

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Aleksandra D. Mitrović

KARAKTERIZACIJA MEHANIČKIH I FIZIČKO-  
HEMIJSKIH SVOJSTAVA KOMPOZITNIH I  
GLAS-JONOMERNIH CEMENATA

doktorska disertacija

Beograd, 2020

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Aleksandra D. Mitrovic

CHARACTERIZATION OF MECHANICAL AND  
PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF  
COMPOSITE AND GLASS-IONOMER  
CEMENTS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

### **Mentor doktorske disertacije**

Dr Dušan Antonović, redovni profesor u penziji  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

### **Članovi komisije za odbranu doktorske disertacije**

Dr Suzana Dimitrijević-Branković, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Petar Uskoković, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-  
metalurški fakultet

Dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Miloš Milošević, viši naučni saradnik  
Inovacioni centar Mašinskog fakulteta u Beogradu

Datum odbrane:

# *Karakterizacija mehaničkih i fizičko-hemijskih svojstava kompozitnih i glas-jonomernih cementa*

## **REZIME**

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivana su mehanička i fizičko-hemijska svojstva savremenih, komercijalno dostupnih dentalnih cementa. Izvršena je uporedna analiza četiri različita samovezujuća dvojno-polimerizujuća kompozitna cementa na bazi smole, Maxcem Elite (Kerr, USA), Relyx U200 (3M, ESPE, Germany), Multilink Automix (Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) i SeT PP (SDI, Australia), glas-jonomer cementa Riva Luting (SDI, Australia) i samovezujućeg glas-jonomer cementa modifikovanog smolom Riva Luting Plus (SDI, Australia). Osnovna svrha izbora materijala različitog sastava i indikacija je bila da se obuhvate sve tri grupe trajnih dentalnih cementa za adhezivnu tehniku cementiranja, kako bi se komparativnom karakterizacijom ispitala svojstva što šireg spektra materijala. Kompozitni cementi na bazi smole imaju izvanredna estetska svojstva, dobre mehaničke i zadovoljavajuće biološke karakteristike i koriste se za restauracije prednjih i bočnih zuba. Međutim, glavni nedostaci ove grupe materijala su polimerizaciona kontrakcija, nepotpuna konverzija monomera u polimer i veći porast temperature tokom polimerizacije koji može da prouzrokuje termičku traumau u pulpi. Usled polimerizacione kontrakcije, spoj zubnih tkiva i ispuna može biti ugrožen, pa se ova pojava smatra glavnim uzrokom nastanka mikroprrsline, koja dalje omogućava prodor pljuvačke i mikroorganizama. Neizreagovani monomeri mogu da se naruše mehanička svojstva i biokompatibilnost ovih materijala. Glas-jonomer cementi (GJC) su materijali na bazi vode i jedini pravi samovezujući (samo-adhezivni) materijali koji imaju antikariogeno dejstvo i sposobnost kontinuiranog oslobađanja fluora bez promene fizičkih svojstava. GJC-i nemaju široko rasprostranjenu primenu kao kompozitni cementi na bazi smole zbog lošijih mehaničkih svojstava i sporog vezivanja.

Metodom trodimenzionalne korelacije digitalnih slika (3D DIC) izvršena su merenja von Misesovih deformacija i pomeranja u svim ispitivanim materijalima. Takođe, kod ispitivanih materijala izmerena je mikrotvrdoća po Vickersu, stepen konverzije i maksimalna temperatura koju ispitivani materijali dostižu tokom svetlosne polimerizacije LED lampom, primenom termoparova. Ispitana je morfologija karakterističnih oblasti ispitivanih dentalnih materijala različitog hemijskog sastava primenom skenirajuće elektronske mikroskopije.

Rezultati dobijeni 3D DIC metodom su pokazali da je kod svih ispitivanih materijala uočeno nehomogeno deformaciono polje i da su veće maksimalne vrednosti von Misesovih deformacija u perifernom delu uzoraka, a manje maksimalne vrednosti u centralnom delu. Najveće vrednosti maksimalnih deformacija imao je kompozitni cement Multilink Automix, a najmanje vrednosti pokazao je glas-jonomer Riva Luting. Na osnovu izmerenih vrednosti pomeranja za sve ispitivane kompozitne cimente dobijeno se usled polimerizacione kontrakcije materijala naspramna površina uzorka u odnosu na površinu uzorka osvetljenu LED lampom kontrahuje u pravcu centra mase materijala. Korišćenjem 3D DIC metoda izmerene su promene polja deformacija i posle preporučenog vremena polimerizacije. Najveće izmerene vrednosti pomeranja imao kompozitni cement Multilink Automix, a najmanje vrednosti pomeranja pokazao je kompozitni cement Relyx U200. Statističkom analizom dobijeno je da su vrednosti Misesove deformacije u perifernom delu uzorka bile su u značajnoj korelaciji sa pomeranjem. Veća vrednost deformacije je bila povezana i sa većom vrednošću pomeranja (Pearsonov koeficijent  $r=0,639$ ;  $p<0,001$ ). Pozitivna korelacija je registrovana i između Misesove deformacije u centralnom delu uzorka i pomeranjem (Pearsonov koeficijent  $r=0,493$ ;  $p=0,006$ ). Rezultati mikrotvrdoće su pokazali najveće vrednosti mikrotvrdoće neposredno posle polimerizacije kod materijala Relyx U200, a nakon 24h najveće vrednosti mikrotvrdoće bile su kod materijala Riva Luting. Porast vrednosti mikrotvrdoće bio je prisutan kod

svih ispitivanih materijala nakon 24h, što je ukazalo na dugotrajnu reakciju očvršćavanja materijala. Statističkom analizom dobijeno je da su vrednosti Relyx U200, Maxcem Elite i Multilink Automix pokazali su statistički značajno veće vrednosti tvrdoće u poređenju sa materijalima Riva Luting i Riva Luting Plus, dok je SeT PP imao statistički značajno niže vrednosti tvrdoće u odnosu na ostale dentalne cemente, osim Riva Luting ( $p < 0,05$ ). Nakon 24 h Riva Luting i Riva Luting Plus su pokazali statistički značajno veću vrednost tvrdoće u poređenju sa ostalim dentalnim cementima ( $p < 0,05$ ). Vrednosti tvrdoće materijala Relyx U200 su bile statistički značajno veće u odnosu na Multilink Automix, Maxcem Elite i SeT PP ( $p < 0,05$ ). SeT PP je, slično kao i u merenju neposredno posle polimerizacije, imao statistički najnižu vrednost tvrdoće od svih ispitivanih materijala ( $p < 0,05$ ). Vrednosti tvrdoće dentalnih cemenata neposredno posle polimerizacije i nakon 24 h nisu bile statistički značajno različite samo u slučaju materijala Maxcem Elite ( $p > 0,05$ ). Svi ostali ispitivani materijali su imali statistički značajno veće vrednosti mikrotvrdoće nakon 24 h u odnosu na vrednosti dobijene neposredno posle polimerizacije ( $p < 0,05$ ). Ispitivani kompozitni materijali su pokazali značajno povećanje konverzije nakon upotrebe LED lampe u trajanju od 20 s. Najveće vrednosti stepena konverzije imali su Multilink Automix i Relyx U200, respektivno, što je i u skladu sa rezultatima dobijenim 3D DIC metodom korelacije digitalnih slika i mikrotvrdoće po Vickersu. Mikografije ispitivanih materijala ukazuju na nehomogenu stukturu koja se sastoji od aglomerata većih i manjih dimenzija, veličine od 2 do 15  $\mu\text{m}$  što znači da u ispitivanim materijalima punioci nisu monodisperzni. Svi ispitivani materijali su procentualno najviše imali veličine prečnika čestica punioca u opsegu 1,0-2,0  $\mu\text{m}$ .

Najviše vrednosti maksimalne temperature tokom svetlosne polimerizacije LED lampom pokazao je kompozitni cement, Multilink Automix. Veće vrednosti temperatura od dozvoljenih trajale su tokom merenja koje je bilo kraće od 1 min za sve ispitivane materijale, što znači da ispitivani dentalni cemeni ne bi trebalo da utiču štetno na pulpu. Iako su dobijeni rezultati u dozvoljenim granicama, stomatolozi treba da budu svesni toplote koja se stvara u dentalnim cementima tokom svetlosne polimerizacije, jer može biti potencijalni izvor ozbiljne povrede pulpe. Uporednom analizom svih dobijenih rezultata, kompozitni cement na bazi smole, Relyx U200 pokazao je najbolje izbalansirana svojstva u poređenju sa drugim ispitivanim dentalnim cementima.

Komparativna karakterizacija i analiza je dala jasniji uvid u svojstva ispitivanih dentalnih cemenata u odnosu na do sada postojeća istraživanja. Svi ispitivani materijali su komercijalni i dostupni na tržištu, primenjuju se na pacijentima širom sveta tako da dobijeni rezultati daju mogućnost za inovativnu sistematsku karakterizaciju različitih dentalnih cemenata sa praktičnim doprinosom.

**Ključne reči:** kompozitni cementi na bazi smole, glas-jonomer cementi, polimerizaciona kontrakcija, 3D korelacija digitalnih slika, dimenziona stabilnost, mikrotvrdoća, stepen konverzije, SEM, termoparovi

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Hemijsko inženjerstvo

**UDK broj:**

# *Characterization of mechanical, physical and chemical properties of composite and glass-ionomer cements*

## **SUMMARY**

The aim of this doctoral dissertation is investigation of the mechanical, physical and chemical properties of contemporary, commercially available dental cements. Comparative analysis of four different self-adhesive resin based dual-curing composite cements, Maxcem Elite (Kerr, USA), Relyx U200 (3M, ESPE, Germany), Multilink Automix (Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) and SeT PP (SDI, Australia), the glass-ionomer cement Riva Luting (SDI, Australia) and the self-adhesive resin-modified glass-ionomer Riva Luting Plus r (SDI, Australia) was performed. The main purpose of selection of material with different composition and indications was to cover all three groups of permanent dental cements for adhesive cementation, in order to investigate the properties of a wide range of materials by comparative characterization. Resin-based composite cements have outstanding aesthetic properties, good mechanical and acceptable biological characteristics and they are used for restorations of the anterior and lateral teeth. However, the major disadvantages of this material group are polymerization shrinkage, incomplete monomer to polymer conversion, and a higher temperature increase during polymerization that can cause thermal trauma to the pulp. Due to polymerization shrinkage, the contact area between dental tissues and restorative material can be compromised, and this phenomenon is considered to be the main cause of the marginal microcracks formation, which further allows penetration of saliva and microorganisms. Unreacted monomers can impair the mechanical properties and biocompatibility of these materials. Glass-ionomer cements (GICs) are water-based materials and the only real self-adhesive materials that have anticarcinogenic effect and the ability to release fluorine continuously without changing physical properties. GICs don't have widespread application as resin-based composite cements due to poorer mechanical properties and slow bonding.

Three-dimensional Digital Image Correlation (3D DIC) was used to measure von Mises strain and displacements in all tested materials. Also, Vickers micro hardness, the degree of conversion and the maximum materials' temperature reached during LED light polymerization, using thermocouples was measured. The morphology of characteristic areas of the examined dental materials of different chemical composition was investigated using scanning electron microscopy (SEM).

The results obtained with the 3D DIC method showed that in all the tested materials a non-homogeneous strain field was observed. Also, maximum values of von Mises strain were observed in the peripheral part of the samples and smaller in the central part. Multilink Automix composite cement had the highest values of maximum strain, and the glass-ionomer Riva Luting showed the lowest strain values. Based on the measured displacement values for all tested composite cements, due to the polymerization shrinkage of the material, the opposite surface of the specimen relative to the specimen surface illuminated by the LED lamp shrinks towards the center of material mass. The changes in the deformation and displacement fields, even after the recommended polymerization time, were measured with 3D DIC method. Multilink Automix composite cement had the highest measured displacement values, and the Relyx U200 composite cement showed the lowest displacement values. Statistical analysis showed that Mises strain values in the peripheral part of the sample were significantly correlated with displacement. A higher deformation value was also associated with a higher displacement value (Pearson coefficient  $r = 0.639$ ;  $p < 0.001$ ). A positive correlation was also registered between Mises deformation in the central part of the sample and displacement (Pearson coefficient  $r = 0.493$ ;  $p = 0.006$ ). The micro hardness results showed that material Relyx U200 had the highest micro hardness values immediately after polymerization, and

after 24 h the highest micro hardness values were found with the Riva Luting material. An increase in micro hardness values was present in all tested materials after 24 h, which indicated a long-lasting material curing reaction.

Statistical analysis showed that Relyx U200, Maxcem Elite and Multilink Automix values showed statistically significantly higher hardness values compared to Riva Luting and Riva Luting Plus materials, while SeT PP had statistically significantly lower hardness values compared to other dental cements except Riva Luting ( $p < 0.05$ ). After 24 h, Riva Luting and Riva Luting Plus showed significantly higher hardness values compared to other dental cements ( $p < 0.05$ ). The hardness values of material Relyx U200 were statistically significantly higher compared to Multilink Automix, Maxcem Elite and SeT PP ( $p < 0.05$ ). The SeT PP had statistically the lowest hardness value of all the materials tested ( $p < 0.05$ ). The hardness values of dental cements immediately after polymerization and after 24 h were not statistically significantly different except in the case of material Maxcem Elite ( $p > 0.05$ ). All other tested materials had statistically significantly higher micro hardness values after 24 h than micro hardness values obtained immediately after polymerization ( $p < 0.05$ ). The tested composite materials showed a significant increase in conversion after using an LED lamp for 20 s. Multilink Automix and Relyx U200 had the highest degree of conversion, respectively, which is in compliance with the results obtained by the 3D DIC method and Vickers micro hardness. The micrographs of the tested materials indicate a non-homogeneous structure consisting of agglomerates of larger and smaller sizes, ranging from 2 to 15  $\mu\text{m}$  which means that the fillers in the tested materials are not mono dispersed. All tested materials had highest percent of the diameter filler particle in the range of 1.0–2.0  $\mu\text{m}$ .

Material Multilink Automix showed the highest values of maximum temperature during light polymerization by LED lamp. Higher temperature values than it is allowed, lasted less than 1 min during the measurement for all the tested materials, meaning that the pulp should not be adversely affected by the tested dental cements. Although the results are within acceptable limits, dentists should be aware of the heat generated in dental cements during light polymerization, as it can be a potential source of serious pulp injury. By comparative analysis of the all obtained results, the resin-based composite cement, Relyx U200, showed the best balanced properties compared to the other tested dental cements.

Comparative characterization and analysis have provided a clearer insight into the properties of the tested dental cements in comparison to the existing research so far. All tested materials are commercial, available on the market and they are applicable to patients worldwide so the obtained results provide an opportunity for innovative systematic characterization of various dental cements with practical contribution.

Keywords: resin-based composite cements, glass-ionomer cements, polymerization shrinkage, 3D Digital Image Correlation, dimensional stability, micro hardness, degree of conversion, SEM, thermocouples

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Chemical Engineering

UDC number:

**INDEKS SKRAĆENICA I OZNAKA**

Kompozitni cement - Stomatološki kompozitni materijal na bazi smole  
Restauracija - Postupak kojim se nadoknađuje izgubljena zubna struktura kao posledica karijesa ili loma zuba uz očuvanje zubnih struktura  
GJC – glas-jonomer cement  
Bis-GMA – Bisfenol-A-glicidil metakrilat  
UDMA – uretan dimetakrilat  
Bis-EMA – Bisfenol-A-etilmetakrilat  
TEGDMA – Trietilen glikol dimetakrilat  
HEMA – 2-hidroksietil metakrilat  
 $\gamma$ -MPS –  $\gamma$ -metakriloiloksipropil trimetoksi silan  
CQ – kamforhinon  
DMAEMA – dimetilaminoetil metakrilat  
BHT – butilhidroksitoluen  
MEHK – monometil etar hidrohinon  
PMMA – Polimetil metakrilat  
Kavitet - Prostor unutar zuba koji ostaje nakon što se ukloni tkivo  
Tg – temperatura ostakljivanja  
3D DIC – Trodimenzionalna digitalna korelacija slika  
 $\epsilon_{\text{mises}}$  – von Mises deformacija, %  
 $\sigma$  – Napon, MPa  
SD – standardna devijacija  
HV – (*Vickers hardness*) – mikrotvrdoća po Vickersu  
FTIR – Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom  
SEM – Skenirajući elektronski mikroskop  
ANOVA – Test analize varijanse  
vol % – Zapreminski udeo  
mas % – Maseni udeo



## SPISAK SLIKA, DIJAGRAMA I TABELA

<b>Slika 2.1.</b> Morfološka građa zuba .....	3
<b>Slika 2.2.</b> Pulpo-dentinski kompleks .....	5
<b>Slika 2.3.</b> Molekul Bis-GMA .....	7
<b>Slika 2.4.</b> Molekul UDMA .....	7
<b>Slika 2.5.</b> Molekul Bis-EMA .....	7
<b>Slika 2.6.</b> Molekul TEGDMA .....	8
<b>Slika 2.7.</b> Radikalna polimerizacija metakrilata .....	13
<b>Slika 2.8.</b> Šematski predstavljeni znaci i simptomi uzrokovani polimerizacionom kontrakcijom .....	18
<b>Slika 2.9.</b> Reakcija očvršćavanja GJC-a modificovanih smolom .....	23
<b>Slika 2.10.</b> GJC modificovan smolom postavljen kao lajner debljine oko 0,5 mm kao zaštita pulpi od temperaturnih promena .....	24
<b>Slika 3.1.</b> LED lampa korišćena u ispitivanjima (500-900 mW/cm <sup>2</sup> , LEDition, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) .....	27
<b>Slika 3.2.</b> Ispitivani dentalni cementi: a) Relyx U200 (3M, ESPE, USA), b) Maxcem Elite (Kerr, USA), c) Set PP (SDI, Australia), d) Multilink Automix (Ivoclar Vivadent, Liechtenstein), e) Riva Luting Plus (SDI, Australia), f) Riva Luting (SDI, Australia) .....	29
<b>Slika 3.3.</b> Šema sistema za 2D korelaciju digitalnih slika (2D-DIC) .....	31
<b>Slika 3.4.</b> Šema sistema za 3D korelaciju digitalnih slika (3D-DIC) .....	31
<b>Slika 3.5.</b> Aramis sistem .....	32
<b>Slika 3.6.</b> Senzorska jedinica i zapremina merenja .....	33
<b>Slika 3.7.</b> Priprema uzoraka .....	34
<b>Slika 3.8.</b> a) Teflonski kalup pre i tokom nanošenja dentalnog cement b) Teflonski kalup posle nanošenja dentalnog cementa prekriven poliesterskom tračicom .....	35
<b>Slika 3.9.</b> a) Oprema za merenje 3D-DIC metodom (programski paket Aramis, senzorska jedinica, postolje, kompjuter, svetla i trigger kutija) b) Ispitivanje kompozitnog cementa 3D-DIC metodom tokom svetlosne polimerizacije LED lampom .....	35
<b>Slika 3.10.</b> Uređaj za merenje mikrotvrdoće EchoLAB tipa HTV 100 .....	38
<b>Slika 3.11.</b> Spektrofotometar za merenje stepena konverzije tipa Nicolet iS™10 FT-IR sa ATR dodatkom .....	39
<b>Slika 3.12.</b> Uređaj za vakuum naporavanje tipa Polaron SC502 Sputter Coater .....	40
<b>Slika 3.13.</b> Skenirajući elektronski mikroskop tipa Tescan Mira 3XMU .....	40
<b>Slika 3.14.</b> Termopar u središtu ispitivanog uzorka neposredno pred merenje .....	41
<b>Slika 3.15.</b> a) Višekanalni loger podataka tipa HIOKI LR8431-20 b) Merenje porasta temperature tokom svetlosne polimerizacije dentalnih cemenata primenom termoparova .....	42
<b>Slika 4.1.</b> Deformaciono polje kod Multilink Automix uzorka, korak 1 .....	45
<b>Slika 4.2.</b> Deformaciono polje kod Multilink Automix uzorka, korak 2 .....	46
<b>Slika 4.3.</b> Deformaciono polje kod Multilink Automix uzorka, korak 60 .....	47
<b>Slika 4.4.</b> Polje pomeranja kod Multilink Automix uzorka, korak 1 .....	48

<b>Slika 4.5.</b> Polje pomeranja kod Multilink Automix uzorka, korak 2 .....	48
<b>Slika 4.6.</b> Polje pomeranja kod Multilink Automix uzorka, korak 60 .....	49
<b>Slika 4.7.</b> Deformaciono polje kod MaxCem Elite uzorka, korak 1 .....	50
<b>Slika 4.8.</b> Deformaciono polje kod MaxCem Elite uzorka, korak 2 .....	50
<b>Slika 4.9.</b> Deformaciono polje kod MaxCem Elite uzorka, korak 60 .....	51
<b>Slika 4.10.</b> Polje pomeranja kod MaxCem Elite uzorka, korak 1 .....	52
<b>Slika 4.11.</b> Polje pomeranja kod MaxCem Elite uzorka, korak 2 .....	52
<b>Slika 4.12.</b> Polje pomeranja kod MaxCem Elite uzorka, korak 60 .....	53
<b>Slika 4.13.</b> Deformaciono polje kod SeT PP uzorka, korak 1 .....	54
<b>Slika 4.14.</b> Deformaciono polje kod SeT PP uzorka, korak 2 .....	54
<b>Slika 4.15.</b> Deformaciono polje kod SeT PP uzorka, korak 60 .....	55
<b>Slika 4.16.</b> Polje pomeranja kod SeT PP uzorka, korak 1 .....	56
<b>Slika 4.17.</b> Polje pomeranja kod SeT PP uzorka, korak 2 .....	56
<b>Slika 4.18.</b> Polje pomeranja kod SeT PP uzorka, korak 60 .....	57
<b>Slika 4.19.</b> Deformaciono polje kod Relyx U200 uzorka, korak 1 .....	58
<b>Slika 4.20.</b> Deformaciono polje kod Relyx U200 uzorka, korak 2 .....	58
<b>Slika 4.21.</b> Deformaciono polje kod Relyx U200 uzorka, korak 60 .....	59
<b>Slika 4.22.</b> Polje pomeranja kod Relyx U200 uzorka, korak 1 .....	60
<b>Slika 4.23.</b> Polje pomeranja kod Relyx U200 uzorka, korak 2 .....	60
<b>Slika 4.24.</b> Polje pomeranja kod Relyx U200 uzorka, korak 60 .....	61
<b>Slika 4.25.</b> Deformaciono polje kod Riva Luting uzorka, korak 59 .....	62
<b>Slika 4.26.</b> Polje pomeranja kod Riva Luting uzorka, korak 59 .....	63
<b>Slika 4.27.</b> Deformaciono polje kod Riva Luting Plus uzorka, korak 59 .....	63
<b>Slika 4.28.</b> Polje pomeranja kod Riva Luting Plus uzorka, korak 59 .....	64
<b>Slika 4.29.</b> Usporedni grafički prikaz statističkih parametara (materijal, mikrotvrdoća i vreme) .....	77
<b>Slika 4.30.</b> ATR-FTIR spektri ispitivanih materijala pre i posle polimerizacije a) MaxCem Elite b) Relyx U200 c) Multilink Automix d) SeT PP e) Riva Luting f) Riva Luting Plus .....	82
<b>Slika 4.31.</b> SEM mikrografije a) Multilink Automix b) MaxCem Elite c) SeT PP d) Relyx U200 e) Riva Luting f) Riva Luting Plus pri uvećanju 10000x .....	88
<b>Slika 4.32.</b> Histogram raspodele prečnika čestica punioca za: a) MaxCem Elite b) Relyx U200 c) Multilink Automix d) SeT PP e) Riva Luting f) Riva Luting Plus SEM mikrografije u desnom uglu histograma su pri uvećanju 5000x .....	90

<b>Dijagram 4.1.</b> Mizesova deformacija (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, korak 1 .....	65
<b>Dijagram 4.2.</b> Mizesova deformacija (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, korak 2 .....	66
<b>Dijagram 4.3.</b> Mizesova deformacija (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, korak 60 .....	66
<b>Dijagram 4.4.</b> Mizesova deformacija (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, korak 59 .....	67
<b>Dijagram 4.5.</b> Pomeranja u z pravcu (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, korak 1 .....	67
<b>Dijagram 4.6.</b> Pomeranja u z pravcu (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, korak 2 .....	68
<b>Dijagram 4.7.</b> Pomeranja u z pravcu (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, korak 60 .....	68
<b>Dijagram 4.8.</b> Pomeranja u z pravcu (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, korak 59 .....	69
<b>Dijagram 4.9.</b> Mizesova deformacija (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, poslednji korak .....	70
<b>Dijagram 4.10.</b> Pomeranja u z pravcu (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, poslednji korak .....	71
<b>Dijagram 4.11.</b> Mikro-tvrdoća po Vikersu neposredno posle polimerizacije i nakon 24h za gornju površinu materijala (koja nije bila okrenuta LED lampi) .	75
<b>Dijagram 4.12.</b> Mikro-tvrdoća po Vikersu neposredno posle polimerizacije i nakon 24h za donju površinu materijala (koja je bila okrenuta LED lampi) .....	76
<b>Dijagram 4.13.</b> Step en konverzije neposredno posle polimerizacije ispitivanih materijala .....	83
<b>Dijagram 4.14.</b> Promena temperature ispitivanih materijala tokom svetlosne polimerizacije LED lampom u trajanju od 20s .....	92
<b>Tabela 3.1.</b> Karakteristike ispitivanih materijala .....	28
<b>Tabela 4.1.</b> Srednje vrednosti maksimalnih Mizesovih deformacija i njihov procentualni porast za Presek 0 .....	71
<b>Tabela 4.2.</b> Srednje vrednosti maksimalnih deformacija i njihov procentualni porast za Presek 1 i 2 .....	72
<b>Tabela 4.3.</b> Procentualni porast mikrotvrdoće ispitivanih materijala posle 24h .....	77
<b>Tabela 4.4.</b> Maksimalne vrednosti temperature koju ispitivani materijali dostižu tokom izlaganja LED lampi .....	93

**SADRŽAJ**

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	2
2.1 GRAĐA ZUBA .....	2
2.1.1. Veza restaurativnih materijala i tvrdih zubnih tkiva .....	5
2.2. DENTALNI CEMENTI.....	5
2.2.1. Kompozitni cementi .....	6
2.2.1.1. Hemijski sastav kompozitnih cemenata.....	6
2.2.1.2 Svojstva kompozitnih materijala .....	13
2.2.1.3 Indikatori kvaliteta polimerizacije .....	15
2.2.1.4 Polimerizaciona kontrakcija .....	17
2.2.2 Glas-jonomer cementi (GJC).....	21
2.2.3 Glas-jonomer cementi modifikovani smolom.....	22
3. EKSPERIMENTALNI DEO .....	27
3.1 MATERIJALI.....	27
3.2 METODE.....	30
3.2.1 Metoda trodimenzionalne korelacije digitalnih slika (3D Digital Image Correlation).....	30
3.2.1.1 Osnove 2D-DIC i 3D-DIC metoda.....	30
3.2.1.2 Sistem za optičko merenje - Aramis.....	31
3.2.1.3 Procedura merenja.....	32
3.2.2. Mikrotvrdoća po Vickersu.....	36
3.2.3. ATR-FTIR spektroskopija.....	38
3.2.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	39
3.2.5. Merenje temperature tokom svetlosne polimerizacije termoparovima .....	41
3.2.6. Statistička analiza .....	42
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	44
4.1 METODA TRODIMENZIONALNE KORELACIJE DIGITALNIH SLIKA (3D DIGITAL IMAGE CORRELATION) .....	44
4.2. MIKROTVRDOĆA PO VIKERSU.....	75
4.3. ATR-FTIR SPEKTROSKOPIJA.....	80
4.4 SKENIRAJUĆA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM) .....	87
4.5. MERENJE TEMPERATURE TOKOM SVETLOSNE POLIMERIZACIJE TERMOPAROVIMA .....	91
5. ZAKLJUČAK.....	95
6. LITERATURA.....	99

## 1.UVOD

Cementiranje u stomatološkoj praksi predstavlja postupak u kome se fiksne zubne nadoknade privremeno ili trajno vezuju za noseća tkiva, a može biti i završna procedura restauracije fiksnim zubnim nadoknadama. Izbor neadekvatnog dentalnog cementa uz napravilnu tehniku cementiranja može da ugrozi uspeh protetske terapije. Različiti dentalni cementi koji se koriste za trajno cementiranje fiksnih zubnih nadoknada su dostupni na tržištu. Međutim, ova vrsta stomatoloških materijala se značajno razlikuje po fizičko-hemijskim, mehaničkim i biološkim svojstvima. Dentalni cementi za trajno vezivanje zubnih fiksnih nadoknada trebalo bi da imaju odgovarajuće karakteristike kao što su: dobra mehanička otpornost, odnosno čvrstoća i tvrdoća, dobra adhezija za površinu zuba i nadoknade, biokompatibilnost, mala vrednost viskoznosti, nerastvorljivost u tečnostima, veliki stepen konverzije, optimalno vreme vezivanja i višak vezanog cementa koji se lako uklonja. Ipak, teško je sintetisati dentalni cement koji će ispunjavati sve navedene kriterijume.

Poznavanje hemijskih, fizičkih, mehaničkih i bioloških karakteristika dentalnih cemenata je veoma važno. Prema svrsi i načinu vezivanja, odnosno očvršćivanja unutar cementa, dentalni cementi se dele na: (1) privremene, koji se primenjuju kao sredstva za učvršćivanje fiksnih nadoknada na određeno vreme i (2) trajne, koji se primenjuju kao sredstva za trajno učvršćivanje fiksnih nadoknada. Dentalni cementi za adhezivnu tehniku cementiranja su od izuzetnog značaja u stomatološkoj praksi i u tu grupu materijala spadaju kompozitni cementi na bazi smole, glas-jonomer cementi i glas-jonomer cementi modifikovani smolom.

Kompozitni materijali imaju izvanredna estetska svojstva, dobre mehaničke i zadovoljavajuće biološke karakteristike i koriste se za restauracije prednjih i bočnih zuba. Veći broj kompozitih cemenata je svetlosno-polimerizujući, ređe hemijski-polimerizujući odnosno samo-polimerizujući. Ova grupa materijala može biti i dvojno-polimerizujuća, a to je u slučaju kada u svom sastavu sadrže i fotoinicijatore i hemijske inicijatore. Međutim, dentalni kompozitni cementi imaju i određene nedostatke. Glavni problem kod kompozitnih materijala na bazi smole predstavlja polimerizaciona kontrakcija, odnosno deformacije koje se javljaju tokom polimerizacije kao i nepotpuna konverzija monomera u polimer. Neizreagovani monomeri mogu da difunduju ka pulpi ili se mogu izlučiti u oralnu sredinu, čime mogu da se naruše mehanička svojstva i biokompatibilnost ovih materijala. Usled pojave polimerizacione kontrakcije može se ugroziti spoj zubnih tkiva i ispuna, pa se smatra glavnim uzročnikom nastanka mikroprslina, koja dalje omogućava prodor pljuvačke i mikroorganizama. Takođe, tokom reakcije polimerizacije kompozitnih cemenata na bazi smole oslobađa se toplota, veći porast temperature tokom polimerizacije može da prouzrokuje termičku traumu u pulpi.

Glas-jonomer cementi (GJC) su materijali na bazi vode i jedini pravi samo-vezujući (samo-adhezivni) materijali. Karakteristika GJC-a koja ih izdvaja od drugih restaurativnih materijala je antikariogeno dejstvo i sposobnost kontinuiranog oslobađanja fluora bez promene fizičkih svojstava. Jonska migracija može da se odigra samo u prisustvu vode. Glas-jonomer cementi su depoi fluora, koji kontinuirano otpuštaju jone fluora u neposrednom kontaktu sa zubnim tkivima. Na taj način se ostvaruje antikariogeni efekat kroz formiranje fluorapatita koji je znatno otporniji na dejstvo kiselina od hidroksiapatita. Otpuštanje fluorida iz materijala je praćeno vraćanjem jona kalcijuma i fosfata iz pljuvačke i okoline u ispunu, što za posledicu ima povećanje otpornosti na habanje samog materijala. Glas-jonomer cementi se uglavnom koriste kao dentinski zamenici, kao podloga ispod kompozita ili kao ispune na bočnim zubima. Međutim, GJC-i nemaju široko rasprostranjenu primenu kao kompozitni cementi na bazi smole zbog lošijih mehaničkih svojstava i sporog vezivanja.

Sa ciljem da se unaprede fizičke i mehaničke karakteristike, razvili su se glas-jonomer cementi modifikovani smolom. Uvođenjem ove grupe glas-jonomer cemenata poboljšane su određene karakteristike GJC-a. Organskom smolom, koja je u sastavu GJC-a modifikovanih smolom trebalo je da se prevaziđe osetljivost na vlagu i slabije mehaničke karakteristike konvencionalnih GJC-a. Cilj je bio da se poboljšaju karakteristike materijala, ali i da se zadrže kliničke prednosti tradicionalnih GJC-a, kao što su dobra veza sa zubnim tkivom, oslobađanje fluorida i zaštita od karijesa. Ova grupa materijala ima svojstvo bioaktivnosti odnosno mehanizam adhezije je baziran na difuziji i apsorpciji jona. Kod GJC-a modifikovanih smolom, potrebno je ostvariti što veći stepen konverzije zbog sadržaja organske smole, odnosno najčešće monomera na bazi 2-hidroksietil metakrilata (HEMA), da bi se dobila dobra mehanička svojstva i produžio vek trajanja materijala.

Pored brojnih prednosti svih pomenutih grupa dentalnih cemenata za trajno fiksiranje fiksnih zubnih nadoknada, trenutno još uvek ne postoji dentalni materijal koji bi bio idealna zamena za čvrsta zubna tkiva. Razumevanje polimerizacije kontrakcije, odnosno deformacija i pomeranja u skladu sa svojstvima materijala od izuzetnog je značaja za dalje korišćenje postojećih i unapređivanje savremenih dentalnih cemenata.

Predmet istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji je uporedno ispitivanje dentalnih cemenata za adhezivnu tehniku cementiranja, odnosno četiri različita samo-vezujuća kompozitna cementa na bazi smole (u daljem tekstu kompozitna cementa), jedan konvencionalni glas-jonomer cement i glas-jonomer cement modifikovan smolom. Izvršena je detaljna *in vitro* karakterizacija i analiza fizičko-hemijskih i mehaničkih svojstava ispitivanih materijala.

Cilj ove disertacije je bio ispitivanje:

- Polimerizacije kontrakcije metodom 3D digitalne korelacije slika odnosno optičkom analizom deformacija i pomeranja dentalnih cemenata tokom polimerizacije,
- Mikrotvrdoće neposredno posle polimerizacije ispitivanih materijala i nakon 24h,
- Stepenu konverzije kao indikatora za kvalitet polimerizacije ispitivanih materijala,
- Morfologije karakterističnih oblasti ispitivanih dentalnih materijala različitog hemijskog sastava (polimerne matrice ili polikiseline i veličine čestica punioca) primenom skenirajuće elektronske mikroskopije i
- Temperature koju ispitivani materijali dostižu tokom svetlosne polimerizacije LED lampom, primenom termoparova.

Dobijeni rezultati će dati jasniji uvid u svojstva ispitivanih dentalnih cemenata u odnosu na do sada postojeća istraživanja. Takođe, svi ispitivani materijali su komercijalni i dostupni na tržištu, primenjuju se na pacijentima širom sveta tako da dobijeni rezultati daju mogućnost za inovativnu sistematsku karakterizaciju tri tipa dentalnih cemenata sa praktičnim doprinosom.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1 GRADA ZUBA

Morfološki, zub čine 3 osnovna dela (Slika 2.1): kruna zuba (corona dentis), vrat zuba (collum dentis) i koren zuba (radix dentis). Kruna ili krunica predstavlja deo zuba koji je potencijalno vidljiv u ustima. Patološka stanja dovode do otkrivanja i korena zuba. Krunu zuba prekriva gleđ. Svaki bočni zub ima pet površina: vestibularna površina–površina zuba naspram obraza; lingvalna, odnosno palatinalna površina–površina zuba ka jeziku, odnosno nepcu; mezijalna i distalna površina–površine za ostvarivanje kontakata sa susednim zubima; okluzalna, tj. grizna površina – površina zuba koja služi za žvakanje. Zubi interkaninog sektora imaju umesto okluzalne površine sečivnu ivicu odnosno sečivni greben koji služi za odgrizanje hrane. Cavum dentis je šupljina koja se nalazi unutar zuba u kojoj je smeštena pulpa.

Posmatrajući od okluzalne površine u pravcu desni, krunica se postepeno sužava i prelazi u vrat zuba. Vrat zuba je zapravo granica između gleđi koja prekriva krunicu i cementa koji pokriva koren/korenove zuba te se često naziva i gleđno-cementni spoj. U fiziološkim, normalnim uslovima ovaj spoj se ne vidi jer je prekriven gingivom.

Deo zuba koji je lociran najvećim delom u kosti je koren odnosno korenovi zuba. Sa svih strana je prekriven cementom. Broj i veličina korenova se razlikuje u zavisnosti od vrste zuba. Sekutići, očnjaci i premolari (izuzev gornjeg prvog premolara) imaju po jedan koren, donji molari i gornji prvi premolar imaju po dva korena, a gornji molari imaju po tri korena. Vrh odnosno apex korena koji se nalazi najdublje u kosti, poseduje otvor kroz koji prolazi vaskularno-krvni splet dento-alveolarnog sistema [1,2].



Slika 2.1. Morfološka građa zuba [3]

Histološki zubna tkiva se mogu podeliti na: gleđ (tvrdo zubno tkivo), dentin (tvrdo zubno tkivo), cement (tvrdo zubno tkivo) i pulpa (meko zubno tkivo). Specifičnost građe zubnih tkiva ih čini jedinstvenim prema ostalim tkivima u ljudskom organizmu [4].

Gleđ je najtvrđe biološko tkivo u ljudskom organizmu ako se izuzme proces remineralizacije u tankom površinskom sloju. Gleđ obavlja u kruničnom delu zuba pulpo-dentinski kompleks u predelu krunice zuba. Gleđ ima veliku transparentnost što značajno utiče na boju zuba. Tvrdoća gleđi se upoređuje sa tvrdoćom mekog čelika ili gvožđa, a u poređenju sa dentinom, gleđ je pet puta tvrđa struktura. Tvrdoća gleđi zavisi od starosti, vrste i mesta na krunici zuba kao i od stepena mineralizacije. Gleđ je krta i lomljiva supstanca s obzirom na velike vrednosti tvrdoće, pa mekši, elastičniji i stišljiviji dentin, koji je lociran ispod gleđi, smanjuje pritiske i ima ulogu u očuvanju integriteta gleđi [5,6].

Farina i saradnici su ustanovili da je osnovni strukturni element gleđi igličasti nano-kristal hidroksiapatita (HAP), nalik vlaknu, heksagonalnog preseka [7]. Kristali hidroksiapatita gleđi su gusto zbijeni i raspoređeni u organskoj osnovi. Ovi kristali formiraju međusobno paralelne i u odnosu na površinu zuba perpendikularne gleđne prizme. HAP predstavlja i osnovnu mineralnu komponentu dentina, zubnog cementa i koštanog tkiva. Hidroksiapatit u gleđi čini 96 mas %, dok ostatak od 4 mas % čine voda (3 mas %) i proteini gleđi (1 mas %) [8].

Ispod gleđi se nalazi dentin, pri čemu je na njihovom spoju gleđno-dentinska granica. Debljina kristala hidroksiapatita u dentinu ka gleđno-dentinskoj granici opada, dok je u gleđi ka spolja sve veća. Kristali hidroksiapatita ka gleđi su u obliku pločica, a u delovima dentina ka pulpi su igličastih. Debljina kristala hidroksiapatita iznosi oko 5 nm [9].

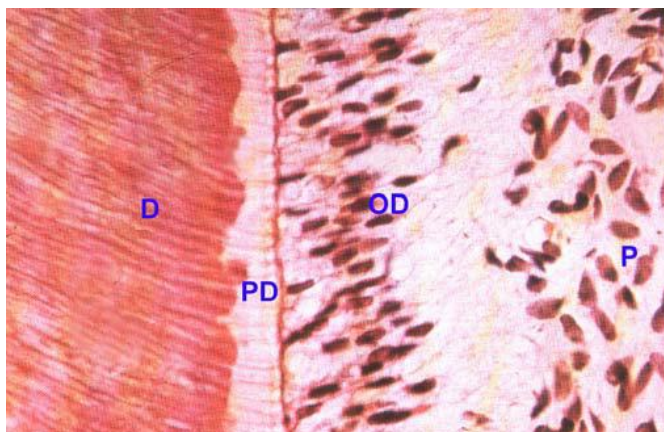
Dentin (zubna kost) je čvrsto avaskularno mineralizovano, vezivno, vitalno tvrdo zubno tkivo koje čini najveći deo zuba, a po strukturi je jako sličan kosti. Sastav je sličan kao kod gleđi, ali sa mnogo većim sadržajem organske supstance (oko 28 mas %). Sastoji se od kristala hidroksiapatita i malih količina fluorapatita i karbonata, koji su ugrađeni u organsku matricu. Organsku matricu čine supstance fosfoproteina, glikoproteina, mukopolisaharida i Korfovih vlakana koji predstavljaju mrežu kolagenih vlakana, koja ulaze u dentinske kanaliće i [10]. Osnovni strukturni elementi dentina su dentinski tubuli i dentinska masa. Dentin je celom debljinom prožet kanalićima-tubulima u kojima se nalaze produžeci ćelija odontoblasta koji prilikom nadražaja izazivaju osetljivost zuba. U predelu krunice prekriva ga gleđ, a u predelu korena-cement. Boja dentina varira od žućkaste ka sivoj. Dentin se stvara kontinuirano tokom celog života, za razliku od gleđi [1,2,4].

Dentinska senzibilnost se karakteriše kratkim ostrim bolom kao reakcija eksponiranog dentina termičkim, osmotskim, hemijskim i taktinim agensima, a koji ne mogu da se pripisuju nijednom zubnom oboljenju ili defektu [11]. Glavna histološka karakteristika dentina je njegova tubularna struktura ispunjena dentinskim likvorom, koja povezuje pulpu i gleđno-cementnu granicu. Dentinski likvor se nalazi u dentinskim tubulima i njegovo pokretanje mehanizmom stimulacije nervnih vlakana dovodi do bolne senzacije [12]. Post-restaurativna osetljivost se karakteriše pojavom neprijatnosti u vidu iznenadnog kratkotrajnog bola koji može da se javi na hladno, toplo ili tokom žvakanja [4]. Javlja se tokom preparacije zuba u restaurativnoj stomatologiji. Pacijenti ovo često doživljavaju kao "iznenadnu neprijatnost" čak i na meku hranu koja nestaje odmah po prestanku žvakanja. Različite studije istraživanja postoperativne osetljivosti su sprovedene, ali se i dalje nije razjašnjeno šta dovodi do njene pojave [13].

Cement je mineralizovano zubno tkivo koje je jako slično kosti. Prekriva zub u predelu korena i najdeblji je na njegovom vrhu. Kao i dentin, i cement ima kanalikularnu građu i u tim kanalićima se nalaze vlakna koja fiksiraju zub za zubnu alveolu. Stvara se tokom celog života [14].

Pulpa je jedina mekotkivna struktura zuba, izgrađena od vezivnog tkiva u kom su raspoređene različite ćelije odontoblasti, fibroblasti, fibrociti, histiociti, limfociti, mastociti i mezenhimalne ćelije i krvni i nervni sudovi. Smeštena je u zubnoj duplji (rogovi i telo pulpe) i zubnim kanalima [15]. Sastoji se od ćelija, vlakana, krvnih i limfnih sudova. Sa svih strana okružena je dentinom. Dentin i pulpa su tkiva mezenhimnog porekla i razvijaju se iz dentalne papile. Ova dva tkiva su morfološki različita, ali funkcijski usko povezana i čine jednu celinu, Slika 2.2 [5].





D - dentin  
PD – predentin  
OD – odontoblasti  
P – pulpa

*Slika 2.2. Pulpo-dentinski kompleks [3]*

### **2.1.1 Veza restaurativnih materijala i tvrdih zubnih tkiva**

Veza restaurativnih materijala za čvrsta zubna tkiva predstavlja najveći problem restaurativne stomatologije. Adhezivna veza se ostvaruje između čvrstih zubnih tkiva i dentalnih materijala. Na kvalitet adhezivne veze utiče zastupljenost tečnosti u tkivima i kvalitet materijala. Veća zastupljenost vode u dentinu, kao i veći sadržaj organskih materija čini ovo tkivo zahtevnijim za ostvarivanje adhezivne veze sa restaurativnim materijalom u poređenju sa gleđi. Faktori koji utiču na kvalitet veze ispunjena sa dentinom su njegova slabija mineralizacija od gleđi, znatna količina kolagena, hidrofilnost površine, mali površinski napon i prisustvo dentinskih kanalića ispunjenih tečnošću. Na kvalitet adhezivne veze utiču i pritisak u pulpi kao i preostala debljina dentina koja učestvuju u formiranju veze [16].

Faktori koji utiču na vezu restaurativnih materijala i zubnih tkiva su brojni i vezani su za hemijska i fizička svojstva supstrata koji se spajaju: gleđ i dentin sa jedne strane a restaurativni materijal sa druge. Oralno okruženje, vlažna sredina, fizički stresovi, temperaturne razlike, pH vrednosti pljuvačke, ishrana i navike žvakanja u velikoj meri utiču na interakciju između materijala i zubnih tkiva [17].

Uprkos dosadašnjim istraživanjima i tehnološkim mogućnostima, iako je veza između gleđi i savremenih restaurativnih materijala ostvarena na zadovoljavajućem nivou, problem veze između dentina i materijala još uvek nije rešen. Ovaj problem predstavlja veliki izazov za istraživače, jer i dalje ne postoji opšte prihvatljivo rešenje.

## **2.2 DENTALNI CEMENTI**

Cementiranje u stomatološkoj praksi predstavlja postupak u kome se zubne nadoknade fiksiraju za noseća tkiva. To je i završna procedura restaurativnog tretmana fiksnim zubnim nadoknadama, pa izbor neadekvatnog dentalnog cementa uz nepravilnu tehniku cementiranja može da ugrozi uspeh protetske terapije fiksnim nadoknadama.

Poznavanje hemijskih, fizičkih, mehaničkih i bioloških karakteristika dentalnih cementa je veoma važno. Prostor između fiksnih nadoknada i brušenog zuba popunjava se dentalnim cementom ili sredstvom za fiksaciju. Načini retencije fiksnih nadoknada na brušenim zubima podrazumevaju mehaničku (neadhezivnu) fiksaciju, mikromehaničko lepljenje i adheziju. Često se koristi kombinacija navedenih mehanizama.

Prema svrsi i načinu vezivanja odnosno očvršćivanja unutar cementa, dentalni cementi se dele na:

- Privremene (primenjuju se kao sredstva za učvršćivanje fiksnih nadoknada na određeno vreme)
- Trajne (primenjuju se kao sredstva za trajno učvršćivanje fiksnih nadoknada).

Privremeni cementi mogu da ostanu u ustima kao vezivni materijal kraće ili duže vreme. Njihova mehanička svojstva su najslabija u grupi cemenata. Dejstvom toplote proces očvršćavanja ovih cemenata se ubrzava. To je prednost kod privremene fiksacije zubnih nadoknada. Karakteristike privremenog cementa su: biokompatibilnost, prihvatljiva debljina sloja, kratko vreme očvršćavanja, lakše rukovanje kliničara u radu sa materijalom, mogućnost laganog i potpunog uklanjanja iz fiksne nadoknade.

Trajni cementi se prema osnovnom mehanizmu delovanja dele na dve grupe: cementi za konvencionalnu tehniku cementiranja (cinkfosfatni cement, polikarboksilatni cement) i cementi za adhezivnu tehniku cementiranja (kompozitni cementi na bazi smole, glas-jonomer cementi i glas-jonomer cementi modifikovani smolom) [18-23].

### 2.2.1. Kompozitni cementi

Dentalni kompozitni materijali na bazi smola su prvi put sintetisani sredinom 60-tih godina. U početku se njihova primena bazirala na restauraciji ispuna na prednjim zubima. Razvojem kompozitnih materijala i adhezivnih sistema njihova primena se proširila i na polje restauracije bočnih zuba. Istraživanja kao i razvoj novih kompozitnih materijala na bazi smola koji imaju adhezivna svojstva je i dalje u toku kako bi se unapredile karakteristike i poboljšali nedostaci te grupe materijala [24].

#### 2.2.1.1. Hemijski sastav kompozitnih cemenata

Kompoziti su umreženi materijali koji poseduju trodimenzionalnu strukturu sačinjenu od najmanje dve hemijski različite komponente između kojih postoji vidljiva međusobna granica [25].

Osnovne komponente kompozitnih materijala su: organska komponenta (polimerna ili organska matrica), neogranska komponenta (punioči) i organsko-neorgansko vezivno sredstvo (vezujući agens). Kompozitni materijali sadrže i druge dodatke kao što su stabilizatori boje, inhibitori i inicijatori za mehanizam očvršćavanja, rendgenski kontrastna sredstva i dr.

#### *Organska komponenta (polimerna matrica) kompozitnih materijala*

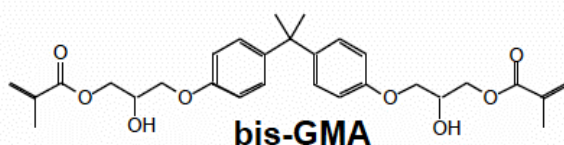
Hemijski sastav organske komponente najčešće je na bazi dimetakrilata, silorana ili ormocera.

#### Polimerna matrica na bazi dimetakrilata

Polimerna (organska) matrica se, kod većine komercijalnih materijala, sastoji od smeše dimetakrilatnih monomera velike molekulske mase. Ovu grupu najčešće čine Bisfenol-A-glicidil metakrilat (Bis-GMA) i/ili uretan dimetakrilat (UDMA) i trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA). TEGDMA je razblaživač, smanjuje viskoznost i utiče na povećanje stepena konverzije. Ostali monomeri koji se koriste su uglavnom modifikacije pomenutih monomera. Izbor monomera je od izuzetnog značaja i može da utiče na reaktivnost, bubrenje polimera, sorpciju vode i mehaničke karakteristike kompozitnog materijala [26].

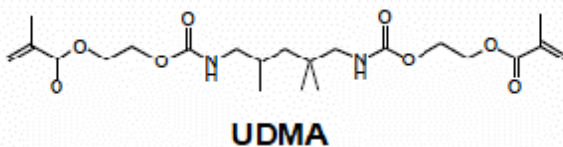
Bis-GMA ( $M=512$  g/mol) je najčešće bio u sastavu kompozitnih materijala (kompozitnih smola) kada se ova grupa materijala pojavila u stomatologiji. Bis-GMA je molekul koji sadrži dva

centralno postavljena benzenova prstena i terminalne metakrilatne grupe na kojima dolazi do radikalne polimerizacije (Slika 2.3). Benzenovi prstenovi izazivaju krutost kod Bis-GMA. Bis-GMA nastaje u reakciji jednog molekula bis-fenola A i dva molekula glicidil metakrilata (GMA). Polimer na bazi Bis-GMA pokazuje dobra mehanička svojstva i relativno malu kontrakciju pri polimerizaciji. Viskoznost ovog monomera ima visoku vrednost i iznosi 1,0-1,2 kPa·s [27]. Razlog ovome su hidroksilne grupe prisutne u jezgri i  $\pi$ - $\pi$  interakcija koju daju aromatični prstenovi u monomeru. Kod ovog monomera ograničeno je dodavanje čestica punioca i smanjena je pokretljivost molekula tako da se dobijaju niske vrednosti stepena konverzije. Takođe, jedan od razloga je visoka vrednost viskoznosti Bis-GMA na sobnoj temperaturi. Posebno je važno naglasiti da može da se naruši biokompatibilnost materijala zbog nižih vrednosti stepena konverzije i zaostalih neizreagovanih monomera [28]. Polimer sa osnovnim monomerom Bis-GMA u svom sastavu ima sklonost ka lomu, habanju i osetljivost na vodu. Da bi se izbegli pomenuti nedostaci, dodaju se monomeri sa manjim molekulskim masama, kao razblaživači sa udelom od 20-50 mas % [29].



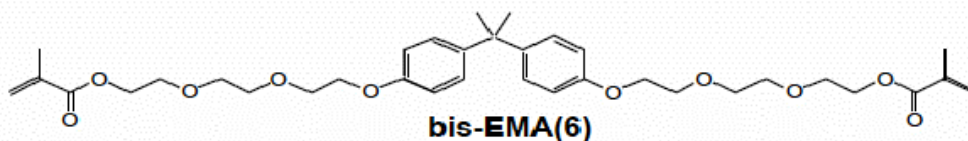
Slika 2.3. Molekul Bis-GMA

Jedan od češće korišćenih monomera, pored Bis-GMA, je uretan dimetakrilat, koji je prikazan na Slici 2.4. Molekulska masa UDMA je nešto manja u odnosu na Bis-GMA i iznosi 470 g/mol. Prednosti ovog monomera su niža vrednost viskoznosti ( $\eta = 8-10$  Pa·s), veća fleksibilnost i lakša rotacija monomera. Ovaj monomer je reaktivniji od Bis-GMA. Istraživanjima je pokazano da ima veću vrednost stepena konverzije, veći stepen umrežavanja i veću brzinu polimerizacije [28,30]. Dobijeni polimer ima lošija mehanička svojstva pa se uglavnom koristi u kombinaciji sa Bis-GMA [31]. Takođe, polimer na bazi UDMA je manje osetljiv na stajanje u vodi u odnosu na polimer na bazi Bis-GMA. Parcijalnom supstitucijom Bis-GMA molekula sa molekulom UDMA postiže se veći stepen konverzije i veće vrednosti zatezne čvrstoće kompozitne smole.



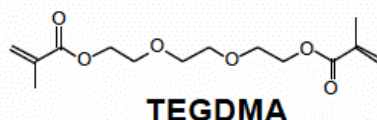
Slika 2.4. Molekul UDMA

Bisfenol-A-etilmetakrilat (Bis-EMA) je monomer koji takođe čini polimernu matricu u kompozitnim smolama. Ovaj monomer ne sadrži hidroksilne grupe (Slika 2.5) što predstavlja značajnu razliku u odnosu na Bis-GMA monomer. Vrednost molekulске mase Bis-EMA iznosi 540 g/mol.



Slika 2.5. Molekul Bis-EMA

TEGDMA je fleksibilni monomer manje molekulske mase, čija je vrednost 286 g/mol. Ovaj monomer ima niže vrednosti viskoznosti ( $\eta = 0,05 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) i zato se najčešće kombinuje sa Bis-GMA. Fleksibilnost ovog monomera predstavlja prednost u polimernoj matrici kompozitne smole jer kompenzuje krutost Bis-GMA i povećava unakrsno povezivanje monomera. TEGDMA je linearni monomer koji ima dve terminalne metakrilatne grupe (Slika 2.6). Dodavanjem TEGDMA smanjuje se viskoznost, temperatura staklastog prelaza i očvršćavanje polimerne mreže, a povećava reaktivnost, brzina kojom se dostiže maksimalna vrednost stepena konverzija i gustina umrežavanja polimera. Međutim, dodavanjem ovog monomera povećava se polimerizaciona kontrakcija i stepen upijanja vode, a smanjuje se otpornost materijala [28]. S obzirom da je TEGDMA hidrofilan i lako prodire u tkiva, njegova biokompatibilnost može biti narušena, pa se u nekim istraživanjima predlažu veći, hidrofobni i biokompatibilniji molekuli [32].



Slika 2.6. Molekul TEGDMA

Jedan od najčešće korišćenih funkcionalnih monomera je monometakrilat [33]. Ovaj tip monomera ima male vrednosti molekulske mase, dobro rastvara u vodi, acetonu i alkoholu. S obzirom da je hidrofilan, od izuzetnog je značaja za proces adhezije [34].

Organska komponenta je uglavnom odgovorna za nedostatke kompozitnih materijala kao što su: polimerizaciona kontrakcija, visok stepen termičkog širenja, poroznost, apsorpcija vode i niže vrednosti otpornosti na habanje. Kada su u pitanju monomeri Bis-GMA i TEGDMA treba obratiti pažnju na njihovu koncentraciju u polimernoj matrici, s obzirom da manji sadržaj molekula Bis-GMA i proporcionalno veći sadržaj molekula TEGDMA dovodi do većih vrednosti polimerizacione kontrakcije. Međutim, ukoliko se zameni Bis-GMA sa TEGDMA monomerom smanjuje se vrednost čvrstoće pri sabijanju materijala [35].

Izmerene vrednosti polimerizacione kontrakcije za Bis-GMA monomer iznose oko 5,2 %, a za TEGDMA oko 12,5 %. Ove vrednosti su značajno veće u poređenju sa vrednostima polimerizacione kontrakcije izmerenih kod konvencionalnih kompozita (2-3 %). Čestice punioca su odgovorne zbog ove razlike jer one čine oko 60 % zapremine konvencionalnih kompozita. Interesantno je napomenuti da je kod mikropunjenih kompozita zapreminski udeo punioca manji i iznosi oko 40 %, ali polimerizaciona kontrakcija ima slične vrednosti kao kod hibridnih kompozita upravo zbog organske komponente [36].

Proizvođači na stomatološkom tržištu su razvili kompozitne materijale koji u svom sastavu sadrže Bis-GMA ili UDMA kao osnovu polimerne matrice. Međutim, svaki od ovih kompozitnih materijala ima svoje prednosti i nedostatke tako da se i dalje razvijaju nova jedinjenja koja bi mogla da unaprede kompozitne materijale.

#### Polimerna matrica na bazi silorana

Polimerna matrica na bazi silorana je izgrađena iz polisiloksana, koji je hidrofoban, i epoksidnog prstena koji ima glavni uticaj na fizička svojstva i manje vrednosti polimerizacione kontrakcije u poređenju sa drugim organskim matricama. Silorani se umrežavaju katjonskom polimerizacijom, dok se kod metakrilata odigrava radikalna polimerizacija. Fotoinicijatorski sistem je zasnovan na tri komponente: kamforhinon (apsorbuje svetlost), amin (u svojstvu donora elektrona) i soli joda. Svetlosno ekscitiran kamforhinon reaguje sa elektronskim donorom koji dovodi do oslobađanja

kiselih katjona iz soli joda. Dolazi do otvaranja epoksidnih prstenova koji smanjuju polimerizacionu kontrakciju [37]. Weinmann i saradnici su došli do zaključka da su kod kompozitnih smola na bazi silorana niže vrednosti polimerizacione kontrakcije i da iznose manje od 1 % [38]. Jedna od prednosti ovih monomera je smanjena apsorpcija vode, kao i rastvorljivost u vodi [39].

#### Polimerna matrica na bazi ormocera

Polimerna matrica na bazi ormocera sadrži i organsku i neorgansku komponentu koja je vezana za organske polimere preko multifunkcionalnih silanskih molekula. To je glavna razlika u odnosu na konvencionalne kompozitne materijale. Organski deo matrice na bazi ormocera formira trodimenzionalnu mrežu odmah posle polimerizacije. Prednost ormocera je da, u poređenju sa hibridnim kompozitima, sa istim sadržajem punioca dovode do manje polimerizacione kontrakcije [40], a pri manjoj koncentraciji punioca, vrednosti polimerizacione kontrakcije su slične sa vrednostima polimerizacione kontrakcije konvencionalnih kompozita [41].

#### *Neorganska komponenta kompozitnih materijala*

Neorganska komponenta kompozitnih materijala odnosno punioci čine čestice, kao što su: kristalni kvarc, pirogeni koloidni silicijum dioksid, fluoroaluminosilikatno staklo, bor-silikatno staklo, barijum-alumino-silikati, stroncijum, litijum, cirkonijum, barijum sulfat i itrijum trifluorid [42]. Čist silicijum-dioksid se najčešće koristi kao punioc. Punioci na bazi fluorida se dodaju u određene adhezivne sisteme zbog svog anti-kariogenog potencijala. Čestice neorganskih punioca mogu biti različitih veličina i oblika i to utiče na svojstva kompozitnih materijala, a dodaju se polimernoj matrici do njenog zasićenja. Punioci u kompozitnoj smoli imaju ulogu da poboljšaju fizičko-mehanička svojstva materijala. Punioci se dodaju i adhezivnim sistema kako bi povećali zateznu i savojnu čvrstoću, kao i debljinu sloja [43]. U zavisnosti od veličine, punioci mogu biti: makro-punioci koji su prosečne veličine 1-5  $\mu\text{m}$ ; mikro-punioci koji su prosečne veličine 0,04-0,2  $\mu\text{m}$ ; nano-punioci koji su prosečne veličine primarnih čestica 20-75 nm [44].

Veličina čestica može dosta da se razlikuje u zavisnosti od kompozitnog materijala. Čestice punioca poseduju različita svojstva kao što su [45,46] :

- čestice pirogenog koloidnog silicijuma veličine od 0,05 do 0,1 mikrona su inertne i imaju nizak koeficijent termičkog širenja. Kompozitne smole sa ovim tipom čestica su bolje polirane;
- kvarc je stabilan, ima visoku vrednost koeficijenta termičkog širenja i veliku vrednost tvrdoće, tako da ta svojstva mogu da utiču na lošiji stepen poliranosti površine;
- barijumovo silikatno staklo i itrijum trifluorid imaju srednje vrednosti tvrdoće i mogu da otpuštaju jone fluora u okolinu.

