) i nanohibridnih kompozita (Filtek Z550, 3M ESPE i Tetric EvoCeram, Ivoclar Vivadent - TEC). Uzorci su polimerizovani nakon svetlosne aktivacije polimerizacije, uz korišćenje dva svetlosna režima: konvencionalnog i “soft-start” režima. Pritisna i zatezna čvrstoća (dobijena poprečnim sabijanjem valjka; engl. diametral tensile strength) testirane su na univerzalnoj mašini, kidalici. Tvrdća uzoraka merena je testom za određivanje tvrdoće po Vickersu. Površinska tekstura i parametri hrapavosti određeni su skeniranjem površine mikroskopom atomskih sila. Uopšteno, TEC je pokazao najslabije vrednosti pritise i zatezne čvrstoće, i tvrdoće, i statistički je značajno bio slabiji od drugih testiranih materijala kroz sve mehaničke testove. Suprotno, TEC je imao najniže vrednosti parametara hrapavosti među testiranim materijalima. Spoj prepolimerizovanog punioca i polimerne baze u ovom materijalu pokazao se kao njegova slaba tačka.

Navedeni materijal je iz tog razloga pokazao značajno slabiju otpornost od ostalih na razvijene napone izazvane dejstvom mehaničkih sila. Čestice nanodimenzija u sastavu stomatoloških polimernih kompozita, samostalno, nisu imale značajan uticaj na poboljšanje mehaničkih i površinskih svojstava testiranih kompozita. Zaključeno je i da se procentualna zastupljenost neorganskih čestica u polimernoj bazi ne može smatrati apsolutnim kriterijumom kvaliteta kompozita, u pogledu njihovih mehaničkih svojstava. Samo srodni materijali, izrađeni istim tehnološkim postupkom, koji imaju veoma sličan ili isti hemijski sastav, pokazali su se kao mehanički superiorniji ukoliko su sadržali veći procenat neorganske komponente u svom sastavu. “Nano” prefiks u nazivu klase materijala ne garantuje sigurnu prednost stomatoloških nanokompozita nad univerzalnim mikrohibridnim kompozitima.

---

# ABSTRACT

The introduction of nanoparticles in dental composite materials was an attempt to respond to the universal quality requirements for a direct dental restoration, and to create a material that meets the needs of high mechanical resistance, good aesthetic characteristics and surface properties of tooth restoratives. The aim of this study was to investigate the effect of nanoparticles in materials composition, and the "soft-start" photoactivation method on the mechanical and surface properties of contemporary dental nanocomposites, available in the market. Four dental resin-based nanostructured composites were tested along side a universal microhybrid one, as reference material (Filtek Z250, 3M ESPE). Two representative materials from the two classification sub-groups were tested: nanofilled (Filtek Ultimate Body, 3M ESPE and Filtek Ultimate Translucent, 3M ESPE) and nanohybrid composites (Filtek Z550, 3M ESPE and Tetric EvoCeram, Ivoclar Vivadent - TEC). Polymerization of the samples was light activated using two light modes: conventional and "soft-start". Compressive and diametral tensile strength were tested on the Universal testing machine. The Vickers hardness was also determined. Surface texture and roughness parameters were examined by atomic force microscopy. Generally, TEC showed the lowest values of compression, tensile strength and hardness, and was statistically different from the other tested materials throughout all mechanical tests. In contrast, TEC had the lowest values of roughness parameters among the tested materials. In this material, contact zone of prepolymerized filler and polymer matrix appeared to be a weak point. For this reason, this material showed significantly lower resistance than the others on mechanically developed stresses. Nanosized

particles within dental polymer composites, individually, did not have a significant influence on improving the mechanical and surface properties of tested composites. It is concluded that the inorganic volume fraction in composites cannot be considered as an absolute criterion of composites' quality, regarding their mechanical properties. Only similar materials, made using the same technological process, which have very similar or the same chemical composition, and similar technological method of synthesis and optimization of organic and inorganic components, showed improved mechanical strength, if they contained a higher percentage of inorganic components in their composition. "Nano" prefix in the name of material's class does not guarantee the pure advantage of dental nanocomposites in comparison with the universal micro- hybrid composites.



---

---

# GLAVA 1

---

## UVOD

### 1.1 Nanotehnologija

Nanonauka je izučavanje fenomena i manipulacija materijalima na atomskom, molekularnom i makromolekularnom nivou (~1-100 nm) u okviru kojih se svojstva materijala značajno razlikuju u odnosu na materijale većih dimenzija. Nanotehnologija je dizajn, karakterizacija, proizvodnja i primena struktura, uređaja i sistema kontrolisanjem oblika i veličine na nanometarskoj skali [1]. Osim proizvodnje materijala na nanoskali, nanotehnologija podrazumeva i uključivanje nanostrukture u veće sisteme. Mnoge definicije nanotehnologije govore o dimenzijama; prema Nacionalnoj nanotehnološkoj inicijativi u SAD (engl. The US National Nanotechnology Initiative), nanotehnologija je „razumevanje i kontrola materije na skali od 1-100 nm, u okviru koje jedinstveni fizički fenomeni omogućavaju nova polja primene materijala“. Navedena organizacija definiše nanotehnologiju u tri okvira:

1. Tehnološki razvoj na atomskom, molekularnom i makromolekularnom nivou, u dimenzionom opsegu od 1-100 nm.
2. Proizvodnja i korišćenje struktura, uređaja i sistema koji poseduju nova svojstva i funkcije zahvaljujući njihovim dimenzijama.
3. Uspostavljanje kontrole i manipulacije sistemima na atomskoj ili molekularnoj

skali [2].

Mikrostrukture, elektronika i nanotehnologija su značajni objekti savremenog istraživanja i tehnološkog razvoja, koji se razvijaju uporedo. U skorije vreme, novi proizvodi dostupni na tržištu ukazuju na inovativni potencijal nanotehnologije i njenih primena. Polje primene nanotehnologije, od začetaka do danas, se značajno proširilo u skoro sve sfere ljudske delatnosti.

Nanotehnologija poseduje potencijal obezbeđivanja prednosti u brojnim oblastima kao što su: sinteza novih materijala unapređenih svojstava, tehnologije proizvodnje robe široke potrošnje, poljoprivreda, informacione i komunikacione tehnologije, elektronika, ekologija, prečišćavanje vode i drugih eko-sistema, efikasni i održivi izvori energije, nano-biosistemi, primena u medicini, unapređenje transporta, avio industrije, tekstilne industrije, ekonomije itd. Gotovo da ne postoji oblast ljudske delatnosti u kojoj nanotehnologija i novi nanoproizvodi ne mogu imati uticaja. Nanotehnološki pomak izaziva i socijalne inovacije, promene zakonskih regulativa, i nova etička razmatranja [3]. Kada se govori o nanoinovacijama, njihova primena u medicini i stomatologiji, kao i pozitivni efekti upotrebe nanomaterijala i nanouređaja, predstavljaju neke od glavnih tema. Međutim, nedovoljno poznavanje potencijalnih opasnosti po zdravlje ljudi i životnu sredinu, dovodi do nesuglasica u naučnom i javnom mnjenju o tome šta su prednosti, a šta mane nanotehnološke evolucije [4].

### 1.1.1 Istorijski razvoj nanotehnologije

Nanotehnologija je imala svoja polja primene, još mnogo pre zvaničnog uvođenja „nano“ terminologije. Promenljiva svojstva materijala zavisno od njihovih dimenzija, predmet su izučavanja godinama unazad. Nanočestice zlata i srebra koristile su se kao pigmenti u bojenju stakla – vitraža, i keramike, još od desetog veka.

Na godišnjem sastanku Američkog društva fizičara, 1959. godine, fizičar i nobelovac Richard P. Feynman je izazvao veliku pažnju naučne javnosti svojim revolucionarnim govorom „Postoji dovoljno prostora na dnu“. On je tada govorio o potencijalnim mogućnostima da se u budućnosti naprave precizni materijali i uređaji na atomskom ili molekularnom nivou, te je uticao da se u ljudskoj svesti začne inovativan način razmišljanja. Predložio je da postojeće mašine i alati prave manje alate kojima bi se pravile još manje mašine i alati, i tako sve do molekularnog nivoa. Sugerisao je da bi se takve

nanomašine, nanoroboti i nanouređaji mogli, naposljetku, koristiti za razvijanje širokog spektra atomski preciznih mikroskopskih instrumenata i alata za proizvodnju. Svoje istorijsko predavanje Feynman je zaključio rekavši: „To je razvojni put koji se ne može izbeći“ [5].

Norio Taniguchi, japanski naučnik i profesor sa Univerziteta „Tokyo Science“ prvi put je, 1974. godine, upotrebio termin „nanotehnologija“ za izučavanje preciznih mašinskih sistema manjih od 1  $\mu\text{m}$  [6].

Eric Drexler predavač i istraživač nanotehnologije, mnogo je govorio i pisao o nanotehnologijama, nekad čak i na naučno-fantastični način, pa je jedna od najpoznatijih njegovih knjiga „Motori stvaranja: predstojeća era nanotehnologije“ (engl. „Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology“) izdata 1989. godine, naišla na kontroverzne stavove, mada je i uspela da čitaocima približi nanotehnološke tendencije. Odbranio je jednu od prvih doktorskih teza iz oblasti molekularne nanotehnologije, 1991. godine, na Institutu za Tehnologiju Masačusetsa (Massachusetts Institute of Tehnology – MIT).

Robert Freitas Jr, viši naučni saradnik sa Instituta za molekularnu proizvodnju u SAD (Institute for Molecular Manufacturing) je napisao prvu ikad objavljenu detaljnu tehničku studiju o primeni nanotehnologije u medicini i medicinskim nanorobotima u jednom od najcenjenijih biomedicinskih časopisa „Nanomedicine“, 1999. godine. Dobitnik je „Feynmanove nagrade“ za doprinos teoriji nanotehnologije. Prvi je iskoristio termin „nanostomatologija“, 2000. godine, u Dnevniku američkog stomatološkog udruženja (Journal of American Dental Association – JADA).

Danas, Institut Forsajt (The Foresight Institute) nudi Feynmanovu glavnu nagradu od 250 000 dolara za prve istraživače koji razviju dva uređaja: bazičnog nanorobota i nanokompjuter. Procenjuje se da će nagrada biti dodeljena za 10 do 30 godina [7].

### 1.1.2 Terminologija vezana za nanotehnologiju

Sa povećanjem naučnih saznanja nastaje i sve veći broj tehničkih termina, i potreba za Tehničkom specifikacijom koja definiše rečnik novih tehnoloških reči i izraza [8]. U ISO/TS 80004-4 i ASTM E2456-06 standardima definisani su rečnici u vezi sa nanotehnologijom. Prema ovim rečnicima:

**Nano** (n) – a) Nano- je prefiks koji se prvenstveno koristi kao metrička jedinica ozna-

čavajući dimenziju, i uvršten je u Međunarodni sistem mernih jedinica (SI sistem - *Système International d'Unités*) 1960. godine. Označava jedan milijarditi deo merne jedinice ( $10^{-9}$  ili 0.000000001) i predstavlja se simbolom – n. Prefiks nano izveden je iz grčke reči *νάνος*, što znači patuljak [9]. b) Ukoliko je vezan za nanotehnologiju, odnosi se uglavnom na dimenzionu skalu od 1-100 nm. c) Predstavlja prefiks koji se odnosi na aktivnosti, materijale, procese ili uređaje koji su definisani nanotehnologijom i nanonaukom.

**Nanotehnologija** – predstavlja širok spektar tehnologija koje se bave merenjem, manipulacijom ili proizvodnjom materijala nanometarskih dimenzija (1-100 nm), specifičnih fizičko-hemijskih svojstava koja se razlikuju od svojstava materijala u makroskopskim sistemima.

**Nanonauka** – je izučavanje materijala, procesa, fenomena ili uređaja na nanoskali.

**Nanoskala** – je dimenziona skala okvirno od 1 nm do 100 nm.

Napomena. U okviru ovog dimenzionog ranga najčešće, ali ne isključivo, pojavljuju se svojstva materijala koja nisu samo prosta ekstrapolacija svojstava većih čestica, već prave promene fizičko-hemijskih karakteristika. Za takva svojstva definisan je okvirni dimenzioni limit (1-100 nm). S druge strane, donji limit, od oko 1 nm, uveden je da bi se izbeglo da pojedinačni atom ili mala grupa atoma bude označen kao nanoobjekat ili element nanostrukture, što bi moglo da se desi u slučaju odsustva definisane donje granice (ISO/TS 80004-1:2010, definition 2.1).

**Nanoobjekat** – je materijal koji ima jednu, dve ili tri spoljne dimenzije u okviru nanoskale.

**Nanomaterijal** – je materijal koji ima jednu, dve ili tri dimenzije na nanoskali; ili unutrašnju ili površinsku strukturu sa „nano“ svojstvima. Ovo je uopšten termin koji obuhvata i nanoobjekte i nanostrukturisane materijale.

**Nanostrukturisan** (nanostrukturiran) – je materijal koji sadrži fizički ili hemijski različite sastavne delove, od kojih je makar jedan deo nanometarska gradivna jedinica (slika 1.1.1).

**Nanofaza** – je fizički ili hemijski zaseban region koji poseduje dimenzije u okviru nanoskale. Nanoobjekti ugrađeni u drugu fazu predstavljaju nanofazu.

**Nanostrukturisan** materijal – je materijal čije unutrašnje strukture ili površinske strukture imaju nanodimenzije (koji sadrži nanoobjekte). Materijali koji imaju zrnastu strukturu sa takvom distribucijom dimenzija da je veći udeo zrnaste strukture na nanoskali, kao i porozni materijali koji imaju veći udeo nano-pora, ili materijali koji sadrže nanoobjekte u matriksu su dovoljna svojstva da bi ovi materijali bili klasifikovani kao nanostrukturisani (videti ISO/TS 80004-1:2010, 2.4, nanomaterial). Takođe, treba obratiti pažnju da skoro svi materijali imaju površinu sa izvesnim morfološkim i hemijskim različitostima na nanoskali. Samo površine koje su ciljano i planirano modifikovane da imaju „nano“ svojstva mogu učiniti materijal nanostrukturisanim. Navedenom tehničkom specifikacijom definisano je pet vrsta nanostrukturisanih materijala:

1. Nanostrukturisan prah
2. Nanokompozit
3. Čvrsta nanopena
4. Nanoporozni materijal
5. Tečna nanodisperzija

**Nanokompozit** – je materijal koji je mešavina dve ili više različite faze materijala, od kojih su jedna ili više nanofaze.

Napomena. Prilikom pripreme ISO definicija vezanih za nanomaterijale i nanotehnologiju diskutovalo se o potrebi za terminima koji definišu materijale koji ne pripadaju striktno ni nanomaterijalima, ni ne-nanomaterijalima. Ustanovljeno je da materijal ne mora nužno biti jedna ili druga kategorija materijala, nego može biti mešavina, koja sadrži nanomaterijal kao jedan od svojih sastavnih delova, što je slučaj sa nanokompozitom [10].

**Čestica** – predstavlja gradivnu jedinicu materijala koja se ponaša kao celina u pogledu svojstava.

**Fine** čestice – čestice manje od  $2,5 \mu\text{m}$  i veće od  $0,1 \mu\text{m}$ .

**Ultrafine** čestice – čestice dimenzija od 1 do 100 nm.

**Nanočestica** – je podklasifikacija finih čestica, čije su jedna ili više dimenzija veće od 1 nm, i manje od 100 nm, i koje mogu, i ne moraju, imati specifična jedinstvena fizičko-hemijska svojstva zavisna od dimenzija [11].

Napomena. Termin nanočestica je često predmet sporenja s obzirom na mogućnost postojanja razlika između dimenzionih karakteristika i stvarnog postojanja drugačijih i specifičnih svojstava materijala zavisnih od nanodimenzija.

**Netransformisana** nanočestica – je čestica nanodimenzija koja ne poseduje izmenjene fizičko-hemijske karakteristike.

Napomena. Ovaj termin treba koristiti kada nanomaterijal ima stabilne odlike, neznatno promenjene u odnosu na komad materijala makroskopskih dimenzija. Ovakve čestice često se koriste u industriji u cilju eksploatacije nekih njihovih osobina, kao što su: minimalno optičko rasipanje, velika relativna površina u odnosu na masu čestica, poboljšana apsorcija zračenja, otpornost na abraziju, mehaničko ojačavanje materijala.

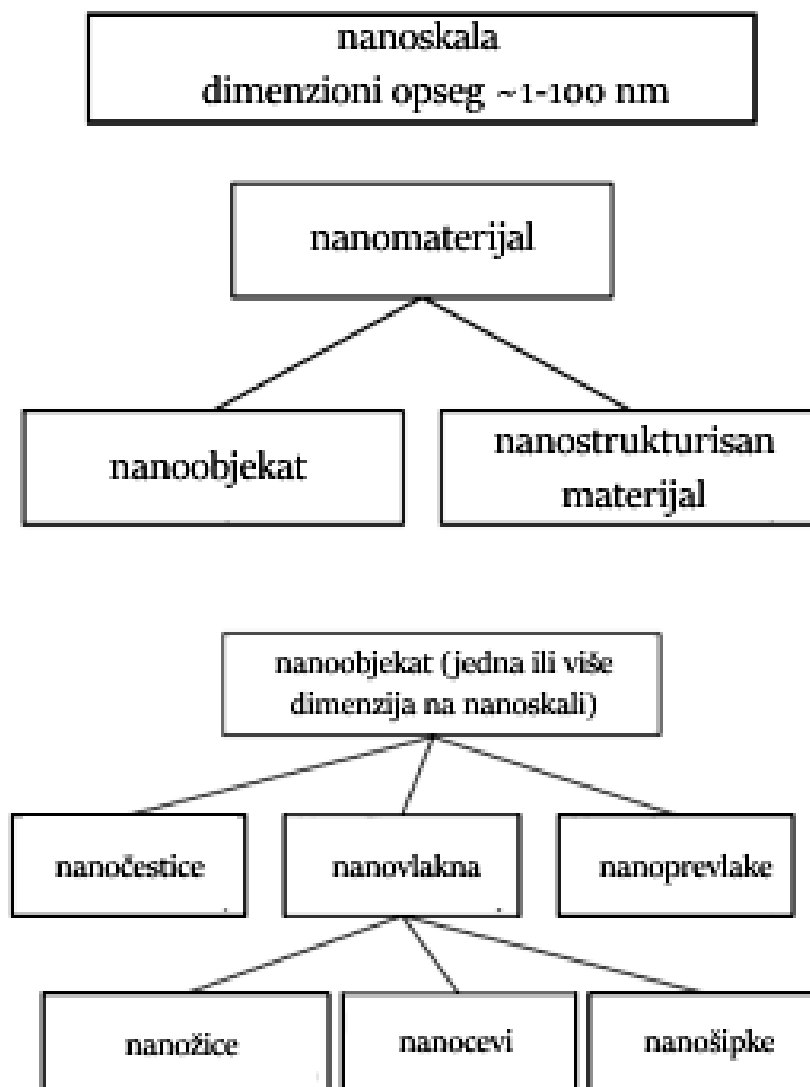
**Transformisana** nanočestica – je čestica nanodimenzija koja poseduje izmenjene fizičko-hemijske karakteristike, značajno različite od istog materijala makrodimenzija.

Napomena. Ovaj termin treba koristiti kada materijal ima promenjena svojstva koja se pojavljuju samo na nanoskali. Termin je rezervisan za posebne slučajeve nanomaterijala čije ponašanje nije samo neznatno promenjeno u odnosu na isti materijal makrodimenzija, već materijal poseduje značajno izmenjene karakteristike.

**Agregat** – je grupa nanočestica iz koje se pojedinačni sastavni delovi ne mogu lako izdvojiti; predstavlja skupinu primarnih čestica koje su povezane snažnim vezama (npr. kovalentnim vezama, ili vezama dobijenim sinterovanjem ili jakim fizičkim vezama). Spoljašnja površina agregata može biti značajno manja od zbira izračunatog prostora koji zauzima površina pojedinačnih čestica. Agregati se takođe nazivaju i sekundarnim česticama, dok su nanočestice koje ih čine primarne čestice (ISO/TS 27687:2008, definition 3.3).

**Aglomerat** – je skupina nanočestica ili agregata vezanih relativno slabim vezama (npr. Van der Waalsovima ili jednostavnim fizičkim vezama), koja se lakše može razdvojiti u manje skupine, npr. tokom obrade materijala; i čija specifična površina

predstavlja zbir specifičnih površina njenih sastavnih delova (ISO/TS 27687:2008, definition 3.2). Kao i agregati, i aglomerati predstavljaju sekundarne čestice.



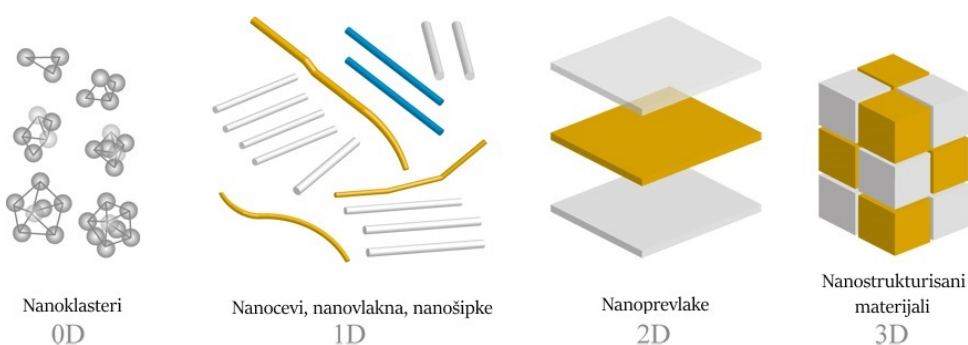
Slika 1.1.1: Hijerarhija reči i izraza o nanomaterijalima [10]

## 1.2 Nanomaterijali

### 1.2.1 Klasifikacija nanomaterijala

Pokropivny i Skorokhod predložili su klasifikaciju nanomaterijala baziranu na broju dimenzija materijala koje nisu na nanoskali (slika 1.2.1)

1. Nultodimenzioni nanomaterijali (0D) – ako su sve dimenzije materijala u okviru nanoopsega (nanočestice, kvantne tačke (engl. quantum dots))
2. Jednodimenzioni nanomaterijali (1D) – ako su dve dimenzije materijala ograničene na nanonivo (nanožice, nanocevi, nanocilindri)
3. Dvodimenzioni nanomaterijali (2D) – ako je samo jedna dimenzija materijala smanjena na nanonivo (nanoprevlake, nanoslojevi, nanofilmovi)
4. Trodimenzioni nanomaterijali (3D) – nanostrukturisani materijali koji sadrže 0D, 1D, 2D gradivne komponente [12].



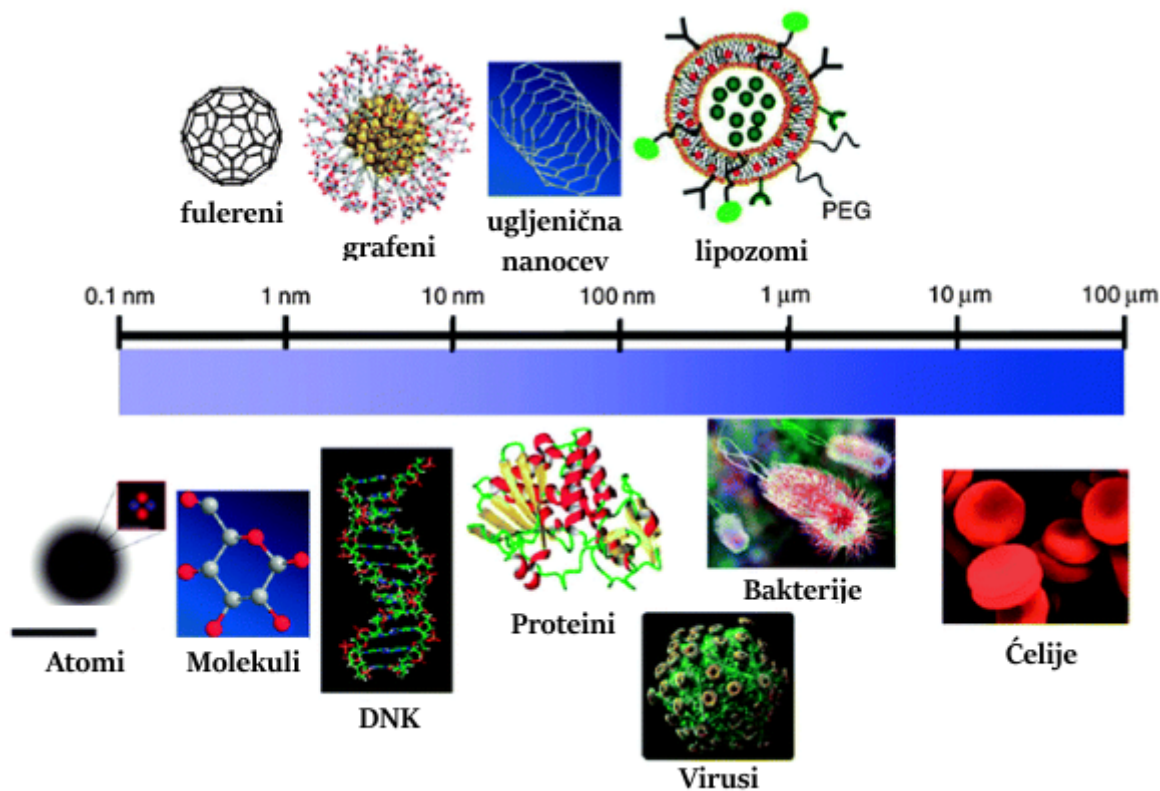
**Slika 1.2.1:** Klasifikacija nanomaterijala [13]

Najčešće su jedna ili dve dimenzije materijala na nanonivou, kao npr. kod nanožica, ali su ponekad i sve tri dimenzije u okviru nano opsega, kao u slučaju kvantnih tačaka i nanočestica. Zavisno od polja primene, nekada je izazov napraviti što manje čestice u sve tri dimenzije, kao npr. u nanoelektronici, a nekada je, naprotiv, cilj da se kreira nanomaterijal čija je jedna dimenzija što je moguće veća; npr. kod stvaranja ugljenične nanocevi.

U primarne nanoobjekte spadaju: nanočestice, kvantne tačke, fulereni, grafeni, nanovlakna, nanožice, nanocilindri, nanoprevlake, nanoslojevi itd. Sekundarni nanoobjekti se sastoje od grupisanih nanočestica koje čine agregate ili aglomerate (videti odeljak „terminologija nanotehnologije“). Nanostrukturisani materijali su oni koji sadrže



nanoobjekte zajedno sa drugim gradivnim materijalima koji ne pripadaju nanodimenzionom opsegu. Poređenja radi, data je slika 1.2.2 gde se mogu uporediti dimenzije nekoliko tipičnih nanostruktura sa poznatim prirodnim tvorevinama.



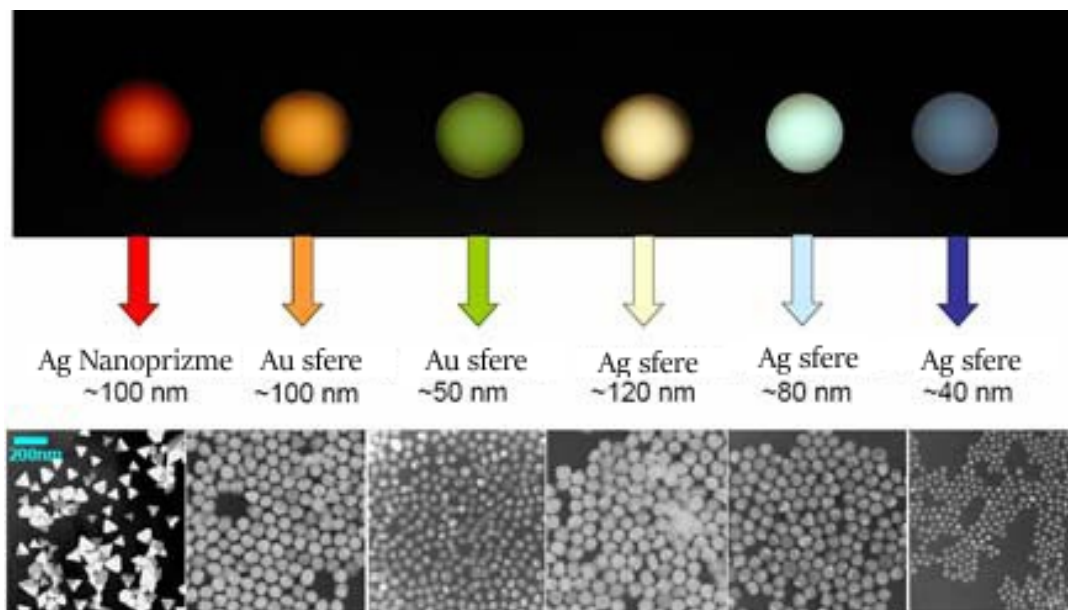
**Slika 1.2.2:** Poređenje dimenzija tipičnih nanostruktura sa dimenzijama prirodnih tvorevina [14]

Njihove dimenzije mogu se uporediti sa dimenzijama drugih objekata: atom ugljenika – 0.16 nm; nanocevi sa nanodimenzionim prečnikom – 2 nm, prečnik DNK spirale – 2 nm; prečnik crvenog krvnog zrnca – 8 μm; prečnik ljudske dlake – 50-100 μm.

### 1.2.2 „Nano“ dimenzije ili „nano“ svojstva?

Svako svojstvo određenog materijala ima svoju kritičnu dimenzionu tačku, ispod koje materijal menja svojstva i ne ponaša se više isto kao kada ima dimenzije u okviru „makro“ skale. Svojstva materijala u okviru nanoskale mogu biti različita iz dva razloga. Prvi je što nanomaterijali poseduju relativno veliku površinu u odnosu na jedinicu mase (engl. surface area per unit mass), u poređenju sa većim komadima istog gradivnog materijala. Mala zapremina nanočestice uslovljava drugačiji raspored i međurastojanje atoma, od kojih se većina nalazi na površini čestice, te počinje da dominira fizičkim i hemijskim svojstvima objekta [4, 15]. Zbog velike specifične površine i posledične povećane reaktivnosti nanočestica, neki uobičajeni koncepti hemije gube na svojoj validnosti: npr. nanočestice zlata postaju veoma reaktivne. Drugi aspekt za razmatranje predstavljaju Van der Waalsove sile koje se pojačavaju, kako strukture zalaze u režim nanoskale. Ovakva promena svojstava materijala, nastala uz redukciju dimenzija, predstavlja esencijalnu karakteristiku nanotehnologije i glavni je pokretač mnogih nanotehnoloških primena [16]. Drugi uzrok specifičnih svojstava nanomaterijala su kvantni efekti koji počinju da dominiraju ponašanjem materije u okviru nanodimenzija, smanjujući tako uticaj konvencionalnih zakona fizike i utičući na izmenjena optička, električna i magnetna svojstva materijala [1]. Materijali kreirani od ovakvih sastavnih delova, manjih od kritične dimenzione tačke, mogu izvući niz prednosti iz izmenjenih fizičkih i hemijskih svojstava svojih gradivnih blokova [2]. U skladu s ovim promenjenim svojstvima, mnogi zanimljivi novi materijali i alati se pojavljuju dovodeći do značajnih promena na novom tehnološkom polju. Dobar primer promene svojstva zavisne od promene dimenzija čestica (engl. size-dependent property) je fizički fenomen rasipanja svetlosti. S obzirom da su nanočestice manje od talasne dužine vidljive svetlosti (400-700 nm), one je ne rasipaju. Iz toga proizilazi nemogućnost da se prisustvo nanočestica vidi „golim okom“, i posledično, velika mogućnost njihove primene prilikom korekcije optičkih svojstava nanostrukturisanih materijala (slika 1.2.3).

Dok se istraživači trude da sintetišu dobro dispegovane (raspršene) nanočestice, ujednačenih dimenzija, u određenom medijumu, kreirajući nanostrukturisane materijale, neizbežno čestice međusobno reaguju i stvaraju agregate i aglomerate. Najveći tehnološki izazov upravo je zadržati sintetisane nanočestice u pojedinačno raspršenoj fazi, sprečavanjem čestične prirodne težnje za grupisanjem. Precizna kontrola površine



Slika 1.2.3: Različita optička svojstva istih materijala različitih dimenzija [17]

nanočestica postala je preduslov za pouzdano i ponovljivo rukovanje sa njima. Svojstva površine nanočestica su od suštinske važnosti budući da je ključan element nanotehnologije sposobnost kontrole i manipulacije nanočesticama u cilju obezbeđivanja željenih svojstava nanomaterijala [2].

### 1.2.3 Sinteza nanočestica

Uopšteno, postoje tri načina proizvodnje složenih „nano“ entiteta redukovanih dimenzija:

1. „odozdo na gore“ (engl. bottom up) pristup
2. „odozgo na dole“ (engl. top down) pristup
3. pristup samoorganizovanja i samosklapanja (engl. self-assembly) [18].

#### „Odozdo na gore“ (engl. bottom up) pristup

„Odozdo na gore“ pristup predstavlja manipulaciju atomima i molekulima u cilju kreiranja željenih struktura; ili hemijsku sintezu nanočestica od određenih ulaznih sirovina.

Začetak i primer ovog pristupa bila je dobro poznata slika Međunarodne korporacije za poslovne uređaje (engl. International Business Machines Corporation - IBM)

konstruisana 1989. godine od 35 pojedinačnih atoma ksenona na podlozi od nikla korišćenjem skenirajućeg tunelskog mikroskopa (STM). STM je osmišljen da snima površine na atomskom nivou, ali je korišćen i kao alat, pomoću koga atomi i molekuli mogu biti pomerani tako da kreiraju različite željene strukture. Takvo atom-po-atom rukovanje materijalom omogućava izgradnju bilo kakvih željenih struktura, ali je metod prespor da bi se koristio u masovnoj proizvodnji [18].

Među mnogim dostupnim „odozdo na gore“ postupcima za sintezu nanočestica, sol-gel sinteza je jedna od najprilagodljivijih i najisplativijih metoda. Postoje mnoge definicije sol-gel sinteze. Za opis sol-gel metode koja se tiče neorganskih punilaca u stomatološkim materijalima, korisno je razmotriti definiciju koju je predložio Segal, koja definiše sol-gel proces kao proizvodnju neorganskih oksida, ili iz koloidne disperzije, ili iz oksida metala [19]. Kontrolisanjem sol-gel procesa mogu biti dobijeni agregati nanočestica u vidu malih nanojezgara (engl. nanoclusters). Međutim, i dalje ostaje vrlo važno sprečiti aglomeraciju nanoklastera preko kritične veličine. Najbolji način preveniranja neželjene aglomeracije i kontrole dimenzija nanoklastera je hemijska modifikacija njihove površine. Budući da „nano“ gradivni delovi treba da budu pripojeni za materijal matriksa da bi se obezbedio željeni gotov proizvod, pogodno je funkcionalizovati površinu neorganskih nanočestica ili nanoklastera reaktivnim organskim grupama, koje mogu kasnije da se vezuju za organski matriks, jakom kovalentnom ili jonskom vezom. „Sol-gel“ proces je korišćen sa mnogo uspeha u konstruisanju i proizvodnji nanočestica za stomatološke kompozite [2]. Nanočestice silicijum-dioksida i cirkonijum-dioksida dobijene sol-gel metodom su često korišćene u sintezi stomatoloških nanopunjenih kompozita, glas-jonomera i adhezivnih sistema.

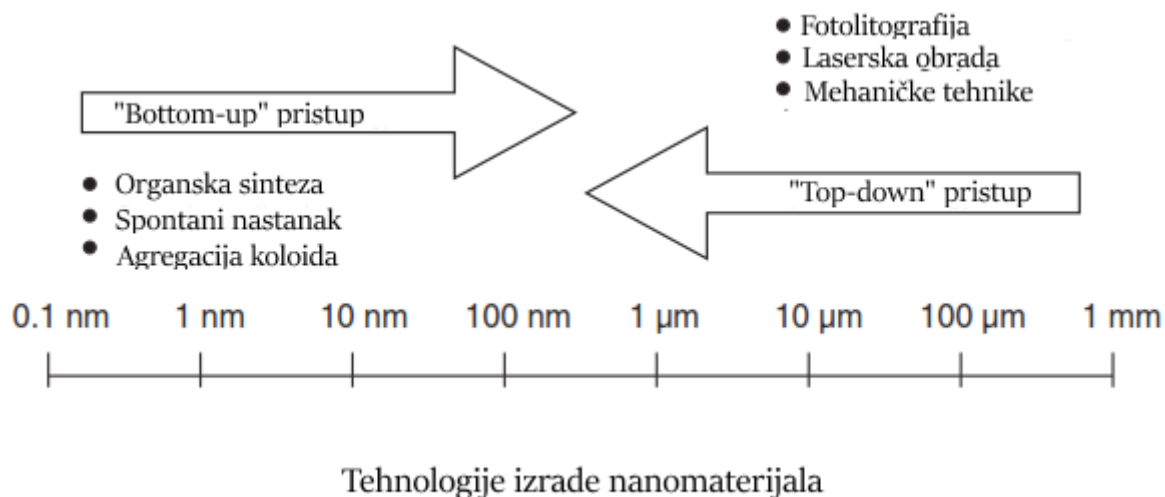
### **„Odozgo na dole“ (engl. top down) pristup**

„Odozgo na dole“ pristup proizvodnji materijala nano-dimenzija sastoji se od osposobljavanja konvencionalnih metoda za kreiranje sitnijih objekata. Pristup „odozgo na dole“ je proces mehaničke atricije materijala, uobičajeni način obrade keramike i stvaranja metalurškog praha. Pokušano je da se ovakvo brušenje i mlevenje većeg komada krupno-zrnastog materijala koristi i za dobijanje sitnih čestica dimenzija u okviru nanoskale. Ovakav proizvodni proces pod određenim uslovima može da rezultuje stvaranjem praha koji ima nanostrukturne karakteristike [2]. Iako je obimno korišćen u proizvod-

nji sitnih čestica, ovaj metod zahteva veliku potrošnju energije i ima ograničen uspeh u stvaranju pravih nanostrukturnih sastavnih delova za stomatološke materijale. Fundamentalni princip dimenzione redukcije korišćenjem mehaničke atricije u uređajima kao što je mlin sa kuglama (engl. ball milling), leži u energiji usmerenoj na uzorak materijala koji se melje, tokom njegovih sudara sa kuglama mlina. Kada napon na vrhu pukotine nadjača jačinu kohezione sile između atoma, pukotina postaje nestabilna i širi se, dovodeći do loma. Međutim, kako se smanjuju dimenzije fragmenata, tako raste težnja ka stvaranju agregata, i finoća čestica se približava svom limitu kako se mlevenje nastavlja i maksimalna energija utroši [20]. Navedeni faktori ograničavaju dalju redukciju dimenzija čestica, i stoga dalja proizvodnja nanočestica postaje sve teža. Drugo ograničenje procesa mlevenja je to što generalno proizvodi čestice uobičajenih mikrometarskih dimenzija. Stoga, znatan deo čestica ostaje veći od približno potrebnih 100 nm. Sprovalili su se pokušaji raspodele čestica tako što su se uklanjale one većih dimenzija, ali je takav metod imao ograničen uspeh. Dodatni nedostatak ovakvog načina proizvodnje čestica je i to što se njime dobijaju čestice sa nepravilnostima i oštećenjima površine. Najčešće, stomatološki kompoziti upravo i sadrže neklasifikovane mlevene čestice, šireg opsega dimenzija. Ovakvi materijali, iako poseduju određenu količinu nanočestica, ne mogu biti klasifikovani kao pravi nanopunjeni kompoziti, i obično se klasifikuju pod zajedničkim nazivom – nanohibridni kompozitni materijali. Danas „od ozgo na dole“ nanoproizvodnja stvara uređaje nanometarskih dimenzija od monolitinih komada materijala, koristeći litografske tehnike, uključujući foto-litografiju i litografiju elektonskim zrakom. Evolucija mikromanipulacije u poslednjih dvadeset godina prikazana je na slici 1.2.4.

### **Pristup samoorganizovanja i samosklapanja (engl. self-assembly)**

Specifična tehnika stvaranja nanostrukture koju neki svrstavaju, a neki ne, u „od ozdo na gore“ pristup, je proizvodnja objekata nanodimenzija, korišćenjem osobine samosklapanja materijala (engl. self-assembly). Ovaj pristup proizilazi iz poznavanja supramolekularnih hemijskih procesa koji podrazumevaju sposobnost atoma i molekula da reaguju spontano prilikom stvaranja složenih struktura, koje nastaju kao rezultat njihove fizičke i hemijske interakcije. Šiframa diktirana interakcija komplementarnih nukleinskih kiselina DNK molekula često je korišćena kao primer samoorganizovanja



Slika 1.2.4: Tehnologije izrade nanomaterijala [18]

prilikom sinteze drugih složenih nano-struktura.

### 1.3 Nanomedicina

„Ne postoji nanomedicina, postoji samo nanotehnologija u medicini“, stav je dvojice francuskih naučnika autora članka „Nanomedicine, nanotechnology in medicine“ [21]. Definicije nanomedicine delimično se razlikuju među američkim i evropskim institucijama. Prema Nacionalnoj nanotehnološkoj inicijativi Sjedinjenih Američkih Država nanomedicina se definiše na sledeći način: „Nanotehnologija je razumevanje i kontrola materije dimenzija od 1 do 100 nm, u okviru kojih se javljaju jedinstveni fenomeni koji omogućavaju nova polja primene materijala. Obuhvatajući nauku na nanoskali, inženjering i tehnologiju, nanotehnologija uključuje slikanje (engl. imaging), merenje, modeliranje, i manipulaciju materijom na nanonivou. Nanomedicina je primena nanotehnologije u medicini.“

Evropska fondacija za nauku nanomedicinu definiše kao proces dijagnostikovanja, lečenja i sprečavanja bolesti i traumatskih povreda; olakšavanje bola, i čuvanje i unapređenje zdravlja ljudi korišćenjem molekularnih alata, ali i znanja o ljudskom organizmu na molekularnom nivou [22]. Evropska tehnološka platforma za nanomedicinu definiše nanomedicinu kao primenu nanotehnologije u cilju obezbeđivanja zdravlja. Koristi poboljšana i uglavnom nova fizička, hemijska i biološka svojstva materijala na nanometarskoj skali. Nanomedicina ima potencijalni uticaj na prevenciju, ranu i pouzdanu

dijagnostiku i terapiju bolesti [21].

Glavna polja primene nanotehnologije u medicini su:

1. unapređena dijagnostika (imidžing metode, nanosenzori, sistemi za praćenje zdravlja organizma i detekciju obolelog tkiva)
2. sistemi za ciljanu isporuku lekova (funkcionalni nosači medikamenata na ciljano mesto, inkapsulirane aktivne komponente)
3. sistemi za ciljanu isporuku genetskog materijala
4. regenerativna medicina i vođena tkivna regeneracija (mrežice za prorastanje, membrane)
5. materijali za implantiranje i zamenu oštećenih tkiva i organa (razni nanomodifikovani implantanti)
6. uređaji i alati za precizne mikrohiruške intervencije, nanoroboti [14].

## 1.4 Nanostomatologija

U stomatologiji, zasebnom sektoru zdravstvene delatnosti, relativno rano se osete promene nastale pod uticajem napretka nauke i tehnike; unapređeni materijali, izmenjenih/poboljšanih svojstava postaju dostupni na tržištu, u korak sa vremenom i aktuelnim tehnološkim napretkom [9]. Tako je stomatologija pogođena i razvojem nanotehnologije, a „nanomaterijali“ su postali sastavni deo stomatološkog asortimana. Indirektno, na stomatološku delatnost uticao je i „nano“ napredak u elektronskoj industriji kroz sve zastupljenije korišćenje računarskih sistema u stomatološkoj praksi.