Punioci po svojoj strukturi i hemijskom sastavu ulaze u sastav kompozitnih materijala jer :

- veća koncentracija punioca smanjuje polimerizacionu kontrakciju;
- poboljšavaju mehaničke karakteristike;
- mogu da se poboljšaju razne estetske karakteristike;
- punioci na bazi stakla mogu da deluju kao nosioci rezistencije sekundarnog karijesa i smanjuju visoke vrednosti koeficijenta termičkog širenja monomera na bazi metakrilata.

Punioci se razlikuju po veličini, prema površinskoj hrapavosti, prisustvu funkcionalnih grupa i hemijskom sastavu. Najčešći oblik punioca je sferan. Sferan oblik punioca utiče na povećanje otpornosti na lom i sa ovim oblikom sadržaja punioca u materijalu može biti veći. Kod punioca nepravilnog oblika koncentracija napona se javlja na oštrim ivicama. Prosečan udeo punioca kod hibridnih kompozita je 70-80 mas %, kod mikro punjenih 50-55 mas %, a kod nano punjenih 70-85 mas % [47]. Treba naglasiti da je optimalna koncentracija punioca od izuzetnog značaja jer povećan sadržaj punioca dovodi do viskoznije kompozitne smole koja je neadekvatna za kliničku primenu. Tada je potrebno dodati veću količinu diluenta [48].

### *Organsko-neorgansko vezivno sredstvo*

Vezivno sredstvo odnosno vezujući agens predstavlja organsko-neorgansko jedinjenje koje svojim organskim delom formira kovalentne veze sa polimernom matricom, a istovremeno reaguje sa puniocem i formira jonske veze tipa Si-O-Si.

Potrebno je ostvariti dobru vezu između polimerne matrice i čestica punioca. Ukoliko se ostvari dobra veza, fleksibilnija matrica može da utiče na čestice punioca koje imaju veće vrednosti krutosti. Vezujući agens poboljšava fizička i mehanička svojstva kompozitnih materijala, ali i sprečava curenje vode duž dodirne površine polimerne matrice i punioca [49]. Ovo sredstvo omogućuje sprečavanje hidrolitičke degradacije veze punioci-smola i dobru raspodelu napona između smole i punioca. Organosilani predstavljaju najčešće korišćeno vezivno sredstvo za povezivanje čestica neorganskog punioca i matrice na bazi smole. Glavni predstavnik ove grupe jedinjenja je  $\gamma$ -metakriloloksipropil trimetoksi silan ( $\gamma$ -MPS). Agens na bazi silana je bifunkcijski molekul koji se na jednom kraju vezuje za hidroksilne grupe neorganskih punioca putem reakcije polikondenzacije i tako ostvaruje siloksanske veze.

Na drugom kraju molekula, metakrilne grupe polimerizuju pri hemijskoj ili fotohemijskoj aktivaciji. Silani omogućavaju formiranje veze sa puniocima na bazi silicijuma i umrežavanje preko metakrilnih grupa. Time se obezbeđuje dobra veza između organskog i neorganskog dela kompozitnog materijala. Silani smanjuju površinski napon punioca i na taj način povećavaju kvašenje smole puniocima. Vezujuća sredstva se nalaze u tankom sloju u kompozitnoj smoli i čine 1-6 % težine punioca. Ova veza je značajna jer omogućava pravilnu raspodelu opterećenja kompozitnog materijala u funkciji žvakanja [50].

### *Ostali dodaci u kompozitnim materijalima*

#### Inicijator-aktivator sistemi

Kompozitni materijali sa dimetakrilatnim monomerima u svom sastavu polimerizuju mehanizmom radikalne polimerizacije. Inicijacija počinje sa slobodnim radikalima. Aktivacija inicijatora može biti hemijska (polimerizaciju pokreće hemijska reakcija) ili svetlosna (postoji aktivacija svetlosnim izvorom).

Hemijski-polimerizovani dentalni kompozitni cementi se uglavnom sastoje iz dvokomponentnog sistema pasta- pasta. Najčešće se u jednoj komponenti nalazi aktivator-aromatični tercijarni amin, a u drugoj komponenti inicijator-benzoil peroksid. Mešanjem dve paste dolazi do reakcije inicijatora i aktivatora, formiraju se slobodni radikali i tako počinje reakcija radikalne polimerizacije. Vreme vezivanja kompozitnih materijala ovim putem je, po preporukama proizvođača, od 3 do 5 minuta i zavisi od koncentracije inicijatora i akceleratora polimerizacije u njihovom sastavu. Hemijska aktivacija kompozitnih materijala ima nedostatak kao što su: dugo vreme vezivanja, zaostajanje mehurića vazduha koji nastaju mešanjem dvokomponentnog sistema pasta-pasta, povećanu poroznost kompozitnog materijala, itd. Iz tog razloga, razvijeni su svetlosno (foto)-polimerizujući kompozitni cementi kod kojih je brzina polimerizacije kontrolisana svetlosnim izvorom primenom foto-senzitivnog inicijatorskog sistema i aktivirajućeg svetlosnog izvora.

Za reakciju svetlosne polimerizacije emisioni spektar svetlosnog izvora (lampe) treba da ima odgovarajuće talasne dužine. Intenzitet svetlosti čija je talasna dužina odgovarajuća za aktivaciju fotoinicijatora treba da bude optimalan, da bi reakcija polimerizacije tekla adekvatnom brzinom. Takođe, za dobijanje visoke vrednosti stepena konverzije monomera u polimer potrebno je da vreme osvetljavanja površine nepolimerizovanog kompozitnog materijala bude dovoljno dugo.

Debljina kompozitnog cementa utiče na kvalitet reakcije polimerizacije. Za svetlosne izvore i dentalne cemente koji se upotrebljavaju u praksi za restauraciju, debljina materijala koji se polimerizuje ne sme da bude veća od 2 mm, da bi intenzitet svetlosti bio zadovoljavajući i u najdubljem sloju. Iz ovog razloga postoje različite karakteristike lampi (emisioni spektar, eksitansa, vreme osvetljavanja dentalnog materijala). Za odabir vrste svetlosnog izvora odnosno lampe važan je i sastav dentalnog cementa jer u svom sastavu ovi materijali mogu da sadrže različite fotoinicijatore koji se aktiviraju na različitim talasnim dužinama [51].

Svetlosni izvori koji se koriste u stomatološkoj praksi su: halogene (kvarcne sa užarenim vlaknom od volframa), plazma (ksenonske), laserske (argonske) i najčešće LED lampe (plave fotodiode). Halogene i plazma lampe proizvode belu svetlost u rasponu talasnih dužina između 400 i 500 nm. Bela svetlost se prevodi u plavu svetlost posebnim filterima. Laserske i LED lampe proizvode plavu svetlost vidljivog dela spektra [52]. Glavna prednost lampi koje emituju vidljivu svetlost je smanjen rizik od oštećenja mekih tkiva pacijenta i čula vida stomatologa. Laserske lampe su izuzetak s obzirom da pacijent i stomatolog moraju da imaju posebnu zaštitu, a pri tome stomatolog mora pažljivo da rukuje sa lampom. LED lampe ne emituju infracrveno zračenje pa se u literaturi često zovu i hladne lampe [53]. LED lampe su sve češći izbor stomatologa jer u odnosu na halogene imaju mnoge prednosti kao što su: višestruko duži vek trajanja, ne menjaju svoje karakteristike (eksitancu lampe i oblik spektra emitovane svetlosti), ne zahtevaju filtere, manje se zagrevaju tokom rada (za izvor imaju fotodiode, a ne užareno vlakno), u odnosu na angažovano vreme 2 do 3 puta su efikasnije uz 10 puta manji utrošak energije u poređenju sa ostalim, itd [54]. Međutim, nedostatak LED lampi je uzak plavi spektar, tako da kompozitni materijal u svom sastavu mora da sadrži fotoinicijator ili fotoinicijatore koji se aktiviraju u tom spektru. Veliki broj fotoinicijatora se aktivira na talasnim dužinama koje su daleko od maksimuma spektra LED lampe. Minimalna iradijansa odnosno gustina snage emitovane svetlosne energije koja je potrebna za reakciju polimerizacije kompozitnog materijala je  $300 \text{ mW/cm}^2$ , a većina svetlosnih izvora koji se koriste za ovu primenu emituju gustinu snagu u rasponu od 600 do  $800 \text{ mW/cm}^2$  [55].

### Inicijatori polimerizacije

Najčešće korišćen sistem fotoinicijatora u komercijalnim kompozitnim materijalima predstavlja kombinacija kamforhinona (CQ) i tercijarnih alifatičnih amina, (dimetilaminoetil metakrilat, (DMAEMA)). CQ ima apsorpcionu krivu koja se kreće između 400 nm i 500 nm sa maksimumom apsorpcije na oko 470 nm [56]. Molekuli nekih fotoinicijatora, kao što je benzil metil etar, daju slobodne radikale potrebne za početak reakcije polimerizacije, tako što apsorbuju svetlosnu energiju određene talasne dužine i razlažu se. Molekuli drugih fotoinicijatora kao što je kamforhinon, apsorbuju svetlosnu energiju različitih talasnih dužina, pobuđuju se i u pobuđenom stanju reaguju sa koinicijatorom. Polimerizacija se odvija tako što pod uticajem svetlosne energije dolazi do aktivacije fotoinicijatora koji prelazi u ekscitirano stanje. Koinicijator ne apsorbuje svetlost, ali reaguje sa aktiviranim fotoinicijatorom i dovodi do stvaranja slobodnih radikala. Slobodni radikali zatim iniciraju proces polimerizacije i molekuli monomera se brzo vežu u duge polimerne lance. Sâm CQ bez koinicijatora je odgovoran za malu brzinu polimerizacije i značajno manji stepen konverzije u odnosu na npr. CQ/amin sistem, što je klinički neprihvatljivo [57]. Ukoliko je potrebno da se poveća efikasnost polimerizacije pri manjoj koncentraciji inicijatora, dodaju se koinicijatori. Iako su klinički prihvatljivi, fotoinicijatorski sistem CQ/amin ima određene nedostatke kao što su nedovoljan stepen konverzije, toksičnost sistema i negativan uticaj na estetska svojstva. Sistem fotoinicijatora zavisi od viskoznosti kompozitne smole i odnosa njihovih koncentracija. Istraživanja su pokazala da se povećanjem koncentracije CQ povećava stepen konverzije i poboljšavaju mehanička svojstva dobijenog polimera [58]. Međutim, iznad određene koncentracije CQ ne dolazi do poboljšanja svojstava materijala. Takođe, biokompatibilnost kompozitnih smola može da se naruši usled neizreagovanih komponenti sistema fotoinicijatora koje mogu da se izlučuju iz materijala [59]. Naučnici rade na usavršavanju postojećih i razvijanju novih, efikasnih i netoksičnih

fotoinicijatorskih sistema sa ciljem da se prevaziđu navedeni nedostaci. Kao zamena za kamforhinon, koriste se 1-fenil-1,2-propandion, difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin oksid, monoacil fosfin oksid (MAPO) ili biacil fosfin oksidi (BAPO). Ovi fotoinicijatori doprinose poboljšanju estetskih svojstava kompozita, smanjuju sadržaj kamforhinona koji daje žućkastu nijansu kompozitima, a poboljšavaju efikasnost polimerizacije. U savremenim komercijalnim materijalima prisutnim na stomatološkom tržištu mogu da se nađu fotoinicijatori koji su zamena za CQ [60-62]. Primena 1-fenil-1,2-propandiona, kao zamena za deo od ukupne koncentracije kamforhinona, smanjuje nastanak napona u materijalu s tim da ostaje isti stepen konverzije i otpornost na rastvorljivost kompozita [63]. Takođe, primenom MAPO kao fotoinicijatora, povećava se stepen konverzije sa kraćim vremenom izlaganja kompozita konvencionalnim halogenim lampama [61].

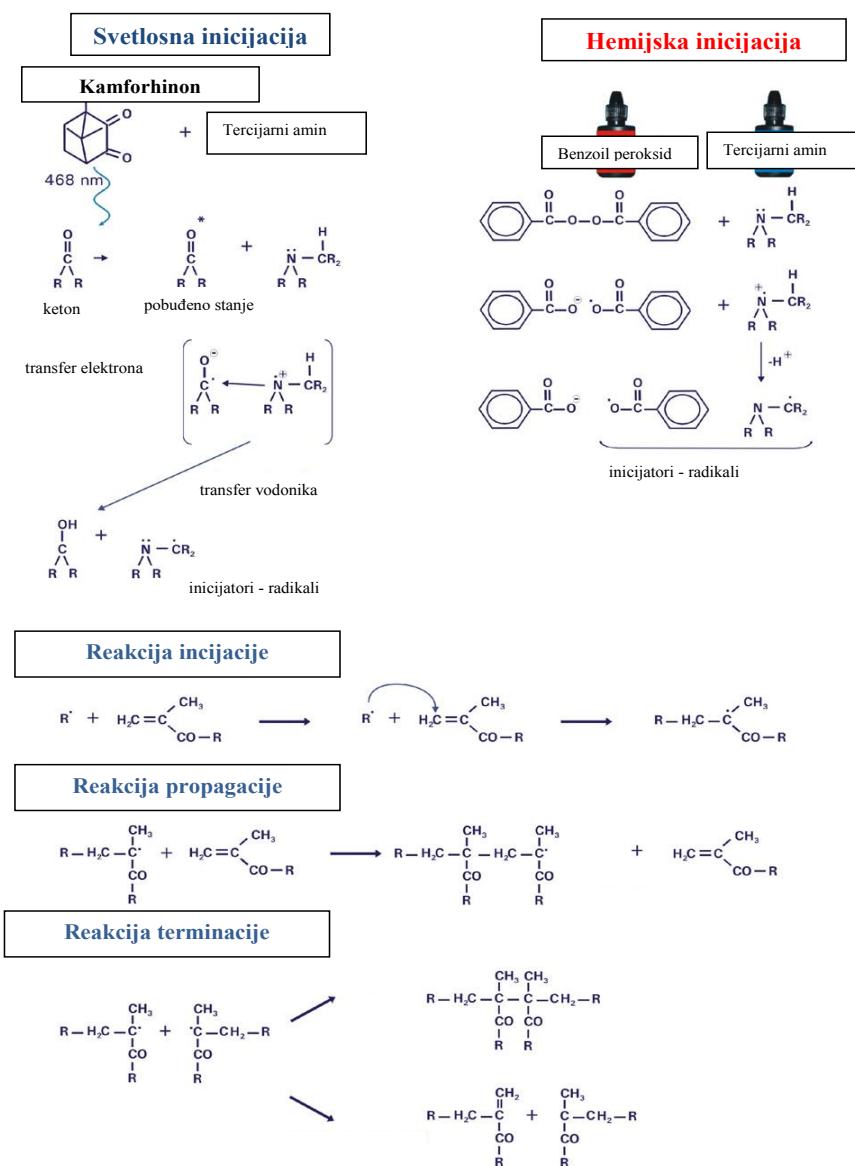
### Inhibitori polimerizacije

Inhibitori su hemijski agensi koji imaju sposobnost da spreče autopolimerizaciju kompozitne smole [62]. Inhibitori koji su dodati u dentalne smole se u stvari ponašaju kao antioksidanti koji mogu da vežu slobodne radikale koji potiču od prerano odreagovanih inicijatora. Posebno u ekstremnim uslovima skladištenja, kao što je visoka temperatura (npr. tokom transporta), neki molekuli inicijatora mogu da se razgrade ili da spontano reaguju da bi formirali radikale. Inhibitori i usporivači će tada prestankom aktivacije slobodnih radikala sprečiti spontanu inicijaciju i propagaciju tokom polimerizacije [65]. Kao takvi, inhibitori utiču na vreme trajanja reakcije polimerizacije. Potrebna koncentracija inhibitora zavisi od trajne nestabilnosti monomera u adhezivu (akrilat u poređenju sa metakrilatom). Uticaj inhibitora na celokupnu reakciju polimerizacije je zanemarljiv, jer se koriste samo minimalne količine inhibitora. Kada počne hemijski ili svetlosno inicirana polimerizacija (Slika 2.7), formiraće se mnogo veća količina radikala, što prevazilazi količinu inhibitora. Radikali koji se formiraju na početku reakcije će biti neutralizovani malom količinom inhibitora, nakon čega će početi reakcija polimerizacije, inicirana viškom raspoloživih radikala [66]. Međutim, velike koncentracije inhibitora mogu negativno da utiču na brzinu polimerizacije. Između vremena trajanja reakcije, brzine polimerizacije i koncentracije inicijatora i inhibitora, mora da se uspostavi adekvatna ravnoteža. Inhibitori koji se najčešće koriste u adhezivima su butilhidroksitoluen (BHT) i monometil etar hidrohinon (MEHK). BHT se najčešće koristi kod kompozita i hidrofobnih adhezivnih smola, a MEHK se češće koristi za hidrofilne smole. Pokazano je da se oba inhibitora izlužuju iz smola i da ova jedinjenja zahtevaju pažljivu procenu biokompatibilnosti [67-69].

### Stabilizatori

Stabilizatori ultraljubičastog svetla dodaju se zbog stabilnosti boje kompozitne smole. Razvoj stabilizatora je usmeren ka otkrivanju novih organsko-neorganskih sistema, koji bi imali sposobnost da povećaju stepen konverzije i otpornost na habanje, a smanje polimerizacionu kontrakciju [45, 46].





Slika 2.7. Radikalna polimerizacija metakrilata. Na vrhu slike su prikazani najčešće korišćeni inicijatori u dentalnim kompozitima. Kamforhinon je tipičan fotoinicijator, dok je benzoil peroksid termički inicijator koji može da se koristi i u redoks reakcijama. Oba inicijatora funkcionišu zajedno sa koinicijatorom, što je uglavnom tercijarni amin [70,71].

### 2.2.1.2 Svojstva kompozitnih materijala

Kompozitni materijali imaju izuzetno dobra estetska svojstva, dobre mehaničke i zadovoljavajuće biološke karakteristike. Podela dentalnih kompozitnih materijala je olakšala izbor adekvatnog materijala za određenu indikaciju. Međutim, bez obzira na brz i dinamičan razvoj ove grupe materijala, još uvek ne postoji materijal koji bi bio idealna zamena za čvrsta zubna tkiva. Pored brojnih prednosti, kompozitni materijali imaju i određene nedostatke.

Većina kompozitnih materijala su svetlosno-polimerizujući, ređe su hemijski-polimerizujući (samo-polimerizujući). Ova grupa materijala može biti i dvojno-polimerizujuća, u slučaju kada u svom sastavu sadrže i hemijske i fotoinicijatore inicijatore.

Kao što je ranije pomenuto, glavni problem kod kompozitnih materijala na bazi smole predstavlja polimerizaciona kontrakcija, odnosno deformacije i naponi koji se javljaju tokom polimerizacije

[72]. Takođe, jedan od nedostataka ove grupe materijala je i nepotpuna konverzija monomera u polimer, tako da izvesna količina monomera ostaje neizreagovana u kompozitu [73]. Neizreagovani monomeri mogu da difunduju ka pulpi ili se mogu izlužiti u oralnu sredinu, čime može da se naruši zdravlje pacijenta. Zaostali monomeri predstavljaju interna jezgra degradacije, što negativno utiče na mehanička svojstva i dodatno narušava biokompatibilnost materijala [74].

### *Mehanička svojstva*

Mehanička svojstva kompozitnih materijala predstavljaju odgovor kompozitnog cementa na opterećenje pod čijim se dejstvom deformišu. Mehaničke karakteristike materijala su od izuzetnog značaja za trajnost ove grupe materijala. Usna duplja predstavlja dinamičnu sredinu u kojoj su kompozitni cementi izloženi nizu hemijskih i temperaturnih promena, kao i silama kompresije, smicanja i zatezanja. Ova svojstva zavise od sastava kompozitnih materijala, posebno od vrste i koncentracije punioca u materijalu, ali i od efikasnosti vezujućeg agensa. Čestice punioca utiču na preraspodelu sila kompresije, smicanja i zatezanja. Stepenn konverzije monomera u polimer takođe je jedan od glavnih parametara koji je odgovoran za fizičko-mehanička svojstva kompozitnih cemenata. Niže vrednosti stepena konverzije mogu da ugroze kliničku primenu kompozitnih cemenata s obzirom da neizreagovani monomeri deluju kao plastifikatori i dobijaju se lošija mehanička svojstva. Umrežavanje polimernih lanaca ima značajan uticaj na tvrdoću, otpornost na savijanje, zateznu čvrstoću, savitljivost i otpornost na habanje kompozitnih cemenata.

Negativan uticaj na mehanička svojstva ima prisustvo tečnosti u kompozitu. Ukoliko se kompozitni cement izloži tečnosti, može da dođe do degradacije čestica punioca, slabljenje polimerne matrice i/ili slabljenja veze punioca sa polimernom matricom [75]. Apsorpcija vode u polimernoj matrici izaziva razmekšanje matrice i smanjenje trenja između polimernih lanaca. Kad se polimerna komponenta zasiti vodom kompozit se stabilizuje i prestaje dalje slabljenje mehaničkih karakteristika.

### *Termička svojstva*

Termička svojstva se definišu kroz promenu volumena kompozita u odnosu na promenu temperature sredine u kojoj se nalazi. Porast temperature izaziva volumetrijsku ekspanziju, dok pad temperature dovodi do volumetrijske kontrakcije kompozitnih cemenata. Linearni koeficijent termičkog širenja predstavlja važnu fizičku karakteristiku kompozitnog cementa i definiše se kao relativna vrednost promene volumena kompozita u jednoj dimenziji uzrokovane promenama temperature okoline. Razlika između vrednosti koeficijent termičkog širenja kompozita i čvrstog zubnog tkiva, pored polimerizacione kontrakcije, može da dovede do formiranja marginalne pukotine između zida kaviteta i ispuna. Prodor mikroorganizama i oralnih fluida prema pulpi može biti ozbiljna posledica.

Polimerizacija kompozitnih cemenata je egzotermna reakcija [76]. Porast temperature tokom polimerizacije može da prouzrokuje termičku traumu u pulpi. Zagrevanje kompozita na visoke temperature nikako nije poželjno jer povećanje temperature pulpe za više od 6,5°C dovodi do njenog oštećenja [76]. Ovo povećanje temperature je praćeno pojavom bola i nekroze pulpe zuba. U istraživanju Lohbauera, meren je porast temperature pulpe na udaljenosti od 2 mm od kompozitnog cementa. Utvrđeno je da temperatura kompozita od 68°C dovodi do povećanja temperature pulpe za samo 1,2°C. Do uobičajenog porasta temperature pulpe za oko 4,2°C u toku svetlosne polimerizacije, dolazi zbog kombinacije egzotermne reakcije polimerizacije i svetlosti koju emituje odgovarajući svetlosni izvor [77].

### *Polimerizacija dentalnih kompozita*

Kod kompozitnih materijala na bazi dimetakrilata odigrava se radikalna polimerizacija koja je najčešće fotohemijski indukovana. Radikalna polimerizacija je lančana reakcija u kojoj se raskidaju dvostruke kovalentne veze između ugljenika u molekulu monomera i formiraju jednostruke C-C veze, pri čemu nastaje polimer. Molekuli monometakrilata mogu da vežu dva molekula unutar linearnog polimernog lanca. Dimetakrilatni monomeri mogu da vežu četiri druga molekula i tako formiraju umreženi polimer sa kovalentnim vezama između polimernih lanaca [78]. Umrežavanje utiče na kinetiku polimerizacije materijala, a dobija se polimer sa boljim mehaničkim svojstvima.

Polimerizacija se odvija u tri faze: inicijacija, propagacija i terminacija. Inicijacija predstavlja dobijanje aktivne vrste slobodnog radikala, koji je u stanju da inicira polimerizaciju. Formirani slobodni radikal se adira na molekul monomera i stvara se monomer-radikal. U fazi propagacije dolazi do lančane reakcije gde uzastopnom adicijom velikog broja molekula monomera dolazi do rasta polimernog lanca i nastanka makromolekulskih radikala. Terminacija predstavlja poslednju fazu polimerizacije u kojoj se zaustavlja rast lančanih makromolekula i ostaju neizreagovani monomeri koji se dalje ne mogu da polimerizuju [79].

Tokom reakcije polimerizacije materijal prolazi kroz tri stanja: faza pre želiranja, želiranje i faza posle želiranja. U tom procesu se javljaju dva makroskopski uočljiva prelaza. Prva promena stanja iz tečno-viskozno u elastično (gumasto) –želatinozno stanje predstavlja želiranje i u ukupnoj polimerizaciji rastućih lanaca. Ukupnu kontrakciju materijala određuje faza pre želiranja u kojoj materijal može još uvek da se kontroliše i kompenzuje polimerizacionu kontrakciju [80]. Ograničena mobilnost molekula u ovoj fazi odnosi se uglavnom na radikale koji su lokalizovani na rastućim polimernim lancima, dok mali molekuli i dalje mogu lako da se kreću. Kako teče polimerizacija, viskoznost dostiže visoku vrednost pa je ograničena difuzija i malih molekula monomera. Ovo odgovara drugoj promeni stanja, vitrifikaciji koja predstavlja prelazak iz gumastog u staklasto stanje. Nedostatak faze vitrifikacije je zarobljivanje slobodnih radikala, monomera i fotoinicijatora u polimernoj mreži koji značajno utiču na biološka i mehanička svojstva materijala. Vitrifikacija sprečava dalju polimerizaciju što objašnjava zašto konverzija monomera u polimer nije potpuna. Faza vitrifikacije smatra se odgovornom za pojavu zaostalih napona usled kontrakcije [78]. Poznato je da se polimerizacija ne završava prestankom izlaganja materijala svetlostom izvoru. Kad se svetlosni izvor isključi, više se ne formiraju novi slobodni radikali, ali slobodni radikali koji su prisutni u materijalu mogu da nastave ograničenu propagaciju i terminaciju. Ova reakcija se naziva tamna polimerizacija [80]. Iako su istraživanja pokazala da se maksimalan stepen konverzije postiže tek nakon 24 h, najveći deo polimerizacije postigne se u toku izlaganja svetlosnom izvoru [78].

Viskoelastično ponašanje i kinetika reakcije polimerizacije kompozita zavise od temperature. Porastom temperature, ubrzava se reakcija polimerizacije i poboljšava se umrežavanje polimernih lanaca. Kompoziti dostižu temperaturu u opsegu 30-37°C ubrzo nakon postavljanja u kavitet [81].

Kada se cementira svetlosno-polimerizujućim kompozitnim materijalom, preporučuje se debljina od 1 mm. Dubina polimerizacije zavisi od karakteristika samog kompozitnog materijala kao što su sastav i boja i od uslova polimerizacije kao što su vrsta i emisioni spektar svetlosnog izvora, intenzitet i dužina izlaganja svetlosnom izvoru [82, 83].

#### **2.2.1.3 Indikatori kvaliteta polimerizacije**

Parametar koji se uglavnom koristi za procenu reakcije polimerizacije, odnosno količine izreagovanih i neizreagovanih monomera je stepen konverzije. Ostale karakteristike materijala kao

što su: dubina polimerizacije i gustina umrežavanja su takođe važni parametri koji pokazuju uspešnost reakcije polimerizacije.

### *Stepen konverzije*

Stepen konverzije predstavlja jedan od najvažnijih parametara kompozitnih materijala. Eksperimentalno se određuje da bi se procenila efikasnost polimerizacije. Mnoga istraživanja su pokazala vezu stepena konverzije i drugih svojstava materijala, kao što su mehanička svojstva (savojna čvrstoća, modul elastičnosti, tvrdoća), polimerizaciona kontrakcija i izluživanje neizreagovanih monomera. Stepen konverzije kompozitnog materijala se definiše kao procenat izreagovanih, dvostrukih ugljeničnih (C=C) veza, koje su tokom polimerizacije postale jednostruke (C-C) veze [84]. Preostali deo neizreagovanih dvostrukih veza nalazi se u okviru slobodnih monomera koji nisu uključeni u polimerni lanac. Metakrilni monomeri sadrže dve reaktivne grupe tako da ne moraju obe dvostruke veze postati jednostruke tokom reakcije polimerizacije. Značajan deo neizreagovanih veza su tzv. C=C veze koje su „viseće”. Ove veze su u okviru molekula koji su izreagovali jednim svojim krajem i vezane su u polimernu mrežu. U različitim istraživanjima je nađeno da stepen konverzije monomera u polimer u kompozitnim materijalima varira između 40-75 %. Smatra se da samo oko 10 % (2 mas % smolaste polimerne matrice) neizreagovanih veza u polimernom materijalu potiče od neizreagovanih monomera, koji su slobodni nakon polimerizacije. Preostalih 90 % neizreagovanih veza su jednim svojim krajem uključene u polimerni lanac [73, 85]. Stepen konverzije se značajno smanjuje sa povećanjem sadržaja punioca. Ovaj parametar se određuje spektroskopskim metodama, kojima se poredi količina zaostalih dvostrukih veza u polimeru u odnosu na početnu količinu u nepolimerizovanom materijalu. Najčešće korišćene spektroskopske metode su Ramanova spektroskopija i infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (*engl. Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR*) [86, 87].

U istraživanju [88] autori su ispitivali uticaj tipa fotoinicijatora i sadržaja punioca na stepen konverzije, dubinu polimerizacije i promenu temperature u eksperimentalnim smešama monomera Bis-GMA/TEGDMA nakon polimerizacije halogenom lampom. Pokazali su da je stepen konverzije značajno bio veći kod kompozitnih materijala ukoliko se kao fotoinicijator iz grupe acilfosfin oksida, Lucirin TPO. Kod materijala sa fotoinicijatorom, Lucirin-TPO, došlo je do povećanja stepena konverzije, a vreme polimerizacije je bilo kraće, dok je obrnuto uočeno kod kompozita sa inicijatorom CQ. Međutim, dubina polimerizacije bila je značajno veća u grupama gde se koristio CQ u poređenju sa grupama koji su sadržale Lucirin-TPO. Dobijeni rezultati su pokazali da je dodavanje punioca smanjilo vrednost stepena konverzije osim na većoj iradijansi kod materijala sa CQ, gde je stepen konverzije bio veći.

U nekoliko eksperimentalnih istraživanja [89-91] Miletić i saradnici su ispitivali uticaj određenih parametara na stepen konverzije. Koristili su eksperimentalne smeše koje su sadržale CQ/amin, alternativni fotoinicijator iz grupe acilfosfin oksida, Lucirin-TPO ili kombinaciju ovih inicijatora nakon polimerizacije konvencionalnom, monohromatskom LED lampom i polihromatskom LED lampom. Autori su pokazali da su vrednosti stepena konverzije dobijene odmah nakon polimerizacije ostale slične i posle 48 h. Najveće vrednosti stepena konverzije dobijene su kad je Lucirin-TPO bio jedini inicijator, a kada je za polimerizaciju korišćena polihromatska LED lampa. Treba naglasiti da su rezultati takođe pokazali da su u slučaju konvencionalne LED lampe dobijene niže vrednosti u grupama koje sadrže Lucirin-TPO u odnosu na čist CQ/amin. Takođe su ispitivali Knupovu tvrdoću i stepen konverzije kompozitnih materijala koji sadrže Lucirin-TPO i koji su polimerizovani klasičnom monohromatskom i polihromatskom LED lampom. Došli su do zaključka da se korišćenjem polihromatske LED lampe postiže veći stepen konverzije i veće vrednosti tvrdoće kod dva od tri materijala koji sadrže fotoinicijator Lucirin-TPO. Autori su radili i optimizaciju koncentracije Lucirin-TPO-a kao inicijatora u smešama monomera Bis-GMA/TEGDMA i kako njihova koncentracija utiče na stepen konverzije. Dobijeni rezultati su pokazali da se sa povećanjem

koncentracije inicijatora logaritamski povećava stepen konverzije eksperimentalnih smeša. Takođe, pokazano je da dodavanje punioca značajno smanjuje vrednost stepena konverzije, ali ne utiče na logaritamski odnos između koncentracije inicijatora i stepena konverzije.

### *Dubina polimerizacije*

Dubina polimerizacije, kao jedan od indikatora uspešnosti reakcije polimerizacije, čini 50 % debljine kompozita koji je polimerizovan. Važno je napomenuti da u uputstvu proizvođača za svaki kompozitni materijal, maksimalna preporučena debljina svakog sloja se odnosi na dubinu polimerizacije. Ovaj indikator zavisi od karakteristika materijala koji se ispituje odnosno od njegovog sastava, veličine punioca i boje, kao i od uslova polimerizacije kao što su jačina svetlosne energije, vreme izlaganja svetlosnom izvoru i udaljenost vrha lampe [81,83,92]. Nedostatak koji je prisutan kod svetlosno-polimerizujućih kompozitnih materijala je ograničenje dubine polimerizacije na kojoj će se dobiti željeni stepen konverzije monomera u polimer. Penetracija svetla kroz sloj materijala je ograničena na određenu dubinu i potrebno je ostvariti što veći stepen konverzije da bi se dobila odgovarajuća mehanička i biološka svojstva [93]. Metode kao što su test struganja i penetrometar [94] se koriste za određivanje dubine polimerizacije. Takođe, poređenje stepena konverzije i mikrotvrdoće na različitim dubinama materijala u odnosu na vrednost koja je dobijena na gornjoj površini se može iskoristiti za određivanje dubine polimerizacije [95]. Međutim, pomenute metode imaju određene nedostatke tako da se one i dalje unapređuju.

### *Gustina umrežavanja*

Polimerizacijom monomera metakrilata u dentalnim kompozitnim smolama dobija se visoko umrežena struktura. Konverzija monomera, međutim, nikada nije potpuna i uvek sadrži značajne količine „visećih“ dvostrukih veza [96]. Ove „viseće“ dvostruke veze mogu uticati na gustinu umrežavanja u dentalnim kompozitima tako što reaguju sa radikalima u propagaciji da bi formirali umreženu strukturu. Smanjenje gustine umrežavanja polimerizovane smole dovodi do smanjenja mehaničke čvrstoće, otpornosti na rastvarače i temperature ostakljivanja,  $T_g$ . Iako je za dentalne kompozitne smole poželjno da postignu što veći stepen konverzije, uvek postoji značajna koncentracija neizreagovanih karbonskih dvostrukih veza koje ostaju u smoli nakon polimerizacije. To je zbog ograničenja u pokretljivosti reaktivnih vrsta usled brzog formiranja polimerne mreže. Stepen konverzije, iako je važan faktor, ne daje potpunu karakterizaciju polimernih struktura. Konverzija je osrednjena vrednost i ne uzima u obzir da područja visoke i niske vrednosti konverzije koje mogu da pokažu istu količinu preostalih dvostrukih veza. Takođe, polimeri koji imaju različite gustine umrežavanja mogu imati slične vrednosti konverzije [97]. Gustina umrežavanja kod kompozitnih materijala zavisi od režima polimerizacije i svetlosnog izvora [98].

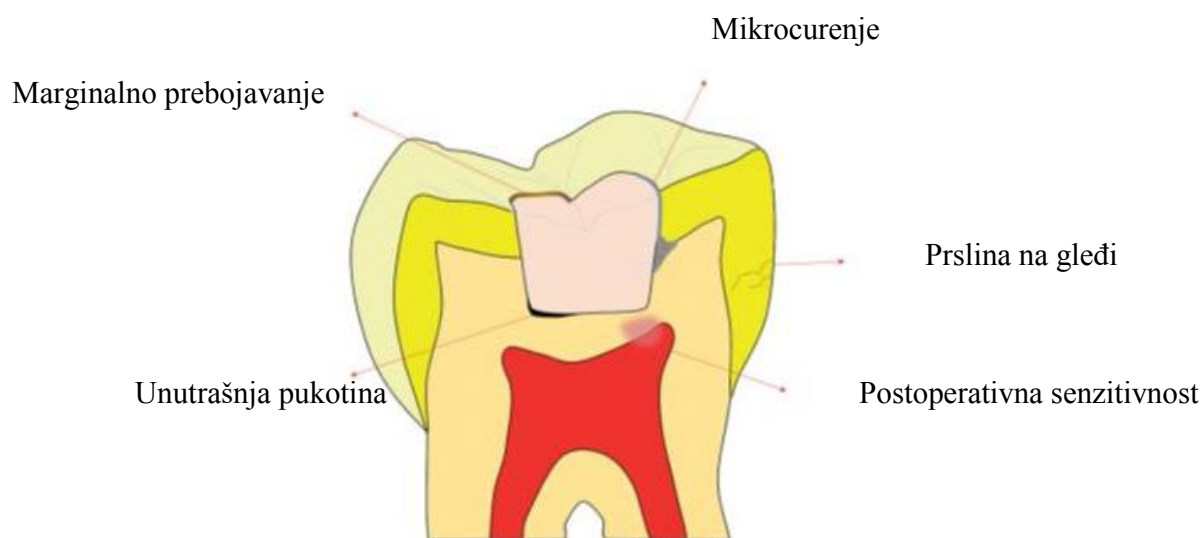
#### **2.2.1.4 Polimerizaciona kontrakcija**

Polimerizaciona kontrakcija predstavlja promenu zapremine materijala koja nastaje tokom polimerizacije dentalnih kompozita. Tokom polimerizacije, Van der Walsovo rastojanje između molekula monomera je zamenjeno kovalentnim vezama koje su kraće tako da se smanjuje rastojanje na kome su se nalazili monomeri pre početka polimerizacije i to uzrokuje kontrakciju. Rastojanje između molekula unutar polimernih lanaca postaje manje u odnosu na ono između monomera. Kontrakcija materijala u velikoj meri zavisi od polimerne matrice [72, 99], ali i od vrste i koncentracije punioca.

Metode za smanjenje polimerizacione kontrakcije koriste različite vrste svetlosnih izvora i režime polimerizacije da bi se omogućila relaksacija polimernih lanaca i tečenje u polimernoj mreži pre faze želiranja. Primena slojevite tehnike aplikacije kompozita, povećanje koncentracije punioca [100], kao i upotreba novih monomera, takođe utiču na smanjenje polimerizacione kontrakcije [99].

Pokazalo se da nijedan od navedenih parametara i tehnika ne može u potpunosti da eliminiše ovu pojavu.

Kao posledica polimerizacione kontrakcije i krute adhezivne veze za zubna tkiva, dolazi do nastanka kontrakcionih napona u kompozitnom materijalu. Ova pojava ugrožava spoj zubnih tkiva i ispuna i smatra se glavnim uzročnikom nastanka mikropukotine, koja dalje omogućava prodor pljuvačke i mikroorganizama. Mikroćurenje, sa pratećim neželjenim efektima kao što su pojava marginalne diskoloracije, pojava sekundarnog karijesa i oštećenje pulpo-dentinskog kompleksa, predstavlja jednu od najopasnijih posledica. Kontrakcioni napon može da dovede do pojave mikropukotina u gleđi i dentinu, oštećenja krvčica i pojavu postoperativne osetljivosti (Slika 2.8) [101, 102]. Na pojavu ovih napona na spoju zub-ispun utiču brojni faktori: oblik i veličina kaviteta, C faktor (odnos vezanih i slobodnih površina kaviteta), modul elastičnosti zuba i materijala, svojstva kompozita, tehnika aplikacije materijala, stepen konverzije kao i brzina polimerizacije dentalnog kompozita. Svi ovi faktori ukazuju na kompleksnost problematike vezane za polimerizacionu kontrakciju kompozita.



Slika 2.8. Šematski predstavljeni znaci i simptomi uzrokovani polimerizacionom kontrakcijom [102]

Savremeni kompozitni materijali pri polimerizaciji se kontrahuju za 2,6 do 4,0 %. Jačina veze adhezivnih sistema varira i često iznosi preko 20 MPa, dok se napon izazvan kontrakcijom kreće u opsegu od 13 do 17 MPa. Međutim, ponekad dolazi do pojave prslina jer adhezivni spoj ne može da izdrži naprezanja u materijalu i [103].

S obzirom da polimerizaciona kontrakcija predstavlja najozbiljniji problem kod savremenih dentalnih kompozita, razvijene su različite metode za merenje polimerizacione kontrakcije. Polimerizaciona kontrakcija može da se meri korišćenjem mikro-kidalice [104, 105], mernih traka [106], digitalne korelacije slika [107-114], linearno varijabilnih diferencijalnih transformera (LVDT) [115], Arhimedovom metodom, živinim dilatometrom ili optičkim praćenjem promene zapremine [116-118]. Kontaktne metode mogu da prouzrokuju nastanak dodatnih gravitacionih ili adhezivnih sila i da tako deformišu kompozitni materijal i pre polimerizacije [119-122]. Razumevanje polimerizacione kontrakcije zajedno sa ostalim karakteristikama, kao i hemijskim sastavom kompozitnih materijala je izuzetno važno za dalje korišćenje postojećih i unapređivanje novih kompozitnih materijala.

Sun i saradnici su primenom mikro-kompjuterizovane tomografije merili promenu zapremine kompozita posle polimerizacije. Ispitali su kompozitne materijale na bazi monomera BisG-MA/TEGDMA različitih koncentracija. Izračunali su vrednosti polimerizacione kontrakcije na osnovu promene zapremine materijala pre i posle polimerizacije i upoređivali su sa vrednostima

polimerizacije kontrakcije dobijenim na osnovu promene gustine materijala. Korišćene metode nisu pokazale statistički značajne razlike između dobijenih rezultata. Autori su zaključili da metoda mikro-kompjuterizovane tomografije, može da se upotrebi kao metoda za određivanje polimerizacije kontrakcije [123].

Još jedno interesantno istraživanje su sproveli autori Li i saradnici. Oni su ispitivali kontrakciju kompozitnog restaurativnog materijala, Premise™ Dentin, dvodimenzionom (2D) metodom digitalne korelacije slika korišćenjem sistema sa jednom kamerom (2D DIC). Rezultati su pokazali da je polimerizaciona kontrakcija na površini ispitivanog materijala bila neuniformna. Ovakav rezultat je pokazao da je kompozitni materijal heterogenog sastava. Maksimalna vrednost polimerizacije kontrakcije bila je 1,5 % i registrovana je na rastojanju od 1 mm od površine ispitivanog materijala. Pokazano je da se po dubini Premise Dentin-a, vrednost polimerizacije kontrakcije smanjivala sa povećanjem rastojanja, a da je na udaljenosti od 4 - 5 mm bila 0,2 % [124].

U istraživanjima Boaroa i saradnika [119], vršeno je poređenje vrednosti polimerizacionih napona i polimerizacije kontrakcije, brzine kontrakcije i modula elastičnosti komercijalnih nisko-kontraktionih kompozita sa konvencionalnim kompozitima. Ispitano je sedam materijala na bazi Bis-GMA (Durafill, Filtek Z250, Heliomolar, Aelite LS Posterior, Point 4, Filtek Supreme i ELS), jedan na bazi silorana (Filtek LS), jedan na bazi uretana (Venus Diamond) i dimetakrilatni derivat kiseline (N'Durance). Rezultati su pokazali da nisu svi nisko-kontraktioni materijali imali niže vrednosti polimerizacije kontrakcije. Filtek LS, ELS i Venus Dimond su pokazali malu vrednost polimerizacije kontrakcije u fazi posle želiranja, za razliku od Aelite LS Posterio i N'Durance gde su izmerene relativno visoke vrednosti. Rezultati su ukazali na vezu polimerizacionog napona sa polimerizacionom kontrakcijom koja se dešava posle želiranja. Takođe, vrednosti modula elastičnosti i brzine polimerizacije kontrakcije nisu pokazale adekvatnu korelaciju sa polimerizacionim naponom.

U eksperimentalnom radu [125], Milošević i saradnici su merili deformacije u tri dimenzije kod kompozita postavljenih u teflonske kalupe, debljine 2 mm i prečnika 5 mm primenom trodimenzionalne (3D) metode digitalne korelacije slika korišćenjem sistema sa dve kamere (3D-DIC). Rezultati su pokazali neravnomernu raspodelu deformacija sa maksimalnim vrednostima na periferiji uzoraka, gde su prosečne vrednosti bile oko 3,5 %. Takođe, u centralnim delovima kalupa napunjenim ispitivanim kompozitnim materijalima, deformacija je bila manja nego na periferiji uzoraka i prosečno je iznosila 1-1,5 %. Isti autori su u svojoj drugoj studiji [108] primenom iste metode kod druge vrste materijala, kod standardnog i samoadhezivnog tečnog kompozita, merili vrednosti deformacija. U ovoj studiji su dobili vrednosti od 7 % za deformacije u perifernom delu kompozitnog materijala i 2,5 % u središnjem delu po površini ispitivanog kompozitnog materijala. Autori su ispitivali i pomeranja duž z-ose gde su veće vrednosti pomeranja bile u unutrašnjim nego u spoljašnjim delovima kalupa sa ispitivanim materijalima.

U eksperimentalnom radu [126] je ispitan uticaj molarnog odnosa monomera Bis-GMA/TEGDMA i UDMA/TEGDMA na polimerizacioni napon, polimerizacionu kontrakciju, modul elastičnosti, maksimalnu brzinu polimerizacije, relaksaciju polimernih lanaca, stepen konverzije i viskoznost. Pokazano je da je polimerizacioni napon u korelaciji sa polimerizacionom kontrakcijom, stepenom konverzije i viskožnošću materijala. Autori su došli do zaključka da sa većim sadržajem baznih monomera, za obe kombinacije ispitivanih smeša monomera, dolazi do smanjenja polimerizacionog napona, polimerizacije kontrakcije, modula elastičnosti i stepena konverzije, a raste viskoznost i maksimalna brzina polimerizacije. Takođe, kod materijala na bazi monomera UDMA veće su vrednosti polimerizacionog napona, polimerizacije kontrakcije i stepena konverzije, a manja je vrednost viskoznosti. Rezultati su pokazali da povećanje koncentracije TEGDMA utiče na porast stepena konverzije, polimerizacije kontrakcije i polimerizacionog napona, što ima negativne posledice na integritet veze zub-ispun. Međutim, autori su predložili kod materijala na bazi UDMA,

sintezu odgovarajućeg materijala sa manjim sadržajem monomera TEGDMA, da bi se dobile veće vrednosti stepena konverzije, a manji polimerizacioni napon u odnosu na Bis-GMA/TEGDMA kompozite. To je izvodljivo kod materijala na bazi UDMA zbog nižih vrednosti viskoznosti, kinetičkih parametara i molekulskih karakteristika.

Relativno novije istraživanje su sprovedeli Martinsen i saradnici sa univerzalnim kompozitnim materijalom, Premise Universal Composite. Ispitali su polimerizacionu kontrakciju metodom trodimenzionalne digitalne korelacije slika. Merena su pomeranja u dve ravni, kao i deformacije u funkciji rastojanja od izvora svetlosti. Ispitivani uzorci kompozita u obliku štapića su svetlosno polimerizovani sa bočne strane, nebondirani, u polimetil metakrilatnim (PMMA) kalupima. Pokazano je da vrednosti polimerizacione kontrakcije variraju sa rastojanjem od površine. Maksimalna vrednost polimerizacionog napona je izmerena na 0,6-0,8 mm od površine koja je bila izložena svetlosnom izvoru. Dobijeni rezultati su ukazali da se polimerizaciona kontrakcija značajno smanjuje na dubini od 3,2 mm od površine uzorka, a da ima minimalnu vrednost na dubini od 4 mm. Autori su pokazali da se polimerizaciona kontrakcija javlja tokom svetlosne polimerizacije i u vremenu od 100 s od prestanka izlaganja LED lampi i da se četvrtina ukupnog polimerizacionog napona razvija u toku samog izlaganja svetlosnom izvoru [127].

U eksperimentalnom radu [128] je ispitana polimerizaciona kontrakcija 2D metodom digitalne korelacije slika, kao i uticaj faktora tokom pripremanja eksperimenta na preciznost merenja. Autori su ispitivali četiri komercijalna materijala: Premise Dentine, Z100, Z250 i Tetric EvoCeram. Rezultati su pokazali da se sa povećanjem rastojanja od površine izložene svetlu smanjuje polimerizaciona kontrakcija. Restaurativni kompozitni materijal Premise™ Dentin je jedini pokazao drugačije ponašanje u pogledu kontrakcije. Najveća vrednost polimerizacione kontrakcije bila je na 1 mm od površine. Najveći polimerizacioni napon je imao materijal Z250. Takođe, pokazano je da posle Z250, najveće vrednosti polimerizacionog napona je imao materijal Z100, zatim Tetric Evo Ceram, a kod materijala Premise Dentine su izmerene najniže vrednosti od sva četiri ispitivana materijala.

Istraživanje [129] koje je sprovedeno na šest različitih materijala odnosilo se na merenje vrednosti polimerizacione kontrakcije, modula elastičnosti, otpornosti na savijanje, stepena konverzije, rastvorljivosti i sorpcije ispitivanih materijala. Ispitivani materijali su bili na bazi monomera Bis-GMA (Point 4, ELS, Filtek Supreme, Aelite LS Posterior, Filtek Z250 i Heliomolar), zatim kompozitni materijal na bazi silorana - Filtek LS i nisko-kontrakcioni kompozit, N'Durance. U poređenju sa ispitivanim materijalima na bazi dimetakrilata, Filtek LS je pokazao manji stepen konverzije i statistički značajno manje vrednosti polimerizacione kontrakcije. Autori su na osnovu dobijenih rezultata i poređenjem hemijskog sastava materijala zaključili da materijali sa većim sadržajem punioca imaju veću otpornost na savijanje.

Miletic i saradnici su u eksperimentalnoj studiji [113] poredili deformacije i pomeranja *bulk-fill* kompozita (Filtek Bulk Fill Posterior, 3M ESPE; Tetric EvoCeram Bulk Fill, Ivoclar Vivadent; modifikovan vlaknima EverX Posterior, GC; giomer Beautiful Bulk, Schofu), nisko-kontrakcionih (Kalore, GC) i konvencionalnih kompozita (nanohibridni kompozit, Tetric EvoCeram, Ivoclar Vivadent i mikrohibridni kompozit, Filtek Z250, 3M ESPE). Takođe su ispitivali peneraciju boje za obnavljanje dentina duž granične površine. Deformacije i pomeranja su bili određeni 3D digitalnom korelacijom slika, a mikrocurenje je mereno stereomikroskopom duž ose dentina i zidova kaviteta gingive, pri čemu su se koristili drugačiji tipovi zuba. Podaci su analizirani korišćenjem analiza varijanse sa *Tukey post hoc* testom, Pearsonovom korelacijom i uparenim t-testom ( $\alpha = 0,05$ ). Vrednosti deformacija za Tetric EvoCeram Bulk Fill, Filtek Bulk, Beautiful Bulk i Kalore su bile u opsegu od 1-1,5 %. EverX i kontrolni kompoziti su pokazali deformacije od 1,5-2 %. Aksijalna pomeranja su bila između 5 i 30  $\mu\text{m}$ . Najmanja deformacija je uočena na 2 mm ispod okluzalne površine kompozita gde se koristio sloj od 4 mm, ali ne i u slojevima od 2 mm. Do većeg mikrocurenja je došlo duž zidova kaviteta gingive u poređenju sa aksijalnim zidom ( $p < 0,05$ ).



Autori su zaključili da je deformacija odnosno polimerizaciona kontrakcija bulk-fill i nisko-kontrakcionih kompozita uporediva sa konvencionalnim kompozitima, ali su vrednosti pomeranja po dubini restauracije bile različite. Marginalni integritet je bio više ugrožen duž zidova kaviteta gingive nego duž zida dentina.

### 2.2.2 Glas-jonomer cementi (GJC)

Glas-jonomer cementi (GJC) predstavljaju grupu cemenata u stomatologiji koji sadrže bazno staklo i kiseli polimer i nastaju kiselo-baznom reakcijom ove dve komponente [130]. Jedna od najvažnijih karakteristika GJC-a je sposobnost da se hemijski veže za tvrda zubna tkiva. Glavne komponente GJC-a čine poliakrilna kiselina i kalcijum ili stroncijum fluoraluminosilikatno staklo uz kombinaciju odgovarajućih aditiva koji se razlikuju u zavisnosti od proizvoda. Pored poliakrilne kiseline, u sastavu glas-jonomera mogu da se nađu i itakonska i maleinska kiselina. Poliakrilna kiselina postoji i u obliku praha u svojoj dehidriranoj formi, dok se tečni deo sastoji samo od tartarne kiseline. Ove varijacije u sastavu GJC-a menjaju njegove karakteristike i određuju namenu i indikaciju materijala [131].

GJC-i imaju široko polje indikacija koje podrazumeva njihovu primenu u funkciji zalivanja fisura, lajnera, cementiranja kruna i mostova, cementiranja bravica fiksnih proteza, dentalnih adheziva, dentinskih zamenika i ispuna. Posebno su prikladni za ispune na mlečnim zubima zbog fiziološkog procesa ekfolijacije. Značajne kliničke karakteristike za ispune od GJC-a uključuju adhezivne karakteristike, ivičnu adaptaciju, biokompatibilnost, osetljivost na vlagu, oslobađanje fluorida, sličan koeficijent termičke ekspanzije dentinu, čvrstoću i habanje. GJC-ima imaju lošije fizičko-mehaničke i estetske karakteristike u poređenju sa drugim restaurativnim ispunima, usled njihove osetljivosti tokom pripreme do osetljivosti prema vlazi [132]. Ti nedostaci se odnose na relativno slabu čvrstoću materijala i nisku otpornost na abraziju, osetljivost na vlagu tokom očvršćavanja (površinske frakture) i dugo vreme očvršćavanja [133].

Kiselo-bazna reakcija između polikiseline (kisela komponenta) i kalcijum-fluoraluminosilikatnog stakla (bazna komponenta) čini osnov procesa vezivanja GJC-a. Poliakrilna kiselina omogućuje hemijsku adheziju na tvrda tkiva zuba i biokompatibilnost materijala, a prašak kalcijum-fluoralumino-silikatnog stakla je odgovoran za čvrstoću, tvrdoću i sposobnost otpuštanja fluorida [134, 135]. Tokom ove reakcije dolazi do parcijalnog kiselinskog rastvaranja površine staklenih punioca. Pozitivni joni kalcijuma i aluminijuma koji se oslobađaju, učestvuju u povezivanju sa polimernim lancima pri čemu se formira kruta matrica u vidu mreže koja vremenom postaje sve čvršća i složenija. Joni fluora, koji se takođe oslobađaju iz staklenih punioca, slobodno se otpuštaju u zubnu strukturu i u okolnu pljuvačku. Vezani cement ima strukturu kompleksnog kompozita koju čine matrica (metal-poliakrilni gel) i punioci (jezgra stakla obložena silicijumovim hidrogelom). Očvršćavanje cementa je relativno sporo. Od izuzetnog značaja je da se u prvih 24 časa sačuva vodeni balans u sistemu. Standardni protokol za ranije korišćene GJC-e je zahtevao odlaganje obrade i poliranja minimum 24 časa. Očvršćavanje nekih cemenata se ne dešava ni u prvih 24 časa i više, pa se preporučuje nanošenje zaštitinog laka kako bi se sačuvale njegove pozitivne karakteristike. Međutim, nove poboljšane forme ove grupe materijala za primenu na bočnim zubima ne zahtevaju više odlaganje. Pravila nanošenja ove grupe materijala ne mogu da se primene na svim GJC-ima zbog čega treba imati u vidu da je vodeni balans u sistemu od presudnog značaja za ispoljavanje bitnih karakteristika GJC-a [132]. GJC-i nisu dimenzionalno stabilni i pokazuju tendenciju ekspanzije u vlažnoj, kao i kontrakcije u suvoj okolini. Dimenzione promene, uključujući higroskopne promene, kod adhezivnih dentalnih materijala, klinički su od izuzetnog značaja, s obzirom da mogu da prouzrokuju gubitak veze sa zubnim strukturama [136]. Poboljšanje svojstava glas-jonomer cemenata može da se postigne dodavanjem reaktivnijih polikiseline, odnosno kopolimera akrilne i maleinske kiseline. Maleinska kiselina sadrži dva puta više karboksilnih grupa od poliakrilne kiseline tako da povećava reaktivnost [137].

Karakteristika GJC-a koja ih izdvaja od drugih restaurativnih materijala je antikariogeno dejstvo [134]. S obzirom da su GJC materijali na bazi vode, njihova prednost se ogleda u sposobnosti kontinuiranog oslobađanja fluora bez promene fizičkih svojstava. Jonska migracija može da se odigra samo u prisustvu vode. Ovi materijali su depoi fluora koji kasnije otpuštaju jone fluora u zubna tkiva, u neposrednoj blizini zuba. Na taj način se ostvaruje antikariogeni efekat kroz formiranje fluorapatita koji je znatno otporniji na dejstvo kiselina od hidroksiapatita. Jonska razmena je dokazana i u smeru pljuvačka – ispuna. Otpuštanje fluorida iz materijala je praćeno vraćanjem jona kalcijuma i fosfata iz pljuvačke i okoline u ispunu, što za posledicu ima povećanje otpornosti na habanje samog materijala. Takođe, istraživanja pokazuju i ugradnju jona kalcijuma, fosfata i stroncijuma iz GJC ispuna u dublje slojeve demineralizovanog dentina i okolnu gleđ [138]. Navedena svojstva su važna za očuvanje zubnih tkiva, čime se povećava uspeh rehabilitacije fiksnim zubnim nadoknadama.

Postoje četiri glavne grupe GJC-a: konvencionalni, smolom modifikovani, metalom ojačani i nanopunjeni GJC-i. Jedan od najstarijih GJC materijala, izuzetno viskozan je Fuji IX (GC Corp, Tokyo, Japan) sa karakteristikama brzovezujućeg materijala sa dobrim mehaničkim svojstvima. Njegove čestice punioca su smanjene pa spada u krute materijale koji se mogu primeniti “špic” metodom koja pojednostavljuje kliničku primenu. GJC-i su dostupni na tržištu u tri oblika: kao materijali za ručno mešanje- sistem prah/tečnost, kao materijali u kapsulama i kao oblik pasta-pasta.

Da bi se dobile adekvatne fizičko-mehaničke karakteristike GJC-a, neophodno je pridržavati se uputstva proizvođača. Kod konvencionalnih GJC-a, povećanje količine praha u odnosu na tečnost dovodi do povećanja njegove čvrstoće, što donosi određene poteškoće tokom ručnog mešanja. Na tržištu su se pojavile i forme GJC-a u obliku kapsula, koje zahtevaju upotrebu određene aparature, ali olakšavaju njihovu pripremu i daju sigurnost u tačno propisanom odnosu između praha i tečnosti [139].

S obzirom na hemijsku reakciju tokom procesa polimerizacije razlikuju se tri načina reakcije:

- autopolimerizacija: hemijska polimerizacija reakcijom kiselina - baza.
- dualna polimerizacija: svetlosna inicijacija polimerizacije praćena reakcijom kiselina- baza.
- trostruka polimerizacija: reakcija samovezujuće smole s preostalom nevezanom smolom. Ova reakcija je moguća zahvaljujući prisustvu redoks katalizatora, koji se aktivira u prisustvu vode i omogućava nastavak polimerizacije metakrilata bez prisustva svetla [140].

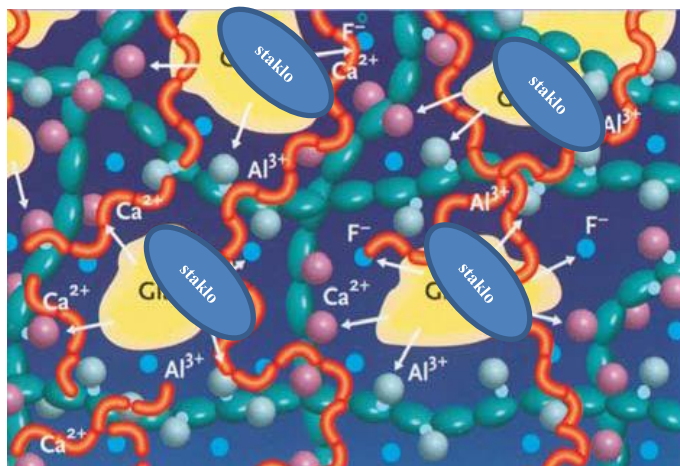
Sa ciljem da se unaprede fizičke i mehaničke karakteristike, razvili su se GJC-i kojima se dodaju metali ili smole. Prvi poboljšani GJC-i su bili “metalom ojačani glas-jonomer cementi” [141]. Pretpostavke da će se ovi materijali pokazati superiorniji u odnosu na druge materijale koji se koriste u bočnoj regiji gde je napon najizraženiji, nisu u potpunosti ispunile očekivanja.

### 2.2.3 Glas-jonomer cementi modifikovani smolom

Uvođenjem glas-jonomer cemenata modifikovanih smolom poboljšane su određene karakteristike GJC-a. Organskom smolom, koja je u sastavu GJC-a modifikovanih smolom trebalo je da se prevaziđe osetljivost na vlagu i slabije mehaničke karakteristike konvencionalnih GJC-a. Cilj je bio da se poboljšaju karakteristike materijala, ali i da se zadrže kliničke prednosti tradicionalnih GJC-a kao što su dobra veza sa zubnim tkivom, oslobađanje fluorida i zaštita od karijesa. Ova grupa materijala ima svojstvo bioaktivnosti odnosno mehanizam adhezije koji je baziran na difuziji i apsorpciji jona [142].

U slučaju GJC-a modifikovanih smolom, radikalnom polimerizacijom se formira polimerna matrica, dok je kiselo-bazna reakcija odgovorna za dalje očvršćavanje. U suštini, dodaje se monomer 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), Bis-GMA ili TEGDMA za čije vezivanje je

neophodno dodavanje inicijatora, pa je primarna kiselo-bazna reakcija praćena sekundarnom reakcijom polimerizacije. GJC modifikovani smolom sadrže jon-oslobađajuće reaktivno staklo, polimernu kiselinu rastvorljivu u vodi, organske monomere i inicijatore. Glavna reakcija očvršćavanja kod glas-jonomer cemenata modifikovanih smolom je kiselo-bazna reakcija tako da bez obzira da li se ova grupa materijala izlaže svetlosnoj polimerizaciji ili ne, GJC –i modifikovani smolom svakako očvršćavaju. Svetlosna polimerizacija može da ubrza proces vezivanja i zaštiti dentalni cement od upijanja vode u toku očvršćavanja (Slika 2.9) [143].



*Slika 2.9. Reakcija očvršćavanja GJC-a modifikovanih smolom. Ova reakcija je zasnovana na kiselo-baznoj reakciji (kao kod glas-jonomer cemenata), ali će prisutna smola (uglavnom na bazi HEMA) očvršćavati posle svetlosne inicijacije i zaštititi samoočvršćavajući sistem od upijanja vode. Monomer HEMA je predstavljen narandžastim lancima [144]*

Prvi GJC modifikovan smolom koji se pojavio na tržištu bio je Vitrebond (3M Dental, St Paul, MN, USA), ali su se ubrzo pojavili i drugi slični proizvodi. Ovu grupu materijala su dobro prihvatili stomatolozi, tako da je razvijeno mnogo različitih materijala koji ne mogu da se klasifikuju kao konvencionalni GJC-i jer nemaju kiselo-baznu reakciju koja ih definiše kao takve.

Od GJC-a modifikovanih smolom očekuju se određene prednosti kao što su duže vreme rada, mogućnost ranijeg poliranja, bolje estetske karakteristike koje su bliže kompozitnim cementima, bolja mehanička svojstva kao što su veća čvrstoća i tvrdoća materijala. Međutim, nije dokazana njihova superiornost u pogledu jačine veze sa zubnim tkivom, otpornosti na prodor vode, oslobađanje fluorida, rastvorljivost i biokompatibilnosti [145].

GJC-i modifikovani smolom su se pokazali dobrim u kliničkim istraživanjima koja su se bavila retencijom, pojavom sekundarnog karijesa i odsustvom post-restaurativne osetljivosti, što ne može u potpunosti da se tvrdi za karakteristike njihove ivične veze, površinske karakteristike i stabilnost boje [146].

U pogledu oslobađanja fluorida, pojedini autori smatraju da GJC-i modifikovani smolom imaju značajno veće inicijalno oslobađanje fluorida u odnosu na konvencionalne GJC-e. Nivo oslobađanja fluorida značajno opada posle nedelju dana, a stabilizuje se nakon nekoliko meseci, a taj niski nivo oslobađanja fluora može da se održava godinama. Međutim, autori, Upadhyay i saradnici su u svom istraživanju zaključili da je nivo inicijalnog otpuštanja fluorida značajno bio veći kod konvencionalnih GJC-a u odnosu na nano-punjene i GJC-e modifikovane smolom [147].

Još uvek nije poznato da li će smanjene količine fluorida, koje se oslobode posle nekoliko godina izlaganja oralnom okruženju, biti dovoljne da obezbede zaštitu od karijesa. Pokazano je da glas-

jonomer cementi imaju sposobnost da reapsorbuju fluorid iz oralnog okruženja i oslobode ga u nekoj kasnijoj fazi. Ovo može biti razlog da restauracija deluje kao depo fluorida koji se redovno obnavlja kada je izložen prisustvu fluorida. Važno je napomenuti da se kod restauracija od glas-jonomer cemenata i glas-jonomer cemenata modifikovanih smolom, koje su postavljene u blizini marginalne gingive, dentalni plak ne razvija na površini ispuna zbog prisustva fluorida [148].

Jedna od dobrih karakteristika glas-jonomer cemenata modifikovanih smolom je njihova dobra otpornost na isušivanje. Veza za gleđ i dentin je podjednako dobra, a u nekim istraživanjima je pokazano da je bolja od veze sa konvencionalnim glas-jonomerima. Razlog je upravo organska smola koja daje dodatnu jačinu očvršnulom cementu pri istezanju [149, 150]. Glas-jonomer cementi modifikovani smolom sadrže manje od 5% dodatne organske smole i pokazuju veoma male vrednosti početne polimerizacione kontrakcije u vreme samog početka reakcije svetlosne polimerizacije. Dalja kontrakcija organske smole, usled produžene kiselo-bazne reakcije, se razvija prilično sporo i kontroliše se adhezijom do izvesnog stepena [150, 151]. Svetlosna polimerizacija ove grupe materijala ima prednost za stomatologe, posebno u kliničkom radu, jer novonastali polimer ima ulogu da odmah štiti kiselo-baznu reakciju od problema s ravnotežom vode i da stabilizuje očvršćavajući cement. Svi GJC-i modifikovani smolom postižu veću translucenciju nakon sedam dana u odnosu na tek postavljene GJC-eve modifikovane smolom, što se uočava estetskim poboljšanjem [152, 153]. Glas-jonomer cementi modifikovani smolom poseduju veću otpornost na mehanički pritisak u odnosu na samovezujuće glas-jonomer cemente. Otpornost na lom se kod ovih materijala upoređuje sa otpornošću kompozita koji sadrže mikropunioce. Međutim, glas-jonomer cementi modifikovani smolom međusobno mogu da se razlikuju po pitanju mehaničkih karakteristika, jer te karakteristike zavise od koncentracije i sastava polimerne matrice, kao i od mehanizma očvršćavanja. GJC modifikovani smolom imaju lošije mehaničke karakteristike u odnosu na kompozite, a bolje u odnosu na glas-jonomer cemente [154]. GJC-i modifikovani smolom štite dentin u vidu lajnera, ispod kompozitnih i drugih restauracija, što je svakako dodatna prednost u odnosu na konvencionalne GJC.e (Slika 2.10),



*Slika 2.10. GJC modifikovan smolom postavljen kao lajner debljine oko 0,5 mm kao zaštita pulpi od temperaturnih promena [124]*

Dimenzione promene su od izuzetnog značaja za dugotrajnost restauracija. Dimenzione promene materijala i polimerizacioni napon zavise od vrednosti polimerizacione kontrakcije tokom očvršćavanja i takođe od elastičnosti materijala [155, 156]. U slučaju GJC-a modifikovanih smolom, preporučena je postepena polimerizacija materijala za smanjenje polimerizacionog napona i mikrocurenja kao posledice [157]. U mnogim istraživanjima mogu se naći različite vrednosti polimerizacione kontrakcije za isti materijal, i to u opsegu od od 0,2 do 2,0 % [158].

Grajoever i saradnici su u svom radu [159] odredili su polimerizacionu kontrakciju GJC-a metodom linearno varijabilnih diferencijalnih transformera. Ispitivali su uticaj različitih uslova ispitivanja na dimenzione promene GJC-a. Autori su izmerili dimenzione promene materijala osam minuta nakon

mešanja, zatim posle potapanja uzoraka u vodi u periodu od tri sata, na suvom ili vlažnom vazduhu. Brojna ranija istraživanja su se bavila merenjem ukupne dimenzione promene tokom očvršćavanja materijala [150-165].

Ono što je ranije napomenuto je da odnos tečnosti i praška utiče na mehanička svojstva GJC-a tako da cementi koji sadrže veći sadržaj praška imaju bolja mehanička svojstva sa većim vrednostima čvrstoće, većom otpornošću na vlagu i bržim očvršćavanjem. Ova korelacija odnosa je objašnjena česticama praška koje ostaju neizreagovane zbog manjeg sadržaja kiseline. Smatra se da neizreagovane čestice ugrađene u matricu sprečavaju pucanje unutar dentalnog cementa. U radu [166] je pokazano da se upotrebom manjeg sadržaja praška u preporučenom sadržaju tečnosti dobio visoko-porozan cement sa produženim vremenom očvršćavanja. Međutim, odnos praška i tečnosti za kliničku primenu može da varira kod različitih proizvođača zbog nekoliko faktora. Varijacije svojstava ručno zamešanih cemenata proizlaze iz loše vizualne procene prilikom uzimanja praška zbog nekorišćenja uputstava prilikom odmeravanja količine cementa.

Treba naglasiti da je važan uticaj koncentracije i molekulske mase polikarboksilne kiseline. Guggenberger i saradnici [137] su pokazali na eksperimentalnom dentalnom cementu da maksimalna savojna čvrstoća iznosi oko 30 Mpa i da ne zavisi od molekulske mase, ukoliko je odabrana odgovarajuća koncentracija kiseline. Rezultati su pokazali da visoke vrednosti gustine karboksilnih grupa mogu da se postignu ako su visoke koncentracije kratkih polikiselinskih lanaca ili niske koncentracije dugih lanaca u smeši. U radu je optimiziran odnos molekulske mase i koncentracija kako bi se postigla minimalna vrednost viskoznosti tečnosti, što je izuzetno važno za adekvatan odnos praška i tečnosti.

Mikrotvrdoća je veoma važno mehaničko svojstvo koje se uglavnom ispituje prilikom testiranja materijala. Najčešće se za ispitivanje mikrotvrdoće GJC-a i GIC-a sa modifikovanih smolom koristi metoda po Vikers-u, a posebno za ispitivanje manjih uzoraka simetričnog oblika [167, 168]. Mikrotvrdoća po Vikersu merena je u istraživanju Ellakuria i saradnika [169], koji su ispitivali uticaj smole kod GJC-a na povećanje površinske mikrotvrdoće u periodu od godinu dana za uzorke koji su bili potopljeni u vodu. Rezultati su pokazali da je došlo do promene u mehaničkim svojstvima GJC-a tokom ispitivanog perioda. U radu [170] Bala i saradnici su proučavali uticaj površinske hrapavosti na mikrotvrdoću GJC-a. Međutim, nisu pronašli vezu površinske hrapavosti i mikrotvrdoće. Autori su došli do zaključka da na površinsku hrapavost i mikrotvrdoću utiče hemijski sastav materijala i da konvencionalni GIC-i iako imaju veću površinsku hrapavost, imaju i veću mikrotvrdoću. Mikrotvrdoća GJC-a takođe zavisi i od reakcije očvršćavanja materijala. Smatra se da je za dodatni porast čvrstoće ove grupe materijala tokom faza formiranja GJC-a odgovorna silikatna faza oko neizreagovanih čestica stakla [169, 171].

Kod GJC-a modifikovanih smolom, potrebno je ostvariti što veći stepen konverzije zbog sadržaja organske smole, odnosno najčešće monomera na bazi HEMA, da bi se dobila dobra mehanička svojstva i duži vek trajanja materijala. Pored tipa materijala koji se koristi, od izuzetnog značaja za uspešnost reakcije polimerizacije je tip polimerizacionog uređaja, intezitet svetlosti, rastojanje uzorka i svetlosnog izvora i vreme izlaganja svetlosnom izvoru [158]. U današnje vreme, u upotrebi su različiti polimerizacioni uređaji za svetlosnu polimerizaciju materijala sa organskom smolom u svom sastavu. Najčešće korišćeni polimerizacioni uređaji su halogena i LED lampa. Brojna istraživanja su ispitivala i uspoređivala tipove polimerizacionih uređaja, posebno halogenih i LED lampi sličnih ( $600 \text{ mW/cm}^2$ ) [172] ili različitih intenziteta svetlosti (halogena  $350 \text{ mW/cm}^2$ , LED  $1400 \text{ mW/cm}^2$ , LED  $1100 \text{ mW/cm}^2$ ) [173]. Takođe je ispitivana korelacija različitih intenziteta svetlosti (halogena  $700 \text{ mW/cm}^2$ , LED  $500 \text{ mW/cm}^2$ ) i vremena izloženosti svetlosnom izvoru (20 s i 40 s) na mikrotvrdoću GJC-a modifikovanih smolom [174]. Pokazano je da je vrednost mikrotvrdoće zavisila od inteziteta svetlosti koja se koristila za njihovo očvršćavanje [172, 173, 175]. U odnosu na vreme očvršćavanja, korišćenjem halogene i LED lampe dobijene su slične vrednosti mikrotvrdoće nakon izloženosti svetlosnom izvoru 40 s, dok se znatna razlika u

vrednostima mikrotvrdoće dobila posle primene halogenih lampi sa vremenom izlaganja od 40 s u odnosu na LED lampu sa vremenom izlaganja svetlosnom izvoru od 20 s [174]. Parisay i saradnici [175] upoređivali su uticaj halogene i LED lampe različitih intenziteta svetlosti (halogen 600 mW/cm<sup>2</sup>, LED 700 mW/cm<sup>2</sup>) i različitih vremena izloženosti svetlosnom izvoru (20 s, 30 s, 40 s) na površinsku i donju mikrotvrdoću. Dobijeni rezultati su pokazali da je površinska mikrotvrdoća bila veća u svim ispitivanim grupama. Autori su zaključili da je produžavanje vremena izlaganja svetlosnom izvoru, dovelo do povećanja mikrotvrdoće na obe ispitivane strane uzorka. U ispitivanim grupama polimerizovanih halogenom lampom nije bilo znatnih razlika između vremena izlaganja svetlosnom izvoru (20, 30 i 40 s) za razliku od grupe, gde se LED lampa koristila za svetlosnu polimerizaciju. U slučaju svetlosne polimerizacije LED lampom, uzorci koji su bili tokom polimerizacije izlagani 40 s svetlosnom izvoru, imali su značajno bolje rezultate od uzoraka sa vremenom izlaganja 20 s i 30 s [176].

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1 MATERIJALI

Ispitano je šest različitih komercijalnih dentalnih materijala, koji su trenutno dostupni na stomatološkom tržištu. Ispitivani materijali su podeljeni u tri glavne grupe: dvojno-polimerizujući kompozitni cementi na bazi smole, glas-jonomer cement i glas-jonomer cement modifikovan smolom (Tabela 3.1).

U ispitivanju su korišćena četiri kompozitna materijala: Maxcem Elite (Kerr, USA), Relyx U200 (3M, ESPE, Germany), Multilink Automix (Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) i SeT PP (SDI, Australia). Sva četiri ispitivana kompozitna cementa spadaju u dvojno-polimerizujuće materijale, odnosno mogu da budu i samo-polimerizujući (hemijski aktivirana polimerizacija) i svetlosno-polimerizujući (svetlosno aktivirana polimerizacija), a takođe su samovezujući (samoadezivni). MaxCem Elite i SeT PP spadaju i u samonagrizujuće kompozitne cimente. Ispitvanih kompozitni cementi su se pre eksperimenata nalazili u špic ambalažama, kao dvokomponentni sistem pasta-pasta. Prilikom upotrebe ovih materijala, dve paste se istovremeno mešaju kroz nastavak za špic, čime započinje polimerizacija inicirana hemijskim inicijatorom. Za svetlosnu polimerizaciju kompozitnih materijala korišćena je LED lampa (500-900 mW/cm<sup>2</sup>, LEDition, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) u opsegu talasnih dužina 430-490 nm, koja je prikazana na slici 3.1. Preporučeno vreme svetlosne polimerizacije LED lampom, prema uputstvu proizvođača ispitvanih kompozitnih materijala je 20 s.



*Slika 3.1. LED lampa korišćena u ispitivanjima (500-900 mW/cm<sup>2</sup>, LEDition, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein)*

Ispitivani glas-jonomer cement je Riva Luting (SDI, Australia), a ispitivani glas-jonomer cement modifikovan smolom je Riva Luting Plus (SDI, Australia) koji spada u grupu dvojno-polimerizujućih materijala. Ovi materijali su se pre eksperimenata nalazili u odvojene 2 boce, kao sistem prah/tečnost. Prema uputstvu proizvođača, oba materijala su pripremljena neposredno pre početka eksperimenata, tako što se na staklenu pločicu nanela jedna kašičica praha i dve kapi tečnosti za Riva Luting, a jedna mala kašičica i jedna kap tečnosti za Riva Luting Plus. Preporučeno vreme mešanja za oba ispitivana je 20 s. Materijali su izmešani u skladu sa uputstvom proizvođača. Po preporukama i uputstvu proizvođača, potrebno vreme vezivanja kod materijala Riva Luting iznosi 140 s, a kod Riva Luting Plus 270 s.

Tabela 3.1. Karakteristike ispitivanih materijala

Materijal	Tip dentalnog cementa	Sastav dentalnog cementa (prema njihovim proizvođačima)	Proizvod až	Napomena
Maxcem Elite	samonagrizajući, samovezujući dvojnopolimerizujući kompozitni cement	GPPDM, komonomeri (mono-, di- i trofunkcionalni metakrilni monomeri), samo-polimerizujući redoks aktivator, stabilizator, punioci: fluoroaluminosilikatno staklo, barijumsko staklo, iterbijum fluorid, pirogeni silicijum	Kerr, USA	dvokomponentni sistem pasta-pasta preporučeno vreme polimerizacije LED lampom: 20 s
Relyx U200	samovezujući dvojnopolimerizujući kompozitni cement	osnovna pasta: metakrilni monomeri koji sadrže grupe fosforne kiseline, metakrilni monomeri, TEGDMA, silanski punioci, propenska kiselina, natrijum persulfat, terc-butil peroksis-3,5,5-trimetilheksanoat, komponente inicijatora, stabilizatori, reološki aditivi katalizator pasta: metakrilni monomeri, alkalni punioci, silanski punioci, natrijum p-toluensulfonat, 1-benzil-5-fenilbarbiturna kiselina, kalcijumove soli, 1,12-dodekandiol dimetakrilat, kalcijum hidroksid i titan dioksid, komponente inicijatora, stabilizatori, pigmenti, reološki aditivi	3M, ESPE, USA	dvokomponentni sistem pasta-pasta preporučeno vreme polimerizacije LED lampom: 20 s
MultiLink Automix	samovezujući dvojnopolimerizujući kompozitni cement za trajno vezivanje	monomerna matrica: Bis-GMA, HEMA i 2-(dimetilamino)etil metakrilat, neorganski punioci veličine 0,25-3,0 µm: barijumsko staklo, iterbijum trifluorid i sferoidni mešani oksid	Ivoclar Vivadent Liechens tein	dvokomponentni sistem pasta-pasta preporučeno vreme polimerizacije LED lampom: 20 s
Set PP	samonagrizajući, samovezujući dvojnopolimerizujući kompozitni cement	UDMA, estri metakrilata koji sadrže fosforne grupe, CQ, neorganski punioci, pirogeni silicijum, fluoroaluminosilikatno staklo	SDI, Australia	dvokomponentni sistem pasta-pasta preporučeno vreme polimerizacije LED lampom: 20 s
Riva Luting Plus	konvencionalni samo-polimerizujući glas-jonomer cement za trajno vezivanje	prah: fluoroaluminosilikatno staklo i poliakrilna kiselina tečnost: poliakrilna kiselina, paratartarinska kiselina dentalni cement baziran na vodi	SDI, Australia	sistem prah/tečnost preporučeno je mešanje praha i tečnosti 20 s, a vreme očvršćavanja 120 s
Riva Luting Plus	dvojnopolimerizujući glas-jonomer cement modifikovan smolom za trajno vezivanje	HEMA, umreživač dimetakrilat, kiselni monomer, homopolimer akrilne kiseline, tartarna kiselina, punioci: staklo u prahu dentalni cement baziran na vodi	SDI, Australia	sistem prah/tečnost preporučeno je mešanje praha i tečnosti 10 s, a zatim polimerizacija LED lampom 20 s

*Skrtačnice: GPPDM – glicerol fosfat dimetakrilat, HEMA – 2-hidroksietil metakrilat, Bis-GMA – bisfenol-A-glicidil dimetakrilat, UDMA – uretan dimetakrilat, TEGDMA – trietilen glikol dimetakrilat, CQ - kamforhinon.*

*Za sastav materijala su korišćeni podaci koje je dao proizvođač u MSDS-u (eng. Materials Safety Data Sheet) i literatura iz radova: za MaxCem Elite - St-Eun Lee i saradnici, Comparative Shear-Bond Strength of Six Dental Self-Adhesive Resin Cements to Zirconia, Materials 2015 [177]; za Relyx U200 i Set PP - Efect of Darton Martins Lima i saradnici, Sonic Application of Self-Adhesive Resin Cements on Push-Out Bond Strength of Glass Fiber Posts to Root Dentin, Materials (Basel) 2019 [178];*



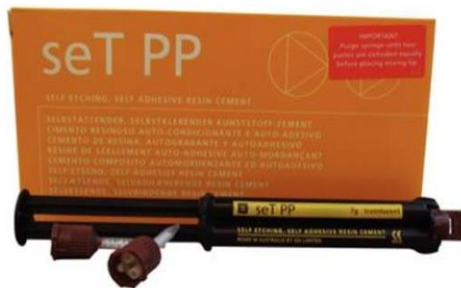
Na slici 3.2 prikazani su forme odnosno pakovanja ispitivanih materijala.



a)



b)



c)



d)



e)



f)

Slika 3.2. Ispitivani dentalni cementi : a) Relyx U200 (3M, ESPE, USA), b) Maxcem Elite (Kerr, USA), c) SeT PP (SDI, Australia), d) Multilink Automix (Ivoclar Vivadent, Liechtenstein), e) Riva Luting Plus (SDI, Australia), f) Riva Luting (SDI, Australia)

## 3.2 METODE

U okviru ove disertacije korišćene su sledeće metode:

- Metoda trodimenzionalne korelacije digitalnih slika za određivanje dimenzionalnih promena ispitivanih materijala;
- Mikrotvrdoća po Vikersu za određivanje važne mehaničke karakteristike ispitivanih materijala;
- Spektroskopija infracrvene svetlosti sa Furijeovom transformacijom u modu totalne refleksije za dobijanje spektara infracrvene svetlosti i za određivanje stepena konverzije ispitivanih materijala;
- Skenirajuća elektronska mikroskopija za analizu morfologije mikrostrukture ispitivanih uzoraka;
- Termoparovi za merenje porasta temperature tokom svetlosne polimerizacije ispitivanih materijala.

Sva merenja su rađena na sobnoj temperaturi.

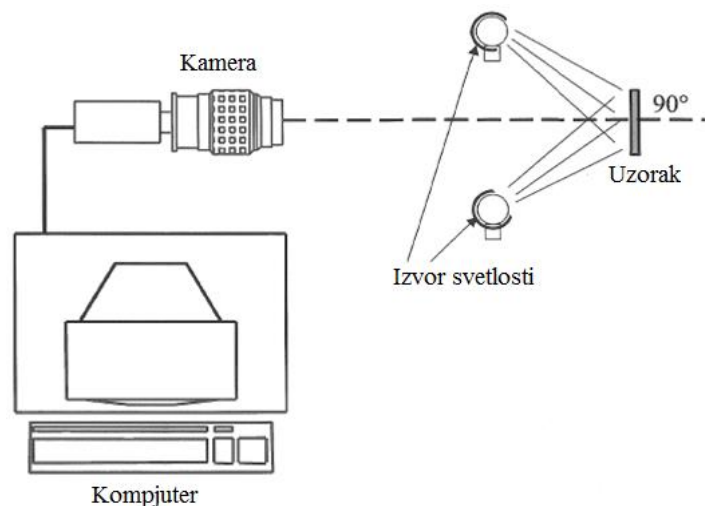
### 3.2.1 Metoda trodimenzionalne korelacije digitalnih slika (3D Digital Image Correlation)

Dimenziona stabilnost materijala ima ključni značaj za kliničke performanse. Jedni od najbitnijih uzroka dimenzionih promena u restaurativnim materijalima su: polimerizacija tokom koje dolazi do kontrakcije materijala i termički nadražaji unutar usne duplje koji izazivaju i kontrakciju i ekspanziju materijala. Oba navedena uzroka dimenzionih promena se posebno vezuju za kompozitne materijale na bazi smola. Dimenzione promene kompozita nastaju kao posledica polimerizacije, odnosno pomeranja i prostorne reorganizacije molekula monomera koji dovode do "bližeg" pakovanja molekula i zapreminskog smanjivanja. Kontrakcija materijala je najveća u početnim fazama očvršćavanja i samo umreženi polimerni lanci zauzimaju stabilne pozicije, dok zbog nezavršenog umrežavanja, molekuli mogu da zauzmu i nove pozicije. U kasnijoj fazi, materijal dobija na jačini smanjivanjem kontrakcije, ali je i dalje sklon promenama i popuštanju [179]. Kada se poredi dimenziona stabilnost konvencionalnih i GJC-a modifikovanih smolom, od konvencionalnih GJC-a se mogu očekivati manje vrednosti polimerizacione kontrakcije za razliku od GJC-a modifikovanih smolom kod kojih usled prisustva smole to nije slučaj. Međutim, za razliku od GJC-a modifikovanih smolom, osetljivost konvencionalnih GJC-a na vodu u ranoj fazi vezivanja ima uticaj na dimenzionu stabilnost [132].

Jedna od savremenih metoda ispitivanja pomeranja i deformacija materijala je metoda digitalne korelacije slika (*eng. Digital Image Correlation - DIC*). DIC je bezkontaktna, optička metoda koja se pokazala kao izuzetno pouzdana za kvalitativno i kvantitativno merenje deformacija materijala [108-114, 125].

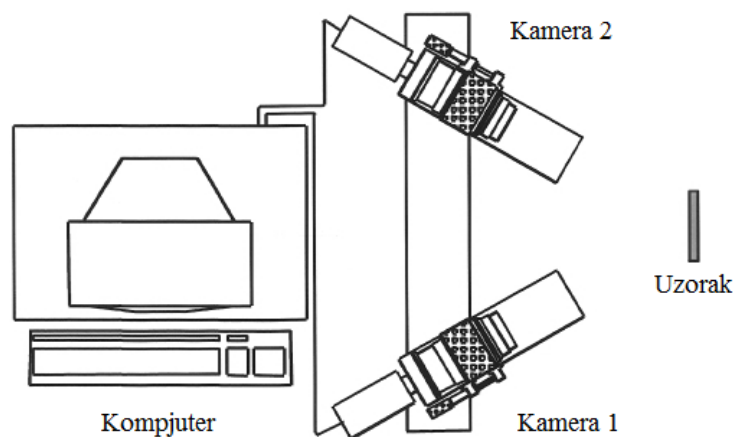
#### 3.2.1.1 Osnove 2D-DIC i 3D-DIC metoda

Osnova za 2D korelaciju slika u toku merenja površinskih pomeranja je uparivanje iste tačke na slici objekta pre i posle izlaganja opterećenju, odnosno u nedeformisanom i deformisanom stanju [180]. Dva glavna uslova moraju biti ispunjena za uspešnu primenu 2D-DIC. Prvo, da bi uparivanje tačaka na slikama pre i posle opterećenja bilo uspešno, površina objekta mora imati nanetu stohastičku šaru. Drugo, uzorak mora biti paralelno postavljen sa površinom senzora kamere (Slika 3.3).



Slika 3.3. Šema sistema za 2D korelaciju digitalnih slika (2D-DIC) [180]

2D-DIC sistemi koriste jednu kameru i mogu se koristiti samo za ravne uzorke koji malo ili nimalo menjaju svoj položaj u toku ispitivanja. Ovo ograničenje se može eliminisati primenom još jedne kamere koja snima površinu iz drugog ugla. Trodimenzionalna korelacija digitalnih slika (3D-DIC) je zasnovana na modelu binokularnog gledanja. Model binokularnog gledanja simulira rad ljudskih očiju, odnosno omogućava percepciju dubine. Poređenjem položaja odgovarajućih malih površina na slikama objekta snimljenim sa dve kamere, dobijaju se informacije o obliku samog objekta. Poređenjem promena na parovima slika (sa leve i desne kamere) pre i posle izlaganja opterećenju, moguće je merenje celog polja pomeranja u sve tri dimenzije. Za merenje pomeranja, deformacija i oblika objekta neophodni su precizni podaci o položaju i radnim karakteristikama korišćenih kamera, što se ostvaruje kroz proces kalibracije. Šema sistema za 3D-DIC je prikazana na Slici 3.4.



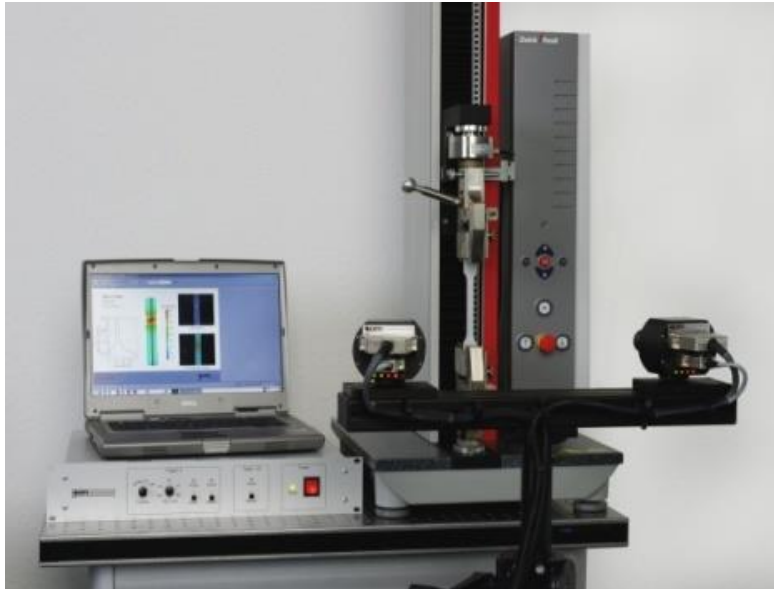
Slika 3.4. Šema sistema za 3D korelaciju digitalnih slika (3D-DIC) [158]

### 3.2.1.2 Sistem za optičko merenje - Aramis

Sistem za optičko merenje Aramis (GOM, Nemačka) se zasniva na primeni 3D-DIC metode. Sistem Aramis pamti strukturu površine merenog objekta u obliku digitalnih fotografija. Prvi par fotografija objekta predstavlja nedeformisano stanje. U toku opterećivanja objekta se snimaju dodatni parovi fotografija. Nakon završetka snimanja, program upoređuje fotografije pre i posle opterećivanja i računa

pomeranja i deformacije karakterističnih delova objekta. Pre početka snimanja, neophodno je pripremiti površinu objekta, odnosno na površinu je potrebno naneti stohastičnu šaru.

Sistem Aramis 2M (GOM, Nemačka) se sastoji od seta stereo kamera i sočiva koji se nalaze na odgovarajućem postolju, uređaja za kontrolu napajanja i snimanja slika i računara (Slika 3.5) [181].



Slika 3.5. Aramis sistem [181]

### 3.2.1.3 Procedura merenja

Procedura merenja obuhvata više koraka:

- određivanje merne zapremine,
- priprema uzorka,
- hardversko podešavanje sistema,
- kalibracija sistema,
- snimanje slika tokom merenja,
- obrada i dokumentovanje rezultata.

Merna zapremina se definiše na osnovu veličine merenog tela, odnosno od veličine oblasti koja se analizira. Merna zapremina se bira tako da mereno telo ili oblast koja se analizira ispunjava što više mernu zapreminu, kao i da mereno telo ostaje unutar merne zapremine u svim koracima opterećivanja.

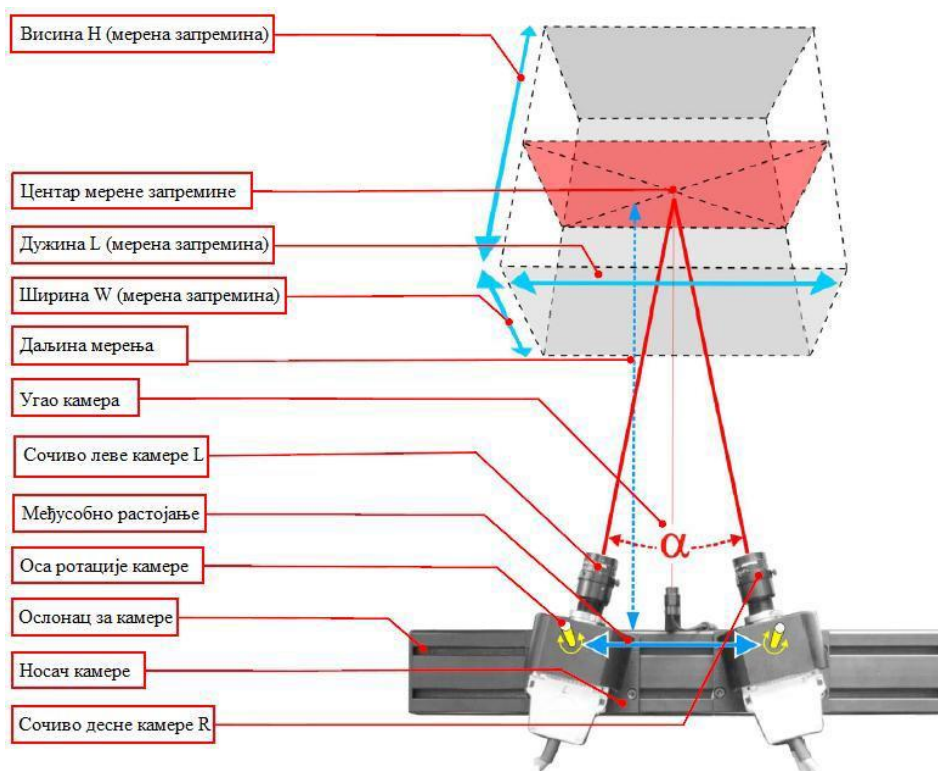
Površina koja se meri je izuzetno bitna pri izvođenju merenja, i mora da zadovolji sledeće uslove:

- Površina tela koja se meri mora da ima stohastičku šaru kako bi se jasno izdefinisali pikseli na parovima fotografija.
- Naneta šara površine mora da prati deformaciju uzorka i ne sme se slomiti ili izbrisati pre kraja eksperimenta.
- Optimalna površina je glatka, jer izrazito hrapave površine mogu napraviti problem pri softverskoj obradi rezultata.
- Šara na uzorku mora da ima dobar kontrast, jer u suprotnom dodeljivanje piksela neće biti uspešno.

- Šara na površini mora biti mat, odnosno bez sjaja. Reflektovana svetlost izaziva loš kontrast i razliku u osvetljenju između leve i desne kamere koja nije poželjna i daje loše rezultate pri softverskoj obradi rezultata.

Pre nanošenja stohastične šare, potrebno je očistiti površinu (bez tragova ulja i masti). U prvom koraku se nanosi sloj bele mat boje. Nakon toga se nanosi crna stohastička šara. Manje merne zapremine zahtevaju finiju šaru od velikih. Provera kvaliteta stohastičke šare se vrši upoređivanjem sa referentnom šarom koju je definisao proizvođač opreme [181].

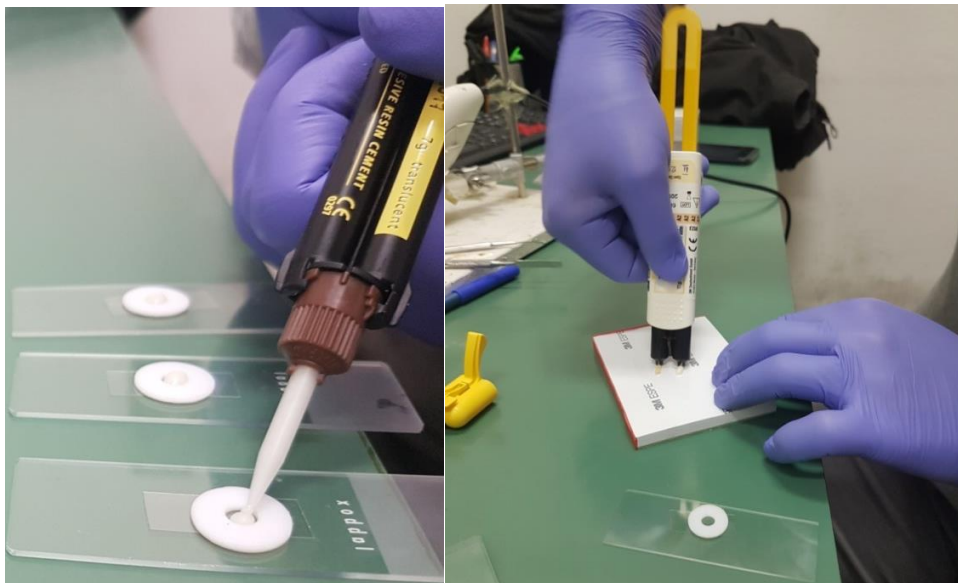
Rastojanje između senzorske jedinice (kamera i sočiva) i uzorka zavisi od izbora merne zapremine (Slika 3.6). Pre upotrebe sistema, neophodno je podešavanje senzorske jedinice, odnosno potrebno je izvršiti hardversku kalibraciju sistema koja obuhvata podešavanje ugla između sočiva (odnosno kamera), fokus i blendu. Nakon toga se ceo sistem softverski kalibriše uz pomoć kalibracionih ploča ili krstova. Kada se kalibracijom uspešno podesi zapremina merenja, može se početi sa eksperimentalnim merenjima.



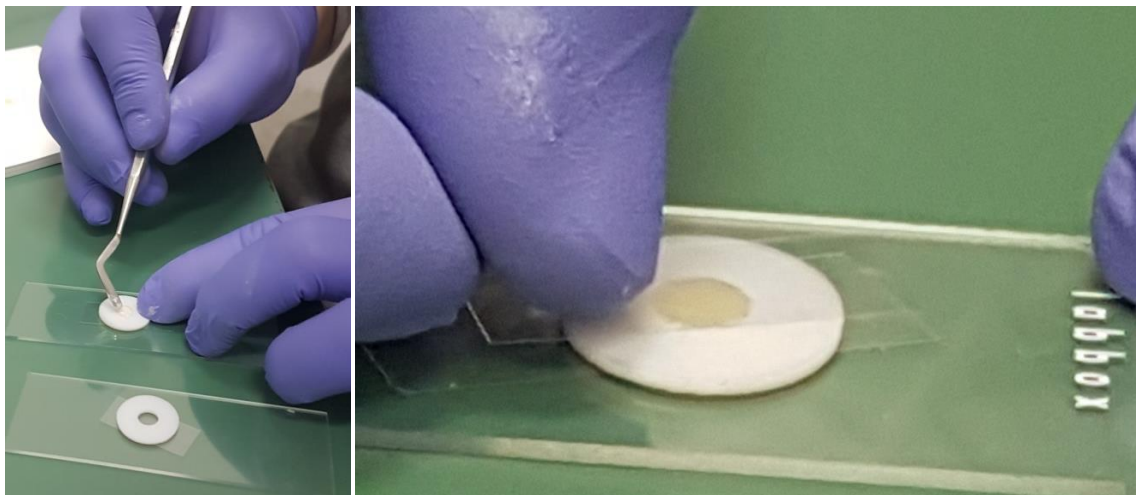
Slika 3.6. Senzorska jedinica i zapremina merenja [159]

Za 3D-DIC ispitivanja, svi uzorci su nanošeni u teflonske kalupe cilindričnog oblika prečnika 5 mm i 1 mm debljine. Dimenzije svakog korišćenog kalupa su proverene digitalnim kljunastim merilom tačnosti 0,01 mm. Za svaki od šest ispitivanih materijala pripremljeno je po 5 uzoraka (Slika 3.7). Kalup je bio postavljen preko Myler (poliesterske) tračice na staklenoj pločici (Slika 3.8 a), a zatim se svaki kalup punio odgovarajućim materijalom. Svi ispitivani materijali su nanoseni metalnom šesticom u jednom sloju tako da se izbegnu vazdušni mehurići (Slika 3.8 a). Takođe, svi ispitivani materijali su pripremljeni u skladu sa uputstvima proizvođača. Posle nanošenja materijala u kalupe, poliesterska tračica je postavljena i na površine uzoraka kako bi se ravnomerno rasporedio materijal u kalupu.

Nakon par sekundi, poliesterska tračica se uklonila sa površine. Kalup je bio fiksiran na udaljenosti od 28 cm od kamera za merenje dimenzionalnih promena koja su bile podešene tokom kalibracije uređaja. U toku kalibracije dobijena vrednost devijacije iznosila je 0,036 piksela (granične vrednosti su od 0,01 do 0,04 piksela). Merna zapremina je iznosila 25 mm x 20 mm x 10 mm. Za ovaj eksperiment su korišćene dve digitalne kamere rezolucije od 1600 x 1200 piksela sa sočivima od 50 mm (Slika 3.9). Na gornju stranu kalupa ispunjenog materijalom, odnosno na gornju površinu ispitivanog materijala, koja je bila okrenuta ka kamerama, prvo je nanesen sloj mat bele boje. Zatim je nanesen sloj crne boje. Ovim postupkom je dobijena pogodna površina za merenje (šara). Da bi se dobila adekvatna šara, potrebno je lagano pritisnuti mlaznicu spreja crne boje tako da kroz mlaznicu izlaze sitne kapi umesto jakog mlaza boje. Tako se postiže stohastična šara visokog kontrasta. Bitno je napomenuti da su uzorci prekriveni tamnom kutijom tokom sušenja nanete boje da bi se eliminisao uticaj ambijentalne svetlosti.



Slika 3.7. Priprema uzoraka



a)

b)

Slika 3.8. a) Teflonski kalup pre i tokom nanošenja dentalnog cement, b) Teflonski kalup posle nanošenja dentalnog cementa prekriven poliesterskom tračicom



Slika 3.9. a) Oprema za merenje 3D-DIC metodom (programski paket Aramis, senzorska jedinica, postolje, kompjuter, svetla i trigger kutija), b) Ispitivanje kompozitnog cementa 3D-DIC metodom tokom svetlosne polimerizacije LED lampom

Svaki ispitivani kompozitni cement je sniman neposredno pre svetlosne polimerizacije (Stage 0), zatim je izvršena svetlosna polimerizacija LED lampom u trajanju od 20 s. Tokom svetlosne polimerizacije rastojanje ispitivanog materijala u teflonskom kalupu u odnosu na LED lampu iznosilo je 1 mm. LED lampa je bila fiksirana u držaču sa donje strane kalupa sa ispitivanim kompozitnim materijalom pa je udaljenost bila podjednaka u odnosu na svaki ispitani uzorak. Posle toga, narednih 10 minuta praćene

su dimenzionalne promene i pomeranja ispitivanih materijala, tako da je automatski na 10 s snimljeno ukupno 61 fotografija (Stage 60).

Svaki ispitivani glas-jonomer cement i glas-jonomer cement modifikovan smolom je sniman odmah nakon pripreme uzorka (Stage 0) i posle toga su narednih 10 minuta praćene dimenzionalne promene GJC-a i GJC-a modifikovanih smolom, tako da je automatski na 10 s snimljeno ukupno 60 fotografija (Stage 59).

Kompozitni cementi imaju jednu sliku više nego GJC i GJC modifikovan smolom, s obzirom da je kod kompozitnih cemenata korišćena svetlosna polimerizacija LED lampom 20 s, a kod GJC i GJC modifikovanih smolom samo hemijska polimerizacija.

Slike pre i posle polimerizacije analizirane su u softveru Aramis v6.2 pomoću koga su izmerena pomeranja i izračunate Mizesove deformacije, ( $\epsilon$ ). Mizesova deformacija predstavlja kriterijum za analizu 3D deformacije ispitivanih uzoraka u sva tri pravca, x, y i z [157] i određena je prema jednačini (1):

$$\epsilon = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{3(\epsilon_{xx}^2 - \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2)}{2}} + \sqrt{\frac{3(Y_{xy}^2 + Y_{yz}^2 + Y_{yz}^2)}{2}} \quad (1)$$

### 3.2.2. Mikrotvrdoća po Vickersu

Tvrdoća se karakteriše otpornošću materijala na deformaciju izazvanu tvrdim utiskivačem. Kako su sile i težine opterećenja koje se primenjuju na dentalnim materijalima na nivou grama (5-1000 gr), često se koristi termin "mikrotvrdoća". Mikrotvrdoća predstavlja važnu fizičku karakteristiku dentalnih materijala kojom oni pokazuju svoju stabilnost prema grebanju, utiskivanju i anatomo-morfološkoj promeni površine. Testovi za ispitivanje mikrotvrdoće koriste se u istraživanjima kao indirektni pokazatelji stepena konverzije i uticaja svetlosnih izvora na polimerizaciju. Procena tvrdoće materijala od značaja je za otpornost materijala na habanje i indikator je sposobnosti restauracije da zadrži oblik. Tvrdoća se može odrediti statičkim, dinamičkim i specijalnim metodama. Za merenje mikrotvrdoće dentalnih materijala najčešće se koriste statičke metode po Knupu i Vickersu [182].

Pored karakteristika unutrašnjih deformacija za dentalne cimente je od značaja i njihova površinska otpornost na opterećenje. Tokom poliranja dentalnog cementa i tokom upotrebe zuba u oralnim uslovima, površinski slojevi cementa su izloženi različitim normalnim i tangencijalnim naponima koji mogu da dovedu do pojave površinskih oštećenja. Jedan od najboljih pokazatelja otpornosti površinskih slojeva na oštećenje je tvrdoća, koja predstavlja otpornost materijala na prodiranje u njegovu površinu, odnosno otpornost materijala na plastičnu deformaciju pod opterećenjem tokom utiskivanja. Tvrdoća se često koristi kao pokazatelj koliko je neka površina ojačana različitim tretmanima, što u slučaju dentalnih cemenata predstavlja reakcija polimerizacije.

Uobičajene metode za merenje tvrdoće su zasnovane na definiciji tvrdoće: na utiskivače različitog oblika se deluje izabranim vertikalnim opterećenjem određeno vreme, što kao posledicu ostavlja otisak u materijalu oblika utiskivača. Kod nekih metoda kao što su Brinelova i Vickersova meri se površina otiska, dok kod nekih kao što je Rokvelova meri se dubina otiska. Kod metoda kod kojih se proverava površina otiska, vrednost tvrdoće se dobija iz odnosa primenjene sile i površine otiska.

U ovom istraživanju kod svih šest ispitivanih materijala za merenje mikrotvrdoće korišćena Vickersova metoda (oznaka HV) kod koje je utiskivač izrađen u obliku pravilne četvorostrane dijamantske



piramide sa uglom pri vrhu od  $136^\circ$ . Posebno značajno kod ove metode je mogućnost primene vrlo malih i vrlo velikih opterećenja jer je utiskivač izrađen od dijamanta. Uobičajeno vreme delovanja sile je 10-15 s. Kod otiska koji predstavlja deo omotača piramide mere se dijagonale otiska, nakon čega se usrednjava vrednost ova dva merenja. Tvrdoća po Vickersu se određuje prema jednačini (2) [183]:

$$HV = F/S \approx 1,854F/d^2 \quad (2)$$

gde je  $F$  primenjena sila u dN, a  $d$  površina otiska u  $\text{mm}^2$ .

U slučaju upotrebe malih opterećenja u pitanju je test mikrotvrdoće kod koga je otisak malih dimenzija, pa je moguće meriti tvrdoću tankih uzoraka, ali i pojedinih mikrostrukturnih faza u višefaznim sistemima. Dimenzije otiska se precizno mere pod mikroskopom. Kod dentalnih cemenata ova metoda je pogodna za određivanje stepena polimerizacije, odnosno praćenje procesa koji se odvija u vremenu jer sa porastom stepena očvršćavanja usled polimerizacije vrednost, tvrdoće bi trebala da raste.

Merenje tvrdoće u ovom istraživanju je izvršeno na digitalnom uređaju EchoLAB tipa HTV 100 (Echo Research & Development, Italija) koji omogućuje merenje mikrotvrdoće po Vickersu i Knupu, Slika 3.10. Postolje uređaja za postavljanje uzorka može da se pomera u dva upravna pravca sa mogućnošću očitavanja rastojanja čime je omogućeno da otisci budu na preporučenom rastojanju većem od 2,5d. Opseg sile koja može da se primeni na uređaju iznosi 0,098-980,7 N (HV0.01-HV100). Merenje na uzorcima je izvršeno sa opterećenjem od 0,49 N (HV0.05) tako da je za debljinu uzorka od 1 mm odnos debljine uzorka i srednje dijagonale otiska bio veći od 22 (min >9) čime je zadovoljen još jedan uslov ispitivanja (debljina uzorka veća od 1,5d). Vreme utiskivanja je bilo 15 s.

Za ispitivanje mikrotvrdoće testirane su ispitivane grupe dentalnih cemenata (kompozitni, GJC i GJC modifikovan smolom). Svi uzorci su nanošeni u teflonske kalupe cilindričnog oblika prečnika 5 mm i 1 mm debljine. Dimenzije svakog korišćenog kalupa su proverene digitalnim kljunastim merilom tačnosti 0,01 mm. Za svaki od šest ispitivanih materijala pripremljeno je po 3 uzoraka. Kalup je bio postavljen preko poliesterske tračice na staklenoj pločici (donja strana kalupa sa ispitivanim materijalom). Zatim se svaki kalup punio odgovarajućim materijalom. Svi ispitivani materijali su nanoseni metalnom šesticom u jednom sloju tako da se izbegnu vazdušni mehurići. Takođe, svi ispitivani materijali su pripremljeni u skladu sa uputstvima proizvođača. Posle nanošenja materijala u kalupe, druga poliesterska tračica je postavljena na površine uzoraka (gornja strana kalupa sa ispitivanim materijalom) i bila je pritisnuta mikroskopskim staklom kako bi se istisnuo višak materijala i kako bi se ravnomerno rasporedio materijal u kalupu.

Za četiri ispitivana kompozitna cementa, tvrdoća je merena na setu od 3 uzorka posle polimerizacije LED lampom ( $500-900 \text{ mW/cm}^2$ , LEDition, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) u trajanju od 20 s, na strani koja je bila direktno izložena LED lampi (donja površina materijala), kao i na strani koja nije bila direktno izložena LED lampi (gornja površina materijala). Izvršeno je merenje na 2 - 4 merna mesta, a dobijene vrednosti su uprosečene. Takođe, ista merenja su izvršena i na uzorcima posle 24h.

Za ispitivani glas-jonomer cement i glas-jonomer cement modifikovan smolom, tvrdoća je merena na setu od 3 uzorka odmah posle polimerizacije (po preporukama proizvođača, posle 140s i 270 s respektivno) i to sa obe strane teflonskog kalupa. Izvršeno je merenje na 2 - 4 merna mesta, a dobijene vrednosti su uprosečene. Takođe, ista merenja su izvršena i na uzorcima posle 24h.



Slika 3.10. Uređaj za merenje mikrotvrdoće EchoLAB tipa HTV 100

### 3.2.3. ATR-FTIR spektroskopija

Spektroskopija infracrvene svetlosti sa Furijeovom transformacijom u modu totalne refleksije (ATR-FTIR) je tehnika kojom se istovremeno snima spektar infracrvene svetlosti na svim frekvencijama (Slika 3.11). ATR-FTIR spektroskopija se koristi za karakterisanje ultra-tankih filmova. Za materijal ili tanak film nije neophodna prethodna priprema uzoraka za ATR analizu.

Za ATR-FTIR spektroskopiju, infracrvena svetlost se propušta kroz kristal, sa visokim refleksionim indeksom, koji propušta zračenje kroz ATR element nekoliko puta. Merenjem apsorpcije zračenja u funkciji talasne dužine dobija se infracrveni spektar, na osnovu koga se indentifikuju funkcionalne grupe i jedinjenja [79]. Maksimalne vrednosti delova spektara na pojedinim talasnim dužinama, koji su posledica vibracija različitih molekulskih grupa i/ili veza, ukazuju na prisustvo tih grupa/veza.

Za potrebe ove doktorske disertacije, korišćen je instrument Nicolet iS™10 FT-IR, SAD, spektrofotometar, a korišćena je tehnika prigušene totalne refleksije (*eng. Attenuated Total Reflection*, ATR) odnosno ATR tehnika (spektralni opseg 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , rezolucija 4  $\text{cm}^{-1}$ , transmisioni mod). Za ispitivanje ATR tehnikom ispitani su svi dentalni cementi izuzev glas-jonomer cementa, Riva Luting. Uzorci su pripremljeni na isti način kao i za merenja mikrotvrdoće.

Za izračunavanje vrednosti stepena konverzije, DC, u ispitivanim materijalima praćeno je smanjenje apsorpcionog vrha C = C na 1638  $\text{cm}^{-1}$  u odnosu na apsorpcioni vrh na 1718-1720  $\text{cm}^{-1}$  C = O estarske grupe tako je DC dobijen koristeći se formula iz jednačine (3) [184]:

$$\text{DC (\%)} = 1 - \frac{h(\text{C=C})_{\text{Lamp}}/h(\text{C=O})_{\text{Lamp}}}{h(\text{C=C})/h(\text{C=O})} \times 100 \quad (3)$$

gde je  $h$  visina (ili oblast) opsega  $h$  ( $C = C$ )  $1638\text{ cm}^{-1}$ ,  $h$  ( $C = O$ ) visina (ili oblast) opsega na  $1718\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ .



*Slika 3.11. Spektrofotometar za merenje stepena konverzije tipa Nicolet iS™10 FT-IR sa ATR dodatkom*

### 3.2.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija koristi snop elektrona za dobijanje topografije površine ispitivanih uzoraka. Ova tehnika omogućava ispitivanje topografije površine uzorka, analizu morfologije mikrostrukture, karakterizaciju hemijskih komponenata i kristalografske informacije rasporeda atoma u uzorku.

SEM daje slike površine uzorka, odnosno morfologiju uzorka visoke prostorne rezolucije. Ova metoda koristi visoko-energetski sekundarni elektronski snop. Izvor elektrona se fokusira (u vakuumu) u sondu koja usmerava elektrone na površinu uzorka. Elektroni prolaze kroz površinski sloj uzorka pri čemu dolazi do interakcija koje mogu da rezultuju emisijom elektrona ili fotona sa ili kroz površinu. Deo emitovanih elektrona se sakuplja u odgovarajućem detektoru čime se na ekranu stvara slika površine uzorka. Svaka tačka na uzorku u koju je udario snop elektrona se prenosi u vidu slike direktno na ekran. Slika odnosno mikrografija zavisi od broja sekundarnih elektrona koji uspešno stignu do detektora. Sekundarni elektroni koji ne dostignu detektor mogu da proizvedu senke ili tamniji kontrast u nekim regionima slike. SEM ima veliku primenu u stomatologiji s obzirom da ima brojne prednosti u analizi površine, a posebno čestica punioca. Ova metoda omogućava veliku dubinu fokusa i posmatranja pri velikim ili malim uvećanjima sa brojnim drugim mogućnostima [185].

Skenirajuća elektronska mikroskopija je korišćena da bi se ispitala morfologija materijala i analizirala veličina čestica punioca u ispitivanim materijalima. Svi ispitivani materijali su pripremljeni na isti način kao i za merenja mikrotvrdoće i u skladu sa preporukama proizvođača. Svi uzorci su prvo metalizirali pomoću platine u evaporatoru Polaron SC502 Sputter Coater (Fisons Instruments, Engleska) (Slika 3.12). U toku neparavanja uzorak rotira pod visokim vakuumom. Nakon neparavanja tankim filmom zlato-paladijum, uzorak se prenosi u SEM i pristupa se snimanju materijala. Za snimanje je korišćena površina fraktalnog loma da bi se uočili elementi mikrostrukture. Ispitivanja su izvedena na skenirajućem elektronskom mikroskopu (TESCAN MIRA3 XMU - Fesem, Brno, Češka

Republika) koji je prikazan na Slici 3.13. Pripremljeni uzorci su analizirani na uvećanjima 5000x i 10000x. Za analizu slike odnosno, za određivanje raspodele veličina čestica korišćen je Softver Image Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics).



*Slika 3.12. Uređaj za vakuum naparavanje tipa Polarion SC502 Sputter Coater*



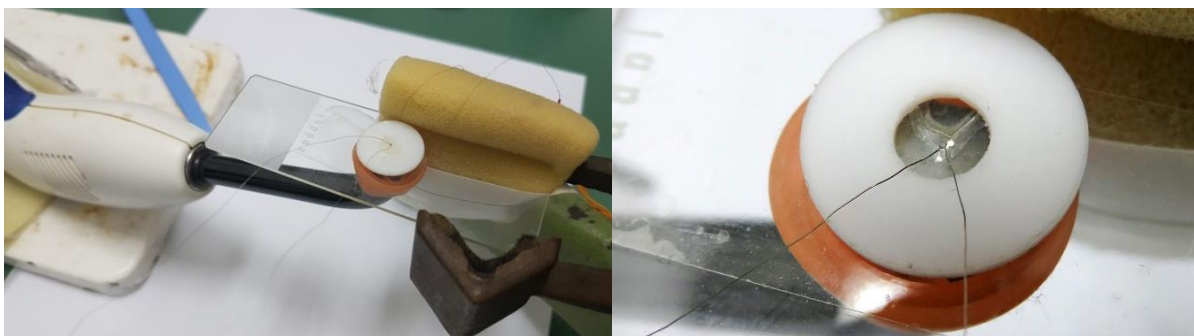
*Slika 3.13. Skenirajući elektronski mikroskop tipa Tescan Mira 3XMU*

### 3.2.5. Merenje temperature tokom svetlosne polimerizacije termoparovima

Prvobitna namena termoelemenata bila je merenje visokih temperatura (500-1000°C). U skorije vreme, primena je uspešno proširena i na vrlo niske temperature od -272.15°C, pa i do visokih od čak 4000°C. Zbog dobrih svojstava termoelementi imaju mnogobrojne praktične primene u merenju i regulaciji temperature. Termoparovi (termoelementi) su osetljivi na mehaničko i fizičko delovanje radne sredine. Izolaciona obloga se najčešće pravi od dobrih izolatora kao što su oksid magnezijuma, berilijuma, aluminijuma ili rorijuma. Ovi izolatori ne propuštaju gasove, kompatibilni su sa standardnim termoelementima i relativno jeftini [186].

Jedan od načina kojim se meri porast temperature tokom polimerizacije dentalnih cemenata je primena termoparova [187-189]. Polimerizacija kompozitnih cemenata je egzotermna reakcija [188]. U ovom istraživanju, termoparovi koji su se koristili za merenje temperature pripremljeni su korišćenjem OMEGA žice prečnika 0,078 mm, K tipa (hromel-alumel legura) termopar sa granicama greške  $\pm 0,4$  %. Kuglica termoelementa je oblikovana kao disk da bi se površinska senzorna površina maksimalno povećala zbog što tačnijeg merenja. Termoelement je bio ugrađen u centar svakog ispitivanog uzorka. Pri svakom merenju, termoparovi su postavljeni u isti položaj da bi se smanjila odstupanja u merenjima koja mogu biti prouzrokovana promenama položaja termoparova.

Za svaki od šest ispitivanih materijala pripremljeno je po 3 uzorka. Svi uzorci su pripremljeni na isti način kao i za merenja mikrotvrdoće i u skladu sa preporukama proizvođača (Slika 3.14), s tim da su i Riva Luting i Riva Luting Plus su bili izloženi LED lampi u trajanju od 20 s kako bi se pokazao uticaj svetlosnog izvora i kod ovog tipa materijala. Vrednosti napona termoelementa dobijeni su pomoću HIOKI LR8431-20 logera podataka sa više kanala (Slika 3.15 a). Svi ispitivani materijali su polimerizovani u trajanju od 20 s, LED lampom (intenziteta 500-900 mW/cm<sup>2</sup>) koja se nalazila ispod staklene pločice. Temperatura je zabeležena u intervalima od 10 sekundi tokom svetlosne polimerizacije i nakon toga dok se nije vratila na početnu temperaturu (sobna temperatura). Temperatura sa gornje strane staklene ploče, između kalupa i stakla, merena je posebnim termoparom kako bi se izmerila temperatura koju generiše LED lampa tokom rada (Slika 3.15 b).



Slika 3.14. Termopar u središtu ispitivanog uzorka neposredno pred merenje



Slika 3.15. a) Višekanalni logger podataka tipa HIOKI LR8431-20, b) Merenje porasta temperature tokom svetlosne polimerizacije dentalnih cemenata primenom termoparova

Merenje pokazalo je da je unos toplote od LED lampe bio minimalan i konstantan, za razliku od ispitivane temperature polimerizacije materijala.

### 3.2.6. Statistička analiza

Za obradu podataka korišćen je test analize varijansa (*eng. Analysis of variance - ANOVA*). Analiza varijanse je statistički model kojim se ukupna varijabilnost koja je uočena kod pojedine varijable rastavlja na komponente koje pripadaju različitim izvorima varijabilnosti.

Potrebni uslovi za ANOVA-u su:

- zavisna varijabla treba da bude intervalnog tipa
- raspodela vrednosti unutar svake eksperimentalne grupe ne sme značajno da odstupa od normalne
- ne smeju da se pojavljuju netipične vrednosti ni u jednoj grupi (*eng. outliers*)
- varijansa treba da bude približno jednaka u svim grupama [190].

Za ovaj tip istraživanja korišćena je dvofaktorska i/ili jednofaktorska analiza varijanse sa Tukey post-hoc testom multipne komparacije. U slučajevima dvofaktorske analize, ispivala se i interakcija odgovarajućih faktora. U slučaju značajnosti interakcije dalja analiza se radila jednofaktorskom ANOVA-om sa Bonferroni korekcijom.