Od kad je R. Freitas prvi put spomenuo nanostomatologiju do danas, date su mnoge više ili manje precizne definicije koje je opisuju. „Nanostomatologija je nauka i tehnologija dijagnostikovanja, lečenja i preveniranja oralnih i dentalnih oboljenja, olakšavanja bola, i očuvanja i unapređenja oralnog zdravlja, korišćenjem nanomaterijala” [23]. Ekspanzija izučavanja nanotehnologije u stomatologiji obezbeđuje novu široku osnovu za napredak stomatološke delatnosti. Međutim, istovremeno, mnogi socijalni stavovi, etička pitanja, regulatorni i ekološki problemi moraju biti rešeni i definisani pre

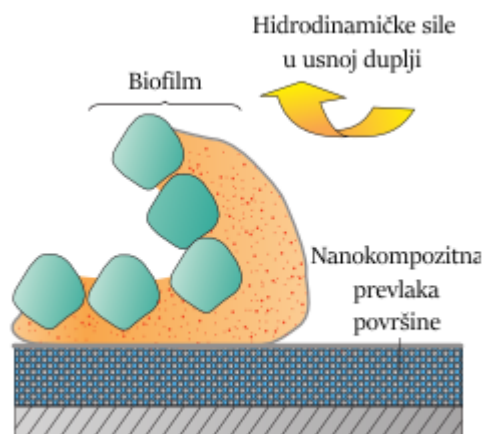
nego što nanotehnologija zauzme čvrstu poziciju u modernoj stomatologiji. Nanostrukture kao što su nanočestice, nanocilindri, nanosfere, nanocevi, nanovlakna, dendrimeri, kvantne tačke, nanopore, nanometarski nosači, nanoomotači, ljuspe i lipozomi, mogu služiti kao pažljivo strukturisani nosači za označavanje specifičnih ciljanih tkiva i organa. Ove nanostrukture mogle bi služiti u dijagnostici i lečenju oralnih oboljenja, kao i u tretmanu karcinoma usne duplje [9]. Postoje brojna polja primene nanotehnoloških sistema u stomatologiji; u fazi istraživanja, ili u formi već gotovih komercijalnih proizvoda dostupnih na tržištu. Široku listu aktuelnih ili potencijalnih nanomodifikovanih stomatoloških proizvoda čine neki od navedenih preparata različite primene:

1. Restaurativna stomatologija (stomatološki nanokompoziti unapređenih svojstava, adhezivni nano-sistemi, kompoziti sa antimikrobnim nano-agensima, restaurativni materijali koji otpuštaju nanokristale fluorohidroksiapatita, biomimetički restaurativni materijali koji imitiraju nanometarsku arhitekturu i anizotropna svojstva zubnih tkiva – npr. hidroksiapatitini nanoštapići koji imitiraju građu gleđi [24], nano-karbonatnog apatita u prevenciji ponovnog prebojavanja zuba nakon izbeljivanja)
2. Endodoncija (novi aktivni nanobiomaterijali za tkivnu regeneraciju u endodonciji; površinska nanomodifikacija rotirajućih nikel-titanijumskih instrumenata za preparaciju kanala korena zuba sa poboljšanim mehaničkim svojstvima; modifikovana sredstva za irigaciju kanala korena sa fotoaktivnim nanočesticama sa unapređenim antimikrobnim potencijalom; nanočestice hitozana i cink-oksida kao aktivni antiseptici koji redukuju biofilm; paste za opturaciju kanala korena sa nanočesticama kao potencijalnim inhibitorima razvoja biofilma [25])
3. Nanodijagnostika i nanotretman (sofisticirane dijagnostičke procedure i sredstva za praćenje oralnog zdravlja i ranu detekciju oboljenja, kao i blagovremenu primenu terapijskih procedura)
4. Ortopedija vilica (ortodontske žice od nanomodifikovanog nerđajućeg čelika sa superiornijim svojstvima deformabilnosti i otpornošću na koroziju [7]; stomatološki nanoroboti mogli bi naći potencijalnu primenu u manipulaciji parodontalnim tkivima, uz omogućavanje pomeranja zuba u željeni položaj)



5. Lečenje karcinoma usne duplje (lokalna dentalna nanoskladišta mogla bi biti postavljena u usnoj duplji, za lokalnu ciljanu isporuku antikancerogenih lekova)
6. Regenerativna stomatologija (trodimenzionalne nano-bioaktivne mrežice za prastanje (skafoldi – engl. scaffolds), membrane, veštačke koštane nanoporozne pene, injektabilni sistemi sa nanočesticama za indukovanu i vođenu koštanu i parodontalnu regeneraciju; nanonosai sa osteogenim faktorima rasta i antibakterijskim agensima, nanomaterijali za ciljanu periodontalnu isporuku medikamenata itd.)
7. Endoosealni zubni implantati (nanomodifikacija površine impantata uz mogućnost bolje oseintegracije; titanium dioksidne nanoprevlake za bolju otpornost na koroziju [26])
8. Preventivna stomatologija (paste za zube sa remineralizujućim nanohidroksiapatitom [27], samopovezujući peptidi za reparaciju zubnih defekata (slika 1.4.1), remineralizacija i lečenje dentinske preosetljivosti, materijali sa antimikrobnim nanočesticama, ili nanofluoridima, materijali sa česticama koje otpuštaju kalcijum i fosfatne jone (nanočestice koje sadrže bezvodni dikalcijum fosfat – DCPA; ili tetrakalcijum fosfat – TTCP)[28], materijali sa antibiofilm svojstvima, nano-sistemi za kontrolu biofilma [29])
9. Protetika (nanokompozitni materijali kao zamena za akrilatne zube za proteze [30], poboljšanih estetskih svojstava i bolje otpornosti na habanje; nanomodifikovana keramika sa poboljšanim mehaničkim i optičkim svojstvima; vinilpolisiloksani sa nanočesticama sa poboljšanim hidrofilnim svojstvima i preciznijim mogućnostima otiskivanja [7])
10. Digitalna dentalna radiografija (korišćenjem nanofosfornog scintilatora, doza zračenja se smanjuje, a dobijaju se kvalitetni rendgenski snimci [30])

Navedeni proizvodi su samo predstavnici primene nanotehnologije u određenim poljima stomatologije. Ostaje da se mnoge od započetih inovacija istraže i da se uvidi njihov pravi doprinos napretku savremene stomatološke delatnosti. Ono što je sigurno je da će primena nanotehnologije u stomatologiji biti u fokusu istraživanja u predstojećim godinama.



Slika 1.4.1: Nanokompozitna zubna prevlaka [29]

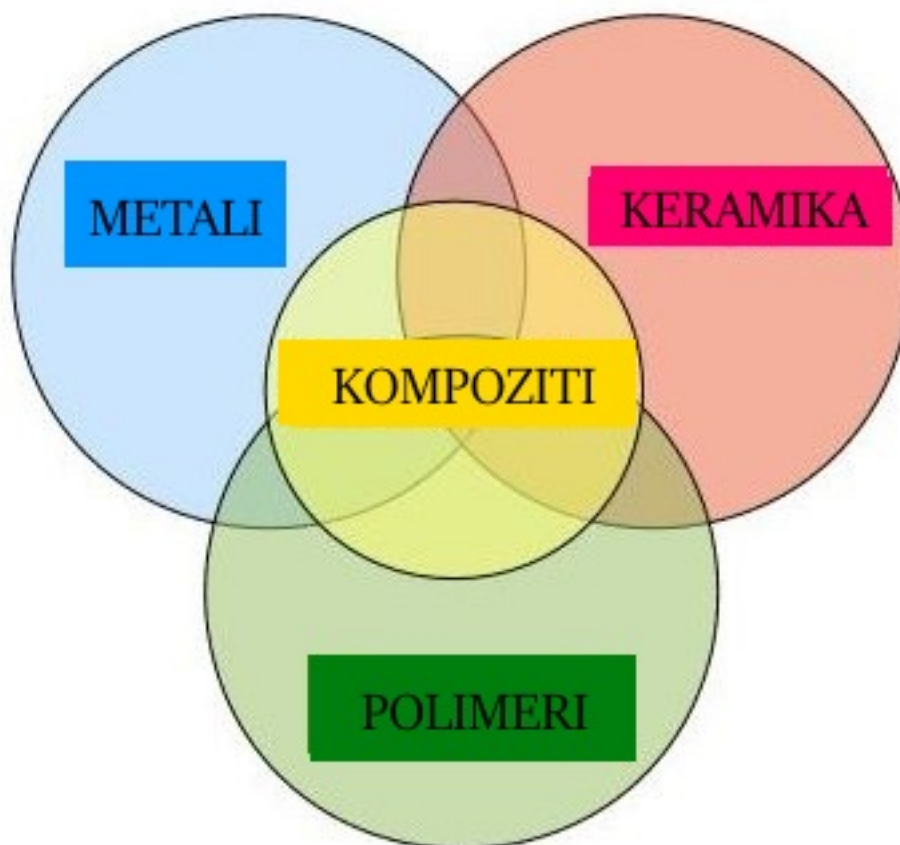
## 1.5 Stomatološki polimerni kompoziti

Uopšteno, materijali se mogu podeliti na tri grupe: metale, polimere i keramiku. Bilo koja kombinacija ovih materijala stvara kompozite, koji se sastoje od dve ili više osnovnih vrsta materijala, različitih svojstava, spojenih u cilju optimizacije njihovih karakteristika za primenu u specifičnim uslovima (slika 1.5.1). Stomatološki polimerni kompoziti predstavljaju jedan od mnogih uspeha savremenog istraživanja biomaterijala, s obzirom da ovi materijali adekvatno zamenjuju biološko tkivo, i estetski i funkcionalno. Uvođenje ovih materijala u stomatologiju, sredinom prošlog veka, predstavljalo je revoluciju u restaurativnom konceptu. U eri savremene stomatologije, stotine miliona kompozitnih restauracija postavi se svake godine, širom sveta [31].

### 1.5.1 Sastav

Stomatološki polimerni kompozitni materijali sastoje se od organske smole, neorganskih čestica punilaca, i sredstva za povezivanje ove dve komponente – bipolarnog vezujućeg agensa (engl. silan coupling agent). U sastav stomatoloških kompozita ulaze i inicijatori, katalizatori i inhibitori polimerizacije, pigmenti i korigujući agensi.

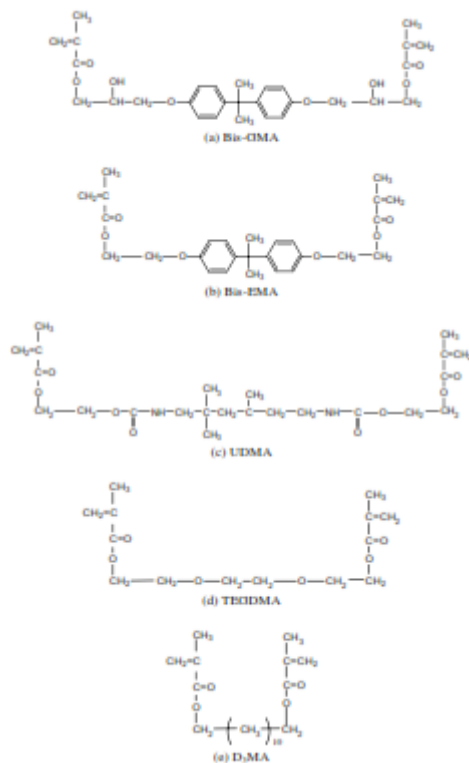
**Polimerni matriks** Organski matriks stomatoloških kompozita sastoji se primarno od dimetakrilatnih monomera, kao što su bisglicidil dimetakrilat – BisGMA, uretan dimetakrilat – UDMA, etoksilovan A-bisfenoldimetakrilat – Bis-EMA, dekanediol dimetakrilat – D3MA, uretan-tetrametakrilat – UTMA itd [28]. Najveći udeo matriksa savremenih sto-



**Slika 1.5.1:** *Klasifikacija materijala [32]*

matoloških kompozita čini BisGMA, ili tzv. Bowenova smola, sintetisana 1960. godine [33]. Prednosti korišćenja ove nad drugim smolama su njeno manje zapreminsko skupljanje tokom polimerizacije, veći modul elastičnosti i manja toksičnost, zbog relativno bolje stabilnosti materijala u oralnim uslovima i manje rastvorljivosti u odnosu na druge smole. Iako ovaj polimer poseduje relativno dobru mehaničku otpornost, nedostatak mu je velika viskoznost zbog vodoničnih veza koje nastaju između hidroksilnih grupa i monomernih molekula, koje ometaju inkorporaciju neorganskih punilaca, konverziju monomera u polimer, i rukovanje ovakvim materijalom. Stoga se koriste nisko-viskozni reaktivni rastvarači, smole kao što je npr. trietilenglikol dimetakrilat – TEGDMA, u cilju korigovanja navedenih neželjenih svojstava baznih monomera. Dodavanje navedenih rastvarača smanjuje viskoznost i povećava stepen konverzije monomera, ali i smanjuje modul elastičnosti i povećava stepen zapreminskog skupljanja i kontrakcioni napon. I sastav smole, i tip neorganskih punilaca utiču na konačna polimerizaciona i mehanička svojstva. Stomatološki kompoziti sadrže osnovne polimere i reaktivne rastvarače u odnosu koji najpribližnije omogućava kompromis između viskoznosti, konverzije i meha-

ničkih svojstava. U nekim materijalima, TEGDMA je zamenjen sa UDMA i Bis-EMA, s obzirom da ove smole imaju veću molekularnu masu i manje duplih ugljeničnih veza po jedinici mase, te se manje kontrahuju prilikom polimerizacije materijala (slika 1.5.2).

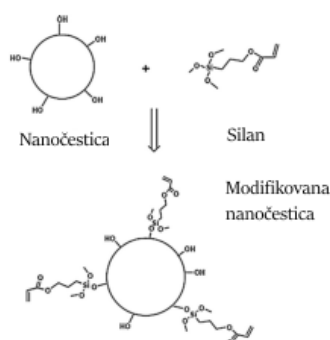


**Slika 1.5.2:** Vrste monomera u sastavu stomatoloških kompozita [34]

**Neorganski punioci** U cilju korigovanja nedostataka kompozitnih materijala koji direktno proističu iz svojstava polimera, neophodno je da se materijalima dodaju neorganski punioci, do 60-87% masene zastupljenosti [31]. Povećan neorganski sastav kompozita indirektno će smanjiti stepen zapreminskog skupljanja i kontrakcioni napon, termičku ekspanziju i kontrakciju, upijanje vode i rastvorljivost materijala, povećaće mehaničku otpornost, i uticati na poboljšanje karakteristika polirane površine, optičkih svojstava i stabilnost materijala tokom dugoročne eksploatacije u oralnom okruženju. Neorganski punioci u smoli smanjuju stepen konverzije monomera u polimer. Što se više smanjuje međuprostor između čestica, smanjuje se naprezanje materijala pod dejstvom mehaničkih sila, i smanjuje se mogućnosti stvaranja i širenja pukotine. Većina savremenih dentalnih kompozita sadrži čestice na bazi oksida silicijuma, cirkonijuma, aluminijuma, barijuma, stroncijuma, cinka. Procentualni udeo neorganske komponente u savremenim materijalima kreće se i do 70-80% masene zastupljenosti, i oko 50-60%

zapreminske. Veličina čestica punilaca kreće se u proseku između 0,04-85  $\mu\text{m}$ . Zapreminski udeo neorganske komponente u materijalu, hemijski sastav, oblik i dimenzije čestica punilaca, metode površinske modifikacije čestica, kao i njihov raspored unutar polimera, utiču na ukupna svojstva materijala. Kao što je navedeno, korekcija nedostataka polimerne matrice i optimizacija ukupnih svojstava kompozita za funkcionalnu i estetsku zamenu zubnog tkiva, predstavlja glavne razloge uvođenja neorganske komponente u sastav ovih materijala [31]. Veliki potencijal za poboljšanje ovih materijala leži, upravo, u unapređenju neorganske komponente.

**Modifikacija čestica** Povezivanje navedene dve međusobno nereagujuće i nekompatibilne hemijske komponente može da se ostvari primenom određenih fizičkih ili hemijskih modifikacija čestice ili funkcionalizacijom polimerne komponente. Površinska modifikacija čestica u savremenim stomatološkim kompozitima ostvaruje se bipolarnim vezujućim sredstvom - organosilanom, koji svojim funkcionalnim grupama vezuje organsku (hidrofobnu) i neorgansku (hidrofilnu) komponentu. S jedne strane svojim estarskim grupama kovalentno vezuje čestice, a s druge strane metakrilatnim grupama čini čestice kompatibilnim sa smolom. Najčešće korišćen organosilan je metakriloksipropiltrimetoksisilan – MPTS. Povezivanje organske i neorganske komponente je od suštinskog značaja za zadržavanje stanja raspršenosti čestica u polimernoj matrici, bez dodatnog pomeranja i aglomeracije neorganske komponente nakon sinteze. Dobra disperzija neorganske komponente u polimeru značajno utiče na mehanička svojstva, otpornost materijala na uslove u oralnom okruženju i na opštu stabilnost materijala [28]. Slika 1.5.3 šematski prikazuje modifikovanu nanočesticu silanom.



**Slika 1.5.3:** Modifikovana površina nanočestice silanom [35]

**Aktivatori, inicijatori, inhibitori polimerizacije** Pored osnovnih komponenti, stomatološki polimerni kompoziti sadrže i inicijatore polimerizacije: benzoil-peroksid i tercijarne amine kao izvor slobodnih radikala za hemijsku polimerizaciju. Svetlosno-polimerizujući materijali sadrže i diketonski fotoinicijator, najčešće kamforhinon. Kamforhinon izložen plavom svetlu iz stomatoloških svetlosnih izvora, uvodi se u pobuđeno stanje reagujući sa akceleratorima reakcije – tercijernim aminima. Iz toga proizilazi stvaranje slobodnih radikala koji pokreću međusobno povezivanje monomernih lanaca i kreiranje polimera. Apsorpcioni spektar kamforhinona je približno od 390-510 nm talasne dužine vidljivog dela spektra, s pikom apsorpcije na 468 nm [36].

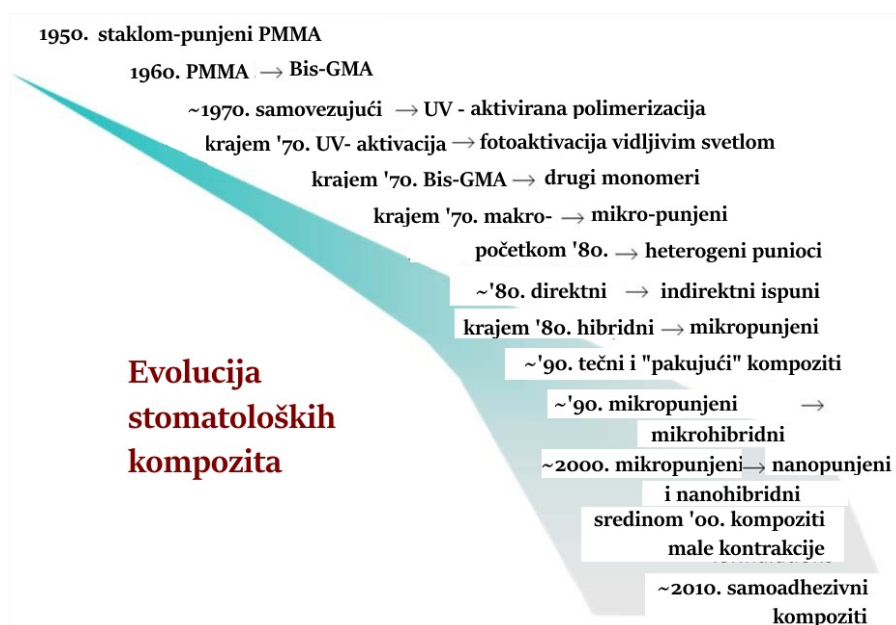
Da bi jednokomponentni kompozitni materijali ostali nepolimerizovani do trenutka primene, čuvaju se u tamnim tubama, a u sastav su im dodati inhibitori polimerizacije, npr. monometil etar hidrohion, koji sprečavaju spontanu polimerizaciju materijala tokom čuvanja.

**Korigensi, pigmenti** Pigmenti u obliku neorganskih oksida se dodaju kompozitima u malim količinama kako bi obezbedili adekvatne karakteristike boje materijala koja odgovara optičkim svojstvima prirodnih zuba. Najčešće su to oksidi gvožđa. Apsorberi ultravioletnog zračenja dodaju se ovim materijalima u cilju stabilizacije boje, koja može biti izmenjena pod njegovim dejstvom. Najčešće korišćen UV apsorber je 2-hidroksi-4-metoksi benzofenon. Tamnije i neprozirnije nijanse kompozitnih materijala ne mogu se efikasno polimerizovati kao kompoziti svetlih i prozirnih nijansi. Prilikom korišćenja ovakvih tamnijih kompozita, dubina svakog sloja materijala mora biti smanjena, pri korišćenju iste količine svetlosne energije po jedinici površine. Fluorescentni agensi se dodaju stomatološkim kompozitima da bi pojačali živahnost estetskog utiska, imitirajući svojstva prirodnih zuba. Ovi pigmenti apsorbuju ultravioletni i violetni deo elektromagnitnog spektra (340-370 nm), i reemituju plavo svetlo (420-470 nm) [37].

Poboljšanje bilo koje komponente ovih materijala, ili polimerizacione strategije, predstavlja priliku za unapređenje ukupnih svojstava kompozitnih materijala i fokus je savremenog istraživanja [31].

## 1.5.2 Klasifikacija stomatoloških polimernih kompozita

Kompozitni materijali se najčešće klasifikuju prema obliku, prirodi ili dimenzijama disperzne faze, npr. na čestično-ojačane, vlaknima-ojačane kompozite itd. Postoje razne klasifikacije stomatoloških polimernih kompozita, koje se međusobno razlikuju zavisno od kriterijuma prema kome se dele. Jedna od najčešćih klasifikacija zasnovana je na dimenzijama neorganskih čestica punilaca, koja je predložena još 1983. godine od autora Lutza i Philipsa [38]. Prema toj klasifikaciji, kompoziti su se delili na: makropunjene, mikropunjene i hibridne kompozite. Ova klasifikacija još uvek može da služi kao dobra matrica za pregled postojećih vrsta stomatoloških kompozita i njihov razvoj (slika 1.5.4).



**Slika 1.5.4:** Razvoj stomatoloških kompozitnih materijala [33]

- Makropunjene polimerni kompoziti sadržali su čestice dimenzija od 10-40  $\mu\text{m}$ , i bili prvi sintetisani stomatološki restaurativni kompoziti. Imali su ozbiljne nedostatke u kvalitetu polirane površine, hrapavoj strukturi, i lošoj otpornosti na habanje tokom eksploatacije u kliničkim uslovima. U ovakvim kompozitima punioci su se sastojali od kvarca ili barijumskog stakla.
- Mikropunjene polimerni kompoziti uvedeni su u stomatologiju sa ciljem da ispune estetske kriterijume savremene restauracije frontalnih zuba, kvalitetnih površinskih karakteristika nakon poliranja i tokom funkcije. Ovi materijali sadrže veoma

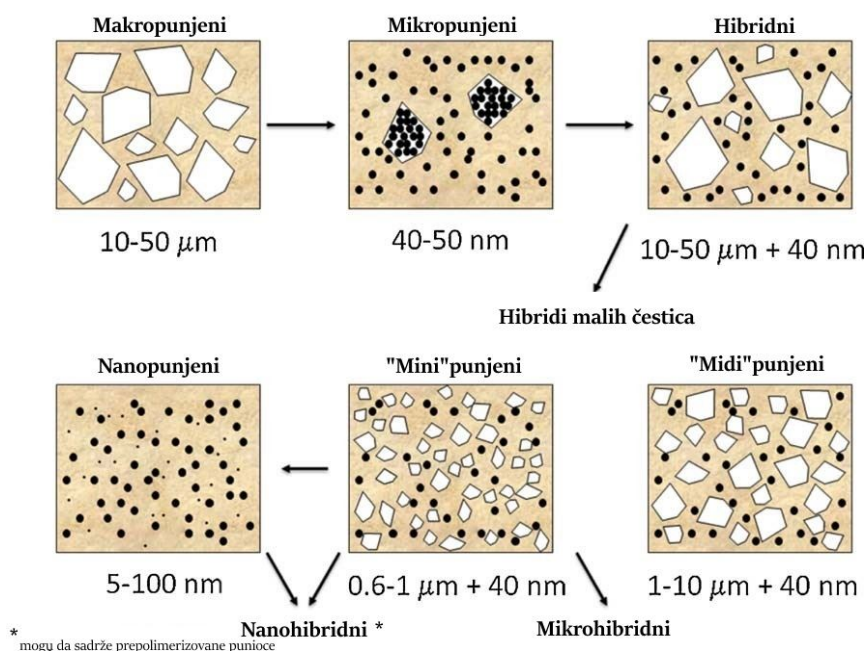
fine čestice koloidnog silicijum-dioksida, dimenzija oko  $0,04 \mu\text{m}$ . Iako sadrže čestice od približno  $40 \text{ nm}$ , nisu nazvani nanokompozitima, jer su razvijeni u vreme dok se marketinški nije uviđao značaj „nano“ terminologije i predstojeće nanotehnološke revolucije. Istina je da su ovi materijali izazivali mnoge tehnološke probleme u fazi kreiranja kompozita. Velika specifična površina ovih čestica onemogućavala je visok procentualni udeo neorganske komponente u polimeru, zbog brzog zasićenja materijala česticama i značajnog povećanja viskoznosti. Stoga su ovi materijali mogli sadržati maksimalno 30-50% neorganske komponente. Da bi se povećala zastupljenost čestica u polimeru, one su podlegale prethodnoj tehnološkoj obradi, i kao prepolimerizovane čestice dimenzija  $5-50 \mu\text{m}$ , zajedno sa čistim neorganskim nanopuniocima, dodavane u polimernu matricu u cilju postizanja veće procentualne zastupljenosti punioca u kompozitu. Mikropunjeni kompoziti imaju dobra svojstva poliranja, estetska i optička svojstva potrebna za restauraciju zuba prednjeg segmenta zubnog niza. Međutim, ovi materijali imaju slabija mehanička svojstva, manju zateznu i pritisnu čvrstoću u poređenju sa hibridnim kompozitima. Slabu tačku ovih materijala predstavlja spoj prepolimerizovanih punilaca sa polimernim matriksom. Bez dobre pojedinačne raspršenosti nanočestica u matrici, njihove nanodimenzije i specifična svojstva koja iz nanodimenzija proizilaze, ne dolaze do izražaja, ne utiču značajno na promene kvaliteta kompozita, i ovakvi materijali mogu se smatrati klasičnim kompozitima, uprkos svojim nanostrukturnim jedinicama [39].

- Hibridni polimerni kompoziti, ili tzv. kompoziti sa heterogenim punilom, uvedeni u stomatologiju s ciljem poboljšavanja mehaničkih svojstva i smanjenja zapreminskog skupljanja ovih materijala tokom polimerizacije. Prvi hibridni kompoziti sadržali su velike čestice, dimenzija  $15-20 \mu\text{m}$ , zajedno sa česticama koloidnog silicijum-dioksida, dimenzija  $0,01-0,05 \mu\text{m}$ . Hibridni kompoziti bili su kreirani s ciljem da postanu univerzalni materijali, boje koja odgovara boji zuba, za restauraciju zuba i prednjeg i bočnog segmenta zubnog niza. Mikrohibridni polimerni kompoziti predstavljaju univerzalne restaurativne materijale, koji sadrže težinskih 70-80% neorganske komponente. Dovoljno su mehanički otporni da se odupru žvačnim silama zuba bočnog segmenta, a istovremeno su estetski relativno kvalitetni i prihvatljivi za restauraciju frontalnih zuba, iako imaju lošije karakteristike



poliranja i optička svojstva od mikropunjenih kompozita. Današnji tzv. univerzalni kompoziti za restauraciju zuba, prema navedenoj klasifikaciji, pripadaju mikrohibridnim kompozitima.

- Nekadašnjoj klasifikaciji stomatoloških kompozita na bazi smola, mogu se dodati i savremeni polimerni nanokompoziti (slika 1.5.5). Nanokompoziti su materijali koji se sastoje od dve ili više različitih vrsta gradivnih materijala, od kojih je bar jedan nanometarskih dimenzija. Uža definicija podrazumevala bi materijale koji, osim što poseduju submikronske sastavne delove, imaju suštinski nova i drugačija svojstva u odnosu na svoje prethodnike [39]. U eri nanotehnologije, stomatološki nanokompoziti, kreirani su da ispune restaurativne potrebe svih zuba, da zahvaljujući nanočesticama u svom sastavu i njihovim specifičnim i jedinstvenim fizičko-hemijskim osobinama ojačaju materijal i poboljšaju mu mehanička svojstva. Istovremeno nanočestice u sastavu materijala treba da obezbede i superiornu sposobnost poliranja, glatku i sjajnu površinu ispuna, i izvanredne optičke i estetske odlike materijala.



**Slika 1.5.5:** Klasifikacija stomatoloških polimernih kompozita [33]

### 1.5.3 Stomatološki kompozitni materijali koji sadrže nanočestice

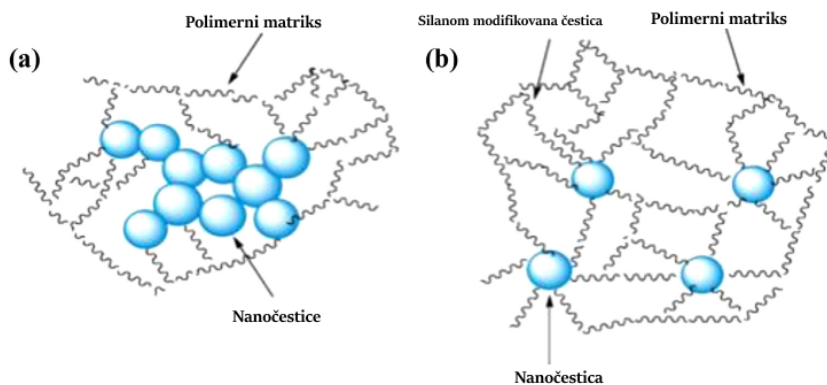
Materijali koji sadrže okside u formi nanočestica su najčešće korišćeni nanomaterijali u stomatologiji. Glavni predstavnici ovih materijala su stomatološki nanokompozitni materijali na bazi polimernih smola. Aktuelno, postoje dve dostupne vrste nanokompozita u stomatologiji: nanopunjeni i nanohibridni kompoziti.

1. Nanopunjeni kompoziti (engl. nanofilled composites; nanofills) sadrže čestice nanometarskih dimenzija u svom sastavu (1-100 nm), bez dodatnih čestica koje su van navedenog dimenzionog opsega.
2. Nanohibridni kompoziti (engl. nanohybrid composites; nanohybrids) ujedno sadrže neorganske čestice većih dimenzija (0,4-5  $\mu\text{m}$ ), i nanočestice u svom sastavu.

Jedan od najznačajnijih doprinosa stomatologiji bio je sinteza kompozitnih materijala na bazi polimernih smola koji sadrže neorganske okside ili čestice stakla kao punioce. Adhezivno vezani kompozitni materijali imaju prednost u odnosu na druge materijale, jer omogućavaju minimalno-invazivno uklanjanje zubnog tkiva, uz indirektno ojačavanje restauriranog zuba, dok istovremeno obezbeđuju estetski prihvatljivu zubnu restauraciju. Međutim, godinama, ni jedan od ovih kompozitnih materijala nije bio u mogućnosti da ispuni sve zahteve vezane za kvalitet restauracije zuba i bočnog, i prednjeg segmenta zubnog niza. Pre uvođenja nanotehnologije u stomatološke materijale, klasa kompozitnih materijala nazvana mikropunjeni kompoziti (engl. microfilled composites; microfills) bila je najbolji izbor za restauraciju zuba u estetskoj zoni, zbog njihovog visokog početnog sjaja i naprednih mogućnosti poliranja. Ipak, ovi materijali nisu odgovarajući u zonama zubnog niza koje podnose velike napone prilikom žvakanja i drugih međuzubnih kontakata (kao što su I, II i IV klasa). S druge strane, hibridni kompozitni materijali koji sadrže mešavinu čestica mikro- i sub-mikronskih dimenzija, imali su dovoljnu čvrstoću i otpornost na habanje da bi se koristili za restauracije bočnih zuba, ali ne i zadovoljavajući kvalitet polirane površine potreban za kvalitetnu rekonstrukciju prednjih zuba. Uvođenje nanočestica u stomatološke kompozitne materijale predstavlja pokušaj da se odgovori univerzalnim zahtevima za kvalitetom direktnog zubnog ispuna, i da se stvori materijal koji kombinuje kvalitetna mehanička svojstva sa dobrim estetskim karakteristikama i zadovoljavajućim kvalitetom poliranja.

### Stomatološki nanopunjeni kompozitni materijali na bazi polimernih smola

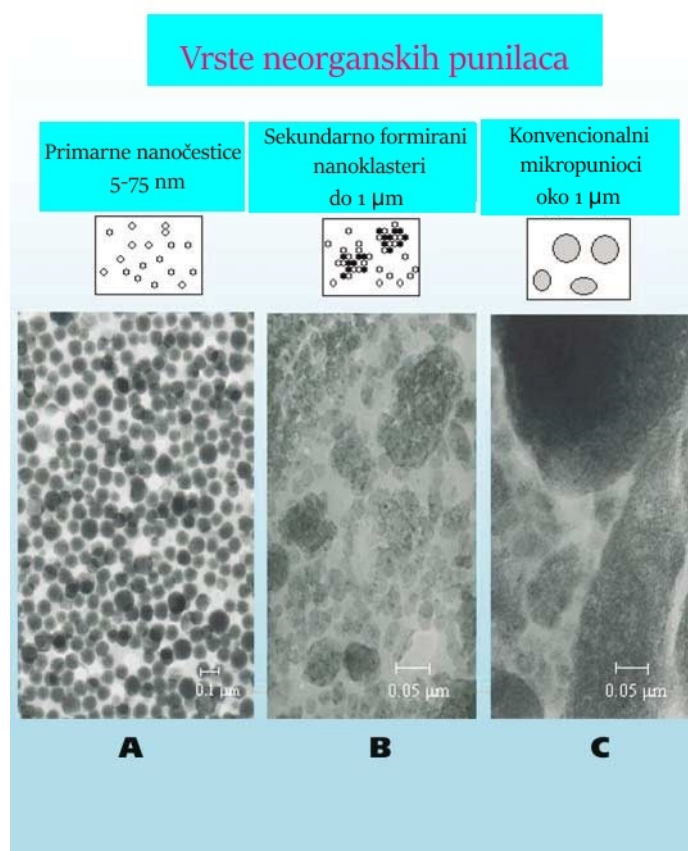
Nanopunjeni kompozitni materijali sadrže neorganske punioce čije su dimenzije u okviru nanodimenzionog opsega (1-100 nm). Dve vrste nanočestica su sintetisane i korišćene za pripremu nanopunjenih kompozita. Prva vrsta je najzastupljenija i predstavlja silicijum-dioksidne nanometarske čestice koje su pojedinačno rasute, nenagomilane i neskupljene u agregate i aglomerate čestica (engl. monodispersed, non-aggregated, non-agglomerated). Površina nanočestica je tretirana vezujućim agensom – silanom (3-metakriloksipropil-trimetoksisilan; engl. methacryloxypropyl-trimethoxysilane – MPTS). MPTS je bifunkcionalni molekul, takođe poznat kao agens za vezivanje ili vezujući agens. Molekul MPTS sadrži silika estarsku funkcionalnu grupu na jednom kraju za vezivanje sa neorganskom površinom i metakrilatnu grupu na drugom kraju za vezivanje sa organskim matriksom. Na taj način se stvara neorganski punilac koji postaje kompatibilan sa smolom i sprečava se agregacija i aglomeracija čestica u nepolimerizovanom matriksu (slika 1.5.6). MPTS takođe omogućava i hemijsko vezivanje nanočestica sa organskim matriksom tokom polimerizacije materijala.



**Slika 1.5.6:** Modifikacija čestica silanom (a) nemođifikovane, (b) modifikovane čestice[35]

Nanočestice (engl. nanomers) obično potiču iz koloidne faze i otuda imaju veoma visoku pojedinačnu disperziju (raspršenost), kao i usku i uniformnu distribuciju dimenzija. Stoga, ako se koriste samo pojedinačno rasute nanočestice tokom kreiranja visoko zapreminski punjenih kompozita, reološka svojstva dobijenog materijala su slaba i nezadovoljavajuća. Tokom optimizacije procesa sinteze stomatoloških nanokompozita, bili su učinjeni razni pokušaji mešanja nanočestica različitih dimenzija, ali nije se uspevalo u poboljšanju svojstava rukovanja materijalom, a da se pri tom ne naruše preostala

svojstva kompozita.

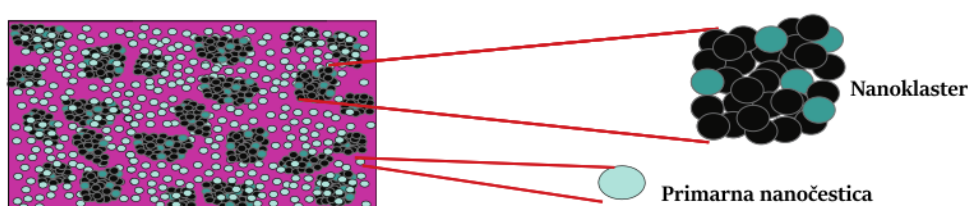


**Slika 1.5.7:** *Različite vrste neorganskih čestica u sastavu stomatoloških kompozita [2]*

U cilju prevazilaženja nedostataka kompozitnih materijala koji u sastavu imaju samo pojedinačno raspršene nanočestice, a da bi se istovremeno izbegle i mane nanohibridnih materijala, naučnici 3M kompanije dizajnirali su sekundarne punioce tzv. nanoklastere (nanojezgra). Nanoklasteri su sastavljeni od sinterovanih nanočestica koje formiraju klastere kontrolisanog spektra dimenzija u cilju obezbeđivanja dobrih reoloških svojstava materijala. Sintetisani su nanoklasteri sastavljeni samo od silicijum dioksida, kao i nanoklasteri kreirani od smeše oksida silicijuma i cirkonijuma. Primarne nanočestice korišćene za pripremu nanoklastera imale su dimenzije od 5-75 nm, dok su sami klasteri imali različitu distribuciju dimenzija, od 100 nm do submikronskih veličina, i imali prosečne dimenzije oko 0,6  $\mu\text{m}$ . Važno je naglasiti da su nanočestice u sastavu nanoklastera zadržale svoju primarnu formu i svojstva. Razlike u arhitekturi nanomera, nanoklastera i konvencionalnih mikrohibridnih neorganskih punilaca jasno se prikazuju mikrofotografijama načinjenim transmissionim elektronskim mikroskopom (slika 1.5.7.)

Slika 1.5.7-a prikazuje nanokompozit sastavljen samo od čestica dimenzija 75 nm, slika 1.5.7-b prikazuje nanokompozit punjen samo mešavinom nanoklastera, a slika 1.5.7-c prikazuje konvencionalni mikrohibridni kompozit (Filtek Z250, 3M ESPE).

Komercijalni materijal Filtek Supreme Plus (3M ESPE) bio je prvi i za sada je jedini nanopunjeni materijal dostupan na tržištu, koji sadrži kombinaciju nanočestica i nanoklastera, kreiranih samo od čestica nanometarskih dimenzija (sve čestice manje od 100 nm). Šematski dijagram nanopunjenog kompozita Filtek Supreme Plus prikazan je na slici 1.5.8.



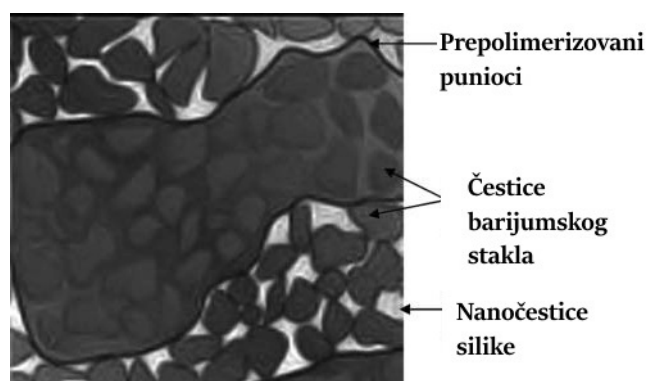
**Slika 1.5.8:** Šematski prikaz primarnih, pojedinačno raspršenih nanočestica i nanoklastera [2]

Prema tvrdnjama proizvođača, korišćenje sferoidnih nanoklastera, širokog opsega dimenzija, rezultovalo je visokom zapreminskom zastupljenošću neorganske komponente u materijalu, dobrim svojstvima rukovanja materijalom, i odličnim mehaničkim svojstvima. Nanoklasteri fundamentalno se razlikuju od drugih mikropunilaca u mikrohibridnim, mikropunjenim ili nanohibridnim materijalima. Nanoklasteri mogu značajno da utiču na poboljšanje i pouzdanost mehaničkih svojstava, nezavisno od medijuma kome se materijal izloži pre testiranja [40]. Nanočestice u aglomeratima stvaraju složenu mrežu, čiji je međuprostor ispunjen vezujućim sredstvom – silanom, koji stvara interpenetrirajuću kompozitnu fazu. Ovakav „silanom ispunjen klaster“, može da modifikuje raspodelu napona unutar ovog sistema, i posledično obezbedi povećan kapacitet tolerancije na lokalna naprezanja i deformaciju klastera.

### Stomatološki nanohibridni kompozitni materijali na bazi polimernih smola

Kao što je ranije navedeno, korišćenje samo neaglomerisanih, pojedinačnih nanočestica u polimernom kompozitu, često dovodi do neželjenih i nepovoljnih reoloških svojstava materijala. Određeni proizvođači su stoga dodavali veće submikronske i mikrometerske čestice, ili su uključivali prepolymerizovane punioce da bi obezbedili prihvatljiva

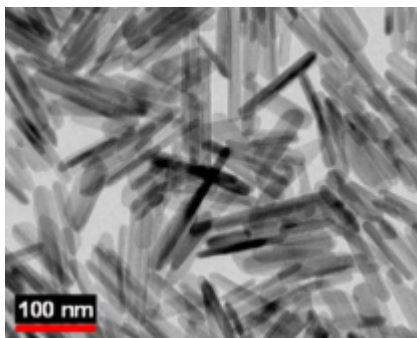
svojstva kompozitnih nanomaterijala (slika 1.5.9). Kompoziti kreirani od navedenih komponenti zajedničkim imenom nazivaju se – nanohibridni kompoziti. Ovi materijali trebalo bi da imaju unapređena estetska svojstva u odnosu na tradicionalne hibridne i mikrohibridne kompozite. Ipak, budući da je kvalitet poliranja i očuvanja kvaliteta ispolirane površine određen dimenzijama najvećih čestica punilaca, nanohibridni kompoziti i dalje nisu rešili problem površinskog gubitka većih čestica i posledičnog gubitka početnog sjaja i kvaliteta ispoliranosti ispuna.



**Slika 1.5.9:** Šematski prikaz nanohibridnog kompozita sa prepolimerizovanim puniocima [28]

### Ostali polimerni kompoziti sa modifikovnim nanopunioćima

Pored nanokompozita dostupnih na tržištu, postoje brojne eksperimentalne varijacije ovih materijala, koje uključuju modifikacije hemijskog sastava, morfologije i zastupljenosti različitih nanopunilaca u polimernim matricama. Kao neki od primera eksperimentalnih nanokompozita mogu se navesti: polimerni kompoziti koji sadrže nanovlakna [41];  $\text{TiO}_2$  nanočestice [42]; punioće koji otpuštaju kalcijumove ili fosfatne ili fluoridne jone u cilju remineralizujeg delovanja na zubna tkiva [29]; nanočestice srebra sa antimikrobnim delovanjem; ugljenične jednoslojne nanocevi (dobre za ojačavanje materijala, ali ometaju estetiku, jer su ugljenične cevi crne boje) [43]; biomimetički kompozitni materijali koji sadrže nanošipke nalik na gledne prizme itd [24]. U skorijoj budućnosti može se očekivati da će određeni predstavnici ovih materijala naći svoju komercijalnu primenu (slika 1.5.10).



Slika 1.5.10: Nanošipke nalik na gleđne prizme [24]

#### 1.5.4 Polimerizacija stomatoloških kompozita

Monomeri su organska jedinjenja čiji naziv potiče od grčke reči meros što znači deo. Polimer je složeni makromolekul koji se sastoji od niza strukturnih jedinica - monomera [44]. Polimerizacija se sastoji od niza hemijskih reakcija nezasićenih organskih jedinjenja, male molekulske mase - monomera, u cilju stvaranje polimera - makromolekula, jedinjenja koje ima veću molekulsku masu od reaktanata. Reakcija polimerizacije može biti podeljena prema više navedenih kriterijuma [45].

Prema strukturi monomera na:

1. kondenzacionu i
2. adicijonu.

Prema mehanizmu reakcije na:

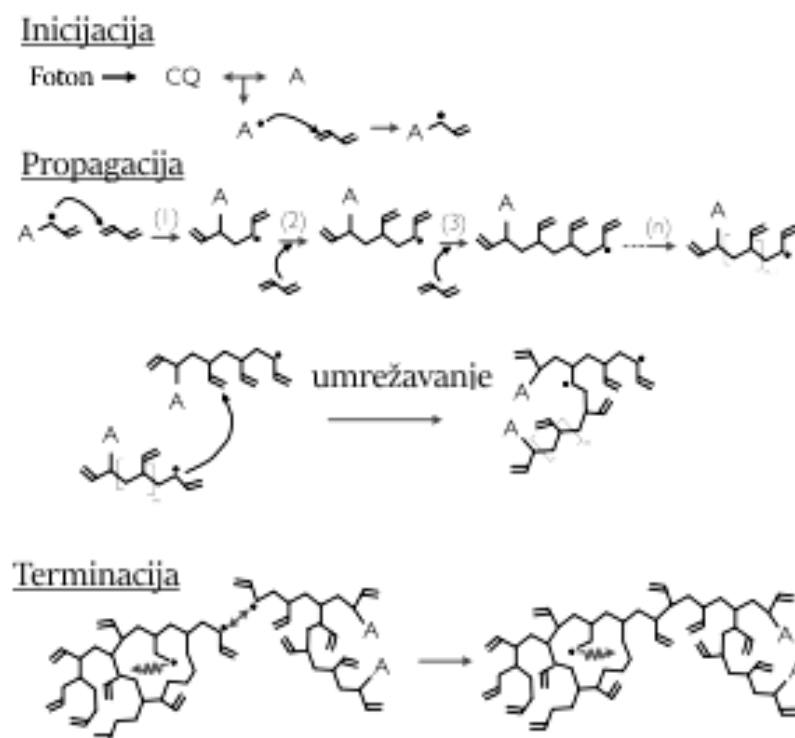
1. postepenu (stupnjevit)u)
2. lančanu.

Prema vrsti inicijatora polimerizacije na:

1. radikalsku
2. jonsku.

Reakcija polimerizacije stomatoloških polimernih kompozita je lančana, adicione i radikalna. Lančana reakcija je reakcija u kojoj se monomeri vežu jedan za drugi adicijom, povezujući se međusobno kovalentnim vezama, stvarajući veće lance (dodavanjem, adiranjem celog monomera bez izdvajanja drugih produkata reakcije). Da bi se ostvarila

lančana reakcija monomer mora imati makar jednu ili više dvostrukih, odnosno trostrukih veza, najčešće između atoma ugljenika, ili ugljenika i nekog drugog elementa. U cilju započinjanja lančane polimerizacije, monomer se mora aktivirati nekom reaktivnom vrstom - inicijatorom polimerizacije, slobodnim radikalom ili jonom. Slobodni radikali nastaju raspadanjem relativno nestabilnog molekula inicijatora, najčešće pod uticajem toplote ili nekog drugog oblika energije. Kao inicijatori najčešće se koriste: organski peroksidi, hidroperoksidi, azo spojevi itd [46]. Primer inicijatora koji se često koristi je benzoil-peroksid, koji pod uticajem dejstva energije deli na dva slobodna radikala. Iniciranje aktivne forme monomera koja vezuje naredne monomere, nastaje kada se slobodni radikal adira na nezasićeni monomer. Tada nastaje novi radikal, monomer sa inicijatorom, koji dalje sukcesivno vezuje ostale monomere, postajući ponovo radikal sa sve većom molekularnom masom, i polimerni lanac raste. Onog trenutka kada međusobno odreaguju ovakva dva slobodna radikala prestaje rast polimera i reakcija polimerizacije se okončava, uz stvaranje jednog ili dva polimerna lanca. Tako da se u lančanoj, adicionoj, radikalnoj polimerizaciji razlikuju tri faze polimerizacije: inicijacija, propagacija i terminacija [47], koje odgovaraju opisanim reakcijama i prikazane su šematski na slici 1.5.11.



**Slika 1.5.11:** Šematski prikaz inicijacije, propagacije i terminacije polimerizacije [48]



Nastali polimeri mogu biti, zavisno od ulaznih strukturnih jedinica: homopolimeri - nastali od iste vrste monomera, ili kopolimeri - kreirani od različitih vrsta monomera. Takođe, polimeri se mogu podeliti i na osnovu svoje strukture na: linearne, razgranate i poprečno vezane.