Podaci za Mizesovu deformaciju na Stage-u 60 za kompozitne cemente odnosno Stage-u 59 za GJC-e i GJC-e modifikovane smolom analizirani su primenom dvofaktorske analize varijanse (ANOVA) sa uključenom interakcijom faktora „materijal“ i „sekcija“. Imajući u vidu da je Levenov test pokazao statistički značajno različite varijanse ( $p=0,124$ ), primenjena je logaritamska transformacija podataka da bi bili ispunjeni uslovi za parametarsko testiranje.

Podaci za pomeranje na Stage-u 60 odnosno Stage-u 59 analizirani su primenom jednofaktorske ANOVE sa Tukey post-hoc testom za međugrupna poređenja. Levenov test je pokazao da varijanse nisu bile statistički značajno različite ( $p=0,326$ ).

Analiza histograma je prethodno pokazala normalnu raspodelu i u slučaju Mizesovih deformacija i u slučaju pomeranja, što je drugi neophodni uslov za parametarsko testiranje. Podaci za Mizesovu deformaciju i pomeranje su analizirani i primenom Pearsonove korelacije. Nivo značajnosti u svim testovima iznosio je 0,05.

Podaci za tvrdoću cemenata u dva vremenska perioda (neposredno posle polimerizacije-inicijalno i nakon 24 h) analizirani su dvofaktorskom analizom varijanse (ANOVA) sa uključenom interakcijom faktora "dentalni cement" i "vreme" na nivou značajnosti od 0,05. Kako je interakcija bila značajna ( $p < 0,05$ ), podaci o tvrdoći ispitivanih cemenata su dalje analizirani posebno za vremenski period "inicijalno" a posebno za "24h" primenom jednofaktorske ANOVE sa Tukey post-hoc testom međugrupnih razlika. Vrednosti tvrdoće za svaki cement neposredno posle polimerizacije i nakon 24 h upoređivane su primenom t-testa za zavisne uzorke. Bonferroni korekcija je primenjena kod svih multipnih testova kako bi se ukupna vrednost  $p$  ograničila na 0,05.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovoj doktorskoj disertaciji upotrebljeno je šest komercijalnih dentalnih cemenata, odnosno četiri kompozitna cementa, glas-jonomer cement i glas-jonomer cement modifikovan smolom. Za istraživanje su uzeti dentalni materijali različitog hemijskog sastava i indikacija sa ciljem da se ispituju, analiziraju i uporede svojstva različitih vrsta dentalnih cemenata. Izabrani materijali imaju široku kliničku primenu i često su u upotrebi u svakodnevnoj stomatološkoj praksi. Ispitivani kompozitni cementi su u upotrebi kao dvokomponentni sistem pasta-pasta, a glas-jonomer cement i glas-jonomer cement modifikovan smolom kao sistem prah-tečnost.

Za sve prikazane rezultate kod ispitivanih kompozitnih cemenata za svetlosnu polimerizaciju korišćena je konvencionalna LED lampa intenziteta  $600 \text{ mW/cm}^2$ , s obzirom da se ovaj tip lampe često primenjuje u stomatološkoj praksi. Ispitivanja su vršena *in vitro*, ali je posebna pažnja bila usmerena da se svi eksperimenti izvedu u što realnijim uslovima i po preporukama proizvođača ispitivanih materijala, da bi dobijeni rezultati mogli da ukažu na prednosti i nedostatke ispitivanih dentalnih cemenata koji se koriste na pacijentima, a i na svojstva materijala koja do sada nisu u potpunosti ispitana.

### 4.1 METODA TRODIMENZIONALNE KORELACIJE DIGITALNIH SLIKA (3D DIGITAL IMAGE CORRELATION)

Metodom 3D korelacije digitalnih slika eksperimentalno su merene von Misesove deformacije i pomeranja ispitivanih dentalnih cemenata. Za ispitivanje je korišćeno po pet uzoraka svakog materijala (Multilink Automix, MaxCem Elite, SeT PP, Relyx U200, Riva Luting i Riva Luting Plus) koji su pripremljeni u teflonskim kalupima cilindričnog oblika unutrašnjeg prečnika 5 mm i debljine 1 mm. Dobijeni rezultati prikazani su na slikama 4.1-4.28, na dijagramima 4.1-4.10 i tabelarno (Tabele 4.1 i 4.2). Na slikama 4.1-4.28 predstavljeni su reprezentativni uzorci ispitivanih dentalnih materijala. Urađena je i statistička analiza deformacija i pomeranja na odgovarajućim presecima.

Svaki ispitivani kompozitni cement (Multilink Automix, MaxCem Elite, SeT PP, Relyx U200) je sniman neposredno pre svetlosne polimerizacije (Korak 0-Stage 0), zatim je izvršena svetlosna polimerizacija LED lampom u trajanju od 20 s i neposredno nakon toga je napravljen sledeći snimak (Korak 1-Stage 1). Posle toga, narednih 10 minuta praćene su dimenzionalne promene, odnosno polimerizaciona kontrakcija ispitivanih materijala, tako da je automatski na 10 s snimljeno ukupno 61 fotografija za svaki ispitivani kompozitni materijal posebno.

Ispitivani glas-jonomer cement (Riva luting) i glas-jonomer cement modifikovan smolom (Riva Luting Plus) su snimani odmah nakon pripreme uzorka (Korak 0-Stage 0) i posle toga su narednih 10 minuta praćene dimenzionalne promene GJC i GJC modifikovanih smolom tako da je automatski na 10 s snimljeno ukupno 60 fotografija.

Korak 0 nije prikazan ni za jedan ispitivani materijal jer je on nulti i referentni tako da se u odnosu na njega vrši proračun deformacija za naredne korake. Kompozitni cementi imaju jednu sliku više u odnosu na GJC i GJC modifikovan smolom s obzirom da je kod kompozitnih cemenata korišćena LED lampa 20 s za svetlosnu polimerizaciju.

Nakon deset minuta snimanja, slike su analizirane pomoću softvera (Aramis v.6.2) kako bi se prikazala Misesova deformacija i pomeranja. Sve promene početnih tačaka na slikama su praćene korelacionim funkcijama, a poređeni su njihovi položaji pre i posle polimerizacije. Kao izlazni parametri su dobijene Misesove deformacije i pomeranja. Izvršena je analiza polja deformacija i polja pomeranja korišćenjem preseka i tačaka koji su kreirani u softveru. U ovom istraživanju

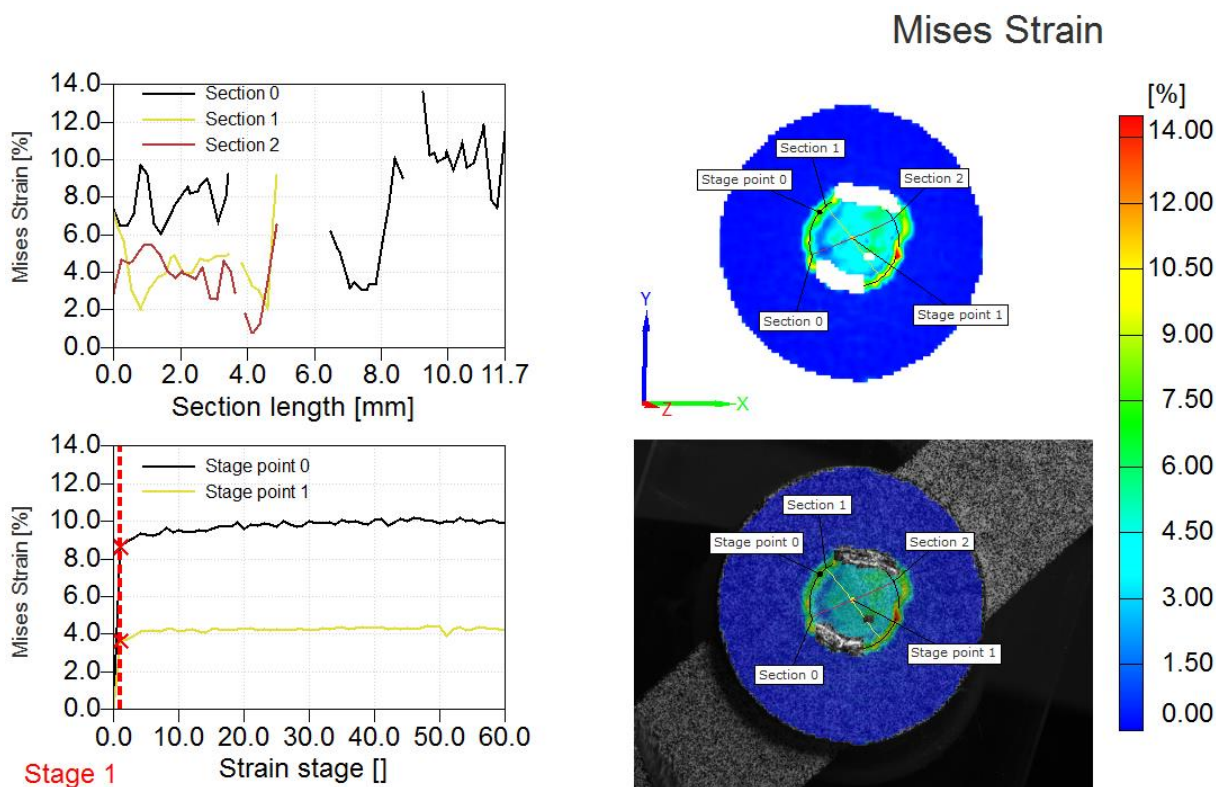


prikazana su tri preseka. Presek 0 (kružni presek) je postavljen na spoju kalupa i ispitivanog materijala i predstavlja perifernu zonu, odnosno periferni deo uzorka. Preseci 1 i 2 predstavljaju pravolinijske preseke koji su međusobno ortogonalno pozicionirani i oni se odnose na centralnu zonu odnosno centralni deo uzorka. Aramis softver automatski podešava skale koje su prikazane na Slikama 4.1-4.28.

Slike 4.1, 4.7, 4.13 i 4.19 reprezentativnih uzoraka predstavljaju deformaciona polja za korak 1, odnosno neposredno deformaciona polja posle polimerizacije LED lampom za kompozitne materijale (vreme osvetljavanja uzorka je po uputstvu proizvođača). Takođe, za kompozitne materijale je prikazan i korak 2 (Slike 4.2, 4.8, 4.14 i 4.20) jer se između koraka 1 i koraka 2 dešava procentualno najveća promena u deformaciji, odnosno polimerizacionoj kontrakciji (Tabele 4.1 i 4.2). Slike 4.3, 4.9, 4.15 i 4.21 predstavljaju deformaciona polja za poslednji korak u eksperimentu, odnosno korak 60 za kompozitne materijale. Za GJC i GJC modifikovan smolom prikazan je samo poslednji korak, s obzirom da kod njih kasnije počinje polimerizacija, koja je samo hemijski inicirana. Usled razlike vremena od 10 s, poslednji korak za glas-jonomer cement i glas-jonomer cement modifikovan smolom je korak 59 (Slike 4.25 i 4.27).

Polja pomeranja reprezentativnih uzoraka kompozitnih materijala za korak 1 prikazana su na Slikama 4.4, 4.10, 4.16 i 4.22, za korak 2 na Slikama 4.5, 4.11, 4.17 i 4.23, a za korak 60 na Slikama 4.6, 4.12, 4.18 i 4.24. Za glas-jonomer cement i glas-jonomer cement modifikovan smolom prikazana su polja pomeranja na Slikama 4.26 i 4.28 za korak 59.

Polje deformacija je prikazano na Slici 4.1 za kompozitni cement Multilink Automix za korak 1. Sa slike se uočava da je na ordinati prikazana skala, koja je data u %, kao i da su prikazani koordinatni sistem i položaji Preseka 0, 1 i 2. Procentualne vrednosti Misesovih deformacija su prikazane u odnosu na nulti korak (pre početka polimerizacije). Najveće vrednosti deformacija se javljaju u perifernom delu uzorka, na granici teflonskog kalupa i materijala, odnosno na Preseku 0 i iznose oko 14 %. Posmatrajući sliku uočava se da vrednost deformacija opada ka centralnom delu uzorka i u tom delu iznosi oko 4,4 %.



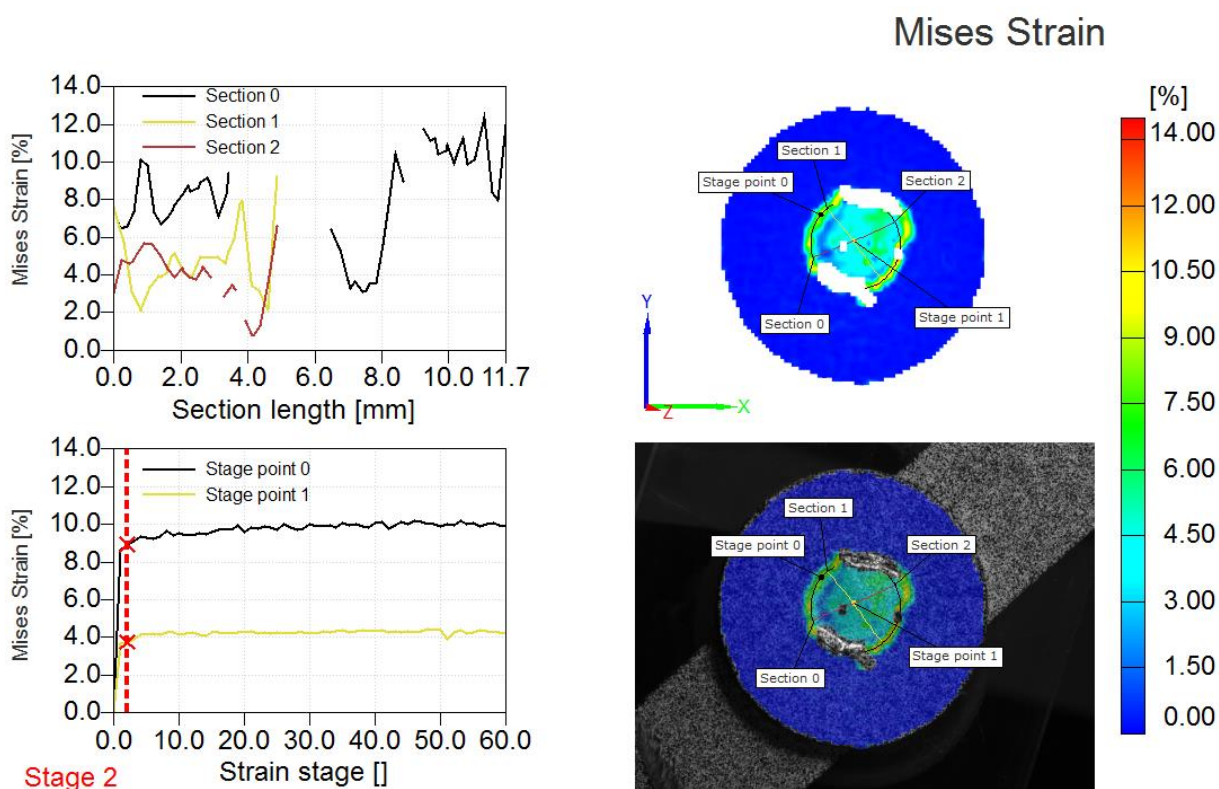
Slika 4.1. Deformaciono polje kod Multilink Automix uzorka, korak 1

Vrednosti Mizesovih deformacija su prikazane i pomoću dijagrama u gornjem levom delu slike. Dijagram deformacija za Preseke 0, 1 i 2 je prikazan u funkciji dužine preseka i takođe daje podatak o maksimalnoj i minimalnoj vrednosti Mizesovih deformacija.

U donjem levom delu slike prikazan je dijagram Mizesovih deformacija za Tačke 0 i 1 (Stage point 0 i Stage point 1) koje su date u zavisnosti od vremena merenja reakcije polimerizacije. Tačka 0 se nalazi na Preseku 0, a Tačka 1 u centru uzorka gde se seku Preseci 1 i 2. Ovaj dijagram daje podatke o vrednostima Mizesovih deformacija i posle polimerizacije i to za period od 10 minuta posle osvetljenja LED lampom, što je je od izuzetnog značaja jer je po proizvođačima preporučeno vreme svetlosne polimerizacije 20 s, a sa ovih dijagrama se vidi da se reakcija polimerizacije nastavila, i da se materijal i dalje kontrahuje.

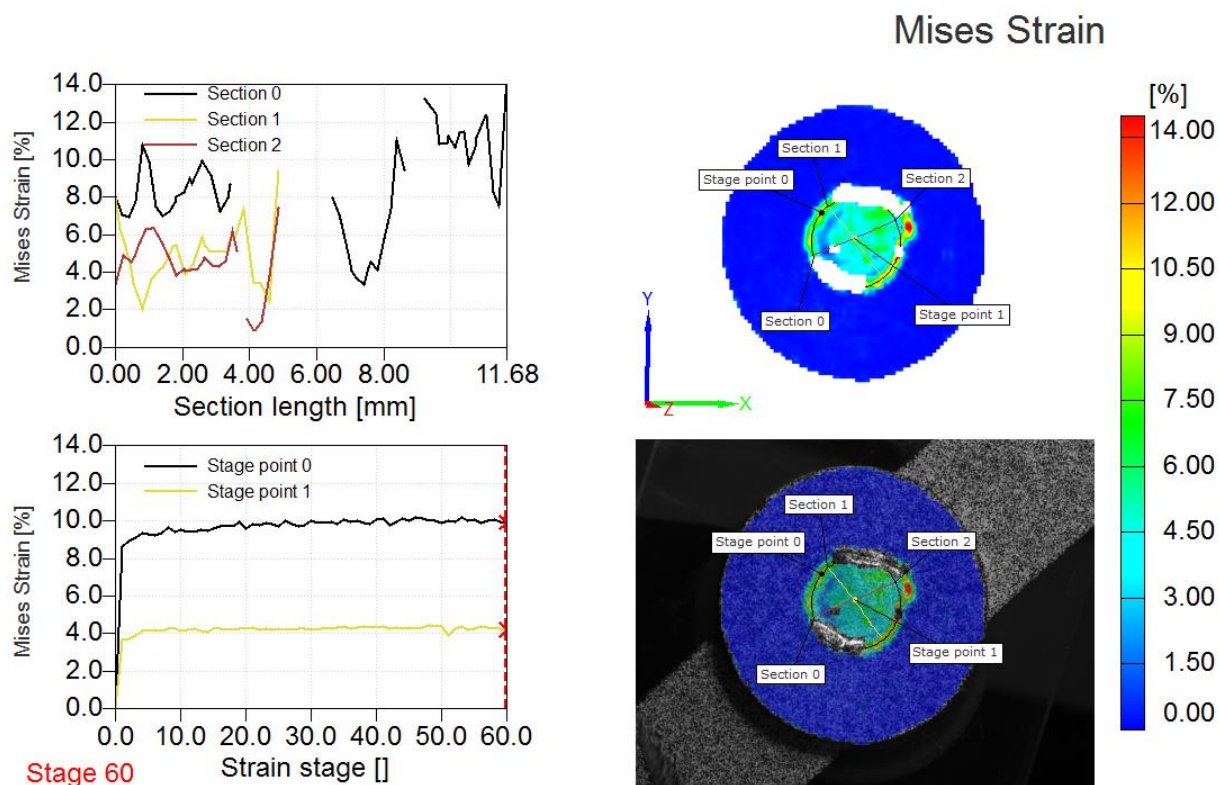
Korak 2 za polje Mizesovih deformacija za Multilink Automix dat je na Slici 4.2. Sa slike se uočava da je na ordinati prikazana skala, koja je data u %, kao i da su prikazani koordinatni sistem i položaji Preseka 0, 1 i 2. Najveće vrednosti Mizesovih deformacija se i u ovom koraku javljaju u perifernom delu uzorka (oko 14,4 %). U centralnom delu uzorka deformacija iznosi oko 4,6 %. Tokom snimanja ovom metodom, između koraka 1 i koraka 2 se javila procentualno najveća promena u deformaciji odnosno polimerizacionoj kontrakciji.

Dijagram Mizesovih deformacija za svaki Presek takođe je prikazan na slici u gornjem levom uglu i dat je u funkciji dužine preseka.



Slika 4.2. Deformaciono polje kod Multilink Automix uzorka, korak 2

Polje Mizesovih deformacija za Multilink Automix je prikazano na Slici 4.3 za Korak 60. Sa slike se uočava da se najveće vrednosti deformacija javljaju na Preseku 0 i iznose oko 15 %, a najmanje vrednosti Mizesovih deformacija su izmerene u centralnom delu uzorka (5,2 %). Sa dijagrama (donji levi deo slike) se može uočiti da se tokom vremena snimanja deformacija u Tačkama 0 i 1 ustalila na oko 10 %, odnosno 4 % respektivno.

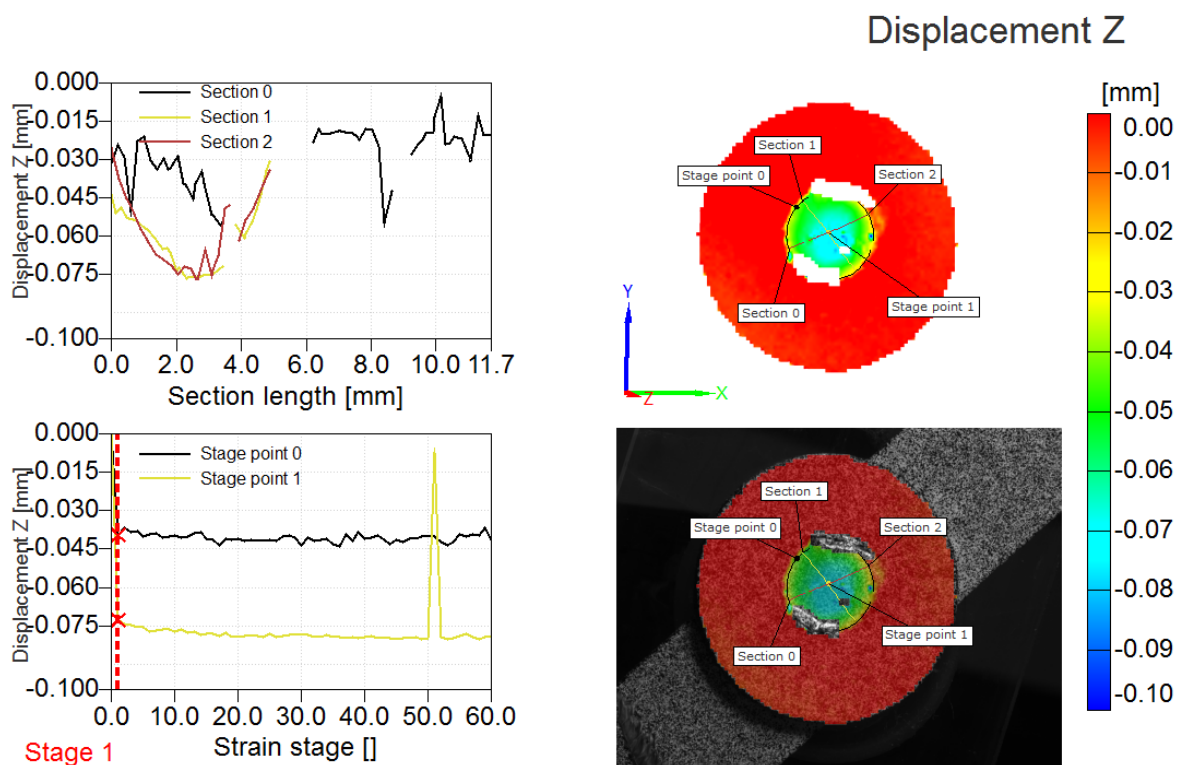


Slika 4.3. Deformaciono polje kod Multilink Automix uzorka, korak 60

Polje pomeranja je prikazano na Slici 4.4 za kompozitni cement Multilink Automix za korak 1. Sa slike se uočava da je na ordinati prikazana skala, koja je data u mm, kao i da su prikazani koordinatni sistem i položaji Preseka 0, 1 i 2. S obzirom da su najveće vrednosti pomeranja u sredini Preseka 1 i 2, Presek 0 se nije razmatrao u daljoj analizi polja pomeranja. Vrednosti pomeranja su prikazane u odnosu na nulti korak (pre početka polimerizacije). Vrednost pomeranja u z pravcu (na slici Displacement Z) je sa negativnim predznakom zbog orijentacije koordinantnog sistema. Ravan x-y je postavljena u ravni teflonskog kalupa, a pozitivan smer z ose je u istom smeru kao svetlosni izvor, odnosno LED lampa. Iz dobijenih rezultata se može videti da je smer pomeranja tačaka ispitivanih materijala uvek u suprotnom smeru u odnosu na smer izvora svetlosti. To znači da se svi ispitivani kompozitni materijali pomeraju ka LED lampi.

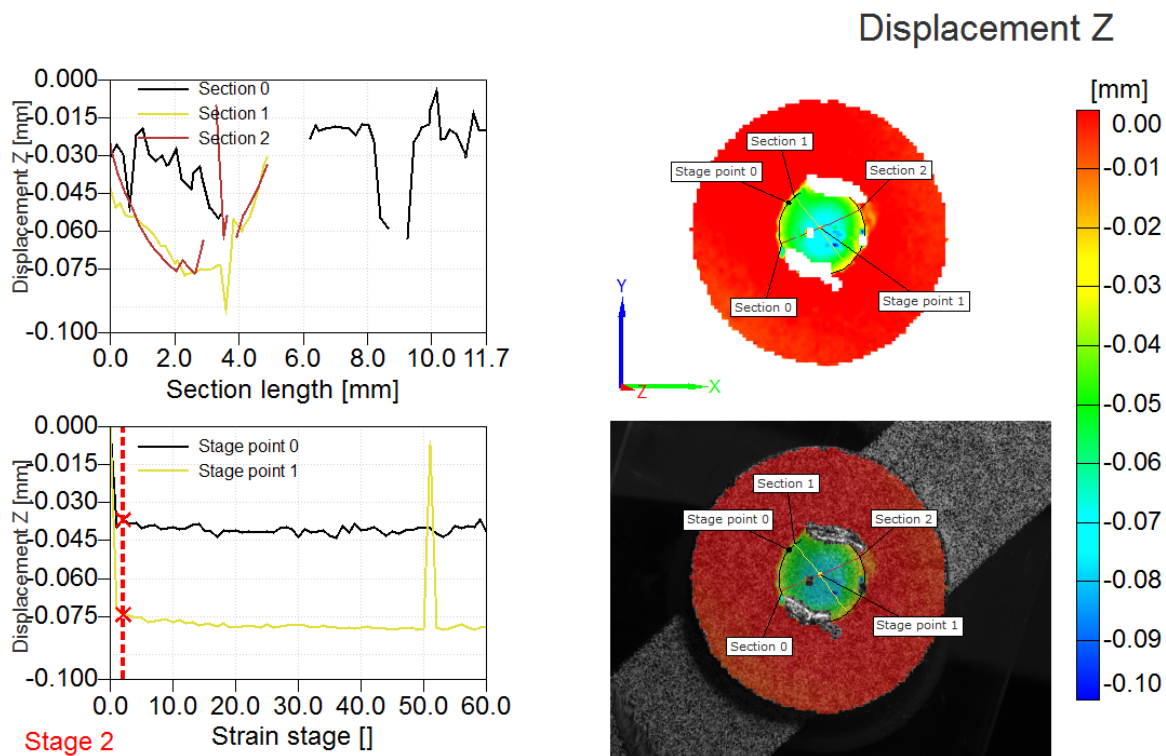
Polje sa najvećim pomeranjem se nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja iznose 0,074 mm za Korak 1. Vrednosti pomeranja su prikazane i pomoću dijagrama u gornjem levom delu slike. Dijagram pomeranja za Preseke 1 i 2 je prikazan u funkciji dužine preseka i takođe daje podatak vrednostima pomeranja u uzorku.

U donjem levom delu slike prikazan je dijagram pomeranja za Tačke 0 i 1 (Stage point 0 i Stage point 1) koje su date u zavisnosti od vremena merenja reakcije polimerizacije. Tačka 0 se nalazi na Preseku 0, a Tačka 1 u centru uzorka gde se seku Preseci 1 i 2.



Slika 4.4. Polje pomeranja kod Multilink Automix uzorka, korak 1

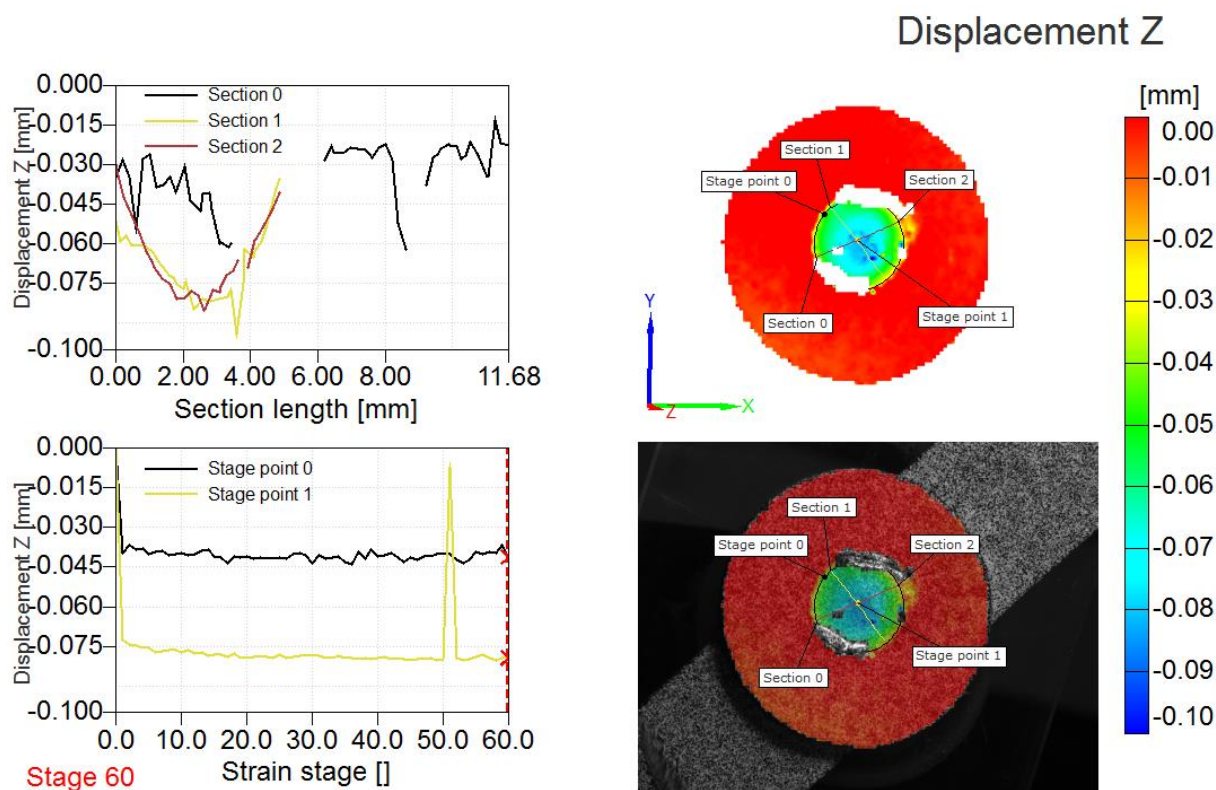
Za korak 2 za Multilink Automix prikazano je polje pomeranja na Slici 4.5. Polje sa najvećim pomeranjem se i u ovom slučaju nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja iznose 0,075 mm. Vrednosti pomeranja su prikazane i pomoću dijagrama u gornjem levom delu slike. Dijagram pomeranja za Preseke 1 i 2 je prikazan u funkciji dužine preseka i takođe daje podatak o vrednostima pomeranja u uzorku. U donjem levom delu slike prikazan je dijagram pomeranja za Tačke 0 i 1 koje su date u zavisnosti od vremena reakcije polimerizacije.



Slika 4.5. Polje pomeranja kod Multilink Automix uzorka, korak 2

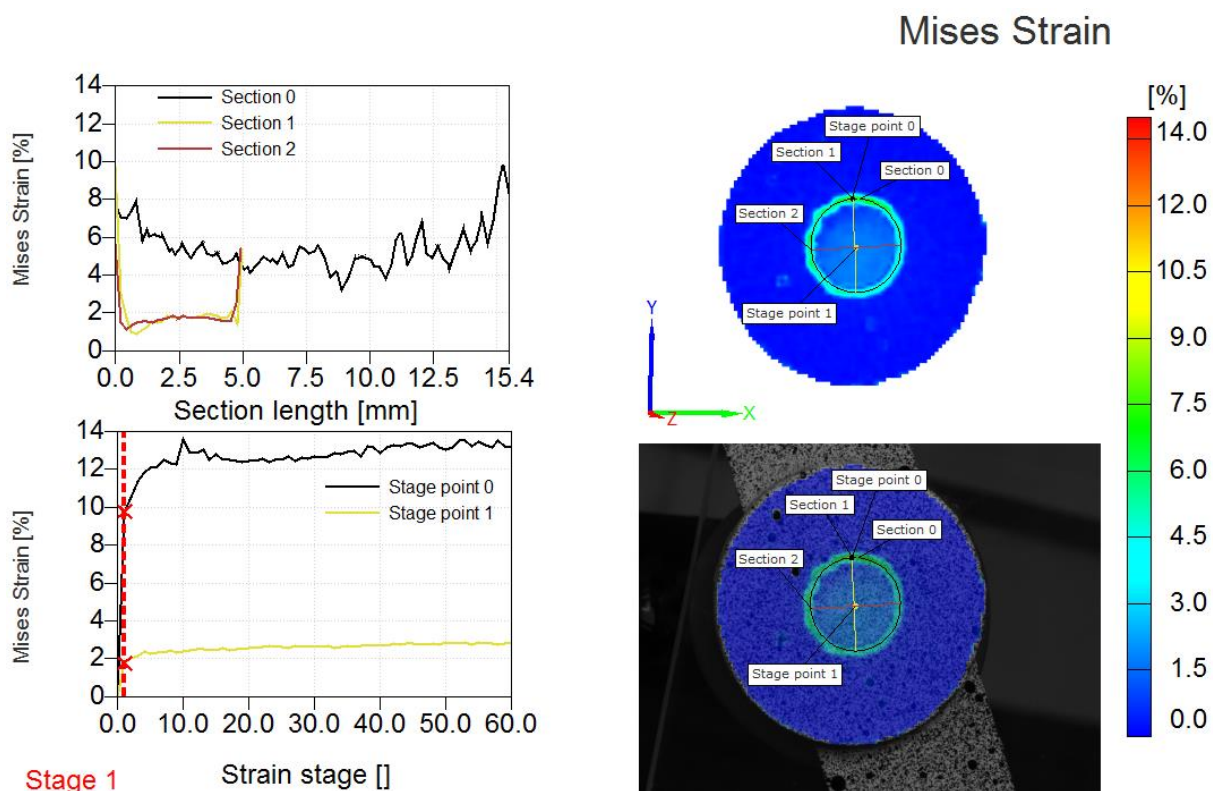
Za korak 60 prikazano je polje pomeranja za Multilink Automix na Slici 4.6. Polje sa najvećim pomeranjem se takođe nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja iznose 0,082 mm. Vrednosti pomeranja su prikazane i pomoću dijagrama u gornjem levom delu slike.

U donjem levom delu slike prikazan je dijagram pomeranja za Tačke 0 i 1 koje su date u zavisnosti od vremena reakcije polimerizacije. Tačka 0 se nalazi na Preseku 0, a Tačka 1 u centru uzorka gde se seku Preseci 1 i 2.



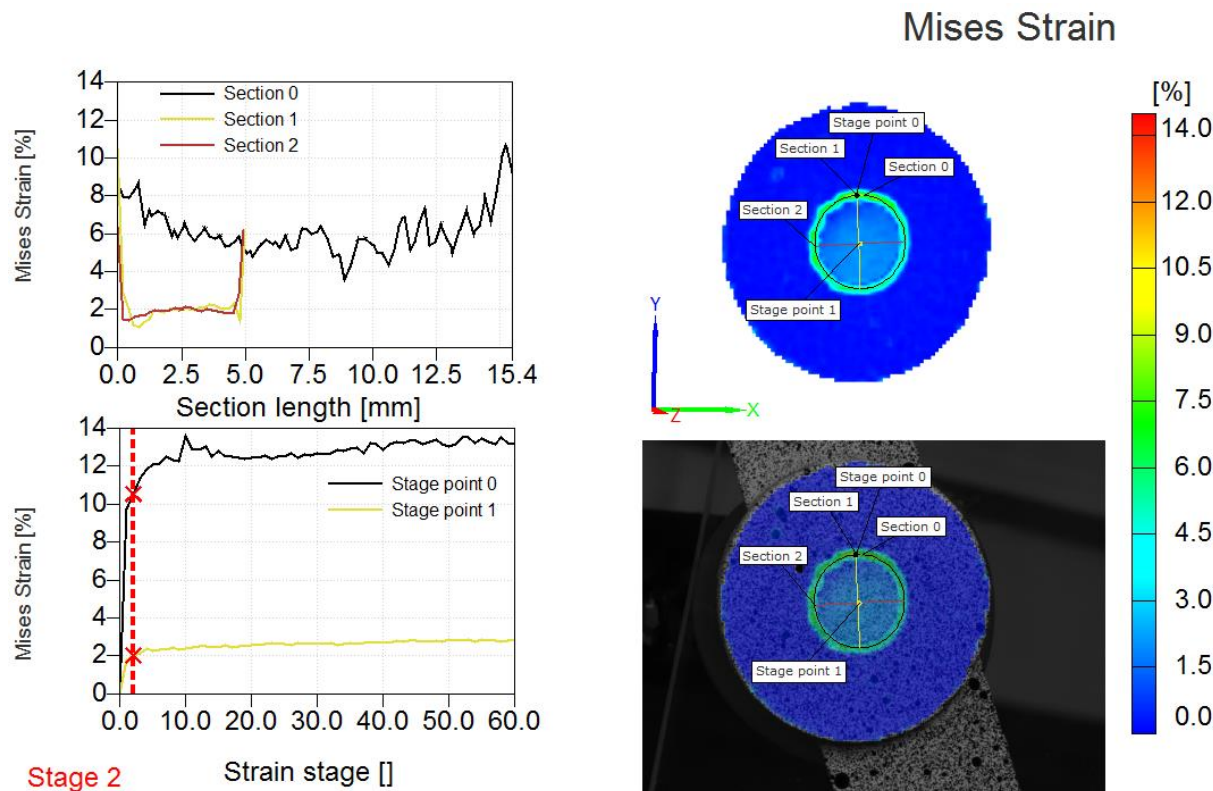
Slika 4.6. Polje pomeranja kod Multilink Automix uzorka, korak 60

Polje deformacija je prikazano na Slici 4.7 za korak 1, za kompozitni cement MaxCem Elite. Najveće vrednosti deformacija se javljaju u perifernom delu uzorka, odnosno na Preseku 0 i iznose 8,5 %. Posmatrajući sliku uočava se da vrednost deformacija opada ka centralnom delu uzorka i u tom delu iznosi 2,1 %.



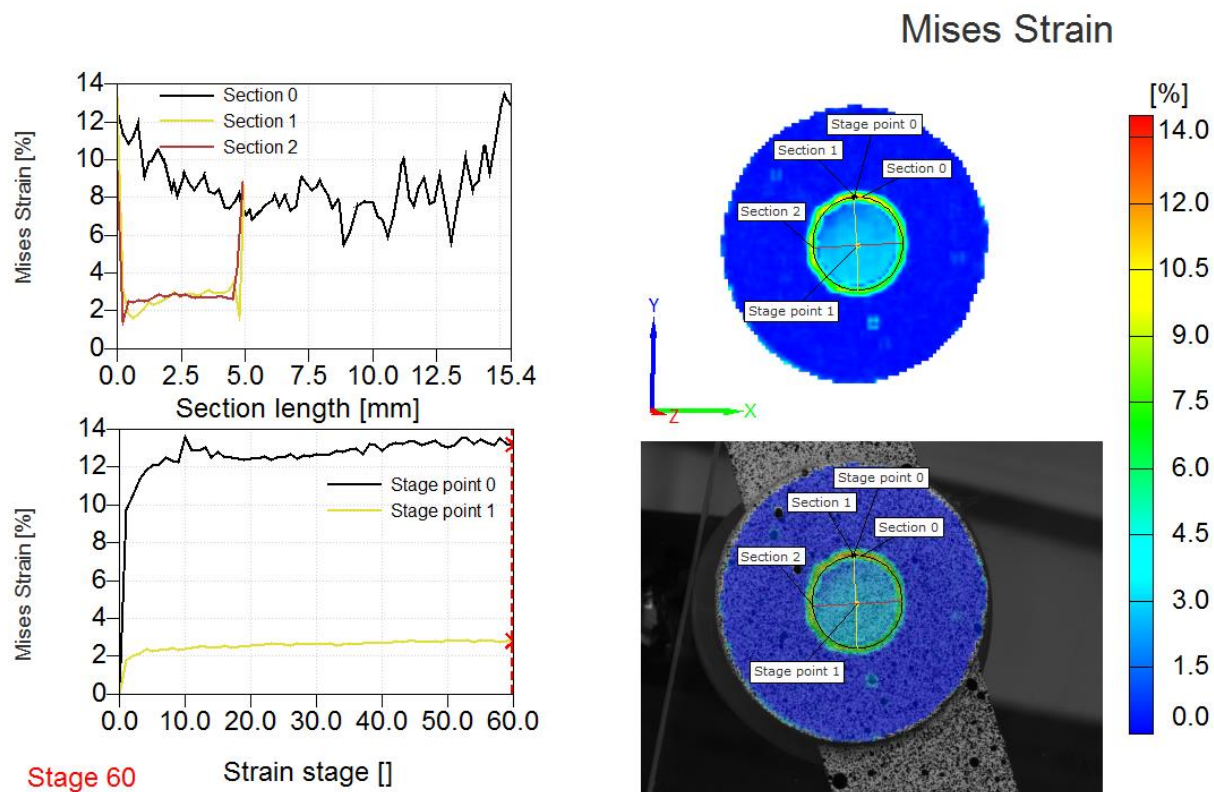
Slika 4.7. Deformaciono polje kod MaxCem Elite uzorka, korak 1

Korak 2 za polje Mizesovih deformacija za MaxCem Elite dat je na Slici 4.8. Najveće vrednosti Mizesovih deformacija se i u ovom koraku javljaju u perifernom delu uzorka i iznose 9 %. U centralnom delu uzorka vrednost deformacija iznosi 2,4 %.



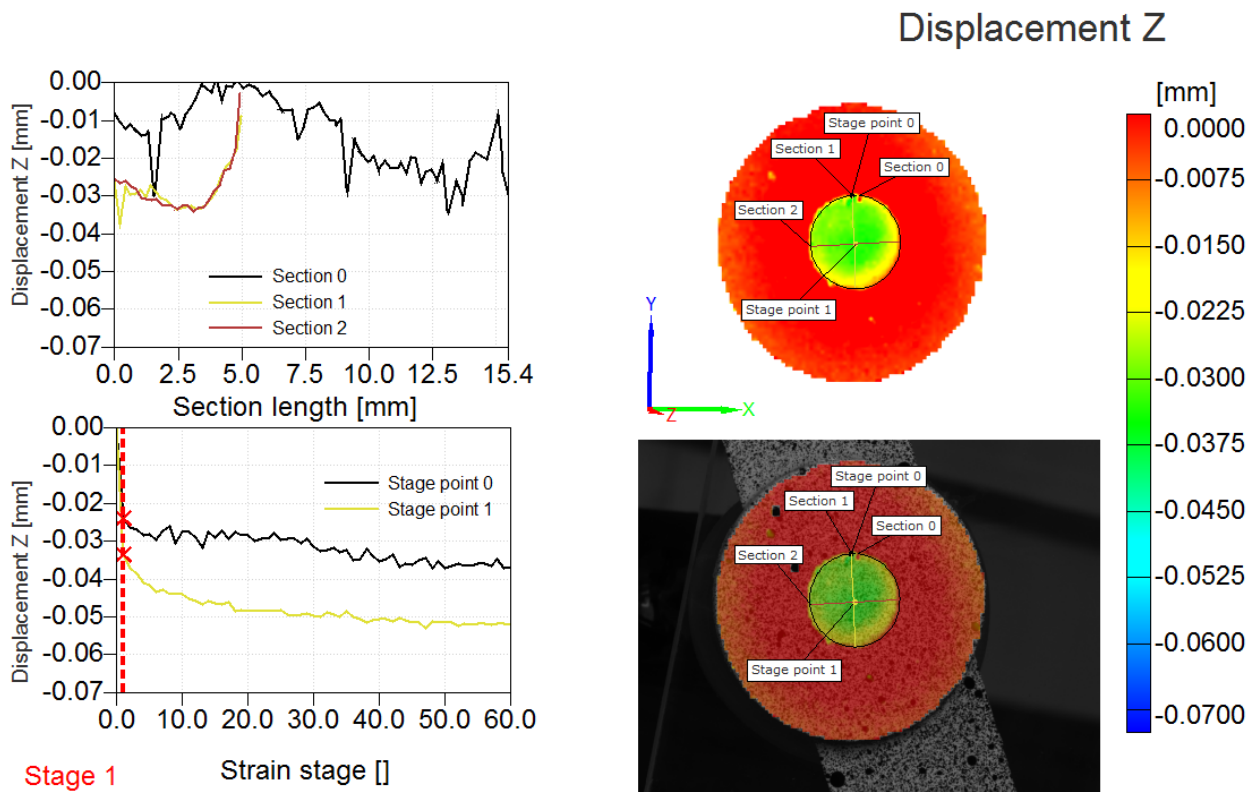
Slika 4.8. Deformaciono polje kod MaxCem Elite uzorka, korak 2

Polje Mizesovih deformacija je prikazano na Slici 4.9 za korak 60 za MaxCem Elite. Sa slike se uočava da se najveće vrednosti deformacija javljaju na Preseku 0 i iznose 11,7 %, a najmanje vrednosti Mizesovih deformacija su izmerene u centralnom delu uzorka (3,4 %). Sa dijagrama (donji levi deo slike) se može uočiti da se tokom vremena snimanja deformacija u Tačkama 0 i 1 ustalila na 13 %, odnosno 3 % respektivno.



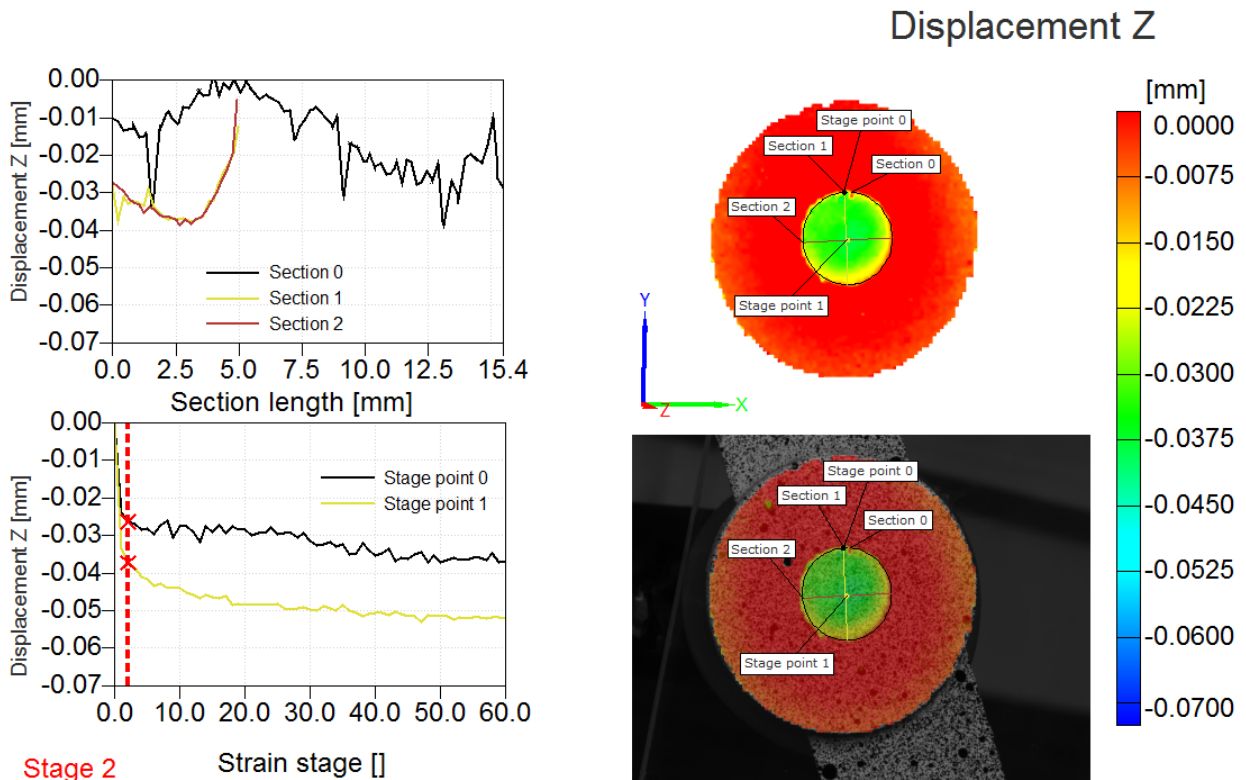
Slika 4.9. Deformaciono polje kod MaxCem Elite uzorka, korak 60

Za korak 1 prikazano je polje pomeranja za materijal MaxCem Elite na Slici 4.10. Polje sa najvećim pomeranjem se nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja u ovom koraku iznose 0,038 mm.



Slika 4.10. Polje pomeranja kod MaxCem Elite uzorka, korak 1

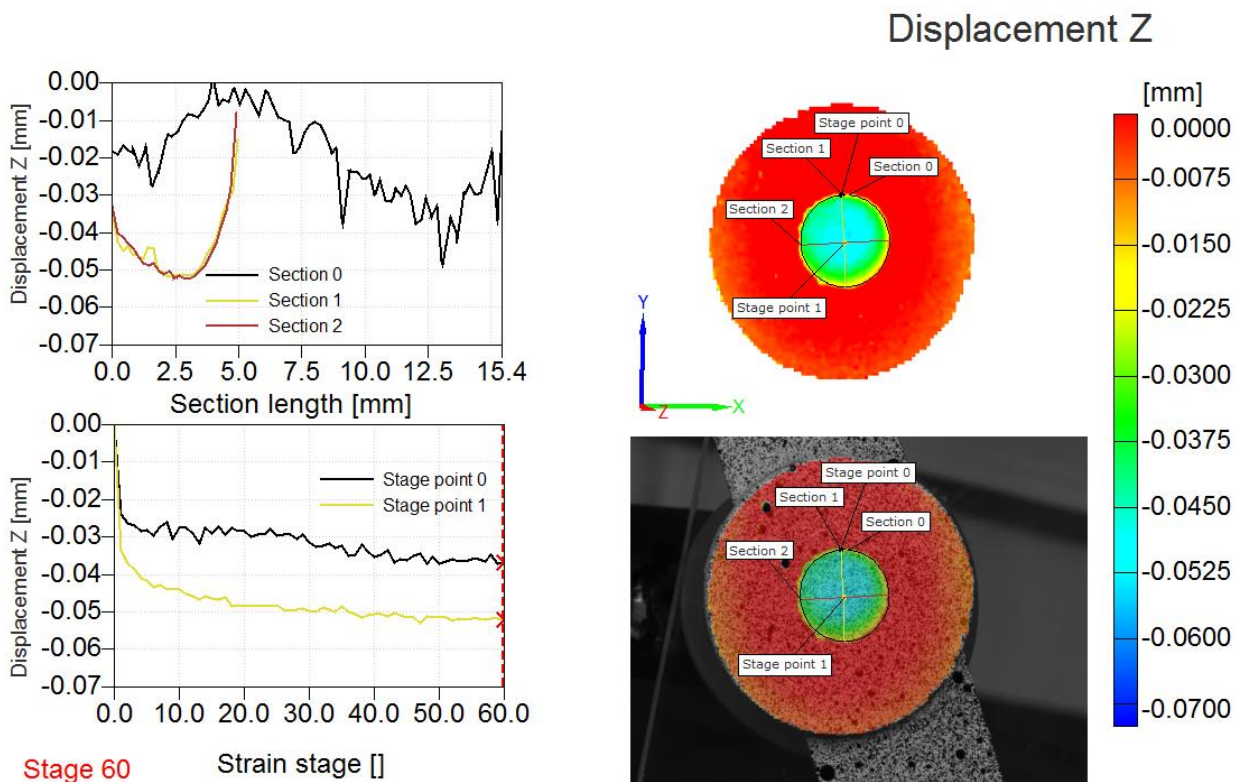
Za korak 2 za MaxCem Elite prikazano je polje pomeranja na Slici 4.11. Polje sa najvećim pomeranjem se nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja u koraku 2 iznose 0,043 mm.



Slika 4.11. Polje pomeranja kod MaxCem Elite uzorka, korak 2

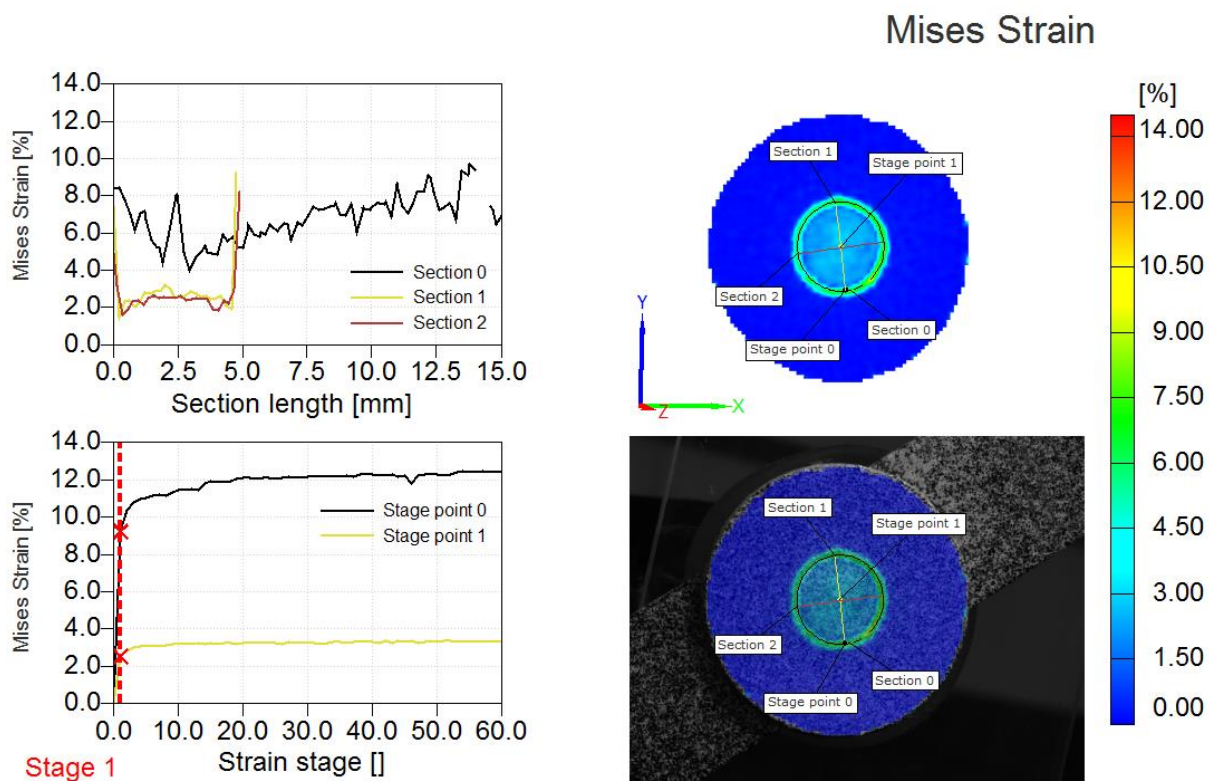


Za korak 60 prikazano je polje pomeranja za MaxCem Elite na Slici 4.12. Polje sa najvećim pomeranjem se i u ovom slučaju nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja iznose 0,059 mm.



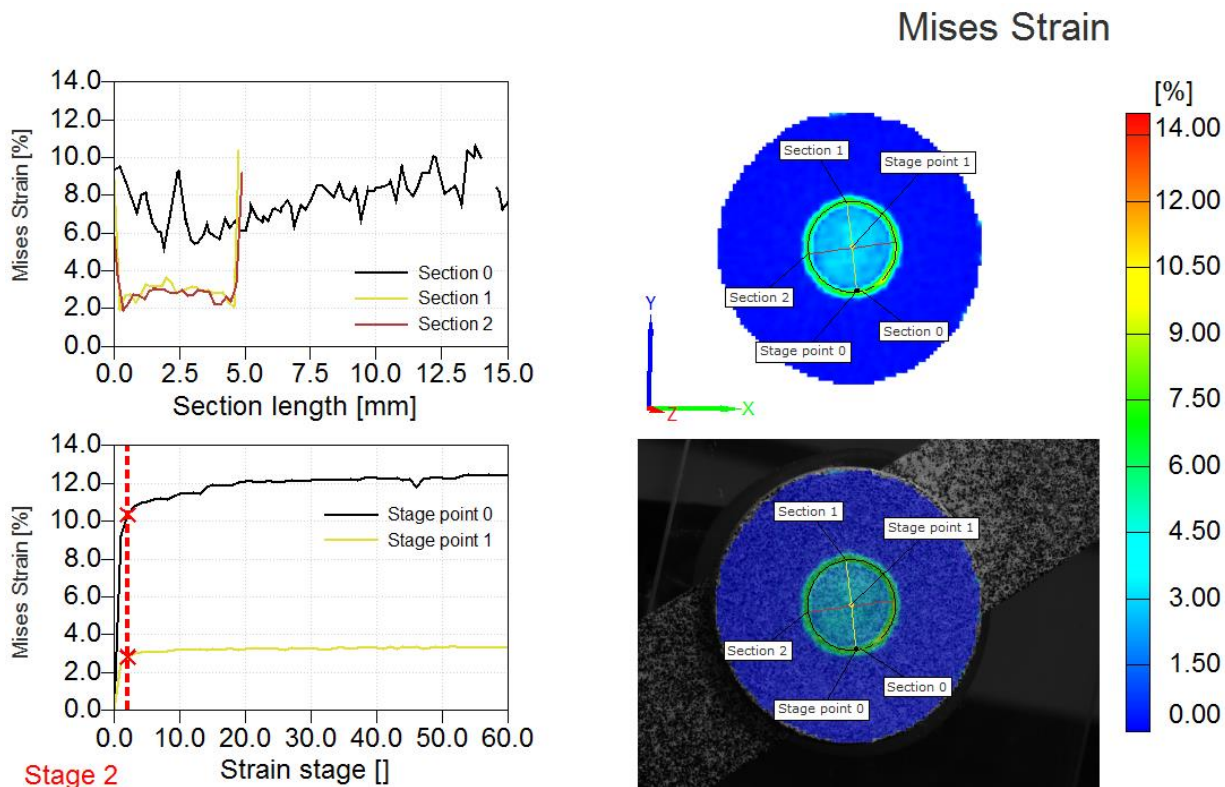
Slika 4.12. Polje pomeranja kod MaxCem Elite uzorka, korak 60

Polje deformacija je prikazano na Slici 4.13 za kompozitni cement SeT PP za korak 1. Najveće vrednosti deformacija se javljaju u perifernom delu uzorka, na granici teflonskog kalupa i materijala odnosno na Preseku 0 i iznose 10,3 %. Posmatrajući sliku uočava se da vrednost deformacija opada ka centralnom delu uzorka i u tom delu iznosi 2,7 %.



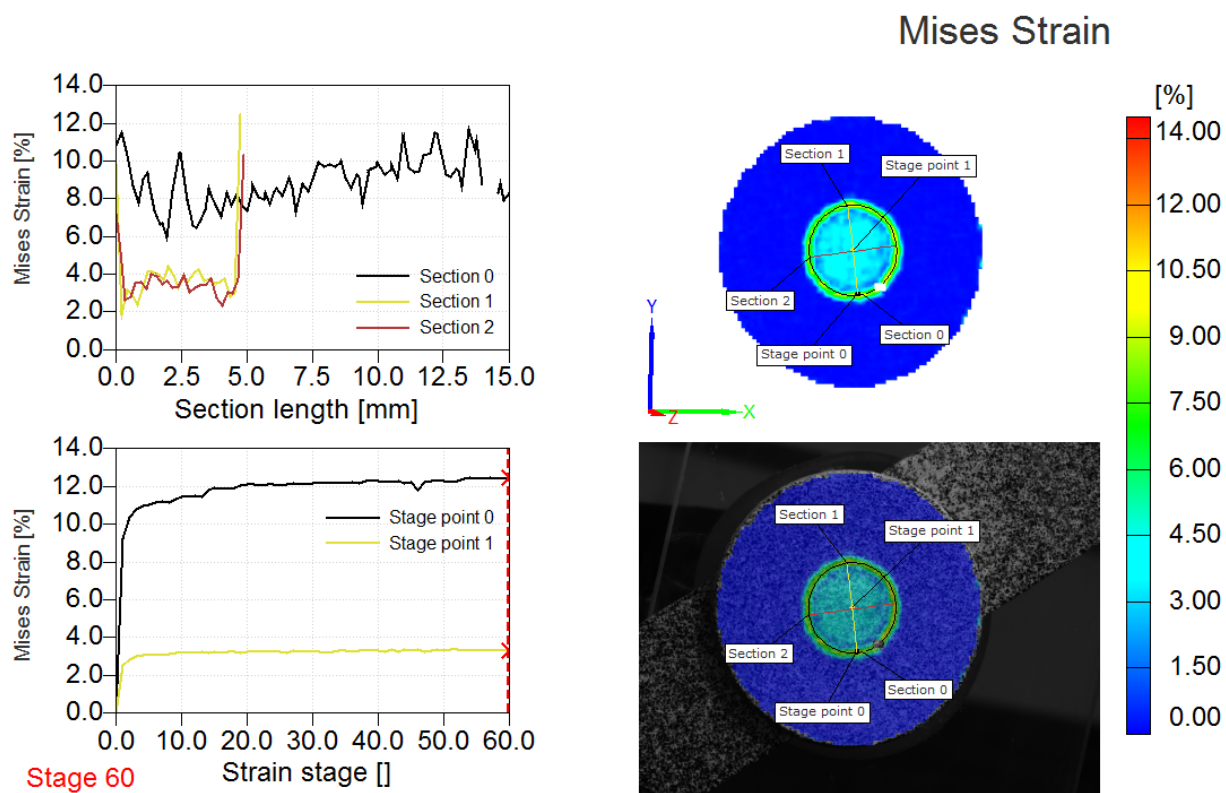
Slika 4.13. Deformaciono polje kod SeT PP uzorka, korak 1

Korak 2 za polje Misesovih deformacija dat je na Slici 4.14 za kompozitni cement SeT PP. Najveće vrednosti Misesovih deformacija se javljaju u perifernom delu uzorka i iznose 11,7 %. U centralnom delu uzorka vrednost deformacija iznosi 3,1 %.