Polimerizacija stomatoloških polimernih kompozita može biti hemijski-, svetlosno- ili dvojno- (hemijski i svetlosno) aktivirana, u zavisnosti od potrebe i indikacije za kliničku upotrebu. Stomatološki polimerni kompoziti za zubne ispune polimerizuju se svetlosno aktiviranom polimerizacijom, sadrže fotoinicijator, najčešće kamforhinon, koji pobuđen svetlom reaguje sa tercijarnim aminom i stvara slobodne radikale, čime započinje polimerizacionu reakciju [36]. Efikasnost polimerizacije stomatoloških kompozita zavisi od mnoštva faktora. Unutrašnji faktori koji utiču na efikasnost polimerizacije su: fotoinicijator (tip, apsorpcioni spektar, koncentracija) viskoznost (vrsta monomera, sastav ko-monomera i njihov udeo; sastav punioca - dimenzije, udeo), optička svojstva (indeks prelamanja, apsorpcija, rasipanje, refleksija, pigmenti). Spoljni faktori koji deluju na uspešnost polimerizacije su: vrsta polimerizacione lampe (tehnologija - izvor svetla, emisioni spektar, vodič svetlosti - dimenzije izlaznog zraka), parametri iradijacije (energija zračenja, iradijansa, vreme), režim polimerizacije (kontinuirani, jednostepeni: konvencionalni; ili dvostepeni: ekspanzionalni tzv. „soft-start“, ili pulsno-odloženi režim), temperatura, i pozicioniranje vrha vodiča svetlosti [48]. Svi ovi faktori utiču na završna svojstva krajnjeg produkta polimerizacije. Promena nekog od navedenih parametara polimerizacije značajno utiče na stepen konverzije monomera, dubinu polimerizacije, stepen razgranatosti i strukturu polimera, zapreminsko skupljanje, napon izazvan dimenzionim promenama, mehanička svojstva, „zarobljene“ slobodne radikale, biokompatibilnost materijala, odnosno, stepen neizreagovalog monomera.

## 1.6 Izbor stomatološkog materijala

Izbor svakog materijala zavisi od planiranog polja primene materijala i specifičnih uslova kojima će materijal biti izložen određenom primenom. Prvi korak u procesu selekcije je poznavanje optimalnih svojstava materijala namenog za određenu funkciju. Da li materijal treba da ima veliku čvrstoću, da bude krt ili duktilan [49]? Da bi se načinio dobar izbor, neophodno je razumevanje fundamentalnih svojstava mate-

rijala, koja zavise od njihovog sastava i mikrostrukture [50]. Svaki materijal u upotrebi je izložen specifičnim fizičko-hemijskim uticajima i silama, koje definišu odgovor i ponašanje materijala zavisno od njegovih svojstava. Stomatološki restaurativni materijali izloženi su promenljivim mehaničkim, hemijskim i termičkim izazovima u usnoj duplji. Svaki pacijent ima jedinstven skup faktora koji deluju na zubnu restauraciju (fiziološke žvačne sile, ekstremne sile izazvane parafunkcionalnim žvačnim aktivnostima, ortodontske anomalije, česte i nagle promene temperature i pH sredine, prisustvo dentalnog plaka, bakterija, pljuvačke). Dobro razumevanje svojstava materijala koje ima na raspolaganju, kliničaru omogućava da napravi plan terapije i spremi oralna tkiva za kvalitetnu restauraciju koja će biti dugotrajna i u skladu sa željenim zahtevima struke. Ponašanje materijala u određenim uslovima zavisi od njegovih svojstava, koja su definisana njegovom strukturom, koja je određena načinom proizvodnje materijala za određenu upotrebu. Određivanje performansi materijala u kontrolisanim „in vitro“ studijama je višestruko korisno i omogućava platformu za odabir materijala za kliničku upotrebu. Takođe, ispitivanje materijala je korisno i u ponovnom preispitivanju njihovih svojstava, ostavljajući prostor, ili usmerenje za eventualna poboljšanja i kreiranje novih materijala unapređenih odlika [37]. Savremeni stomatološki tretmani produžavaju vek trajanja zuba izazivajući potrebu za korišćenjem visoko-kvalitetnih, otpornih materijala za restauraciju zuba koji obezbeđuju dugotrajne i stabilne terapijske rezultate. Značajan napor uložen je u istraživanje i unapređenje ukupnih karakteristika stomatoloških kompozita, uključujući i njihova mehanička svojstva.

### 1.6.1 Mehanička svojstva stomatoloških materijala

Za primenu u sistemima izloženim mehaničkom opterećenju, materijali se biraju na osnovu podudarnosti njihovih mehaničkih svojstava sa svojstvima zahtevanim za određenu komponentu sistema u kojoj će materijal biti primenjen. Poznavanje vrste i intenziteta mehaničkog opterećenja, kome će materijal biti izložen u usnoj duplji, je od velikog značaja za procenu otpornosti materijala u datim uslovima. Žvačne sile u usnoj duplji se kod odraslog čoveka kreću između 150-200 N na sekutićima i očnjacima, 350 N na premolarima, do oko 800 N na molarima. Kod žena razvijene žvačne sile su za oko 90 N manje nego kod muškaraca, zavisno od dela opterećenog zubnog luka. Sile međusobnog delovanja zuba suprotnih vilica mogu da dosegnu intenzitet i do 3500 N u slučaju

postojanja određenih parafunkcionalnih viličnih kretnji i međuzubnih kontakata. Kod dece okluzalne sile se kreću između 235 do 494 N, i rastu za oko 22 N godišnje. U toku dizajniranja zubne preparacije i izbora materijala, važno je razmotriti lokaciju, okluzalne odnose, jačinu i tip okluzalnih kontakata [37]. Moderni stomatološki tretmani produžavaju vek trajanja zuba, uzrokujući sve češću potrebu za kvalitetnim dugoročno otpornim materijalima i stabilnim terapijskim rezultatima. Značajan istraživački napor je uložen u ispitivanje i poboljšanje ukupnih svojstava stomatoloških materijala. Mehaničke osobine stomatoloških materijala su esencijalne i mogu uticati na uspeh sprovedene terapije. Prema De Souza i saradnicima, najčešći uzrok propadanja stomatoloških kompozitnih materijala u funkciji vremena u oralnim uslovima je njihovo zapreminsko skupljanje usled polimerizacije, dok drugi najčešći razlog predstavljaju njihova relativno slaba mehanička svojstva [51]. Neki autori lošu mehaničku otpornost smatraju čak i glavnim uzrokom neuspeha dentalnih kompozita poslednjih godina [52, 53].

### Osnovni pojmovi mehaničkih svojstava materijala

Sila je fizička veličina kojom se definiše količinska mera međudejstva između materijalnih tela [37]. Sila je vektorska veličina i definisana je sa tri osobine: napadnom tačkom sile, intenzitetom, pravcem i smerom delovanja. Jedinica sile u Međunarodnom sistemu mernih jedinica (SI sistem - *Système International d'Unités*) je Njutn (N).

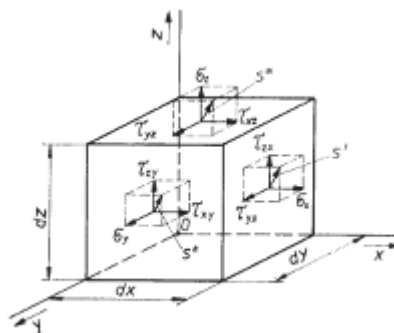
Kada sila deluje na fiksirano, nepokretno telo, telo se opire delovanju sile unutrašnjom reakcijom, koja je primenjenoj sili jednaka po intenzitetu, a suprotnog je smera. Ovakav unutrašnji otpor materijala na primenjenu silu je napon, izražava se kao sila po jedinici površine, i označava sa  $S$  ili  $\sigma$ . Jedinica za napon je jedinica za silu podeljena sa jedinicom za površinu,  $N/m^2$ , i u SI sistemu je označena kao Paskal (Pa). S obzirom da je veličina napona često mala, napon se češće izražava u megapaskalima (MPa). Iz definicije napona proizilazi da je napon direktno srazmeran intenzitetu sile, i obrnuto srazmeran dimenzijama površine. Ovo je naročito važno s aspekta stomatoloških zubnih restauracija, kod kojih okluzalne sile deluju na veoma malu površinu, koja ima dimenzije međuzubnog kontakta, po tipu kvržica-fisura, ili kvržica-marginalni brid [37]. Ovo je jedan od razloga što prevremeni međuzubni kontakti mogu biti toliko štetni za zube i restauracije, zbog čega se moraju uzeti u obzir prilikom procene mehaničke otpornosti određenih restaurativnih materijala i prilikom donošenja odluke o određenom dizajnu

zubne preparacije. Pojedinačno, prema vrsti delovanja, mehaničke sile mogu biti zatezne, pritisne, i smičuće [50]. Smičuće sile mogu da stvaraju čisto smičuće, ili i torzione napone u materijalu, zavisno od smera njihovog delovanja. Sila može biti primenjena iz bilo kog pravca, odnosno, ugla, a najčešće je više različitih sila udruženo u razvoju složenih napona unutar strukture, razloženih na normalne i tangencijalne napone. Naponsko stanje u bilo kojoj tački napregnutog tela određeno je tenzorom napona  $T_\sigma$ :

$$T_\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{bmatrix}$$

gde su  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  - komponente normalnih napona, a  $\tau_x, \tau_y, \tau_z$  - komponente tangencijalnih napona.

Komponente napona prikazane tenzorom napona predstavljaju naponsko stanje na elementarnoj zapremini materijala dimenzija  $d_x, d_y$  i  $d_z$ . Zbog stava o konjugovanosti tangencijalnih napona ( $\tau_{xy} = \tau_{yx}, \tau_{yz} = \tau_{zy}, \tau_{xz} = \tau_{zx}$ ), tenzor napona određen je sa šest komponenti napona: tri komponente normalnih i tri komponente tangencijalnih napona. Komponente  $S', S''$  i  $S'''$  prikazane na slici 1.6.1 predstavljaju rezultujući napon na posmatranoj elementarnoj površini [54].



Slika 1.6.1: Komponente napona [54]

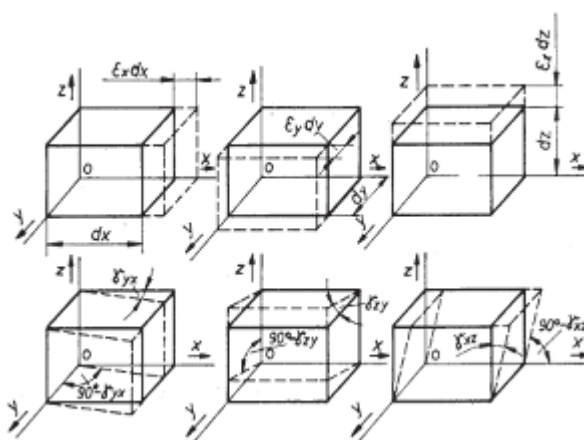
Svaka vrsta napona, izaziva u materijalu odgovarajuću deformaciju. Deformacija predstavlja merilo promene oblika i dimenzija posmatrane elementarne zapremine ili tela u celini [54]. Po svojoj prirodi deformacije mogu biti elastične, koje nestaju po prestanku dejstva opterećenja, i plastične ili trajne, koje ostaju i nakon završenog dejstva opterećenja. Deformacija je bezjedinična vrednost, i najčešće se izražava u procentima (%). Ako se posmatra promena oblika i dimenzija elementarne zapremine, prikazane u vidu paralelopipeda kao primera, može se uočiti da se pod opterećenjem menjaju

dužine pojedinih stranica, kao i uglovi među njima. Deformacije koje definišu promene dužina ivica paralelopipeda su linijske ili dužinske ( $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ ), dok je promena uglova među stranicama određena ugaonim ili tangencijalnim deformacijama ( $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ ).

Tenzor deformacije definiše deformaciono stanje u posmatranoj tački:

$$T_\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \frac{1}{2}\gamma_{xz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{yx} & \varepsilon_y & \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{zx} & \frac{1}{2}\gamma_{zy} & \varepsilon_z \end{bmatrix}$$

gde su  $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$  - dužinske deformacije, a  $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$  - tangencijalne deformacije.



**Slika 1.6.2:** Komponente deformacije [54]

Tenzor deformacije određuje deformaciono stanje tela i određen je sa šest komponenti. Umesto detaljnog određivanja deformacionog stanja uzorka određivanjem tenzora deformacija u što većem broju tačaka, u uslovima testiranja često se pribegava uprošćavanju ovako složene analize. Prilikom određivanja deformacija, deformacija se smatra homogenom u posmatranoj zapremini tela i meri se samo kumulativni rezultat deformacije svih deformisanih elemenata uzorka, kao npr. kod testa zatezanja gde se srednja vrednost apsolutne deformacije uzorka izračunava preko navedene formule:

$$\Delta L = l_0 - l,$$

gde je  $\Delta L$  - promena dužine,  $l_0$  - početna dužina uzorka,  $l$  - dužina uzorka nakon testa zatezanja.

Postojanje međusobne zavisnosti između napona i deformacije obezbeđuje mogućnost da se na osnovu poznate (izmerene) deformacije odrede naponi razvijeni u materijalu i obrnuto. Zavisnost između napona i deformacije definisana je s obzirom na

prirodu i veličinu deformacije. U području elastičnih deformacija, veza napona i deformacija je proporcionalna i definisana je Hookovim (Hukovim) zakonom, dok je u području plastičnih deformacija znatno složenija. Modul elastičnosti predstavlja odnos napona prema jediničnom izduženju u području proporcionalnosti napona i deformacije, u kome važi Hookov zakon:

$$\sigma = E\varepsilon,$$

gde je  $E$  - modul elastičnosti (Youngov (Jangov) modul elastičnosti, ili tzv. konstanta proporcionalnosti), a  $\varepsilon$  - linijska ili dužinska deformacija. Modul elastičnosti je jedna od osnovnih karakteristika materijala i predstavlja stepen njegove otpornosti na deformaciju. Modul elastičnosti zavisi od jačine veze među atomima i u tesnoj je vezi sa unutrašnjom građom materijala.

Smicajna deformacija proporcionalna je tangencijalnom (smicajnom) naponu:

$$\tau = G\gamma,$$

gde je  $G$  - smicajni modul, a  $\gamma$  - tangencijalna deformacija.

Poprečna deformacija uzorka u području linearne elastičnosti je proporcionalna njegovoj uzdužnoj deformaciji i ovo svojstvo materijala je izraženo Poasonovim koeficijentom ( $\nu$ ):

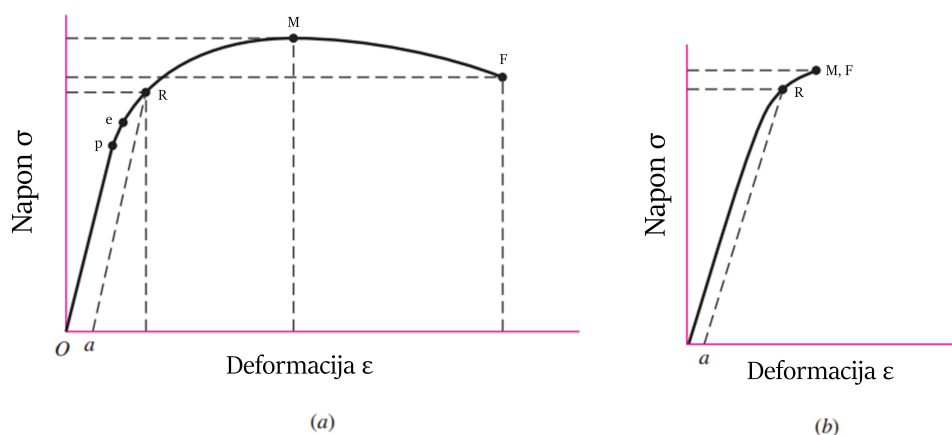
$$\nu = \frac{-\varepsilon_y}{\varepsilon_z}$$

gde je  $\varepsilon_y$  - negativna vrednost poprečne deformacije uzorka,  $\varepsilon_z$  - uzdužna deformacija uzorka.

Stepen deformacije uzorka zavisi od intenziteta i osobina primenjene sile i razvijenih napona, ali i od karakteristika svakog materijala pojedinačno. Kada se uzorak materijala, obično cilindričnog oblika, postavi u univerzalnu mašinu za testiranje, on se može izložiti delovanju odgovarajuće sile. Sila pravca normalnog na poprečni presek uzorka, svojim delovanjem izazvaće određeni napon u materijalu i posledičnu deformaciju. Odnos izračunatog napona, kao sile na početni poprečni presek uzorka, i dobijene izmerene deformacije, može se grafički prikazati kao dijagram napon-deformacija (engl. stress-strain curve). Ovako izračunat napon materijala naziva se inženjerski ili nominalni napon i predstavlja aproksimaciju stvarnog napona, koji se menja sa promenom

dimenzija početne površine poprečnog preseka uzorka tokom deformacije [37]. Inženjerski, za razliku od stvarnog napona, ne predstavlja realan napon koji se generisao u uzorku kao posledica dejstva sile na promenljivi poprečni presek uzorka tokom testa. Ipak, i ovakva aproksimacija, može da pruži određene informacije o testiranom materijalu i njegovom karakteru. Iz inženjerskog dijagrama napon-deformacija mogu se izvući informacije o granici proporcionalnosti, modulu elastičnosti, Poasonovom koeficijentu, svojstvima elastičnosti (elastičnosti ili krutosti) materijala, svojstvima plastičnosti (duktilnosti ili krtosti) materijala, čvrstoći, žilavosti materijala, maksimalnom naponu koji materijal može da izdrži pre pojave njegovog loma itd.

Na slici 1.6.3 prikazani su idealizovani dijagrami napon-deformacija kod (a) plastičnog i (b) krtog materijala, gde je  $p$  - granica proporcionalnosti,  $e$  - granica elastičnosti (odgovara naponu pri kome plastična deformacija iznosi 0,01 ili 0,05 %),  $R$  - napon tečenja (u prikazanom slučaju određen je konvencionalni napon tečenja, koji odgovara naponu pri kome plastična deformacija iznosi 0,2 %, koja je na dijagramu označena sa  $a$ ),  $M$  - zatezna čvrstoća materijala (najveći napon koji materijal može da izdrži),  $F$  - lom materijala.

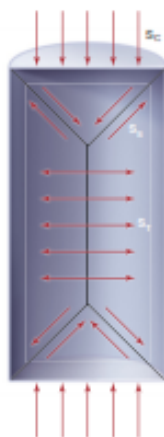


**Slika 1.6.3:** Prikaz dijagrama napon-deformacija kod (a) plastičnog i (b) krtog materijala

Oblik dijagrama napon-deformacija kao i intenzitet napona, i veličina deformacije, omogućavaju klasifikaciju materijala prema njihovim opštim odlikama. Iz prikazanih dijagrama mogu se uočiti svojstva krutosti, krtosti i čvrstoće materijala, kao međusobno nezavisnih svojstava. Svaki materijal može da poseduje različite kombinacije ovih osobina. Ovakav skup informacija koje se uočavaju iz krive napon-deformacija, pruža širu sliku o određenom materijalu, njegovim svojstvima, i mogućnostima upotrebe.

**Standardni testovi za određivanje mehaničkih svojstava stomatoloških materijala**

**Test kompresije** Kada se uzorak izloži pritiscima, njegova deformacija i lom mogu da nastanu kao rezultat dejstva kompleksnih napona koji se razvijaju u materijalu. Pritisne sile koje deluju na obe strane cilindričnog uzorka, razlažu se na smičuće sile (duž zamišljenih kupa s bazama koje odgovaraju bazama realnog testiranog cilindra) i zatezne sile u sredini uzorka (slika 1.6.4) [37]. Pritisna čvrstoća se izračunava preko definisane formule i predstavlja značajan parametar posebno u procenjivanju krtih materijala i njihovom međusobnom poređenju. Pritisna čvrstoća je, stoga, važno svojstvo u međusobnom poređenju stomatoloških materijala za trajne i privremene zubne ispune (amalgama, polimernih kompozita, cemenata itd).

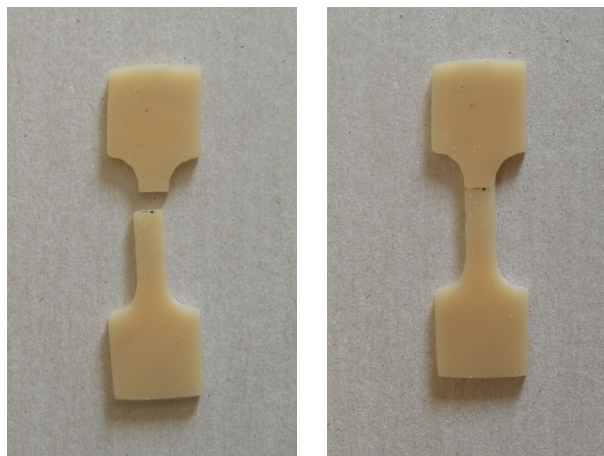


**Slika 1.6.4:** Test određivanja pritisne čvrstoće [37]

**Test zatezanja** Klasičan test zatezanja, podrazumeva zatezanje cilindričnog uzorka, dejstvom sila koje imaju aksijalni pravac na uzorak, a suprotni smer. Uzorci za ovakav standardni test zatezanja imaju cilindrično telo uzorka, i proširene nastavke koji omogućavaju fiksiranje uzorka u mašinu za testiranje. Ovakav klasičan test zatezanja je od velikog značaja za testiranje metala i duktilnih materijala. Međutim, pokušaj primene ovakvog testa u ispitivanju zatezne čvrstoće krtih materijala nailazi na mnogobrojne probleme, kao što su lom proširenog dela uzorka pri prijemu u mašini, lom vratnog dela uzorka (slika 1.6.5), i problemi u statističkom izvođenju zaključka o zateznoj čvrstoći krtog materijala [55, 56].

Test poprečnog sabijanja (inidirektni test zatezanja ili Brazilski test zatezanja; engl. diametral tensile strength test - *DTS*) je uveden kao metoda testiranja krtih stomato-



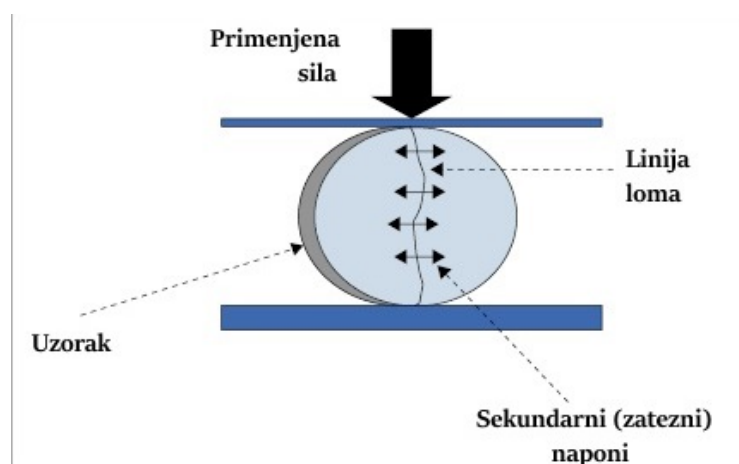


**Slika 1.6.5:** Krta lom uzorka stomatološkog kompozita tokom primenjenog klasičnog testa zatezanja

loških materijala kako bi se izbegli problemi koji se javljaju prilikom sprovođenja konvencionalnog testa zatezanja [37, 57]. Ovaj test omogućava zaobilaznje pomenutih poteškoća standardnog testa i izbegavanje mogućeg prevremenog loma uzorka pri zatezanju [58–60]. Pri indirektnom testu zatezanja cilindrični uzorak se opterećuje pritisnom silom, ali ne u pravcu aksijalne ose cilindra nego u pravcu poprečne ose [61]. Tada se u uzorku razvijaju zatezni naponi, upravnog pravca u odnosu na pravac sile, simulirajući zatezanje uzorka (slika 1.6.6). Zatezni napon u ovom uzorku direktno je proporcionalan primenjenoj pritisnoj sili, i izračunava se preko navedene formule [37]:

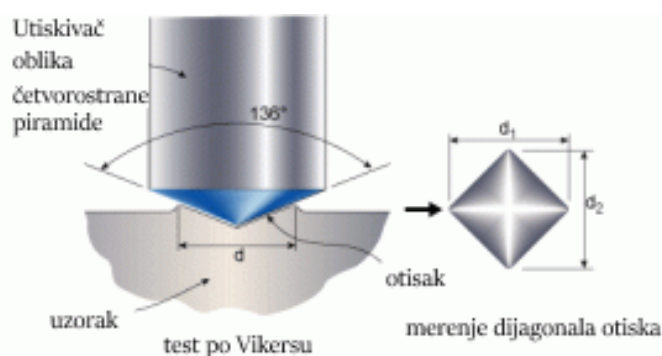
$$\sigma_x = 2P/\pi DT,$$

gde je  $P$  - sila,  $D$  - prečnik uzorka i  $T$  - debljina uzorka.



**Slika 1.6.6:** Test indirektnog određivanja zatezne čvrstoće [62]

**Test tvrdoće** Ispitivanje tvrdoće materijala obavlja se utiskivanjem utiskivača standardizovanog oblika u površinu materijala. Utiskivanje stvara otisak utiskivača u materijalu, određene dubine i površine. Vrednosti površine otiska utiskivača, mere se i porede sa unapred određenim tabelarnim vrednostima tvrdoće za svaki standardni test. Uz konstantnu vrednost primenjene sile na površinu materijala, površina otiska utiskivača značajno se razlikuje, zavisno od vrste testiranog materijala i njegove otpornosti na utiskivanje, odnosno njegove tvrdoće. Standardni testovi tvrdoće, nazvani po njihovim autorima, su: test tvrdoće po Vickersu (Vickersu) - slika 1.6.7, Brinellu (Brinelu), Knopu (Knupu), Rockwellu (Rokvelu) [37]. Tvrdoća nije realno svojstvo materijala, ona je kvantifikacija njegove otpornosti na utiskivanje, pod određenim definisanim uslovima. Međusobno poređenje rezultata tvrdoće najčešće je moguće samo u slučaju primene iste metode merenja pod istim uslovima (ista vrsta utiskivača, ista sila i vreme utiskivanja). Stoga je poređenje vrednosti tvrdoće među materijalima testiranim različitim testovima retko kada opravdano.



**Slika 1.6.7:** Test određivanja tvrdoće po Vickersu [63]

### Uticaj nanočestica u sastavu stomatoloških kompozita na njihova mehanička svojstva

Svojstva stomatoloških kompozita zavise od njihovog sastava i od poboljšanja njihovih pojedinačnih sastavnih komponenata: organskog polimernog matriksa, neorganskih čestica punioca, i od vezujućeg sredstva – silana. Značajan deo praktično realizovanih poboljšanja kompozita poslednjih decenija nastao je zahvaljujući vrsti, dimenzionom rasponu i površinskoj modifikaciji neorganskog punioca [31]. Mnoga svojstva kompozitnih materijala mogu biti korigovana dodavanjem neorganskih čestica materijalu, od kojih u velikoj meri zavisi korekcija krutosti, čvrstoće, tvrdoće materijala i njegove

otpornosti na lom i habanje. Evolucija neorganskog sastavnog dela kompozita, u savremenije stomatološke kompozite uvela je i čestice nanodimenzija [33]. Zbog svojih specifičnih mehaničkih svojstava, nanočestice se primenjuju u mnogim novim istraživačkim oblastima. Jedna od glavnih savremenih aplikacija nanočestica je njihova primena u nanočestično-ojačanim polimernim kompozitima [64]. Porast procentualnog udela neorganskih čestica u materijalu, i smanjivanje njihovih dimenzija, je pristup izbora u sintezi dentalnih kompozita za restauraciju bočnih zuba [52]. Što je veći udeo neorganske komponente u kompozitu, materijal je krući, čvršći i žilaviji [33]. Materijali za zubne ispune zuba bočnog segmenta zahtevaju adekvatnu čvrstoću i otpornost na habanje, da bi restauracija bila što duže funkcionalna pod dejstvom mastikatornih sila.

Savremeni dentalni kompoziti imaju adekvatna mehanička svojstva za korišćenje u svim segmentima zubnog luka. Ipak, kada se ovi materijali postavljaju u zone velikog mastikatornog opterećenja, posebno kod pacijenata sa parafunkcionalnim međuzubnim kontaktima i bruksizmom, njihova otpornost može biti na graničnom ili nedovoljnom nivou. U ovakvim uslovima primene, kompozitne restauracije se lome, ili prekomerno habaju. Habanje savremenih kompozita, nije tako značajan nedostatak, kao što je bio slučaj sa prethodnim klasama ovih materijala. Međutim, ukoliko se kompozitima restauriraju veliki zubni defekti, ili većina zuba u viličnom kvadrantu, ili se zamenjuju cele kvržice, habanje može biti njihovo problematično svojstvo, koje je i dalje za razmatranje [33].

Karabela M. i saradnici ispitivali su uticaj različitih dimenzija čestica neorganskog punioca na fizičko-mehanička svojstva stomatoloških polimernih kompozita [65]. Različite vrste silicijum-dioksidnih nanočestica, prečnika 40, 20, 16, 14, i 7 nm, su sintetisane i površinski modifikovane silanom, koji je održavan na konstantnoj masenoj zastupljenosti od 10 wt% u odnosu na masu čestica. Ovako modifikovane čestice mešane su u svetlosno-senzitivnu polimernu mešavinu - BisGMA/TEGDMA (u međusobnom masenom odnosu 50 wt%/50 wt%). Između ostalih svojstava, ispitivane su savojna čvrstoća i modul elastičnosti pri savijanju, praćenjem karakteristika materijala tokom testa savijanja. Rezultati ovog testa ukazali su da na razlike u savojnoj čvrstoći utiče kombinacija više faktora: a) dimenzije čestica punioca, b) procentualni udeo čestica u kompozitu, i c) izloženost materijala procesima starenja. Smanjivanje dimenzija neorganskih čestica, povećava relativni odnos površine prema zapremini čestica, i posledično povećava po-

vršinsku energiju u međufazi između čestica i polimera. Ovo zatim ojačava međuspoj dve komponente i smanjuje koncentraciju napona između njih pod dejstvom savojne sile, što finalno dovodi do povećanja savojne čvrstoće. Ipak, ukoliko je sa smanjenjem dimenzije čestica, smanjena i mogućnost adekvatnog kapaciteta punjenja polimernog matriksa, smanjuje se i otpornost materijala na savijanje. Starenje takođe ima svoje negativne efekte na čvrstoću materijala. Kao zaključak iz ove studije može se izvesti da jedino balans između ovih različitih faktora, može dovesti do poboljšanja mehaničkih svojstava stomatoloških kompozita.

Alsharif i saradnici su ispitivali uticaj aluminijum-dioksidnih nanočestica na mehanička svojstva svetlosno-polimerizujućih polimernih kompozita [52]. Dodavali su silanizovane čestice aluminijum-dioksida u masenom procentu od 40, 50 i 60 wt% u polimernu mešavinu BisGMA i TEGDMA (75 wt%/25 wt%). Ispitivali su tvrdoću dobijenih kompozita po Vickersu, i savojnu čvrstoću i modul elastičnosti pri savijanju. Vrednosti tvrdoće bile su proporcionalne procentualnoj zastupljenosti aluminijum-dioksida u materijalu, što je u skladu i sa mnogim prethodnim studijama, u kojima je zaključeno da porast masene ili zapreminske zastupljenosti neorganske komponente, dovodi do veće tvrdoće polimernih kompozita [66–68]. U ovoj studiji, pokazana je i direktna proporcionalnost između procentualnog udela čestica u materijalu i vrednosti njegovog modula elastičnosti. Ono što je bilo iznenađujuće tokom analize rezultata ovog ispitivanja, bila je inverzna zavisnost savojne čvrstoće od udela čestičnog punjenja u kompozitu. Što je bio veći procenat aluminijum-dioksida u materijalu, to je bila manja njegova savojna čvrstoća. Ovo svojstvo je i mnogim prethodno sprovedenim eksperimentima potvrđeno, mada je bilo i oprečnih rezultata po pitanju uticaja procentualnog udela neorganske komponente na vrednosti savojne čvrstoće [69–72]. Ono što proizilazi iz ove naizgled neobične pojave, je da na čvrstoću polimernih kompozita ne utiče samo udeo neorganske komponente u materijalu, nego je od izuzetnog značaja i ujednačena disperzija čestica u polimeru. Ujednačenost disperzije nije lak tehnološki zadatak, posebno ne u nanokompozitima, poznajući prirodni afinitet nanočestica ka aglomeraciji.

Mitra i saradnici su 2003. godine sintetisali nanočestice, kao primarne punioce stomatoloških kompozita, i nanoklastere, kao sekundarno kreirane punioce, koji čine jezgra, skupine primarnih nanometarskih čestica [73]. U klasičnu polimernu smešu od BisGMA, BisEDMA i TEGDMA dodali su ovakvu kombinaciju čestičnog punjenja. Testi-

rali su različite smeše sa raznovrsnim procentualnim odnosom primarnih i sekundarnih vrsta punilaca. Izabrali su optimalan sastav materijala, koji su nazvali Filtek Supreme, 3M ESPE, koji su podvrgli eksperimentalnom ispitivanju i poređenju sa drugim komercijalno dostupnim stomatološkim kompozitima. Između ostalih svojstva, novo-sintetisani materijal je pokazao približnu ili veću pritisnu, zateznu i savojnu čvrstoću, žilavost i otpornost na habanje u odnosu na hibridne i mikrohibridne klase kompozita. Pokazao je superiornija mehanička svojstva od testiranog mikropunjenog kompozita. Iako mikropunjeni materijali imaju dimezije čestica od oko 40 nm, ovo ne garantuje poboljšana mehanička svojstva ovih kompozita. Čestice u ovim materijalima nisu homogeno raspoređene, kreiraju agregate, vlaknaste, lančane sekundarne strukture niske gustine. Ove vlaknaste čestične strukture ograničavaju dodavanje većih količina neorganskog punioca u polimer, i posledično mikropunjeni kompoziti imaju lošija mehanička svojstva od hibridnih. Prepolimerizovani punioci dodati mikropunjenim kompozitima, ostvaruju slabu vezu sa organskim matriksom, i time oslabljuju otpornost materijala na opterećenja, te su, stoga, oni najčešće indikovani samo za restauraciju prednjih zuba, manje izloženih velikim naponima prilikom žvakanja. Za razliku od mikropunjenih kompozita, nanopunjeni materijali imaju fundamentalno drugačiju disperziju čestica, i kombinaciju primarnih i sekundarnih punilaca, koji im omogućavaju posebne odlike.

Curtis i saradnici, ispitivali su sedam različitih komercijalno dostupnih dentalnih kompozita, koji sadrže različitu vrstu i morfologiju neorganskih čestica [40]. Cilj je bio ispitati uticaj nanočestica i nanoklastera, na njihovu savojnu čvrstoću, nakon što su izloženi prethodnom cikličnom mehaničkom opterećenju, i čuvani u suvim, ili vlažnim uslovima. Rezultati eksperimenta su istakli oslabljenu savojnu otpornost testiranih materijala nakon mehaničkog predopterećenja. Jedino su kompoziti koji su sadržali nanoklastere, pokazali jedinstven odgovor na sprovedeno opterećenje. Savojna čvrstoća ovih materijala zadržala se na istom nivou kao pre opterećenja ili se, čak, i povećala. Nanoklasteri su pokazali poseban ojačavajući mehanizam nanopunjenih kompozita, u poređenju sa česticama iz mikrohibridnih, mikropunjenih, i nanohibridnih materijala. Nanopunjeni kompoziti, Filtek Supreme Body i Translucent, imali su značajno poboljšanu čvrstoću i pouzdanost mehaničkih svojstva, nezavisno od uslova testiranja i čuvanja materijala. Infiltracija silana u međuprostore između čestica koje čine klastere, može da modifikuje opterećenjem izazvani napon, povećavajući toleranciju materijala

na oštećenje, i obezbeđujući potencijal za njihovu unapređenu otpornost u kliničim uslovima.

### **Uticaj metode polimerizacije na mehanička svojstva stomatoloških polimernih kompozita**

Mehanička svojstva stomatoloških polimernih kompozita zavise od njihovog sastava, ali i od raznih faktora koji utiču na kvalitet kreiranog polimera tokom polimerizacionog ciklusa. Za jedan od najistaknutijih nedostataka polimernih kompozita smatra se zapreminsko skupljanje i napon koji u njima nastaje u toku sprovedenog polimerizacionog procesa. Ovo skupljanje izaziva ivičnu diskrepancu između ispuna i zubnog tkiva, marginalnu prebojenost, mikropukotinu i mikrocurenje, odvajanje i cepanje hibridnog, adhezivnog sloja, podlogu za sekundarni karijes, postoperativnu osetljivost i bol, pomeranje kvržica i zatezanje zubnih tkiva ispreparisanog i restauriranog zuba [74]. U cilju ublažavanja zapreminskog skupljanja materijala tokom polimerizacije, predložene su razne mere, od novih kliničkih protokola polimerizacije, do izmenjenog sastava polimene matrice kod nekih savremenih materijala. Ipak, najveći procenat savremenih kompozita na tržištu je baziran na dimetakrilatima, a redukcija njihovog zapreminskog skupljanja postiže se kroz razne predložene metode aktivacije polimerizacije.

Da bi se obezbedilo smanjivanje zapreminskog skupljanja i napona prilikom polimerizacije kompozita i omogućilo bolje marginalno zaptivanje ispuna i zuba, predloženi su polimerizacioni protokoli sa smanjenim vrednostima svetlosne energije na početku polimerizacionog ciklusa [36]. Ovakvi protokoli su, uglavnom, za razliku od konvencionalnih protokola, dvofazni, i mogu se podeliti na tzv. „soft-start“ ili „ramp“ protokol i „pulse delay“ protokol. „Soft-start“ je režim u okviru koga slabija svetlosna energija po jedinici površine linearno raste u okviru ograničenog svetlosno-aktivirajućeg ciklusa. „Pulse delay“ je metod u okviru koga nakon započete polimerizacije smanjenom svetlosnom energijom po jedinici površine, nastaje prekid svetlosne emisije, nakon čega se nastavlja polimerizacija materijala svetlom veće iradijance ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ). „Soft-start“ metod polimerizacije prvi put je opisan 1994. godine, i do danas je tema interesovanja mnogih studija [31]. Ideja ovakvog režima polimerizacije je da uspori početnu polimerizaciju, i odgodi „gel tačku“, momenat u kome materijal prelazi iz viskozne u rigidnu formu. Ovim postupkom omogućava se relaksacija materijala pre njegovog stvrdnjavanja.

nja, u pre-gel fazi, u toku koje se monomerni lanci i dalje mogu relaksirati i razliti, i uticati na bolju marginalnu adaptaciju ispuna [75]. Teoretski, ovakav režim polimerizacije omogućava smanjenje napona u materijalu, bez kompromitovanja drugih svojstava kreiranog polimera [76]. Neki autori ističu da konačni stepen konverzije monomera u polimer, meren indirektno, procentom preostalih duplih ugljeničnih veza u materijalu, ima tendenciju da bude niži kada se koriste dvofazne metode polimerizacije [77]. Međutim, mnogi autori su pokazali da „soft-start“ režimi polimerizacije imaju potencijal da smanje napon razvijen usled dimenzionih promena, zadržavajući pritom stepen konverzije i/ili mehanička svojstva [78–80].

Dalje, autori drugih studija smatraju da ovakvim fotoaktivirajućim protokolom može da se postigne isti stepen konverzije monomera, ali različit stepen razgranatosti polimerne mreže (engl. cross-link density) [81]. Primenom „soft-start“ metoda aktivira se manje fotoinicijatora i kreira manje fotoaktivnih centara, čiji broj opredeljuje stepen razgranatosti polimera. Polimeri aktivirani svetlom kontinuirane iradijance, konvencionalnom metodom polimerizacije, obično su razgranatiji od polimera aktiviranih „soft-start“ metodama koje kreiraju linearnije polimerne lance. Stepem razgranatosti polimera najviše utiče na njegova svojstva kada je izložen protokolima čuvanja u rastvaračima, pod dejstvom kojih se linearni polimerni lanci lakše rastvaraju i dekomponuju od matriksa, nego razgranati [82]. Ne postoji i dalje definitivni odgovor da li je „soft-start“ metod polimerizacije koristan ili ne, imajući u vidu njegov uticaj na stepen konverzije, polimernu strukturu i svojstva stomatoloških kompozita [48]. Mnoge studije su sprovedene u cilju testiranja uticaja metoda polimerizacije na mehanička svojstva stomatoloških kompozita.

Cramer i saradnici smatraju da kombinacija organskih smola BisGMA/TEGDMA ima ograničenu sposobnost da redukuje napon koji nastaje usled zapreminskog skupljanja, bez posledičnog smanjivanja stepena konverzije monomera i oslabljivanja polimernih svojstava [31]. Autori ističu da postoji potreba za daljim ispitivanjem uslova polimerizacije i njihovih posledičnih efekata na stepen konverzije, kontrakcioni napon, i mehanička svojstva polimernih kompozita.

Ilie i saradnici su u toku ispitivanja dubine polimerizacije nanopunjenog kompozita, aktiviranog sa šestnaest različitih polimerizacionih metoda, zaključili da je „soft-start“ režim polimerizacije i dalje opravdan, čak i sa savremenim jakim polimerizacionim lam-

pama sa LED (engl. light-emitting diode) svetlosnim izvorom. Dokazali su da „soft-start“ metod rezultuje smanjenim zapreminskim skupljanjem, dok istovremeno održava stepen konverzije i mehanička svojstva konstantnim [83].

Pored nesumnjivog i logičnog uticaja hemijskog sastava organskog matriksa na efikasnost polimerizacije, više studija je pokazalo da neorganske čestice u stomatološkim kompozitima imaju, takođe, veliki uticaj na njen kvalitet [48]. Iako se smatra da se procentualnim povećanjem neorganskog dela u kompozitu smanjuje udeo organskog matriksa, odgovornog za nedostatke kompozitnih materijala, izvestan broj autora smatra da prisustvo neorganskih čestica u polimernoj bazi smanjuje maksimalan stepen konverzije monomera [84–86]. Dobijeni su rezultati da čak i pri konstantnom zapreminskom udelu punioca (56,7%) u određenoj polimernoj mešavini, razlike u dimenzijama i geometriji punioca rezultuju značajnim razlikama u stepenu konverzije (48-61%) [87]. Povrh toga, razlike u stepenu konverzije mogu nastati pod uticajem razlika u lokalnoj pokretljivosti monomera, koje mogu nastati kao rezultat varijacija kontaktne površine punilac-polimer, što može dovesti do promena u viskoznosti smole koja ih okružuje, i posledične rane vitifikacije i sprečavanja razlivanja i tečenja monomera u pre-gel fazi [88]. Tako da povećan udeo punioca u kompozitu ne utiče nužno na smanjenje kontrakcionog napona u kompozitu. Ovo je u skladu sa studijom koja je ispitivala koncentraciju „zarobljenih“ slobodnih radikala u polimeru, kojih je tri puta više u smolama punjenim neorganskim puniocima, nego u čistim polimerima [89].

S druge strane Atai i saradnici smatraju da ne postoji linearna korelacija između stepena konverzije monomera i zapreminske zastupljenosti čestica punioca u kompozitu. Naglašavaju, međutim, da samo relativno velika površina prema zapremini, koja je specifična za nanočestice, može uticati na kinetiku formiranja polimerne mreže [90]. Grupa autora u sličnom sastavu je objavila i da Filtek Supreme, nanopunjeni stomatološki kompozit, ima manji stepen konverzije od hibridnog testiranog kompozita [91].

Takahashi i saradnici su ispitivali uticaj nanočestica u stomatološkim nanokompozitima na marginalnu adaptaciju kompozitnog ispuna. Iako su nanočestice označene kao faktori uticaja na ivični integritet ispuna, samo su dva od šest testiranih nanokompozita pokazali povoljan uticaj na ispitivano svojstvo [92]. Ovom studijom je pokazano da „soft-start“ polimerizacija i dalje ostaje aktuelna u cilju korekcije zapreminskog skupljanja ispuna. Preostaje pitanje: „Kako „soft-start“ polimerizacija utiče na ostala svojstva



savremenih stomatoloških nanokompozita?“.

Po mišljenju mnogih autora, postoji dobra linearna korelacija između tvrdoće stomatološkog kompozita, izmerene po Vickersu ili Knoopu, i stepena konverzije monomera u polimer [84, 93, 94]. Ipak, retki autori se ne slažu sa ovim generalnim pravilom, jer smatraju da i drugi faktori, kao što je gustina razgranatosti polimera, takođe, utiču na tvrdoću materijala [95]. U svakom slučaju, tvrdoća ne može da pruži nikakvu kvantitativnu informaciju o aktuelnim promenama u reaktivnim grupama monomera, ali može da bude dobar indikator kvaliteta polimerne mreže [48].

Aquiar i saradnici su ispitivali tvrdoću i zateznu čvrstoću (indirektno, poprečnim sabijanjem valjka) hibridnog polimernog kompozita (Filtek Z250). Uzorke materijala su tretirali sa četiri različita polimerizaciona protokola koristeći: konvencionalni, „soft-start“, protokol jakog intenziteta i pulsno-odloženi protokol. Uzorci polimerizovani „soft-start“ i konvencionalnom polimerizacijom su pokazali slične vrednosti tvrdoće i zatezne čvrstoće, osim vrednosti tvrdoće na dnu uzorka, nakon tretiranja alkoholom, gde se slabijim pokazao uzorak tretiran dvostepenom metodom polimerizacije. Autori smatraju da su konvencionalna i „soft-start“ polimerizacija kreirale poredive i slične polimerne strukture, koje su uticale na ekvivalentno ponašanje testiranog materijala u okviru ispitivanih svojstava [59].

Feitosa i saradnici ispitivali su uticaj četiri različita polimerizaciona protokola na tvrdoću i zateznu čvrstoću nanopunjenog kompozita (Filtek Supreme) [82]. Dvofazni polimerizacioni protokoli („soft-start“ i pulse delay) indukovali su statistički više vrednosti testiranih svojstava nakon 24 h i nakon šest meseci čuvanja uzoraka u destilovanoj vodi, nego jednofazni režimi (konvencionalni i režim velike iradijance). Međutim, materijali polimerizovani dvofaznim tehnikama imali su značajnije oslabljene vrednosti tvrdoće nakon 24 h čuvanja u stopostotnom etil-alkoholu. Ovaj rezultat indirektno je ukazao na lošiji kvalitet razgranatosti polimerne mreže nakon dvofaznih polimerizacionih metoda. Ipak, zaključak autora je da bi svetlosno aktiviranje polimerizacije jakim iradijansama trebalo da se koristi za polimerizaciju cementnog sloja kod indirektno izrađenih zubnih ispuna (faseta, onleja), gde bi ukupna marginalna diskrepanca između cementnog sloja i zuba kao posledica zapreminkog skupljanja kompozita bila mala. Stav autora je da je „soft-start“ režim polimerizacije adekvatniji za polimerizaciju ispuna bočnih zuba, I i II klase, sa izraženim C-faktorom, zbog uticaja ovog režima na redukciju zapremiskog

skupljanja, uz zadržavanje visokih vrednosti zatezne čvrstoće.

Razmatrajući sve navedeno, nameće se zaključak da je potrebno odrediti koji polimerizacioni protokol odgovara kom stomatološkom kompozitu. Postoji potreba za kreiranjem preciznih smernica za klinički rad sa pojedinim vrstama savremenih kompozitnih materijala [48]. Takođe, potrebno je prodiskutovati i definisati optimalne uslove koje treba da zadovolji određeni kompozitni restaurativni materijal, poznavajući uslove kojima je izložen u usnoj duplji.

### 1.6.2 Površinska svojstva stomatoloških materijala

Svojstva površine materijala određena su fizičkim i hemijskim zakonima, i mogu se podeliti na strukturna, energetska i elektronska. Tvrdoća, otpornost na habanje, trenje, hrapavost površine, samo su neka od važnih strukturnih svojstava površine stomatoloških materijala. Očuvanje integriteta površine stomatoloških polimernih kompozita utiče na dužinu i kvalitet njihovih kliničkih performansi, i zavisi od njihovog sastava i mikrostrukture, otpornosti na mehanička opterećenja i degradaciju pod dejstvom različitih faktora u usnoj duplji [76].

Tvrdoća materijala je mehaničko svojstvo površine i ukazuje na sposobnost materijala da se odupre lokalizovanoj plastičnoj deformaciji nastaloj nakon utiskivanja drugog tela u njegovu površinu. Potencijalno, otpornost materijala na habanje u uslovima korišćenja, može se pretpostaviti preko izmerene tvrdoće [67, 82]. Takođe, tvrdoća može da predstavlja dobar indikator stepena konverzije monomera u polimer, gustine i kompleksnosti kreirane polimerne mreže, i dubine polimerizacije polimernog kompozita [48, 59]. Dodatno, tvrdoća materijala utiče i na hrapavost površine nakon poliranja, i definiše otpornost površine materijala na delovanje različitih stomatoloških alata prilikom završne obrade zubne restauracije.

#### Osnovni pojmovi hrapavosti površine materijala

Realna površina objekta (inženjerske površine, radnog komada) je definisana ISO standardima kao set karakteristika koje fizički postoje i dele objekat od sredine koja ga okružuje i sistema u kome vrši svoju funkciju (ISO 14660-1). Geometrijska forma površine objekta tzv. tekstura površine može se podeliti na hrapavost, valovitost i odstupanje oblika [96]. Hrapavost površine predstavlja mikrogeometrijsku nepravilnost

površine, koja zavisi od karakteristika materijala, od alata i metoda kojima se materijal tretira i polira, i od interakcije površine materijala sa okolinom. Oblik i dimenzije površinskih nepravilnosti imaju veliki uticaj na kvalitet i svojstva površine. Kvantifikacija i određivanje finih površinskih nepravilnosti materijala, odnosno određivanje hrapavosti površine, neophodan je faktor u procenjivanju performansi materijala. Kvantifikovanje površinskih nepravilnosti podrazumeva njihovo razvrstavanje po visini, dubini i učestalosti pojavljivanja. Nakon toga, ove sortirane nepravilnosti površine se analiziraju unapred određenim metodama i računaju preko matematički određenih formula. Zavisno od vrste dobijenih rezultata, površina se procenjuje kao pogodna ili nepogodna za određenu funkciju. Definisani su mnogi parametri hrapavosti, zavisno od metode merenja i načina procene površinske strukture [97].

Početna hrapavost površine utiče na dalje ponašanje materijala, i važno je svojstvo posebno onih komponenti koje su izložene kontaktu sa drugim komponentama sistema i cikličnom opterećenju, kao što je slučaj sa zubima u usnoj duplji. Obradene površine, kao što su polirani stomatološki ispuni, uvek imaju nepravilnosti i odstupanja oblika koje nastaju kao posledica skidanja strugotine u toku procesa finiranja i poliranja materijala. Što je manja hrapavost stomatološkog materijala on bi trebao biti otporniji na uslove kojima je izložen u usnoj duplji.

### **Metode ispitivanja hrapavosti površine materijala**

Metode merenja hrapavosti površine uključuju linearne i prostorne (oblasne, rejon-ske, zonske) merne metode. Linearnu mernu metodu određivanja hrapavosti površine koriste klasični mehanički profilometri. Ova metoda je standardna metoda merenja hrapavosti, vrlo eksploatisana dugi niz godina. Definisana i je ISO 4287 standardom i drugim standardima o parametrima hrapavosti. Ova metoda je relativno jednostavna, jasno definisana, često korišćena, poredivih rezultata sa rezultatima mnogih prethodno sprovedenih merenja. Prednost ove metode je što omogućava kontinuirano, dugačko merenje duž bilo koje zamišljene linije uzorka. Značajan nedostatak ove metode je što sprovodi samo dvodimenzionalno merenje hrapavosti, duž proizvoljno odabrane linije, ili više linija, paralelih ili na bilo koji način ukrštenih, ali ne sagledava celu površinu u trodimenzionalnom smislu [97]. Senzitivna je na odabrani pravac kretanja merne sonde, i prikazuje hrapavost površine kao dvodimenzionalni crtež profila. Prosečni po-

luprečnik dijamantskog vrha profilometarske igle za zapisivanje je približno između 2 i 10  $\mu\text{m}$ , što je ujedno i dimenziono ograničenje profilometra, koji, iz tog razloga, ne može da detektuje finije površinske nepravilnosti.

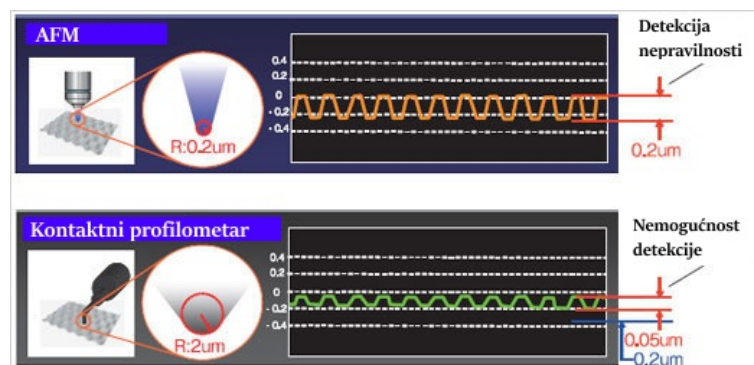
Druga moguća metoda merenja hrapavosti površine je prostorno merenje preko proizvoljno određenog dela površine, reprezentativnog za određeni uzorak. Ovakva metoda merenja je kompleksnija, trodimenzionalna i može da predstavi prirodne karakteristike površine na realniji i sveobuhvatniji način. Trodimenzionalna ili prostorna hrapavost definisana je ISO 25178 standardom. Realna geometrija površine je vrlo kompleksna, i mali broj parametara hrapavosti je ne može u potpunosti opisati. Što se veći broj parametara odredi, to je hrapavost površine preciznije definisana [97].

Kada se govori o metodama ispitivanja hrapavosti treba napomenuti da postoje kontaktne i bezkontaktne metode. Mašine za određivanje hrapavosti površine kontaktnom metodom koriste dijamantske ili silicijum nitridne igle za ispitivanje, koje su u direktnom mehaničkom kontaktu sa ispitivanom površinom. Ove metode su pouzdane i najčešće korišćene, ali treba imati u vidu da one mogu oštetiti mekše uzorke i dati nerealne rezultate merenja.

Bezkontaktne metode određivanja hrapavosti površine najčešće koriste svetlo ili neku drugu fizičku pojavu, na osnovu koje mere određeni fizički odgovor površine. U slučaju optičkih profilometara, meri se i očitava reflektovana svetlost sa ispitivane površine, bez ikakvog dodirivanja uzorka. Sistemi koji koriste ovu metodu mogu da mere i meke i viskozne materijale, mogu da određuju hrapavost kroz staklo ili drugi providni materijal, ali isto tako zavise i od drugih optičkih pojava i smetnji koje mogu da izazovu šum i potencijalne greške pri merenju, koje treba adekvatno prepoznati i filtrirati.

Mikroskop na bazi atomskih sila, tzv. atomski mikroskop - AFM (engl. Atomic Force Microscope) pripada grupi mikroskopa sa skenirajućom sondom (engl. Scanning Probe Microscopes). Njihov rad se zasniva na merenju međumolekularnih sila koje deluju između molekula mernog senzora i molekula ispitivane površine uzorka. Ovom mikroskopskom tehnikom omogućeno je proučavanje strukture površine u atomskoj rezoluciji (vertikalna rezolucija i do 0,1 nm). Snimanje AFM-om je nerazarajuća i neškodljiva metoda po očuvanje integriteta uzorka, i ne zahteva nikakvu prethodnu pripremu uzorka. U istraživanjima u oblasti stomatologije, AFM se može koristiti u svrhu ispitivanja bioloških zubnih tkiva - zdravih, oštećenih ili patološki izmenjenih, restaurativnih bioma-

terijala, efekata različitih fizičkih i hemijskih uticaja na tkiva i materijale, površine zubnih implantata itd. Pregledom literature nalaze se studije u okviru kojih su ispitivane osobine površine stomatoloških kompozitnih materijala sa ciljem određivanja uticaja različitih faktora na njihovu topografiju i hrapavost [98–102]. Za razliku od skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM-a), AFM obezbeđuje osim kvalitativne, mogućnost i kvantitativne analize parametara hrapavosti uzorka [103]. Omogućava kontaktni i bezkontaktni način merenja hrapavosti površine uzorka. Koristi dijamantske, ili silicijum nitridne igle za ispitivanje, koje imaju prosečan poluprečnik od oko  $0,01 \mu\text{m}$  [104]. Ova dimenzija vrha merne igle govori o dimenzionoj superiornosti AFM-a prilikom merenja finih, uskih nepravilnosti površine, i njegove veće skalne osetljivosti u odnosu na profilometre (slika 1.6.8).



**Slika 1.6.8:** Razlike u dimenzijama merne sonde AFM-a i profilometra [105]

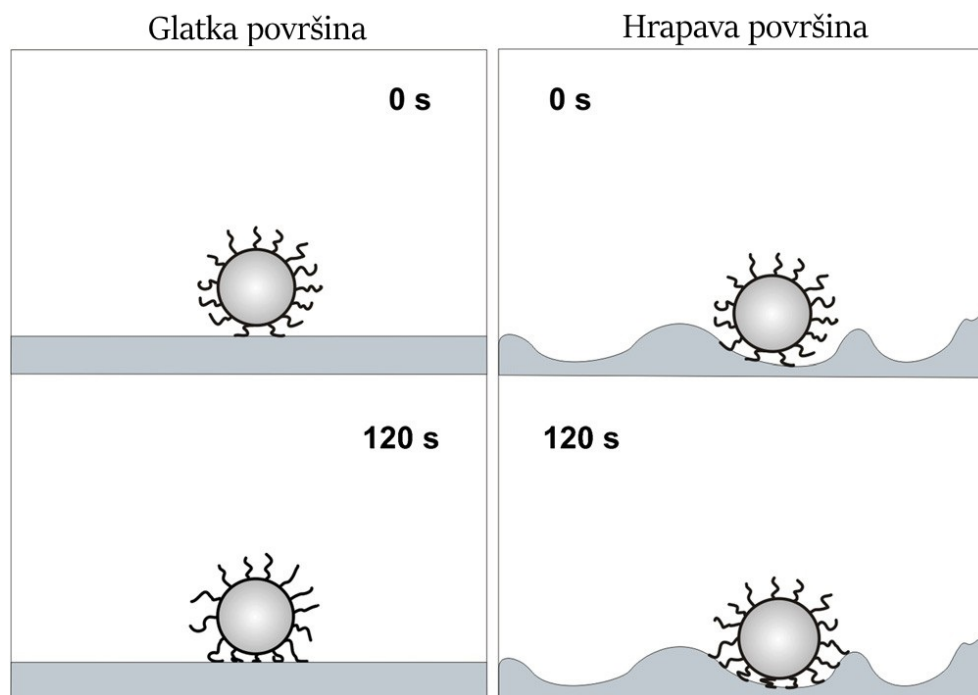
Kakaboura i saradnici su poredili osetljivost i preciznost merenja hrapavosti površine dentalnih kompozita, profilometrom i AFM-om [104]. Površinsku teksturu ovih materijala određivali su i kvalitativno, koristeći AFM i SEM. AFM je pokazao veću osetljivost prilikom merenja hrapavosti od profilometra. Ovaj mikroskop ima sposobnost razlikovanja sitnih i finih nanometarskih detalja, koje profilometar ne razlikuje kao pojedinačne nepravilnosti, nego ih zbog robusnih dimenzija vrha igle predstavlja sliveno, kao ravnu ili blago valovitu liniju. AFM je za razliku od profilometra omogućio tro-dimenzionalno prostorno merenje površine, sa prednostima nad podacima dobijenim dvodimenzionalnim merenjem hrapavosti profilometrom. Izmerene vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila ( $S_a$ ) dobijene AFM-om, bile su u direktnoj korelaciji sa izmerenim sjajem površine stomatoloških kompozita, dok rezultati vrednosti istog parametra ( $R_a$ ), dobijeni profilometrom, nisu pokazali ovu korelaciju. Takođe, poređenje kvantitativnih sa kvalitativnim podacima o testiranim površinama, pokazalo je da

postoji pouzdanija veza između parametara hrapavosti dobijenih AFM-om, nego profilometrom, sa kvalitativnom procenom kvaliteta materijala dobijenom SEM-om. U ovoj studiji, AFM se pokazao kao precizniji metod za ispitivanje hrapavosti površine stomatoloških polimernih kompozita.

### **Hrapavost površine stomatoloških materijala**

Glatka površina je poželjna karakteristika svakog materijala za zubne ispune. Značajna je sa aspekta obezbeđivanja kvalitetnih estetskih i optičkih svojstava zubne restauracije. Glatka površina smanjuje mogućnost za zubnu prebojenost i retenciju fleka, izazvanih konzumiranjem obojene hrane i pića. Mikrohrapavost materijala je u direktnoj vezi sa sjajem zubne restauracije nakon sprovedene završne obrade [104]. Vrednosti hrapavosti površine utiču i na stepen izloženosti i površinu kontakta zubnog ispuna sa pljuvačkom. Takođe, niska hrapavost materijala sprečava retenciju oralnog biofilma, kao glavnog etiološkog faktora nastanka karijesa, gingivitisa i parodontopatije. Povrh toga, glatka površina smanjuje trenje između zuba antagonista i agonista, i posledično smanjuje habanje materijala tokom međuzubnih kontakata. Kvalitet površine utiče, takođe, i na otpornost materijala na lom, posebno krtih materijala, kao što su npr. stomatološki polimerni kompoziti. Takođe, uklanjanje mehanički kompromitovanog, smolom-bogatog površinskog sloja dentalnih kompozita, nakon polimerizacije, je važan preduslov kvaliteta zubne restauracije u funkciji. Konačno, stepen ispoliranosti površine stomatološkog materijala, utiče na vek i dugotrajnost ispuna u uslovima eksploatacije u usnoj duplji [104].

Još uvek ne postoji tačno određen limit hrapavosti stomatološkog materijala ispod koga se bakterije ne bi adherirale na njegovoj površini [106]. Granica hrapavosti stomatološkog ispuna od oko 0,2  $\mu\text{m}$  je najčešće spominjana u literaturi [107, 108]. Smatra se da bi hrapavost ispod ove granice mogla sprečiti prijanjanje dentalnog biofilma na površinu zubne restauracije [109]. Možda je najpribližnije reći da granica prihvatljive hrapavosti zavisi od vrste bakterije koja teži da se adherira na površinu, i stvori biofilm (slika 1.6.9).



**Slika 1.6.9:** Uticaj hrapavosti površine stomatoloških kompozita na retenciju biofilma [106]

### Uticaj nanočestica u sastavu stomatoloških kompozita na njihova površinska svojstva

Kvalitet poliranja kompozita zavisi od vrste, dimenzija i zapreminske zastupljenosti neorganskih čestica u materijalu. Što su čestice punioca manje, to bi trebalo da obezbeđuju bolji kvalitet poliranja i nižu hrapavost površine [73]. Kvalitet poliranja zavisi i od tvrdoće materijala i njegove posledične otpornosti na habanje i površinsko urezivanje.

Kaizer i saradnici su autori opsežnog preglednog članka koji je, na osnovu mnogobrojnih objavljenih studija, pokušao da iznese zaključak o pitanju da li nanopunjeni ili submikronski kompoziti imaju poboljšanu glatkoću i sjaj površine [110]. U okvirima ograničenja svoje studije, zaključili su da trenutno ne postoji „in vitro“ dokaz da nanopunjeni ili submikronski kompoziti imaju unapređenu glatkoću, ili sjaj površine, u odnosu na tradicionalne mikrohibridne kompozite. Površinska svojstva ovih materijala su međusobno poređena u mnogim studijama, nakon što su materijali polirani različitim sistemima za poliranje, ili bili izloženi različitim uslovima površinskog tretiranja. Ne postoji dokaz koji podržava izbor savremenih kompozita nad tradicionalnim, ni na osnovu bolje glatkoće i sjaja, ni na osnovu održavanja površinskih svojstava nakon raznih površinskih izazova i tretmana.

## Uticaj metode polimerizacije na površinska svojstva stomatoloških polimernih kompozita

Retke su studije koje su, pored tvrdoće, ispitivale uticaj različitih tehnika polimerizacije na ostala svojstva površine, njenu topografiju, hrapavost i stepen habanja.

Dos Santos i saradnici ispitivali su uticaj polimerizacionih lampi različitih iradijansi na topografiju nanopunjenog kompozita, skenirajućim elektronskim mikroskopom. Nisu pronašli značajne morfološke razlike u površinskoj strukturi testiranog kompozita. Ovakav rezultat objasnili su maksimalnom svetlosnom energijom po jedinici površine gornje ispitivane strane uzorka, čiji stepen polimerizacije ne podleže promenama kao dublji delovi uzorka na koje može da utiče odbijanje, rasipanje i apsorpcija svetlosne energije [111]. Sličan rezultat objavili su i De Oliviera i saradnici, koji ispitujući uticaj LED i QTH (engl. quartz tungsten halogen) izvora svetlosne energije na morfologiju površine stomatološkog nanopunjenog kompozita, nisu pronašli razlike u dobijenim svojstvima površina testiranih skenirajućim elektronskim mikroskopom [112].



---

---

## GLAVA 2

---

# CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA

### 2.1 Ciljevi

Nakon analiziranja literature, a za potrebe ispitivanja mehaničkih i površinskih svojstava savremenih stomatoloških nanokompozita, postavljeni su sledeći ciljevi istraživanja:

1. Ispitati uticaj dimenzija čestica neorganskog punioca na mehanička svojstva stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola.
2. Ispitati uticaj režima polimerizacije na mehanička svojstva stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola.
3. Ispitati uticaj dimenzija čestica neorganskog punioca na površinska svojstva stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola.
4. Ispitati uticaj režima polimerizacije na površinska svojstva stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola.

### 2.2 Hipoteze

Nakon definisanih ciljeva istraživanja, postavljene su sledeće hipoteze:

1. Čestice neorganskog punioca redukovanih dimenzija, u sastavu stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola, značajno utiču na poboljšanje mehaničkih svojstava ovih materijala.
2. „Soft-start“ režim svetlosne polimerizacije značajno utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola, u odnosu na konvencionalni režim svetlosne polimerizacije.
3. Čestice neorganskog punioca redukovanih dimenzija, u sastavu stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola, značajno utiču na poboljšanje površinskih svojstava ovih materijala.
4. „Soft-start“ režim svetlosne polimerizacije značajno utiče na poboljšanje površinskih svojstava stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola, u odnosu na konvencionalni režim svetlosne polimerizacije.

---

---

## GLAVA 3

---

### MATERIJAL I METODE

#### 3.1 Materijal

U cilju ispitivanja navedenih svojstava savremenih stomatoloških nanokompozita, izabrana su četiri stomatološka nanostrukturisana kompozitna materijala na bazi smola i jedan univerzalni mikrohibridni polimerni kompozit, kao referentni materijal. Testirano je po dva reprezentativna materijala iz dve podgrupe nanokompozita: nanopunjenih i nanohibridnih kompozita.

Testirani su sledeći materijali:

Nanopunjeni kompozitni materijali na bazi smola:

1. Filtek Ultimate Body, 3M ESPE (FUB)
2. Filtek Ultimate Translucent, 3M ESPE (FUT)

Nanohibridni kompozitni materijali na bazi smola:

1. Filtek Z550, 3M ESPE (FZ550)
2. Tetric EvoCeram, Ivoclar Vivadent (TEC)

Univerzalni, mikrohibridni kompozitni materijal na bazi smola:

1. Filtek Z250, 3M ESPE (FZ250)

Detaljni opis sastava ispitivanih materijala prikazan je u tabeli 3.1.1.

Materijal	Proizvođač	Klasifikaciona grupa	Lot broj	Boja	Matriks	Punioci	Procenat
<b>Filtek Z550 (FZ550)</b>	3M ESPE	Nanohibridni	N340139	A2	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, TEGMA, PEGDMA	-površinski modifikovane cirkonija/silika čestice (~ 3000 nm ili manje), neaglomerisane. -površinski modifikovane čestice ~ 20 nm	82 težinski% 68 zapreminski%
<b>Tetric EvoCeram (TEC)</b>	Ivoclar Vivadent	Nanohibridni	P80726	A2	Bis-GMA, UDMA	barijumsko staklo, iterbijum trifluorid, silika i prepolymerizovani punioci; ~ 40-3000 nm, prosečno 550 nm	82-83 težinski % 82,5 zapreminski %
<b>Filtek Ultimate Body (FUB)</b>	3M ESPE	Nanopunjani	N349776	A2	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, TEGMA, PEGDMA	neaglomerisane 20 nm silika čestice, neaglomerisane ~ 4-11 nm cirkonija čestice, i agregat cirkonija/silika čestica u formi klastera (~ 600-10000 nm )	78,5 težinski %, 63,3 zapreminski %
<b>Filtek Ultimate Translucent (FUT)</b>	3M ESPE	Nanopunjani	N225533	"Clear shade"	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, TEGMA, PEGDMA	neaglomerisane ~ 20 nm silika čestice, neaglomerisane ~ 4-11 nm cirkonija čestice, i agregat cirkonija/silika čestica u formi klastera (~ 600-20000 nm )	72,5 težinski %, 55,6 zapreminski %
<b>Filtek Z250 (FZ250)</b>	3M ESPE	Mikrohibridni	N367949	A2	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, TEGMA	Cirkonija, silika ~10 – 3500 nm	75-85 težinski % 60 zapreminski %

Bis-GMA- bisfenol A diglicidil dimetakrilat; Bis-EMA- bisfenol A polietilen glikol dimetakrilat; UDMA- uretan dimetakrilat; TEGMA- trietilenglicol dimetakrilat; PEGDMA- polietilen glikol dimetakrilat  
\*Podaci navedeni u specifikaciji materijala datoj od proizvođača

**Tabela 3.1.1:** Detaljan opis sastava materijala korišćenih u istraživanju

### 3.1.1 Priprema uzoraka

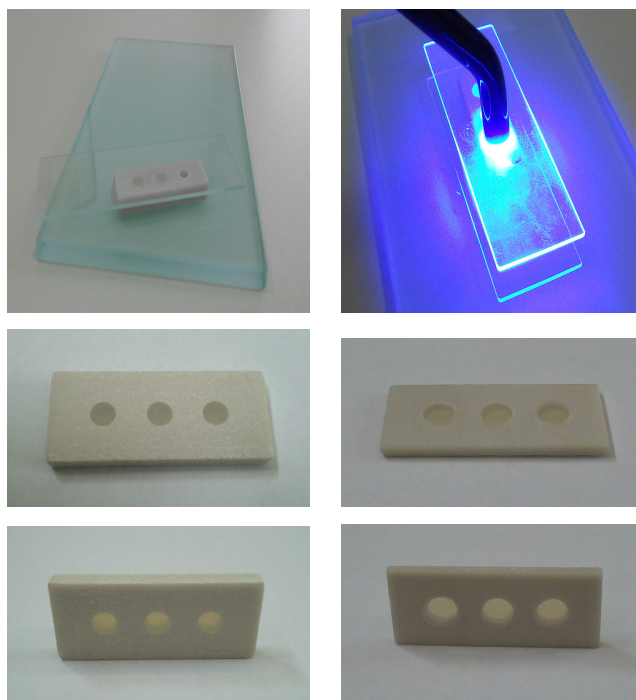
#### Izrada kalupa za uzorke

Cilindrični kalupi potrebni za izradu uzoraka napravljeni su u Laboratoriji za „rapid prototyping“ u okviru Departmana za proizvodno mašinstvo, na Fakultetu tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu. Za izradu kalupa korišćen je uređaj 3D printer Z310+. Kalupi su prvobitno modelirani u programskom paketu *Solid Edge*. Nakon toga modeli su pretvoreni u neutralni format \*.stl. U neutralnom formatu kalupi su uvezeni u program *ZEdit pro* preko kog su podešeni svi parametri za štampu. Nakon štampe, kalupi su premazani vezivnim sredstvom i ostavljeni u peći na 60°C 24 sata da se osuše.

#### Izrada uzoraka

Izrada uzoraka kompozitnih materijala izvršena je na Katedri za stomatologiju, Medicinskog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu. Kompozitni materijali su postavljeni u izrađene cilindrične kalupe odgovarajućih dimenzija, pritisnuti s obe strane mikroskop-

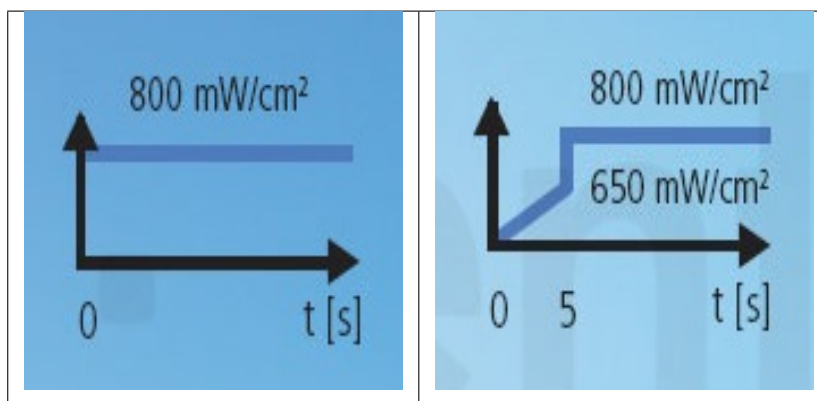
skim staklom, i polimerizovani, preko stakla, posredstvom svetlosno-aktivirane polimerizacije (slika 3.1.1).



**Slika 3.1.1:** Izrada uzoraka

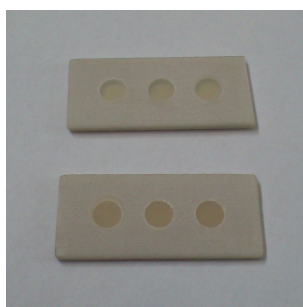
Za fotoaktivaciju polimerizacije korišćena je stomatološka lampa, koja poseduje izvor svetlosne energije baziran na tehnologiji svetlosno-emitujućih dioda (LED). Korišćena je lampa firme Ivoclar Vivadent, komercijalnog naziva *Bluephase® C8*, koja emituje svetlost vidljivog dela spektra, talasne dužine od 385-515 nm. U cilju ispitivanja uticaja dva različita protokola polimerizacije na mehanička i površinska svojstva navedenih materijala, za fotoaktivaciju polimerizacije uzoraka korišćena su sledeća dva svetlosna režima:

1. Standardni/konvencionalni režim - emitovanje konstantnog, kontinuiranog, stabilnog intenziteta svetlosne energije po jedinici površine (konstantna iradijansa od 800 mW/cm<sup>2</sup>)
2. Dvofazni tzv. „soft-start“ režim - emitovanje smanjene svetlosne energije po jedinici površine na početku polimerizacionog procesa (iradijansa od 650 mW/cm<sup>2</sup>), za kojom sledi energija većeg intenziteta po jedinici površine (iradijansa od 800 mW/cm<sup>2</sup>).



**Slika 3.1.2:** Šema primenjenog konvencionalnog i „soft-start“ režima svetlosne indukcije polimerizacije [113]

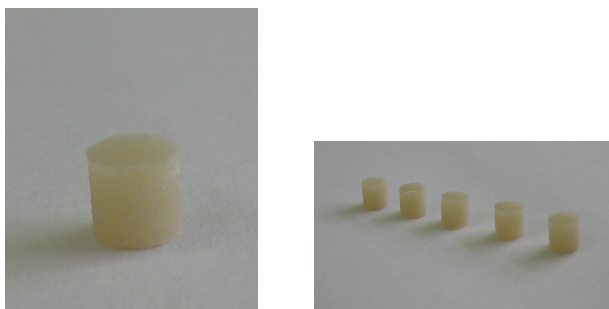
Korišćeni svetlosni izvor emituje u prvih pet sekundi energiju linearnog porasta iradijance  $0-650 \text{ mW/cm}^2$ , a u ostatku vremena iradijansu stabilizuje na  $800 \text{ mW/cm}^2$  (slika 3.1.2). Korišćeno vreme svetlosne polimerizacije svakog uzorka bilo je po dvadeset sekundi, prema uputstvu proizvođača. Uzorci pravljani za testiranje tvrdoće, dimenzija  $\varnothing 4 \times 2 \text{ mm}$  u skladu sa ISO 4049 standardom, polimerizovani su samo sa gornje strane uzorka, da bi se omogućilo merenje razlike u tvrdoći njihove gornje i donje strane, i indirektno odredila dubina polimerizacije kompozita (slika 3.1.3).



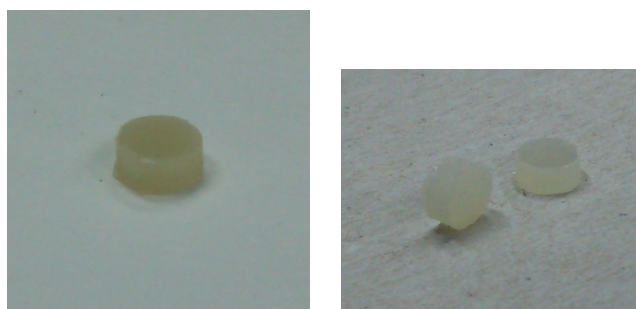
**Slika 3.1.3:** Uzorci različitih materijala u kalupima za test tvrdoće

Uzorci pravljani za test aksijalnog sabijanja, dimenzija  $\varnothing 4 \times 4 \text{ mm}$ , polimerizovani su sa obe strane uzorka, jer je uobičajeno očekivana dubina prodora polimerizacionog svetla kroz uzorak oko dva milimetra, pa je ovaj metod odabran u svrhu maksimalne polimerizacije celog uzorka u kontrolisnim uslovima. Uzorci kreirani za test poprečnog sabijanja (eng. diametral tensile test), dimenzija  $\varnothing 5 \times 2 \text{ mm}$  polimerizovani su samo sa jedne strane, jer je prosečna dubina polimerizacije jednaka visini uzorka (slika 3.1.4). Uzorci su izvađeni iz kalupa, izglacani šmirglama, premereni, i čuvani 24 h do testiranja u kontrolisanim uslovima (bez izloženosti svetlu, na  $37$  stepeni) do početka ekspe-

rimenta.



a) uzorci za test aksijalnog sabijanja



b) uzorci za test poprečnog sabijanja

**Slika 3.1.4:** Izgled uzoraka testiranih materijala

Za potrebe ispitivanja površine testiranih materijala AFM-om, uzorci dimenzija  $\varnothing 5 \times 2$  mm, tretirani su istim polimerizacionim metodama. Pripremljeni su neposredno pre testiranja i polirani standardnim stomatološkim protokolom poliranja u više koraka (engl. multi-step polishing protocol). Ovaj metod poliranja podrazumeva sukcesivno korišćenje četiri abrazivna diska, stupnjevito finijeg grit broja (slika 3.1.5).

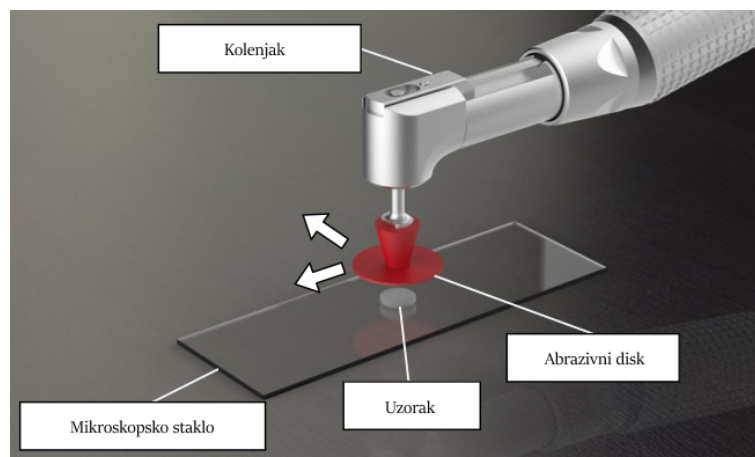
Kategorija	Oblikovanje		Završna obrada				Poliranje		Fino poliranje	
abrazivne hartije		MINI 			MINI 	MINI 		MINI 		MINI 
boja/grit	crna (hrapava)		ljubičasta (srednja)				zelena (fina)		crvena (super-fina)	



**Slika 3.1.5:** Abrazivni diskovi za protokol poliranja kompozita u više koraka

Proces poliranja sproveden je prema preporučenom protokolu od strane proizvo-

đača, sa tačno definisanim vremenom poliranja i uslovima rada. Protokol poliranja na svim uzorcima izvršio je isti operater, simulirajući uslove poliranja u kliničkoj praksi (slika 3.1.1). Nakon poliranja, uzorci su bez dodirivanja polirane površine ubačeni u celuloidne kesice, i bez oštećenja transportovani na ispitivanje AFM-om.



Slika 3.1.6: Šematski prikaz poliranja uzorka za analizu AFM-om [98]

## 3.2 Metode

### 3.2.1 Ispitivanje mehaničkih svojstava materijala

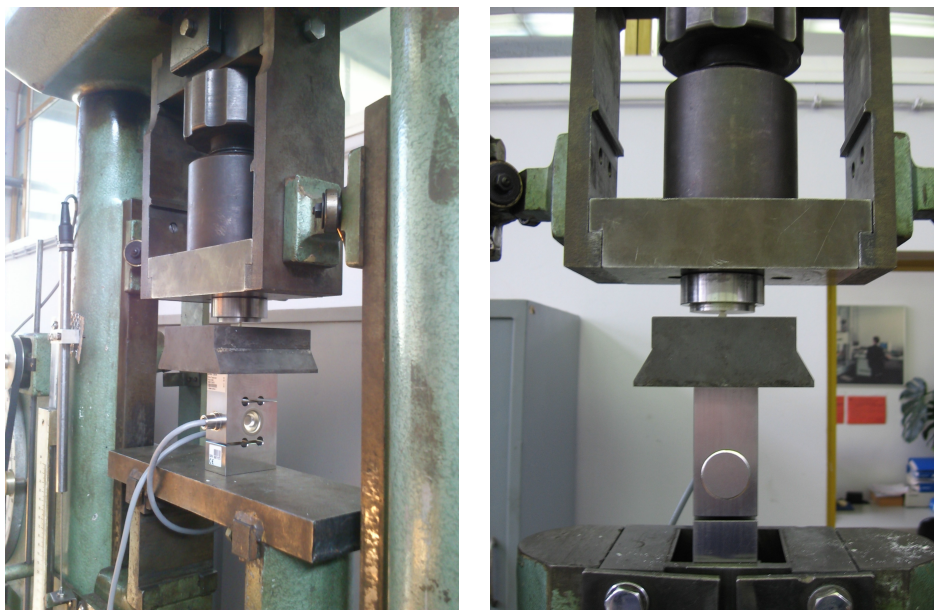
Ispitivanje mehaničkih svojstava navedenih materijala izvršeno je u Laboratoriji za ispitivanje materijala, Departmana za proizvodno mašinstvo, Fakulteta tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu.

#### Test aksijalnog sabijanja valjka ravnim alatima

Početne dimenzije uzorka za ovaj test bile su  $\varnothing 4 \times 4$  mm, i korišćeno je po devet uzoraka po svakoj testiranoj grupi (za svaki materijal, i svaku varijaciju polimerizacije).

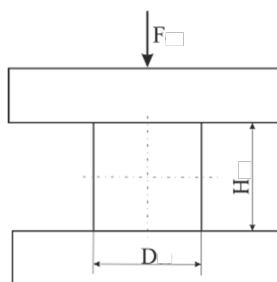
U svrhu ispitivanja pritisne čvrstoće navedenih materijala korišćen je test aksijalnog sabijanja valjka ravnim alatima. Test je izvršen u univerzalnoj mašini, kidalici (VEB, ZDM 5/91), nominalne sile 50 kN (slika 3.2.1).





**Slika 3.2.1:** Univerzalna mašina - kidalica, sa dinamometrom

Uzorci su bili postavljeni između dva ravna alata (slika 3.2.2).



**Slika 3.2.2:** Šematski prikaz testa aksijalnog sabijanja valjka [114]

Alat se kretao brzinom 5 mm/min, a proces je trajao do pojave loma uzorka. Zbog preciznijeg merenja sile i hoda alata korišćeni su davač sile - dinamometar (nominalne sile 2 kN) i davač hoda, koji su preko mernog pojačala povezani sa računarom. Dinamometar je mogao da meri maksimalnu silu do 10 kN što je povećalo tačnost eksperimenta. Kao izlazna informacija testa beležena je promena sile u zavisnosti od hoda alata. Pritisna čvrstoća testiranih materijala izračunata je na osnovu dobijenih rezultata sile i dimenzija uzoraka, prema definisanoj formuli:

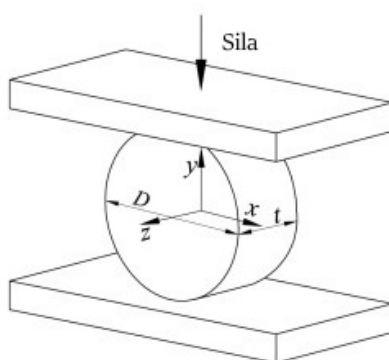
$$p = \frac{4F}{D^2\pi} \left[ \frac{N}{mm^2} \right]$$

gde je  $p$  - prisna čvrstoća,  $F$  - prisna sila,  $D$  - prečnik uzorka.

### Test poprečnog sabijanja valjka ravnim alatima - indirektni test određivanja zatezne čvrstoće

Početne dimenzije uzoraka za ovaj test bile su  $\varnothing 5 \times 2$  mm, i korišćeno je po devet uzoraka po svakoj testiranoj grupi (za svaki materijal, i svaku varijaciju polimerizacije).

U svrhu indirektnog određivanja zatezne čvrstoće navedenih materijala korišćen je test poprečnog sabijanja valjka ravnim alatima. Test je izvršen u univerzalnoj mašini, kidalici (VEB, ZDM 5/91), nominalne sile 50 kN (slika 3.2.1). Uzorci su bili postavljeni između dva ravna alata, a sabijani su tako da je pravac sile bio normalan na osu simetrije uzoraka. Poprečno sabijanje uzoraka višeno je ravnim pločama, uzrokujući u njima zatezne napone (slika 3.2.3).



**Slika 3.2.3:** Šematski prikaz testa poprečnog sabijanja valjka [115]

Alat se kretao brzinom 5 mm/min, a proces je trajao do pojave loma uzorka (slika 3.2.4).



**Slika 3.2.4:** Izgled uzoraka pre i posle testa

Zbog preciznijeg merenja sile i hoda alata korišćeni su davač sile - dinamometar (nominalne sile 2 kN) i davač hoda, koji je preko mernog pojačala povezan sa računarom.

Dinamometar je mogao da meri maksimalnu silu do 10 kN što je povećalo tačnost eksperimenta. Kao izlazna informacija testa beležena je promena sile u zavisnosti od hoda alata. Zatezna čvrstoća testiranih materijala izračunata je na osnovu dobijenih rezultata sile i dimenzija uzoraka, prema definisanoj formuli:

$$DTS = \frac{2F}{D\pi t} \left[ \frac{N}{mm^2} \right]$$

gde je  $DTS$  - zatezna čvrstoća,  $F$  - zatezna sila,  $D$  - prečnik uzorka,  $t$  - debljina uzorka.

### Test merenja tvrdoće po Vickersu

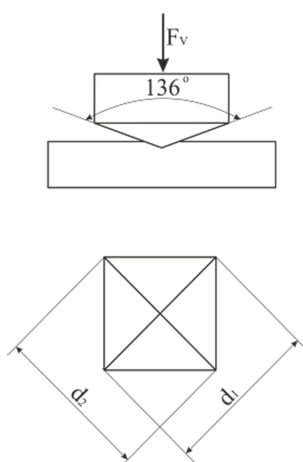
Dimenzije uzoraka za ovaj test bile su  $\varnothing 4 \times 2$  mm, i korišćeno je po pet uzoraka po svakoj testiranoj grupi (za svaki materijal, i svaku varijaciju polimerizacije). Kao što je naglašeno u odeljku „priprema uzoraka“ uzorci za test tvrdoće polimerizovani su samo sa gornje strane uzorka, da bi se omogućilo merenje razlike u tvrdoći na gornjoj i donjoj površini uzorka, i posredno, preko vrednosti tvrdoće, odredila dubina polimerizacije testiranih materijala, nakon dve različite metode fotoaktivacije polimerizacije. Na svakom uzorku izvršeno je po šest merenja, po tri sa obe čeone strane uzorka. Prilikom merenja vodilo se računa da rastojanje između centra dva susedna otiska bude najmanje 3 puta veće od srednje vrednosti dužine dijagonale otiska.

Test tvrdoće izvršen je na uređaju za merenje tvrdoće po Vickersu, VEB HPO-250 (slika 3.2.5). Da bi se obezbedilo lakše pozicioniranje uzoraka prilikom merenja, uzorci su ostali fiksirani u kalupima.



**Slika 3.2.5:** Uređaj za merenje tvrdoće po Vickersu

Dijamantski utiskivač oblika pravilne četvorostrane piramide, sa uglom od 136 stepeni između naspramnih strana, karakterističan za Vickersov test tvrdoće, utiskivan je u ispitivanu površinu silom od 98,1 N (slika 3.2.6).



**Slika 3.2.6:** Šema utiskivača i otiska u testu tvrdoće po Vickersu [114]

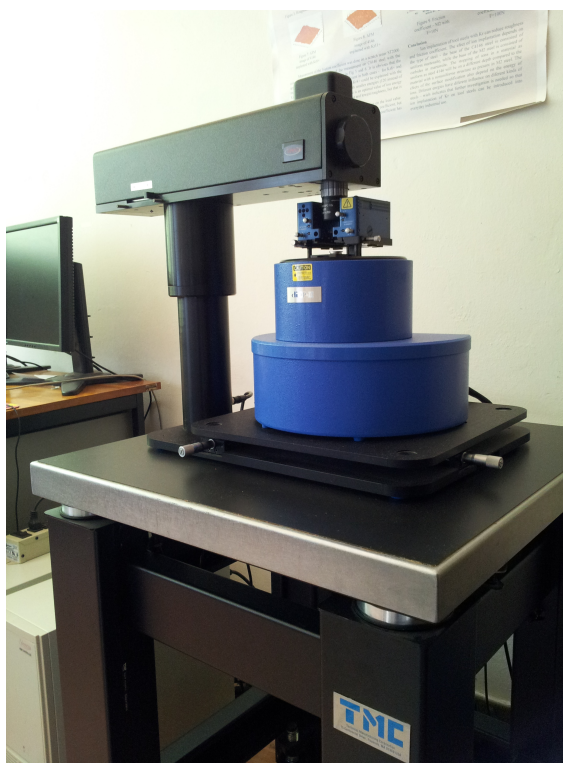
Trajanje jednog utiskivanja iznosilo je 30s. Merenje dijagonala otiska utiskivača vršeno je posredstvom uvećanja svetlosnim mikroskopom, neposredno nakon testa tvrdoće. Potom je izračunata vrednost tvrdoće svakog mesta utiskivanja na osnovu vrednosti primenjene sile i dužine izmerenih dijagonala otiska, prema definisanoj formuli:

$$HV = 0,1891 \frac{F_v}{\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2} \left[\frac{N}{mm^2}\right]$$

gde je  $HV$  - tvrdoća po Vickersu,  $F_v$  - sila utiskivanja,  $d_1$  - dužina jedne dijagonale,  $d_2$  - dužina druge dijagonale.

### 3.2.2 Ispitivanje površine uzoraka mikroskopom na bazi atomskih sila (AFM-om)

U svrhu analize površinskih svojstava navedenih kompozita, površina uzoraka snimljena je kontaktnim načinom rada mikroskopa na bazi atomskih sila (AFM-a) pomoću ProScan programa (Veeco Instruments, Santa Barbara, SAD) u sobnim uslovima (slika 3.2.7).



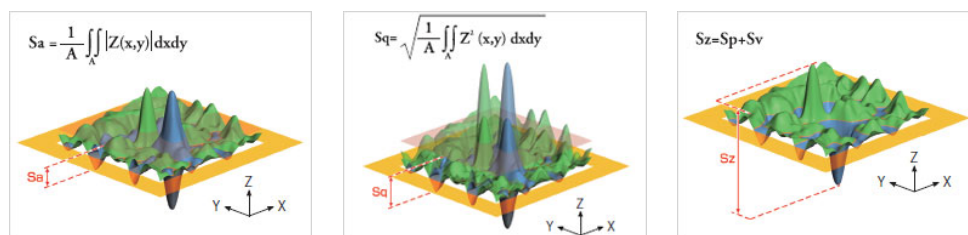
Slika 3.2.7: Mikroskop na bazi atomskih sila - AFM

Optički mikroskop (OPTEM CCD camera) omogućio je preciznu kontrolu i lokaciju merenih područja. Pod kontrolom kamere optičkog mikroskopa vrh merne sonde AFM-a (CONT20A-CP) doveden je u kontakt s površinom snimanog uzorka i zatim je obavljeno skeniranje područja piezoelektričnim skenerom. Laserski zrak fokusiran na kraj merne

sonde zajedno s fotodetektorom osjetljivim na položaj, merio je fine pokrete vrha sonde. Pokreti sonde snimljeni su kao funkcija položaja vrha. Upotrebene su sonde sa konzolom na kojoj se nalazi vrh od silicijum-nitrida u obliku piramide, krutosti 0,9 N/m. Slike su snimljene u rezoluciji od 256 x 256 piksela po snimku, na površini 90 x 90  $\mu\text{m}$ , koristeći frekvenciju skeniranja od 1 Hz. Skener (JV) je imao maksimalni raspon od 100  $\mu\text{m}$  u x- i y- smeru, a 6  $\mu\text{m}$  u z- smeru. Po šest različitih područja skenirano je po svakom uzorku, a napravljen je i po jedan snimak kamerom optičkog mikroskopa. Pregledanje snimaka, tekstura površine uzoraka i analiza parametara hrapavosti površine obavljene su posredstvom računara uz pomoć SPIP programa. Izračunati su sledeći amplitudni parametri hrapavosti, koji opisuju vertikalne karakteristike devijacije površine:

- $S_a$  - srednje aritmetičko odstupanje profila (engl. average roughness)- aritmetička sredina apsolutnih vrednosti devijacija visine od srednje linije profila unutar površine merenja (slika 3.2.8).