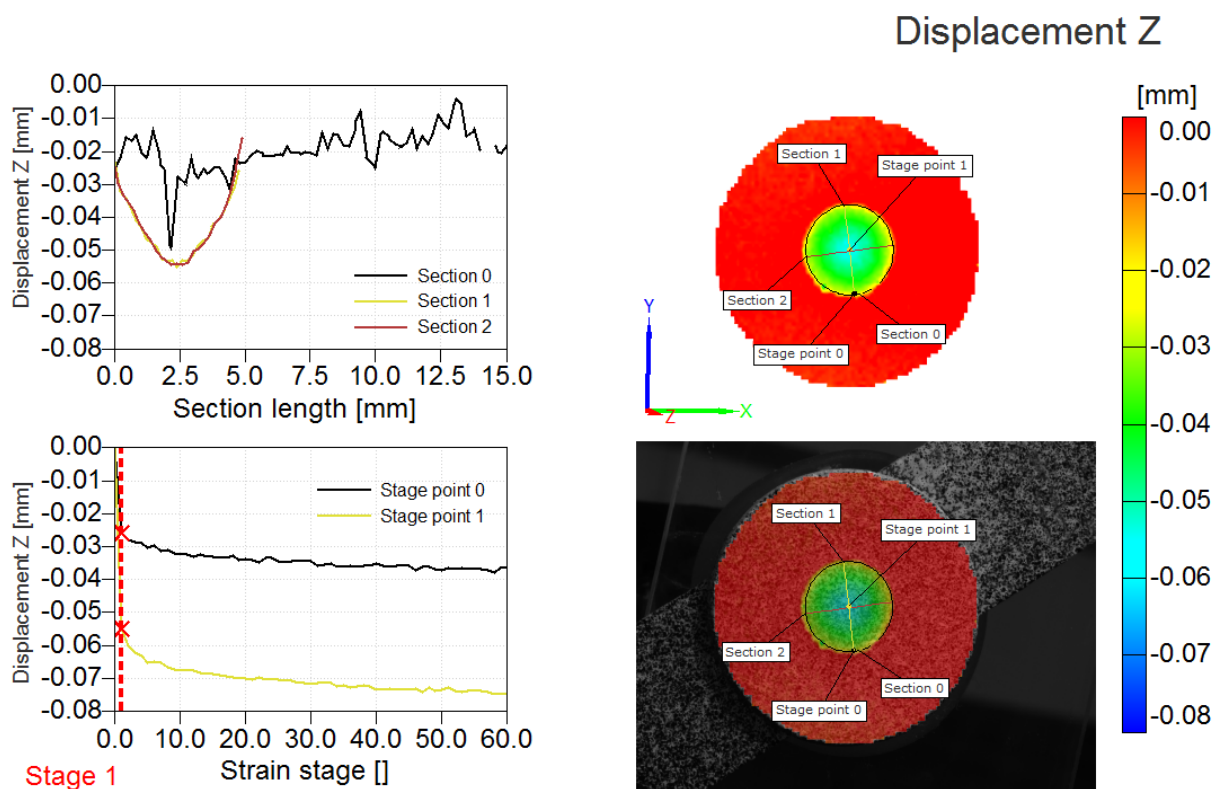
Slika 4.14. Deformaciono polje kod SeT PP uzorka, korak 2

Polje Mizesovih deformacija za SeT PP je prikazano na Slici 4.15 za korak 60. Sa slike se uočava da se najveće vrednosti deformacija javljaju na Preseku 0 i iznose 13,4 %, a najmanje vrednosti Mizesovih deformacija su izmerene u centralnom delu uzorka (3,9 %). Sa dijagrama (donji levi deo slike) se može uočiti da se tokom vremena snimanja deformacija u Tačkama 0 i 1 ustalila na 12 %, odnosno 3 % respektivno.



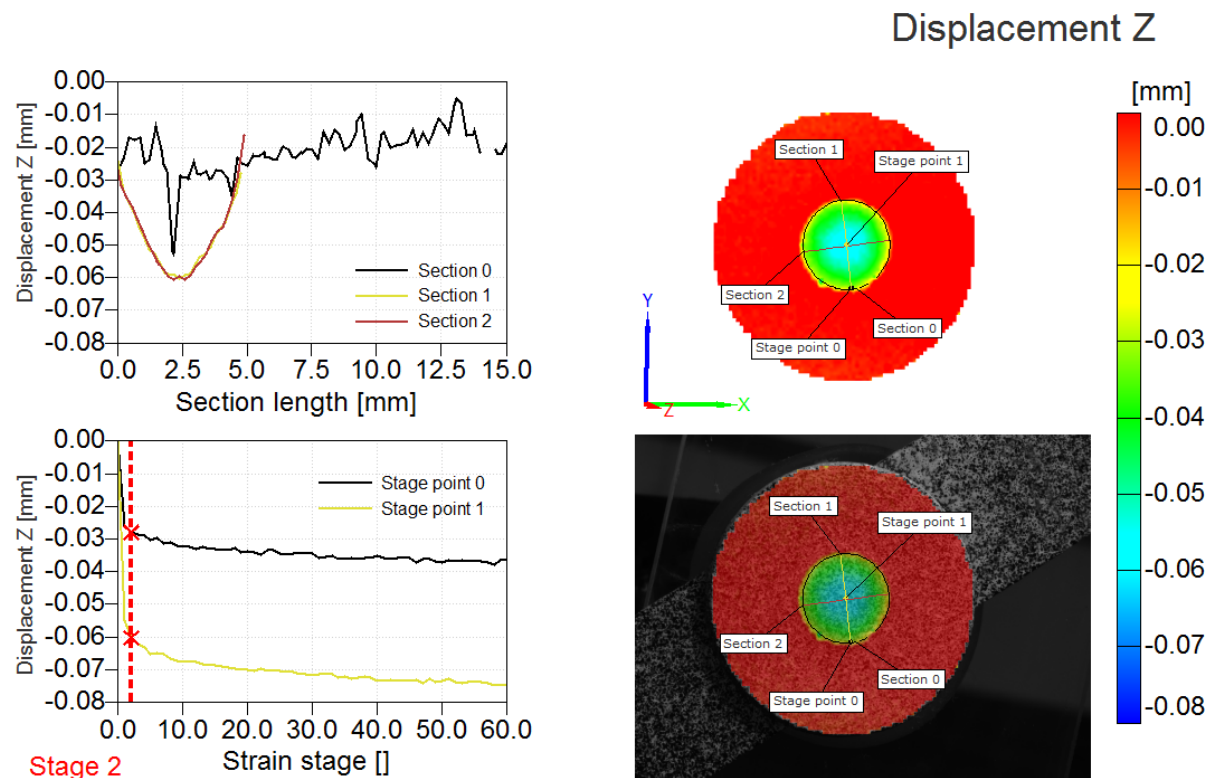
Slika 4.15. Deformaciono polje kod SeT PP uzorka, korak 60

Za korak 1 za kompozitni cement SeT PP prikazano je polje pomeranja na Slici 4.16. Polje sa najvećim pomeranjem se nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja u koraku 1 iznose 0,053 mm.



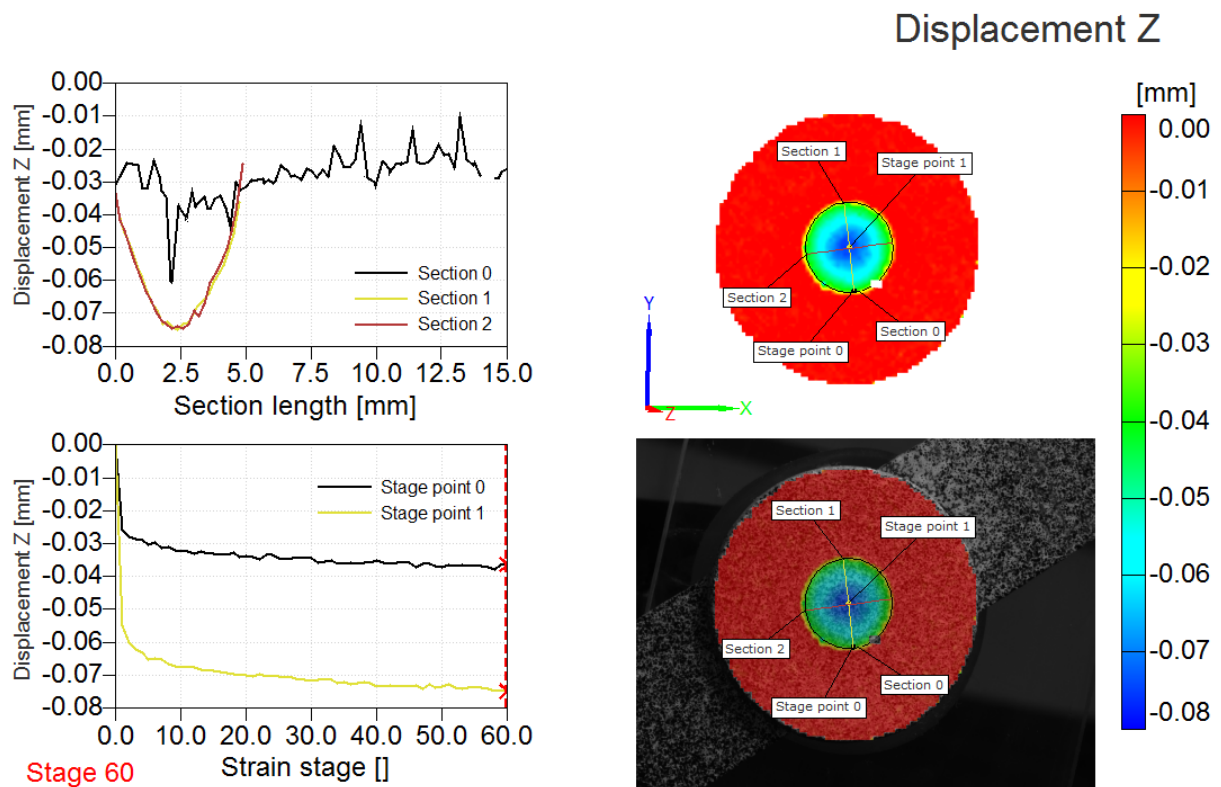
Slika 4.16. Polje pomeranja kod SeT PP uzorka, korak 1

Na Slici 4.17 prikazano je polje pomeranja za SeT PP za korak 2. Polje sa najvećim pomeranjem se i u ovom slučaju nalazi u centralnom delu uzorka, a maksimalno pomeranje za ovaj korak iznosi 0,058 mm.



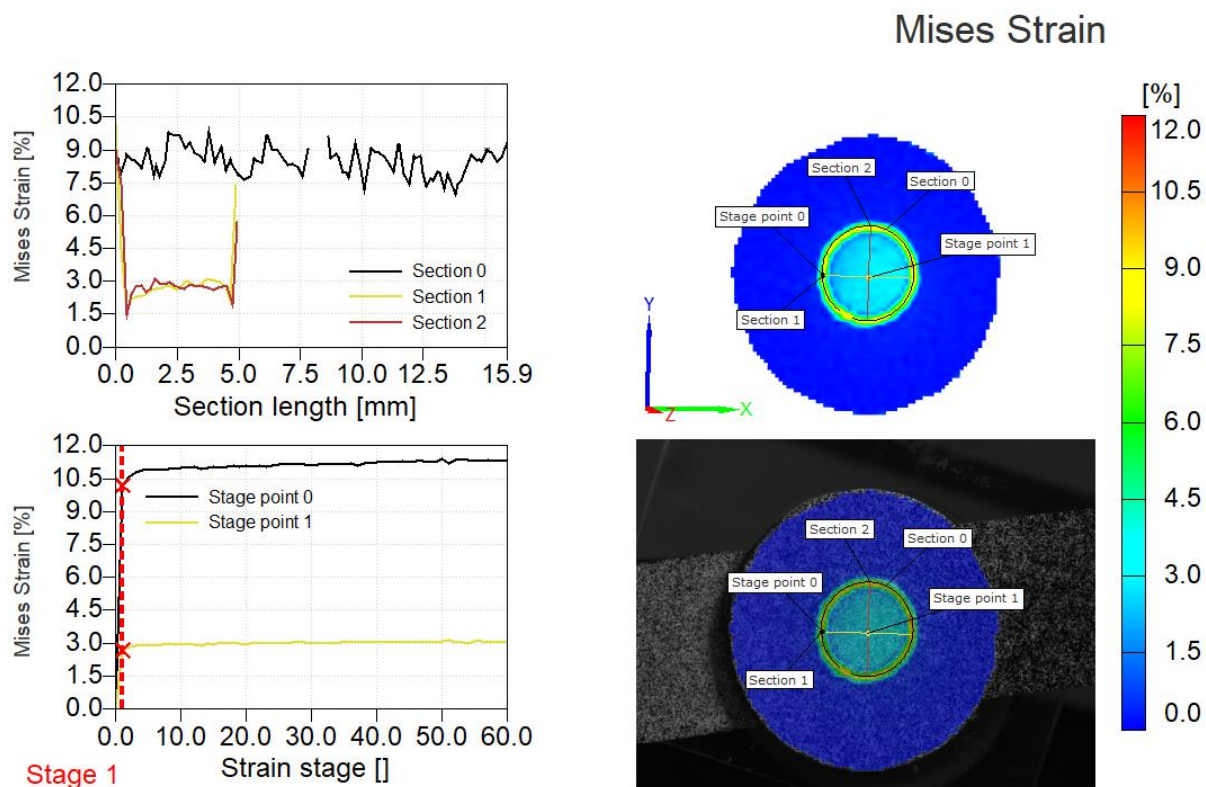
Slika 4.17. Polje pomeranja kod SeT PP uzorka, korak 2

Za korak 60 za SeT PP prikazano je polje pomeranja na Slici 4.18. Polje sa najvećim pomeranjem se i u ovom slučaju nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja iznose 0,074 mm.



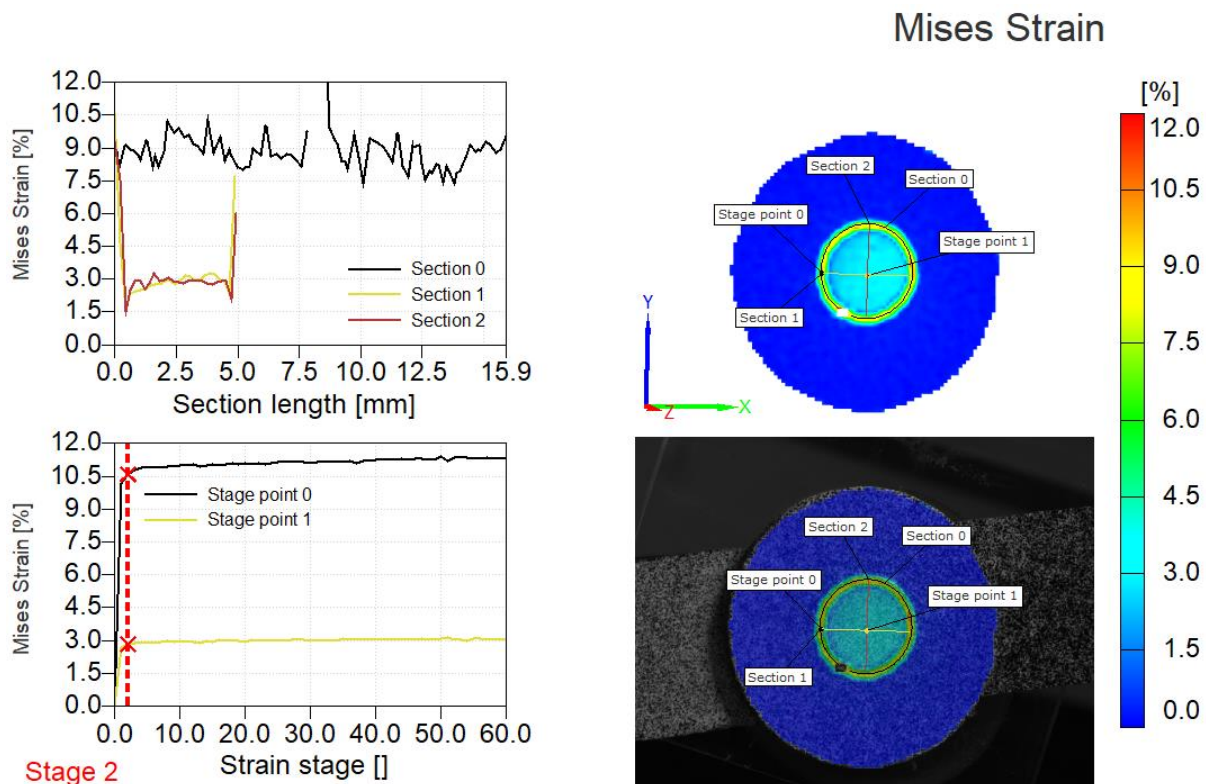
Slika 4.18. Polje pomeranja kod SeT PP uzorka, korak 60

Polje deformacija je prikazano na Slici 4.19 za kompozitni cement Relyx U200 za korak 1. Najveće vrednosti Mizesovih deformacija se javljaju u perifernom delu uzorka, odnosno na Preseku 0 i iznose 10,9 %. Posmatrajući sliku uočava se da vrednost deformacija opada ka centralnom delu uzorka i u tom delu iznosi 2,9 %.



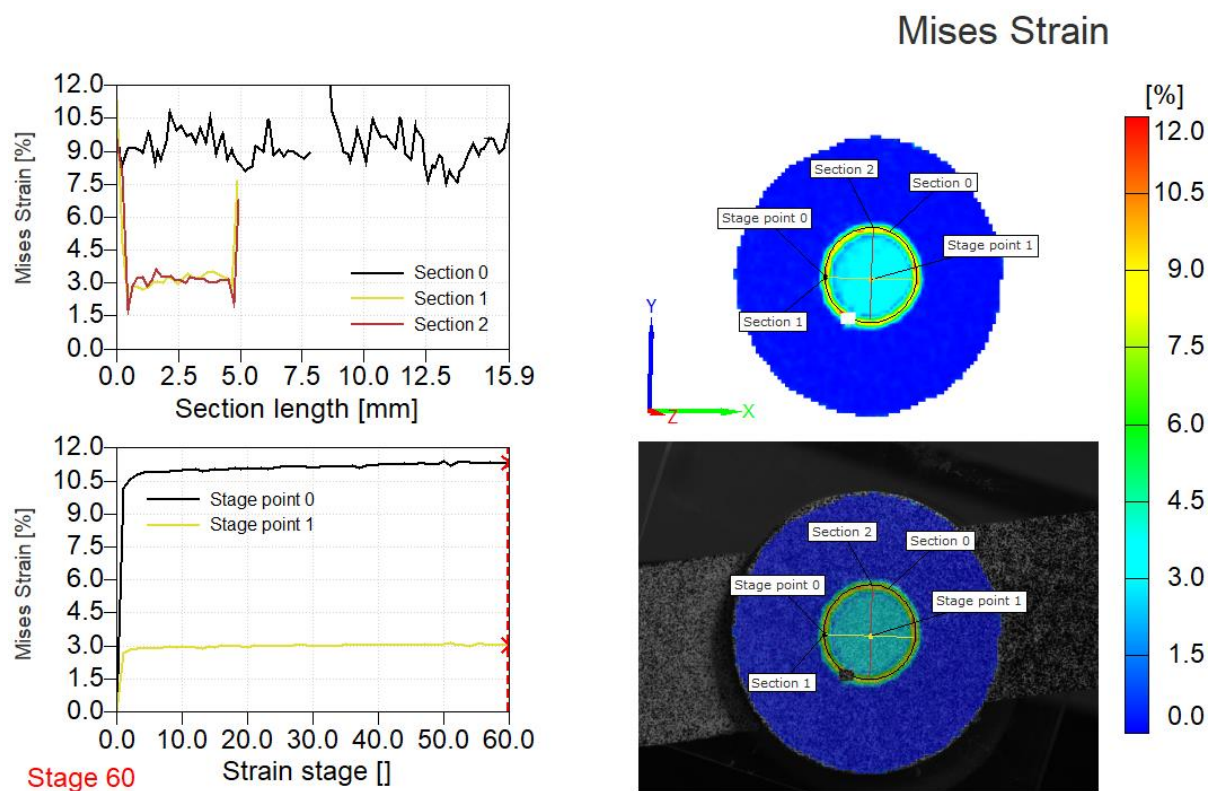
Slika 4.19. Deformaciono polje kod Relyx U200 uzorka, korak 1

Polje Mizesovih deformacija za korak 2 dato je na Slici 4.20 za uzorak Relyx U200. Najveće vrednosti Mizesovih deformacija se javljaju u perifernom delu uzorka i iznose 11,9 %. Isti trend se uočava u centralnom delu uzorka kao i kod drugih ispitivanih kompozitnih cemenata i vrednost deformacija u tom delu iznosi 3,1 %.



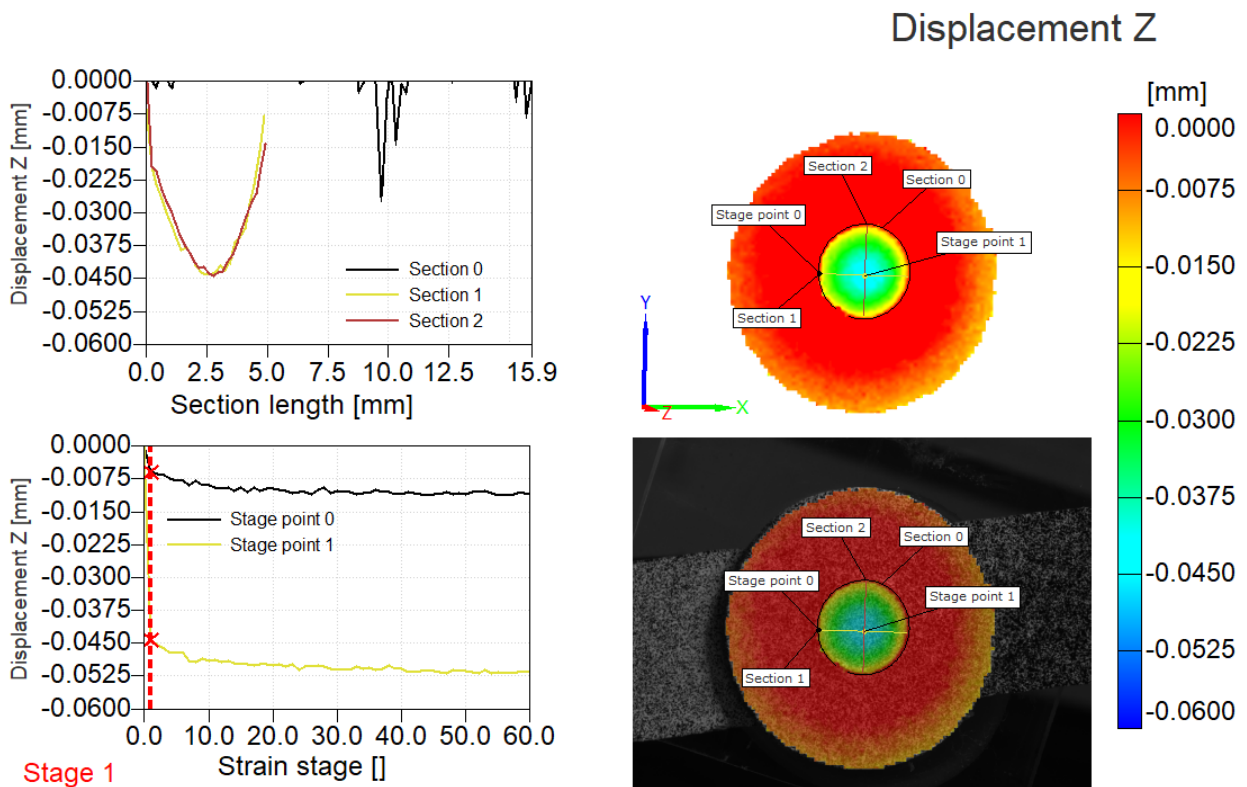
Slika 4.20. Deformaciono polje kod Relyx U200 uzorka, korak 2

Polje Mizesovih deformacija je prikazano na Slici 4.21, za korak 60 za materijal Relyx U200. Sa slike se uočava da se najveće vrednosti deformacija javljaju na Preseku 0 i iznose 12,3 %, a najmanje vrednosti Mizesovih deformacija su 3,4 % i izmerene su u centralnom delu uzorka. Sa dijagrama (donji levi deo slike) se može uočiti da se tokom vremena snimanja deformacija u Tačkama 0 i 1 ustalila na 11,5 %, odnosno 2,8 % respektivno.



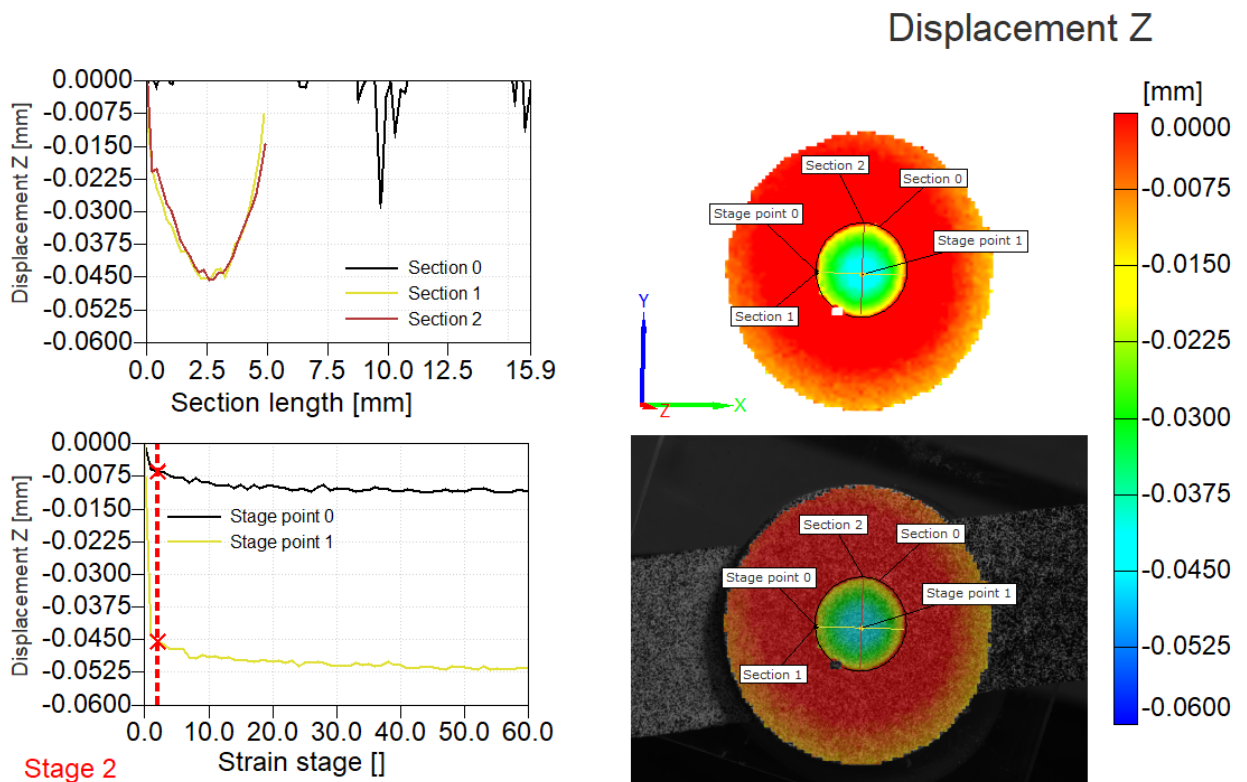
Slika 4.21. Deformaciono polje kod Relyx U200 uzorka, korak 60

Na Slici 4.22 prikazano je polje pomeranja za korak 1 za materijal Relyx U200. Polje sa najvećim pomeranjem nalazi se u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja u ovom koraku iznose 0,046 mm.



Slika 4.22. Polje pomeranja kod Relyx U200 uzorka, korak 1

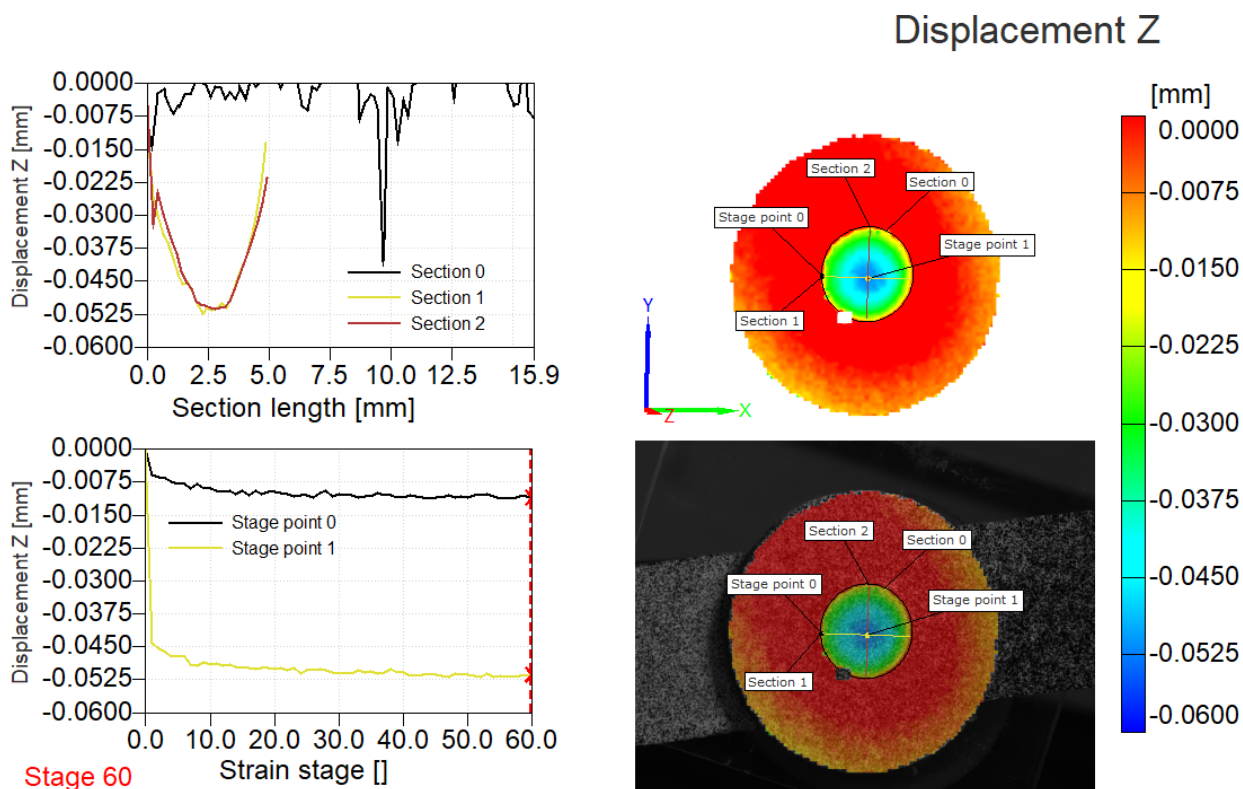
Za korak 2 za Relyx U200 prikazano je polje pomeranja na Slici 4.23. Polje sa najvećim pomeranjem se i u ovom slučaju nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja za ovaj korak iznose 0,047 mm.



Slika 4.23. Polje pomeranja kod Relyx U200 uzorka, korak 2

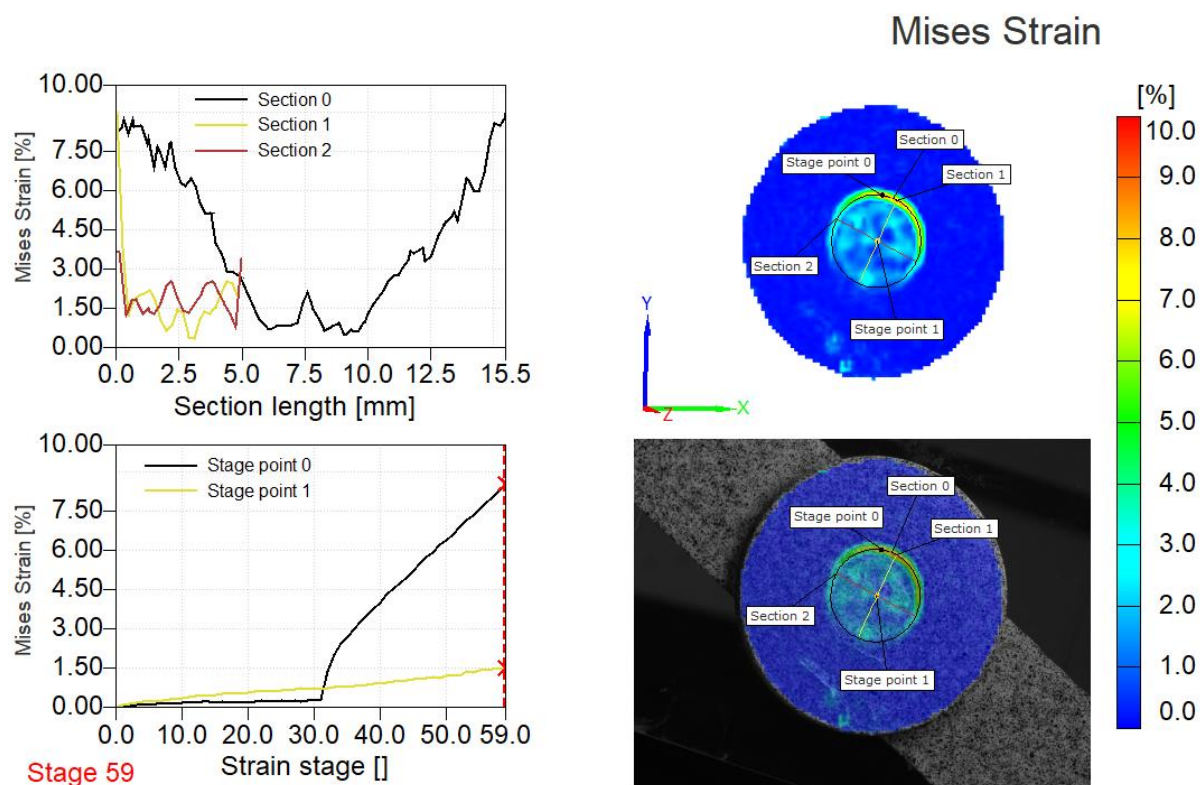


Za korak 60 za Relyx U200 prikazano je polje pomeranja na Slici 4.24. Polje sa najvećim pomeranjem se nalazi u centralnom delu uzorka, a maksimalne vrednosti pomeranja iznose 0,052 mm.



Slika 4.24. Polje pomeranja kod Relyx U200 uzorka, korak 60

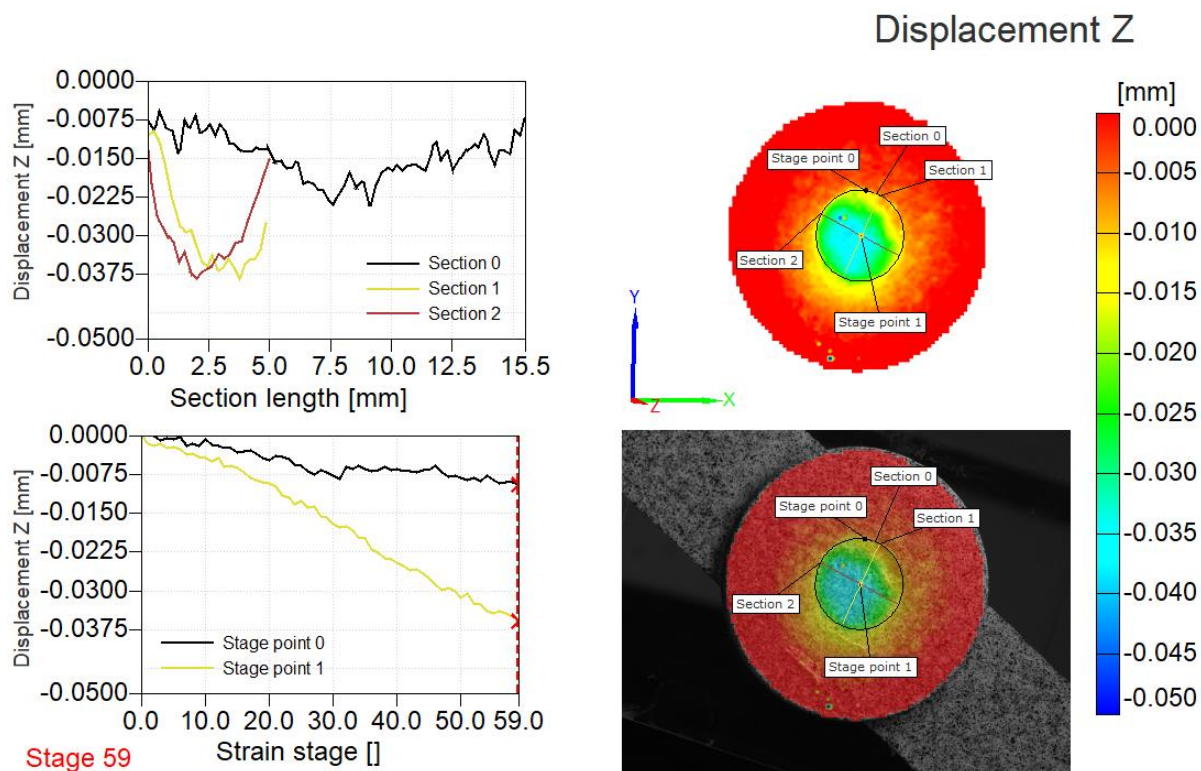
Polje Mizesovih deformacija za glas-jonomer cement, Riva Luting, prikazano je na Slici 4.25 za Korak 59. Sa slike se uočava da se najveće vrednosti deformacija javljaju na Preseku 0 i iznose 11,6 %. Najmanje vrednosti Mizesovih deformacija su izmerene u centralnom delu uzorka i iznose 3 %. Sa dijagrama (donji levi deo slike) se može uočiti da se tokom vremena snimanja deformacija nije ustalila u Tačkama 0 i 1.



Slika 4.25. Deformaciono polje kod Riva Luting uzorka, korak 59

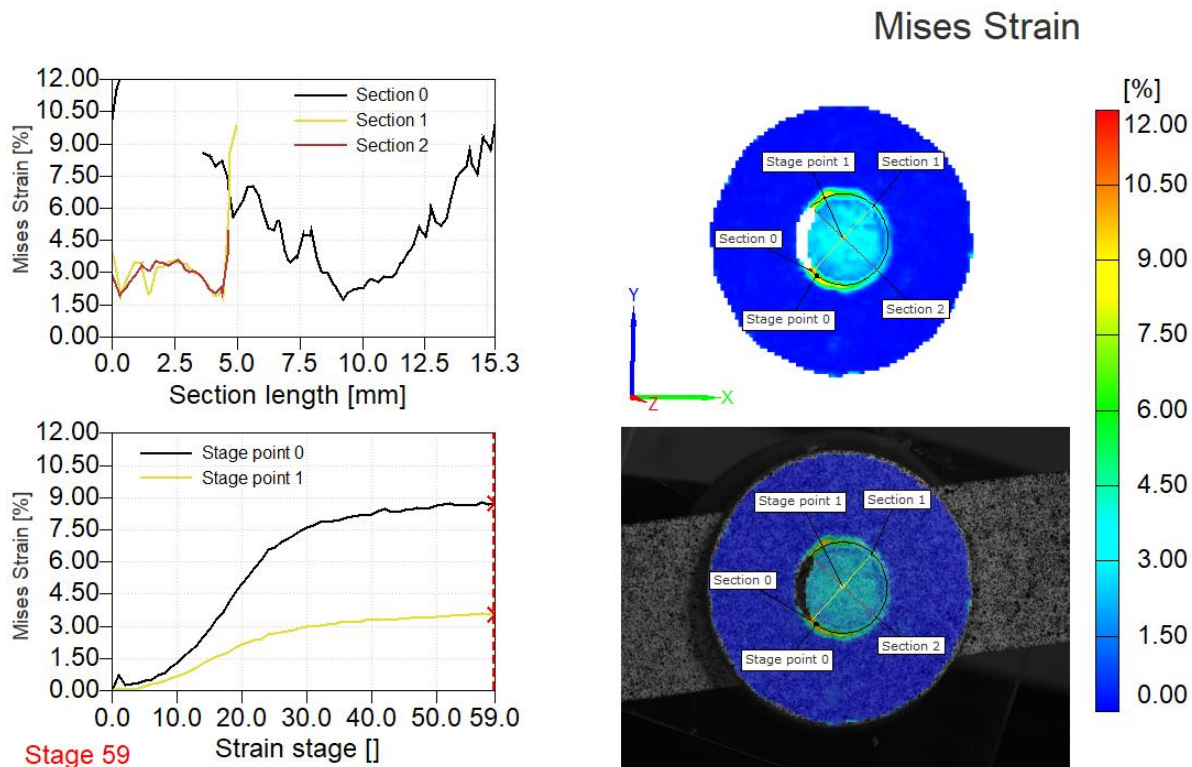
Za korak 59 prikazano je polje pomeranja za Riva Luting na Slici 4.26. Vrednost pomeranja u z pravcu (na slici Displacement Z) je sa negativnim predznakom zbog orijentacije koordinantnog sistema. Polje sa najvećim pomeranjem se nalazi u centralnom delu uzorka. Najveće vrednosti pomeranja iznose 0,055 mm.

U donjem levom delu slike prikazan je dijagram pomeranja za Tačke 0 i 1 (Stage point 0 i Stage point 1) koje su date u zavisnosti od vremena merenja reakcije polimerizacije. Tačka 0 se nalazi na Preseku 0, a Tačka 1 u centru uzorka gde se seku Preseci 1 i 2. Može se uočiti da se pomeranje i dalje nastavlja u z pravcu i da nije dostiglo svoju konačnu vrednost ni posle 10 minuta snimanja iako su preporuke proizvođača da je potrebno vreme vezivanja materijala 140 s.



Slika 4.26. Polje pomeranja kod Riva Luting uzorka, korak 59

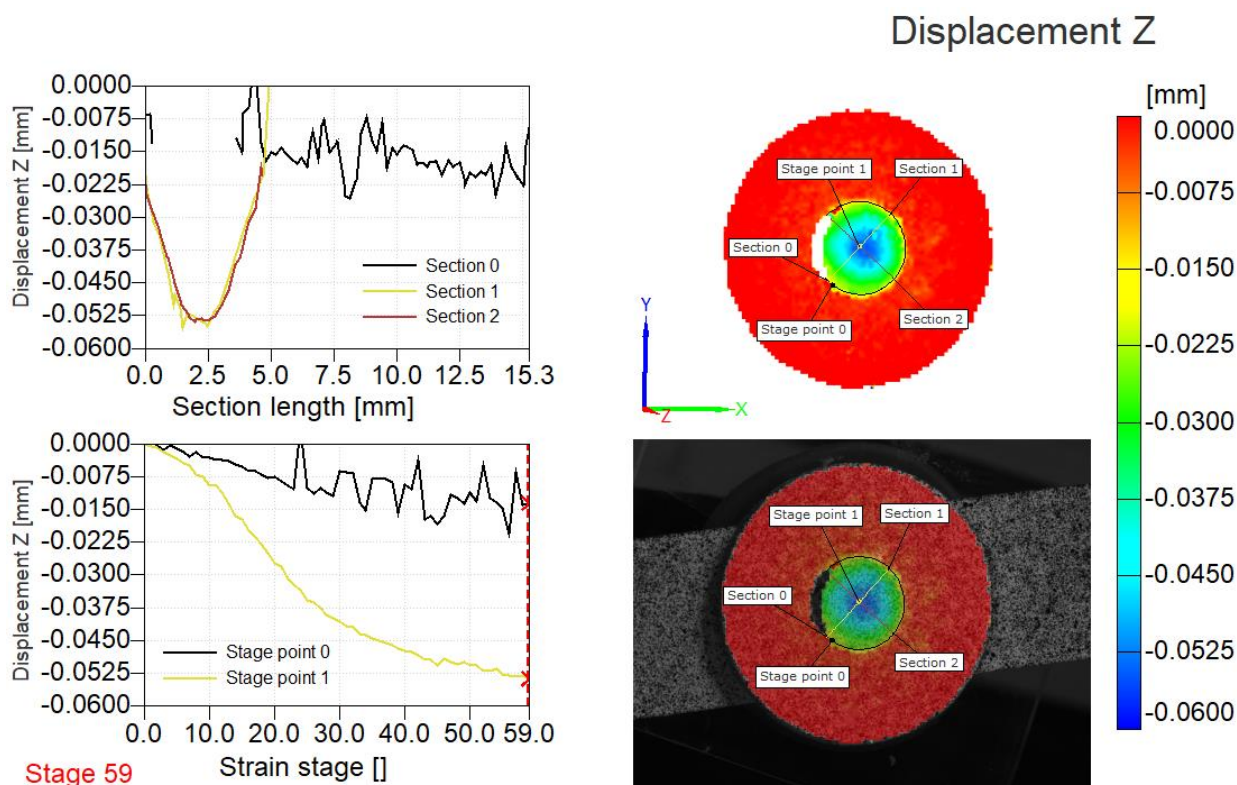
Na Slici 4.27 prikazano je polje Misesovih deformacija za glas-jonomer cement modifikovan smolom, Riva Luting Plus, za Korak 59. Sa slike se uočava da se najveće vrednosti deformacija javljaju na Preseku 0 i iznose 14,1 %, a najmanje vrednosti Misesovih deformacija su izmerene u centralnom delu uzorka (4,2 %). Sa dijagrama (donji levi deo slike) se može uočiti da se tokom vremena snimanja deformacija nije ustalila u Tačkama 0 i 1, ali da je imala tendenciju da dostigne plato.



Slika 4.27. Deformaciono polje kod Riva Luting Plus uzorka, korak 59

Na Slici 4.28 prikazano je polje pomeranja za korak 59 za Riva Luting Plus. Vrednost pomeranja u z pravcu (na slici Displacement Z) je sa negativnim predznakom zbog orijentacije koordinantnog sistema. Polje sa najvećim pomeranjem se nalazi u centralnom delu uzorka, a maksimalne vrednosti pomeranja iznose 0,069 mm.

U donjem levom delu slike prikazan je dijagram pomeranja za Tačke 0 i 1 (Stage point 0 i Stage point 1) koje su date u zavisnosti od vremena merenja reakcije polimerizacije. Tačka 0 se nalazi na Preseku 0, a Tačka 1 u centru uzorka gde se seku Preseci 1 i 2. Može se uočiti da se pomeranje i dalje nastavlja u z pravcu i da nije dostiglo svoju konačnu vrednost ni posle 10 minuta snimanja iako su preporuke proizvođača da je potrebno vreme vezivanja materijala 270 s.



Slika 4.28. Polje pomeranja kod Riva Luting Plus uzorka, korak 59

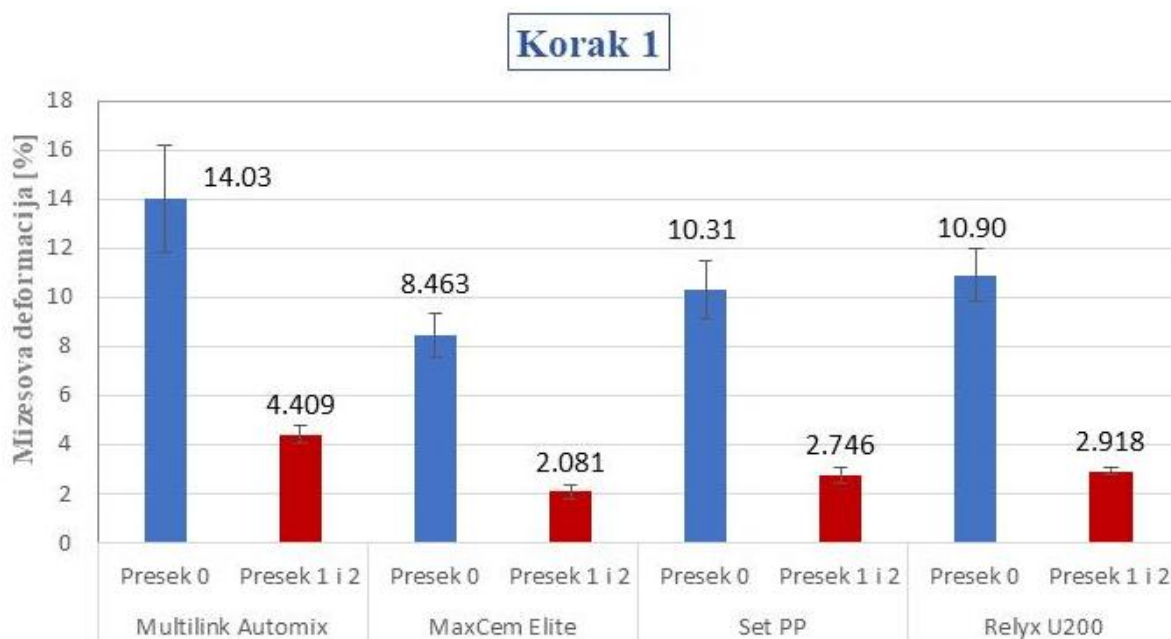
3D DIC metoda omogućava merenje celih polja Mizesovih deformacija i pomeranja. Snimanjem celih polja deformacija i celih polja pomeranja omogućeno je precizno određivanje maksimalnih vrednosti deformacija i pomeranja koje omogućavaju detaljniju analizu dentalnih cemenata. Dobijeni rezultati svih ispitivanih materijala ukazuju na neravnomernu raspodelu deformacionog polja. Za sve ispitivane dentalne cemente, uočene su veće vrednosti Mizesovih deformacija u perifernom delu uzoraka, a manje vrednosti u centralnom delu. Sa prikazanih dijagrama se vide vrednosti deformacija u funkciji dužine karakterističnog preseka za sve ispitivane uzorke, na kojima se uočava nehomogeno deformaciono polje, odnosno heterogen karakter deformacionog polja.

Na osnovu polja pomeranja za sve ispitivane kompozitne cemente uočava se da se usled polimerizacione kontrakcije materijala naspramna površina uzorka u odnosu na površinu uzorka osvetljenu LED lampom kontrahuje u pravcu centra mase materijala.

3D DIC metodom je izmerena deformacija (polimerizaciona kontrakcija, kao posledica skupljanja materijala tokom umrežavanja) tokom polimerizacije, a ukupno 10 min za sve ispitivane materijale. Za razliku od drugih metoda za ispitivanje dimenzione stabilnosti dentalnih cemenata, pored maksimalne vrednosti deformacije, 3D DIC metoda je takođe omogućila i praćenje promene polja deformacije i posle preporučenog vremena polimerizacije. Kod kompozitnih dentalnih cemenata korišćena je svetlosno inicirana radikalna polimerizacija LED lampom (20 s, po uputstvu

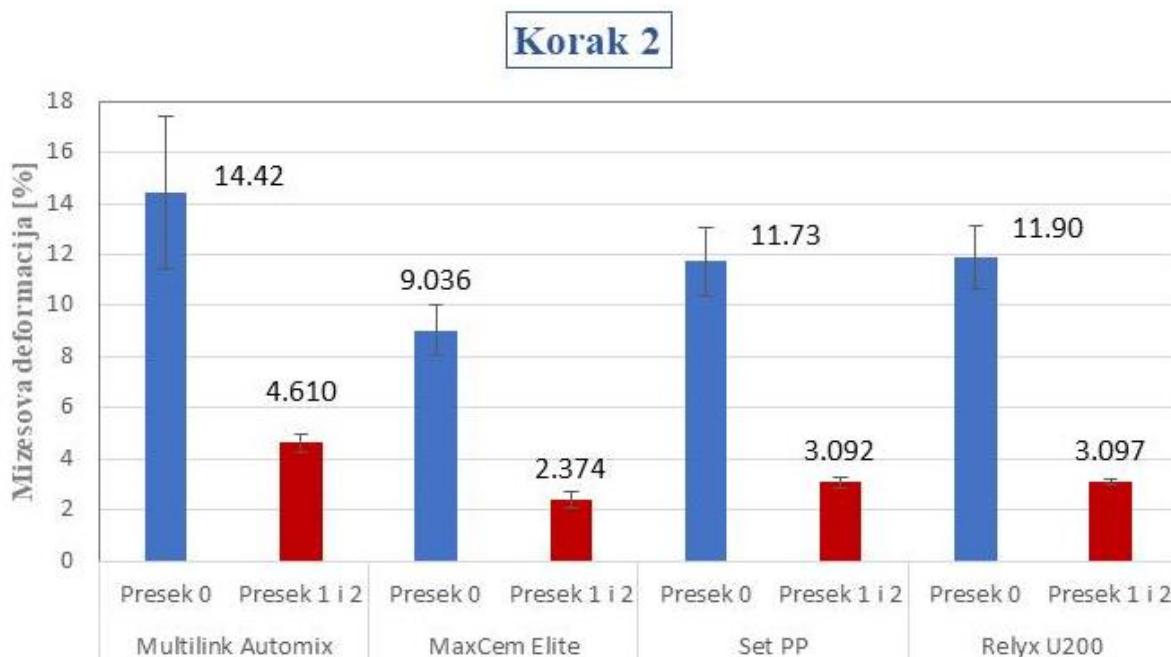
proizvođača), a kod glas-jonomera i glas-jonomera modifikovanog smolom hemijski inicirana radikalna polimerizacija. Po uputstvu proizvođača, kod GJC i GJC modifikovanog smolom, odnosno Riva Luting i Riva Luting Plus cementa, polimerizacija je trebalo da se završi za 140 s odnosno 270 s, respektivno. Iako preporuke proizvođača nalažu da je potrebno manje od 3 min odnosno manje od 5 min za završetak polimerizacije kod GJC i GJC modifikovanog smolom, ova metoda je pokazala da se polimerizaciona kontrakcija nastavila i posle 10 min. Najveće vrednosti deformacije su uočene u blizini periferne zone. Ista pojava je uočena i kod svih ispitivanih kompozitnih cemenata. Reakcija polimerizacije, iako je bila inicirana i svetlosnim izvorom, nije bila završena posle preporučenog vremena.

Na Dijagramu 4.1 prikazane su srednje vrednosti maksimalnih Mizesovih deformacija i standardna devijacija kompozitnih cemenata za Presek 0 i Preseke 1 i 2 za korak 1. Dobijeni rezultati ukazuju da je od svih ispitivanih materijala, najveće vrednosti maksimalne deformacije imao Multilink Automix, zatim Relyx U200, SeT PP, a najmanje vrednosti maksimalnih defomacija MaxCem Elite.



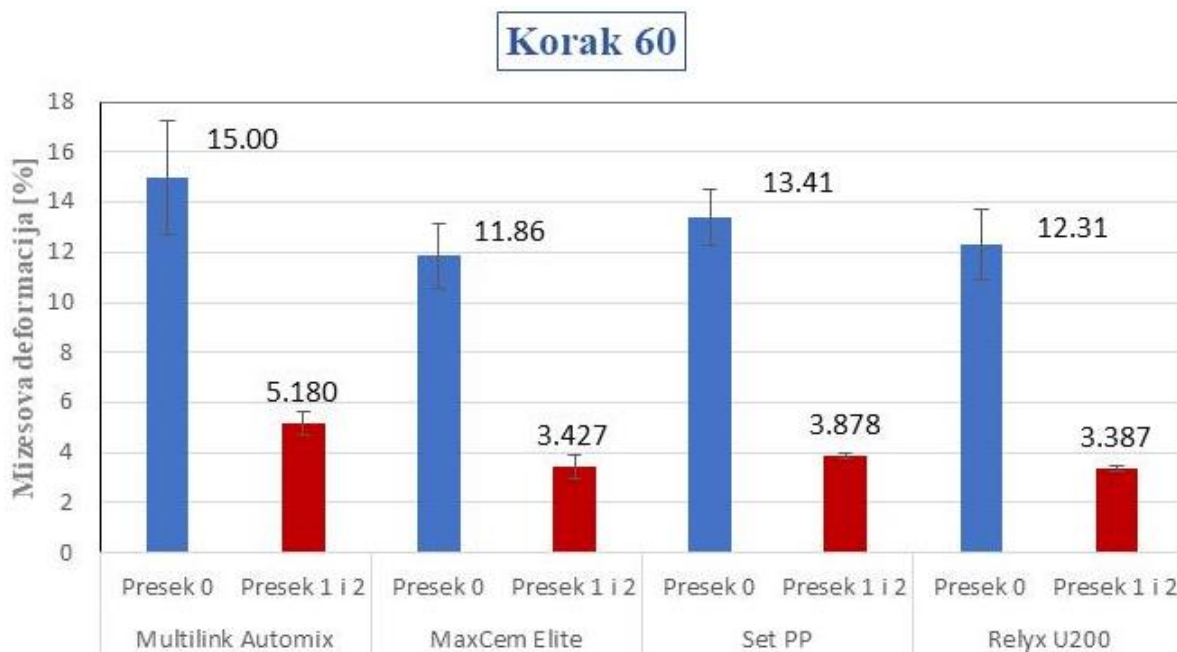
*Dijagram 4.1. Mizesova deformacija ispitivanih kompozitnih cemenata (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, korak 1*

Za korak 2, na Dijagramu 4.2, uočava se da je od svih ispitivanih materijala, najveće vrednosti maksimalne deformacije imao Multilink Automix, zatim Relyx U200, SeT PP, a najmanje vrednosti maksimalnih defomacija MaxCem Elite.



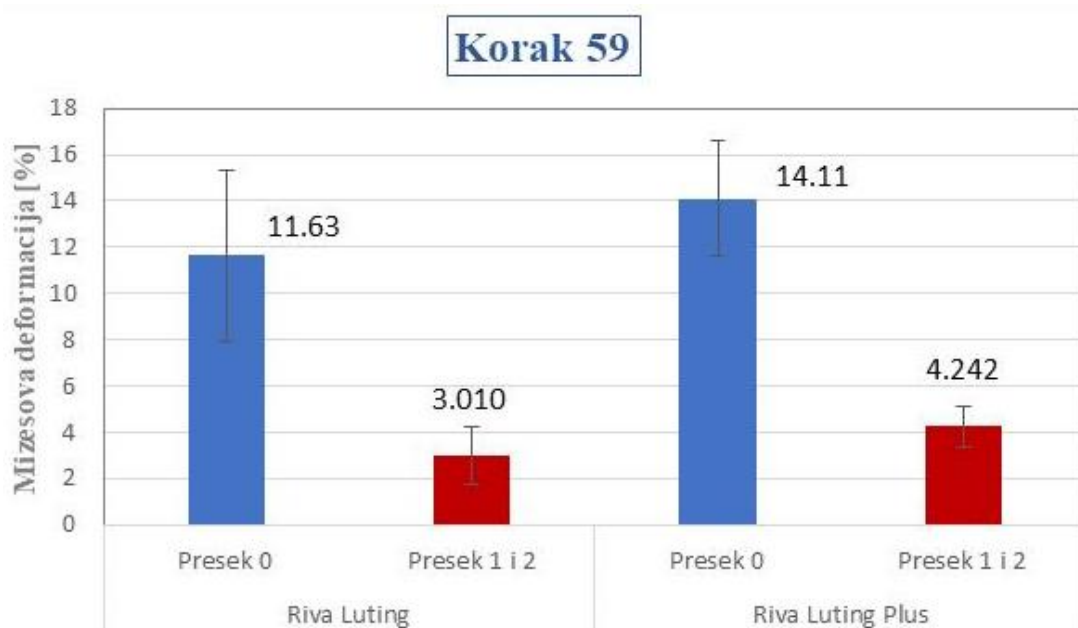
*Dijagram 4.2. Mizesova deformacija ispitivanih kompozitnih cemenata (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, korak 2*

U poslednjem koraku (Dijagram 4.3), dobijeni rezultati pokazuju promenu u odnosu na korake 1 i 2. Najveće vrednosti maksimalne deformacije su i dalje bile kod materijala Multilink Automix, ali kod materijala SeT PP su značajno porasle tako da su bile veće u odnosu na Relyx U200. Najmanje vrednosti defomacija je i dalje pokazao materijal MaxCem Elite.