$S_a$  je najčešće korišćen parametar za grubo opisivanje površine, porediv sa prethodnim merenjima, dobar za praćenje proizvodnog procesa. Dostupan je u dvodimenzionalnoj opciji, kao  $R_a$ , i u najjednostavnijim instrumentima za merenje hrapavosti površine. Može da bude dobar parametar ukoliko se meri u kontrolisanim uslovima obrade površine, u uslovima ponovljivog tretiranja površine (karakteristike poliranja, vrste abrazivne hartije, brzina poliranja, prisustvo lubrikanta).  $S_a$  parametar nije dobar diskriminator različitih tipova površine (ne daje informaciju o distribuciji i frekvenciji vrhova i dolina, nego samo srednje aritmetičko odstupanje). Ponekad je, pogotovo kao samostalan parametar, insuficijentan, odnosno, nedovoljno informativan. U kombinaciji sa ostalim izračunatim parametrima hrapavosti, može da pruži kvalitetnije informacije o testiranim materijalima.



**Slika 3.2.8:** Šematski prikaz  $S_a$ ,  $S_q$  i  $S_z$  parametra hrapavosti [105]

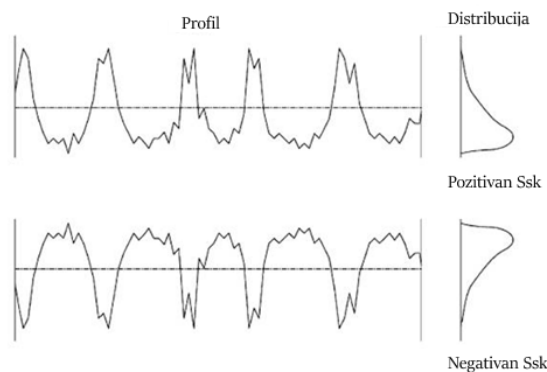
- $S_q$  - koren srednje vrednosti kvadratnog odstupanja profila (engl. root-mean-

square roughness) - koren prosečnog kvadrata visinskih devijacija od srednje linije profila unutar površine merenja (slika 3.2.8).

$Sa$  i  $Sq$  su međusobno tesno povezani parametri.  $Sq$  parametar ima veći statistički značaj i sam u sebi sadrži izračunatu standardu devijaciju. Najčešće  $Sq$  ima realniju sponu sa merenom površinom fizičkog objekta, npr.  $Sq$  je u direktnoj sprezi sa površinskom energijom, i načinom na koji se svetlost rasipa sa površine određenog materijala.

- $Ssk$  - distribucija visine neravnina (engl. surface skewness) - parametar predstavlja meru simetrije profila oko njegove srednje linije, unutar površine merenja (slika 3.2.9)

$Ssk$  vrednost predstavlja odnos prosečnih visina neravnina na kub, i vrednosti  $Sq$  parametra na kub. Ovaj parametar može biti pozitivan, negativan ili nula, i predstavlja bezjediničnu vrednost. Za površinu sa nasumičnom distribucijom visina, koje su simetrične oko srednje linije,  $Ssk$  parametar jednak je nuli.  $Ssk$  je izveden iz amplitudne krive, i predstavlja meru simetrije profila oko srednje linije.  $Ssk$  nije osetljiv na to da li su ili ne neravnine površine ujednačeno, homogeno raspoređene po površini i izvodi se isključivo iz nagiba amplitudne krive. Pruža podatak o tome da li se većina mase materijala nalazi iznad srednje linije (negativan  $Ssk$ ), ili ispod srednje linije (pozitivan  $Ssk$ ). Zbog svoje specifičnosti, ovaj parametar dobro korelira sa sposobnošću površine da podnosi mehaničko opterećenje. Površina koja ima svojstvo dobre mehaničke izdržljivosti, najčešće ima negativnu vrednost  $Ssk$  parametra. To ukazuje na postojanje retkih površinskih vrhova, koji su izloženi procesu habanja, i relativno dubokih dolina koje imaju sposobnost zadržavanja lubrikanta. Površina sa pozitivnom  $Ssk$  vrednošću, ima malo dolina, stoga, nema mogućnost dobrog zadržavanja lubrikanta (pljuvačke u oralnom okruženju), i smatra se da je podložnija habanju u toku mehaničkog opterećenja.



**Slika 3.2.9:** Grafički opis Ssk parametra hrapavosti [105]

- $S_z$  - maksimalna visina neravnina (engl. maximum height of the surface) - maksimalna udaljenost između najviše i najniže tačke profila unutar površine merenja (slika 3.2.8).

$S_z$  predstavlja zbir apsolutnih vrednosti najvišeg vrha ( $S_p$ ) i najniže doline ( $S_v$ ) profila unutar površine merenja. Vrlo je osetljiv na promene u završnoj obradi površine. Osetljiviji je parametar od  $S_a$ , s obzirom da ispituje maksimalne, a ne prosečne visine profila. Vrlo je koristan za ispitivanje onih površina na kojima nedopustivu funkcionalnu grešku predstavlja prisustvo makar jednog velikog defekta površine.

### 3.2.3 Ispitivanje površine uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM-om)

Nakon ispitivanja AFM-om, površina uzoraka dodatno je analizirana i skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM - JEOL JSM-6460 LV) sa ugrađenim uređajem za energodisperzivnu analizu elemenata X- zrakom (EDS). Depozicija provodljive zlatne prevlake na površinu uzoraka sprovedena je uređajem za nanošenje prevlake BAL-TEC SCD 005. Parametri procesa su bili podešeni na: 30 mA jačine, 50 mm razdaljine od površine, 90 sekundi vreme depozicije. Procenjena debljina nanešene prevlake bila je 15 nm. Slike uzoraka dobijene su SEM analizom uz korišćenje napona od 20 kV.



### 3.3 Statistička analiza rezultata eksperimentalnih istraživanja

#### 3.3.1 Višefaktorna analiza varijanse (ANOVA)

Za potrebe statističke analize u ovom istraživanju korišćene su dvofaktorna i trofaktorna analiza varijanse. Kao parametarski test, dvofaktorna (u opštem slučaju, višefaktorna) analiza varijanse omogućila je analizu eksperimentalnih rezultata u kojima su postojale jedna zavisna numerička promenljiva i dve ili više kategoričkih, nezavisnih promenljivih. Pri tom su nezavisne promenljive definisane na taj način da su u svakom od karakterističnih eksperimenata imale definisane nivoe vrednosti preko kojih utiču na vrednost odziva, tj. veličinu zavisne promenljive. Na osnovu načina na koji su nezavisne promenljive uticale na vrednost zavisne promenljive, moguće je bilo razlikovati aditivne modele i modele sa interakcijom. U aditivnim modelima, uticaj jedne od nezavisnih promenljivih na veličinu odziva ne zavisi od nivoa druge nezavisne promenljive. Nasuprot tome, kod interakcijskih modela uticaj jedne nezavisne promenljive zavisi od nivoa druge nezavisne promenljive, tj. postoji prisustvo interakcije. Pouzdana interpretacija dobijenih rezultata zahtevala je ispunjenje osnovnih pretpostavki za sprovođenje ANOVA testa. Navedene pretpostavke zasnivaju se na sledećem:

- opservacije moraju biti nezavisne, što podrazumeva da ne sme postojati bilo kakva zavisnost opservacija unutar grupa, kao ni zavisnost između posmatranih grupa;
- ne sme biti ekstremnih opservacija sa neuobičajeno velikim odstupanjima (engl. outliers), dok, sa stanovišta raspodele, numeričke vrednosti dobijene za zavisnu promenljivu treba da budu približno normalne;
- pretpostavlja se homogenost varijanse između svih posmatranih grupa.

#### 3.3.2 Prisustvo značajnih interakcija i njihov uticaj na dalje odvijanje analize

Prilikom tumačenja rezultata višefaktorne analize varijanse, polazi se od interakcije faktora, tj. njihove statističke značajnosti. U slučaju da interakcija nije statistički

značajna, može se neposredno pristupiti tumačenju glavnih uticaja statistički značajnih parametara, pri čemu se uobičajeno koriste dijagrami glavnih uticaja. Međutim, u slučaju da je preliminarnom analizom pokazana statistička značajnost trostruke ili dvostruke interakcije, uobičajeno tumačenje glavnih uticaja može dovesti do pogrešnih zaključaka. Iz tog razloga se u cilju analize pristupilo naknadnim analizama tzv. prostih efekata (engl. simple main effects analysis). Princip analize prostih efekata zasniva se na objašnjenju navedenom u nastavku teksta.

U slučaju trofaktorne analize, u kojoj je statistički značajna trostruka interakcija faktora  $A*B*C$ , potrebno je naknadno sprovesti analizu prostih (uslovnih) interakcija, pri čemu se sprovodi analiza interakcije dva odabrana faktora, dok se treći faktor drži na konstantnom nivou, npr.  $A*B|C$ ,  $A*C|B$  ili  $B*C|A$ . Odabir faktora koji ulaze u interakciju, kao i konstantnog faktora, zavisi od suštine konkretnog problema. Ukoliko je ustanovljena statistička značajnost proste interakcije, pristupa se ispitivanju prostih efekata – npr. ako prosta interakcija  $A*B|C$  jeste signifikantna, tada se prelazi na ispitivanje prostih efekata  $A|BC$  i  $B|AC$ . U slučaju da je jedan od ispitanih prostih efekata statistički značajan, prelazi se na post-hok analizu radi testiranja parova. Konačno, ukoliko prosta interakcija  $A*B|C$  nije značajna, tada se prelazi na ispitivanje prostih efekata  $A|C$  ili  $B|C$ . Kao i u prethodnom slučaju, ako se ustanovi statistička značajnost, prelazi se na post-hok analizu i testiranje parova. Opisana procedura se pojednostavljuje ukoliko je reč o dvofaktornoj analizi varijanse i prisustvu dvostruke interakcije sa statističkom značajnošću.

---

---

# GLAVA 4

---

## REZULTATI

### 4.1 Vrednosti pritisne čvrstoće

U tabeli 4.1.1 prikazani su rezultati dvofaktorne analize varijanse (ANOVA) sprovedene sa ciljem da se utvrdi da li metod polimerizacije i vrsta materijala ostvaruju statistički značajan uticaj na vrednost pritisne čvrstoće testiranih uzoraka.

Analiza varijanse pritisne čvrstoće kompozita nakon dve metode polimerizacije					
Izvor:	DF	Adj SS	Adj MS	F-vrednost	P-vrednost
Materijal	4	152283	38070.7	14.5	0.00
Polimerizacija	1	70	70.7	0.03	0.870
Materijal * Polimerizacija	4	11030	2757.5	1.05	0.386
Greška	73	191073	2617.4		
Ukupno	82	355272			

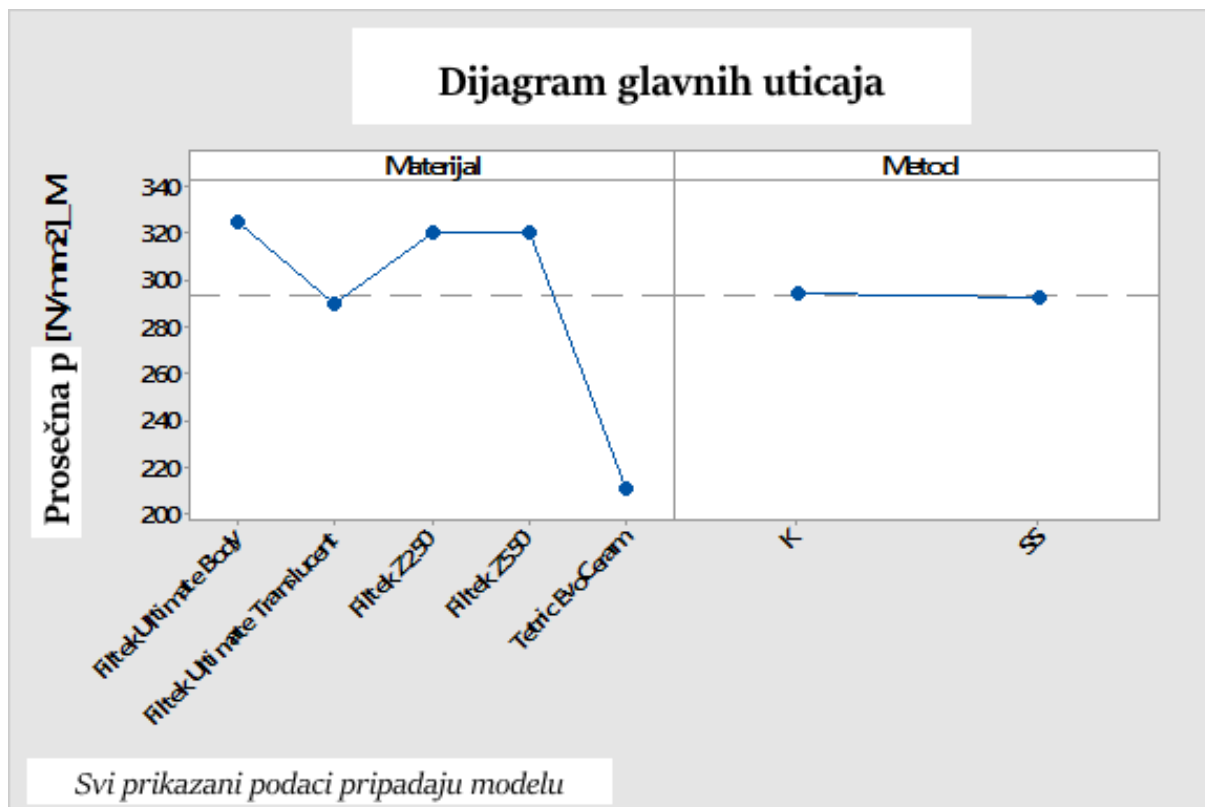
DF: stepeni slobode, Adj SS: prilagođen zbir kvadrata,

Adj MS: prilagođeno srednje kvadratno odstupanje,

F-vrednost: vrednost Fišerovog testa

**Tabela 4.1.1:** Rezultati analize varijanse za pritisnu čvrstoću testiranih kompozita nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije

Rezultati analize varijanse pokazali su statistički značajan uticaj ( $p < 0.05$ ) sastava testiranih stomatoloških kompozita na njihovu pritisnu čvrstoću (slika 4.1.1). Metod polimerizacije (konvencionalni ili „soft-start“ metod) nije imao statistički značajan uticaj na pritisnu čvrstoću testiranih kompozita ( $p = 0.870$ ). Takođe, ni individualna interakcija između vrste materijala i testiranih metoda polimerizacije nije imala statistički značajan uticaj na njihovu pritisnu čvrstoću ( $p = 0.386$ ).



Slika 4.1.1: Dijagram uticaja glavnih faktora na pritisnu čvrstoću testiranih kompozita

Prosečne vrednosti pritisne čvrstoće testiranih kompozita prikazane su u tabeli 4.1.2. Nanohibridni kompozit Tetric EvoCeram imao je statistički značajno manju pritisnu čvrstoću od drugih testiranih materijala.

Grupisani podaci nakon primenjenog Takijevog testa sa 95% intervalom poverenja		
Materijal	Prosečna pritisna čvrstoća (MPa)	Grupisanje podataka*
	SD = $\pm 51,16$	
FUB	325.34	A
FZ550	320.63	A
FZ250	320.55	A
FUT	290.16	A
Tetric EvoCeram	210.23	B

\*Prosečne vrednosti koje ne dele zajedničko slovo se značajno razlikuju

**Tabela 4.1.2:** Prosečne vrednosti pritisne čvrstoće testiranih kompozita

## 4.2 Vrednosti zatezne čvrstoće

U tabeli 4.2.1 prikazani su rezultati dvofaktorne analize varijanse (ANOVA) sprovedene sa ciljem da se utvrdi da li metod polimerizacije i vrsta materijala ostvaruju statistički značajan uticaj na vrednost zatezne čvrstoće testiranih uzoraka. Rezultati analize varijanse su pokazali da postoji statistički značajan uticaj sastava testiranih stomatoloških kompozita i metode polimerizacije (konvencionalni ili „soft-start“ metod) na njihovu zateznu čvrstoću ( $p < 0.05$ ).

Analiza varijanse zatezne čvrstoće kompozita nakon dve metode polimerizacije					
Izvor:	DF	Adj SS	Adj MS	F-vrednost	P-vrednost
Materijal	4	3981.9	995.47	10.67	0.00
Polimerizacija	1	867.3	867.28	9.30	0.03
Materijal*Polimerizacija	4	123.9	30.98	0.33	0.855
Greška	73	6807.5	93.25		
Ukupno	82	11778.8			

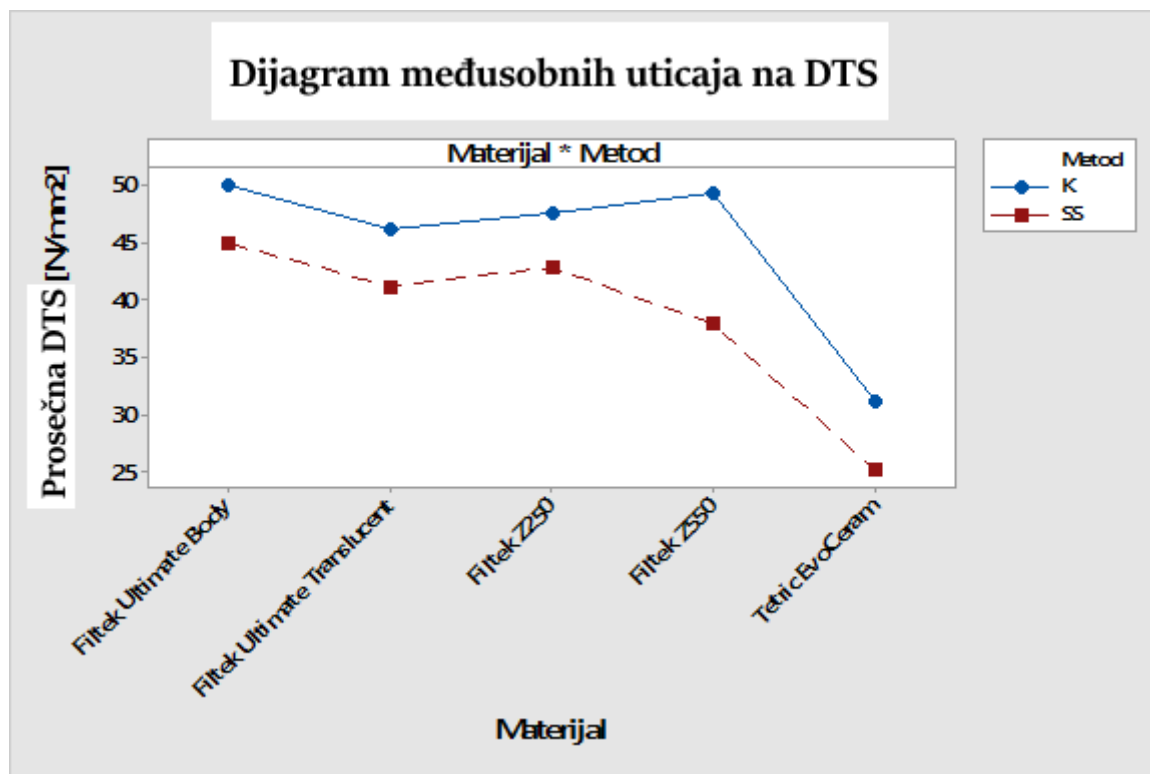
DF: stepeni slobode, Adj SS: prilagođen zbir kvadrata,

Adj MS: prilagođeno srednje kvadratno odstupanje,

F-vrednost: vrednost Fišerovog testa

**Tabela 4.2.1:** Rezultati analize varijanse za zateznu čvrstoću testiranih kompozita nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije

Nije postojala statistički značajna interakcija između vrste materijala i testiranih metoda polimerizacije ( $p = 0.855$ ), iz čega se može zaključiti da je isti metod polimerizacije imao isti statistički značajan uticaj na vrednosti zatezne čvrstoće svih testiranih materijala, nezavisno od njihovog sastava (tabela 4.2.1).



**Slika 4.2.1:** Dijagram međusobnog uticaja faktora na zateznu čvrstoću testiranih kompozita - nesignifikantan međusobni uticaj. Zatezna čvrstoća svih testiranih materijala jednako je osetljiva na primenjeni metod polimerizacije.

Prosečne vrednosti zatezne čvrstoće testiranih kompozita prikazane su u tabeli 4.2.2. Nanohibridni kompozit TEC imao je statistički značajno manju zateznu čvrstoću od drugih testiranih materijala.

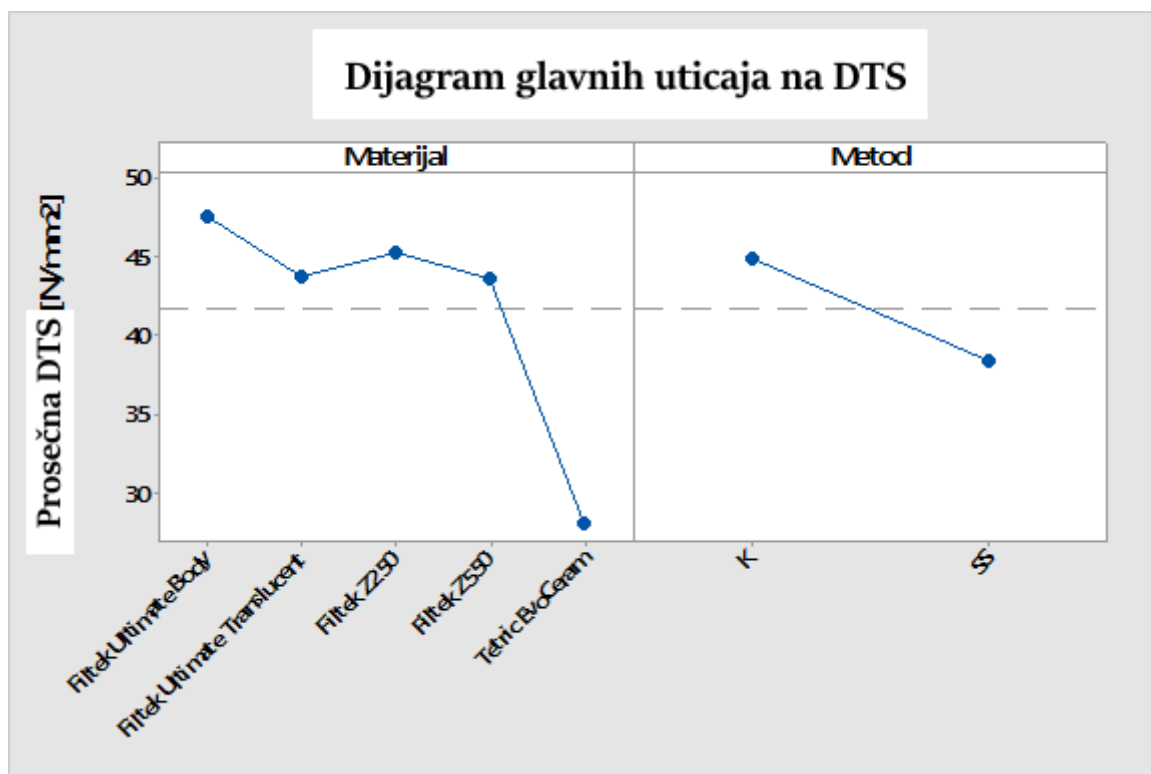
Grupisani podaci nakon primenjenog Takijevog testa sa 95% intervalom poverenja		
Materijal	Prosečna zatezna čvrstoća (MPa) $\pm 9,65$ SD	Grupisanje podataka*
FUB	47.50	A
FZ250	45.24	A
FUT	43.74	A
FZ550	43.61	A
TEC	28.16	B

\*Prosečne vrednosti koje ne dele zajedničko slovo se značajno razlikuju

**Tabela 4.2.2:** Prosečne vrednosti zatezne čvrstoće testiranih kompozita

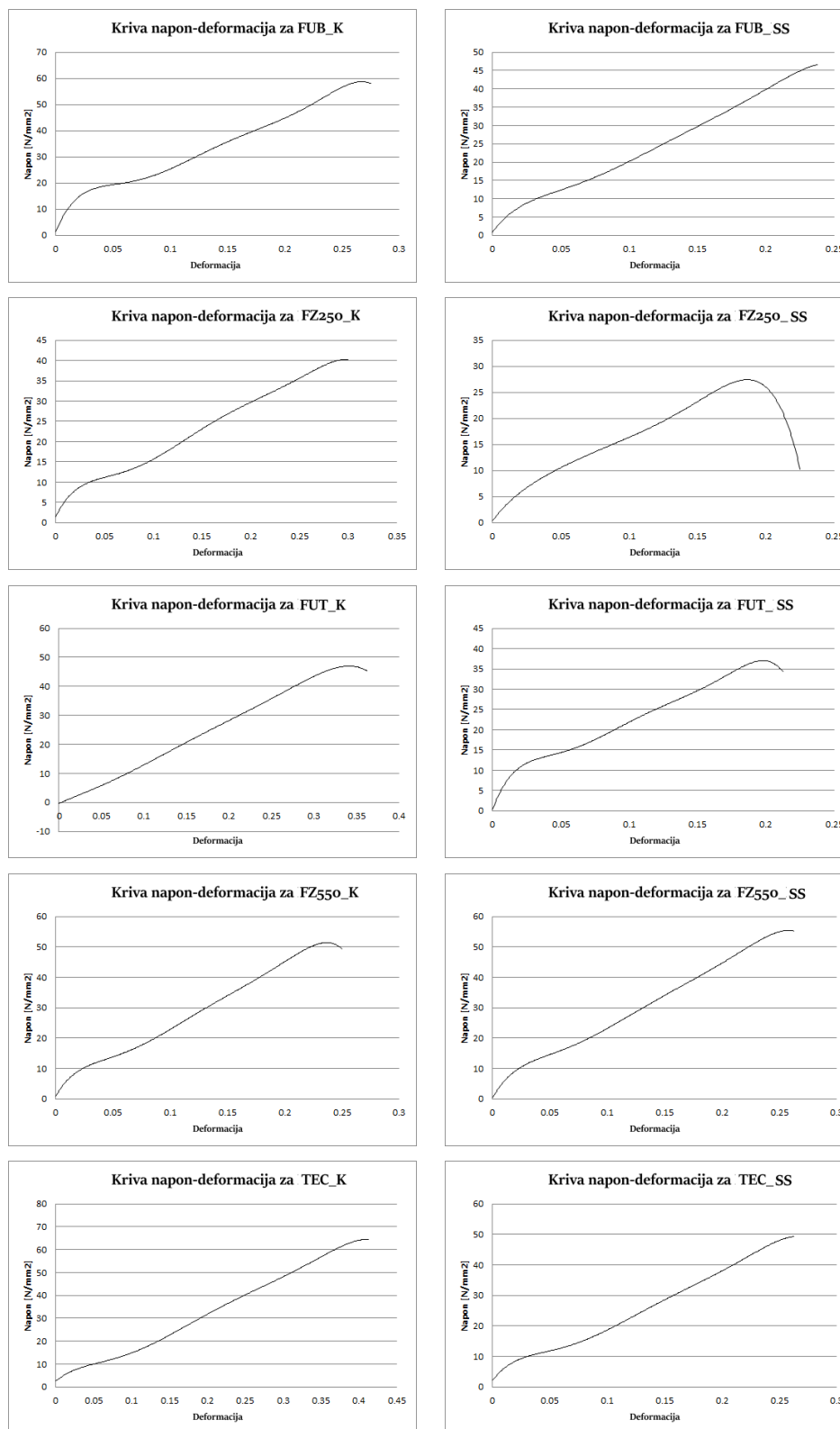


Na slici 4.2.2 grafički je prikazan uticaj sastava materijala i metode polimerizacije na njihovu zateznu čvrstoću.



Slika 4.2.2: Dijagram uticaja glavnih faktora na zateznu čvrstoću testiranih kompozita

Na slici 4.2.3 prikazani su primeri dijagrama napon-deformacija testiranih materijala nakon polimerizacije indukovane konvencionalnom i „soft-start“ svetlosnom metodom fotoaktivacije. Navedeni primer predstavlja model odgovora testiranih materijala polimerizovanih različitim metodama na mehaničko opterećenje.



**Slika 4.2.3:** Dijagrami napon-deformacija testiranih materijala nakon dve metode svetlosne indukcije polimerizacije

### 4.3 Vrednosti tvrdoće po Vickersu

#### 4.3.1 Rezultati statističke analize uticaja vrste materijala, metoda polimerizacije i posmatrane strane uzorka na površinsku tvrdoću uzorka

U tabeli 4.3.1 prikazani su rezultati trofaktorne analize varijanse (ANOVA) sprovedene sa ciljem da se utvrdi da li metod polimerizacije, vrsta materijala i posmatrana strana uzorka ostvaruju statistički značajan uticaj na vrednost srednje tvrdoće površine uzorka po Vickersu. Utvrđena je statistički značajna trostruka interakcija između uticaja koji vrsta materijala, metod polimerizacije i posmatrana strana uzorka ostvaruju na tvrdoću,  $F(4,160) = 10.22$ ,  $p < 0.005$ .

Analiza varijanse tvrdoće kompozita nakon dve metode polimerizacije					
Izvor:	DF	Adj SS	Adj MS	F-vrednost	P- vrednost
Materijal (M)	4	24751.1	6187.78	1862.33	0.000
Polimerizacija (P)	1	0.1	0.06	0.02	0.897
Strana (S)	1	31.2	31.18	9.38	0.003
M*P	4	165.2	41.29	12.43	0.000
M*S	4	56.2	14.06	4.23	0.003
P*S	1	10.5	10.47	3.15	0.078
M*P*S	4	135.8	33.96	10.22	0.00
Greška	160	531.6	3.32		
Ukupno	179				

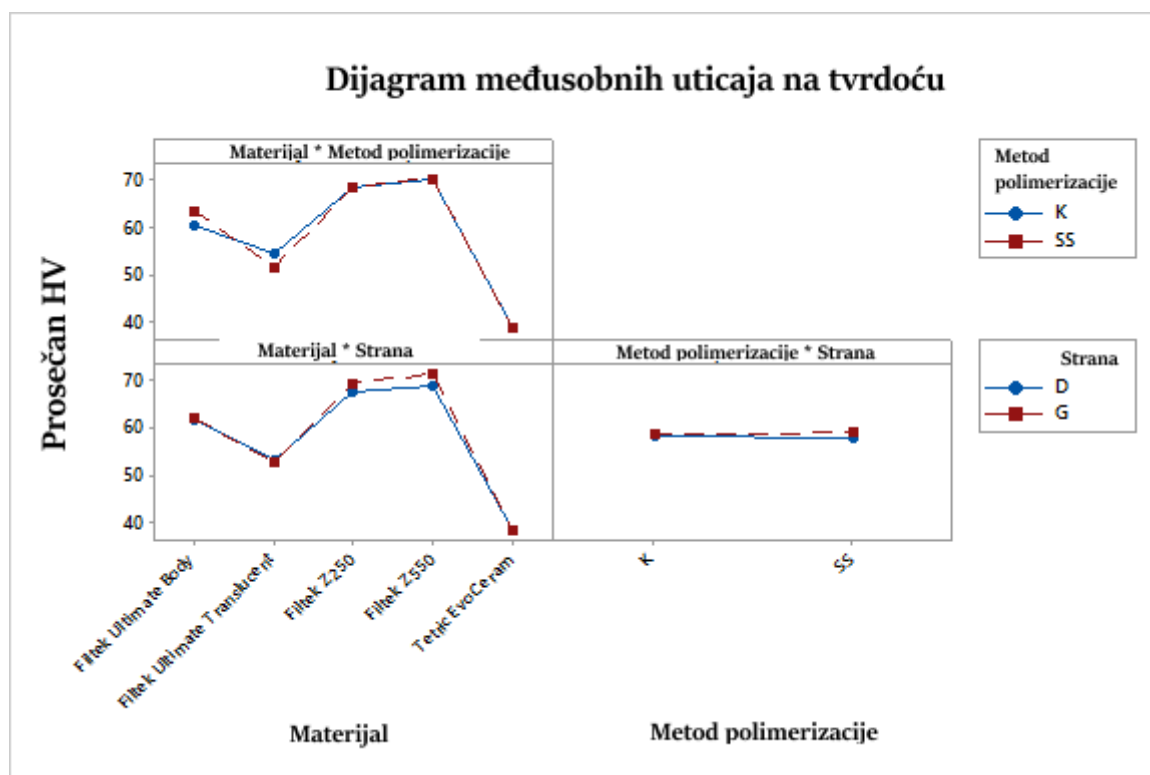
DF: stepeni slobode, Adj SS: prilagođen zbir kvadrata,

Adj MS: prilagođeno srednje kvadratno odstupanje,

F-vrednost: vrednost Fišerovog testa

**Tabela 4.3.1:** Rezultati analize varijanse za tvrdoću testiranih kompozita nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije

Dijagram međusobnih uticaja navedenih faktora na tvrdoću ispitivanih materijala prikazan je na slici 4.3.1



Slika 4.3.1: Dijagram međusobnog uticaja faktora na tvrdoću testiranih kompozita

Analizom proste interakcije između faktora materijal/strana-donja, za konvencionalni metod fotopolimerizacije, ustanovljeno je da prosta interakcija nije statistički značajna,  $F(4,80)=1.69$ ,  $p=0.160$ . Analiza prostih uticaja za materijal pokazala je da postoji statistički značajan uticaj vrste materijala na tvrdoću donje površine uzorka  $F(4,18.76)=1200$ ,  $p<0.005$ . Analogno prethodno opisanoj analizi, izvršena je i analiza prostih uticaja za gornju stranu uzoraka. Analiza je pokazala statističku značajnost prostog uticaja materijal/strana–gornja,  $F(4,19.67)=892.9$ ,  $p<0.005$ , na osnovu čega je zaključeno da vrsta materijala ima značajan uticaj na površinsku tvrdoću uzoraka.

Analizom proste interakcije materijal/strana-donja, za „soft-start“ metod fotopolimerizacije, ustanovljeno je da prosta interakcija jeste statistički značajna,  $F(4,80)=11.96$ ,  $p<0.005$ . Na osnovu toga je sprovedena analiza prostih glavnih uticaja, pri čemu je posmatran uticaj materijala na površinsku tvrdoću, za „soft-start“ metod polimerizacije i donju, odnosno, gornju stranu uzorka. Statistički značajan uticaj vrste materijala na površinsku tvrdoću uzorka ustanovljen je, kako za donju,  $F(4,19.81)=556.7$ ,  $p<0.005$ , tako i za gornju površinu uzorka,  $F(4,19.51)=787.3$ ,  $p<0.005$ .

Prosečne vrednosti tvrdoće testiranih kompozita prikazane su u tabeli 4.3.2. Svi materijali imali su međusobno statistički značajno različite vrednosti tvrdoće. Poredak materijala, od onog sa najvišim do onog s najnižim vrednostima tvrdoće, nezavisno od metode polimerizacije, na obe strane uzorka, glasio je ovako: FZ550 > FZ250 > FUB > FUT > TEC.

Grupisani podaci nakon sprovedene statističke analize rezultata					
Materijal	Prosečne vrednosti tvrdoće				Razlike
	K_G ± SD	K_D ± SD	SS_G ± SD	SS_D ± SD	
FZ550	69.47± 1.16	70.54± 1.71	73.24± 2.56	67.29 ± 1.45	A
FZ250	68.88± 1.45	68.01± 1.45	69.94 ± 1.89	67.00 ±1.50	B
FUB	61.33± 2.01	59.52± 1.93	62.69 ± 1.13	64.14 ±1.88	C
FUT	54.46± 2.58	54.35± 2.43	50.99 ± 2.12	51.71 ± 2.94	D
TEC	38.28± 1.18	38.27± 0.72	38.16 ± 1.13	38.30 ± 1.45	E

\*Prosečne vrednosti koje ne dele zajedničko slovo se značajno razlikuju

K - konvencionalna metoda polimerizacije,

SS - „soft-start“ metoda polimerizacije,

G - gornja strana uzorka, D - donja strana uzorka;

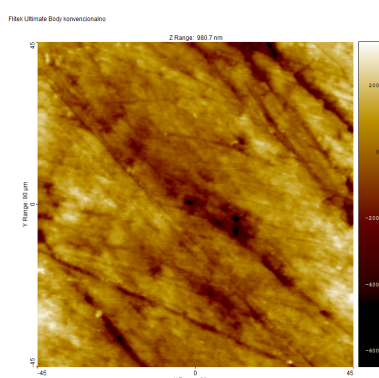
SD - standardna devijacija

**Tabela 4.3.2:** Prosečne vrednosti tvrdoće testiranih kompozita

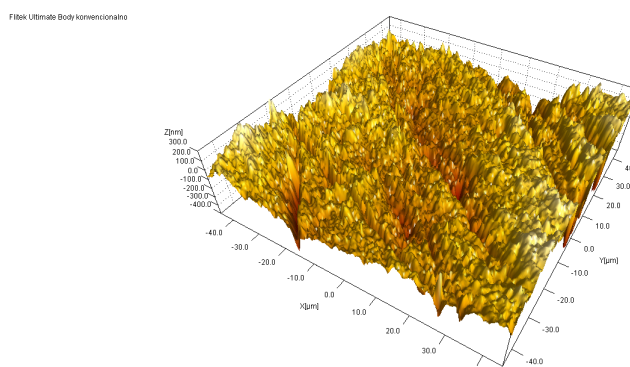
## 4.4 Površinska topografija testiranih kompozita - AFM analiza

### 4.4.1 Topografija nanopunjenog kompozita Filtek Ultimate Body

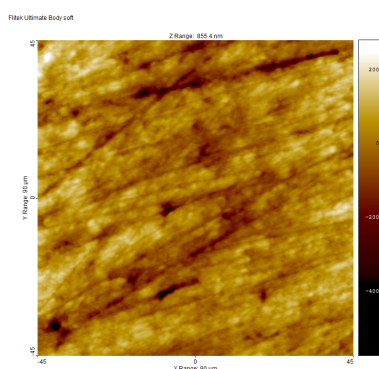
Na slici 4.4.1 prikazane su reprezentivne dvodimenzionalne i trodimenzionalne AFM slike poliranog nanopunjenog kompozita FUB, nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije.



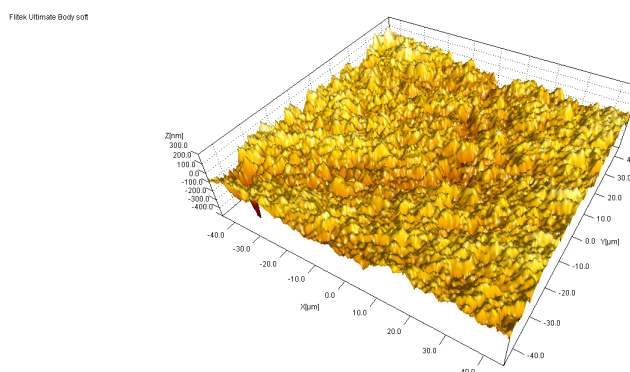
(a) 2D prikaz poliranog FUB nakon konvencionalne metode polimerizacije



(b) 3D prikaz poliranog FUB nakon konvencionalne polimerizacije



(c) 2D prikaz poliranog FUB nakon „soft-start“ polimerizacije

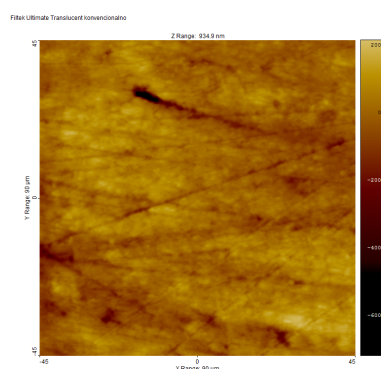


(d) 3D prikaz poliranog FUB nakon „soft-start“ polimerizacije

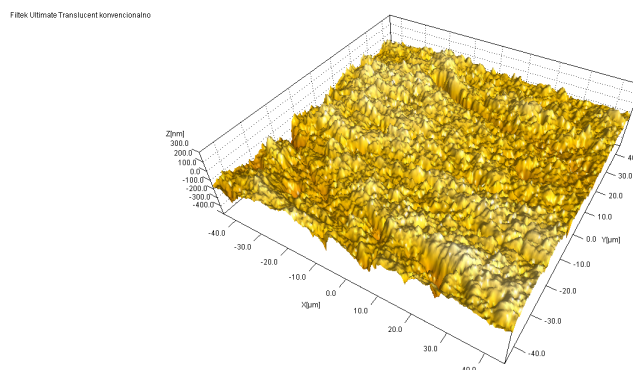
**Slika 4.4.1:** Reprezentivni 2D i 3D AFM prikazi topografije nanopunjenog kompozita (FUB), nakon dve metode polimerizacije

#### 4.4.2 Topografija nanopunjenog kompozita Filtek Ultimate Translucent

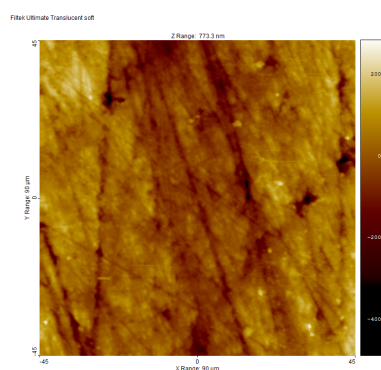
Na slici 4.4.2 prikazane su reprezentivne dvodimenzionalne i trodimenzionalne AFM slike poliranog nanopunjenog kompozita FUT, nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije.



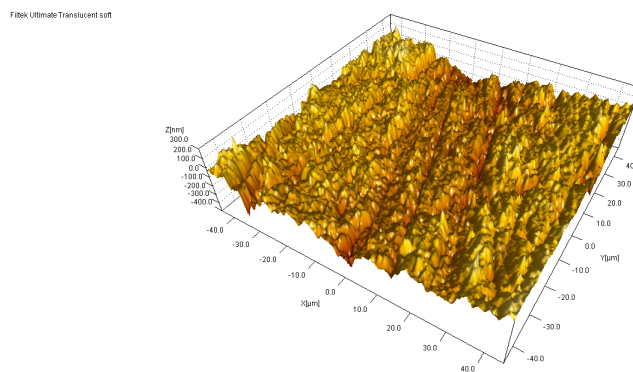
(a) 2D prikaz poliranog FUT nakon konvencionalne metode polimerizacije



(b) 3D prikaz poliranog FUT nakon konvencionalne polimerizacije



(c) 2D prikaz poliranog FUT nakon „soft-start“ polimerizacije

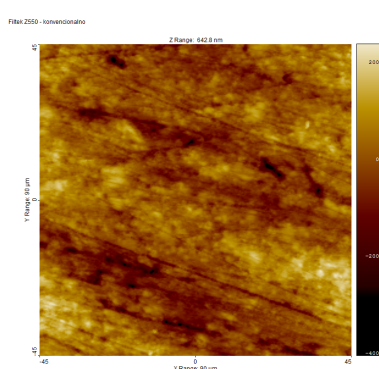


(d) 3D prikaz poliranog FUT nakon „soft-start“ polimerizacije

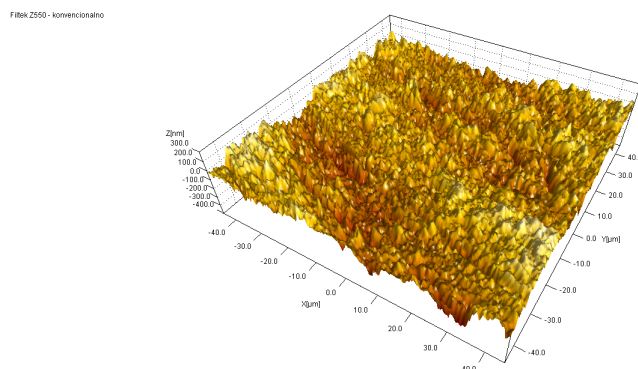
**Slika 4.4.2:** Reprezentivni 2D i 3D AFM prikazi topografije nanopunjenog kompozita (FUT), nakon dve metode polimerizacije

### 4.4.3 Topografija nanohibridnog kompozita Filtek Z550

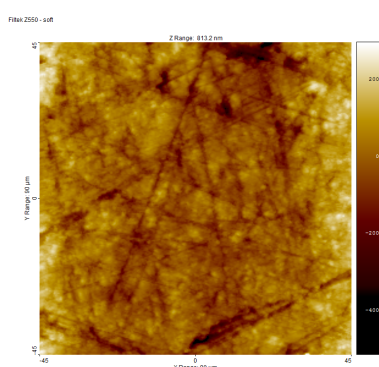
Na slici 4.4.3 prikazane su reprezentivne dvodimenzionalne i trodimenzionalne AFM slike poliranog nanohibridnog kompozita FZ550, nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije.