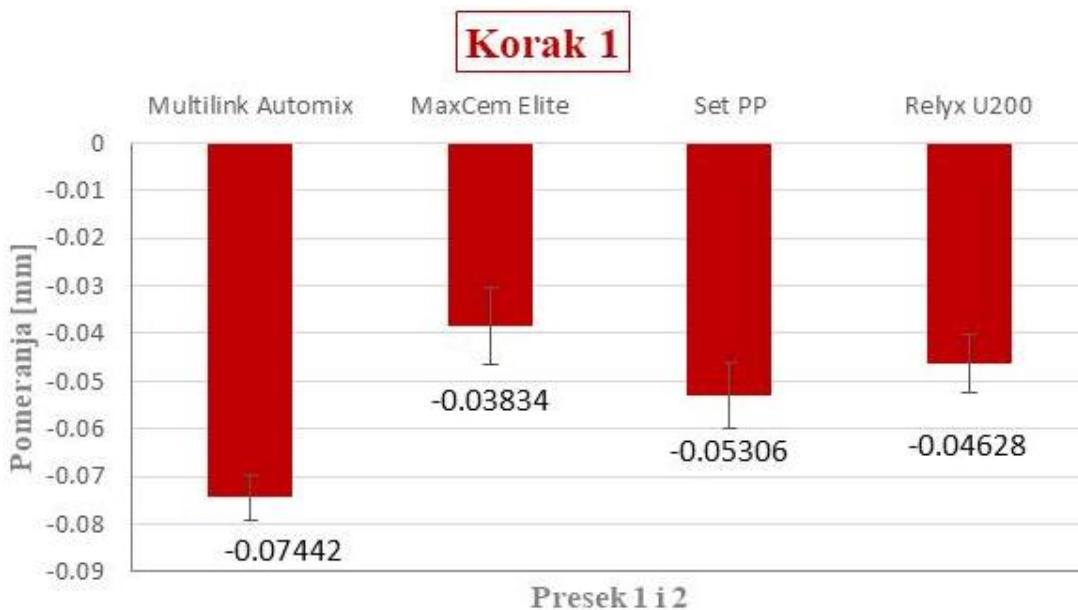
*Dijagram 4.3. Mizesova deformacija ispitivanih kompozitnih cemenata (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, korak 60*

Za poslednji korak (Dijagram 4.4), za GJC i GJC modifikovan smolom su prikazane srednje vrednosti maksimalnih Mizesovih deformacija kao i standardna devijacija za Presek 0 i Preseke 1 i 2. Sa dijagrama se vidi da je veće vrednosti deformacija pokazao materijal Riva Luting Plus, s obzirom da sadrži polimernu matricu koja najviše utiče na polimerizacionu kontrakciju materijala.



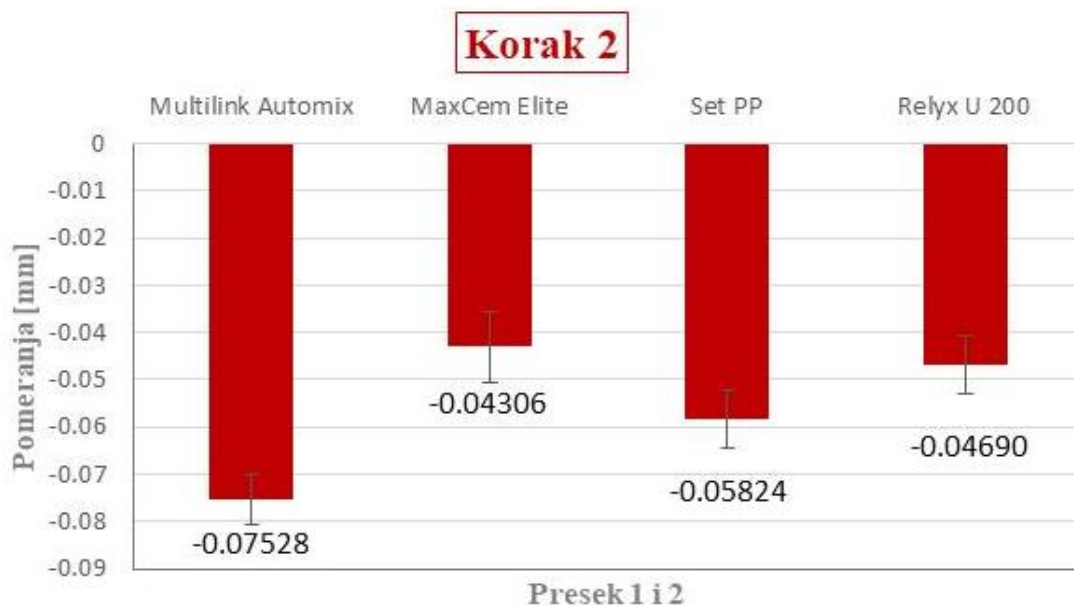
Dijagram 4.4. Mizesova deformacija ispitivanih GJC i GJC ojačanog smolom (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, korak 59

Na Dijagramu 4.5 prikazane su srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija kompozitnih cemenata za Preseke 1 i 2 za korak 1. S obzirom da su najveće vrednosti pomeranja na sredini Preseka 1 i 2, Presek 0 se nije razmatrao u daljoj analizi polja pomeranja. Dobijeni rezultati ukazuju da je od svih ispitivanih materijala, najveće vrednosti pomeranja imao Multilink Automix, zatim SeT PP, Relyx U200, a najmanje vrednosti pomeranja MaxCem Elite.



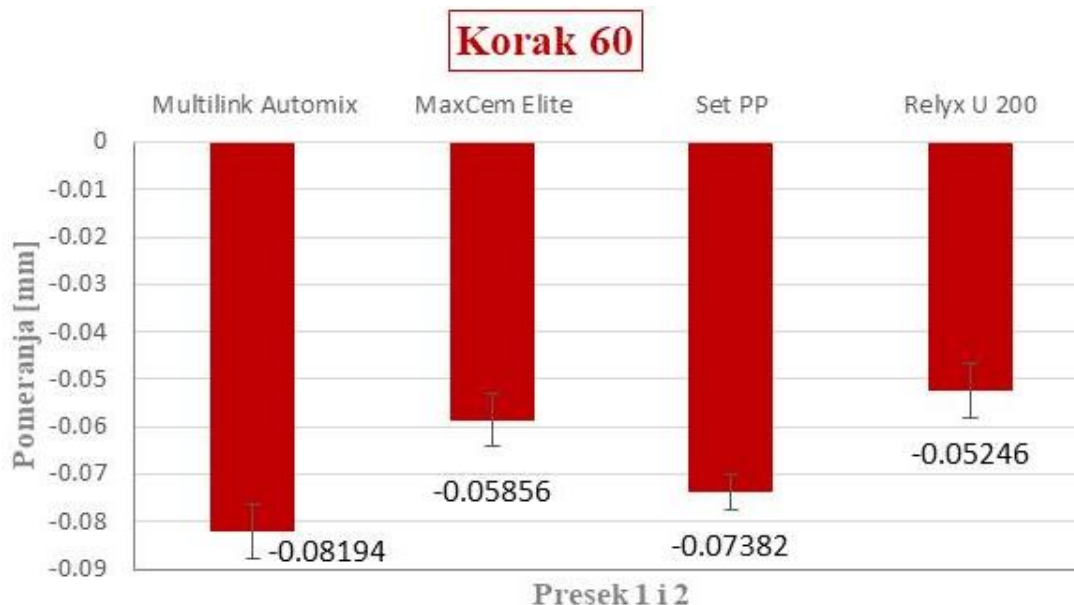
Dijagram 4.5. Pomeranja u z pravcu ispitivanih kompozitnih cemenata (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, korak 1

Za korak 2, na Dijagramu 4.6, uočava se da je od svih ispitivanih materijala, najveće vrednosti pomeranja imao Multilink Automix, zatim SeT PP, Relyx U200, a najmanje vrednosti pomeranja MaxCem Elite.



*Dijagram 4.6. Pomeranja u z pravcu ispitivanih kompozitnih cemenata (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, korak 2*

U poslednjem koraku (Dijagram 4.7), dobijeni rezultati pokazuju promenu u odnosu na korake 1 i 2. Najveće vrednosti pomeranja su i dalje bile kod materijala Multilink Automix, a zatim kod SeT PP, ali kod materijala MaxCem Elite su značajno porasle tako da su bile veće u odnosu na Relyx U200. Za razliku od rezultata dobijenih za vrednosti deformacija gde su vrednosti za SeT PP u poslednjem koraku porasle i bile veće nego kod materijala Relyx U200, kod pomeranja materijal SeT PP je tokom reakcije polimerizacije pokazivao veće pomeranje u odnosu na Relyx U200, ali u ovom slučaju je veća pomeranja imao i materijal MaxCem Elite. Relyx U200 je pokazao najmanje vrednosti pomeranja od svih ispitivanih kompozitnih cemenata.

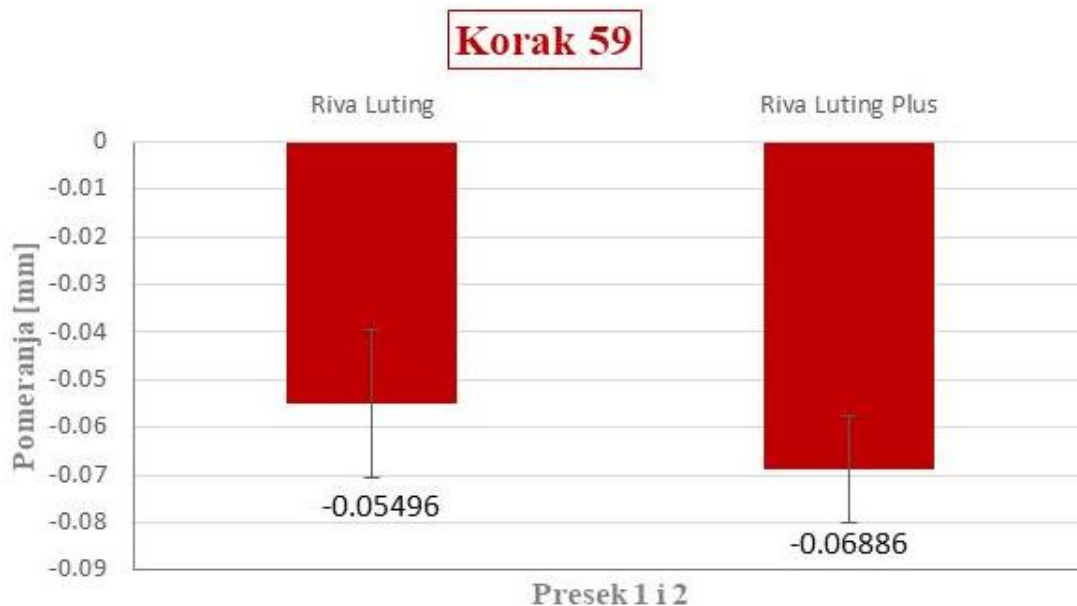


*Dijagram 4.7. Pomeranja u z pravcu ispitivanih kompozitnih cemenata (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, korak 60*

Za poslednji korak (Dijagram 4.8), za GJC i GJC modifikovan smolom su prikazane srednje vrednosti maksimalnih pomeranja kao i standardna devijacija za Preseke 1 i 2. S obzirom da su najveće vrednosti pomeranja na sredini Preseka 1 i 2, Presek 0 se nije razmatrao u daljoj analizi



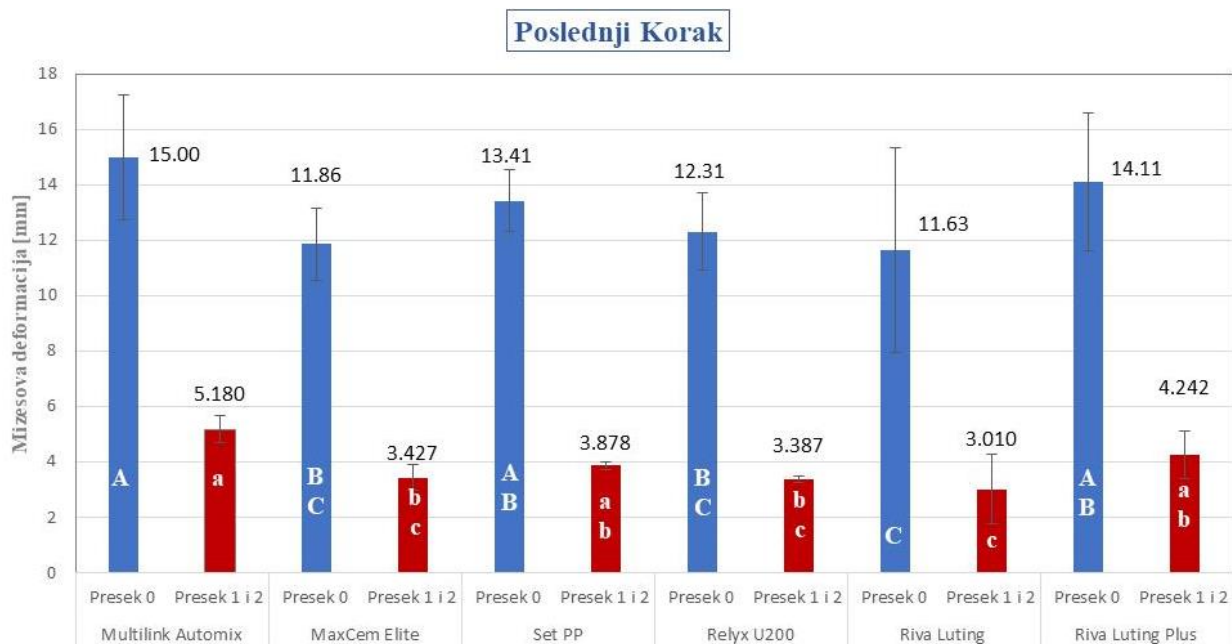
polja pomeranja. Sa dijagrama se vidi da je veće vrednosti pomeranja pokazao materijal Riva Luting Plus, s obzirom da sadrži polimernu matricu koj najviše utiče na skupljanje i pomeranje materijala.



Dijagram 4.8. Pomeranja u z pravcu ispitivanih GJC i GJC ojačanog smolom (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, korak 59

Na Dijagramu 4.9 (poslednji korak) prikazane su srednje vrednosti maksimalnih Mizesovih deformacija, standardna devijacija kao i statistička značajnost za svih šest ispitivanih dentalnih cemenata za Presek 0 i Preseke 1 i 2.

Dobijeni rezultati ukazuju da je od svih ispitivanih materijala, najveće vrednosti maksimalnih deformacija imao kompozitni cement Multilink Automix, zatim glas-jonomer ojačan smolom Riva Luting Plus, zatim kompozitni cement SeT PP, kompozitni cement Relyx U200, kompozitni cement MaxCem Elite, a najmanje vrednosti Mizesovih defomacija za sve Preseke pokazao je glas-jonomer Riva Luting, koji u svom sastavu ne sadrži smolu. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima u dostupnoj literaturi [99, 102, 106, 108, 118, 124, 125, 127].



*Dijagram 4.9. Mizesova deformacija (srednje vrednosti maksimalnih deformacija i standardna devijacija) za Presek 0 i Presek 1 i 2, poslednji korak. Materijali sa različitim slovnim oznakama su statistički značajno različiti. Velika slova se odnose na Presek 0, a mala slova na Presek 1 i 2.*

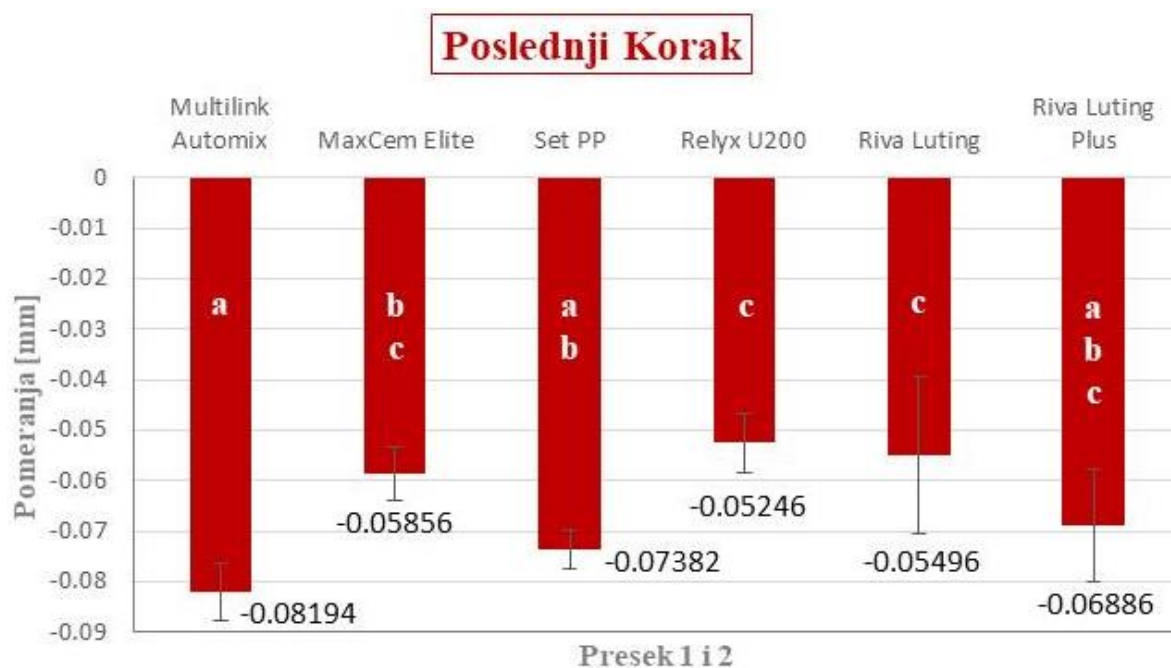
Interakcija faktora „materijal“ i „sekcija“ pri analizi Misesove deformacije nije bila statistički značajna ( $p=0,596$ ), dok su oba faktora pojedinačno pokazala postojanje statistički značajnih razlika ( $p<0,05$ ). Tukey post-hoc test je pokazao da je Misesova deformacija za Presek 0 (periferni deo uzorka) bio statistički značajno veći od Misesove deformacije u Presecima 1 i 2 (centralni deo uzorka) ( $p<0,05$ ). Statistička značajnost razlika između materijala iskazana je različitim slovnim oznakama koje su prikazane na Dijagramu 4.9. Velika slova se odnose na Presek 0, dok se mala slova odnose na Preseke 1 i 2.

Materijali sa različitim slovnim oznakama su statistički značajno različiti. Multilink Automix, SeT PP i Riva Luting Plus međusobno nisu značajno različiti (svi imaju oznaku A). Multilink je pokazao značajno veće vrednosti Misesovih deformacija u poređenju sa materijalima Maxcem Elite, RelyX U200 i Riva Luting (nemaju oznaku A). Maxcem Elite, SeT PP, RelyX U200 i Riva Luting Plus nisu bili značajno različiti (oznaka B), kao ni Maxcem Elite, RelyX U200 i Riva Luting (oznaka C). Uočava se i da su Multilink i Riva Luting Plus (oznake A odnosno AB) imali značajno veće vrednosti Misesovih deformacija u odnosu na materijale MaxCem Elite i Riva Luting (oznake BC odnosno C).

Vrednosti Misesove deformacije u perifernom delu uzorka (Presek 0) bile su u značajnoj korelaciji sa pomeranjem. Veća vrednost deformacije je bila povezana i sa većom vrednošću pomeranja (Pearsonov koeficijent  $r=0,639$ ;  $p<0,001$ ). Pozitivna korelacija je registrovana i između Misesove deformacije u centralnom delu uzorka (Preseci 1 i 2) i pomeranjem (Pearsonov koeficijent  $r=0,493$ ;  $p=0,006$ ). Nije uočena značajna korelacija između Misesove deformacije u centralnom i perifernom delu uzorka, odnosno veća deformacija u perifernom delu nije bila u korelaciji sa većom deformacijom u centralnom delu uzorka i obrnuto (Pearsonov koeficijent  $r=0,286$ ;  $p=0,125$ ).

Na Dijagramu 4.10 (poslednji korak) prikazane su srednje vrednosti maksimalnih pomeranja, standardna devijacija kao i statistička značajnost za svih šest ispitivanih dentalnih cemenata za Preseke 1 i 2. Dobijeni rezultati ukazuju da je od svih ispitivanih materijala, najveće vrednosti pomeranja imao kompozitni cement Multilink Automix, zatim kompozitni cement SeT PP, zatim glas-jonomer ojačan smolom Riva Luting Plus, kompozitni cement MaxCem Elite, glas-jonomer Riva Luting a najmanje vrednosti pmeranja pokazao je kompozitni cement Relyx U200. Rezultati

za srednje maksimalne vrednosti pomeranja se razlikuju po redosledu i tipu ispitivanih materijala u odnosu na rezultate srednjih maksimalnih vrednosti Mizesovih deformacija.



Dijagram 4.10. Pomeranja u z pravcu (srednje vrednosti maksimalnih pomeranja i standardna devijacija) za Presek 1 i 2, poslednji korak. Materijali sa različitim slovnim oznakama su statistički značajno različiti.

Analiza podataka za pomeranje pokazala je statistički značajne razlike između materijala, koji su označeni različitim slovima na Dijagramu 4.10. Materijali sa različitim slovnim oznakama su statistički značajno različiti. Multilink Automix, SeT PP i Riva Luting Plus međusobno nisu značajno različiti (svi imaju oznaku A). Multilink Automix je pokazao značajno veće pomeranje u poređenju sa materijalima Maxcem Elite, RelyX U200 i Riva Luting (nemaju oznaku A). Maxcem Elite, SeT PP i Riva Luting Plus nisu bili značajno različiti (oznaka B), kao ni Riva Luting Plus, Maxcem Elite, Riva Luting i RelyX U200 (svi oznaka C). Uočava se i da su Multilink Automix i SeT PP (oznake A odnosno AB) imali značajno veće pomeranje od materijala Riva Luting i RelyX U200 (oznaka C). Tabela 4.1 prikazuje srednje vrednosti maksimalnih Mizesovih deformacija i njihov procentualni porast za Presek 0 za ispitivane kompozitne cimente

Tabela 4.1. Srednje vrednosti maksimalnih Mizesovih deformacija i njihov procentualni porast za Presek 0

<b>Presek 0</b>					
<b>Materijal</b>	<b>Srednje vrednosti maksimalnih deformacija, %</b>			<b>Procentualni porast usrednjenih maksimalnih deformacija, %</b>	
	Korak 1	Korak 2	Korak 60	Korak 1 - Korak 2	Korak 1 - Korak 60
<b>Multilink Automix</b>	14,03	14,42	15,00	<b>2,780</b>	<b>6,914</b>
<b>MaxCem Elite</b>	8,463	9,036	11,86	<b>6,771</b>	<b>40,14</b>
<b>SeT PP</b>	10,31	11,73	13,41	<b>13,77</b>	<b>30,07</b>
<b>Relyx U200</b>	10,90	11,90	12,31	<b>9,174</b>	<b>12,93</b>

Tabela 4.2 prikazuje srednje vrednosti maksimalnih Mizesovih deformacija i njihov procentualni porast za Presek 1 i 2 za ispitivane kompozitne cemente.

*Tabela 4.2. Srednje vrednosti maksimalnih deformacija i njihov procentualni porast za Presek 1 i 2*

<b>Presek 1 i 2</b>					
<b>Materijal</b>	<b>Srednje vrednosti maksimalnih deformacija, %</b>			<b>Procentualni porast usrednjenih maksimalnih deformacija, %</b>	
	<b>Korak 1</b>	<b>Korak 2</b>	<b>Korak 60</b>	<b>Korak 1 - Korak 2</b>	<b>Korak 1 - Korak 60</b>
<b>Multilink Automix</b>	4,409	4,610	5,180	<b>4,559</b>	<b>17,49</b>
<b>MaxCem Elite</b>	2,081	2,374	3,427	<b>14,08</b>	<b>64,68</b>
<b>SeT PP</b>	2,746	3,092	3,878	<b>12,60</b>	<b>41,22</b>
<b>Relyx U200</b>	2,918	3,097	3,387	<b>6,134</b>	<b>16,07</b>

Iz prikazanih tabela se može uočiti da se najveći procentualni porast vrednosti maksimalne deformacije posle svetlosne polimerizacije LED lampom za sve ispitivane kompozitne cemente dešava između koraka 1 i 2. Vremenski period između koraka je deset sekundi.

Polimerizaciona kontrakcija nije bila ravnomerna na celom uzorku za svaki ispitivani kompozitni cement, što može biti posledica raspodele ojačavajućih čestica punioca u smoli ili propuštanja svetlosti kroz dentalni materijal. Heterogenost u sastavu materijala dovodi do razlika u inicijaciji i brzini polimerizacije. Uz to, treba napomenuti da nemaju sve LED lampe uniformnu raspodelu svetlosti na njihovom vrhu [191]. Polimerizaciona kontrakcija kompozita je neuniformna, a to je i skladu sa prethodnim istraživanjima [108, 124, 125, 128, 192].

Srednje vrednosti polimerizacione kontrakcije za dentalne cemente koji se upotrebljavaju u restaurativnoj stomatologiji iznose od 1 % do 6 % što zavisi od sastava materijala i uslova pod kojima se izvodi reakcija polimerizacije [193-198]. Potrebno je naglasiti da rezultati u ovoj disertaciji daju uvid u maksimalne vrednosti deformacija i pomeranja što je od izuzetnog značaja u praksi jer upravo pri tim vrednostima može doći najpre do ranije pomenutih posledica (dugotrajnost restauracija, mikro i marko defekti, lošija mehanička svojstva kompozitnih materijala, itd.) usled kontrakcije. Dimenzione promene dentalnih cemenata tokom očvršćavanja menjaju strukturu materijala. Hemijski sastav polimerne matrice u kompozitnim cementima je jedan od glavnih faktora koji utiče na svojstva i ponašanje materijala [199]. Poznato je da monomeri koji imaju veće molekulske mase pokazuju manje vrednosti polimerizacione kontrakcije nego monomeri sa manjom molekulskom masom, dok veća koncentracija neorganskog punioca u kompozitnom cementu doprinosi manjim vrednostima polimerizacione kontrakcije [200-202]. Punioci imaju mali koeficijent toplotnog širenja, a različita fizičko-hemijska svojstva, vrsta, udeo, veličina i oblik čestica punioca doprinose boljoj kontroli polimerizacione kontrakcije kompozitnih materijala [119, 156, 203-205]. Veći maseni udeo polimerne matrice u odnosu na čestice punioca su razlog i veće polimerizacione kontrakcije [191-193, 206-208].

Kontrakcija ispitivanih kompozitnih cemenata je rezultat nehomogenosti kompozitnih materijala zbog prisustva punila, a i reorganizacije polimernih lanaca tokom umrežavanja [209]. Tokom radikalne polimerizacije dolazi do pomeranja i približavanja monomernih jedinica, a time i do prostorne organizacije molekula monomera što dovodi do promene zapremine materijala [44]. Do polimerizacione kontrakcije dolazi pre dostizanja tačke želiranja. Tada je materijal tečljiv, a kako dalje teče reakcija polimerizacije odnosno umrežavanja tako i vrednost kontrakcije raste [210]. Kod svetlosno polimerizovanih materijala odnosno, u ovom istraživanju, kompozitnih cemenata, polimerizacija se odvijala mnogo brže jer je polimerna matrica očvrstela za par sekundi [211].

Stoga, odmah posle svetlosne aktivacije, deformacija je dostigla visoku vrednost, iako je još trajala reakcija polimerizacije i umrežavanje matrice [212].

S obzirom da su u eksperimentalnoj postavci ispitivani materijali bili nanoseni u teflonske kalupove, koji su bili postavljeni na *Myler*, trakama tip polimerizacione kontrakcije je bila kombinacija slobodne i efektivne kontrakcije. U slučaju slobodne kontrakcije, deformacija se registruje na površini materijala s obzirom da se materijal ne nalazi na čvrstoj površini i pomeranje ide ka centru materijala. Kod efektivne kontrakcije, materijal je pričvršćen samo za jednu čvrstu površinu, tako da se kontrakcija odvija naspram površine vezivanja [158]. Iz ovog razloga je najmanja vrednost deformacije izmerena u centralnom delu uzoraka, dok su vrednosti na periferiji uzoraka bile značajno veće. Ovakvi rezultati su dobijeni za sve ispitivane uzorke, nezavisno od tipa dentalnog cementa odnosno sastava materijala i u saglasnosti su sa rezultatima u literaturi gde je takođe korišćena 3D DIC metoda [108, 113, 114, 208]. Najveće izmerene vrednosti deformacija za ispitivane kompozitne cemente pokazao je Multilink Automix, a najmanje MaxCem Elite, dok u poređenju i sa GJC i GJC modifikovanim smolom, najmanju vrednost deformacije je pokazao glas-jonomer cement, Riva Luting. Rezultati pomeranja su pokazali malu razliku u vrednostima među ispitivanim materijalima u odnosu na vrednosti deformacija. Multilink Automix je kao i kod deformacija, pokazao najveće vrednosti, dok je Relyx U200 imao najmanje vrednosti pomeranja u poređenju sa svim ispitivanim materijalima. Međutim, treba napomenuti da su razlike u pomeranjima za Relyx U200, MaxCem Elite i Riva Luting izuzetno male što se i dokazalo i statističkom analizom.

Prema podacima proizvođača, Maxcem Elite sadrži kiseli monomer GPDM, koji je delimično odgovoran za nagrizanje i adheziju substrata [213]. Druge studije su pokazale da Maxcem Elite nema odgovarajuću kiselo-baznu reakciju kao drugi samoadhezivni cementi, ne održava nizak nivo pH vrednosti duže vremena, što može negativno da utiče na stvaranje adekvatne polimerne mreže [214]. Maxcem Elite u svom sastavu sadrži inicijatorski sistem bez amina koji može da spreči hemijsku nekompatibilnost između kiselih grupa i samo-polimerizujućih komponenata [215].

Svi ispitivani kompozitni cementi su dvojno-polimerizujući tako da se kod ovih materijala značajno povećavaju vrednosti deformacija jer se najveće brzine polimerizacije odvijaju na početku reakcije. Vrednosti deformacija su povezane sa količinom punioca u cementima koji nisu samovezujući, ali ne i za samonagrizajuće cemente na bazi smole novije generacije [198], što je i pokazano u ovom istraživanju. Multilink Automix nije samonagrizajući kompozitni cement, a pokazao je najveće vrednosti deformacija i pomeranja. Ispitivani samonagrizajući kompozitni cementi, MaxCem Elite i SeT PP, mogu reagovati drugačije u odnosu na Multilink Automix zbog njihove komponente, fosforne kiseline, koja je neophodna za postizanje svojstva samonagrizanja i razlike u njihovoj dispergovanoj fazi. Između ostalog, punioc kod materijala koji je pokazao najmanje vrednosti deformacija, MaxCem Elite, sadrži pirogeni silicijum, za koji se smatra da smanjuje deformaciju odnosno polimerizacionu kontrakciju [213, 216].

Kod ispitivanih samonagrizajućih, samovezujućih kompozitnih cemenata, koji su uvedeni na stomatološko tržište pre nekoliko godina, nije potrebna priprema zubne strukture [217-219]. Oni sadrže monomere sa grupama fosforne kiseline koji demineraliziraju zubno tkivo i omogućavaju vezivanje, što pojednostavljuje tehniku i štedi vreme rada stomatologa [220,221]. Glavna prednost samoadhezivnih cemenata je njihova brza i relativno jednostavna tehnika nanošenja, što je jedno od najpoželjnijih svojstava stomatoloških materijala jer smanjuje korake u kliničkoj proceduri i štedi vreme rada. Konvencionalni cementi na bazi smole zahtevaju više koraka za nanošenje i uključuju složenu, osetljivu tehniku koja može uticati na efikasnost vezivanja između restauracije i zuba [222].

Multilink Automix i Riva Luting Plus su pokazali najveće vrednosti deformacija, a u njihovom sastavu, za razliku od ostalih ispitivanih materijala, se nalazi monomer HEMA. HEMA je hidrofilni monomer male molekulske mase, tako da je HEMA u sastavu ovih materijala dodatno uticala na

veće vrednosti polimerizacione kontrakcije u odnosu na ostale ispitivane materijale. Potrebno je voditi računa o optimalnoj koncentraciji HEMA monomera u kompozitnom cementu jer veće koncentracije dovode do lošijih mehaničkih svojstava.

Međutim, bez obzira na veće vrednosti deformacija koje se dobijaju kod dvojno-polimerizujućih kompozitnih cemenata u odnosu na konvencionalne, svetlosna polimerizacija je poželjna kad god je to moguće, osim ako ne mogu da se postignu nešto sporije reakcije polimerizacije, bez ugrožavanja vrednosti stepena konverzije [223]. Zbog produženog vremena trajanja hemijske polimerizacije, pravilno postavljanje određenih restauracija, poput nadoknada ili keramičkih umetka, može biti otežano i povećan je rizik od pomeranja. Pored toga, hemijska polimerizacija može da poveća rizik od toksičnosti pulpe izluženim monomerima.

Dobijeni rezultati ukazuju da bi trebalo još dodatno istraživati i diskutovati o realnom vremenu polimerizacije i dimenzionim promenama i posle polimerizacije jer se umnogome razlikuju od preporuka proizvođača. Svi ispitivani materijali su snimani po 10 min, a po preporukama proizvođača, dovoljno je 3 do 5 min da materijal bude adekvatno pripremljen i spreman za upotrebu kod pacijenta. Posle dobijenih rezultata, gde se jasno uočava da vrednosti deformacija ispitivanih materijala nastavljaju da rastu i posle preporučenog vremena, postavlja se pitanje kvaliteta, dugotrajnosti i biokompatibilnosti ispitivanih materijala. Još jedna otežavajuća okolnost je što proizvođači daju delimično sastav ispitivanih materijala. S obzirom da su ovi materijali komercijalni, ta informacija je od izuzetnog značaja jer se pomenuti materijali svakodnevno koriste u stomatološkoj praksi i imaju uticaj na čovekovo zdravlje.

Za razliku od ispitivanih kompozitnih cemenata gde je korišćen dvokomponentni pasta-pasta sistem, kod glas-jonomera, Riva Luting, i glas-jonomer cementa, Riva Luting Plus, korišćen je sistem prah/tečnost.

U ovom istraživanju GJC modifikovan smolom je pokazao dosta veće vrednosti deformacija i pomeranja u poređenju sa konvencionalnim GJC-om. Dodavanje smole menja način očvršćavanja GJC-a modifikovanih smolom u odnosu na konvencionalne GJC i dolazi do veće kontrakcije tako da su dobijeni rezultati u saglasnosti i sa podacima iz literature [136, 161, 224]. Za veće dimenzione promene kod GJC modifikovanih smolom je odgovorna polimerna matrica koju GJC nema u svom sastavu [136], odnosno dvostruka reakcija očvršćavanja materijala Riva Luting Plus. Prvo dominira brza reakcija polimerizacije monomera, a zatim se odigrava sporija kiselo-bazna reakcija koja je dodatno usporena prisustvom monomera HEMA [225]. Dakle, pored kontrakcije kiselo-baznom reakcijom, polimerizaciona kontrakcija monomera vodi do dodatnog skupljanja. Iz tog razloga Riva Luting Plus ima značajnu vrednost kontrakcije tokom očvršćavanja [155, 158]. Kontrakcija tokom kiselo-bazne reakcije kod GJC-a se odigrava sporije u odnosu na kontrakciju kod kompozitnih materijala. U ranijim studijama je potvrđeno da tokom prvih 10 minuta GJC-i ostvaruju samo 40 – 50 % od ukupne kontrakcije [225]. Objašnjenje za manje vrednosti deformacija kod materijala Riva Luting pored sporije brzine polimerizacije je i razlika u sistemu inicijatora. Kao što je i ranije napomenuto, kod GJC dolazi do hemijske inicirane polimerizacije, dok kod materijala koji sadrže u svom sastavu polimernu matricu, ukoliko ima svetlosnog izvora, postoji i i fotohemijska aktivacija. Takođe, materijal Riva Luting je bio manje viskoznan na početku (tokom pripreme i na početku snimanja) u odnosu na ostale ispitivane materijale. Riva Luting je u trenutku mešanja bio tečniji sa dužom fazom želiranja tokom koje je moguća veća mobilnost molekula unutar sistema.

U postojećoj literaturi [155, 224] vrednosti polimerizacione kontrakcije za glas-jonomer cimente iznose od 2 % do 5 %. Bryant i saradnici su ispitivali konvencionalni GJC i CJC modifikovan smolom i vrednosti polimerizacione kontrakcije nakon pet minuta su iznosile od 0,57 % do 1,03 % i od 2,09 % do 6,51 % respektivno [155]. Dimenzione promene su izuzetnog značaja i za savremene glas-jonomer cimente jer s obzirom na njihovu raznolikost i sve veću primenu u širokom spektru kliničkih indikacija treba obratiti pažnju na moguće posledice usled neizbežne pojave kontrakcije. Mnogi istraživači i dalje favorizuju konvencionalne GJC kao materijale sa niskim vrednostima

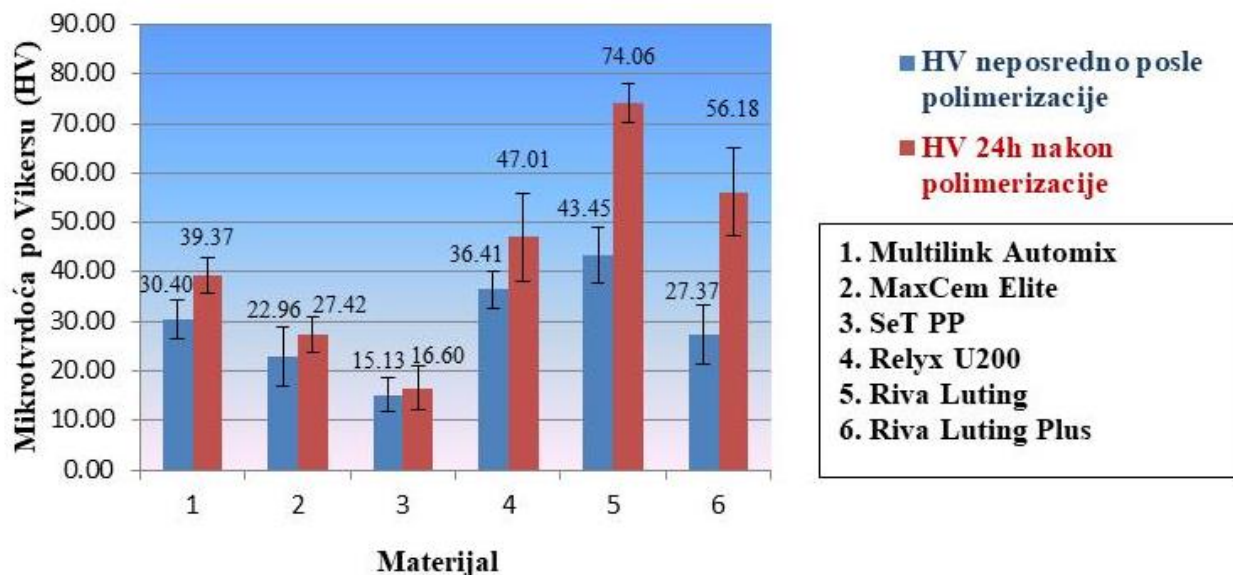
polimerizacione kontrakcije jer nemaju smolu u svom sastavu i očvršćavaju kiselo-baznom reakcijom. Međutim, u nekim istraživanjima [155, 227, 228] rezultati su pokazali da GJC mogu imati značajno veće vrednosti polimerizacione kontrakcije, uporedive čak s kompozitnim materijalima, što je pokazano i u ovom istraživanju. Polimerizaciona kontrakcija savremenih GJC-a nije dovoljno ispitana [228, 229]. Uglavnom se ispitivanja odnose samo na ukupnu kontrakciju materijala bez praćenja procesa očvršćavanja u stvarnom vremenu [225, 226].

Dobijeni rezultati u ovom istraživanju su u saglasnosti sa literaturom [160-163, 224, 230], ali dodatno daju uvid i o vrednostima deformacija i pomeranja i posle preporučenog vremena očvršćavanja ispitivanih materijala.

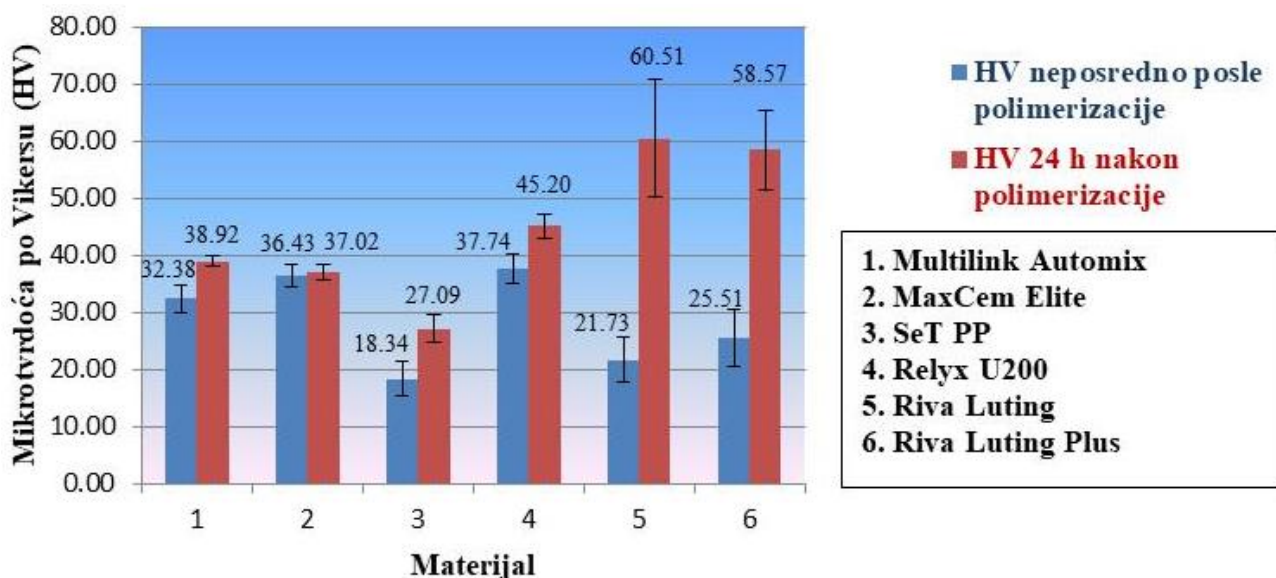
#### 4.2. MIKROTVRDOĆA PO VIKERSU

Merenje tvrdoće materijala predstavlja praktičnu i jednostavnu metodu za procenu kvaliteta polimerizacije. Dijagram 4.11. predstavlja srednje vrednosti mikrotvrdoće po Vikersu i standardne devijacije za sve ispitivane materijala neposredno posle polimerizacije i nakon 24h za gornju površinu materijala (koja nije bila okrenuta LED lampi), a dijagram 4.12. srednje vrednosti mikrotvrdoće i standardne devijacije za donju površinu materijala (koja je bila okrenuta LED lampi). Mikrotvrdoća je merena na gornjoj strani uzoraka kako bi se odredilo svojstvo ispitivanih materijala na potencijalno najslabije polimerizovanom delu uzoraka. Svi ispitivani kompozitni materijali su bili na klinički preporučenoj razdaljini od svetlosnog izvora za polimerizaciju (2 mm). Prvo merenje je bilo neposredno nakon proizvođačevog preporučenog vremena polimerizacije, a zatim posle 24h. U ovom istraživanju merena je mikrotvrdoća u površinskom sloju uzorka.

Porast vrednosti mikrotvrdoće prisutno je kod svih ispitivanih materijala nakon 24h, što ukazuje na dugotrajnu reakciju očvršćavanja materijala. Od ispitivanih materijala, najveće vrednosti mikrotvrdoće neposredno posle polimerizacije pokazao je materijal Relyx U200, a nakon 24h najveće vrednosti mikrotvrdoće bile su kod GJC-a, Riva Luting, što je bilo očekivano.



Dijagram 4.11. Mikrotvrdoća po Vikersu neposredno posle polimerizacije i nakon 24h za gornju površinu materijala (koja nije bila okrenuta LED lampi)



Dijagram 4.12. Mikrotvrdoća po Vikersu neposredno posle polimerizacije i nakon 24h za donju površinu materijala (koja je bila okrenuta LED lampi)

Neposredno posle polimerizacije, Relyx U200, Maxcem Elite i Multilink Automix pokazali su statistički značajno veće vrednosti tvrdoće u poređenju sa materijalima Riva Luting i Riva Luting Plus, dok je SeT PP imao statistički značajno niže vrednosti tvrdoće u odnosu na ostale dentalne cemente, osim Riva Luting ( $p < 0,05$ ).

Nasuprot tome, nakon 24 h Riva Luting i Riva Luting Plus su pokazali statistički značajno veću vrednost tvrdoće u poređenju sa ostalim dentalnim cementima ( $p < 0,05$ ). Vrednosti tvrdoće materijala Relyx U200 su bile statistički značajno veće u odnosu na Multilink Automix, Maxcem Elite i SeT PP ( $p < 0,05$ ). SeT PP je, slično kao i u merenju neposredno posle polimerizacije, imao statistički najnižu vrednost tvrdoće od svih ispitivanih materijala ( $p < 0,05$ ).

Vrednosti tvrdoće dentalnih cemenata neposredno posle polimerizacije i nakon 24 h nisu bile statistički značajno različite samo u slučaju materijala Maxcem Elite ( $p > 0,05$ ). Svi ostali ispitivani materijali su imali statistički značajno veće vrednosti mikrotvrdoće nakon 24 h u odnosu na vrednosti dobijene neposredno posle polimerizacije ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.3. predstavlja procentualni porast mikrotvrdoće ispitivanih materijala posle 24h. Od ispitivanih materijala, najveći procentualni porast mikrotvrdoće od 178,49 % nakon 24h imao je Riva Luting, što je i bilo očekivano. Od ispitivanih kompozitnih materijala, za stranu koja nije bila izložena LED lampi, najveći procentualni porast mikrotvrdoće od 29,50 % i 29,09 % pokazali su Multilink Automix i Relyx U200, respektivno. Dobijeni rezultati su u skadu sa rezultatima dobijenim za maksimalne vrednosti von Misesovih deformacija. Najveći procentualni porast mikrotvrdoće od 47,71 % za stranu koja je bila izložena LED lampi, pokazao je kompozitni cement SeT PP, i ova vrednost je bila mnogo veća u odnosu na ostale ispitivane kompozitne cemente. Ovaj rezultat ukazuje da se kod materijala SeT PP, polimerizacija odigrava mnogo sporije i da materijal duže očvršćava u odnosu na ostale ispitivane materijale. Zanimljiv rezultat je dobijen za materijal MaxCem Elite. Ovaj materijal je pokazao najmanji procentualni porast mikrotvrdoće od 1,60 % na strani koja je bila izložena LED lampi što ukazuje da, s obzirom na činjenicu da je dvojnopolimerizujući materijal, MaxCem Elite, ima slične vrednosti mikrotvrdoće u slučaju hemijski inicirane polimerizacije kao i svetlosno inicirane polimerizacije. Prema podacima koje je dao proizvođač, materijal MaxCem Elite ima redoks-inicirajući sistem bez amina koji može da pomogne u sprečavanju hemijske nekompatibilnosti između kiselih grupa monomera i hemijski

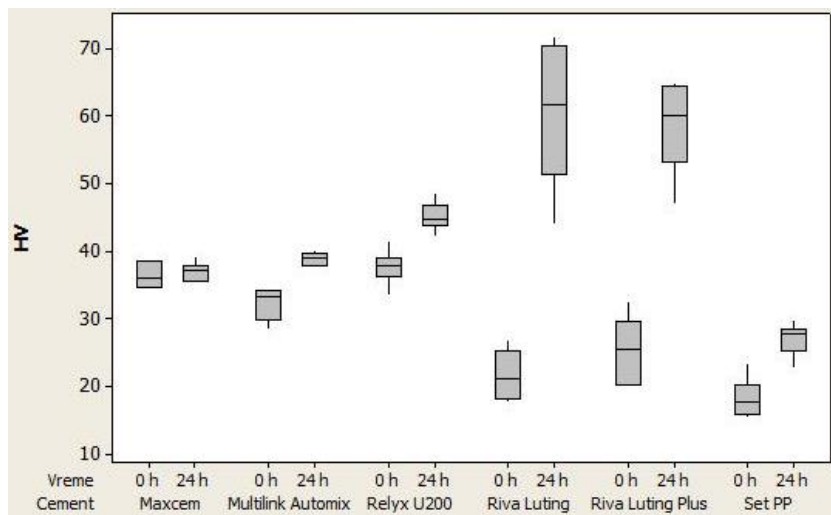


polimerizujućih komponenti [177], tako da se hemijska polimerizacija odigrava bez neželjenih reakcija.

Tabela 4.3. Procentualni porast mikrotvrdoće ispitivanih materijala posle 24h

Materijal		HV neposredno posle polimerizacije	HV 24h nakon polimerizacije	Procentualni porast mikrotvrdoće, %
Multilink Automix	Gornja površina	30,40	39,37	29,50
	Donja površina	32,38	38,92	20,20
MaxCem Elite	Gornja površina	22,96	27,42	19,40
	Donja površina	36,43	37,02	1,60
SeT PP	Gornja površina	15,13	16,60	9,69
	Donja površina	18,34	27,09	47,71
Relyx U200	Gornja površina	36,41	47,01	29,09
	Donja površina	37,74	45,20	19,79
Riva Luting	Gornja površina	43,45	74,06	70,46
	Donja površina	21,73	60,51	178,49
Riva Luting plus	Gornja površina	27,37	56,18	105,25
	Donja površina	25,51	58,57	129,63

Na slici 4.29 predstavljen je grafički prikaz statističkih parametara mikrotvrdoće, za dva vremenska perioda (neposredno posle polimerizacije i nakon 24 h) sa uključenom interakcijom faktora "dentalni cement" i "vreme".



Slika 4.29. Upporedni grafički prikaz statističkih parametara (materijal, mikrotvrdoća i vreme)

Prikazani rezultati pokazuju da je strana koja je bila osvetljena LED lampom (donja strana uzoraka) ima veće vrednosti tvrdoće, pa može da se zaključi da se svetlosna polimerizacija sve teže i sporije odvija sa udaljenjem od osvetljene površine u slučaju kompozitnih cemenata. Kod materijala Riva Luting i Riva Luting Plus, dobijene su veće vrednosti mikrotvrdoće nakon 24 h.

Vrednosti tvrdoće kod ispitivanih materijala, na obe ispitivane strane uzoraka, mogu se smatrati relativno ujednačenim, s obzirom da je tvrdoća statistička veličina koja zavisi od lokalnog strukturnog sastava materijala koji se ispituje. Kod dvofaznih struktura kao što je kompozitni cement, u kome se u vezivnom sredstvu manje tvrdoće nalazi ojačavajuća faza veće tvrdoće, područja sa većom gustinom tvrde, ojačavajuće faze, mogu da pokažu znatno veće vrednosti tvrdoće odnosno veći otpor plastičnoj deformaciji pri površinskim opterećenjima. Ovo je objašnjenje za nešto višu vrednost izmerene tvrdoće na donjoj površini materijala MaxCem Elite i nižim vrednostima na donjoj površini materijala Riva Luting i Riva Luting Plus, a posledica je prvenstveno nehomogenosti smeše od koje su pravljene ispitivani uzorci usled ručnog nanošenja i/ili mešanja komponenti. Međutim, i područja sa većom gustinom ojačavajućih čestica, mogu značajno da doprinosu porastu tvrdoće, najčešće lokalno usled nehomogenosti smeše. Istraživanja su pokazala da količina punioca više utiče na konačnu vrednost mikrotvrdoće nego polimerna matrica [231].

Na mehanička svojstva materijala utiče primarno struktura materijala, ali i mnogi drugi faktori (hemijski sastav, stepen konverzije tokom polimerizacije, veličina čestica punilaca i njihov udeo, morfologija materijala, jačina vezivanja punilaca za polimernu matricu) [44, 232-237]. Ilić i saradnici su u istraživanjima pokazali da udeo punilaca ima najveći uticaj na mehanička svojstva kompozita, kao i da najmanje promene u dodatim puniocima mogu da se odraze na mehanička svojstva kompozitnih materijala [238, 239].

Kod kompozitnih cemenata, mikrotvrdoća je linearno povezana sa Jungovim modulom, a proporcionalna je kontrakciji materijala zbog veze između tvrdoće i stepena konverzije [240]. Prethodne studije su istraživale mikrotvrdoću samovezujućih kompozitnih cemenata i pokazale su da vrednosti značajno variraju u zavisnosti od brenda proizvođača [241], a prvenstveno od hemijskog sastava materijala [242,243]. Tokom reakcije polimerizacije, konverzija monomera u polimer nije kompletna, a različite koncentracije rezidualnih monomera ostaju u polimerizovanoj smoli. Neizreagovani monomer utiče na mehanička svojstva kompozitnih smola. Pokazano je da do pada koncentracije rezidualnih monomera koji se javlja nakon polimerizacije, dolazi usled dalje polimerizacije na mestima aktivnih radikala [244]. Zbog toga, povećanje tvrdoće u ovom istraživanju ukazuje na to da je došlo do konverzije monomera u polimer. S obzirom na to da ispitivani kompozitni materijali obično pokazuju visok sadržaj zaostalih monomera [245, 246] povećanje tvrdoće materijala nakon 24h je i očekivano i u skladu sa literaturom [247].

Kao što je ranije napomenuto, većina komercijalnih kompozitnih samovezujućih cemenata se prodaje kao dvokomponentni sistem, pasta-pasta. Jedna od glavnih promenljivih u sastavu kompozitnih cemenata je zapreminska frakcija paste odnosno zapreminski udeo koji zauzimaju čestice punilca. Da su sve čestice iste veličine i približno sfernog oblika, maksimalna vrednost zapreminskog udela bi bila oko 64 vol %. Međutim, postoji varijacije u veličini i obliku čestica punioca. Ako se jedna ili više manjih čestica doda u veće čestice, oni mogu zauzeti prostor između njih. Zbog uticaja na viskoznost sistema, postoje praktična ograničenja u vezi količine čestica kojima može da se optimizuje veličina. Ipak, kompozitni cementi su sintetisani sa zapreminskim udelom i do 85 vol %, pri tome ostavljajući samo 15 vol % od ukupne zapremine za polimernu matricu. Krajnji sastav kompozitne paste bi sa takvim udelom punilaca bio veoma tvrd, a verovatno bi koncentracija od 75 vol % bila dovoljna i optimalna. Međutim, vrlo tvrde kompozitne paste se mogu koristiti klinički ultrazvučno ili predgrevanjem. Kod visokih zapreminskih udela (iznad 64 vol %) često dolazi do kontakta između čestica. To čini paste tvrdim, ali isto tako osigurava veći

modul elastičnosti i bolju raspodelu napona u materijalu tokom polimerizacije materijala [193]. U ovom istraživanju, za kompozitne cemente MaxCem Elite, SeT PP i Relyx U200, proizvođači navode maseni udeo punilaca od 68-70 mas % [177, 178, 213], dok za Multilink Automix oko 45,5 mas % [248] što ukazuje da su u pitanju, za tri od četiri kompozitna materijala, kompozitni cementi sa visokim udelom punilaca u svom sastavu.

Veći maseni ili zapreminski udeo punilaca utiče na kompaktnost materijala, koja se narušava usled formiranja aglomerata. Veća vrednost standardne devijacije mikrotvrdoće kod materijala Relyx U200 na gornjoj strani uzorka posle 24h ukazuje na formiranje aglomerata na mikronskom nivou. Dodavanjem nekompatibilnih čestica može da se utiče na formiranje aglomerata koji doprinose povećanju tvrdoće kompozitnog cementa, što je ovde i slučaj, s obzirom da je Relyx U 200 pokazao najveće vrednosti mikrotvrdoće za obe strane uzorka i za oba vremenska perioda ispitivanja. Ovo takođe važi i za glas-jonomer, Rivu Luting, i glas-jonomer modifikovan smolom Rivu Luting Plus.

Dobijene vrednosti mikrotvrdoće uporedive su s rezultatima izmerenim u istraživanjima [215, 244, 249]. Uzimajući u obzir strukturu svih ispitivanih materijala, dobijene neznatne razlike za kompozitne materijale u odnosu na prethodna istraživanja mogu biti uslovljene eksperimentalnim uslovima, kao i različitim sastavom materijala.

Niže vrednosti mikrotvrdoće u odnosu na konvencionalni GJC, Riva Luting, uočene su kod ispitivanog GJC modifikovanog smolom (Riva Luting Plus). GJC-i modifikovani smolom su kao materijali uvedeni na tržište sa ciljem da se prevaziđu određeni nedostaci konvencionalnih GJC, a i da se po određenim svojstvima približe prednostima kompozitnih cemenata. U odnosu na konvencionalne GJC-e, prednost GJC-a modifikovanih smolama je osetljivost na vlagu, bolja estetika rada i skraćeno vreme [139]. Na žalost, nije dokazana njihova prednost kod jačine veze sa zubnim tkivom, oslobađanja fluorida, biokompatibilnosti i otpornosti na prodor vode [145, 146]. Xie i saradnici su ispitivali mikrotvrdoću konvencionalnih GJC-a i GJC-a modifikovanih smolom i pokazali su da su GJC-i modifikovani smolom imali niže vrednosti mikrotvrdoće u odnosu na konvencionalne GJC, što je u skladu i sa dobijenim rezultatima u ovom istraživanju. Takođe su pokazali da je veća vrednost mikrotvrdoće prisutna kod materijala sa homogenijom mikrostrukturom [250]. Međutim, Hamouda i saradnici su dobili veće vrednosti mikrotvrdoće kod kompozitnih materijala nego kod konvencionalnog GJC-a i GJC modifikovanih smolom [251], što nije u saglasnosti sa rezultatima ovog istraživanja. Razlika postoji jer je istraživanje Hamouda i saradnika iz 2011. godine, a bolje mehaničke karakteristike konvencionalnog GJC-a i GJC modifikovanih smolom su ostvarene tek u njihovim kasnijim generacijama, kada je tehnologija izrade konvencionalnih GJC-a i GJC modifikovanih smolom unapredila prethodne nedostatke.

U ovom istraživanju vrednost mikrotvrdoće konvencionalnog GJC-a, Riva Luting, je porasla nakon 24 h. Dobijeni rezultati su ukazali na značajan porast mikrotvrdoće u odnosu na mikrotvrdoću dobijenu odmah nakon preporučenog vremena očvršćavanja. Za gornju površinu uzorka vrednost mikrotvrdoće Riva Luting se procentualno povećala za 178,49 %, dok se za donju površinu uzorka procentualno povećala za 70,46 %. To ukazuje da su ispitivanja mikrotvrdoće neposredno posle pripreme uzoraka loš pokazatelj svojstava tvrdoće ispitivanog materijala, Riva Luting. Ranija istraživanja potvrđuju promene u mehaničkim svojstvima GJC-a [169, 252-254]. Utvrđeno je da umrežavanje jona kalcijuma i jona aluminijuma sa polikiselinama postiže nakon jednog dana, zbog čega stabilnost u mehaničkim svojstvima može da se utvrdi tek posle 24 h [169]. Razlog je spora kiselo-bazna reakcija očvršćavanja i ukazuje na činjenicu da svojstva GJC-a na početku očvršćavanja materijala nisu za dugotrajnu prognozu restauracije [169, 254].

Dobijeni rezultati pokazuju da je Riva Luting imao veću vrednost mikrotvrdoće u odnosu na GJC modifikovan smolom, Riva Luting Plus neposredno posle polimerizacije i nakon 24 h. Rezultati istraživanja [169, 250, 252] su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u ovoj disertaciji. Dobijeni rezultati su pokazali da dodavanje polimerne matrice (u ovom slučaju HEMA-e) u GJC modifikovan smolom ne poboljšava mikrotvrdoću te grupe materijala. GJC modifikovan smolom

sadrži osnovnu komponentu materijala Riva Luting (poliakrilnu kiselinu) spojenu s organskim monomerom, HEMA, i odgovarajućim inicijatorom polimerizacije. Zbog sadržaja HEMA-e u materijalu Riva Luting Plus, važno je ostvariti adekvatnu polimerizaciju polimerne matrice, kako bi se osigurala dobra mehanička svojstva, trajnost materijala i restauracija. Reakcija očvršćavanja GJC-a modifikovanog smolom dosta je složena u odnosu na reakciju očvršćavanja GJC-a, a posebno se odnosi na interakciju između HEMA-e i drugih komponenti u dentalnom cementu. Smatra se da HEMA utiče na konfiguraciju poliakrilne kiseline i da podstiče moguće odvajanje faza kao i da smanjuje rastvorljivost poliakrilne kiseline smanjujući njenu reaktivnost sa česticama punioca-stakla [169]. Dodavanjem HEMA-e u konvencionalni GJC usporava se reakcija očvršćavanja kiselo-baznom reakcijom odnosno inhibira se kiselo-bazna reakcija u GJC-u modifikovanog smolom, što može dati materijal slabijih fizičkih i mehaničkih svojstava [169, 252], što je u saglasnosti sa ovim istraživanjem. Niže vrednosti mikrotvrdoće materijala Riva Luting Plus u odnosu na Riva Luting pripisuju se i većem sadržaju hidrofилnih grupa u organskom matriksu.