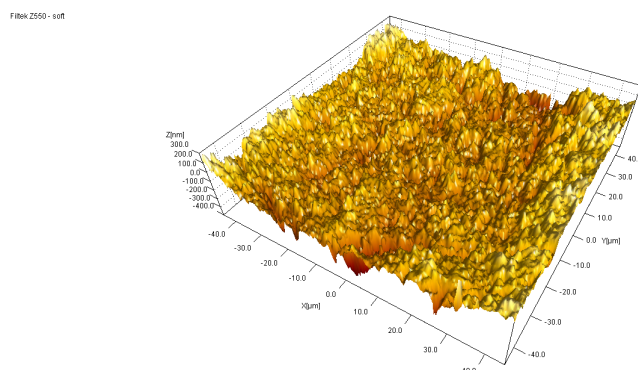
(a) 2D prikaz poliranog FZ550 nakon konvencionalne metode polimerizacije



(b) 3D prikaz poliranog FZ550 nakon konvencionalne polimerizacije



(c) 2D prikaz poliranog FZ550 nakon „soft-start“ polimerizacije



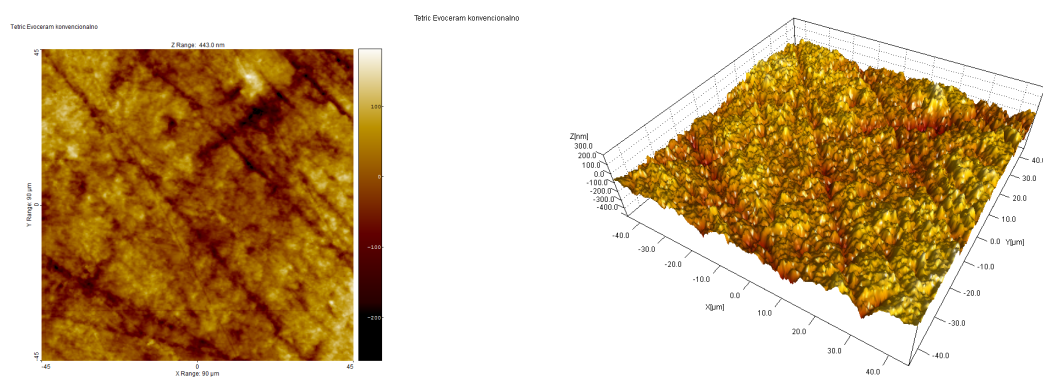
(d) 3D prikaz poliranog FZ550 nakon „soft-start“ polimerizacije

**Slika 4.4.3:** Reprezentativni 2D i 3D AFM prikazi topografije nanohibridnog kompozita (FZ550), nakon dve metode polimerizacije

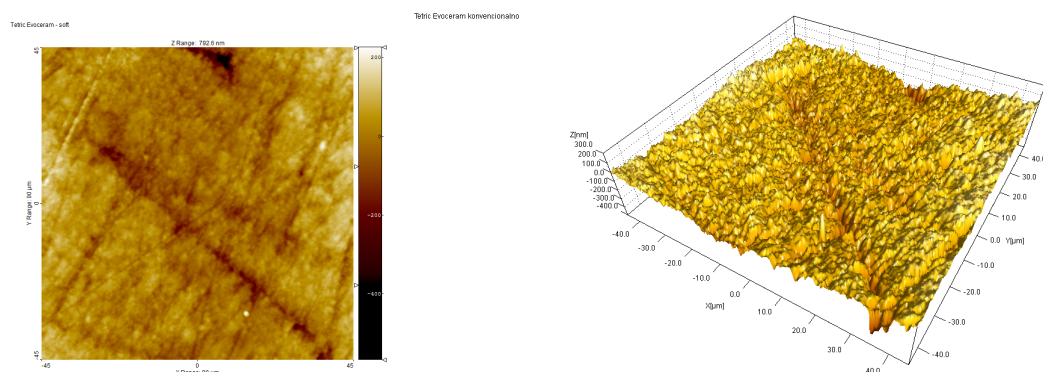


#### 4.4.4 Topografija nanohibridnog kompozita Tetric EvoCeram

Na slici 4.4.4 prikazane su reprezentivne dvodimenzionalne i trodimenzionalne AFM slike poliranog nanohibridnog kompozita TEC, nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije.



(a) 2D prikaz poliranog TEC nakon konvencionalne metode polimerizacije (b) 3D prikaz poliranog TEC nakon konvencionalne polimerizacije

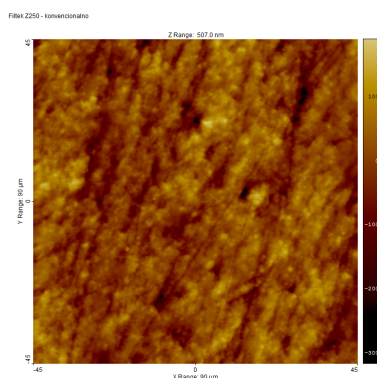


(c) 2D prikaz poliranog TEC nakon „soft-start“ polimerizacije (d) 3D prikaz poliranog TEC nakon „soft-start“ polimerizacije

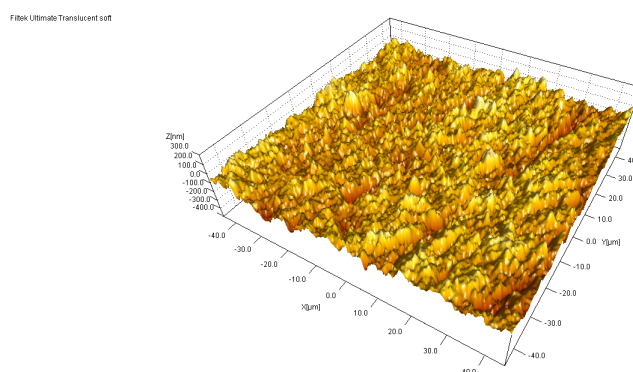
**Slika 4.4.4:** Reprezentativni 2D i 3D AFM prikazi topografije nanohibridnog kompozita (TEC), nakon dve metode polimerizacije

#### 4.4.5 Topografija mikrohibridnog kompozita Filtek Z250

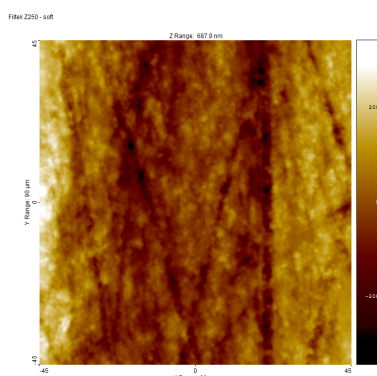
Na slici 4.4.5 prikazane su reprezentivne dvodimenzionalne i trodimenzionalne AFM slike poliranog mikrohibridnog kompozita FZ250, nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije.



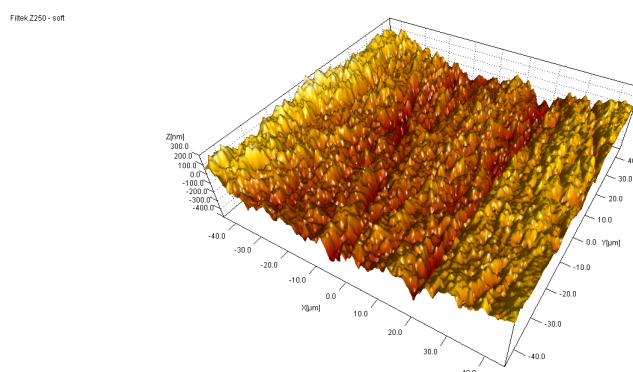
(a) 2D prikaz poliranog FZ250 nakon konvencionalne metode polimerizacije



(b) 3D prikaz poliranog FZ250 nakon konvencionalne polimerizacije



(c) 2D prikaz poliranog FZ250 nakon „soft-start“ polimerizacije



(d) 3D prikaz poliranog FZ250 nakon „soft-start“ polimerizacije

**Slika 4.4.5:** Reprezentativni 2D i 3D AFM prikazi topografije mikrohibridnog kompozita (FZ250), nakon dve metode polimerizacije

## 4.5 Vrednosti parametara hrapavosti dobijenih merenjem AFM-om

### 4.5.1 Srednje aritmetičko odstupanje profila - Sa

U tabeli 4.5.1 prikazani su rezultati dvofaktorne analize varijanse (ANOVA) sprovedene sa ciljem da se utvrdi da li metod polimerizacije i vrsta materijala ostvaruju statistički značajan uticaj na vrednost srednje aritmetičke hrapavosti površine uzorka - Sa testiranih kompozita.

Analiza varijanse Sa kompozita nakon dve metode polimerizacije					
Izvor:	DF	Adj SS	Adj MS	F-vrednost	P-vrednost
Materijal (M)	4	4555.57	1138.89	44.43	0.00
Polimerizacija (P)	1	28.40	28.40	1.11	0.298
M*P	4	350.32	87.58	3.42	0.015
Greška	50	1281.55	25.63		
Ukupno	59	6215.84			

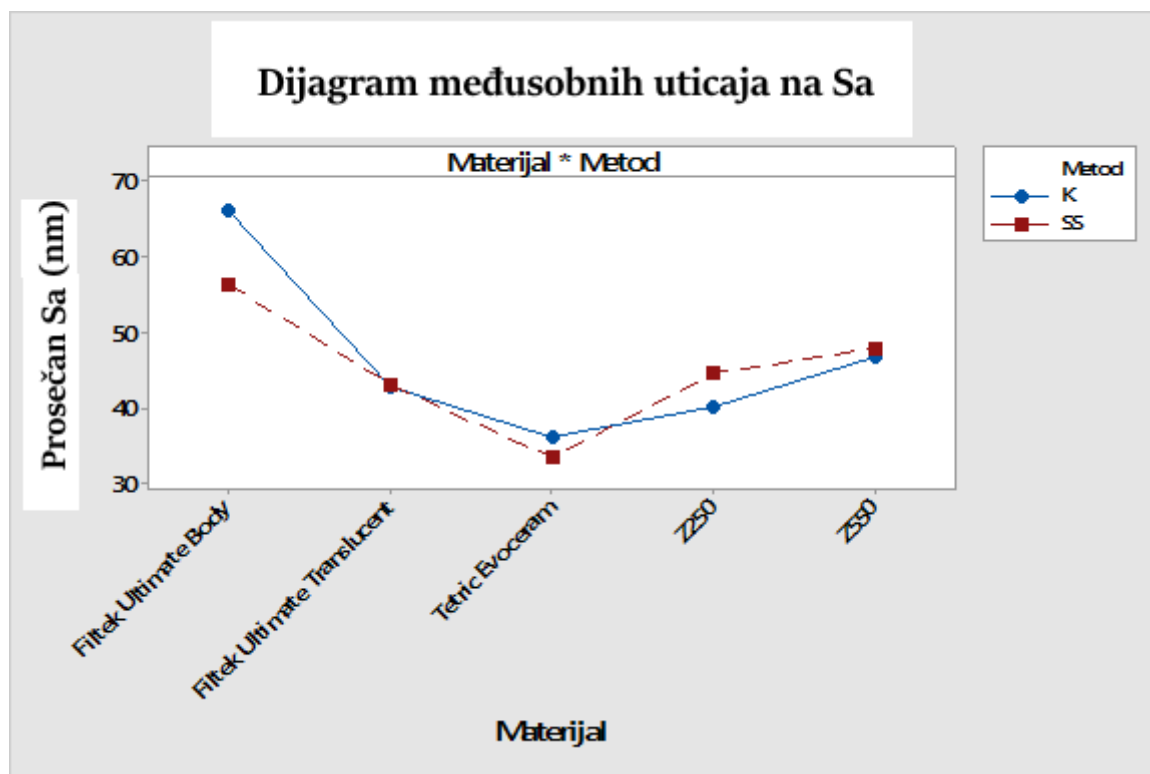
DF: stepeni slobode, Adj SS: prilagođen zbir kvadrata,

Adj MS: prilagođeno srednje kvadratno odstupanje,

F-vrednost: vrednost Fišerovog testa

**Tabela 4.5.1:** Rezultati analize varijanse za Sa testiranih kompozita nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije

Utvrđena je statistički značajna interakcija između uticaja koji vrsta materijala i metod polimerizacije ostvaruju na  $S_a$ ,  $F(4,50) = 3.42$ ,  $p < 0.05$  (slika 4.5.1).



Slika 4.5.1: Dijagram međusobnih uticaja faktora na  $S_a$  testiranih kompozita

Naknadno sprovedenom analizom prostih uticaja (engl. simple main effects analysis) konstatovano je da postoje statistički značajne razlike između  $S_a$  za različite tipove materijala, kako za konvencionalni metod polimerizacije ( $p < .001$ ), tako i za „soft-start“ metod polimerizacije ( $p < .001$ ).

Prosečne vrednosti  $S_a$  testiranih kompozita prikazane su u tabeli 4.5.2. Nanopunjeni kompozit FUB statistički se značajno razlikovao od drugih testiranih materijala i imao je najviše vrednosti  $S_a$  parametra hrapavosti. Sa druge strane, nanohibridni kompozit TEC imao je najniže vrednosti  $S_a$ , i pokazao se statistički značajno superiornijim od drugih testiranih materijala po pitanju vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila.

Grupisani podaci nakon sprovedene statističke analize rezultata				
Materijal	Vrednosti $S_a$ (nm) sa obeleženim statistički značajnim razlikama			
	$S_{a\_K} \pm SD$	razlike*	$S_{a\_SS} \pm SD$	razlike*
FUB	$66.23 \pm 7.89$	A	$56.40 \pm 8.32$	A
FZ550	$46.82 \pm 4.94$	B	$47.97 \pm 3.97$	A
FUT	$42.97 \pm 2.24$	B, C	$43.18 \pm 4.06$	A
FZ250	$40.26 \pm 1.99$	B, C	$44.72 \pm 5.17$	A
TEC	$36.37 \pm 4.92$	C	$33.51 \pm 2.89$	B

\*Prosečne vrednosti koje ne dele zajedničko slovo se značajno razlikuju

K - konvencionalna metoda polimerizacije, SS - „soft-start“ metoda polimerizacije;

SD - standardna devijacija

**Tabela 4.5.2:** Prosečne vrednosti  $S_a$  testiranih kompozita

### 4.5.2 Koren srednje vrednosti kvadratnog odstupanja - $S_q$

U tabeli 4.5.3 prikazani su rezultati dvofaktorne analize varijanse (ANOVA) sprovedene sa ciljem da se utvrdi da li metod polimerizacije i vrsta materijala ostvaruju statistički značajan uticaj na vrednost  $S_q$  (koren srednje vrednosti kvadratnog odstupanja profila) testiranih uzoraka.

Analiza varijanse $S_q$ kompozita nakon dve metode polimerizacije					
Izvor:	DF	Adj SS	Adj MS	F-vrednost	P-vrednost
Materijal (M)	4	94.78	2369.54	45.42	0.000
Polimerizacija (P)	1	139.1	139.05	2.67	0.109
M*P	4	1585.8	396.45	7.60	0.000
Greška	50	2608.7	52.17		
Ukupno	59	52.17			

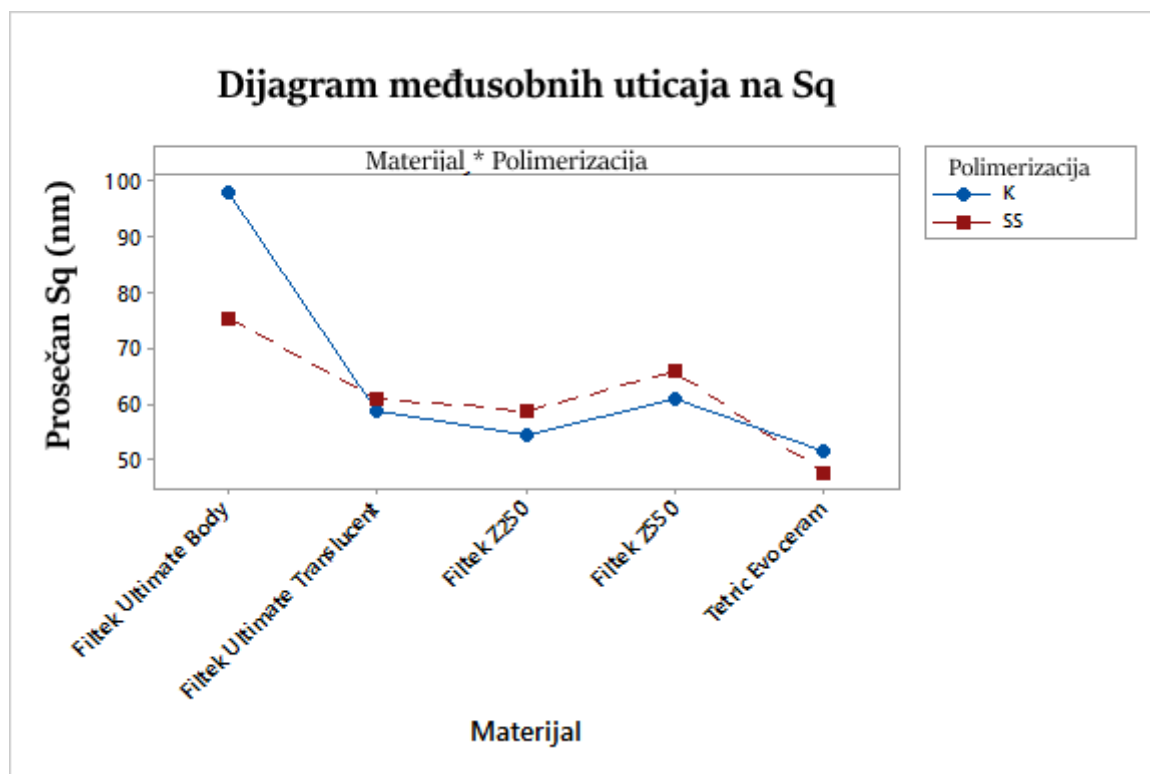
DF: stepeni slobode, Adj SS: prilagođen zbir kvadrata,

Adj MS: prilagođeno srednje kvadratno odstupanje,

F-vrednost: vrednost Fišerovog testa

**Tabela 4.5.3:** Rezultati analize varijanse za  $S_q$  testiranih kompozita nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije

Utvrđena je statistički značajna interakcija između uticaja koji vrsta materijala i metod polimerizacije ostvaruju na  $Sq$ ,  $F(4,50) = 7.60$ ,  $p < 0.05$  (slika 4.5.2).



Slika 4.5.2: Dijagram međusobnih uticaja faktora na  $Sq$  testiranih kompozita

Naknadno sprovedenom analizom prostih uticaja (engl. simple main effects analysis) konstatovano je da postoje statistički značajne razlike između  $Sq$  za različite tipove materijala, kako za konvencionalni metod polimerizacije ( $p < 0.05$ ), tako i za „soft-start“ metod polimerizacije ( $p < 0.05$ ).

Prosečne vrednosti  $Sq$  testiranih kompozita prikazane su u tabeli 4.5.4. Nanopunjeni kompozit FUB statistički se značajno razlikovao od drugih testiranih materijala i imao je najviše vrednosti  $Sq$  parametra hrapavosti. Sa druge strane, nanohibridni kompozit TEC imao je najniže vrednosti  $Sq$ , i pokazao se statistički značajno superiornijim od drugih testiranih materijala po pitanju vrednosti  $Sq$  parametra hrapavosti.

Grupisani podaci nakon sprovedene statističke analize rezultata				
Materijal	Vrednosti $Sq$ (nm) sa obeleženim statistički značajnim razlikama			
	$Sq_K \pm SD$	razlike*	$Sq_{SS} \pm SD$	razlike*
FUB	98.14 ± 6.26	A	75.53 ± 9.67	A
FZ550	60.94 ± 6.48	B	65.92 ± 7.80	A, B
FUT	58.91 ± 4.43	B	61.06 ± 9.27	A, B, C
FZ250	54.59 ± 5.44	B	58.85 ± 7.51	B, C
TEC	51.82 ± 7.38	B	47.82 ± 6.35	C

\*Prosečne vrednosti koje ne dele zajedničko slovo se značajno razlikuju

K - konvencionalna metoda polimerizacije, SS - „soft-start“ metoda polimerizacije;

SD - standardna devijacija

**Tabela 4.5.4:** Prosečne vrednosti  $Sq$  testiranih kompozita



### 4.5.3 Distribucija visine neravnina - Ssk

U tabeli 4.5.5 prikazani su rezultati dvofaktorne analize varijanse (ANOVA) sprovedene sa ciljem da se utvrdi da li metod polimerizacije i vrsta materijala ostvaruju statistički značajan uticaj na vrednost Ssk (distribucije visine neravnina) testiranih uzoraka.

Analiza varijanse Ssk kompozita nakon dve metode polimerizacije					
Izvor:	DF	Adj SS	Adj MS	F-vrednost	P-vrednost
Materijal (M)	4	6.4019	1.6005	3.39	0.016
Polimerizacija (P)	1	0.3864	0.3864	0.82	0.370
M*P	4	7.2108	1.8027	3.82	0.009
Greška	50	23.5897	0.4718		
Ukupno	59	37.5888			

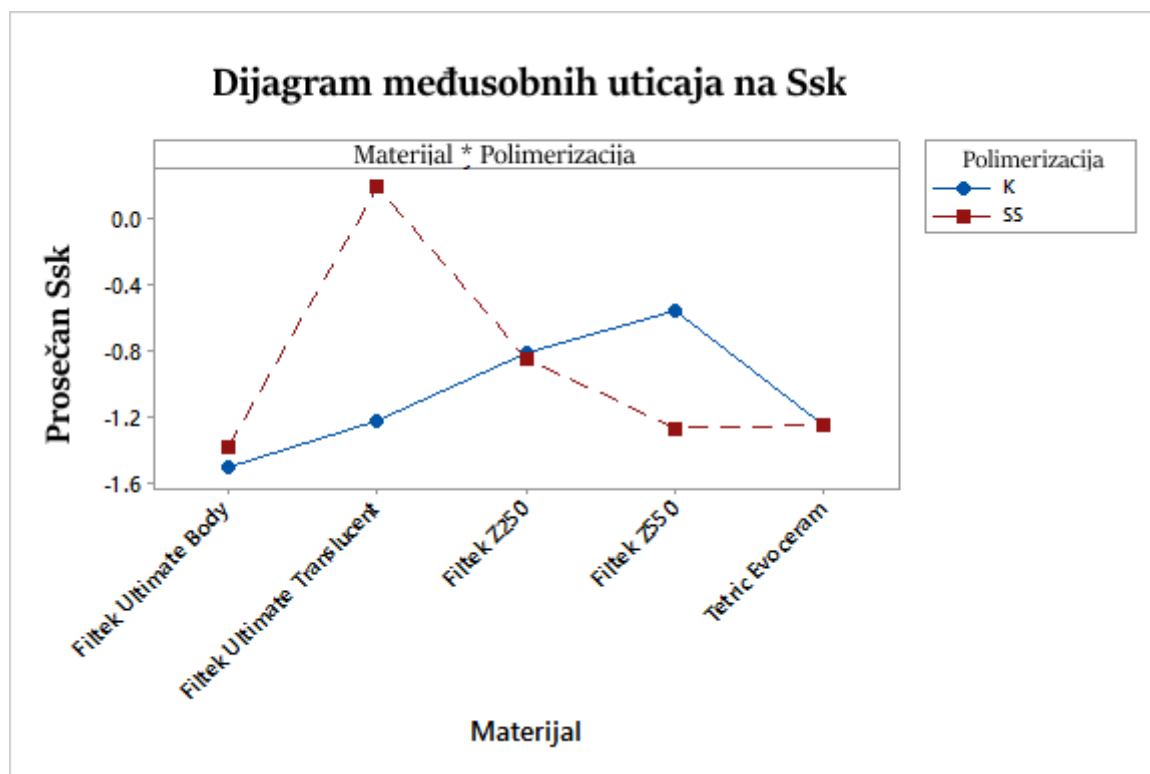
DF: stepeni slobode, Adj SS: prilagođen zbir kvadrata,

Adj MS: prilagođeno srednje kvadratno odstupanje,

F-vrednost: vrednost Fišerovog testa

**Tabela 4.5.5:** Rezultati analize varijanse za Ssk testiranih kompozita nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije

Utvrđena je statistički značajna interakcija između uticaja koji vrsta materijala i metod polimerizacije ostvaruju na Ssk,  $F(4,50) = 3,82$ ,  $p < 0.05$ , (slika 4.5.3).



Slika 4.5.3: Dijagram međusobnih uticaja faktora na Ssk testiranih kompozita

Naknadno sprovedenom analizom prostih uticaja (engl. simple main effects analysis) konstatovano je da postoje statistički značajne razlike između *Ssk* za različite tipove materijala, polimerizovanih konvencionalnom metodom polimerizacije ( $p < 0.05$ ), ali ne i „soft-start“ metodom polimerizacije ( $p = 0.049$ ).

Prosečne vrednosti *Ssk* testiranih kompozita prikazane su u tabeli 4.5.6. Konvencionalna metoda polimerizacije uticala je tako da se nanopunjeni kompozit FUB statistički značajno razlikovao od drugih testiranih materijala sa najvišim vrednostima *Ssk* parametra hrapavosti, a nanohibridni kompozit FZ550 sa najnižim *Ssk* vrednostima. „Soft-start“ metoda polimerizacije nije kreirala statistički značajno različite *Ssk* vrednosti među testiranim materijalima.

Grupisani podaci nakon sprovedene statističke analize rezultata				
Materijal	Vrednosti <i>Ssk</i> sa obeleženim statistički značajnim razlikama			
	<i>Ssk</i> _K ± SD	razlike*	<i>Ssk</i> _SS ± SD	razlike*
FZ550	- 0.5503 ± 0.1335	A	- 1.265 ± 0.632	A
FZ250	- 0.811 ± 0.294	A, B	- 0.841 ± 0.253	A
FUT	- 1.217 ± 0.874	A, B	0.198 ± 1.381	A
TEC	- 1.249 ± 0.866	A, B	- 1.247 ± 0.662	A
FUB	- 1.505 ± 0.413	B	- 1.375 ± 0.347	A

\*Prosečne vrednosti koje ne dele zajedničko slovo se značajno razlikuju

K - konvencionalna metoda polimerizacije, SS - „soft-start“ metoda polimerizacije;

SD - standardna devijacija

**Tabela 4.5.6:** Prosečne vrednosti *Ssk* testiranih kompozita

#### 4.5.4 Maksimalna visina neravnina - Sz

U tabeli 4.5.7 prikazani su rezultati dvofaktorne analize varijanse (ANOVA) sprovedene sa ciljem da se utvrdi da li metod polimerizacije i vrsta materijala ostvaruju statistički značajan uticaj na vrednosti maksimalne visine neravnina - Sz testiranih uzoraka.

Analiza varijanse Sz kompozita nakon dve metode polimerizacije					
Izvor:	DF	Adj SS	Adj MS	F-vrednost	P-vrednost
Materijal (M)	4	603532	150883	4.37	0.004
Polimerizacija (P)	1	67327	67327	1.95	0.169
M*P	4	628104	157026	4.55	0.003
Greška	50	1725373	34507		
Ukupno	59	3024336			

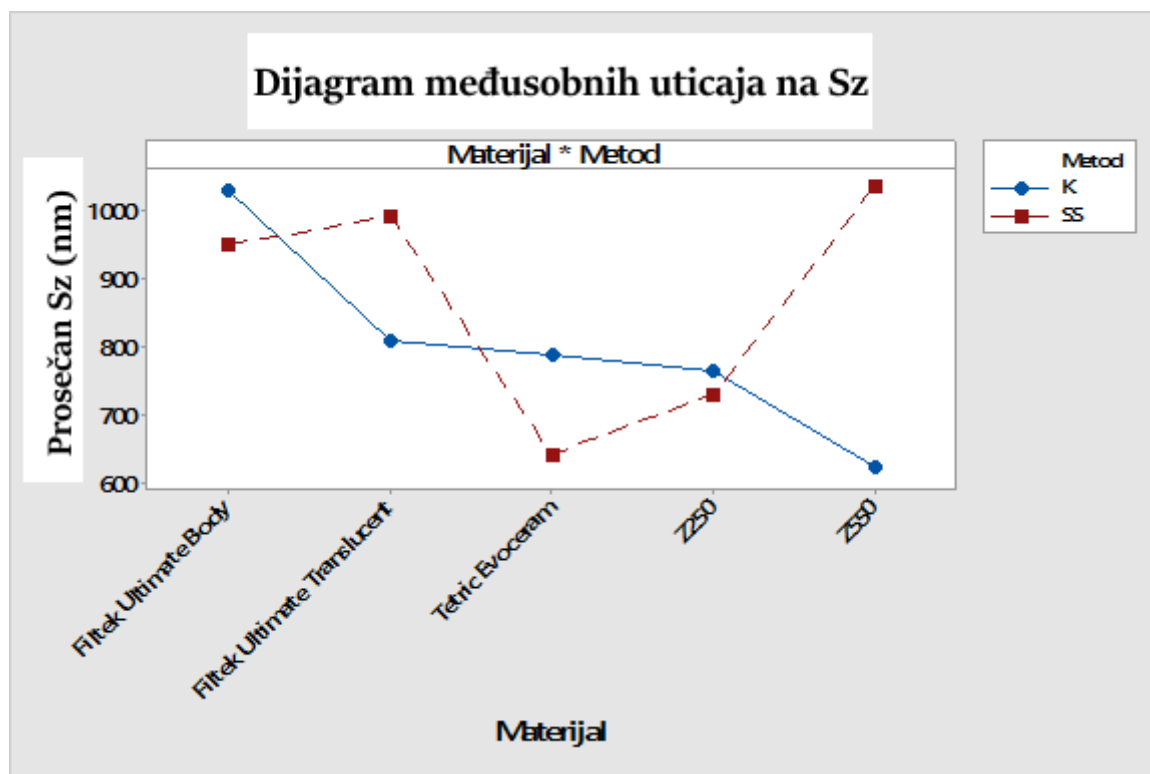
DF: stepeni slobode, Adj SS: prilagođen zbir kvadrata,

Adj MS: prilagođeno srednje kvadratno odstupanje,

F-vrednost: vrednost Fišerovog testa

**Tabela 4.5.7:** Rezultati analize varijanse za Sz testiranih kompozita nakon konvencionalne i „soft-start“ polimerizacije

Utvrđena je statistički značajna interakcija između uticaja koji vrsta materijala i metod polimerizacije ostvaruju na Sz,  $F(4,50) = 4.55$ ,  $p < 0.05$ , (slika 4.5.4).



Slika 4.5.4: Dijagram međusobnih uticaja faktora na Sz testiranih kompozita

Naknadno sprovedenom analizom prostih uticaja (engl. simple main effects analysis) konstatovano je da postoje statistički značajne razlike između  $S_z$  za različite tipove materijala, kako za konvencionalni metod polimerizacije ( $p < 0.05$ ), tako i za „soft-start“ metod polimerizacije ( $p < 0.05$ ).

Prosečne vrednosti  $S_z$  testiranih kompozita prikazane su u tabeli 4.5.8. Konvencionalni i „soft-start“ metod polimerizacije uticali su na različite vrednosti  $S_z$  parametra hrapavosti testiranih materijala.

Grupisani podaci nakon sprovedene statističke analize rezultata				
Materijal	Vrednosti $S_z$ (nm) sa obeleženim statistički značajnim razlikama			
	$S_z_K \pm SD$	razlike*	$S_z_{SS} \pm SD$	razlike*
FUB	1029.9 ± 162.9	A	951.2 ± 150.4	A, B
FUT	810.5 ± 202.4	A, B	992 ± 287	A, B
TEC	788 ± 269	A, B	643 ± 156.6	B
FZ250	766.3 ± 102.9	A, B	730.9 ± 139.2	B
FZ550	624.6 ± 120.5	B	1037.1 ± 176.3	A

\*Prosečne vrednosti koje ne dele zajedničko slovo se značajno razlikuju

K - konvencionalna metoda polimerizacije, SS - „soft-start“ metoda polimerizacije;

SD - standardna devijacija

**Tabela 4.5.8:** Prosečne vrednosti  $S_z$  testiranih kompozita

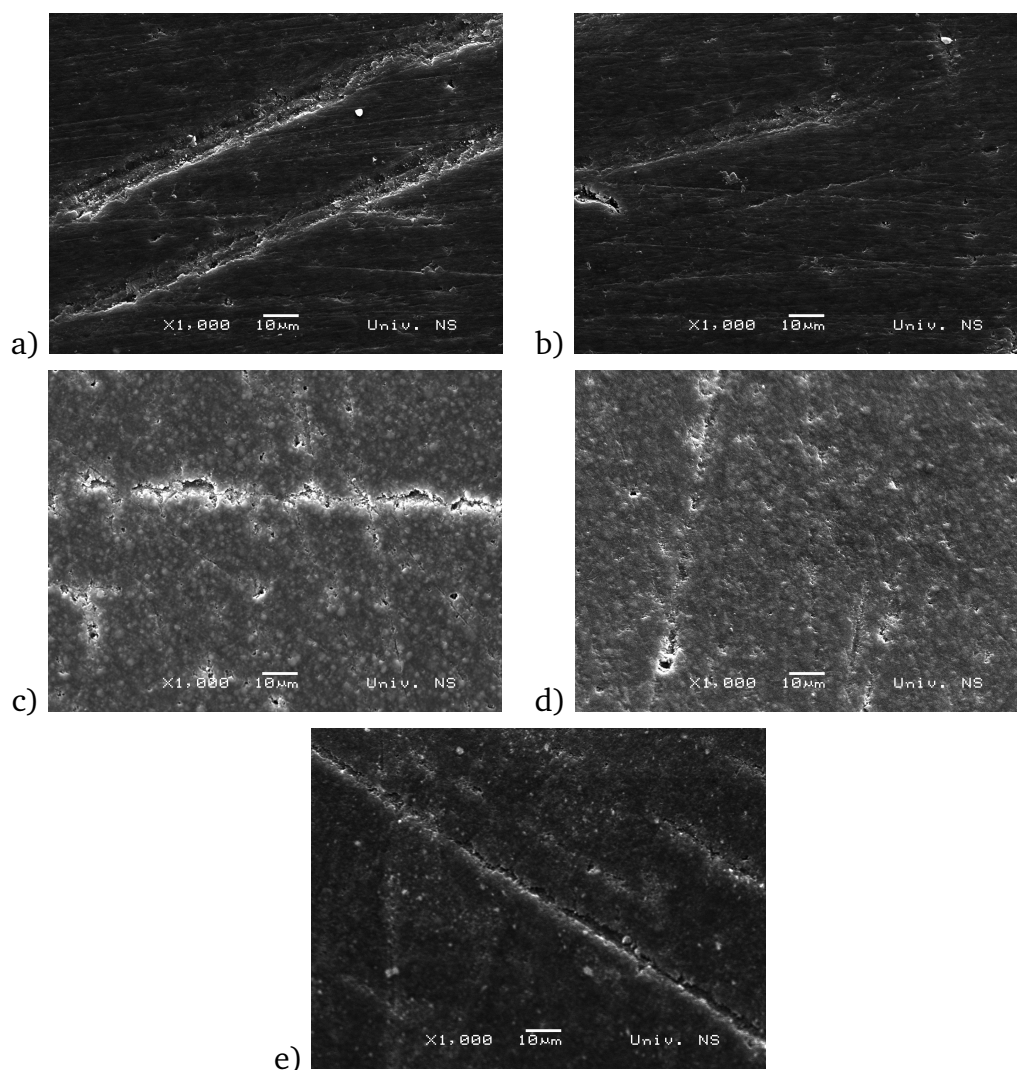
U tabeli 4.5.9 prikazani su ekstremni rezultati maksimalne visine neravnina -  $S_z$  izmereni tokom ispitivanja površine AFM-om. Ovakav nalaz je pokazatelj karakteristika skeniranih površina i u skladu je sa prirodom testiranog parametra hrapavosti, koji detektuje maksimalnu udaljenost između najviše i najniže tačke profila unutar određene površine merenja uzorka.

Skenirana površina testiranog materijala	Ekstremne $S_z$ vrednosti (nm)
TEC	1190.7
FUT	558.4
FUT	1336.3

**Tabela 4.5.9:** Dijagnostika ekstremnih  $S_z$  rezultata

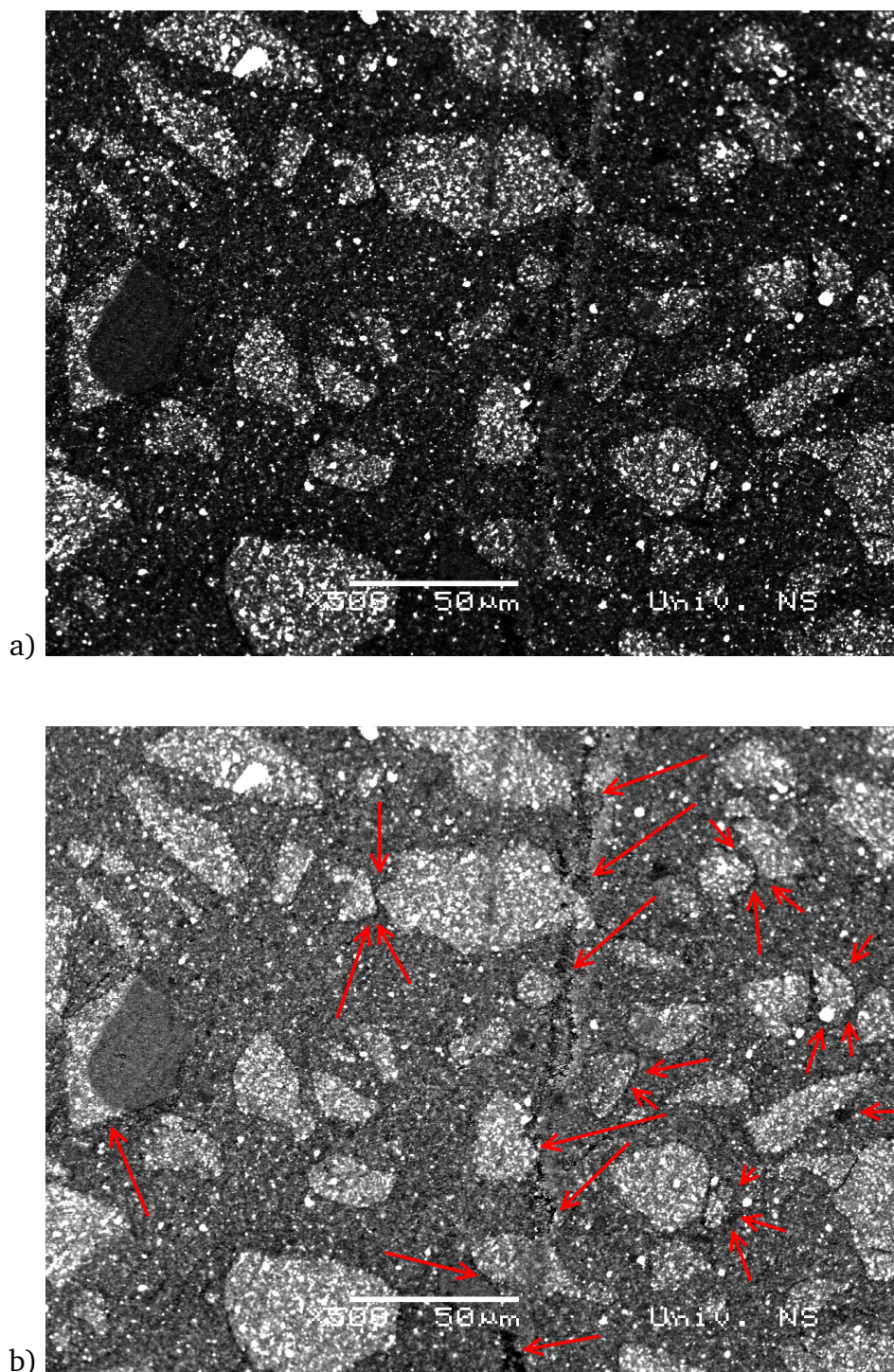
## 4.6 Površinska topografija testiranih kompozita - SEM analiza

Na slici 4.6.1 prikazane su SEM slike uzoraka, koje prikazuju morfologiju površine reprezentativnih testiranih kompozita nakon sprovedenog procesa poliranja.



**Slika 4.6.1:** SEM slike a) FUB, b) FUT i c) F5250, d) FZ250 i e) TEC kompozita

Slika 4.6.2 prikazuje specifičnost sastava TEC kompozita i kontaktnu zonu prepolimerizovanih punilaca sa ostatkom gotovog kompozita.

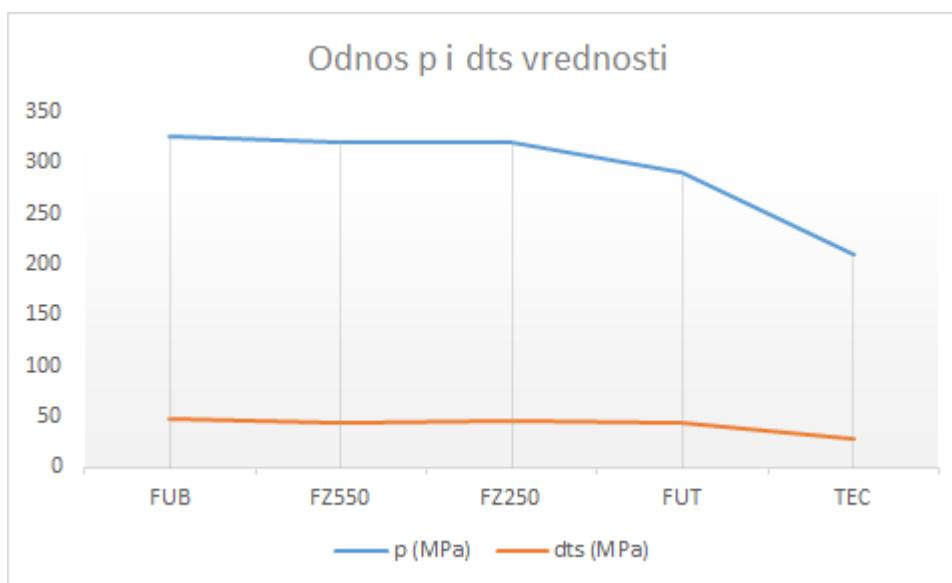


**Slika 4.6.2:** SEM slike površine TEC kompozita: a) originalna slika, b) sa označenim naprslinama



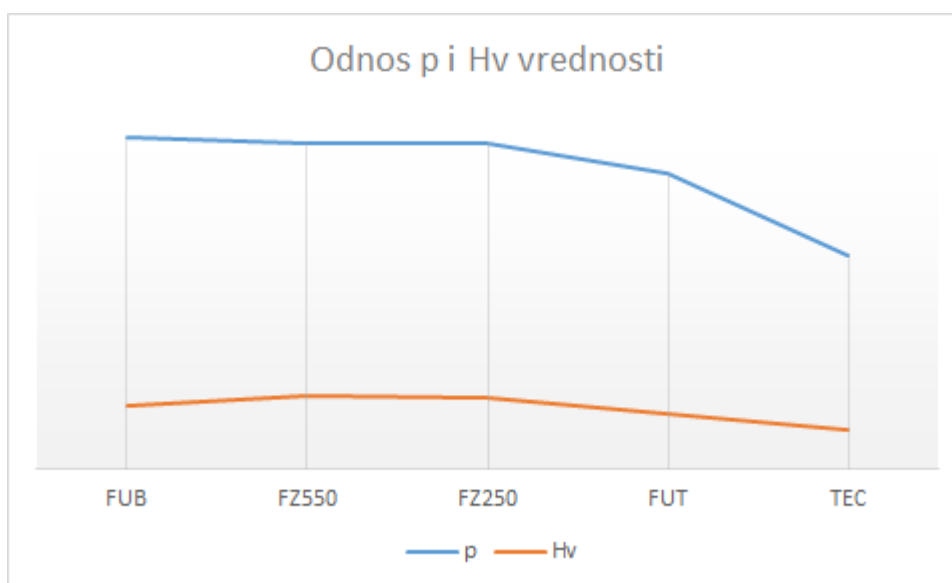
## 4.7 Uporedna analiza dobijenih vrednosti testiranih svojstava kompozita

Na slici 4.7.1 prikazana je uporedna analiza vrednosti pritisne i zatezne čvrstoće testiranih kompozita.



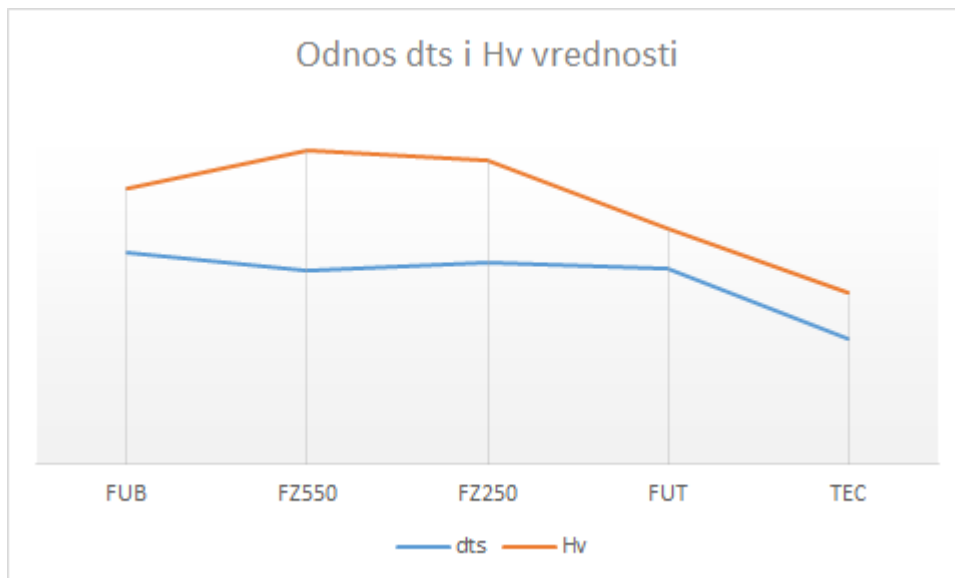
**Slika 4.7.1:** Uporedna analiza vrednosti pritisne i zatezne čvrstoće testiranih kompozita

Na slici 4.7.2 prikazana je uporedna analiza vrednosti pritisne čvrstoće i tvrdoće testiranih kompozita. Napomena: Apsolutne vrednosti grafički prikazanih rezultata prikazane su u tabelama 4.1.2 i 4.3.2.



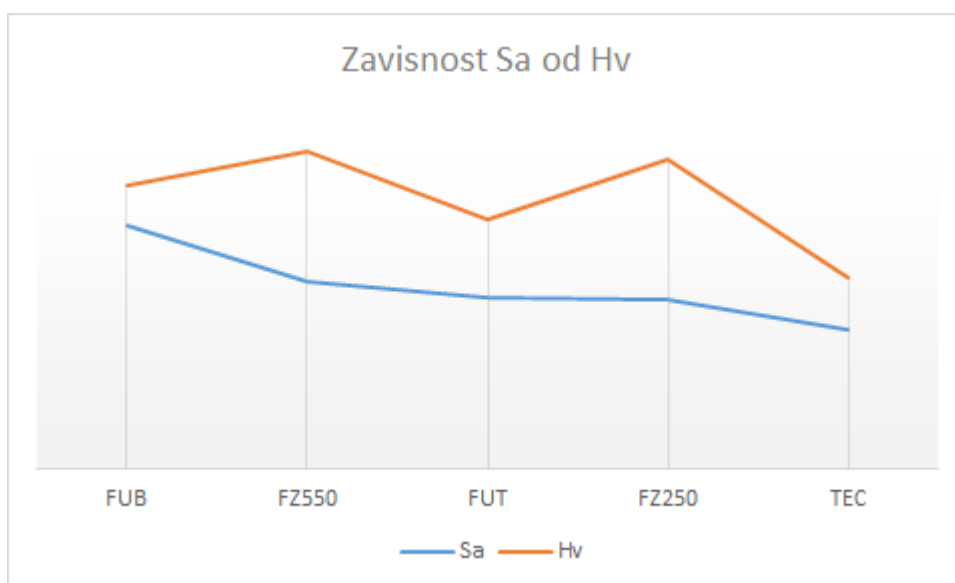
**Slika 4.7.2:** Uporedna analiza vrednosti pritisne čvrstoće i tvrdoće testiranih kompozita

Na slici 4.7.3 prikazana je uporedna analiza vrednosti zatezne čvrstoće i tvrdoće testiranih kompozita. Napomena: Apsolutne vrednosti grafički prikazanih rezultata prikazane su u tabelama 4.2.2 i 4.3.2.



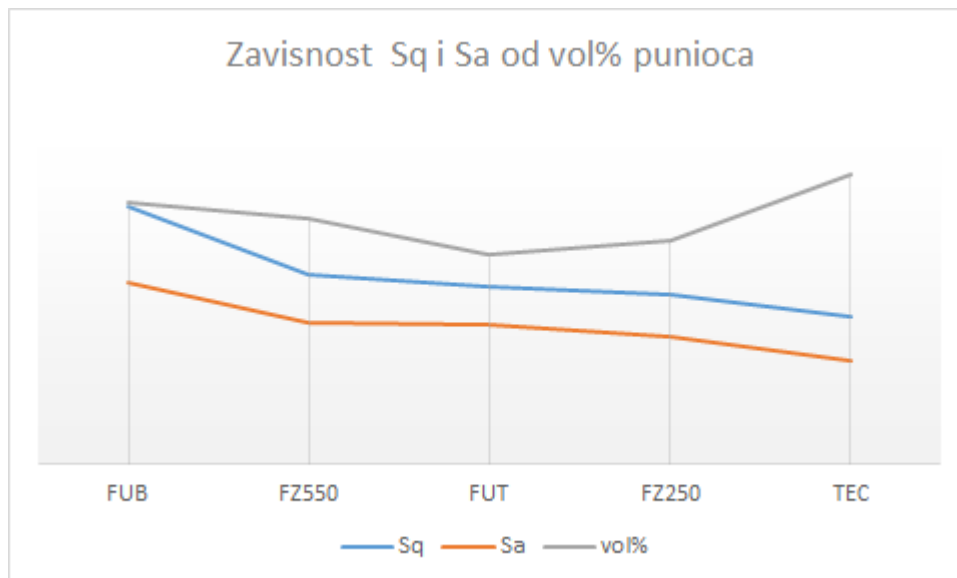
**Slika 4.7.3:** Uporedna analiza vrednosti zatezne čvrstoće i tvrdoće testiranih kompozita

Na slici 4.7.4 prikazana je uporedna analiza vrednosti parametra hrapavosti  $S_a$  i tvrdoće testiranih kompozita. Napomena: Apsolutne vrednosti grafički prikazanih rezultata prikazane su u tabelama 4.5.2 i 4.3.2.



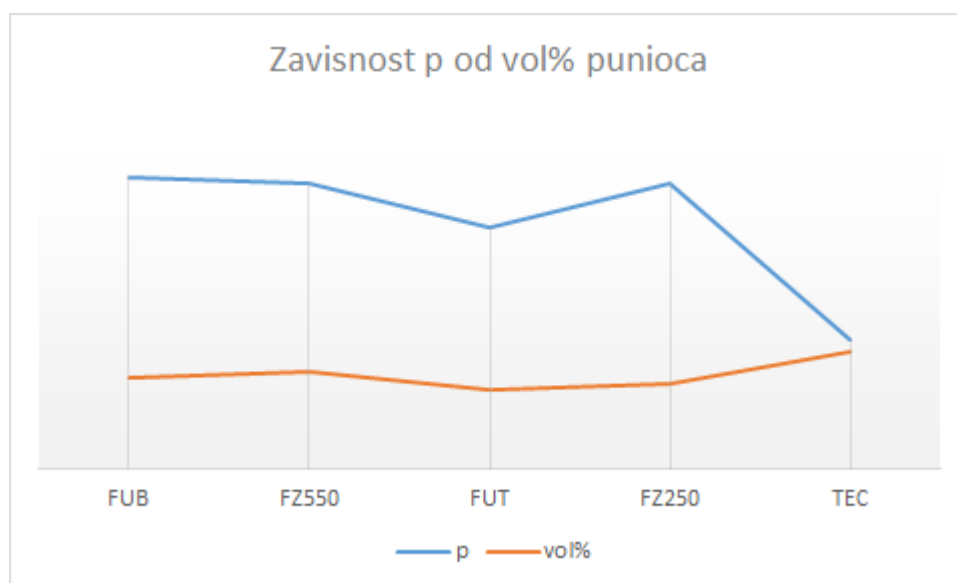
**Slika 4.7.4:** Uporedna analiza vrednosti parametra hrapavosti  $S_a$  i tvrdoće testiranih kompozita

Na slici 4.7.5 prikazana je uporedna analiza vrednosti parametra hrapavosti  $S_q$  i  $S_a$  testiranih kompozita od zapreminskog udela punioca u njima. Napomena: Apsolutne vrednosti grafički prikazanih rezultata prikazane su u tabelama 4.5.2, 4.5.4 i 3.1.1.



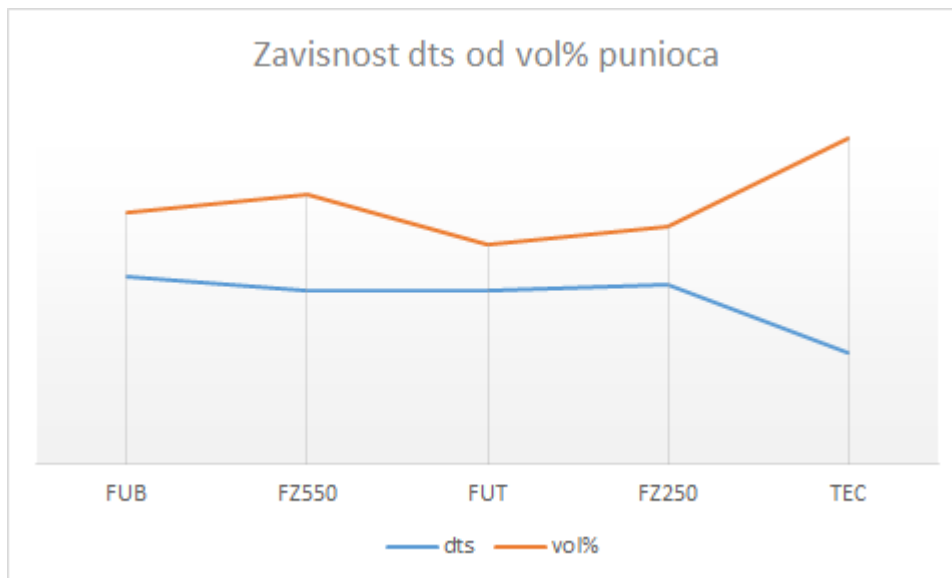
**Slika 4.7.5:** Uporedna analiza vrednosti  $S_q$  i  $S_a$  parametra hrapavosti testiranih kompozita i zapreminskog udela punioca u njima

Na slici 4.7.6 prikazana je uporedna analiza vrednosti pritiskne čvrstoće testiranih kompozita i zapreminskog udela punioca u njima. Napomena: Apsolutne vrednosti grafički prikazanih rezultata prikazane su u tabelama 4.1.2 i 3.1.1.



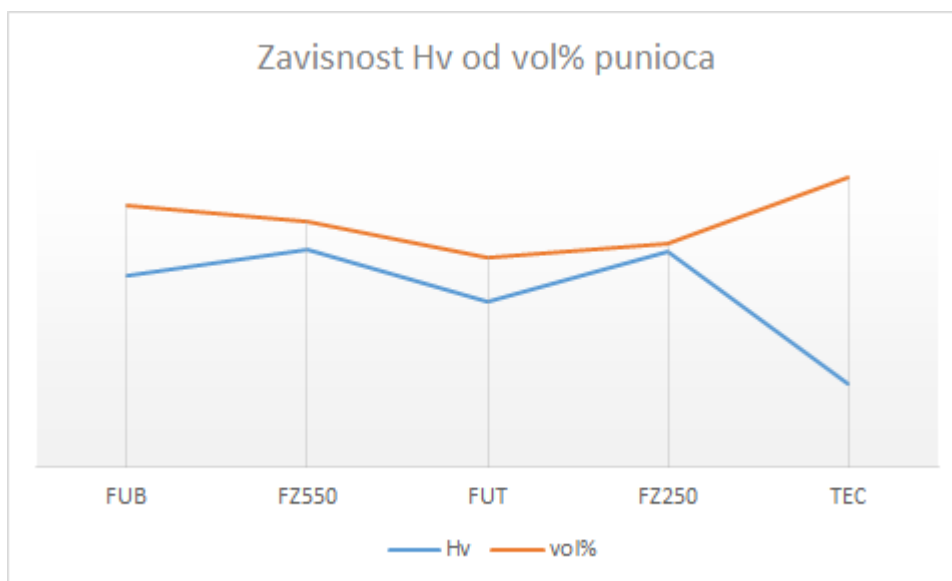
**Slika 4.7.6:** Uporedna analiza vrednosti pritiskne čvrstoće testiranih kompozita i zapreminskog udela punioca u njima

Na slici 4.7.7 prikazana je uporedna analiza vrednosti zatezne čvrstoće testiranih kompozita od zapreminskog udela punioca u njima. Napomena: Apsolutne vrednosti grafički prikazanih rezultata prikazane su u tabelama 4.2.2 i 3.1.1.



**Slika 4.7.7:** Uporedna analiza vrednosti zatezne čvrstoće testiranih kompozita i zapreminskog udela punioca u njima

Na slici 4.7.8 prikazana je uporedna analiza vrednosti tvrdoće testiranih kompozita od zapreminskog udela punioca u njima. Napomena: Apsolutne vrednosti grafički prikazanih rezultata prikazane su u tabelama 4.3.2 i 3.1.1.



**Slika 4.7.8:** Uporedna analiza vrednosti tvrdoće testiranih kompozita i zapreminskog udela punioca u njima

---

---

## GLAVA 5

---

### DISKUSIJA

#### 5.1 Vrednosti pritiskne čvrstoće testiranih materijala

##### 5.1.1 Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na pritisnu čvrstoću testiranih materijala

Analizom varijanse vrednosti čvrstoće kompozita, dobijenih posredstvom testa aksijalnog sabijanja uzoraka (Tabela 4.1.1), može se konstatovati da je sastav materijala značajno uticao na vrednosti pritiskne čvrstoće ( $p < 0.05$ ), dok metod polimerizacije nije pokazao značajan uticaj na pritisnu čvrstoću testiranih kompozita ( $p = 0.870$ ). U okviru sprovedene studije, nanohibridni kompozit Tetric EvoCeram pokazao je statistički značajno manju vrednost pritiskne čvrstoće od drugih testiranih materijala; koji se međusobno nisu statistički značajno razlikovali u pogledu ovog svojstva (Tabela 4.1.2).

Hipoteza da dimenzije čestica neorganskog punioca u sastavu stomatoloških kompozita značajno poboljšavaju njihova mehanička svojstva, delimično je odbačena posmatrajući vrednosti pritiskne čvrstoće testiranih materijala.

Tetric EvoCeram, kao nanohibridni kompozit, koji sadrži čestice dimenzionog opsega od 40-3000 nm, pokazao se kao najslabiji testirani materijal po pitanju pritiskne čvrstoće. Pored čestica „nano“ ranga u svom sastavu, ovaj kompozit odlikuje i tipično velika zapreminska zastupljenost neorganskog punioca u smoli (82,5 vol%). Umesto klasične kombinacije monomera BisGMA i TEGDMA, Tetric EvoCeram sadrži UDMA

umesto TEGDMA u svom sastavu. Smatra se da UDMA, kao supstituent jedne od ove dve klasične smole u sastavu kompozita, ima pozitivan uticaj na mehaničku otpornost kompozita [38].

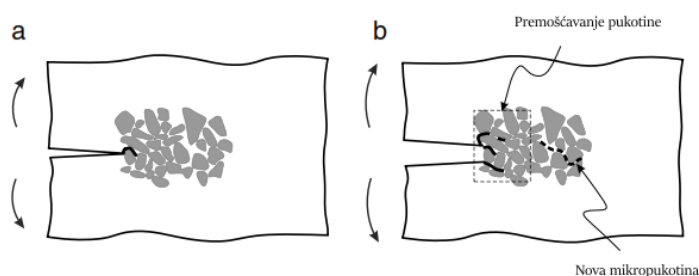
Bez obzira što Tetric EvoCeram, naizgled, ima sve predispozicije da ima visoke vrednosti pritisne čvrstoće, u odnosu na ostale ispitivane materijale u ovoj studiji pokazao se najmanje otpornim na pritisne sile. Ovakav rezultat je u skladu sa rezultatom prethodno sprovedene studije u kojoj je Tetric EvoCeram pokazao značajno manje vrednosti pritisne čvrstoće u poređenju sa drugim nanohibridnim i dva mikrohibridna kompozita [38]. Ono što je karakteristično za ovaj materijal, a možda i presudno u poređenju s drugim testiranim materijalima, je to što sadrži prepolimerizovane punioce. Neorganski punioci se oblažu monomernim lancima i polimerizuju, pa melju i usitnjavaju u toku tehnologije izrade materijala, pre nego što se umešaju u konačnu monomernu mešavinu. Prepolimerizacija punilaca se radi sa ciljem obezbeđivanja što većeg zapreminskog udela punioca u krajnjem proizvodu. I pored toga što se autori mnogih studija slažu da postoji značajan uticaj zapreminskog udela punilaca u kompozitu na njihova mehanička svojstva, prepolimerizovani punioci mogu da kompromituju mehanička svojstva kompozita i u visoko-punjenim materijalima [38]. Slaba tačka kompozita, sa prepolimerizovanim puniocima u sastavu, je veza između ovih modifikovanih punilaca i ostatka polimernog matriksa [73]. To je „*locus minoris resistentiae*“ ovih materijala, i u toj slaboj tački spoja punilac-polimer počinje prekid kontinuiteta ovih materijala pod dejstvom razvijenih napona izazvanih delovanjem mehaničkih sila na materijal. Odvajanje prepolimerizovanih punilaca od ostalih sastavnih delova kompozita jasno je uočljivo na slici 4.6.2 prikazanoj u okviru rezultata ovog rada. Takođe, autori navedene studije naglašavaju i specifičnost prisustva iterbijum-trifluorid punioca u navedenom kompozitu, koji je dodat ovom materijalu s ciljem obezbeđivanja otpuštanja fluora i antikariogenog delovanja u usnoj duplji [38]. Iako u ovoj studiji nije sprovedeno čuvanje kompozita u različitim medijumima i izlaganje materijala dodatnim faktorima arteficionog starenja, podatak o sadržaju punioca koji ima potencijal da se otpusti iz materijala treba imati u vidu prilikom odabira Tetric EvoCeram za kliničku upotrebu. Ovakva vrsta punioca ukazuje na potencijalnu mogućnost dodatnog oslabljivanja navedenog materijala u oralnom okruženju.

Što se tiče same vrednosti pritisne čvrstoće ovog materijala od 210 MPa, posmatrane

samostalno, a ne u funkciji poređenja s drugima, ona je i dalje zadovoljavajuća karakteristika za korišćenje ovog materijala u uslovima fiziološkog opterećenja. Uzimajući u obzir vrednosti mastikatornih sila koje se razvijaju u usnoj duplji, ovaj materijal se može koristiti za restauraciju prednjih zuba, ali i bočnih, uz procenu stepena opterećenja, individualno, kod svakog pacijenta. Kada se anamnezom i kliničkim pregledom ustanovi postojanje parafunkcionalnih viličnih kretnji i međuzubnih kontakata, preporučljivo bi bilo da se izabere neki drugi materijal iz testirane palete, ili da se izbegavaju kompoziti koji sadrže prepolimerizovane punioce (što je često slučaj sa mikropunjenim kompozitima, kao što je npr. poznati materijal Gradia GC, koja ovom studijom nije obuhvaćena).

S druge strane, iako razlike nisu bile statistički značajne, uočeno je da je najveće vrednosti pritisne čvrstoće u ovoj studiji imao je nanopunjeni kompozit FUB, veće od nanohibridnog FZ550, i mikrohibridnog FZ250 materijala, ali veće i od nanopunjenog FUT kompozita, koji pripada istoj klasi materijala. Nepostojanje statistički značajne razlike među navedenim materijalima, uklapa se sa zaključcima prethodnih studija da nanopunjeni materijali imaju približnu ili bolju mehaničku otpornost od mikrohibridnih kompozita [116]. Treba imati u vidu i da je FZ250 izabran za ovu studiju kao referentni materijal izuzetnih karakteristika, pokazanih kroz mnoge sprovedene studije tokom proteklih godina [117]. I ovim testom, FZ250, mikropunjeni kompozit, pokazao se kao zlatni standard, našavši se na sredini lestvice poređenja pritisne čvrstoće testiranih kompozita.

Testirani nanopunjeni kompoziti, pokazali su vrlo visoke vrednosti pritisne čvrstoće, posebno FUB. Istraživanja kreatora ovih materijala iz 3M ESPE kompanije, ali i drugih autora, pokazala su da postoji specifičan odgovor nanoklastera u sastavu nanokompozita na razvijene napone pod dejstvom mehaničkih sila [40, 73]. Klasteri sastavljeni od nanočestica poseduju jedinstven mehanizam odgovora na stres (slika 5.1.1)[40]. Prožeti silanom, a sastavljeni isključivo od nanočestica, ovi sekundarno formirani punioci, imaju kvalitetniju sposobnost distribucije napona od punilaca ka smoli, obezbeđujući nanopunjenim kompozitima veću mehaničku otpornost, smanjujući verovatnoću loma (engl. failure probability). FUB ima isti neorganski sastav kao i njemu srodni materijal FUT, ali poseduje klasterne dimenzija od 0,6-10  $\mu\text{m}$ , dok su nano jezgra kod FUT dimenzija od 0,6-20  $\mu\text{m}$ . FUB ima veći zapreminski udeo neorganske komponente - 63,3 vol%,



**Slika 5.1.1:** Raspodela napona i propagacija pukotine kroz klaster [51]

nego FUT - 55,6 vol%. Navedene dve razlike između ovih materijala, mogu biti razlog veće pritiskne čvrstoće FUB, nego FUT kompozita. Može se pretpostaviti da klasteri manjeg dimenzionog opsega u FUB, omogućavaju homogeniju distribuciju čestica u smoli, i dobru reakciju na mehaničko opterećenje. Pojedinačno raspršene nanočestice i jedinstveni nanoklasteri imaju značajan ojačavajući uticaj na ukupnu mehaničku otpornost nanopunjenih kompozita [40]. Iako imaju manji udeo neorganskog punioca nego nanohibridni kompozit FZ550 (68 vol%), nanopunjeni kompoziti nisu pokazali statistički značajno različite vrednosti pritiskne čvrstoće u odnosu na navedeni materijal.

Inicijalna pukotina mehanički opterećenih stomatoloških polimernih kompozita stvara se na spoju punilac/polimer, zbog razlika u krutosti ove dve faze. Neorgansko-organska međufaza doprinosi distribuciji napona u materijalu, koji je izložen dejstvu sila. Što su manje dimenzije neorganskih čestica punilaca, veća je njihova relativna površina u odnosu na zapreminu, veća je površinska energija na spoju punilac/polimer, manja je koncentracija, odnosno, bolja je distribucija napona te je veća čvrstoća materijala [65, 118]. Sa druge strane monomerna smeša ima ograničenu mogućnost mešanja sa nanočesticama, jer dolazi do njenog zasićenja zbog velike specifične površine nanočestica, i ovo svojstvo ograničava zapreminsku zastupljenost nanočestica u materijalu. Jedino korišćenjem specifičnih metoda u toku tehnološke izrade materijala, može se uticati da se ova dva faktora (dimenzije čestica i njihov udeo) međusobno ne potiru, i to su u velikoj meri postigli proizvođači nanopunjenih kompozita iz 3M ESPE kompanije [73]. Nanopunjeni kompoziti su jedini koji poseduju samo nanočestice u svom sastavu, a da pored toga imaju udeo neorganske komponente od 56-63 vol% u materijalu. Kombinacija isključivo nanočestica u sastavu materijala, pojedinačno raspršenih, sa sekundarno formiranim nanočestičnim klasterima koji poseduju sposobnost jedinstvenog odgovora na napone, obezbedila je nanopunjenim kompozitima visoku otpornost na pritisak, i iz-



jednačila ih sa referentnim, kompaktno punjenim, mikrohibridnim FZ250 kompozitom.

Još jedno zanimljivo zapažanje je da svi 3M-ovi materijali sadrže i silicijum-dioksidne i cirkonijum-dioksidne punioce, dok Tetric EvoCeram, pored barijumskog stakla i iterbijum trifluorida, sadrži uglavnom samo čestice silicijum-dioksida. Cirkonijum-dioksid ima izuzetno visoke vrednosti pritiskne čvrstoće, i može značajno doprineti ukupnoj pritisknoj čvrstoći materijala u koji je dodat, te su svi kompoziti koji ga sadrže u ovoj studiji imali više vrednosti pritiskne čvrstoće [119].

Uzimajući u obzir vrednosti pritiskne čvrstoće gleđi (384 MPa) i dentina (297 MPa), kao i vrednosti otpornosti na lom prirodnih molara (305 MPa) dobijene iz dostupne literature [37], može se zaključiti da su FUB, FZ550 i FZ250 materijali koji su prevazišli otpornost dentina na pritiska opterećenja, ali i da je gleđ i dalje superiorniji prirodni materijal od restaurativnih kompozita [120]. Smatra se da su prosečne vrednosti pritiskne čvrstoće stomatoloških kompozita oko 225-250 MPa, što je u relativnom saglasju sa rezultatima sprovedenog istraživanja [37, 58]. U ovoj studiji samo je nanohibridni Tetric EvoCeram imao niže vrednosti od navedene, dok su svi ostali testirani materijali imali značajno više vrednosti pritiskne čvrstoće (FUT - 290 MPa, FZ250 - 320 MPa, FZ550 - 320 MPa, FUB - 325 MPa). Posmatrajući ove vrednosti pritiskne čvrstoće može se zaključiti da stomatološki kompozitni materijali izrađeni savremenim tehnologijama značajno prevazilaze pritisku čvrstoću amalgama za zubne ispune (189 MPa), posebno ukoliko se radi o nanopunjenim ili mikrohibridnim kompozitima [37].

Dakle, objašnjenje delimičnog odbacivanja hipoteze o uticaju čestica redukovanih dimenzija na poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita može biti razloženo na navedene tvrdnje:

- Nanočestice u sastavu testiranih polimernih kompozita, same po sebi, nisu doprinele poboljšanju pritiskne čvrstoće svih testiranih nanokompozita [38].
- Dva testirana nanohibridna materijala (FZ550 i Tetric EvoCeram) imala su međusobno statistički značajno različitu pritisku čvrstoću, što upućuje na uticaj i drugih faktora na mehanička svojstva, kao što su hemijski sastav punilaca i smole, morfologija čestica, vrsta i količina inicijatora, kvalitet silanizacije, postojanje prepolimerizovanih čestica itd.
- Zanimljivo je da Tetric EvoCeram ima najviši zapreminki i težinski udeo neorgan-

ske komponente u svom sastavu u odnosu na druge testirane materijale, pa je, i pored toga, pokazao najslabiju pritisnu čvrstoću. Ovo ukazuje da se ne može sa sigurnošću očekivati linearna korelacija između udela neorganske komponente u kompozitu i njegove mehaničke otpornosti (slika 4.7.6), kao što tvrde autori mnogih studija [118]. Ovo bi verovatno bilo tačno jedino kada bi se izjednačili svi ostali faktori koji utiču na čvrstoću materijala, te održavali na konstantnom nivou, a testirala se samo jedna varijacija kao što je zapremina određene neorganske komponente. Pošto su u ovoj studiji ispitivani komercijalni, a ne eksperimentalni kompoziti, ne može se izvući kao neosporan savet kliničaru da, prilikom odabira najotpornijeg materijala za primenu u područjima izloženim jakim mastikatornim silama, posmatra samo udeo neorganske komponente u sastavu kompozita.

- Navedeno važi i za „nano“ prefiks različitih nanokompozita dostupnih na tržištu. Kliničar ne bi smeo kao kriterijum odabira mehanički otpornog kompozita da razmatra samo nano prefiks u njegovom imenu. Posmatranjem rezultata ove studije uočljivo je da: ukoliko nisu sve čestice u nano-dimenzionom opsegu, kvalitetno tehnološki spakovane u polimer, dobro raspršene i homogeno distribuirane, uz kontrolisanu aglomeraciju i kreiranje sekundarnih nanoklastera; nanokompozit se ne može sa sigurnošću smatrati superiornijim od mikrohibridnih. Naravno, treba uzeti u obzir da su u ovoj studiji korišćeni najkvalitetniji komercijalno raspoloživi materijali, i da navedena relativna nepouzdanost stomatoloških nanokompozita još više dolazi do izražaja, ukoliko se koriste manje kvalitetni materijali. Mnogi komercijalno dostupni kompoziti nisu izrađeni sofisticiranim tehnološkim postupkom, ne sadrže visoku zapreminsku zastupljenost punioca, nemaju dobru disperziju neorganskog punioca, nemaju kvalitetno distribuiran opseg dimenzija neorganskih punilaca koji im omogućava dobro pakovanje punioca u monomernoj smeši (čak i kada sadrže određeni procenat nanočestica), i sve to zajedno može da doprinese još nestalnijim karakteristikama ovakvih materijala.

### 5.1.2 Uticaj „soft-start“ metode svetlosne aktivacije polimerizacije na pritisnu čvrstoću testiranih materijala

Metode svetlosne indukcije polimerizacije primenjene u ovoj studiji nisu pokazale statistički značajan uticaj na vrednosti pritisne čvrstoće testiranih kompozita (Tabela 4.1.1). „Soft-start“ metoda polimerizacije nije ostvarila statistički značajan uticaj na poboljšanje, kao ni na pogoršanje pritisne čvrstoće nijednog testiranog materijala. Hipoteza da „soft-start“ režim polimerizacije značajno utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola u odnosu na konvencionalni režim svetlosne polimerizacije je odbačena, kada se posmatra pritisna čvrstoća.

Čak i da je „soft-start“ režim izazvao određene efekte na stepen konverzije monomera i na gustinu polimerne mreže testiranih kompozita, oni se nisu odrazili na vrednosti pritisne čvrstoće nijednog testiranog materijala. Ovakvi rezultati vrednosti čvrstoće nezavisni od režima fotoaktivacije polimerizacije su u skladu sa stavovima mnogih autora da dvofazne metode polimerizacije smanjuju kontrakcioni napon, pri tom, održavajući nepromenjenim mehanička svojstva polimernih kompozita [76, 78–80, 83].

Pojedini autori sugerisali su mogućnost kompromitovanja polimerizacionog procesa smole u kompozitima koji sadrže nanočestice [84–86]. Nanočestice svojim specifičnim fizičko-hemijskim svojstvima, i velikom površinskom reaktivnošću, prema tvrdnjama različitih autora, mogu da utiču na promenu viskoznosti smole i izazovu ranu vitifikaciju polimera, smanje stepen konverzije i posledično oslabe mehaničku otpornost kompozita [87, 88]. Analizom rezultata prezentovane studije uočava se da nije postojao statistički značajan uticaj nanočestica u sastavu testiranih materijala na ometanje kreiranja polimerne mreže, dovoljan da se odrazi na vrednosti pritisne čvrstoće. Navedeni rezultati su u saglasju sa rezultatima studije čiji autori smatraju da konvencionalni i „soft-start“ metod polimerizacije kreiraju poredive i slične polimerne strukture, koje nisu proizvele razlike u mehaničkoj otpornosti testiranih materijala u okviru ispitivanja koje su sproveli [59].

## 5.2 Vrednosti zatezne čvrstoće testiranih materijala

### 5.2.1 Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na zateznu čvrstoću testiranih materijala

Analizom varijanse vrednosti čvrstoće kompozita, dobijenih posredstvom testa poprečnog sabijanja uzoraka (Tabela 4.2.1), može se uvideti da su sastav materijala i metod svetlosne indukcije polimerizacije imali značajan uticaj na vrednosti zatezne čvrstoće ( $p < 0.05$ ). U okviru sprovedene studije, nanohibridni kompozit Tetric EvoCeram pokazao je statistički značajno manju zateznu čvrstoću od drugih testiranih materijala, koji se međusobno nisu statistički značajno razlikovali u pogledu ovog svojstva (Tabela 4.2.2).

Hipoteza da dimenzije čestica neorganskog punioca u sastavu stomatoloških kompozita značajno poboljšavaju njihova mehanička svojstva, delimično je odbačena posmatrajući vrednosti zatezne čvrstoće testiranih materijala.

Nanohibridni kompozit Tetric EvoCeram je pokazao najmanje vrednosti zatezne čvrstoće u ovoj studiji, i statistički se značajno razlikovao od ostalih ispitivanih materijala. Ova razlika nastala je i pored toga što se, posmatrajući sastav ovog materijala, može očekivati njegova velika mehanička otpornost, uzevši u obzir veliki procentualni udeo neorganske komponente, i opseg dimenzija čestica punilaca od nano- ka mikroveličinama. Razlog ovako niske otpornosti na zatezanje mogli bi biti prepolimerizovani punioci u sastavu ovog materijala, koji oslabljuju vezu između neorganske i organske komponente, čiji spoj deluje kao slabo mesto koje prvo popusti pod dejstvom mehaničkog opterećenja [38]. Testirani materijali imali su sličan poredak i zatezne i pritisne čvrstoće (slika 4.7.1), što potvrđuje da su opravdano navedeni razlozi njihove dobre ili loše sposobnosti tolerisanja razvijenih napona pod dejstvom mehaničkih sila, direktno zavisne od njihovog specifičnog sastava (Videti poglavlje „Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na pritisnu čvrstoću testiranih materijala“).

Prema standardu Američkog stomatološkog udruženja ADA (American Dental Association) broj 27. za kompozitne materijale za zubne ispune, navedeno je da materijali za direktne zubne ispune (tip II) treba da poseduju zateznu čvrstoću (izračunatu iz rezultata testa poprečnog sabijanja, engl. „diametral tensile strength“) minimum oko 24-34 MPa [58]. Svi materijali obuhvaćeni ovim istraživanjem, zadovoljili su navedeni

kriterijum. Tetric EvoCeram imao je vrednosti zatezne čvrstoće u okviru ovog ranga (28 MPa), a svi ostali materijali su značajno nadmašili gornji prag zahtevanih vrednosti (FZ550 - 43 MPa, FUT 43 MPa, FZ250 - 45 MPa, FUB 47 MPa).

Brosh i saradnici navode da je preporučljivije klasifikovati stomatološke kompozite prema njihovoj zateznoj, nego prema pritisnoj čvrstoći [121]. Ovo objašnjavaju time da je zatezna čvrstoća osetljivije svojstvo za predviđanje mehaničke otpornosti kompozita, s obzirom na njihovu krtu prirodu i saznanje da se krti materijali uglavnom pre lome pod dejstvom zateznih sila (slika 4.7.1). Posmatrajući uslove kojima je izložen klinički restauriran zub u usnoj duplji, može se zaključiti da postoji bezbroj kombinacija različitih tipova mastikatornih sila koje na njega deluju, i posledično razvijaju pritisne, zatezne i smičuće napone u ispunu i zubu. Zatezna čvrstoća materijala za zubne ispune je važno svojstvo, jer se zatezni naponi razvijaju pod uticajem žvačnih sila koje se razlažu na kose i poprečne kao posledica kompleksnih geometrijskih oblika zubnih ispuna [58]. S obzirom da su zubni ispuni prednjih zuba izloženiji silama zatezanja, prilikom odabira materijala, pogotovo za restauraciju velikih zubnih defekata prednjih zuba, npr. kaviteta IV klase, treba birati materijale sa višim vrednostima zatezne čvrstoće.

U poređenju sa zateznom čvrstoćom gleđi (10 MPa) i dentina (106 MPa) uočava se da su testirani kompoziti između ovih vrednosti. Svakako nisu toliko krti i osetljivi na sile zatezanja kao gleđ, ali su duplo neotporniji od dentina na zatezne napone. U poređenju sa amalgamom (32-54 MPa), testirani kompoziti imaju slične, relativno manje vrednosti zatezne čvrstoće [37].

### **5.2.2 Uticaj „soft-start“ metode svetlosne aktivacije polimerizacije na zateznu čvrstoću testiranih materijala**

Hipoteza da „soft-start“ režim svetlosne indukcije polimerizacije značajno utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola, u odnosu na konvencionalni režim svetlosne polimerizacije, je odbačena, kada se posmatra zatezna čvrstoća. Svi materijali su imali značajno superiornije vrednosti zatezne čvrstoće nakon konvencionalne metode polimerizacije, u poređenju sa materijalima polimerizovanim „soft-start“ metodom (slika 4.2.1). I pored tvrdnji autora mnogih studija da „soft-start“ dvofazni režimi polimerizacije ne kompromituju mehanička svojstva stomatoloških kompozita [31, 78–80], u okviru ovog istraživanja ovaj metod je značajno

uticao na oslabljenje zatezne čvrstoće testiranih materijala, dok istovremeno nije imao značajan uticaj na vrednosti pritiskne čvrstoće. Iz ovakvog uticaja „soft-start“ režima na mehanička svojstva svih testiranih kompozita, može se izvesti zaključak da je ovaj polimerizacioni metod povećao njihovu krtost, i smanjio njihovu toleranciju na zatezne napone. Poznato je da postoje različiti stavovi o tome da li „soft-start“ režimi polimerizacije kompromituju, ili ne, svojstva stomatoloških kompozita. Asmussen i saradnici su ispitivali uticaj „soft-start“ metode na stepen razgranatosti polimerne mreže [81]. Uvideli su da ova dvofazna metoda aktivira manje fotoinicijatora i kreira manje fotoaktivnih centara, od čijeg broja zavisi stepen razgranatosti polimera. Zaključili su da „soft-start“ režimi utiču na kreiranje polimernih lanaca koji su linearniji i manje razgranati u poređenju sa polimerima kreiranim konvencionalnom fotoaktivacijom. Iako slabiji stepen razgranatosti polimera najviše dolazi do izražaja u toku izlaganja materijala protokolima čuvanja u različitim rastvaračima [82], očigledno je iz rezultata dobijenih prezentovanim ispitivanjem da „soft-start“ režim može da utiče na kreiranje kompozita izmenjenih mehaničkih svojstava, čak i pre izlaganja materijala daljim eksperimentima i procesima starenja. Krtost kompozitnih materijala, koju je u ovoj studiji kreirao „soft-start“ polimerizacioni režim, može se eventualno objasniti upravo kreiranjem drugačije razgranate polimerne mreže i postojanjem linearnijih polimernih lanaca, koji nisu adekvatno distribuirali zatezne napone. Ovakva vrsta kreirane polimerne mreže nije bila u stanju da amortizuje zatezne napone i da kompenzuje svojstvo izrazite krtosti neorganskih punilaca u kompozitu. U okvirima ograničenja ove studije, nakon analize navedenog uticaja „soft-start“ protokola na kompozitna svojstva, može se izvesti preporuka za klinički rad da se „soft-start“ režimi ne koriste za fotoaktivaciju ispuna prednjih zuba, koji su više izloženi čistim zateznim naponima [121]. Ne treba ih koristiti ni onda kada se proceni da će restauracije zuba bočnog segmenta trpeti opterećenja van fizioloških granica, s obzirom na to da postoji preporuka da se izbor kompozitnih materijala pravi prema njihovoj zateznoj, a ne pritisknoj čvrstoći, jer će lom ovih materijala uvek pre nastati kao posledica generisanja zateznih napona u njima.

## 5.3 Vrednosti tvrdoće testiranih materijala po Vickersu

### 5.3.1 Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na tvrdoću testiranih materijala

Analizom varijanse vrednosti tvrdoće kompozita po Vickersu (Tabela 4.3.1), može se uvideti da je postojala statistički značajna trostruka interakcija između uticaja koji vrsta materijala, metod polimerizacije i posmatrana strana uzorka ostvaruju na tvrdoću. U okviru sprovedene studije, svi testirani kompoziti imali su statistički značajno različite vrednosti izmerene tvrdoće (Tabela 4.3.2).

S obzirom da je prvom hipotezom sprovedenog istraživanja izneta pretpostavka da dimenzije čestica neorganskih punioca, u sastavu stomatoloških kompozita, značajno poboljšavaju njihova mehanička svojstva, u slučaju tvrdoće testiranih materijala, navedena hipoteza je odbačena. Najviše vrednosti tvrdoće imao je nanohibridni FZ550, pa mikrohibridni FZ250, pa dva nanopunjena FUB i FUT, pa je najniže vrednosti tvrdoće opet imao nanohibridni kompozit Tetric EvoCeram. Nanohibridni FZ550 je kompozit najbliži po sastavu mikrohibridnom kompozitu FZ250, u kom se osim mikrometarskih čestica dimenzija od oko 3  $\mu\text{m}$  i manje, nalaze i dodate neaglomerisane, pojedinačno-raspršene nanočestice prečnika oko 20 nm [98]. Zahvaljujući tehnološkim naporima, zapreminski udeo neorganske komponente mikrohibridnog kompozita FZ250 od oko 60 vol% uspešno je uvećan na 68 vol% u nanohibridnom FZ550 kompozitu. Mnogi autori smatraju da su vrednosti tvrdoće polimernih kompozita direktno proporcionalne procentualnoj zastupljenosti neorganske komponente u polimernom matriksu [117, 122]. To se kod ovako srodnih materijala, koji nemaju značajne tehnološke međusobne razlike, može smatrati opravdanim i u skladu je sa opisanim rezultatima. S druge strane FUB i FUT su srodni nanopunjeni materijali, kod kojih se ovo pravilo o uticaju zapreminskog udela neorganske komponente na tvrdoću potvrđuje samo ukoliko se posmatraju kao par, nastao korišćenjem slične tehnologije sinteze materijala [2, 73], ali ne i ako se posmatra npr. zapreminski udeo FUB (63,3 vol%) u poređenju sa procentualnom zastupljenošću ove komponente u mikrohibridnom FZ250 kompozitu (60 vol%). Poređenjem ova dva materijala uočava se da je FZ250 ima više vrednosti tvrdoće od FUB, iako je imao manji udeo neorganske komponente u svom sastavu. Ovakav nalaz može se objasniti specifičnim svojstvima nanočestica u nanopunjenim FUB i FUT kompoziti-

tima. Ovi materijali ojačani su samo česticama nanometarskih dimenzija, koje zbog svoje velike aktivne površine u odnosu na zapreminu, u toku svoje površinske modifikacije, iziskuju potrebu za korišćenjem veće količine silana, kako bi se sva njihova specifična površina modifikovala u cilju poboljšanja kompatibilnosti čestica sa polimernim matriksom [65, 123]. Nađeno je da je potrebna oko četiri puta veća količina silana da se prekriju nanopunioci u odnosu na potrebne količine za površinsku modifikaciju mikropunilaca, kao i da orijentacija molekula silana na česticama koloidnog silicijum-dioksida može biti kompromitovana u kompozitima sa nanočesticama [124]. Takođe, nanoklasteri poseduju veliku unutrašnju poroznost, infiltrirani su silanom, i očekivano je da imaju niže vrednosti tvrdoće od monolitne čestice mikrometarskih dimenzija [40]. Navedena razlika u količinama silana između nanopunjenih i mikrohibridnih kompozita, stvara u nanokompozitima, kreiranim samo od nanočestica, višak silana, deblji sloj silana na spoju punioci/smola, kao i oslabljenu kontaktnu zonu između osnovne dve komponente kompozita čineći je manje otpornom na mehanička opterećenja [125]. Ovakav relativni višak potrebnog silana može se smatrati manom nanopunjenih kompozita, iako se ne može sa sigurnošću odrediti koliki je njen uticaj na ukupna svojstva nanokompozita [125].

Tumačeći vrednosti tvrdoće materijala ispitivanih u okviru ove studije, zaključuje se da se vrednosti tvrdoće materijala ne mogu predvideti samo na osnovu zapreminskog/težinskog procenta neorganske komponente u kompozitu (slika 4.7.8).

U cilju ukupnog razumevanja svojstva tvrdoće savremenih stomatoloških restaurativnih kompozita, potrebno je dobro poznavati sastav razmatranih materijala i uvideti nijanse koje doprinose razlikama među njima, kao što je npr. opisan relativno viši udeo silana u savremenim, čisto nanopunjenim kompozitima.

Tetric EvoCeram iako nanohibridni kompozit prema klasifikaciji, pokazao je najniže vrednosti tvrdoće i svih drugih mehaničkih svojstava testiranih u okviru ove studije. I pored toga što poseduje najveći procenat neorganske komponente u svom sastavu (82,5 vol%), u pogledu tvrdoće, imao je statistički značajno niže vrednosti od ostalih kompozita (slika 4.7.8), što je u relativnoj koliziji sa stavom da su vrednosti tvrdoće i zapreminski udeo neorganske komponente u kompozitu direktno proporcionalni [117]. Stoga, ovakav nalaz potvrđuje već prethodno navedeni zaključak da ovo pravilo može da važi samo za vrlo srodne materijale po sastavu i strukturi organske i neorganske



komponente. Mora se uzeti u obzir da, pored zapreminske zastupljenosti, i dimenzije čestica punilaca, vrsta i hemijski sastav punilaca, prisustvo i količina silana, hemijski sastav monomerne smeše, razgranatost polimerne mreže, utiču na vrednosti tvrdoće stomatoloških kompozita [126]. U konkretnom slučaju Tetric EvoCeram kompozita, moraju se naglasiti prisustvo prepolimerizovanih punilaca, koji dovode do slabijeg spoja punilac/smola, ali i hemijski sastav čestica punilaca (barijumsko staklo, iterbijum trifluorid i silicijum-dioksid), kao potencijalni razlozi za slabija mehanička svojstva ovog kompozita kroz sve mehaničke testove (videti poglavlje „Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na pritisnu čvrstoću testiranih materijala“). Svi ostali testirani materijali, sadrže osim silicijum-dioksida i cirkonijum-dioksid, koji se sam po sebi smatra materijalom vrlo visokih vrednosti tvrdoće, koje očigledno utiču i na vrednosti tvrdoće kompozita u čijem je sastavu cirkonijum-dioksid prisutan [119].

Scougall-Vilchis i saradnici ispitivali su savremene kompozite posredstvom skenirajućeg elektronskog mikroskopa [126]. Kao zaključak analize naveli su da je uočljiv veliki diverzitet mikrostruktura među različitim stomatološkim kompozitima koji nastaje kao posledica primene različitih revolucionarnih tehnologija u procesu njihove sinteze i optimizacije. Sugestija autora date studije je da je potrebno definisati jasne kliničke indikacije koje optimalno odgovaraju različitim svojstvima određenih materijala dostupnih na tržištu. Takođe ukazuju na postojanje raskoraka između realnih svojstava kompozita određenog sastava i njihove grube klasifikacije, odnosno, svrstavanja u određene klasifikacione grupe. Ovakva primedba je u relativnom skladu sa rezultatima tvrdoće, ali i drugih testiranih svojstava u okviru prezentovanog istraživanja. Dva kompozita koja pripadaju nanohibridnim kompozitima prema postojećoj klasifikaciji našli su se jedan na vrhu (FZ550), a jedan na dnu poretka (Tetric EvoCeram) materijala prema vrednostima tvrdoće.

Kao napomena mora se istaći da tvrdoća nije realno svojstvo materijala samog po sebi, te da ona služi samo kao uporedna karakteristika u svrhu poređenja različitih materijala. Dodatno, treba istaći da su vrednosti tvrdoće materijala izračunate primenom različitih testova (po Vickersu, Knoopu, Brinellu) retko poredive [127]. Ova činjenica često dovodi do teškoće poređenja izmerenih vrednosti tvrdoće u okviru različitih studija, zbog korišćenja različitih vrsta testova ili različito podešenih njihovih parametara. Ipak, vrednosti tvrdoće dobijene u okviru ove studije slične su vrednostima tvrdoće po

Vickersu od 71-72,5 HV za FZ250 i 56,8-72,12 HV za Filtek Supreme [117], koji je pret-hodnik Filtek Ultimate materijala i može se smatrati skoro istim materijalom (izvršena je dopunska optimizacija svojstva fluorescencije kod Filtek Ultimate kompozita).

### 5.3.2 Uticaj „soft-start“ metode svetlosne aktivacije polimerizacije na tvrdoću testiranih materijala

Postavljena hipoteza da „soft-start“ režim svetlosno-indukovane polimerizacije značajno utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola, u odnosu na konvencionalni režim svetlosne polimerizacije, u pogledu vrednosti tvrdoće može biti odbačena. Režim polimerizacije nije pokazao statistički značajan uticaj na vrednosti tvrdoće testiranih materijala. Svi testirani materijali obuhvaćeni ekperimentalnim ispitivanjem, pokazali su nezavisno od primenjene metode svetlosno-indukovane polimerizacije, kao i nezavisno od ispitivane strane, isti poredak vrednosti tvrdoće, koje su se sve međusobno statistički značajno razlikovale. Iz ovoga je uočljivo da vrsta polimerizacije nije kreirala značajne promene ni u jednom materijalu, dovoljne da utiču na vrednosti njihove tvrdoće.

Witzel i saradnici ispitivali su uticaj metode fotoaktivacije na konverziju i mehanička svojstva stomatoloških kompozita [128]. Nakon analize dobijenih rezultata autori su izneli stav da postoji određeni prag u kreiranju polimerne mreže određenog stepena konverzije, nakon čega povećanje stepena konverzije nema više značajan uticaj na mehanička svojstva. Iako su u ovoj studiji korišćene dve vrste polimerizacionih režima, koji ne emituju istu iradijansu svetlosne energije (kod „soft-start“ metode smanjena je početna iradijansa, a isto je vreme ekpozicije kao i kod konvencionalne metode), one nisu kreirale značajne razlike u tvrdoći testiranih materijala. Ovo je u skladu sa studijom koju su izveli Calvacante i saradnici, u kojoj tvrdoća različitih kompozitnih materijala nije značajno pogođena polimerizacionim protokolom [76].

Tvrdoća kao mehaničko svojstvo površine materijala, često se smatra dobrim parametrom i indirektnim pokazateljem stepena konverzije polimernih kompozita [84, 93]. S obzirom da u okviru prezentovane studije „soft-start“ režim polimerizacije nije kreirao značajno različite vrednosti tvrdoće u odnosu na konvencionalnu metodu polimerizacije, može se zaključiti da navedene dve metode svetlosne indukcije polimerizacije nisu kreirale značajne razlike u konverziji monomera testiranih kompozita.