Pored bioaktivnosti i otpuštanja fluora, dobra svojstva konvencionalnih GJC-a zavise od mnogo faktora kao što su: hemijskim sastav, struktura punioca-stakla, vrsta, koncentracija i molekulska masa polikiseline i odnosom praška i tečnosti. Svi nabrojeni faktori mogu da utiču na promene mehaničkih svojstava tokom vremena [253]. Bitno je napomenuti da odnos praha i tečnosti takođe utiče na mehanička svojstva konvencionalnih GJC-a i GJC-a modifikovanih smolom. Dentalni cementi koji sadrže veću količinu praha imaju bolja mehanička svojstva. Riva Luting i Riva Luting Plus u svom sastavu imaju veću količinu praha u odnosu na tečnost, što je i objašnjeno u poglavlju Materijali i metode. Razlog za bolja mehanička svojstva su čestice praha koje ostaju neizreagovane zbog manje količine kiseline. Pretpostavlja se da neizreagovane čestice ugrađene u matricu sprečavaju pucanje unutar cementa. GJC sa manjom količinom praška u preporučenoj količini tečnosti ima visoki stepen poroznosti i produženo vreme očvršćavanja. Stoga, odnos praha i tečnosti pored uticaja na mehanička svojstva GJC-a, utiče i na njihovu kliničku primenu. Ovaj odnos u stomatološkoj praksi može da varira kod različitih proizvođača zbog nekoliko faktora. Određene razlike u svojstavima ručno mešanih cemenata, kao što je to u ovom istraživanju bio slučaj, mogu postojati zbog loše vizualne procene prilikom uzimanja praha kašičicom. Takođe i kapljica koja se dozira može varirati volumenom usled prejakog naginjavanja bočice zbog oblika otvora bočice, kao i zbog prisustva mehura vazduha u bočici [255].

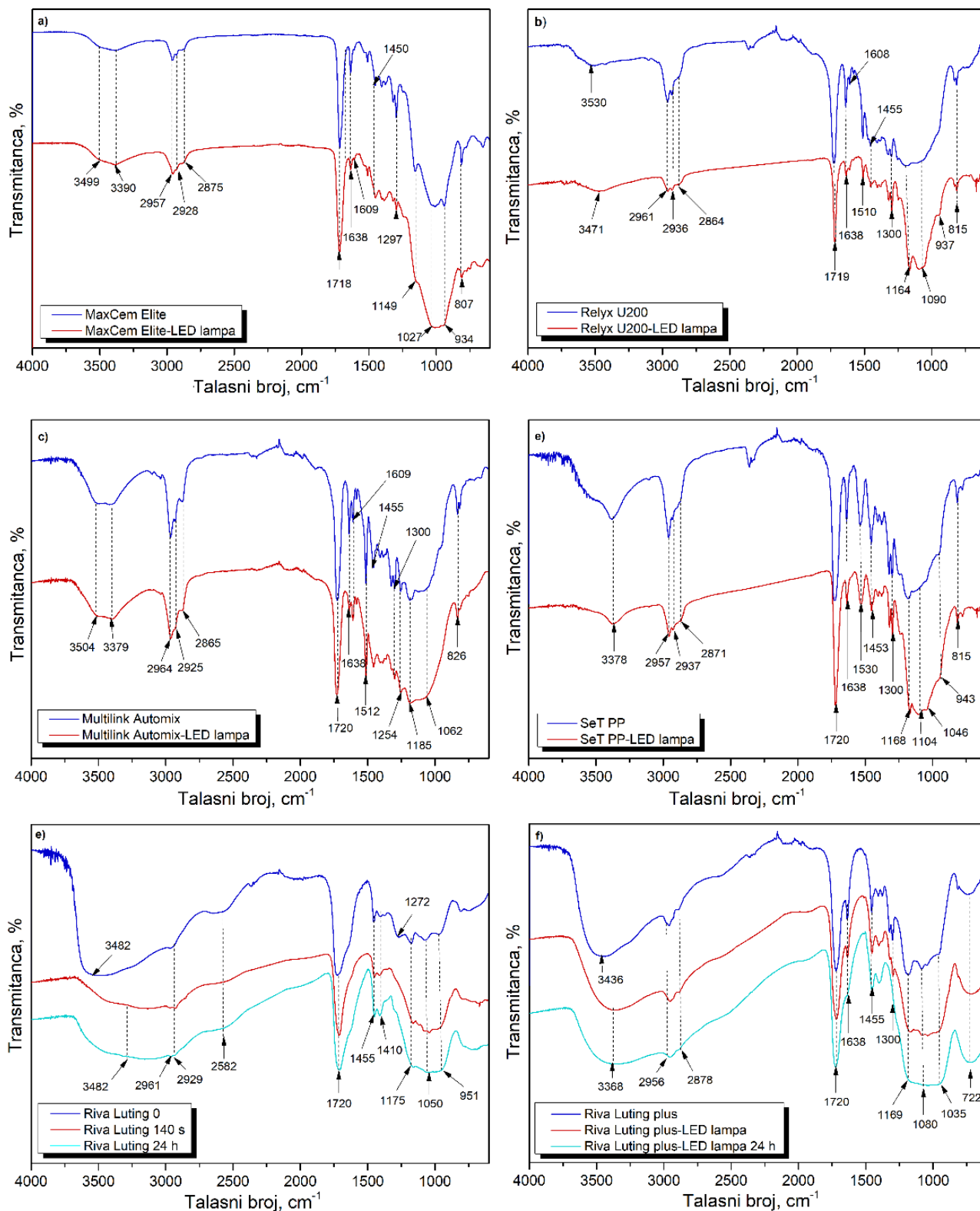
### 4.3. ATR-FTIR SPEKTROSKOPIJA

Kvalitet ispitivanih dentalnih cemenata korišćenih u stomatološkoj praksi proučavan je u pogledu određivanja stepena konverzije. Da bi se uočila i analizirala promena u strukturi ispitivanih materijala i odredio stepen konverzije primenjena je ATR-FTIR spektralna analiza. ATR-FTIR spektri materijala pre i posle polimerizacije prikazani su na Slici 4.30.

Akrilni monomeri su glavne komponente ispitivanih materijala, izuzev GJC-a (Riva Luting) koji učestvuju u reakciji polimerizacije. Stepem konverzije odnosno efikasnost pretvaranja dvostrukih veza ( $C = C$ ) u jednostruke veze ( $C - C$ ), ima veliki uticaj na brzinu konverziju, rukovanje materijalom, obradu materijala, kao i na svojstva materijala tokom njegove upotrebe. Jednostavna i praktična metoda koja se koristi za praćenje stepena konverzije je FTIR tehnika. Snimanje FTIR spektara dentalnih cemenata, pre i posle polimerizacije, i izbor u promenama karakterističnih veza ispitivanih materijala na spektrima koje specifično i kvantitativno utiču na stepen konverzije ispitivanih materijala predstavlja suštinu primenjene metodologije. Hemijska struktura reaktivnog vinilnog monomera i ostalih komponenti ispitivanih dentalnih cemenata utiče na brzinu umrežavanja i ukupnu konverziju.

Na slici 4.30 (a-f) široki opseg u oblasti  $3530-3368\text{ cm}^{-1}$  pripada -OH vibracijama istezanja monomera akrilne smole, organskih kiselina, hidroksi funkcionalizovanih neorganskih punioca ili silanolske grupe Si-OH [255] u ispitivanim materijalima. Trake na talasnim brojevima 2956-2937

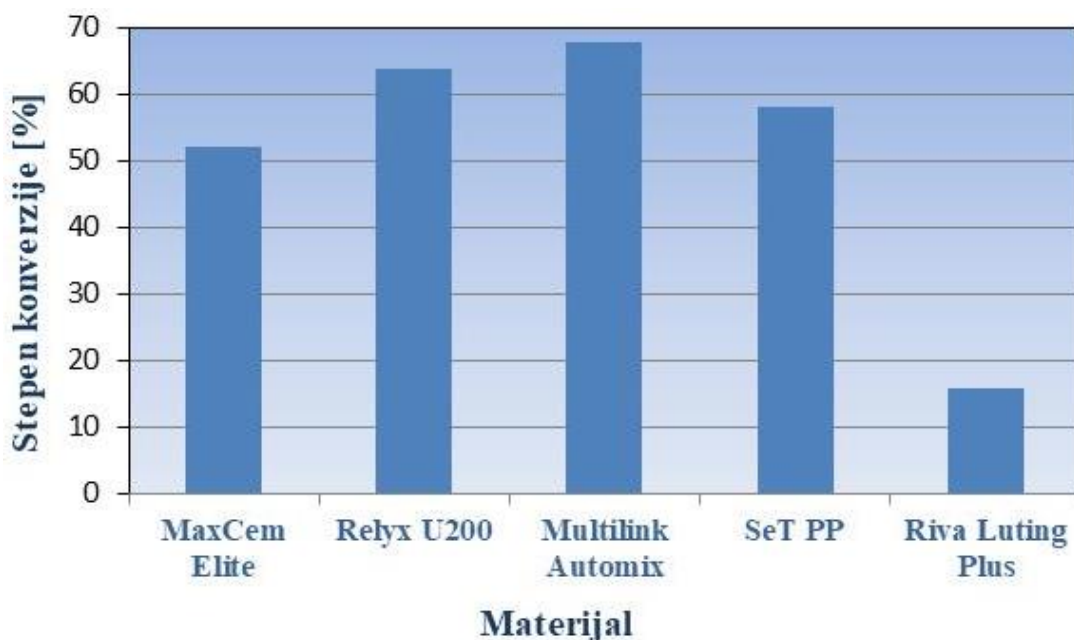
$\text{cm}^{-1}$  i  $2864\text{-}2878\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja  $-\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  alkil grupa prisutnih u komponenti ispitivanih dentalnih cemenata. Pik na  $1718\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$  (Slika 4.30 a-f) pripisan je istezanju  $\text{C} = \text{O}$  veze estarske grupe prisutne u različitim akrilatnim monomerima, kao što je dato u Tabeli 3.1 Ova veza je ostala gotovo nepromenjena bez obzira na vreme polimerizacije, pa je korišćena kao interni standard. Umereni intenziteti vibracije istezanja alkenil i aromatske veze  $\text{C} = \text{C}$  primećeni su na  $1638\text{ cm}^{-1}$  i  $1609\text{ cm}^{-1}$ , respektivno. Nakon svetlosne polimerizacije LED lampom u trajanju od 20 s, ovi pikovi su se smanjili za materijale MaxCem Elite, Relyx U200, Multilink Automix, SeT PP i Riva Luting Plus. Smanjeni pikovi potvrđuju da je izvršena konverzija nezasićenih funkcionalnih grupa u akrilnom monomeru u umreženi polimer. Traka na  $1608\text{ cm}^{-1}$  (Slika 4.30 c) povezana je sa  $\text{C} = \text{C}$  vezom benzen-prstena bisfenola-A-glicidil-metakrilata (Bis-GMA) u materijalu Multilink Automix. Trake na  $1609\text{ cm}^{-1}$  (Slika 4.30 a) i  $1608\text{ cm}^{-1}$  (Slika 4.30 b) takođe ukazuju na prisustvo aromatičnih delova. Trake u opsegu  $1450\text{-}1455\text{ cm}^{-1}$  nastaju usled vibracija C-H savijanja metil grupe prisutne u ispitivanim materijalima (Slika 4.30 a-f). Traka na  $1300\text{ cm}^{-1}$  povezana je sa C-F vibracijom istezanja alifatskog fluoroaluminosilikata u materijalima SeT PP i MaxCem Elite. Ostale karakteristične trake fluoroaluminosilikata kao Si-O-Si, Al-O-Al i Al-O-Si prisutne su na talasnom broju ispod  $500\text{ cm}^{-1}$  i nisu prikazane na slikama 4.30 a i 4.30 d odnosno za materijale MaxCem Elite i SeT PP [256]. Opseg  $943\text{-}1185\text{ cm}^{-1}$  u svim spektrima predstavlja doprinos različitih vibracija rastezanja C-O-C veza prisutnih u strukturno različitim akrilnim monomerima kao što su GPDM, HEMA, Bis-GMA i drugih navedeni u Tabeli 3.1. Na približnim vrednostima talasnog broja pojavljuju se vibracije koje odgovaraju fosfatnoj grupi,  $\text{PO}_4^{3-}$  [257], kao što je GPDM u materijalu MaxCem Elite i fosfatni estar metakrilne kiseline u materijalu SeT PP. Prema FTIR spektrima materijala MaxCem Elite, prisustvo veza u oblastima  $1027\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$  i  $934\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  predstavljaju doprinos asimetričnih i simetričnih vibracija istezanja Si-O- $\text{CH}_3$  grupe iz metoksililpropil metakrilata u materijalu pre očvršćavanja. Mali oštar pik na  $807\text{ cm}^{-1}$  odnosno  $815\text{ cm}^{-1}$  odnosno  $826\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati =CH deformacionoj vibraciji komponente akrilnih i metakrilatnih monomera prisutnih u ispitivanim kompozitnim cementima (Slika 4.30 a-f).



Slika 4.30. ATR-FTIR spektri ispitivanih materijala pre i posle polimerizacije a) MaxCem Elite, b) Relyx U200, c) Multilink Automix, d) SeT PP, e) Riva Luting, f) Riva Luting Plus

Iz predstavljene FTIR analize i metodologije u literaturi, a takođe i prema poznatom mehanizmu umrežavanja ispitivanih materijala, može se pretpostaviti da bi odstupanje dvostruke veze od akrilnih i metakrilatnih monomera moglo biti kvantitativno merilo stepena konverzije (*engl. degree of conversion, DC*). Ova činjenica može da se potvrdi nestankom oba vrha u oblasti većoj od  $3000\text{ cm}^{-1}$  i na  $1610\text{ cm}^{-1}$  koja se odnosi na  $=\text{CH}$  i  $\text{C}=\text{C}$  vibracije rastezanja vinilnih ili aromatičnih delova. Pored toga, kvantitativna analiza je uspešno izvršena izračunavanjem promene odnosa

opsega  $vC = C$  iz vinilnog i fenilnog prstena u sistemu Bis-GMA i TEGDMA [184]. Relativno visoke vrednosti stepena konverzije ispitivanih materijala ukazuju na uspešnost konverzije dvostrukih veza ( $C = C$ ) u jednostruke veze ( $C - C$ ), odnosno reakciju umrežavanja. Dobijeni rezultati su u rasponu 16,00-67,99% (Dijagram 4.13). Materijali su pokazali značajno povećanje konverzije nakon upotrebe LED lampe u trajanju od 20 s. Najveće vrednosti stepena konverzije imali su Multilink automix i Relyx U200, respektivno, što je i u skadu sa rezultatima dobijenim 3D metodom digitalne korelacije slika i mikrotvrdoće po Vickersu, prikazane u poglavlju 4.1 i 4.2. Takođe, kao što je ranije napomenuto, stepen konverzije se značajno smanjuje sa povećanjem sadržaja punioca. To je u skladu sa ovim istraživanjem jer je među ispitivanim kompozitnim cementima, Multilink imao najmanji procenat punioca u svom sastavu. Među ispitivanim materijalima, samo Riva Luting Plus pokazuje nizak stepen konverzije. Riva Luting Plus, za razliku od kompozitnih cemenata, pripada grupi glas-jonomer cemenata modifikovanih smolom koji pored reakcije umrežavanja ima i kiselo-baznu reakciju, karakterističnu za glas-jonomer cemente, koja je odgovorna za kasnije očvršćavanje materijala, samim tim i na niži stepen konverzije neposredno posle svetlosne polimerizacije LED lampom.



Dijagram 4.13. Stepen konverzije neposredno posle polimerizacije ispitivanih materijala

Stepen konverzije svetlosno polimerizujućih kompozita se kreće od 55% do 80% [258]. Kao što je već ranije napomenuto, ispitivani kompozitni materijali u ovom istraživanju su samovezujući kompozitni cementi na bazi smole, a glavne komponente svakog dentalnog cementa na bazi smole su funkcionalni kiseli monomeri (na jednom kraju molekula sadrže kisele karboksilne ili fosfatne grupe, a na drugom dvostruke veze za hemijsku vezu sa drugim monomerima), konvencionalni monomeri dimetatakrilata (npr. Bis-GMA, UDMA i TEGDMA), čestice punioca i sistem aktivator-inicijator. Iz tog razloga, samovezujući kompozitni cementi na bazi smole moraju biti u formi dvokomponentnog sistema, komponente moraju da se odvoje zbog mogućnosti preuranjene kiselo-bazne interakcije između kiselih monomera i jonsko-propusnih staklenih punioca. Kiselo-bazna reakcija između kiselih grupa monomera i punioca stakla započinje odmah posle mešanja komponenti u dvokomponentnom sistemu pasta-pasta, kao što je slučaj u ovom istraživanju. Hemijski-polimerizujuće komponente i kiseli monomeri, moraju da se u pakovanju fizički odvoje pre početka mešanja od tercijarnog amina koji se najčešće koristi kao inicijator u mehanizmu svetlosne polimerizacije [259].

Izbor komponenata monomerne matrice ima uticaj na stepen konverzije kompozita na bazi smole [28]. Kako je dato od strane proizvođača, ispitivani materijal, SeT PP sadrži pored standardnog

monomera kompozitnih cemenata, Bis-GMA, i monomer UDMA. Pokazano je da UDMA dostiže veće krajnje vrednosti stepena konverzije u odnosu na Bis-GMA, zbog kombinacije relativno visoke vrednosti molekulske mase (UDMA 470,0 g/mol, Bis-GMA 510,6 g/mol) sa visokom koncentracijom dvostrukih veza (UDMA 4,25 mol/kg, Bis-GMA 3,90 mol/kg) i niskom vrednošću viskoznosti (UDMA 23,1 Pas, Bis-GMA 1200 Pas) [28, 260]. Kopolimerizacija Bis-GMA sa UDMA ili TEGDMA obično se koristi da bi se povećao stepen konverzije i stvorile visoko umrežene, guste i čvrste polimerne mreže [261]. UDMA je odgovorna za nastavak polimerizacije zbog amino grupe koju sadrži u svom sastavu [28]. Za kompozitne cemente koji sadrže Bis-GMA i niskoviskozne derivate uretana pokazano je da zbog veće molekulske mobilnosti, daju veći stepen konverzije od tipičnih Bis-GMA/TEGDMA kompozitnih smola [262, 263]. S druge strane, povećana količina čestica punila predstavlja prepreku za širenje polimernih lanaca, a Bis-GMA zbog svoje visoke vrednosti viskoznosti ima smanjenu pokretljivost [28]. Oba faktora utiču na smanjenje stepena konverzije.

Proizvođač materijala, Relyx U200, 3M ESPE, tvrdi da pomenuti materijal u svom sastavu sadrži najmanje dve grupe fosforne kiseline i najmanje dve C=C dvostruke veze po molekulu koji obezbeđuju visoku reaktivnost kao i visoki stepen umreženja polimerne matrice odnosno stepen konverzije. To dovodi do odličnih mehaničkih svojstava i dobre adhezivne veze sa zubom, koja ima stabilnost tokom dužeg perioda. Ispitivani materijal Relyx U200 je jedini dentalni cement od ispitivanih u ovom istraživanju, za koji proizvođač tvrdi da u svom sastavu ima kalcijum hidroksid [217]. Sa druge strane, važno je napomenuti da može doći do dodatne reakcije u ispitivanim materijalima, kao kod reakcija glas-jonomer cemenata (kiselo-bazna reakcija) koja se dešava istovremeno sa radikalnom polimerizacijom, a posebno u materijalu Relyx U200 zbog malo drugačijeg sastava u odnosu na ostale ispitane kompozitne cemente [264]. Relyx U200 pored kalcijum hidroksida, sadrži i reološke additive, modifikovane čestice punioca i natrijum persulfat koji predstavljaju dobro alternativno rešenje za sistem aktivator/inicijator.

Pokazalo se da kiseli monomeri negativno utiču na stepen konverzije dvojno-polimerizujućih materijala, posebno pri hemijski iniciranoj polimerizaciji, ali i pri svetlosno iniciranoj polimerizaciji, jer kiseli monomeri hemijski intereaguju sa inicijatorom amina, koje uglavnom sadrže dvojno-polimerizujući kompozitni cementi na bazi smole. Da bi se prevazišla ova nekompatibilnost, u njihov sastav treba uključiti odgovarajuće sisteme aktivatora/inicijatora, kao što su natrijum aril sulfat ili aril soli borne kiseline [265]. Upotreba ovog različitog tipa sistema za inicijaciju, međutim, može uticati na drugačiji ishod reakcije polimerizacije, što može dati niske početne vrednosti stepena konverzije [266]. Među ispitivanim materijalima, samo Relyx U200 i MaxCem Elite karakteriše sistem inicijatora bez amina koje mogu pomoći u sprečavanju hemijske nekompatibilnosti između kiselih grupa monomera i hemijski polimerizujućih komponenti [267]. Takođe je važno napomenuti da su materijali MaxCem Elite i SeT PP i samovezujući i samonagrizujući kompozitni cementi na bazi smole s obzirom da i samonagrizujući adhezivi, koji sadrže kisele monomere slične samovezujućim cementima pokazuju niži stepen konverzije u poređenju sa adhezivima za nagrizanje i ispiranje [266,268].

Izazov proizvođačima je stvaranje adekvatne ravnoteže u pogledu koncentracije kiselih/hidrofilnih monomera i konvencionalnih/hidrofobnih monomera. Trenutni samovezujući cementi na bazi smole su dvojno-polimerizujući materijali.

Ranija istraživanja su pokazala da konverzija dvojno-polimerizujućih materijala izuzetno zavisi od izloženosti svetlosti [264, 268-270]. Pored toga, pokazano je da samovezujući kompozitni cementi pokazuju niži stepen konverzije, kao i sporiju reakciju polimerizacije nego konvencionalni cementi na bazi smole. Stoga, samovezujućim kompozitnim cementima je trebalo više vremena da postignu maksimalnu konverziju nego konvencionalnim kompozitnim materijala bez obzira na način izvođenja polimerizacije. Prethodne studije [264, 268] su pokazale da smeše kiselih funkcionalnih monomera sa nemodifikovanim (di)metakrilatima mogu da imaju štetan uticaj i na brzinu



polimerizacije i na stepen konverzije. Ovo je objašnjeno deaktivirajućim dejstvom kiselih grupa na slobodne radikale. Radikali koji su u fazi terminacije, prekinuti kiselim grupom su stabilni i samim tim manje reaktivni od slobodnih radikala koji potiču od nemodifikovanih monomera, i negativno utiču na reakciju polimerizacije. Za razliku od konvencionalnih kompozitnih cementa, samovezujućim kompozitnim cementima su potrebni hemijski inicijatori/svetlosni inicijatori koji omogućavaju polimerizaciju u kiselim uslovima. Kiseli medijum može pretvoriti uobičajeni koinicijator amina u protonovani oblik, deaktivirajući sistem za iniciranje, posebno kada se polimerizacija odvija sporo (kao u slučaju samo hemijski inicirane polimerizacije). Drugi problem sa konvencionalnim sistemom benzoil peroksid/amin je nestabilnost skladištenja benzoil peroksida u prisustvu kiselih monomera. Stoga je veoma poželjan sistem inicijatora kod hemijski inicirane polimerizacije koji sadrži sredstvo bez amina za redukciju, i oksidaciono sredstvo stabilno u kiselim uslovima. Shodno tome, u sastav nekih kompozitnih materijala uključeni su odgovarajući sistemi. Kao što je ranije napomenuto, MaxCem Elite ima redoks-inicirajući sistem bez amina, Relyx U200 sadrži natrijum-sulfatne soli, koje mogu pomoći u sprečavanju hemijske nekompatibilnosti između kiselih monomera i hemijski polimerizujućih komponenti [265]. Međutim, istraživanje Moraesa i saradnika je za neke materijale pokazalo veliku neusklađenost između hemijski i svetlosno inicirane polimerizacije [264].

Postoje istraživanja gde su autori ustanovili da formiranje polimerne mreže izazvano svetlosnom aktivacijom može ometati hemijsku polimerizaciju i na taj način ugroziti ukupni stepen konverzije dvojno-polimerizujućih kompozitnih cemenata [259]. U novije vreme potvrđeno je da nedovoljno izlaganje svetlosti samovezujućih cemenata na bazi smole može rezultirati nepotpunom polimerizacijom, čak i nižim stepenom konverzije nego kada dolazi samo do hemijski inicirane polimerizacije. Autori su nagađali da, budući da mehanizam hemijske polimerizacije deluje sporije, formiranje polimerne mreže nastalo inicijalnim svetlosnim aktiviranjem umanjuje stepen naknadne hemijske polimerizacije dvojno-polimerizujućih kompozitnih cemenata usled ograničene molekulske pokretljivosti. Ovo je klinička implikacija, jer sugeriše da neki materijali mogu imati koristi od odlaganja svetlosnog aktiviranja, suprotno uobičajenom mišljenju i većini uputstava proizvođača. Samovezujući cementi na bazi smole obično imaju značajnu odloženu početnu brzinu polimerizacije zbog prisustva kiselih funkcionalnih monomera, koji mogu deaktivirati slobodne radikale i ugroziti reakciju polimerizacije.

Vreme svetlosne polimerizacije je dominantan parametar [271]. Da bi se dobio potreban stepen konverzije kod kompozitnih cemenata, potrebno je adekvatno vreme polimerizacije. Čak je i savremenim kompozitnim cementima na bazi metakrilata potrebno dovoljno vremena svetlosnog iniciranja npr. LED lampom. Uz neadekvatno vreme trajanja svetlosne polimerizacije, postoji rizik od smanjene kohezije u polimernoj mreži zbog slabijeg umrežavanja i sekundarnih sila. Price i koautori [272] su zaključili da bi za kompozitne cemente na bazi smole moglo biti korisno povećati vreme trajanja svetlosne polimerizacije u odnosu na preporučeno vreme od strane proizvođača. Međutim, produženo vreme trajanja svetlosne polimerizacije dovodi do povišene temperature, a negativna posledica visoke temperature tokom svetlosne polimerizacije je moguće oštećenje pulpnog tkiva [271, 273, 274], što je takođe ispitano i u ovom istraživanju i predstavljeno kasnije u poglavlju 4.5. Svetlosna polimerizacija se obično izvodi sa 20 ili 40 s izlaganjem svetlosti za očvršćavanje materijala radi ubrzavanja reakcije polimerizacije slobodnim radikalima, dok na područjima koja ne mogu biti dosegnuta adekvatnim intenzitetom svetlosti, samoočvršćavanje (hemijska polimerizacija) predstavlja glavnu reakciju kod dvojno-polimerizujućih kompozitnih cemenata [275] i direktno utiče na mehanička svojstva materijala.

Takođe, treba napomenuti da je važna komponenta samovezujućih cemenata voda. Voda se formira tokom reakcije neutralizacije između kiselih monomera i osnovnih neorganskih punioca, pri čemu je taj proces neophodan za povećanje pH materijala. Očekuje se da će se stvorena voda ponovo iskoristiti za jonizaciju kiselih monomera, što će na kraju dovesti do stvaranja hidrofobne polimerne matrice u dentalnom cementu. Ipak, neizvesno je hoće li se potrošiti sva voda. Bilo koja slobodna,

neiskorišćena voda može ometati reakciju polimerizacije. Svako ometanje stvaranja/ponovne upotrebe vode može uticati na svojstva ispitivanih materijala. Treba uzeti u obzir da, kada kompozitni cementi završe polimerizaciju, pH vrednost bi trebalo da se promeni na neutralniju vrednost. Studija koju je Han [276] objavio sa saradnicima je pokazala da je 48 sati nakon polimerizacije samo Relyx U100, prethodna verzija kompozitnog cementa Relyx U200, imao neutralnu pH vrednost (oko 7), dok su MaxCem Elite i SeT PP imali i daju kiselu pH vrednost. U poređenju sa estrima fosforne kiseline koji su prisutni u Relyx U 100, GPDM u sastavu ispitivanog materijala, MaxCem Elite, i estri metakrilata koji sadrže fosforne grupe u SeT PP su uticali negativno na pH vrednost.

Ovi fenomeni imaju značaj uticaj na svojstva kompozitnih cemenata i proizvođačima predstavlja veliki izazov da pronađu odgovarajući materijal koji bi zadovoljio sve pomenute uslove.

Što se tiče druge grupe ispitivanih materijala, iako se čini da je reakcija polimerizacija (kiselo-bazna reakcij) konvencionalnih GI završena u roku od nekoliko minuta, nastavlja se faza očvršćavanja tokom nekoliko meseci kroz naknadno stvrdnjavanje materijala. To je razlog zbog koga materijal Riva Luting nije bio ispitan FTIR tehnikom.

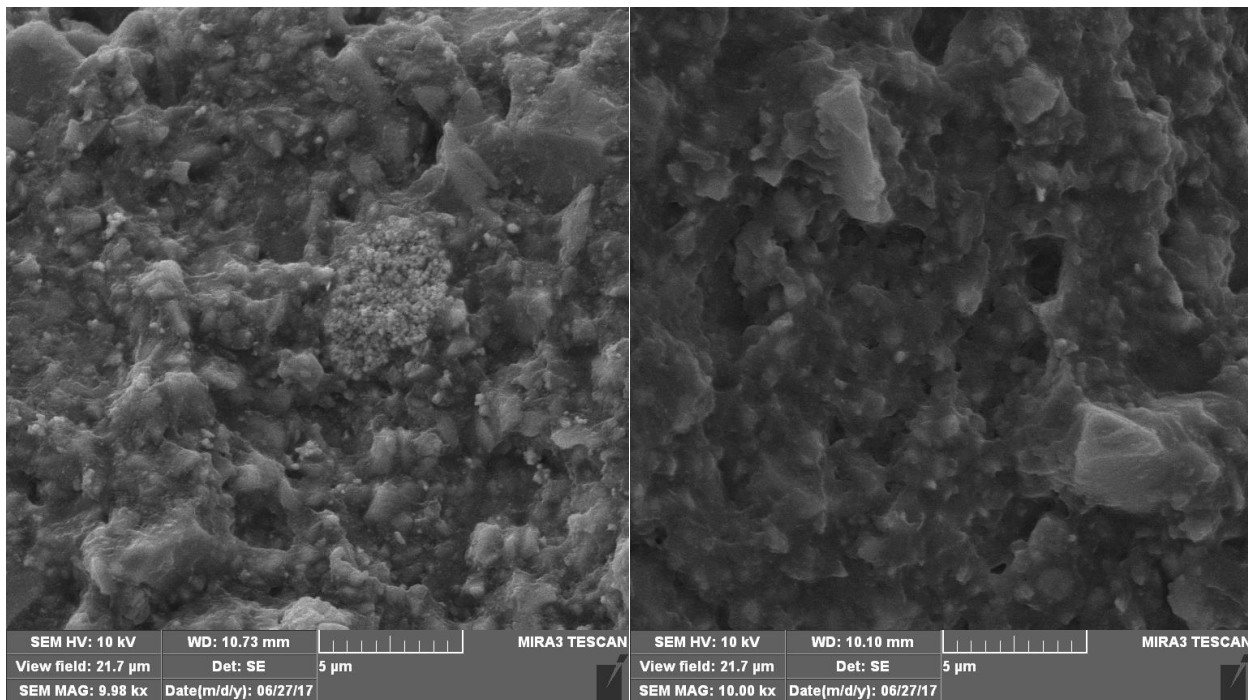
Za dentalne kompozite na bazi smole, za razliku od toga, značajna reakcija polimerizacije završava se u roku od 24 sata nakon mešanja ili odmah posle aktivacije svetlom [15]. Prethodne studije su sugerisale da se 90% konverzije dobijene nakon 24 sata razvije u prvih 10 min nakon svetlosne polimerizacije [15, 21] što je bio razlog merenja i ostalih ispitivanih materijala neposredno posle svetlosne polimerizacije LED lampom.

Glas-jonomer cementi modifikovani smolom uključuju svetlosno-polimerizujuću komponentu, koja može biti nezasićeni organski bočni lanac zakačen na poliakrilnu kiselinu i/ili poseban organski monomer poput HEMA ili kombinacije HEMA sa drugim akrilnim monomerima [277]. Međutim, Anstice i Nicholson [278] su pokazali da uključivanje čak i male količine organskih jedinjenja (uključujući i HEMA) u sastav materijala ometa kiselo-baznu reakciju GJC-a modifikovanih smolom. Ova grupa dentalnih cemenata u svom sastavu sadrži otprilike 15–20 % monomera HEMA u tečnoj komponenti, a kada se pomeša sa prahom, u materijalu će biti oko 5 % HEMA [277, 279]. Prema tome, početna polimerizacija GJC-a modifikovanih smolom nastaje kao rezultat svetlosne polimerizacije HEMA-e kada je materijal polimerizovan svetlosnim izvorom nakon mešanja komponenti prah/tečnost. Rezultati stepena konverzije su pokazali da je početna polimerizacija materijala Riva Luting Plus svetlosnom polimerizacijom LED lampom u trajanju od 20 s imala tendenciju kao kod dentalnih kompozita na bazi smole. Međutim, dobijen je znatno niži stepen konverzije (16 %) u poređenju sa ispitivanim kompozitnim cementima. Reakcija radikalne polimerizacije je brža od kiselo-bazne reakcije, pa do umrežavanja smole dolazi pre početka kiselo-bazne reakcije tako da polimerizovana smola inhibira odvijanje glavne kiselo-bazne reakcije i negativno utiče na brzinu reakcije i stepen konverzije [280]. Obe reakcije su kontrolisane difuzijom. Dobijeni rezultat se može objasniti smanjenjem brzine kiselo-bazne reakcije zbog kontrole difuzije jona [175], umrežavanjem HEMA-e u i dodatnim zagrevanjem tokom svetlosne polimerizacije u materijalu Riva Luting Plus. Ovaj rezultat je u skadu da istraživanjem Kakaboura i saradnika [281] kao i Berzins saradnika [282] koji su pokazali da se kiselo-bazna reakcija i svetlosno inicirana polimerizacija smole međusobno inhibiraju na početku očvršćavanja materijala.

Berzins i saradnici su pokazali da je za GJC modifikovane smolom izuzetno važno proučiti trajanje obe reakcije jer imaju složeniji mehanizam očvršćavanja u odnosu na kompozitne cemente na bazi smole. Rezultati infracrvene spektroskopije u njihovom istraživanju pokazuju da je početna polimerizacija svetlosno inicirana, a da kiselo-bazna reakcija s vremenom napreduje. Zaključili su da, iako se reakcija polimerizacije smole i kiselo-bazna reakcija mogu završiti tokom rane faze polimerizacije [281, 282], kiselo-bazna reakcija s vremenom napreduje čak i na dobro prosvetljenim površinskim slojevima materijala [283]. S obzirom na dobijenu manju vrednost stepena konverzije kod materijala Riva Luting Plus, potrebno je izračunati stepen konverzije materijala i posle 24 h.

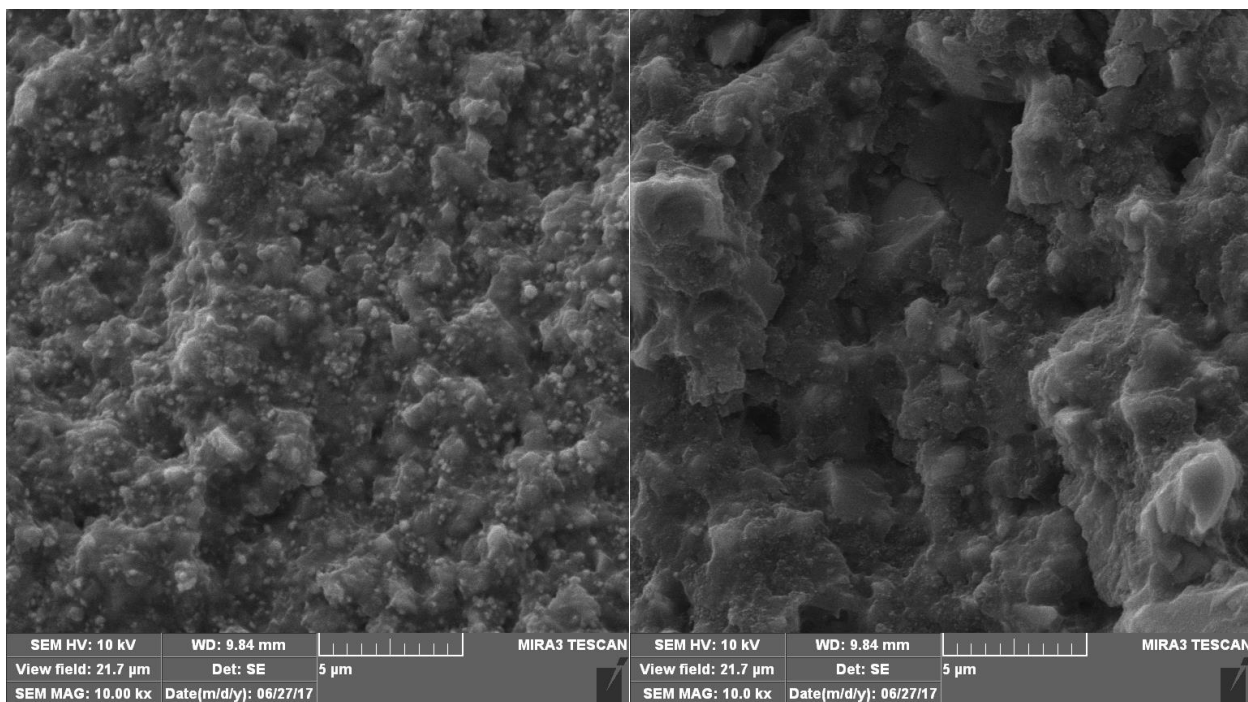
#### 4.4 SKENIRAJUĆA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)

Rezultati mikromorfološke analize prikazane su na mikografijama ispitivanih materijala, na mestu fraktalnog loma kako bi se bolje uočili elementi mikrostrukture. Na Slici 4.31 prikazane su SEM mikrofografije ispitivanih materijala, Maxcem Elite, Relyx U200, Multilink Automix, SeT PP, Riva Luting i Riva Luting Plus na uvećanju 10000 x, neposredno posle polimerizacije.



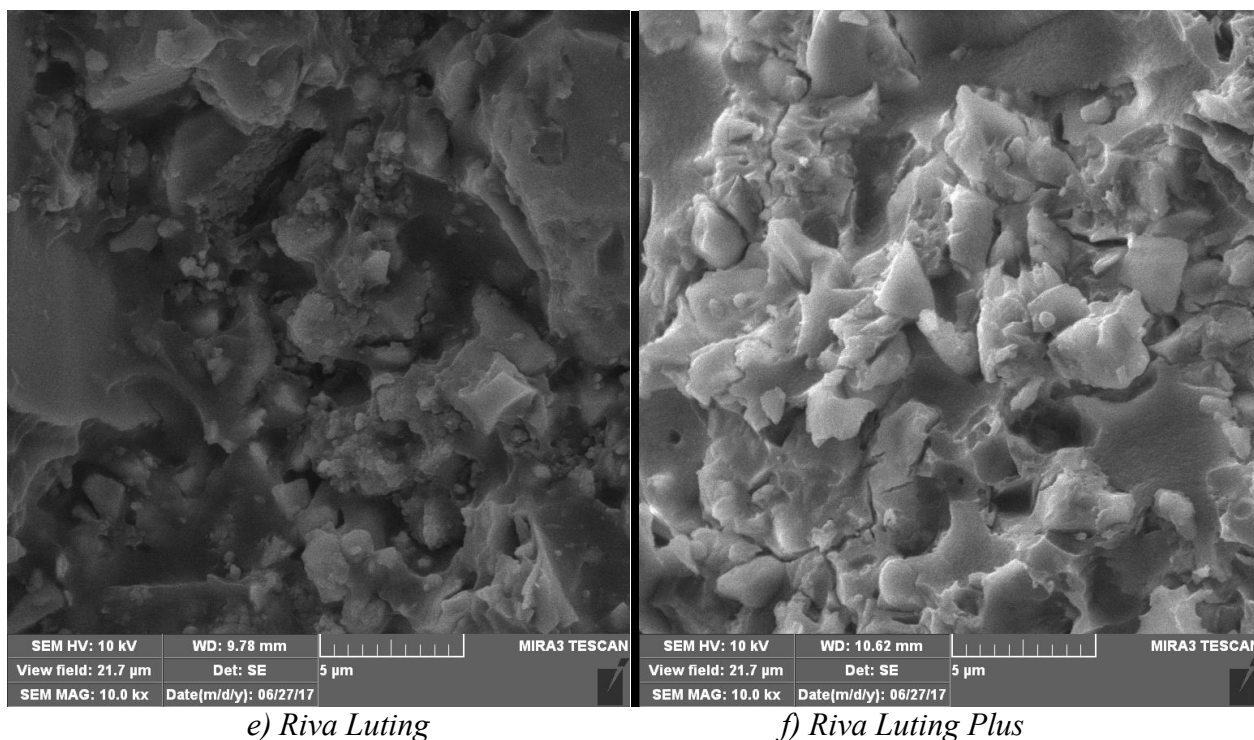
a) *MaxCem Elite*

b) *Relyx U200*



c) *Multilink Automix*

d) *SeT PP*



e) Riva Luting

f) Riva Luting Plus

Slika 4.31. SEM mikrografije a) MaxCem Elite, b) Relyx U200, c) Multilink Automix, d) SeT PP, e) Riva Luting, f) Riva Luting Plus - uvećanje 10000x

U kompozitnim cementima veličina punioca varira kako bi se dobila željena svojstva materijala. Na Slici 4.31. uočava se nehomogena struktura koja se sastoji od aglomerata većih i manjih dimenzija, veličine od 2 do 15  $\mu\text{m}$  što ukazuje da u ispitivanim materijalima punioci nisu monodisperzni. Sa mikrografija se može videti da aglomerati nisu ravnomerno dispergovani. U slučaju materijala MaxCem Elite i Multilink Automix prisutna je slabija disperzija čestica punioca u odnosu na materijale Relyx U200 i SeT PP što ukazuje na smanjenu međupovršinsku adheziju između polimerne matrice i punioca. Takođe, kod materijala, MaxCem Elite, na slici može da se primeti granulati manjih dimenzija, manji od čestica koje se nalaze u okolini i sa različitom morfologijom u odnosu na okolinu. Za granulati se pretpostavlja da potiče od neizreagovanih monomera u materijalima. U kompozitnim materijalima uočavaju se male pore kružnog oblika. Takođe, sa Slike 4.31 (a-d) mogu se videti neizreagovane čestice punioca koje su zarobljene u polimernoj matrici kompozitnih cemenata, kao i tamna polja koja ukazuju na postojanje zaostalih monomera. SEM mikrografije kompozitnih cemenata su u saglasnosti i sa FTIR analizom, kojom su dobijeni stepeni konverzija ispod 70 %, što ukazuje da količina zaostalih monomera prelazi 30 %.

Kod GJC i GJC modifikovanog smolom, uočava se nehomogena struktura koja se sastoji od aglomerata većih veličina u poređenju sa ispitivanim kompozitnim cementima, posebno u slučaju konvencionalnog GJC-a. Na slici 4.31 f) se vidi karakteristična struktura GJC modifikovanog smolom sa puniocima odnosno staklenim česticama, većih i manjih dimenzija, koji se nalaze unutar polimerne matrice.

Međutim, kod materijala Riva Luting Plus, čestice punioca su bolje dispergovane u odnosu na kompozitne cemente, i formiraju mrežu punioca u polimernoj matrici. I kod ovog tipa dentalnih cemenata postoje pore, ali su nepravilnijeg oblika i većih razmera u blizini čestica punioca, dok su sitnije i približno sfernog oblika u polimernoj matrici, Slika 4.31 f). Za oba GJC materijala uočava se postojanje mikroprrlina. Ova pojava je nešto više uočljiva kod GJC-a modifikovanog smolom, Riva Luting Plus. Kod materijala, Riva Luting uočava se prslina, nepravilnog oblika u centralnom delu slike, koja prati granicu faza. Kod Riva Luting Plus prslina su vidljive u vezivnom sredstvu i

na graničnoj površini čestica- polimerna matrica i prilično su ravne. One su verovatno posledica polimerizacije kontrakcije polimerne matrice na bazi HEMA-e, prisutne u ispitivanom materijalu [284].

Za analizu slike odnosno, za određivanje raspodele veličina čestica korišćen je Softver Image Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics). Dobijeni histogrami raspodele veličine čestica punioca za ispitivane dentalne cemente prikazani su na Slici 4.32. Da bi se dobio što bolji uvid u intenzitet veze nastale između čestica punila i polimerne matrice, za analizu slike korišćeno je uvećanje 5000x.

Analizom čestica dobijeno je da kod materijala MaxCem Elite 56,48 % čestica ima prečnik u opsegu od 1,0-1,5  $\mu\text{m}$ , a 92,37 % čestica ima prečnik u granicama od 0,5 do 2,0  $\mu\text{m}$ .

Za materijal Relyx U200, najveći broj čestica je prečnika 1,2 do 1,7  $\mu\text{m}$ , što iznosi 47,69 % od ukupnog broja čestica. Većina čestica (92,31 %) ima prečnik u granicama od 0,7 do 2,2  $\mu\text{m}$ .

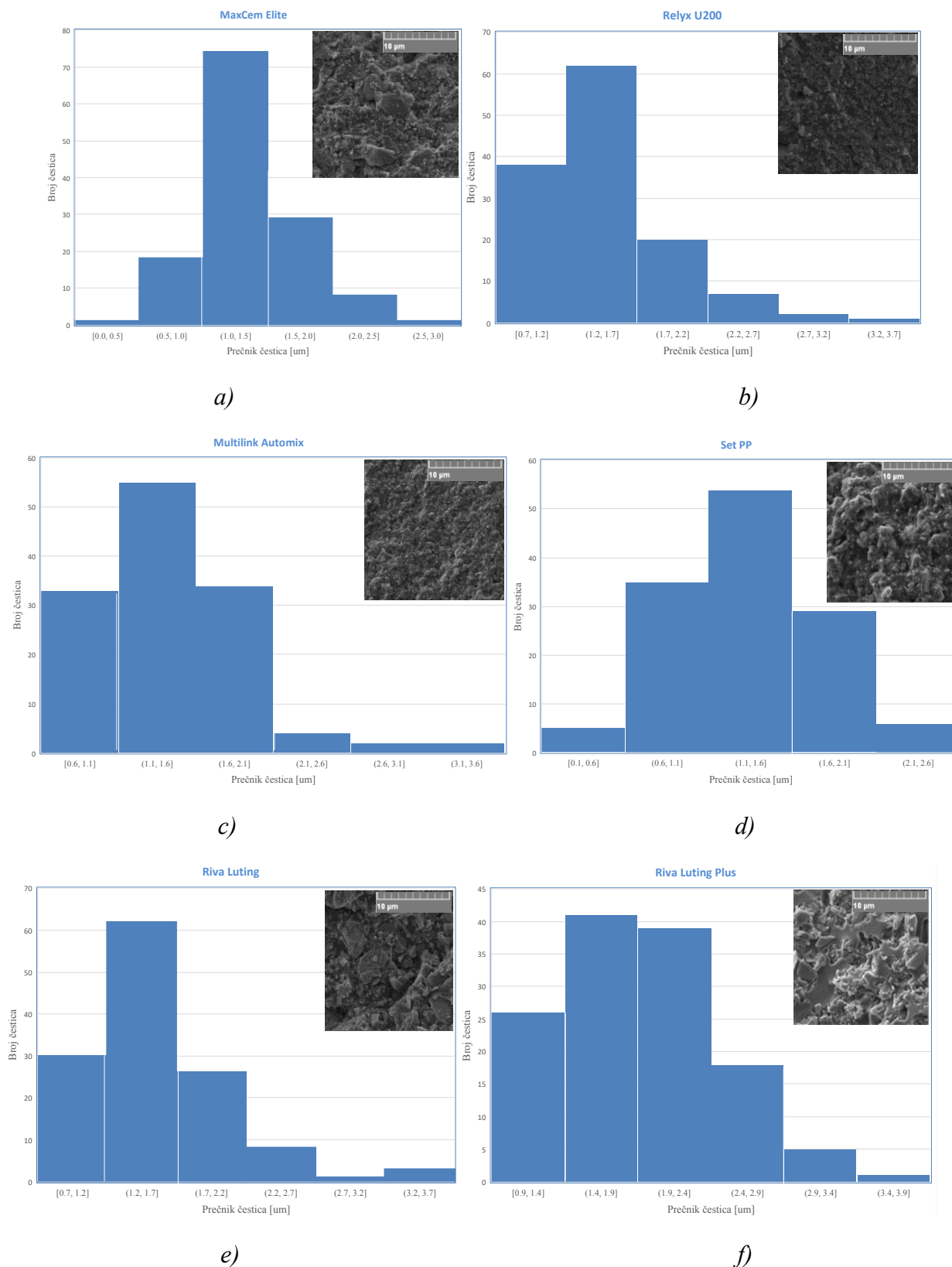
Za materijal Multilink Automix, najveći broj čestica ima prečnik u opsegu 1,1 do 1,6  $\mu\text{m}$ , što iznosi 42,31 % od ukupnog broja čestica, a 93,85 % ima prečnik u granicama od 0,6 do 2,1  $\mu\text{m}$ .

Za materijal SeT PP, najveći broj čestica je prečnika 1,1 do 1,6  $\mu\text{m}$ , što iznosi 41,86 % od ukupnog broja čestica, dok 91,47 % ima prečnik u granicama od 0,6 do 2,1  $\mu\text{m}$ .

Za konvencionalni GJC, Riva Luting dobijeno je da 47,69 % od ukupnog broja čestica ima prečnik u opsegu 1,2-1,7  $\mu\text{m}$ , a da 90,77 % ima prečnik u granicama od 0,7 do 2,2  $\mu\text{m}$ .

Riva Luting Plus ima 31,53 % od ukupnog broja čestica prečnika 1,4 do 1,9  $\mu\text{m}$ , a 94,61 % čestica ima prečnik u granicama od 0,9 do 2,9  $\mu\text{m}$ .

Svi ispitivani materijali su procentualno najviše imali veličine prečnika čestica punioca u opsegu 1,0-2,0  $\mu\text{m}$  tako da se na histogramima može uočiti relativno uža raspodela prečnika. Mikro-čestice punioca sa manjim prečnikom (manjim od 1  $\mu\text{m}$ ) su poželjne, jer imaju veću specifičnu površinu tako da ostvaruju bolji kontakt sa organskim matriksom, što dovodi do efekta ojačavanja i boljih svojstava materijala [285].



Slika 4.32. Histogram raspodele prečnika čestica punioca za: a) MaxCem Elite, b) Relyx U200, c) Multilink Automix, d) SeT PP, e) Riva Luting, f) Riva Luting Plus; SEM mikrografije u desnom uglu histograma su pri uvećanju 5000x

Jedan od bitnih morfoloških parametara koji utiče na promene mehaničkih svojstava kompozita je poroznost. Velika poroznost, odnosno postojanje praznih mesta unutar kompozita, kao i postojanje

velikih pora negativno utiču na mehanička svojstva materijala. Poroznost se javlja jer vezivno sredstvo nije dovoljno „tečljivo“ da se veže za sve čestice. Za isto vezivno sredstvo, poroznost bi trebala da raste sa količinom i veličinom čestica. Oblasti bez čestica punioca takođe utiču na mehanička svojstva ispitivanih materijala jer je u tim oblastima izostalo formiranje kompozita, pa su lokalno svojstva materijala ista kao svojstva veziva.

U istraživanjima [286, 287], autori su došli do zaključka da je poroznost kod kompozitnih cemenata višestruko manja u poređenju sa glas-jonomer cementom kao i da su srednje vrednosti maksimalnih dimenzija pukotina kod glas-jonomera bile četiri puta veće od srednjih vrednosti kod kompozitnih cementa. Milutinović–Nikolić i saradnici [286] su za glas-jonomer cement dobili da je oko 26 % pora u oblasti veličina čestica većih od 1  $\mu\text{m}$ , a da je cement na bazi smola imao je najmanju poroznost i specifičnu ukupnu zapreminu pora. Takođe, u mnogim istraživanjima je ispitivan uticaj čestica punioca na poroznost odnosno postojanje praznih mesta u materijalu [201, 288-291]. Autori su zaključili da je značajno veća poroznost kod većih čestica punioca u poređenju sa manjim česticama punioca kao i da povećanjem veličine čestica punioca povećava se viskoznost materijala. Takođe, prisustvo velikih aglomerata utiče na veću poroznost odnosno veći broj praznih mesta u materijalu koji dovode do loših mehaničkih svojstava kompozita. Ovi rezultati su u skadu i sa ovim istraživanjem. Sa mikrografija se vidi da materijal Relyx U 200 ima skladnu strukturu koja se po Hipólito-u i saradnicima [292], pripisuje dodavanju novog reološkog modifikatora (ugušćivača) sastavu materijala Relyx U200 koji ima ulogu da smanji viskoznost materijala. Autori su pokazali da uz pomoć nove vrste reološkog modifikatora, Relyx U200 ostvaruje bolje vezivanje u odnosu na ostale samovezujuće kompozitne cemente koji u svom sastavu, kao i Relyx U200 imaju metakrilne monomere koji sadrže grupe fosforne kiseline. Takođe, obrada čestica punioca kod Relyx U200 je optimizovana u odnosu na njegovog predhodnika Relyx U100, što je poboljšalo mehaničke karakteristike materijala, što je u saglasnosti i sa rezultatima ovog istraživanja, s obzirom da je Relyx U200 pokazao najveće vrednosti mikrotvrdoće od sva četiri ispitivana kompozitna cementa. Faktor koji bi trebalo uzeti u obzir bila je upotreba dvokomponentnog sistema materijala za mešanje katalizatora i baznih pasta u obliku šprica koji utiče na poboljšan kvalitet mešanja unutar komponenti dentalnog cementa i smatra se da je veoma važan za konačna svojstva materijala, smanjujući poroznosti unutar smeše. Sve ove karakteristike ispitivanog materijala Relyx U200 doprinose njegovoj većoj efikasnosti tokom vezivanja odnosno očvršćavanja materijala.

Za glas-jonomer cemente pokazano je da čestice sa manjim dimenzijama mogu imati različite efekte na jačinu veze kod GIC-a, u zavisnosti od hemijskog sastava materijala [293-296]. Čestice manjih dimenzija se rastvaraju lakše i dovode do manje kompaktne matrice koja je odgovorna za nedostatke u dentalnim cementima i smanjuje gustinu cementa [293, 297]. Ručno mešani cementi, kao što su u ovom istraživanju Riva Luting i Riva Luting Plus, često sadrže više praznih mesta većih dimenzija, koji mogu doprineti pogoršanju mehaničkih karakteristika cemenata [286], u poređenju sa cementima koji imaju dvokomponentni sistem pasta-pasta u obliku šprica. Međutim, u ovom istraživanju to nije bio slučaj. Riva Luting i Riva Luting Plus su očekivano imali niže vrednosti mikrotvrdoće neposredno posle polimerizacije, ali nakon 24h, njihove vrednosti mikrotvrdoće su bile čak i veće u odnosu na ispitivane kompozitne cemente, tako da ručno mešanje i priprema materijala u ovom slučaju nije uticala na mehanička svojstva. Da je materijal adekvatno pripremljen i pomešan, vidi se i sa SEM mikrografija (Slika 4.32 e) i f).

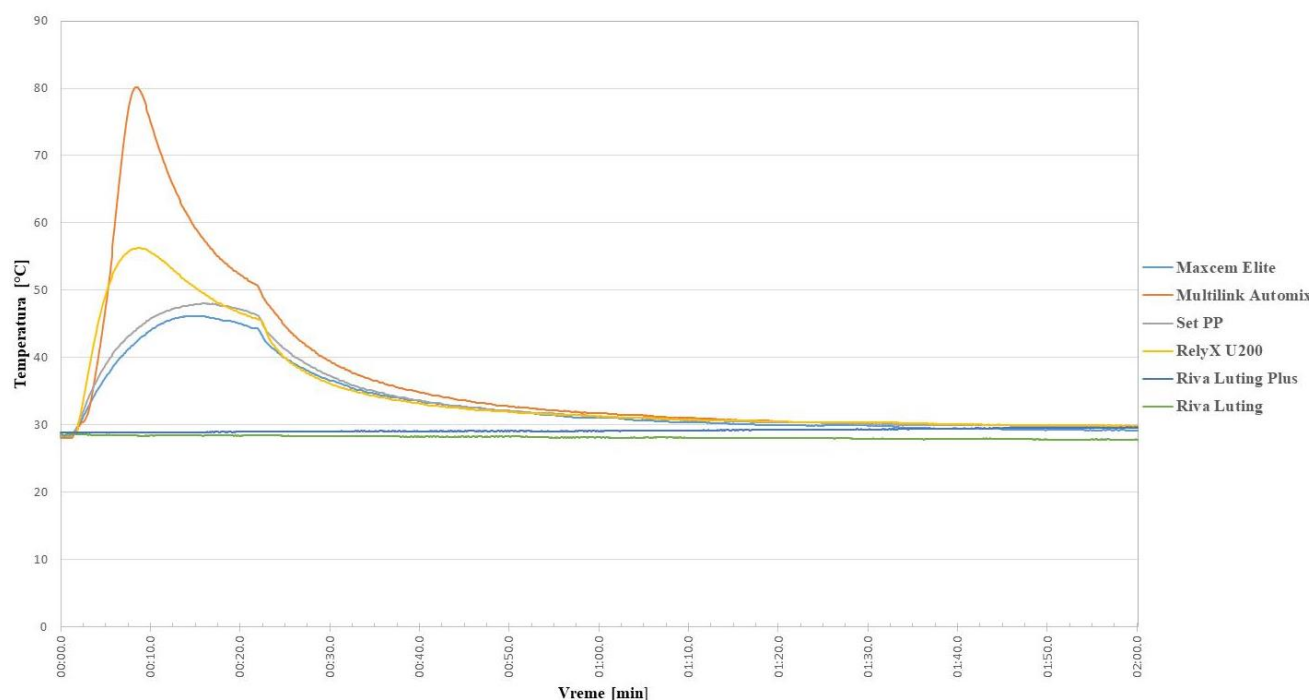
#### **4.5. MERENJE TEMPERATURE TOKOM SVETLOSNE POLIMERIZACIJE TERMOPAROVIMA**

Porast temperature tokom svetlosne polimerizacije može prouzrokovati termičku traumu u pulpi [298, 299]. Polimerizacija kompozitnih cemenata je egzotermna reakcija [300]. Temperaturne promene koje se javljaju tokom svetlosne polimerizacije praćene su termoparovima usled velike preciznosti i pouzdanih očitavanja koja ih karakterišu. Merenje termoparovima je pokazalo da je

temperatura LED lampe bila minimalna i konstantna, za razliku od temperature izmerene tokom svetlosne polimerizacije ispitivanih dentalnih cemenata. Početna temperatura iznosila je 28 °C.

Na dijagramu 4.14 prikazana je apsolutna promena temperature svih ispitivanih materijala tokom svetlosne polimerizacije LED lampom u trajanju od 20s (po preporukama proizvođača). Iako za GJC nije potrebna svetlosna polimerizacija, Riva Luting je bio izložen LED lampi, kao i Riva Luting Plus, kako bi svi ispitivani materijali imali iste početne uslove zbog adekvatnog poređenja dobijenih rezultata. Iako je merenje trajalo 10 min, na dijagramu su prikazani rezultati merenja za prva 2 minuta zato što se vrednost temperature tada ustalila. Rezultati su pokazali brzi porast temperature za kompozitne materijale, do kojeg dolazi ubrzo nakon aktivacije izvora svetlosti.

Tabela 4.4. prikazuje maksimalne vrednosti temperature koju su ispitivani materijali dostigli tokom izlaganja LED lampi.



Dijagram 4.14. Promena temperature ispitivanih materijala tokom svetlosne polimerizacije LED lampom u trajanju od 20s

Toplota nastala egzotermnom reakcijom uglavnom se javljala u početnoj fazi polimerizacije. Najviše vrednosti maksimalne temperature tokom svetlosne polimerizacije LED lampom pokazao je kompozitni cement, Multilink Automix i tu vrednost je dostigao za najkraće vreme (8,3 sekunde). Relyx U200 je posle materijala Multilink Automix, imao najviše vrednosti temperature, koju je dostigao takođe za oko 8 sekundi, a zatim materijal SeT PP za oko 17 sekundi. Od svih ispitivanih kompozitnih materijala, MaxCem Elite je pokazao najniže vrednosti maksimalne temperature tokom svetlosne polimerizacije koji je dostigao za 15 s. GJC modifikovan smolom je pokazao slabu egzotermnu reakciju tokom svetlosne polimerizacije. Riva Luting Plus je pokazao blagi porast maksimalne temperature tokom svetlosne polimerizacije koji je dostigao za oko 3,5 min, dok je konvencionalni GJC sve vreme održavao početnu temperaturu od oko 28 °C, što je i bilo očekivano. Kod GJC, svetlosni izvor utiče samo na porast brzine kiselo-bazne reakcije [133, 154, 171, 227]. Međutim, u istraživanju Gavica i saradnika [301], pokazano je da je znatno veće povećanje temperature primećeno kada su glas-jonomeri bili podvrgnuti svetlosnoj polimerizaciji. U ovom istraživanju, kao što se vidi iz dobijenih rezultata, ispitivani GJC nije pokazao povećanje temperature.