S druge strane, vrednosti tvrdoće materijala na gornjoj i donjoj strani uzoraka nisu se statistički značajno razlikovale, što ukazuje na optimalnu dubinu polimerizacije svih testiranih materijala, nakon obe primenjene metode polimerizacije. Preporučena debljina jednog sloja kompozita od 2 mm, uz korišćenje svetlosne iradijance od minimum 400 mW/cm<sup>2</sup>, može se smatrati klinički opravdanom [129]. Međutim, s obzirom na akcentovano ispitivanje svojstava nanokompozita u okviru ove studije, može se istaći jedno zanimljivo zapažanje. Poznato je da su apsorpcija i rasipanje svetlosti, tokom prolaska kroz uzorak, glavni uzroci oslabljenja intenziteta svetlosne energije kroz uzorak, i potencijalno nedovoljnog stepena konverzije na njegovoj donjoj strani. Nezavisno od toga što razlike u tvrdoći gornje i donje strane uzoraka nisu bile statistički značajne, uočljivo je da su mikrohibridni i nanohibridni materijali (FZ250, FZ550) imali manje vrednosti tvrdoće na donjoj strani uzorka. Zanimljivo je da su oba testirana nanopunjena kompozita imala više vrednosti tvrdoće na donjoj strani uzorka, čak i nakon primene „soft-start“ polimerizacije niže iradijance svetla na početku polimerizacionog procesa. Ovo može da ukaže na specifično svojstvo nanočestica, koje zbog svojih dimenzija koje su manje od talase dužine vidljivog svetla (400-700 nm), same po sebi ne ometaju prolaz usmerenog svetla kroz uzorak. Naravno, indeks prelamanja polimerne mreže ne dozvoljava da ovo neometanje svetla bude potpuno, ali je ovaj zanimljiv zaključak potencijalno koristan za kliničku praksu. U slučajevima otežanih uslova rada za kvalitetno prosvetljavanje materijala, u okviru kojih može biti kompromitovana dubina polimerizacije, npr. prilikom restauracije II klase, ili rekonstrukcije dubokih kaviteta, ili nedostupnih kaviteta distalnih partija usne duplje na koje se vodič svetlosti ne može kvalitetno plasirati, preporučljivo je da se koriste nanopunjeni kompoziti, zbog povoljnog svojstva nanočestica da ne rasipaju svetlost. Na taj način će se, zahvaljujući neznatnom oslabljenju ulazne svetlosne energije kroz ispun, omogućiti kvalitetnija polimerizacija njegove donje strane. Ovakav nalaz i zaključak je u skladu sa stavom Braga i saradnika, da je rasipanje svetlosti direktno proporcionalno dijametru neorganskog punioca [130].

## 5.4 Opis površinske topografije testiranih kompozita dobijene AFM i SEM analizom

Metod poliranja u više koraka (engl. multistep polishing protocol) izveden je sa četiri abrazivna diska, sukcesivno finije površine i manjeg grit broja. Ovakvi diskovi, obloženi aluminijum-dioksidnim česticama izazivaju brazdanje površine stomatoloških kompozita, koje je neujednačeno i zavisi od različite otpornosti i tvrdoće polimernog matriksa i neorganskih čestica punilaca. Trošenje materijala, u ovom slučaju, je rezultat abrazivnog mehanizma trošenja, u okviru koga se između dva tela koja su u međusobnom površinskom dodiru postavlja i treće telo, nastalo kao posledica habanja ili abrazivne hartije ili samog materijala koji se tretira [87]. Kao posledica ovakve interakcije, kompozitni materijal je na mikro- i nanonivou izbrazdan dubljim ili plićim brazdama, iako makroskopski, odnosno, klinički, materijal može da izgleda potpuno glatko (slika 4.6.1). Treba imati u vidu da su svi testirani materijali imali prosečnu hrapavost ispod 100 nm, ali i prisutne vertikalne brazde duboke oko 600-1000 nm. Ovakva mesta, iako nevidljiva u toku kliničkog rada, mogu da izazovu posledično prebojavanje ispuna, povećaju mogućnost za adherenciju biofilma, ili da deluju kao slaba mesta za inicijaciju razvoja pukotine materijala.

Dodatno, kao posledica abrazivnog delovanja hartije za poliranje, nastaje i odvajanje i "čupanje" određenih delova materijala s površine. Zbog značajnih razlika u tvrdoći smole i neorganskih čestica, smola postaje izbrazdana, a na pravcu brazde često se može videti da su i cele mikrometerske čestice, ili grupe čestica, eliminisane pod dejstvom poliranja (slika 4.6.1). Na površini kompozita mogu se uočiti i samostalne rupe i krateri, nastali kao posledica odvajanja čestica koje su, ili bile prominentne na početku ciklusa poliranja, ili su postale ogoljene nakon prethodnog uklanjanja mekše smole. Ovakvo istiskivanje cele čestice ili grupe čestica, diktira primarnu pretpostavku da će kompoziti, koji imaju manje čestice u svom sastavu, imati manje defekte površine, nakon njihovog eliminisanja tokom poliranja. Ipak, dimenzije čestica nisu jedini kriterijum za finoću topografije testiranih kompozita [87].

Kompaktnost punjenja materijala se pokazala u ovoj studiji kao izuzetno važno svojstvo, koje značajno utiče na karakter finalne površine kompozita. Nanočestice, same po sebi, u FUB i FUT nanopunjenim kompozitima, nisu uspele da obezbede značajno

bolju topografiju i glatkiju površinu ovih materijala u poređenju sa mikrohibridnim i nanohibridnim materijalima. Naprotiv, mikrohibridni FZ250 se ponovno pokazao kao materijal izuzetnih odlika, koji je kroz sve testirane parametre hrapavosti bio sličnih, ili boljih, karakteristika u odnosu na nanokompozite. Nanopunjeni kompoziti u ovoj studiji imaju 56-63% čestica u svom sastavu, što ostavlja dovoljan procenat slobodne smole koja je podložna abraziji. Zajedno sa uklanjanjem površinskog sloja polimerne smole, uklanjaju se i nanočestice u gomilicama, ređe i celi nanoklasteri [73]. Eventualna prednost nanokompozita je u tome što će nanoklasteri česće biti delom presečeni, nego što će biti eliminisani u celini [87, 131]. Za razliku od nanopunjenih kompozita, mikročestice u kompozitima sa dvojnim punilom, mogu stvarati ili površinska ispupčenja nakon eliminacije mekše smole, ili biti cele u komadu izvučene i iščupane pod dejstvom abrazivne hartije, ostavljajući za sobom veće defekte [132].

Nanohibridni Tetric EvoCeram je, zbog izuzetne zapreminske zastupljenosti neorganske komponente u svom sastavu, pokazao potpuno ujednačen odgovor površine na abrazivno trošenje [98]. Ovaj materijal poseduje vrlo homogenu i kompaktno raspoređene neorganske čestice različitih dimenzija, među kojima nanočestice popunjavaju i najmanje smolaste prostore, i omogućavaju konzistentnost površinske teksture ovog materijala. Drugi nanohibridni kompozit u ovoj studiji - FZ550 nije uopšte prikazao ovako dobre karakteristike površine kao Tetric EvoCeram, jer se, iako pripadaju istoj klasifikacionoj grupi, od njega značajno razlikuje. Spomenuti FZ550 ne sadrži prepolimerizovane punioce, sadrži manji zapreminski udeo neorganske komponente, i mikro-metarske čestice, koje dolaze do izražaja kod ovog materijala i na određenim mestima ometaju finoću njegove topografije.

## 5.5 Vrednosti parametara hrapavosti testiranih materijala

### 5.5.1 Uticaj nanočestica i sastava neorganske komponente na vrednosti parametara hrapavosti testiranih materijala

Analizom varijanse vrednosti parametara hrapavosti testiranih kompozita, može se uvideti da je postojala statistički značajna dvostruka interakcija između uticaja koji vrsta

materijala i metod polimerizacije ostvaruju na sve navedene parametre (tabele 4.5.1, 4.5.3, 4.5.5, 4.5.7). Posmatrajući rezultate svih testiranih parametara uočava se da je Tetric EvoCeram, nanohibridni kompozit, imao najniže vrednosti svih parametara, dok se vrednosti hrapavosti drugih testiranih materijala većinom nisu statistički značajno razlikovale.

S obzirom da je trećom hipotezom sprovedenog istraživanja izneta pretpostavka da dimenzije čestica neorganskih punioca, u sastavu stomatoloških kompozita, značajno poboljšavaju njihova površinska svojstva, navedena hipoteza je odbačena. Nanopunjeni kompoziti FUB i FUT, nanohibridni FZ550 i mikrohibridni FZ250, ili se nisu statistički međusobno značajno razlikovali, ili je FZ250 imao čak i niže vrednosti hrapavosti od navedenih materijala koji sadrže nanočestice, što je nasuprot očekivanjima.

Kvalitet površine materijala zavisi od sastava materijala i vrste površinskog tretmana. Površinski sloj kompozitnih ispuna nakon prosvetljavanja i uklanjanja celuloidne trake je vrlo gladak i predstavlja sloj bogat polimernom komponentom materijala (engl. resin-rich layer). Zbog slabosti ovog sloja i njegove niske otpornosti na habanje, ali i potrebe da se kompozitni ispun morfološki adaptira u skladu sa anatomijom zuba, sprovodi se procedura tzv. finiranja i poliranja restauracije [102]. Izbor metode poliranja u ovoj studiji izvršen je prema rezultatima istraživanja u kome je metod poliranja kompozita u više koraka (engl. multi-step polishing protocol) kreirao najbolje karakteristike površine, najniže vrednosti parametara hrapavosti i najpovoljniju površinsku topografiju [133].

Tumačenjem razloga koji su doprineli značajno boljim rezultatima hrapavosti Tetric EvoCeram-a u odnosu na ostale testirane materijale, uočava se da ovaj materijal ima najveći udeo neorganske komponente u materijalu, što može predstavljati uzrok ovako homogenih i konzistentnih vrednosti parametara hrapavosti koje je ovaj materijal ostvario (slika 4.7.5). Takođe, prisustvo prepolimerizovanih punilaca u njegovom sastavu, kao i najniže vrednosti tvrdoće ovog materijala u ovoj studiji, mogu biti objašnjenje za niske vrednosti hrapavosti, zbog pretpostavke relativno ujednačenog stepena habanja modifikovane neorganske i organske komponente kompozita tokom poliranja. Opseg dimenzija čestica u ovom materijalu, od 40-3000 nm, omogućio im je izuzetno homogenu i visoku zapreminsku zastupljenost. I u određenim ranije sprovedenim studijama, ovaj materijal je imao vrlo konzistente rezultate nakon raznih testova kojima je

bio izložen [98, 134].

Što su čestice bolje distribirane i homogenije raspršene i što je veća njihova zapreminska zastupljenost u kompozitu, može se očekivati da bolje štite polimerni matriks od habanja, smanjujući površinu njegove izloženosti abrazivnim alatima. To je tzv. „zaštitna teorija“ o česticama u stomatološkim polimernim kompozitima, koju su prvi izneli Jogensen i saradnici, a kasnije potvrdili Bayne i drugi [135, 136]. Čestice nanodimenzija, dodate nanohibridnom kompozitu Tetric EvoCeram, između čestica mikrometarskih heterogenih dimenzija, popunjavaju slobodne prostore u smoli, i time smanjuju međučestično rastojanje, pružajući na taj način adekvatnu homogenu otpornost površine ovog materijala na habanje [137].

Svi testirani materijali imali su vrednosti  $S_a$  i  $S_q$  parametra niže od 100 nm. Uzimajući u obzir često navođeni limit od oko 0,2  $\mu\text{m}$  prosečne hrapavosti ispod kog se može smatrati da je smanjena mogućnost za adheziju bakterija za ispun, smatra se da su svi materijali zadovoljili ovaj uslov [108]. Ipak, posmatrajući vrednosti  $S_z$  parametra, uočava se da ove vrednosti značajno prevazilaze zadati limit i da su u ovoj studiji iznosile od 600-1000 nm u proseku. Ovakav nalaz potvrđuje da postoji veliki diverzitet teksture stomatoloških kompozita, i da čak i najpovoljnija procedura poliranja, izaziva linearna ili kružna oštećenja površine, čija vertikalna dimenzija može iznositi i do 1000 nm. Za sada je savremenim kliničkim metodama poliranja nemoguće izbeći ovakva lokalna oštećenja površine kompozita, koja mogu predstavljati njihova slaba mesta. Ovakvi relativno duboki defekti mogu predstavljati mesta za propagaciju pukotine restauracija izloženih naponima u usnoj duplji. Tokom određivanja vrednosti maksimalne visine neravnina testiranih kompozita, uočena su i neka drastičnija odstupanja od prosečne vrednosti ovog parametra (slika 4.5.9), što potvrđuje prirodu ovog parametra koji detektuje najniže ili najviše vertikalne dimenzije hrapavosti, zbog čega se on smatra nepouzdanim parametrom ukoliko se posmatra izvan konteksta ispitivanih svojstava testiranih materijala.

Posmatrajući rezultate ostalih parametara, uočljivo je da su svi materijali imali negativne vrednosti  $S_{sk}$  parametra hrapavosti. Negativan  $S_{sk}$  ukazuje na to da se veći volumen materijala nalazi iznad srednje linije profila [138]. Ovakvi materijali sa negativnim  $S_{sk}$  vrednostima imaju učestalije prisutne doline nego vrhove na svojoj površini (slika 3.2.9). Pored toga, negativna vrednost  $S_{sk}$  ukazuje na pozitivnu sposobnost površine

testiranih materijala da se odupru mastikatornim silama. Iz ovakvih rezultata zaključuje se da će testirani materijali imati relativno stabilan stepen habanja tokom eksploatacije. Manji broj vrhova prisutnih na površini biće uklonjen na početku okluzalnog kontakta sa zubima antagonistima. Većinski prisutne doline na površini materijala omogućavaju zadržavanje pljuvačke u njihovom površinskom sloju koja ima ulogu lubrikanta u ovom specifičnom prirodno projektovanom okruženju [133].

Prema rezultatima sprovedenog opsežnog preglednog članka, u dostupnoj literaturi još uvek nema saglasja o tome da stomatološki nanokompoziti imaju poboljšane karakteristike površine, kao što su sjaj i niže vrednosti hrapavosti, od univerzalnih mikrohibridnih kompozita [110]. Nanočestice punioca, same po sebi ne mogu da garantuju unapređeni kvalitet površine poliranih stomatoloških kompozita. Samo dobro izbalansirani materijali, sa velikim procentualnim udelom neorganske komponente, koja je dobro i homogeno distribuirana, mogu pokazati prave prednosti svojih površinskih svojstava nad univerzalnim mikrohibridnim kompozitima. Mnogi autori nisu našli značajne razlike u vrednostima prosečne hrapavosti između nanopunjenih i mikrohibridnih kompozitnih materijala, a ni rezultatima ove studije ovakvi nalazi nisu opovrgnuti [87, 139, 140].

### **5.5.2 Uticaj „soft-start“ metode svetlosne aktivacije polimerizacije na vrednosti parametara hrapavosti testiranih materijala**

Hipoteza da „soft-start“ režim svetlosno-indukovane polimerizacije značajno utiče na poboljšanje površinskih svojstava stomatoloških kompozitnih materijala na bazi smola, u odnosu na konvencionalni režim svetlosne polimerizacije, u pogledu vrednosti testiranih parametara hrapavosti, može biti odbačena. Pojedinačni materijali nisu imali statistički značajno različite vrednosti parametara hrapavosti, nakon što su polimerizovani jednom ili drugom metodom polimerizacije, a zatim polirani. Dakle, u okviru ove studije, „soft-start“ režim nije kreirao promene karakteristika polimerne mreže dovoljne da se odraze na otpornost materijala na abrazivno trošenje izazvano sprovedenim protokolom poliranja. Retke su studije koje su se bavile uticajem režima svetlosne indukcije polimerizacije na površinska svojstva stomatoloških kompozita.

Rezultat ove studije o nepostojanju značajnog uticaja „soft-start“ polimerizacije na hrapavost površine je u saglasju sa rezultatima istraživanja Dos Santosa i saradnika. Na-



vedeni autori nisu našli značajne promene u površinskoj topografiji kompozita fotoaktiviranih svetlošću različitih iradijansi [111]. Ovakav rezultat se može objasniti blizinom svetlosnog izvora gornjoj strani osvetljenog uzorka, kojoj su vrednosti iradijanse dobijene nakon različitih svetlosnih protokola, očigledno, dovoljne da dobro polimerizuje. Za razliku od površinskih slojeva kompozita, dublji slojevi materijala mogu da, usled odbijanja, apsorpcije i rasipanja svetlosne energije, trpe eventualne posledice dvofaznih polimerizacionih režima, s smanjenom početnom iradijansom.

De Oliviera i saradnici, takođe nisu našli značajne razlike u morfologiji površine stomatološkog nanopunjenog kompozita, nakon aktivacije njegove polimerizacije LED ili QTH lampama [112].

---

---

## GLAVA 6

---

### ZAKLJUČCI

Nakon detaljne analize dobijenih rezultata sprovedenog istraživanja, izvedeni su sažeto sledeći zaključci:

1. Čestice nanodimenzija u sastavu stomatoloških polimernih kompozita, samostalno, nemaju značajan uticaj na poboljšanje mehaničkih i površinskih svojstava stomatoloških kompozita. Nanočestice, zbog svoje velike specifične površine, zahtevaju veće količine silana, bipolarnog vezujeg agensa, čiji veći udeo može da oslabi mehaničku otpornost stomatoloških nanokompozita. Nanočestice, sa jedne strane, svojim malim dimenzijama pozitivno utiču na stepen habanja i nisku hrapavost tokom poliranja, ali sa druge strane, nisu dovoljno zapreminski zastupljene i ostavljaju dovoljni udeo organskog matriksa u kompozitu, koji negativno utiče na kvalitet njegove polirane površine i hrapavost. Uzevši u obzir navedene prednosti i nedostatke, “nano” prefiks u imenu materijala ne garantuje sigurnu prednost stomatoloških nanokompozita nad univerzalnim mikrohibridnim kompozitima.
2. Procentualna zastupljenost neorganskih čestica u polimernoj bazi, ne može se smatrati apsolutnim kriterijumom kvaliteta stomatoloških kompozita, u pogledu njihovih mehaničkih svojstava. Samo srodni materijali, izrađeni istim tehnološkim postupkom, koji imaju veoma sličan ili isti hemijski sastav, mogu biti mehanički superiorniji ukoliko imaju veći procenat neorganske komponente u svom sastavu. Veći udeo neorganske komponente ima mnogo značajniji uticaj na otpornost na

habanje, kvalitet površinske topografije i vrednosti parametara hrapavosti stomatoloških kompozita, kada se može smatrati prednošću materijala koji je sadrže.

3. Materijali koji sadrže prepolimerizovane punioce u svom sastavu, i pored velike zastupljenosti neorganskih čestica, imaju značajno slabiju otpornost na mehaničko opterećenje. Spoj prepolimerizovanog punioca i polimerne baze je slaba tačka ovih materijala, koja značajno slabije od ostalih reaguje na razvijene napone pod dejstvom mehaničkih sila.
4. Stomatološki kompoziti postaju krtiji i imaju značajno oslabljene vrednosti zatezne čvrstoće nakon primene „soft-start“ metode svetlosne indukcije polimerizacije. Navedeni zaključak najverovatnije je rezultat kreiranja linearnije polimerne mreže nakon „soft-start“ metode, koja ima slabiju sposobnost distribucije zateznih napona, od razgranate mreže kreirane konvencionalnom metodom fotoaktivacije. Na ostala testirana svojstva, ove suptilne promene građe polimera nemaju statistički značajan uticaj. Uzevši u obzir ovakvo delovanje „soft-start“ metode na svojstva stomatoloških kompozita, treba izbegavati njeno korišćenje prilikom polimerizacije restauracija prednjih zuba, koji trpe značajne zatezne napone u toku funkcije.
5. Preporučena debljina kompozitnog sloja od 2 mm je optimalna i klinički opravdana prilikom korišćenja i konvencionalne i „soft-start“ svetlosne aktivacije polimerizacije. Kompoziti koji sadrže neorganske čestice samo nanometarskih dimenzija, bolje propuštaju i manje rasipaju svetlost tokom polimerizacije, te se stoga preporučuju za restauraciju zuba bočnog segmenta, dubokih kaviteta prve klase, sa očuvanim zidovima koji sprečavaju prilaz vodiča svetlosti donjem sloju kompozita, kod dubokih kaviteta druge klase, za restauraciju svih teško dostupnih mesta, i prilikom rada u otežanim uslovima koji kompromituju adekvatno prosvetljavanje materijala.

---

---

## GLAVA 7

---

### BIBLIOGRAFIJA

- [1] R. S. Policy, The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, *Nanoscience and nanotechnologies* (July) (2004) 2–11.
- [2] S. B. Mitra, Chapter 2. Nanoparticles for Dental Materials Synthesis, Analysis, and Applications, in: *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*, first edit Edition, Elsevier Inc., 2012, pp. 15–34.
- [3] A. J. Ferreira, J. Cemlyn-Jones, C. Robalo Cordeiro, Nanoparticles, nanotechnology and pulmonary nanotoxicology, *Revista portuguesa de pneumologia* 19 (1) (2012) 28–37.
- [4] T. Lainović, L. Blažić, M. Potran, Nanotechnology in dentistry: Current state and future perspectives, *Stomatološki Glasnik Srbije* 59 (1) (2012) 44–50.
- [5] R. A. Freitas, Nanotechnology, nanomedicine and nanosurgery, *Int J Surg* 3 (4) (2005) 243–6.
- [6] G. Stojanović, *Nanoelektronika i primena nanomaterijala*, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, 2012.
- [7] A. Bhardwaj, A. Bhardwaj, A. Misuriya, S. Maroli, S. Manjula, A. K. Singh, Na-

- notechnology in dentistry: Present and future, *J Int Oral Health* 6 (1) (2014) 121–126.
- [8] F. Klaessig, M. Marrapese, S. Abe, Current Perspectives in Nanotechnology Terminology and Nomenclature, in: V. Murashov, J. Howard (Eds.), *Nanotechnology Standards, Nanostructure Science and Technology*, Springer New York, New York, NY, 2011, pp. 21–52.
- [9] S. Jain, A. P. Jain, S. Jain, O. N. Gupta, A. Vaidya, Nanotechnology: An emerging area in the field of dentistry, *J Dent Sci* in press (2013) 1–9. doi:10.1016/j.jds.2013.08.004.  
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1991790213001402>
- [10] P. Hatto, ISO consensus definitions relevant to nanomaterials and nanotechnologies, International Organization for Standardization, in: *4th Annual Nano Safety for Success Dialogue*, no. March, Brussels, 2011, pp. 1–12.
- [11] W. Conshohocken, Standard Terminology Relating to Nanotechnology ASTM E2456-06 (2006) 1–4.  
URL <http://www.astm.org/>
- [12] V. Pokropivny, V. Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Mater Sci Eng C* 27 (5-8) (2007) 990–993.
- [13] A. I. Gusev, A. A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK, 2004.
- [14] T. Grujić, *Primena nanomaterijala u medicini*, Master thesis (2013).
- [15] D. Raković, D. Uskoković, *Biomaterijali*, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2010.
- [16] H. Summers, Nanomedicine - Biological Warfare at the Cellular Level, in: *Nanomedicine*, 1st Edition, Vol. 5 of *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, 2013, pp. 1–26.

- [17] N. L. Rosi, C. A. Mirkin, Nanostructures in Biodiagnostics, *Chem Rev* 105 (4) (2005) 1547–1562.
- [18] F. C. Adams, C. Barbante, Nanoscience, nanotechnology and spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 3–13.
- [19] D. Segal, Sol gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediate, *J Non Cryst Solids* 63 (1984) 183–191.
- [20] Y. Kim, J. Chung, J. Kim, H. Jeon, Formation of nanocrystalline Fe Co powders produced by mechanical alloying, *Mater Sci Eng. A* 291 (2000) 17–21.
- [21] P. Boisseau, B. Loubaton, Nanomedicine, nanotechnology in medicine, *Comptes Rendus Physique* 12 (7) (2011) 620–636.
- [22] R. A. Freitas, What is nanomedicine?, *Nanomed nanotech biol med* 1 (1) (2005) 2–9.
- [23] R. A. Freitas, Nanodentistry, *J Am Dent Assoc* 131 (2000) 1559–1565.
- [24] H. Chen, B. H. Clarkson, K. Sun, J. F. Mansfield, Self-assembly of synthetic hydroxyapatite nanorods into an enamel prism-like structure, *J Colloid Interf Sci* 288 (1) (2005) 97–103.
- [25] S. M. A. Chogle, B. M. Kinaia, H. E. Goodis, Scope of nanotechnology in endodontics, in: *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry*, Elsevier, 2013, pp. 431–449.
- [26] M. Jurczyk, *Bionanomaterials for dental applications*, CRC Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2012.
- [27] C. Hannig, M. Hannig, Natural enamel wear—a physiological source of hydroxyapatite nanoparticles for biofilm management and tooth repair?, *Med hypotheses* 74 (4) (2010) 670–2.
- [28] M.-H. Chen, Update on dental nanocomposites, *J Dent Res* 89 (6) (2010) 549–60.

- [29] M. Hannig, C. Hannig, Nanomaterials in preventive dentistry, *Nat nanotechnol* 5 (8) (2010) 565–9.
- [30] S. T. Ozak, P. Ozkan, Nanotechnology and dentistry, *Eur J Dent* 7 (1) (2013) 145–51.
- [31] N. B. Cramer, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, Recent advances and developments in composite dental restorative materials, *J Dent Res* 90 (4) (2011) 402–16.
- [32] S. Wordpress, *Engineering Materials* (2015).  
URL <https://sengerandu.wordpress.com/tutorials/physical-metallurgy>
- [33] J. L. Ferracane, Resin composite–state of the art, *Dent Mater* 27 (1) (2011) 29–38.
- [34] I. D. Sideridou, Trends in Dental Polymer Nanocomposites, in: F. Calhoun (Ed.), *Dental Composites*, 1st Edition, Nova Science Publishers, Inc., 2009, pp. 1–11.
- [35] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review, *Prog Polym Sci* 38 (8) (2013) 1232–1261.
- [36] L. Blažić, S. Živković, Uticaj soft start polimerizacije na kvalitet rubnog zatvaranja kompozitnih ispuna, *Stomatološki Glasnik Srbije* 50 (2003) 59–64.
- [37] R. Sakaguchi, J. Powers, *Craig’s restorative dental materials*, 13th Edition, Elsevier Mosby, Philadelphia, 2012.
- [38] A. N. Khaled, *Physical Properties of Dental Resin Nanocomposites*, Master thesis (2011).
- [39] M. Ivanković, Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* 28 (3) (2007) 156–167.
- [40] A. R. Curtis, W. M. Palin, G. J. P. Fleming, A. C. C. Shortall, P. M. Marquis, The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: the impact of dry and wet cyclic pre-loading on bi-axial flexure strength, *Dent Mater* 25 (2) (2009) 188–97.

- [41] M. Tian, Y. Gao, Y. Liu, Y. Liao, R. Xu, N. Hedin, et al Liu Y, Liao Y, Xu R, Hedin NE, BisGMA TEGDMA dental composites reinforced with electrospun nylon 6 nano- composite nanofibers containing highly aligned fibrillar silicate single crystals, *Polymer* 48 (2007) 2720–2728.
- [42] Y. Xia, F. Zhang, H. Xie, N. Gu, Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites, *J Dent* 36 (6) (2008) 450–5.
- [43] K. D. Jandt, B. W. Sigusch, Future perspectives of resin-based dental materials, *Dent Mater* 25 (8) (2009) 1001–6.
- [44] L. Nikolić, *Uvod u materijale*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2014.
- [45] Z. Janović, A. Jukić, E. Vidović, L. Tomašek, Reakcije i procesi usmjerenih radikalnih polimerizacija, *Polimeri* 25 (3) (2004) 68–76.
- [46] Hemijsko-Tehnološki Fakultet Sveučilišta u Splitu, *Procesi polimerizacije*, in: Tehnološki procesi organske industrije, 2000, pp. 1–42.
- [47] G. Ćirić Marjanović, *Fizička hemija makromolekula - reakcije polimerizacije*, Tech. rep. (2013).
- [48] J. G. Leprince, W. M. Palin, M. A. Hadis, J. Devaux, G. Leloup, Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency, *Dent Mater* 29 (2) (2013) 139–56.
- [49] A. Donald, F. Pradeep, *Essentials of materials science and engineering*, 2nd Edition, Cengage Learning, Toronto, 2009.
- [50] L. Nikolić, V. V. Srdić, *Osobine keramičkih materijala*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2011.
- [51] J. A. De Souza, S. Goutianos, M. Skovgaard, B. F. Sorensen, Fracture resistance curves and toughening mechanisms in polymer based dental composites, *J Mech Behav Biomed Mater* 4 (4) (2011) 558–71.



- [52] S. O. Alsharif, H. Bin Md Akil, N. Abbas Abd El-Aziz, Z. Arifin Bin Ahmad, Effect of alumina particles loading on the mechanical properties of light-cured dental resin composites, *Mater Design* 54 (2014) 430–435.
- [53] F. F. Demarco, M. B. Corrêa, M. S. Cenci, R. R. Moraes, N. J. M. Opdam, Longevity of posterior composite restorations: not only a matter of materials, *Dent Mater* 28 (1) (2012) 87–101.
- [54] M. Plančak, D. Vilotić, Tehnologija plastičnog deformisanja, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, 2003.
- [55] S. Ban, K. Anusavice, Influence of Test Method on Failure Stress of Brittle Dental Materials, *J Dent Res* 69 (12) (1990) 1791–1799.
- [56] A. McCabe, J.F. Walls, *Applied Dental Materials*, ninth edit Edition, Blackwell Publishing Ltd., Oxsford, Uk, 2008.
- [57] B. Darvell, *Materials Science for Dentistry*, ninth edit Edition, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2009.
- [58] G. C. Cho, L. M. Kaneko, T. E. Donovan, S. N. White, Diametral and compressive strength of dental core materials, *J Prosthet Dent* 82 (3) (1999) 272–6.
- [59] F. H. B. Aguiar, A. T. B. Braceiro, G. M. B. Ambrosano, J. R. Lovadino, Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media, *Dent Mater* 21 (12) (2005) 1098–103.
- [60] E. G. Mota, H. M. S. Oshima, L. H. Burnett, L. A. G. Pires, R. S. Rosa, Evaluation of diametral tensile strength and Knoop microhardness of five nanofilled composites in dentin and enamel shades, *Stomatologija, Baltic Dental and Maxillofacial Journal* 8 (3) (2006) 67–9.
- [61] K. Pitt, J. Newton, P. Stanley, Tensile fracture of doubly-convex cylindrical discs under diametrical loading, *J Mater Sci* 23 (1988) 2723–2728.
- [62] J. A. Von Fraunhofer, *Dental materials at a glance*, 2nd Edition, Iowa, 2013.

- [63] G. Mathers, Hardness testing part I (2015).  
URL <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge>
- [64] D. Guo, G. Xie, J. Luo, Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications, *J Phys D Appl Phys* 47 (2014) 013001.
- [65] M. M. Karabela, I. D. Sideridou, Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size, *Dent Mater* 27 (8) (2011) 825–35.
- [66] W. D. Masouras K, Silikas N, K. Masouras, N. Silikas, D. C. Watts, Correlation of filler content and elastic properties of resin-composites, *Dent Mater* 24 (7) (2008) 932–939.
- [67] E. Mota, A. Weiss, A. Spohr, H. Oshima, L. Carvalho, Relationship between filler content and selected mechanical properties of six microhybrid composites, *Revista Odonto Ciência* 26 (2010) 151–155.
- [68] A. Neves, J. Discacciati, R. Oréfice, W. Jansen, Correlation between degree of conversion, microhardness and inorganic content in composites, *Pesqui Odontol Bras* 16 (2002) 349–354.
- [69] M. Pereira, R. Oréfice, H. Mansur, M. Lopes, R. Turchetti-Maia, A. Vasconcelos, Preparation and biocompatibility of poly(methyl methacrylate) reinforced with bioactive particles, *Mater Res* 6 (2003) 311–315.
- [70] M. I. Willis M, The effect of filler loading and process route on the three- point bend performance of waste based composites, *Compos Struct* 62 (2003) 475–479.
- [71] K. Kim, J. Ong, O. Okuno, The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites, *J Prost Dent* 87 (2002) 642–649.
- [72] T. N. A. T. Rahim, D. Mohamad, A. R. Ismail, H. M. A. Akil, Synthesis of Nanosilica Fillers for Experimental Dental Nanocomposites and Their Characterisations, *J Phys Sci* 22 (1) (2011) 93–105.

- [73] S. B. Mitra, D. Wu, B. N. Holmes, An application of nanotechnology in advanced dental materials, *J Am Dent Assoc* 134 (October) (2003) 1382–1390.
- [74] L. Blažić, D. Pantelić, S. Savić-Šević, B. Murić, I. Belić, B. Panić, Modulated photoactivation of composite restoration: measurement of cuspal movement using holographic interferometry, *Laser Med Sci* 26 (2) (2011) 179–86.
- [75] M. Milosevic, Three-Dimensional Optical Strain Analysis of Polymerisation Shrinkage of Resin-Based Dental Composite, Phd thesis, University of Belgrade (2012).
- [76] L. M. Cavalcante, L. F. J. Schneider, N. Silikas, D. C. Watts, Surface integrity of solvent-challenged ormocer-matrix composite, *Dent Mater* 27 (2) (2011) 173–9.
- [77] H. Lu, J. Stansbury, C. Bowman, Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress, *J Dent Res* 84 (2005) 822–6.
- [78] N. Ilie, E. Jelen, R. Hickel, Is the soft-start polymerisation concept still relevant for modern curing units?, *Clin Oral Investig* 15 (2011) 21–9.
- [79] L. Cunha, R. Alonso, C. Pfeifer, L. Correr-Sobrinho, J. Ferracane, M. Sinhoret, Contraction stress and physical properties development of a resin-based composite irradiated using modulated curing methods at two C-factor levels, *Dent Mater* 24 (2008) 392–8.
- [80] L. Cunha, R. Alonso, C. Pfeifer, L. Correr-Sobrinho, J. Ferracane, M. Sinhoreti, Modulated photoactivation methods: Influence on contraction stress, degree of conversion and push-out bond strength of composite restoratives, *J Dent* 35 (2007) 318–24.
- [81] P. A. Asmussen E, Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures, *J Dent Res* 80 (2001) 1570–3.
- [82] V. P. Feitosa, A. P. P. Fugolin, A. B. Correr, L. Correr-Sobrinho, S. Consani, T. F. Watson, M. A. C. Sinhoreti, S. Sauro, Effects of different photo-polymerization protocols on resin-dentine microTBS, mechanical properties and cross-link density of a nano-filled resin composite, *J Dent* 40 (10) (2012) 802–9.

- [83] N. Ilie, K.-H. Kunzelmann, A. Visvanathan, R. Hickel, Curing Behavior of a Nanocomposite as a Function of Polymerization Procedure, *Dent Mater J* 24 (4) (2005) 469–477.
- [84] R. Halvorson, R. Erickson, C. Davidson, The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite, *Dent Mater* 19 (2003) 327–33.
- [85] J. Leprince, M. Hadis, A. Shortall, J. Ferracane, J. Devaux, G. Leloup, E. Al., Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins, *Dent Mater* 27 (2011) 157–64.
- [86] L. L. Garoushi S, Vallittu PK, Watts DC, Effect of nanofiller fractions and temperature on polymerization shrinkage on glass fiber reinforced filling material, *Dent Mater* 24 (2008) 606–10.
- [87] V. K. Turssi CP, Ferracane JL, Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites, *Biomaterials* 26 (2005) 4932–7.
- [88] S. Beun, C. Bailly, A. Dabin, J. Vreven, J. Devaux, G. Leloup, Rheological properties of experimental bis-GMA/TEGDMA flowable resin composites with various macrofiller/microfiller ratio, *Dent Mater* 25 (2009) 198–205.
- [89] J. Leprince, G. Lamblin, D. Truffier-Boutry, S. Demoustier-Champagne, J. Devaux, M. Mestdagh, Kinetic study of free radicals trapped in dental resins stored in different environments, *Acta Biomater* 5 (2009) 2518–24.
- [90] M. Atai, D. Watts, A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers, *Dent Mater* 22 (2006) 785–791.
- [91] M. Atai, F. Motevasselian, Temperature rise and degree of photopolymerization conversion of nanocomposites and conventional dental composite, *Clin Oral Invest* 13 (2009) 309–316.
- [92] H. Takahashi, W. J. Finger, K. Wegner, A. Utterodt, M. Komatsu, B. Wöstmann, M. Balkenhol, Factors influencing marginal cavity adaptation of nanofiller containing resin composite restorations, *Dent Mater* 26 (12) (2010) 1166–1175.

- [93] J. Ferracane, Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins, *Dent Mater* 1 (1985) 11–4.
- [94] J. Leprince, P. Leveque, B. Nysten, B. Gallez, J. Devaux, G. Leloup, New insight into the depth of cure of dimethacrylate-based dental composites, *Dent Mater* 28 (2012) 512–20.
- [95] L. Musanje, B. Darvell, Curing-light attenuation in filled resin restorative materials, *Dent Mater* 22 (2006) 804–17.
- [96] N. Zaimović Uzunović, A. Softić, Uslovi korištenja i principi mjerenja hrapavosti na uređaju Perthomerer Concept, in: 4. Naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem - Kvalitet 2005, Fojnica, 2005, pp. 371–374.
- [97] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, H. H. Soliman, Roughness parameters, *J Mater Process Tech* 123 (2002) 133–145.
- [98] T. Lainović, M. Vilotić, L. Blažić, D. Kakaš, D. Marković, A. Ivanišević, Determination of surface roughness and topography of dental resin-based nanocomposites using AFM analysis, *Bosnian J Basic Med* 13 (1) (2013) 34–43.
- [99] A. S. Fawzy, F. S. El-Askary, M. A. Amer, Effect of surface treatments on the tensile bond strength of repaired water-aged anterior restorative micro-fine hybrid resin composite, *J Dent* 36 (12) (2008) 969–76.
- [100] M. Salerno, L. Giacomelli, G. Derchi, N. Patra, A. Diaspro, Atomic force microscopy in vitro study of surface roughness and fractal character of a dental restoration composite after air-polishing, *Biomed Eng Online* 9 (1) (2010) 59.
- [101] M. Salerno, N. Patra, A. Diaspro, Atomic force microscopy nanoindentation of a dental restorative midifill composite, *Dent Mater* 28 (2) (2012) 197–203.
- [102] J. Janus, G. Fauxpoint, Y. Arntz, H. Pelletier, O. Etienne, Surface roughness and morphology of three nanocomposites after two different polishing treatments by a multitechnique approach, *Dent Mater* 26 (5) (2010) 416–25.
- [103] M. Salerno, G. Derchi, S. Thorat, L. Ceseracciu, R. Ruffilli, A. C. Barone, Surface morphology and mechanical properties of new-generation flowable resin composites for dental restoration, *Dent Mater* 27 (12) (2011) 1221–8.

- [104] A. Kakaboura, M. Fragouli, C. Rahiotis, N. Silikas, Evaluation of surface characteristics of dental composites using profilometry, scanning electron, atomic force microscopy and gloss-meter, *J Mater Sci Mater Med* 18 (1) (2007) 155–63.
- [105] Olympus Corporation, Roughness (3D) parameters (2015).  
URL <https://www.olympus-ims.com/en/knowledge/metrology/roughness/>
- [106] L. Mei, H. J. Busscher, H. C. van der Mei, Y. Ren, Influence of surface roughness on streptococcal adhesion forces to composite resins, *Dent Mater* 27 (8) (2011) 770–8.
- [107] H. P. Antonson SA, Yazici AR, Kilinc E, Antonson DE, Comparison of different finishing/polishing systems on surface roughness and gloss of resin composites, *J Dent* 39 (Suppl 1) (2011) e9–e17.
- [108] C. M. Bollen, P. Lambrechts, M. Quirynen, Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature, *Dent Mater* 13 (1997) 258–269.
- [109] H. Bashetty, S. Joshi, The effect of one-step and multi-step polishing systems on surface texture of two different resin composites, *J Conserv Dent* 13 (1) (2010) 34–38.
- [110] M. R. Kaizer, A. de Oliveira-Ogliari, M. S. Cenci, N. J. M. Opdam, R. R. Moraes, Do nanofill or submicron composites show improved smoothness and gloss? A systematic review of in vitro studies, *Dent Mater* 30 (4) (2014) e41–78.
- [111] P. A. Dos Santos, P. P. N. S. Garcia, A. L. B. M. De Oliveira, M. A. Chinelatti, R. G. Palma-Dibb, Chemical and morphological features of dental composite resin: influence of light curing units and immersion media., *Microsc Res Tech* 73 (3) (2010) 176–81.
- [112] A. L. B. M. De Oliveira, A. C. Botta, J. A. D. B. Campos, P. P. N. S. Garcia, Influence of Light Curing Units and Fluoride Mouthrinse on Morphological Surface and Color Stability of A Nanofilled Composite Resin, *Microsc Res Tech* 77 (2014) 941–946.

- [113] Ivoclar Vivadent AG, Bluphase C8 Brochure.  
URL <http://www.ivoclarvivadent.com/en/products/equipment/led-curing>
- [114] A. Ivanišević, T. Lainović, L. Blažić, M. Vilotić, Influence of Light-curing Mode on the Mechanical Properties of Dental Resin Nanocomposites, *Procedia Eng* 69 (2014) 921–930.
- [115] A. Pérez-González, J. L. Iserte-Vilar, C. González-Lluch, Interpreting finite element results for brittle materials in endodontic restorations, *Biomed Eng Online* 10 (2011) 44.
- [116] S. Beun, T. Glorieux, J. Devaux, J. Vreven, G. Leloup, Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites, *Dent Mater* 23 (1) (2007) 51–9.
- [117] A. N. S. Rastelli, D. P. Jacomassi, A. P. S. Faloni, T. P. Queiroz, S. S. Rojas, M. I. B. Bernardi, V. S. Bagnato, A. C. Hernandez, The filler content of the dental composite resins and their influence on different properties, *Microsc Res Tech* 75 (6) (2012) 758–65.
- [118] Y. Tanimoto, S. Hirayama, M. Yamaguchi, T. Nishiwaki, Static and dynamic moduli of posterior dental resin composites under compressive loading, *J Mech Behav Biomed Mater* 4 (7) (2011) 1531–9.
- [119] U. V. Hambire, V. K. Tripathi, Optimisation of compressive strength in Zirconia nanoclusters of the Bis-GMA and TEGDMA based dental composites, *Procedia Eng* 51 (2013) 494–500.
- [120] G. Willems, P. Lambrechts, M. Braem, G. Vanherle, Composite resins in the 21st century, *Quintessence Int* 24 (1993) 641–58.
- [121] T. Brosh, Y. Ganor, I. Belov, R. Pilo, Analysis of strength properties of light-cured resin composites, *Dent Mater* 15 (3) (1999) 174–9.
- [122] I. Ikejima, R. Nomoto, J. F. McCabe, Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation, *Dent Mater* 19 (3) (2003) 206–211.

- [123] K. M. Sideridou ID, Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites, *Dent Mater* 25 (2009) 1315–24.
- [124] K. Soderholm, S. Shang, Molecular orientation of silane at the surface of colloidal silica, *J Dent Res* 72 (1993) 1050–4.
- [125] L. L. Valente, S. L. Peralta, F. A. Ogliari, L. M. Cavalcante, R. R. Moraes, Comparative evaluation of dental resin composites based on micron- and submicron-sized monomodal glass filler particles, *Dent Mater* 29 (11) (2013) 1182–7.
- [126] R. J. Scougall-Vilchis, Y. Hotta, M. Hotta, T. Idono, K. Yamamoto, Examination of composite resins with electron microscopy, microhardness tester and energy dispersive X-ray microanalyzer, *Dent Mater J* 28 (1) (2009) 102–12.
- [127] S. Thomaidis, A. Kakaboura, W. D. Mueller, S. Zinelis, Mechanical properties of contemporary composite resins and their interrelations, *Dent Mater* 29 (8) (2013) e132–41.
- [128] M. F. Witzel, F. C. Calheiros, F. Gonçalves, Y. Kawano, R. R. Braga, Influence of photoactivation method on conversion, mechanical properties, degradation in ethanol and contraction stress of resin-based materials, *J Dent* 33 (9) (2005) 773–9.
- [129] W. Caughman, F. Rueggeberg, J. Curtis, Clinical guidelines for photocuring restorative resins, *J Am Dent Assoc* 126 (1995) 1280–1286.
- [130] R. Braga, J. Ferracane, Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics, *J Dent Res* 81 (2002) 114–118.
- [131] H. N. Filho, M. T. S. F. D Azevedo, H. D. Nagem, F. P. Marsola, Surface Roughness of Composite Resins After Finishing and Polishing, *Braz Dent J* 14 (2003) 37–41.
- [132] S. Jafferries, Abrasive finishing and polishing in restorative dentistry a state of the art review, *Dent Clin North Am* 51 (2) (2007) 379–397.
- [133] S. Talu, S. Stach, T. Lainović, M. Vilotić, L. Blažić, S. Florin Alb, D. Kakaš, Surface roughness and morphology of dental nanocomposites polished by four different



- procedures evaluated by a multifractal approach, *Appl Surf Sci* 330 (2015) 20–29.
- [134] J. Trienke Hamburger, N. J. Opdam, E. M. Bronkhorst, J. J. Roeters, M.-C. D. Huysmans, Effect of thickness of bonded composite resin on compressive strength, *J Mech Behav Biomed Mater* 37 (2014) 42–47.
- [135] K. Jorgensen, P. Horsted, O. Janum, J. Krogh, J. Schulz, Abrasion of class 1 restorative resins, *Scand J Dent Res* 87 (1979) 140–5.
- [136] S. Bayne, D. Taylor, H. Heymann, Protection hypothesis for composite wear, *Dent Mater* 8 (1992) 305–9.
- [137] Z. D. Yesil, S. Alapati, W. Johnston, R. R. Seghi, Evaluation of the wear resistance of new nanocomposite resin restorative materials, *Journal of Prosthetic Dentistry* 99 (6) (2008) 435–443.
- [138] F. Blateyron, *Characterisation of Areal Surface Texture*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [139] A. Botta, J. S. Duarte, P. Paulin Filho, S. Gheno, Effect of dental finishing instruments on the surface roughness of composite resins as elucidated by atomic force microscopy, *Microsc Microanal* 14 (2008) 380–6.
- [140] R. Penteado, J. Tonholo, J. Junior, M. Silva, C. D. S. Queiroz, M. Cavalli, M. Rego, P. Liporoni, Evaluation of surface roughness of microhybrid and nanofilled composites after pH-cycling and simulated toothbrushing, *J Contemp Dent Pract* 11 (2010) E017–24.