Tabela 4.4. Maksimalne vrednosti temperature koju ispitivani materijali dostižu tokom izlaganja LED lampi

Materijal	Maksimalna temperatura tokom izlaganja LED lampi u trajanju od 20 s, $T_{\max}$ [°C]	Vreme pri kome je ostvarena $T_{\max}$ , t [s]
Multilink Automix	80,1	8,30
MaxCem Elite	46,2	15,0
SeT PP	48,0	16,9
Relyx U200	56,3	8,50
Riva Luting Plus	30,6	215
Riva Luting	28,6	0,00

Nakon dostizanja maksimalnih vrednosti temperature, MaxCem Elite i SeT PP su pokazali postepeno snizavanje temperature, dok je u slucaju materijala, Multilink Automix i Relyx U200 bio intenzivniji pad temperature. Mnoge studije su pokazale pozitivnu vezu izmedu intenziteta svetlosti same LED lampe i porasta temperature [61, 302-304]. Neke *in vitro* studije su pokazale da porast temperature zavisi od materijala koji se koristi i protokola fotoaktivacije, tj. zavisi od vrste lampe, od jacine lampe, trajanja svetlosne polimerizacije, rastojanja izmedu ispitivanog materijala i vrha lampe, nijanse materijala i debljine materijala [305–307]. Mnogi autori su kvantifikovali kolicinu toplote koja se stvara u materijalu tokom svetlosne polimerizacije. Utvrdeno je da porast temperature kod dentalnih cemenata tokom upotrebe LED lampi varira od 41°C do 53°C [308], što je u skladu sa dobijenim rezultatima u ovom istrazivanju, izuzev za Multilink Automix za koji je dobijena izuzetno visoka vrednost od 80,1 °C. Medutim, izmerene temperature koje je zabeležio Vallittu (6–40 °C) [309] su generalno nize od izmerenih temperatura u ovom istrazivanju. To se moze objasniti razlikama u uslovima ispitivanja, jer kolicina toplote koja nastaje tokom polimerizacije zavisi od kolicine materijala i temperature okoline [310]. Neophodno je naglasiti i ogranicenja *in vitro* studija.

Pohto i Scheinin [311] su u svom radu pokazali da kritična temperatura za nepovratno oštećenje pulpe počinje od 42–42,5°C. Eriksson i saradnici [312] su otkrili da porast promene temperature ( $\Delta T$ ) od 5°C u trajanju dužem od 1 min ima uticaj na vitalnost pulpe. U istraživanju [313] Erikson i saradnici su primetili da je zečija kost bila teško povređena, što je dovelo do resorpcije kosti, mesec dana nakon jednog izlaganja temperaturi od 50°C ili 5 minuta na 47°C [313]. Druga istraživanja su pokazala da je kritična temperatura koja izaziva nekrozu kosti blizu 56°C [314-316]. Prava vrednost kritičnog porasta temperature koja uzrokuje oštećenje pulpe je i dalje kontroverzna, tako da se može zaključiti da porast temperature u materijalu treba da bude što niži tokom polimerizacije kako bi se izbegao rizik od oštećenja pulpe, a da temperaturni pik možda nije važan za oštećenje pulpe [317]. Na primer, Baldissara i saradnici [318] su pokazali da kratkotrajna izloženost povećanju promene temperature u granicama od 8,9 do 14,7°C ne utiče štetno na zdravu zubnu pulpu.

Kim i Vatts [319] su izmerili porast promene temperature pulpe tokom polimerizacije četiri kompozitna cemenata u rasponu od 5,1°C do 12,7°C. Materijali koji su brže polimerizovali su imali veći porast temperature i veću polimerizacionu kontrakciju [319]. Lieu i saradnici [320] su pokazali da hemijski polimerizujući kompozitni cementi izazivaju značajno veće poraste temperature nego dvojni polimerizujući cementi.

U istraživanju [321] razlog velike promene temperature kod dentalnih cemenata bio je njihov različit hemijski sastav, kao i uticaj lampe. Pokazano je da su kompoziti sa niskim sadržajem punilaca imali veći porast temperature [322]. Ranije studije su pokazale da je egzotermna reakcija kompozitnih cemenata tokom polimerizacije proporcionalna količini punilaca u smolama [323, 324], što je u skladu i sa ovim istraživanjem. Multilink Automix ima najmanju koncentraciju punioca u svom sastavu, od svih ispitivanih kompozitnih cemenata, a dostigao je najveće vrednosti temperature tokom izlaganja LED lampi. Multilink Automix je za najkraće vreme postigao najvišu maksimalnu temperaturu, a pri tome i najveće vrednosti polimerizacione kontrakcije i najveći stepen konverzije. Za razliku od ostalih ispitivanih kompozitnih cemenata koji imaju, po dostupnim informacijama od strane proizvođača, oko 70 mas % punilaca u svom sastavu, Multilink Automix ima oko 40 mas %.

Dobijeni rezultati ukazuju da su veće vrednosti temperatura od dozvoljenih trajale tokom merenja kraće od 1 min za sve ispitivane materijale, što znači da ispitivani dentalni cementi ne utiču štetno na pulpu. Međutim, kliničari treba da budu svesni toplote koja se stvara u dentalnim cementima tokom svetlosne polimerizacije, što može biti potencijalni izvor ozbiljne povrede pulpe.

## 5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji obuhvata uporedno ispitivanje savremenih, komercijalno dostupnih dentalnih cemenata koji se upotrebljavaju za trajno vezivanje zubnih fiksnih nadoknada. Cilj istraživanja bio je *in vitro* karakterizacija, analiza fizičko-hemijskih i mehaničkih svojstava ispitivanih materijala i proučavanje uslova korišćenja ispitivanih materijala po preporukama njihovih proizvođača. Izvršena je uporedna analiza četiri različita samovezujuća kompozitna cementa na bazi smole, jednog konvencionalnog glas-jonomer cementa i jednog glas-jonomer cementa modifikovanog smolom. Osnovna svrha izbora materijala različitog sastava i indikacija je bila da se obuhvate sve tri grupe trajnih, komercijalno dostupnih, dentalnih cemenata za adhezivnu tehniku cementiranja, kako bi se komparativnom karakterizacijom ispitala svojstva što šireg spektra materijala. Takođe, cilj je bio da dobijeni rezultati daju bolji uvid u svojstva i ponašanje dentalnih cemenata, kako bi se stomatolozima u kliničkoj praksi dale adekvatne preporuke za njihovu upotrebu.

Za potrebe ove doktorske disertacije su eksperimentalno ispitana četiri kompozitna materijala: Maxcem Elite (Kerr, USA), Relyx U200 (3M, ESPE, Germany), Multilink Automix (Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) i SeT PP (SDI, Australia). Sva četiri ispitivana kompozitna cementa spadaju u dvojno-polimerizujuće, samovezujuće (samoadhezivne) materijale. MaxCem Elite i SeT PP spadaju i u samonagrizujuće kompozitne cemente. Ispitan je konvencionalni glas-jonomer cement Riva Luting (SDI, Australia) i samovezujući glas-jonomer cement modifikovan smolom, Riva Luting Plus (SDI, Australia).

Prikazani su rezultati polimerizacije kontrakcije metodom 3D korelacije digitalnih slika odnosno izvršena je uporedna optička analiza deformacija i pomeranja ispitivanih dentalnih cemenata tokom preporučenog vremena polimerizacije, kao i posle preporučenog vremena polimerizacije, ukupno 10 min. Takođe, izmerena je mikrotvrdoća neposredno posle polimerizacije ispitivanih materijala i nakon 24h, zatim stepen konverzije ispitivanih materijala. Ispitana je morfologija karakterističnih oblasti ispitivanih dentalnih materijala različitog hemijskog sastava primenom skenirajuće elektronske mikroskopije i izmerene su maksimalne temperature koju ispitivani materijali dostižu tokom svetlosne polimerizacije LED lampom, primenom termoparova.

Na osnovu dobijenih rezultata ove doktorske disertacije izvedeni su sledeći zaključci:

- Kod svih ispitivanih materijala uočena je neravnomerna raspodela deformacionog polja, odnosno nehomogeno deformaciono polje. Za sve ispitivane dentalne cemente, izmerene su veće maksimalne vrednosti von Misesovih deformacija u perifernom delu uzoraka, a manje maksimalne vrednosti u centralnom delu.
- Od svih ispitivanih materijala, najveće vrednosti maksimalnih deformacija imao je kompozitni cement Multilink Automix, zatim glas-jonomer ojačan smolom Riva Luting Plus, zatim kompozitni cement SeT PP, kompozitni cement Relyx U200, kompozitni cement MaxCem Elite, a najmanje vrednosti maksimalnih von Misesovih deformacija za sve Preseke pokazao je glas-jonomer Riva Luting, koji u svom sastavu ne sadrži smolu.
- Na osnovu polja pomeranja za sve ispitivane kompozitne cemente uočava se, da se usled polimerizacije kontrakcije materijala naspramna površina uzorka u odnosu na površinu uzorka osvetljenu LED lampom kontrahuje u pravcu centra mase materijala.
- Za razliku od drugih metoda za ispitivanje dimenzione stabilnosti dentalnih cemenata, pored maksimalne vrednosti deformacije, korišćenjem 3D DIC metoda izmerene su promene polja deformacija i posle preporučenog vremena polimerizacije.

- Interakcija faktora „materijal“ i „sekcija“ pri analizi von Misesove deformacije nije bila statistički značajna ( $p=0,596$ ), dok su oba faktora pojedinačno pokazala postojanje statistički značajnih razlika ( $p<0,05$ ). Tukey post-hoc test je pokazao da je Misesova deformacija za Presek 0 (periferni deo uzorka) bio statistički značajno veći od Misesove deformacije u Presecima 1 i 2 (centralni deo uzorka) ( $p<0,05$ ).
- Od svih ispitivanih materijala, najveće vrednosti pomeranja imao kompozitni cement Multilink Automix, zatim kompozitni cement SeT PP, zatim glas-jonomer ojačan smolom Riva Luting Plus, kompozitni cement MaxCem Elite, glas-jonomer Riva Luting a najmanje vrednosti pomeranja pokazao je kompozitni cement Relyx U200. Rezultati za srednje maksimalne vrednosti pomeranja se razlikuju po redosledu i tipu ispitivanih materijala u odnosu na rezultate srednjih maksimalnih vrednosti Misesovih deformacija.
- Vrednosti Misesove deformacije u perifernom delu uzorka (Presek 0) bile su u značajnoj korelaciji sa pomeranjem. Veća vrednost deformacije je bila povezana i sa većom vrednošću pomeranja (Pearsonov koeficijent  $r=0,639$ ;  $p<0,001$ ). Pozitivna korelacija je registrovana i između Misesove deformacije u centralnom delu uzorka (Preseci 1 i 2) i pomeranjem (Pearsonov koeficijent  $r=0,493$ ;  $p=0,006$ ). Nije uočena značajna korelacija između von Misesove deformacije u centralnom i perifernom delu uzorka, odnosno veća deformacija u perifernom delu nije bila u korelaciji sa većom deformacijom u centralnom delu uzorka i obrnuto (Pearsonov koeficijent  $r=0,286$ ;  $p=0,125$ ).
- Najveći procentualni porast vrednosti maksimalne deformacije posle svetlosne polimerizacije LED lampom za sve ispitivane kompozitne cemente bio je između koraka 1 i 2.
- Od ispitivanih materijala, najveće vrednosti mikrotvrdoće neposredno posle polimerizacije pokazao je materijal Relyx U200, a nakon 24h najveće vrednosti mikrotvrdoće bile su kod GJC-a, materijala Riva Luting.
- Porast vrednosti mikrotvrdoće prisutno je kod svih ispitivanih materijala nakon 24h, što ukazuje na dugotrajnu reakciju očvršćavanja materijala.
- Neposredno posle polimerizacije, Relyx U200, Maxcem Elite i Multilink Automix pokazali su statistički značajno veće vrednosti tvrdoće u poređenju sa materijalima Riva Luting i Riva Luting Plus, dok je SeT PP imao statistički značajno niže vrednosti tvrdoće u odnosu na ostale dentalne cemente, osim Riva Luting ( $p<0,05$ ).
- Nasuprot tome, nakon 24 h Riva Luting i Riva Luting Plus su pokazali statistički značajno veću vrednost tvrdoće u poređenju sa ostalim dentalnim cementima ( $p<0,05$ ). Vrednosti tvrdoće materijala Relyx U200 su bile statistički značajno veće u odnosu na Multilink Automix, Maxcem Elite i SeT PP ( $p<0,05$ ). SeT PP je, slično kao i u merenju neposredno posle polimerizacije, imao statistički najnižu vrednost tvrdoće od svih ispitivanih materijala ( $p<0,05$ ).
- Vrednosti tvrdoće dentalnih cemenata neposredno posle polimerizacije i nakon 24 h nisu bile statistički značajno različite samo u slučaju materijala Maxcem Elite ( $p>0,05$ ). Svi ostali ispitivani materijali su imali statistički značajno veće vrednosti mikrotvrdoće nakon 24 h u odnosu na vrednosti dobijene neposredno posle polimerizacije ( $p<0,05$ ).
- Od ispitivanih materijala, najveći procentualni porast mikrotvrdoće od 178,49 % nakon 24h imao je Riva Luting. To ukazuje da su ispitivanja mikrotvrdoće neposredno posle pripreme uzoraka loš pokazatelj svojstava tvrdoće ispitivanog GJC, Riva Luting.
- Ispitivani kompozitni materijali su pokazali značajno povećanje konverzije nakon upotrebe LED lampe u trajanju od 20 s. Najveće vrednosti stepena konverzije imali su Multilink automix i Relyx U200, respektivno, što je i u skadu sa rezultatima dobijenim 3D metodom korelacije digitalnih slika i mikrotvrdoće po Vickersu.
- Riva Luting Plus, glas-jonomer cemenat modifikovanim smolom, pored reakcije umrežavanja ima i kiselo-baznu reakciju, karakterističnu za glas-jonomer cemente, koja je

- odgovorna za kasnije očvršćavanje materijala, samim tim i na niži stepen konverzije neposredno posle svetlosne polimerizacije LED lampom.
- Mikografije ispitivanih materijala prikazane na uvećanju 10000 x, neposredno posle polimerizacije, ukazuju na nehomogenu stukturu koja se sastoji od aglomerata većih i manjih dimenzija, veličine od 2 do 15  $\mu\text{m}$  što znači da u ispitivanim materijalima punioci nisu monodisperzni.
  - Kod materijala MaxCem Elite i Multilink Automix prisutna je slabija disperzija čestica punioca u odnosu na materijale Relyx U200 i SeT PP što ukazuje na smanjenu međupovršinsku adheziju između polimerne matrice i punioca. Takođe, u kompozitnim materijalima uočavaju se male pore kružnog oblika i neizreagovane čestice punioca koje su zarobljene u polimernoj matrici kompozitnih cemenata, kao i tamna polja koja ukazuju na postojanje zaostalih monomera.
  - SEM mikrofografije kompozitnih cemenata su u saglasnosti i sa FTIR analizom, kojom su dobijeni stepeni konverzija ispod 70 %, što ukazuje da količina zaostalih monomera prelazi 30 %.
  - Mikrofografije GJC-a i GJC-a modifikovanog smolom, ukazuju na nehomogenu stukturu koja se sastoji od aglomerata većih veličina u poređenju sa ispitivanim kompozitnim cementima. Za oba GJC materijala uočava se postojanje mikroprslina.
  - Kod materijala Riva Luting Plus, čestice punioca su bolje dispergovane u odnosu na kompozitne cemente, i formiraju mrežu punioca u polimernoj matrici.
  - Svi ispitivani materijali su procentualno najviše imali veličine prečnika čestica punioca u opsegu 1,0-2,0  $\mu\text{m}$ .
  - Najviše vrednosti maksimalne temperature tokom svetlosne polimerizacije LED lampom pokazao je kompozitni cement, Multilink Automix i tu vrednost je dostigao za najkraće vreme od 8,3 s. Relyx U200 je posle materijala Multilink Automix, imao najviše vrednosti temperature, a zatim materijal SeT PP pa MaxCem Elite.
  - Riva Luting Plus je pokazao blagi porast maksimalne temperature tokom svetlosne polimerizacije koji je dostigao za oko 3,5 min, dok je konvencionalni GJC sve vreme održavao početnu temperaturu.
  - Nakon dostizanja maksimalnih vrednosti temperature, MaxCem Elite i SeT PP su pokazali postepeno snižavanje temperature, dok je u slučaju materijala, Multilink Automix i Relyx U200 bio intenzivniji pad temperature.
  - Veće vrednosti temperatura od dozvoljenih trajale su tokom merenja koje je bilo kraće od 1 min za sve ispitivane materijale, što znači da ispitivani dentalni cementi ne bi trebalo da utiču štetno na pulpu. Iako su dobijeni rezultati u dozvoljenim granicama, stomatolozi treba da budu svesni toplote koja se stvara u dentalnim cementima tokom svetlosne polimerizacije, jer može biti potencijalni izvor ozbiljne povrede pulpe.
  - U poređnom analizom svih dobijenih rezultata, materijal Relyx U200 je pokazao najbolje izbalansirana svojstva u poređenju sa drugim ispitivanim dentalnim cementima.

Stručni i naučni doprinosi ostvareni u okviru disertacije su:

- Analizirana je polimerizaciona kontrakcija dentalnih cemenata odnosno kompozitnih cemenata na bazi smole, glas-jonomer cemenata i glas-jonomer cemenata modifikovanih smolom. Snimanjem celih polja deformacija i celih polja pomeranja omogućeno je precizno određivanje maksimalnih vrednosti deformacija i pomeranja koje omogućavaju detaljniju analizu ispitivanih dentalnih cemenata. Dobijeni rezultati svih ispitivanih materijala ukazuju na neravnomernu raspodelu deformacionog polja. Za sve ispitivane dentalne cemente, uočene su veće vrednosti deformacija u perifernom delu uzoraka, a manje vrednosti u centralnom delu.

- Za ispitivanje dimenzione stabilnosti dentalnih cemenata, pored maksimalne vrednosti deformacije u ispitivanim materijalima, 3D DIC metoda je omogućila i praćenje promene polja deformacije i posle preporučenog vremena polimerizacije.
- Dobijeni rezultati su pokazali korelaciju vrednosti deformacija i pomeranja sa vrednostima mikrotvrdoće, stepena konverzije i porasta temperature u ispitivanim uzorcima tokom svetlosne polimerizacije, što ukazuje na kompleksnost problematike ove disertacije.
- Komparativna karakterizacija i analiza je dala jasniji uvid u svojstva ispitivanih dentalnih cemenata u odnosu na do sada postojeća istraživanja. Takođe, svi ispitivani materijali su komercijalni i dostupni na tržištu, primenjuju se svakodnevno u stomatološkoj praksi na pacijentima širom sveta tako da dobijeni rezultati daju mogućnost za inovativnu sistematsku karakterizaciju tri različite vrste dentalnih cemenata sa praktičnim doprinosom.

## 6. LITERATURA

- [1] Mjør, I. A., *Biologija pulpe i dentina u restaurativnoj stomatologiji*, Data Status, 2008, ISBN 9788674780534.
- [2] Danilović, V., G. Radujković - Kuburović, *Oralna histologija i embriologija*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, 2012 ISBN 9788617177742.
- [3] <http://www.zdravlje-zuba.com/grad-a-zuba-od-cega-se-sastoji-zub/>
- [4] Daniel, J., Jr. Chiego, *Essentials of Oral Histology and Embryology: A Clinical Approach*, 5th Edition, Elsevier Science, 2018, ISBN 9780323497251.
- [5] Jakovljević, A., N. Ristić, *Dentalna patologija*, Stomatološki fakultet, Pančevo, 2008, ISBN 978-86-85701-10-8.
- [6] Bechtle, S., S. Habelitz, A. Klocke, T. Fett, G. A. Schneider, The fracture behavior of dental enamel, *Biomaterials* (2010) 31 (2), 375-84, doi:10.1016/j.biomaterials.2009.09.050.
- [7] Farina, M., A. Schemmel, G. Weissmuller, R. Cruz, B. Kachar, P. M. Bisch, Atomic force microscopy study of tooth surfaces, *J. Struct Biol.* (1999), 125, 3-49. 9
- [8] Meldrum, F. C., H. Colfen, Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems. *Chem Rev.*, (2008), 108, 4332-4432.
- [9] Kinney, J. H., S. J. Marshall, G. W. Marshall, The mechanical properties of human dentin: a critical review and re-evaluation of the dental literature. *Crit Rev Oral Biol Med.* (2003). 14, 13-29.
- [10] Bishop, M. A., M. Malhotra, S. Yoshida, Interodontoblastic collagen (von Korff fibers) and circumpulpal dentin formation: an ultrathin serial section study in the cat, *Am J Anat.* (1991) 191 (1): 67-73.
- [11] Canadian Advisory Board on Dentin Hypersensitivity, Consensusbased recommendations for the diagnosis and management of dentin hypersensitivity, *J Can Dent Assoc.* (2003), 69: 221-6.
- [12] Walters, P.A., Dentinal hypersensitivity: a review, *J Contemp. Dent. Pract.* (2005), 6 (2): 107-117.
- [13] Nanci, A., *Ten Cate's Oral Histology*, 9th Ed. Elsevier Science, 2017, ISBN 9780323485241.
- [14] Cate, A., R. Ten, *Oral Histology development, Structure and function*, 5th edition Mosby Inc, St. Louis, MO, 1998, ISBN 978-0-8151-2952-3.
- [15] Karadžov, O., D. Kezele, D. Kuburović, D. Marković, *Preparacija Kavitetata*, Akademski misao, Beograd, 2001, ISBN 978-86-7466-039-3.
- [16] Tagami, J., L. Tao, D. H. Pashley, Correlation among dentin depth, permeability and bond strength of adhesive resins, *Dental Matererials* (1990), 6:45-50.
- [17] Van Meerbeek, B., P. Lambrechts, S. Inokoshi, *et al.* Factors affecting adhesion to mineralized tissues, *Oper. Dent.* (1992), 5:111-124.
- [18] Zidan, O., G. C. Feguson, The retention of complete crowns prepared with three different tapers and luted with four different cements, *J. Prosthet. Dent.* (2003), 89:567-571.
- [19] La Barre, E., U. Belser, J. M. Meyer, Shear strength of resins bonded to a precious alloy, *J. Dent. Res.* (1990), 69:359.
- [20] Kerby, R. E., L. Knobloch, K. McMillen, Physical properties of composite resin cements, *J. Dent. Res.* (1995), 74:243.
- [21] Aboush, Y. E., A. Mudassir, R. J. Elderton, Technical note: Resin-to-metal bonds mediated by adhesion promoters. *Dental Matererials* (1991), 7:279-280.
- [22] White, S. N., Z. Yu, Compressive and diametric tensile strengths of current adhesive luting agents, *J. Prosthet. Dent.* (1993) 69:568-572.
- [23] Mesu, F. P., T. Reedijk, Degradation of luting cements measured in vitro and in vivo, *J. Dent. Res.* (1983), 62:1236-1240.

- [24] Cramer, N. B., C. L. Couch, K. M. Schreck, J. E. Boulden, R. Wydra, J. W. Stansbury, *et al.* Properties of methacrylate-thiol-ene formulations as dental restorative materials, *Dental Matererials* (2010), 26(8):799-806.
- [25] Anusavice, K. J., editor., *Science of Dental Materials*, 10th ed.: WB Saunders Company, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 1996.
- [26] Uzunova, Y., L. Lukanov, I. Filipov, S. Vladimirov. High-performance liquid chromatographic determination of unreacted monomers and other residues contained in dental composites, *J. Biochem. Biophys. Methods* (2008), 70 (6), 883-888.
- [27] Charton, C., V. Falk, P. Marchal, F. Pla, P. Colon, Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins, *Dental Matererials* (2007), 23 (11), 1447-1459.
- [28] Sideridou, I., V. Tserki, G. Papanastasiou, Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins, *Biomaterials* (2002), 23 (8):1819-29.
- [29] Barszczewska - Rybarek, I. M., Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA, *Dental Matererials* (2009), 25(9):1082-1089.
- [30] Dickens, S. H., J. W. Stansbury, K. M. Choi, C. J. E. Floyd, Photopolymerization Kinetics of Methacrylate Dental Resins, *Macromolecules* (2003), 36 (16), 6043-6053.
- [31] Tanimoto, Y., T. Hayakawa, K. Nemoto, Analysis of photopolymerization behavior of UDMA/TEGDMA resin mixture and its composite by differential scanning calorimetry, *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomaterials* (2005), 72 (2), 310-315.
- [32] Geurtsen, W., G. Leyhausen, Chemical-biological interactions of the resin monomer triethyleneglycol-dimethacrylate (TEGDMA). *J. Dent. Res.* (2001), 80 (12), 2046-2050.
- [33] Mirsasaani, S.S., F. Ghomi, M. Hemati, T. Tavasoli, Measurement of solubility and water sorption of dental nanocomposites light cured by argon laser, *IEEE Trans Nanobioscience* (2013), 12 (1), 41-46.
- [34] Van Landuyt, K. L., J. Snauwaert, J. De Munck, *et al.*, Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives, *Biomaterials* (2007), 28 (26), 3757-3785.
- [35] Gonçalves, F., C. S. Pfeifer, J. L. Ferracane, R. R. Braga, Contraction stress determinants in dimethacrylate composites, *J. Dent. Res.* (2008), 87, 367-371.
- [36] Labella, R., P. Lambrechts, B. Van Meerbeek, G. Vanherle, Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives, *Dental Matererials* (1999) 15, 128-137.
- [37] Eick, J. D., S. P. Kotha, C. C. Chappelow, *et al.* Properties of silorane-based dental resins and composites containing a stress-reducing monomer, *Dental Matererials* (2007) 23(8),1011-1017.
- [38] Weinmann, W., C. Thalacker, R. Guggenberger, Siloranes in dental composites, *Dental Matererials* (2005) 21, 68-74.
- [39] Palin, W.M., G. J. Fleming, F. J. Burke, P. M. Marquis, R. C. Randall, The influence of short and medium-term water immersion on the hydrolytic stability of novel low-shrink dental composites, *Dental Matererials* (2005) 21,852-863.
- [40] Yap, A. U., M. S. Soh, Post-gel polymerization contraction of "low shrinkage" composite restoratives, *Oper. Dent.* (2004) 29,182-187.
- [41] Kaisarly, D., Polymerization shrinkage assessment of dental resin composites: a literature review, *Odontol.* (2016) 104, 257-270.
- [42] Lu, H., Y. K. Lee, M. Oguri, J. M. Powers. Properties of a dental resin composite with a spherical inorganic filler, *Oper. Dent.* (2006) Nov-Dec, 31 (6), 734-740.
- [43] Bae, J. H., B. H. Cho, J. S. Kim, *et al.*, Adhesive layer properties as a determinant of dentin bond strength, *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomaterials* (2005) 74 (2), 822-828.
- [44] Ferracane, J. L., Resin composite - state of the art, *Dental Materials* (2011) 27, 29-38.



- [45] Rastelli, A. N., D. P. Jacomassi, A. P. Faloni, T. P. Queiroz, S. S. Rojas, M. I. Bernardi, *et al.* The filler content of the dental composite resins and their influence on different properties, *Microsc. Res. Tech.* (2012) 75 (6), 758-765.
- [46] Piyanart Ekworapoj R.M., David C. Martin, Heat Effect on Viscosity and Curing of Light - Cured Dental Resin and Mechanical Strength of Conventional Dental Composites, *J. Metals, Materials and Minerals* (2002) 12 (1), 39-50.
- [47] Beun, S., T. Glorieux, J. Devaux, J. Vreven, G. Leloup, Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites, *Dental Matererials* (2007) 23, 51-59.
- [49] Van Noort, R., *Introduction to Dental Materials*, 3rd edition Elsevier, London, UK, 2007.
- [50] Chung, S. M., A. U. Yap, W. K. Koh, K. T. Tsai, C. T. Lim, Measurement of Poisson's ratio of dental composite restorative materials, *Biomaterials* (2004) 25 (13), 2455-2460.
- [51] Popović, G., R. Djokić, Photopolymerization of Dental Materials: Types and Characteristics of the Light Sources, *Serbian Dental Journal*, (2009) (56) 4, 207-212.
- [52] Blažić, L., S. Živković, I. Stojšin, Primena različitih svetlosnih izvora za polimerizaciju restaurativnih materijala, *Stom. Glas.* (2002) 3-4, 95-101.
- [53] Bouillaguet, S., G., Caillot, J. Forchelet, M. Cattani-Lorente, J. Wataha, I. Krejci, Thermal risks from LED- and high-intensity QTH-curing units during polymerization of dental resins, *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomaterials* (2005) 72, 260-267.
- [54] Mills, R., A. Uhl, K. Jandt, Optical power outputs, spectra and dental composite depths of cure, obtained with blue light emitting diode (LED) and halogen light curing units (LCUs), *Br. Dent. J.* (2002) 193, 459-463.
- [55] Uchida, K., T. Hirasawa, Studies on light-emitting diodes based light curing unit, *Japanese Journal of Academy for Dental Engineering report* (2000) 14 (1), 25-30.
- [56] Neumann, M. G., W. G. Miranda Jr., C. C. Schmitt, F. A. Rueggeberg, I. C. Correa, Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units, *J. Dent.* (2005) 33 (6) 525-532.
- [57] Van Landuyt, K. L., J. Snauwaert, J. De Munck, M. Peumans, Y. Yoshida, A. Poitevin, *et al.*, Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives, *Biomaterials* (2007) 28 (26), 3757-3785.
- [58] Park, J., Q. Ye, E. M. Topp, A. Misra, S. L. Kieweg, P. Spencer, Effect of photoinitiator system and water content on dynamic mechanical properties of a light-cured bis GMA/HEMA dental resin, *J. Biomed. Mater. Res. A.* (2010) 93 (4), 1245-1251.
- [59] Nomura, Y., W. Teshima, T. Kawahara, N. Tanaka, H. Ishibashi, M. Okazaki, *et al.* Genotoxicity of dental resin polymerization initiators in vitro, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* (2006) 17 (1), 29-32.
- [60] Almeida, S. M., C. T.W. Meereis, F. B. Leal, R. V. Carvalho, P. O. Boeira, L. A. Chisini, C. E. Cuevas-Suárez, G. S. Lima, E. Piva, Evaluation of alternative photoinitiator systems in two-step self-etch adhesive systems, *Dental Materials* (2020) 36, e29–e37.
- [61] Leprince, J., J. Devaux, T. Mullier, J. Vreven, G. Leloup. Pulpal-temperature rise and polymerization efficiency of LED curing lights, *Oper. Dent.* (2010) 35 (2), 220-230.
- [62] Palin, W.M., D. P. Senyilmaz, P. M. Marquis, A. C. Shortall. Cure width potential for MOD resin composite molar restorations, *Dental Matererials* (2008) 24 (8), 1083-1094
- [63] Schneider, L. F.J., C. S. C. Pfeifer, S. Consani, S. A. Prahl, J. L. Ferracane, Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites, *Dental Matererials* (2008) 24 (9), 1169–1177.
- [64] Antonucci, J. M., S. H. Dickens, B. O. Fowler, H. H. K. Xu H, W. G. McDonough, Chemistry of silanes: Interfaces in dental polymers and composites, *J. of Research of the National Institute of Standards and Technology* (2005) Sep. – Oct. 110 (5), 541-558.
- [65] Odian, G., *Principles of polymerization*. New York: Willey Interscience, 2004.
- [66] Cook, W.D., P. M. Standish, Polymerization kinetics of resin-based restorative materials, *J. Biomed. Mater. Res.* (1983) 17 (2), 275–282.

- [67] Lapp, C. A., G. S. Schuster, Effects of DMAEMA and 4-methoxyphenol on gingival fibroblast growth, metabolism, response to interleukin-1, *J. Biomed. Mater. Res.*,(2002) 60 (1), 30–35.
- [68] Reed, M., H. Fujiwara, D. C. Thompson, Comparative metabolism, covalent binding and toxicity of BHT congeners in rat liver slices, *Chem. Biol. Interact* (2001) 138 (2), 155–170.
- [69] Kirsten, L., V. Landuyt, J. Snauwaert, J. D. Munck, M. Peumans, Y. Yoshida, A. Poitevin, E. Coutinho, K. Suzuki, P. Lambrechts, B. V. Meerbeek, Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives, *Biomaterials* 28 (2007) 3757–3785
- [70] Munmaya, K. M., Y. Yagci, *Handbook of radical vinyl polymerization*, New York: Dekker; 1998.
- [71] Matyjaszewski, K., T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization*, New York: Wiley Interscience, 2002.
- [72] Braga, R. R., R. Y. Ballester, J. L. Ferracane, Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review, *Dental Matererials* (2005) 21 (10), 962-970.
- [73] Witzel, M. F, F. C. Calheiros, F. Goncalves, 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.* (2005) 33 (9), 773-779.
- [74] Sasaki, N., K. Okuda, T. Kato, H. Kakishima, H. Okuma, K. Abe, *et al.*, Salivary bisphenol-A levels detected by ELISA after restoration with composite resin, *J. Mater. Sci Mater. Med.* (2005) 16 (4), 297-300.
- [75] Ferracane, J. L., H. X. Berge, J. R. Condon, In vitro aging of dental composites in water effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling, *J. Biomed. Mater. Res.* (1998), 42, 465-472.
- [76] Zach, L., G. Cohen, Pulp response to externally applied heat, *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.* (1965), 19, 515–530.
- [77] Lohbauer, U., S. Zinelis, C. Rahiotis, A. Petschelt, G. Eliades, The effect of resin composite pre-heating on monomer conversion and polymerization shrinkage, *Dental Matererials* (2009) 25, 514–519.
- [78] Leprince, J.G., W. M. Palin, M. A. Hadis, J. Devaux, G. Leloup, Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency, *Dental Matererials* (2013) 29 (2), 139-156.
- [79] Moreau, M. F, D., Chappard, M. Lesourd, J. P. Montheard, M. F. Basle, Free radicals and side products released during methylmethacrylate polymerization are cytotoxic for osteoblastic cells, *J. Biomed Mater Res.* (1998), 40 (1), 124-131.
- [80] Masuki, K., Y. Nomura, U. K. Bhawal, M. Sawajiri, I. Hirata, Y. Nahara, *et al.*, Apoptotic and necrotic influence of dental resin polymerization initiators in human gingival fibroblast cultures, *Dental Matererials* (2007), 26 (6), 861-869.
- [81] Rueggeberg, F. A., M. Daronch, W. D. Browning MF DEG, In vivo temperature measurement: tooth preparation and restoration with preheated resin composite, *J. Esthet. Restor. Dent.* (2010), 22, 314–322.
- [82] Asmussen, E., A. Peutzfeldt, Light-emitting diode curing: influence on selected properties of resin composites, *Quintessence Int.* (2003), 34 (1), 71-75.
- [83] Leonard, D.L., D. G. Charlton, H. W. Roberts, M. E. Cohen, Polymerization efficiency of LED curing lights, *J. Esthet Restor Dent.* (2002), 14 (5), 286-295.
- [84] Li, J., H. Li, A. S. Fok, D. C. Watts, Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites, *Dental Matererials* (2009), 25 (7), 829-836.
- [85] Beun, S., T. Glorieux, J. Devaux, J. Vreven, G. Leloup, Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites, *Dental Matererials* (2007), 23 (1), 51-59.
- [86] Turssi, C., J. Ferracane, K. Vogel, Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites, *Biomaterials* (2005), 26 (24), 4932–4937.

- [87] Pianelli, C., J. Devaux, S. Bebelman, G. Leloup, The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins, *J. Biomed. Mater. Res.* (1999), 48 (5), 675-681
- [88] Leprince, J. G., M. Hadis, A. C. Shortall, J. L. Ferracane, J. Devaux, G. Leloup, *et al.* Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins, *Dental Matererials* (2011), 27 (2), 157-164.
- [89] Miletic, V., A. Santini, Micro-Raman spectroscopic analysis of the degree of conversion of composite resins containing different initiators cured by polywave or monowave LED units, *J. Dent.* (2012), 40 (2), 106-113.
- [90] Santini, A., V. Miletic, M. D. Swift, M. Bradley, Degree of conversion and microhardness of TPO-containing resin-based composites cured by polywave and monowave LED units, *J. Dent.* (2012), 40 (7), 577-584.
- [91] Miletic, V., A. Santini, Optimizing the concentration of 2, 4, 6 - trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide initiator in composite resins in relation to monomer conversion, *Dental Matererials* (2012), 31 (5), 717-723.
- [92] Rueggeberg, F. A., W. F. Caughman, J. W. Curtis, H. C. Davis, Factors affecting cure at depths within light-activated resin composites, *Am. J. Dent.* (1993) 6, 91-95.
- [93] Ferracane, J. L., J. C. Mitchem, J. R. Condon, R. Todd, Wear marginal breakdown of composites with various degrees of cure, *J. Dent. Res.* (1997) 76, 1508-1516.
- [94] Shortall, A. C., H. J. Wilson, E. Harrington, Depth of cure of radiation-activated composite restoratives-influence of shade and opacity, *J. Oral Rehabil.* (1995) 22 (5), 337-342.
- [95] Beun, S., T. Glorieux, J. Devaux, J. Vreven, G. Leloup, Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites, *Dental Matererials* (2007) 23 (1), 51-59.
- [96] Asmussen, E., A. Peutzfeldt, Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures, *Journal of Dental Research* (2001) 80, 1570—1573.
- [97] Asmussen, E., A. Peutzfeldt, Influence of selected components on crosslink density in polymer structures, *European Journal of Oral Science* (2001) 108, 282—285.
- [98] Soh, M. S., U. Adrian, J. Yap, Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures, *Journal of Dentistry* (2004) 32, 321—326.
- [99] Kim, Y., C. K. Kim, B. H. Cho, H. H. Son, C. M. Um, O. Y. Kim, A new resin matrix for dental composite having low volumetric shrinkage, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomaterials* (2004), 70 (1), 82-90.
- [100] Sarcev, I. N., B. S. Petronijevic, T. M. Atanackovic, A biomechanical model for a new incremental technique for tooth restoration. *Acta Bioeng. Biomech.* (2012), 14 (3), 85-91.
- [101] Weinmann, W., C. Thalacker, R. Guggenberger, Siloranes in dental composites, *Dental Matererials* (2005), 21 (1), 68-74.
- [102] Tantbirojn D, C. S. Pfeifer, A. N. Amini, A. Versluis, Simple optical method for measuring free shrinkage, *Dental Matererials* (2015) 31 (11), 1271-1278. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.08.150>.
- [103] Yamamoto, T., A. Nishide, M. V. Swain, J. L. Ferracane, R. L. Sakaguchi, Y. Momoi, Contraction stresses in dental composites adjacent to and at the bonded interface as measured by crack analysis, *Acta Biomaterials* (2011), 7 (1), 417-423.
- [104] Lohbauer, U., R. Frankenberger, N. Kramer, A. Petschelt, Strength and fatigue performance versus filler fraction of different types of direct dental restoratives, *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomaterials* (2006), 76 (1), 114-120.
- [105] Davidson, C. L., A. J. de Gee, Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites, *J. Dent. Res.* (1984) Feb. 63 (2), 146-148.
- [106] Clifford, S.S., K. Roman-Alicea, D. Tantbirojn, A. Versluis, Shrinkage and hardness of dental composites acquired with different curing light sources, *Quintessence Int.* (2009), 40 (3), 203-214.

- [107] Chuang, S. F., C. H. Chang, T. Y. Chen, Spatially resolved assessments of composite shrinkage in MOD restorations using a digital-image-correlation technique, *Dental Matererials* (2011) Feb,27 (2), 134-143.
- [108] Miletic, V., D. P. Manojlovic, M. S. Milosević, N. R. Mitrovic, T. Savic - Stankovic, T. Đ. Maneski, Analysis of local shrinkage patterns of self-adhering and flowable composites using 3D digital image correlation, *Quintessence International* (2011), vol. 42 br. 9, 797-804.
- [109] Mitrović A. D., Tanasić I., Mitrović N., M. S. Milosević M., Lj. Tihacek - Šojić, D. Antonović, Strain determination of self-adhesive resin cement using 3D Digital Image Correlation Method, *Serbian Archives of Medicine*, (2018), (146), 372-377, doi: 10.2298/SARH170530176M, IF (2016) 0.253, ISSN 0370-8179, ISSN Online 2406-0895.
- [110] Mitrovic, A., N. Mitrovic, A. Maslarevic, V. Adzic, D. Popovic, M. S. Milosevic, D. Antonovic, Thermal and Mechanical Characteristics of Dual Cure Self-etching, Self-adhesive Resin Based Cement, *Experimental and Numerical Investigations in Materials Science and Engineering*, Springer, (54) 3-15, 2018.
- [111] Mitrović, A., I. Tanasic, N. Mitrovic, V. Miletic, G. Bakić, M. Milošević, D. Antonović, Analysis of the strain and hardness in self-cured and light-cured self-adhesive resin based cement, *Journal of Adhesion Science and Technology* (2019) doi: 10.1080/01694243.2019.1654221 Volume 33, 2019 - Issue 24, 2684-2695.
- [112] Mitrovic A., D. Antonovic, I. Tanasic, N. Mitrovic, G. Bakic, D. Popovic, M. Milošević, 3D Digital Image Correlation analysis of the shrinkage strain in four dual cure composite cements, *Bio. Med. Research International* (2019), 7 pages <https://doi.org/10.1155/2019/2041348>, 2019.
- [113] Miletic, V., D. M. Peric, M. S. Milosevic, D. P. Manojlovic, N. Mitrovic Nenad, Local deformation fields and marginal integrity of sculptable bulk-fill, low-shrinkage and conventional composites, *Dental Materials* (2016), vol. 32 issue 11, 1441-1451.
- [114] Manojlovic, D, P., M. Dramicanin, D. M. S. Milosevic, I. Lj. Zekovic, I. Lj. Cvijovic-Alagic, N. R. Mitrovic, V. Miletic, Effects of a low-shrinkage methacrylate monomer and monoacylphosphine oxide photoinitiator on curing efficiency and mechanical properties of experimental resin-based composites, *Materials Science & Engineering C - Materials for Biological Applications* (2016), vol. 58, 487-494.
- [115] Watts, D. C, A. J. Cash, Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light- cured materials: methods development, *Dental Matererials* (1991) Oct. 7 (4), 281-287.
- [116] de Gee, A. J., C. L. Davidson, A. Smith, A modified dilatometer for continuous recording of volumetric polymerization shrinkage of composite restorative materials, *J. Dent.* (1981) 9 (1), 36-42.
- [117] de Gee A. F, A. J. Feilzer, C. L. Davidson, True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composites determined with a linometer, *Dental Matererials* (1993) 9 (1), 11-14.
- [118] Sharp, L. J., I. B. Choi, T. E. Lee, A. Sy, B. I. Suh, Volumetric shrinkage of composites using video- imaging. *J. Dent.* (2003) Feb. 31 (2), 97-103.
- [119] Boaro, L.C., F. Goncalves, T. C. Guimaraes, J. L. Ferracane, A. Versluis, R. R. Braga, Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites, *Dental Matererials* (2010) 26 (12), 1144-1150.
- [120] Fleming, G.J., D. P. Hall, A. C. Shortall, F. J. Burke, Cuspal movement and microleakage in premolar teeth restored with posterior filling materials of varying reported volumetric shrinkage values, *J. Dent.* (2005) 33 (2), 139-146.
- [121] Hertele, S., W. de Waele, R. Denys, M. Verstraete, Investigation of strain measurements in (curved) wide plate specimens using digital image correlation and finite element analysis, *J. Strain Anal. Eng.* (2012) 47 (5), 276-288.
- [122] Sakaguchi, R. L., A. Versluis, W. H. Douglas, Analysis of strain gage method for measurement of post - gel shrinkage in resin composites, *Dental Materials* (1997) Jul. 13 (4), 233-239.

- [123] Sun, J., S. Lin - Gibson, X-ray microcomputed tomography for measuring polymerization shrinkage of polymeric dental composites, *Dental Matererials* (2008), 24 (2), 228-234.
- [124] Li J, A. S. Fok, J. Satterthwaite, D. C. Watts, Measurement of the full-field polymerization shrinkage and depth of cure of dental composites using digital image correlation, *Dental Matererials* (2009), 25 (5), 582-588.
- [125] Milosevic, M. S., V. Miletic, N. Mitrovic, D. Manojlovic, T. S. Stankovic, T. Maneski, Measurement of local deformation fields in dental composites using 3D optical system, *Chem. Listy.*, (2011) 105, 751-753.
- [126] Goncalves F, C. C. Pfeifer, J. W. Stansbury, S. M. Newman, R. R. Braga, Influence of matrix composition on polymerization stress development of experimental composites, *Dental Matererials* (2010), 26 (7), 697-703.
- [127] Martinsen M., R. F. El - Hajjar, D. W. Berzins, 3D full field strain analysis of polymerization shrinkage in a dental composite, *Dental Matererials* (2013), 29 (8), e161-e167.
- [128] Li, J. Y., A. Lau, S. Fok, Application of digital image correlation to full-field measurement of shrinkage strain of dental composites, *Appl Phys & Eng, Zhejiang Univ-Sci A* (2013), 14 (1), 1-10.
- [129] Boaro, L. C., F. Goncalves, T. C. Guimaraes, J.L. Ferracane, C. S. Pfeifer, R. R. Braga, Sorption, solubility, shrinkage and mechanical properties of "low-shrinkage" commercial resin composites, *Dental Matererials* (2013), 29 (4), 398-404.
- [130] McLean, J. W., J. W. Nicholson, A. D. Wilson, Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials, *Quintessence Int.* (1994), Sep. 25 (9), 587-589.
- [131] Hewlett, E. R., G. J. Mount, Glass ionomers in contemporary restorative dentistry--a clinical update. *J. Calif. Dent. Assoc.* (2003) 31 (6): 483-492.
- [132] Sidhu, S. K., M. Sherriff, T. F. Watson, The effects of maturity and dehydration shrinkage on resin-modified glass-ionomer restorations, *J. Dent. Res.* (1997), 76 (8), 1495-1501.
- [133] Bonifacio, C. C., C. J., Kleverlaan, D. P. Raggio, A. Werner, R. C. R. de Carvalho, W. E., van Amerongen, Physical-mechanical properties of glass ionomer cements indicated for atraumatic restorative treatment, *Aust. Dent. J.* (2009), 54, 233-237.
- [134] Ngo, H., S. Opsahl-Vital, Minimal intervention dentistry II: part 7. Minimal intervention in cariology: the role of glass-ionomer cements in the preservation of tooth structures against caries, *Br. Dent. J.* (2014), 216 (10), 561-565.
- [135] Francisconi, L. F., P. M. C. Scaffa, V.R. dos S. P. Barros, M. Coutinho, P. A. S., Francisconi. Glass ionomer cements and their role in the restoration of non-cariou cervical lesions, *J. Appl. Oral Sci.* (2009), 17 (5), 364-369.
- [136] Davidson, C.L., Advances in glass-ionomer cements, *J. Appl. Oral Sci.* (2006), 14, 3-9.
- [137] Guggenberger, R., R. May, K. P. Stefan, New trends in glass-ionomer chemistry. *Biomaterials* (1998), 19, 479-483.
- [138] Nicholson, J. W., B. Czarnecka, H. Limanowska-Shaw, A preliminary study of the effect of glass-ionomer and related dental cements on the pH of lactic acid storage solutions, *Biomaterials* (1999), 20 (2), 155-158.
- [139] Sidhu, S. K., Glass-ionomer cement restorative materials: a sticky subject? *Aust. Dent. J.* (2011), 56 Suppl 1, 23-30.
- [140] Jerolimov, V., et al., *Osnove stomatoloških materijala*, On - line udžbenik, [www.sfzg.hr](http://www.sfzg.hr), ISBN 953-96287-6-8, Zagreb 2005.
- [141] Yap, A. U., P. H. Cheang, P.L. Chay, Mechanical properties of two restorative reinforced glass-ionomer cements, *J. Oral Rehabil.* (2002), 29 (7), 682-688.
- [142] Antonucci, J. M., J. E. McKinney, J. W. Stansbury, *Resin modified glass-ionomer dental cement*, USA, Patent 7160856., 1988.

- [143] Gašić, J., J. Daković, Kompozitne smole modifikovane polikiselinom (kompomeri) i glas-jonomer cementi modifikovani smolom, *Acta Stomatologica Naissi* (2004), (20) 48, 371-379.
- [144] Mount, G. J., W. R. Hume, A new cavity classification, *Aust. Dent. J.*, (1998) 43 (3), 153-159.
- [145] Sidhu, S. K., G. Schmalz, The biocompatibility of glass-ionomer cement materials, A status report for the American Journal of Dentistry, *Am. J. Dent.* (2001), 14 (6), 387-396.
- [146] Sidhu, S. K., Clinical evaluations of resin-modified glass-ionomer restorations, *Dental Matererials* (2010), 26 (1), 7-12.
- [147] Upadhyay, S., A. Rao, R. Shenoy, Comparison of the amount of fluoride release from nanofilled resin modified glass ionomer, conventional and resin modified glass ionomer cements, *J. Dent.* (Tehran) (2013), 10 (2), 134-140.
- [148] Tam, L.E., G. Chan, D. Yim, In vitro caries inhibition effects by conventional and resin modified glass-ionomer restoration, *Oper. Dent.* (1997), 22, 4-14.
- [149] Mount, G. J., Longevity in glass-ionomer restorations: review of a successful technique, *Quintessence Int.* (1997), 28, 643-650.
- [150] Mount, G. J., R. W. Bryant, *Glass - ionomer materials*, Chapter 8. 69-92, In: Mount, G. J., W. R. Hume, *Preservation and restoration of tooth structure*, Mosby, St. Louis, 1998.
- [151] McCabe, J. F., Resin-modified glass-ionomers. *Biomaterials* (1998), 19, 521-527.
- [152] Tyas, M.J., M. F. Burrow, Adhesive restorative materials: A review, *Aust. Dent. J.* (2004), 49 (3), 112-121.
- [153] Swift, E. J., M. A. Pawlus, M. A. Vargas, D. Fortin, Depth of cure of resin-modified glass ionomers, *Dental Materials* (1995), 11, 196-200.
- [154] Noort, V. R., *Resin composites and poliacid-modified resin composites*, Chapter 2.2. pp. 96-123, and *Glass-ionomer cements and resin-modified glass-ionomer cements*, Chapter 2.3. pp. 124-140. In: *Introduction to Dental materials*, Second edition, Mosby, St. Louis, 2002.
- [155] Bryant, R.W., D. B. Mahler, Volumetric contraction in some tooth-coloured restorative materials, *Aust. Dent. J.*, (2007), 52 (2), 112-117.
- [156] Yamamoto, T., Y. Kubota, Y. Momai, J. L. Ferracane, Polymerization stresses in low-shrinkage dental resin composites measured by crack analysis, *Dental Matererials* (2012), 28, 143-149.
- [157] Knezevic, A., N. Demoli, Z. Tarle, V. Negovetic – Mandic, Utjecaj inteziteta svjetla za polimerizacijsko skupljanje kompozitnih materijala (III dio), *Acta Stomatol. Croat.* (2005), 39 (4), 453-459.
- [158] Davidson, C. L., A. J. Feilzer, Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives, *J. Dent.* (1997), 25 (6), 435-440.
- [159] Grajower, R., M. Guelmann, Dimensional changes during setting of a glass ionomer filling material, *Quintessence Int.* (1989), 20 (7), 505-511.
- [160] Watts, D. C., B. K. Kisumbi, G. K. Toworfe, Dimensional changes of resin/ionomer restoratives in aqueous and neutral media, *Dental Matererials* (2000), 16, 89-96.
- [161] McCabe, J. F., S. Rusby, Water absorption, dimensional change and radial pressure in resin matrix dental restorative materials, *Biomaterials* (2004), 25, 4001-4007.
- [162] Khoroushi, M., T. M. Karvandi, B. Kamali, H. Mazaheri, Marginal microleakage of resin-modified glass-ionomer and composite resin restorations: Effect of using etch-and-rinse and self-etch adhesives, *Indian J. Dent Res.* (2012), 23, 378-383.
- [163] Knezevic, A., K. Sariri, I. Sovic I, N. Demoli, Z. Tarle, Shrinkage evaluation of composite polymerized with LED units using laser interferometry, *Quintessence Int.* (2010), 41, 417-425.
- [164] Huang, C., K. Lee-Hoi, S. H. Y. Wei, G. S. P. Cheung, F. R. Tay, D. H. Pashley, The Influence of Hygroscopic Expansion of Resin-based Restorative Materials on Artificial Gap Reduction, *J. Adhes. Dent.* (2002), 4, 61-71.

- [165] Versluis, A., D. Tantbirojn, M. S. Lee, L. S. Tu, R. DeLong, Can hygroscopic expansion compensate polymerization shrinkage? Part I. Deformation of restored teeth. *Dental Matererials* (2011), 27 (2), 126–133.
- [166] Torabzadeh, H., A. Ghasemi, S. Shakeri, A. Akbarzadeh- Baghban, S. Razmavar, Effect of powder/liquid ratio of glass ionomer cement on flexural and shear bond strengths to dentin., *Braz. J. Oral Sci.* (2011), 10 (3), 204–207.
- [167] Mohamed-Tahir, M. A., H. Y. Tan, A. A. S. Woo, A. U. J. Yap, Effects of pH on the microhardness of resin-based restorative materials, *Oper. Dent.* (2005), 30 (5), 661–666.
- [168] Okada, K., S. Tosaki, K. Hirota, W. R. Hume, Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva, *Dental Matererials* (2001), 17, 34–39.
- [169] Ellakuria, J., R. Triana, N. Minguez, I. Soler, G. Ibaseta, J. Maza, F. Garcia-Godoy, Effect of one-year water storage on the surface microhardness of resin-modified versus conventional glass-ionomer cements, *Dental Matererials* (2003), 19, 286–290.
- [170] Bala, O., H. D. Arisu, I. Yikilgan, S. Arslan, A. Gullu, Evaluation of surface roughness and hardness of different glass ionomer cements, *Eur. J. Dent.* (2012), 6 (1), 79–86.
- [171] Khoroushi, M., F. Keshani, A review of glass-ionomers: From conventional glass-ionomer to bioactive glass-ionomer, *Dent. Res. J.* (2013), 10 (4), 411–420.
- [172] Cefaly, D. F., L. L. C. P. de Mello, L. Wang, J. R. P. Lauris, P. H. P. D' Alpino, Effect of light curing unit on resin-modified glass-ionomer cements: a microhardness assessment, *J. Appl. Oral Sci.* (2009), 17 (3), 150–154.
- [173] Mobarak, E., I. Elsayad, M. Ibrahim, W. El-Badrawy, Effect of LED light-curing on the relative hardness of tooth-colored restorative materials, *Oper. Dent.* (2009), 34 (1), 65–71.
- [174] Alpöz, R.A., F. Ertuğrul, D. Cogulu, A.T. Ak, M. Tanoğlu, E. Kaya, Effect of light curing method and exposure time on mechanical properties of resin based dental materials, *Eur. J. Dent.* (2008) Jan. 2, 37–42.
- [175] Roberts, H. W., D. W. Berzins, Early Reaction Kinetics of Contemporary Glass-Ionomer Restorative Materials, *J. Adhes. Dent.* (2015), 17 (1), 67–75.
- [176] Parisay, I., Z. Bahrololomi, M. Ghafournia, A. A. Solaimani, A. Boruziniat, The effects of Exposure Times and Light Curing Sources on Surface Micro-Hardness of a Resin Modified Glass Ionomer, *J. Dent. Mater. Tech.* (2014), 3 (2), 77–81.
- [177] Lee, S. E., J. H. Bae, J. W. Choi, Y. C. Jeon, C. M. Jeong, M. J. Yoon, J. B. Huh, Comparative Shear-Bond Strength of Six Dental Self-Adhesive Resin Cements to Zirconia, *Materials* (Basel) (2015) 8 (6), 3306–3315.
- [178] Lima, D. M., T. S. Linhares, S. N. L. Lima, E. M. Carvalho, A. D. Loguercio, J. Bauer, C. N. Carvalho, Effect of Sonic Application of Self-Adhesive Resin Cements on Push-Out Bond Strength of Glass Fiber Posts to Root Dentin, *Materials* (Basel) (2019) 12 (12) 1930, doi:10.3390/ma12121930.
- [179] Davidson, C. L., A. J. de Gee, Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites, *J. Dent. Res.* (1984), 63 (2), 146–148.
- [180] Forquin, P., L. Rota, Y. Charles, F. Hild, A method to determine the toughness scatter of brittle materials, *International Journal of Fracture* (2004), vol. 125, 171–187.
- [181] Mitrović, N., M. Balac, A. Petrović, M. S. Milosević, *Primena metode korelacije Digitalnih slika (Digital Image Correlation - DIC) na opremu pod pritiskom*, ISBN: 978-86-7083-923-6, Beograd, 2017.
- [182] Mollica, F. B., R. G. C. Torres, S. E. Goncalves, M. N. Mancini, Dentine microhardness after different methods for detection and removal of carious dentine tissue, *J. Appl. Oral Sci.* (2012), 20 (4), 449–454.
- [183] Chuenarrom, C., P. Benjakul, P. Daosodsai, Effect of Indentation Load and Time on Knoop and Vickers Microhardness Tests for Enamel and Dentin, *Materials Research* (2009), Vol. 12, No. 4, 473–476.

- [184] Herrera-González, A. M., M. Caldera-Villalobos, A. A. Pérez-Mondragón, C. E. Cuevas-Suárez, J. A. González-López, Analysis of Double Bond Conversion of Photopolymerizable Monomers by FTIR-ATR Spectroscopy, *J. Chem. Educ.* (2019), 96, 8, 1786-1789.
- [185] Roulet, J. F., T. Reich, U. Blunck, M. Noack, Quantitative margin analysis in the scanning electron microscope, *Scanning Microsc.* (1989), 3 (1), 147-158, Discussion 158-159.
- [186] Popovic, M., *Senzori i merenja*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Srpsko Sarajevo, Beograd, 2004.
- [187] Daronch, M., F. A. Rueggeberg, G. Hall, M. F. De Goes, Effect of composite temperature on in vitro intrapulpal temperature rise, *Dental Matererials* (2007), 23 (10), 1283–1288.
- [188] Hofmann, N., T. Markert, B. Hugo, B. Klaiber, Effect of high intensity vs. soft-start halogen irradiation on light-cured resin-based composites. Part I. Temperature rise and polymerization shrinkage, *Am. J. Dent.* (2003), 16, 421–430.
- [189] Hofmann, N., B. Hugo, B. Klaiber, Effect of irradiation type (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise and hardness, *Eur. J. Oral Sci.* (2002), 110, 471–479.
- [190] Sever, I., E. Klaric, Z. Tarle, Accounting for measurement reliability to improve the quality of inference in dental microhardness research: a worked example, *Clin. Oral Invest.* (2016) 20 (6), 1143-1149.
- [191] Price, R. B., F. A. Rueggeberg, D. Labrie, C. M. Felix, Irradiance uniformity and distribution from dental light curing units, *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* (2010) 22, 86–101.
- [192] Lau, A., J. Li, Y. C. Heo, A. Fok, Study of polymerization shrinkage kinetics using digital image correlation, *Dental Materials* (2015) 31, 391–398.
- [193] David, C., D. C. Watts, The quest for stable biomimetic repair of teeth: Technology of resin-bonded composites, *Dent. Mater. J.*, (2020) 39 (1), 46-51. doi: 10.4012/dmj.2019-201.
- [194] Kleverlaan, C. J., A. J. Feilzer, Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites, *Dental Matererials* (2005) 21 (12), 1150–1157.
- [195] Ferracane, J. L., T. J. Hilton, J. W. Stansbury, D. C. Watts, N. Silikas, N. Ilie, S. Heintz, M. Cadenaro, R. Hickel, Academy of Dental Materials guidance—Resin composites: Part II—Technique sensitivity (handling, polymerization, dimensional changes), *Dental Materials* 33 (2017) 1171–1191.
- [196] Soares, C. J., A. L. Faria – E - Silva, M. de P. Rodrigues, A. B. F. Vilela, C. S. Pfeifer, D. Tantbirojn, A. Versluis, Polymerization shrinkage stress of composite resins and resin cements – What do we need to know? *Braz. Oral Res.* (2017) 31(suppl.), e62.
- [197] Linden, L. A., J. Jakubiak, Contraction (shrinkage) in polymerization. Part II. *Dental resin composites*, *Polimery* (2011) 46, 590-595.
- [198] Spinell, T., A. Schedle, D. C. Watts, Polymerization shrinkage kinetics of dimethacrylate resin-cements, *Dental Matererials* (2009) 25, 1058-1066.
- [199] Nawab, Y., S. Shahid, N. Boyard, F. Jacquemin, Chemical shrinkage characterization techniques for thermoset resins and associated composites, *J. Mater. Sci.*, (2013) 48, 5387 -5409. doi: 10.1007/s10853-013-7333-6.
- [200] Elbishari, H., J. D. Satterthwaite, N. Silikas, Effect of Filler Size and Temperature on Packing Stress and Viscosity of Resin composites, *Int. J. Mol. Sci.* (2011) 12 (8) 5330-5338.
- [201] Elbishari, H., N. Silikas, J. Satterthwaite, The effect of filler size on the presence of voids within resin composite, *Journal of International Dental and Medical Research* (2018) 11 (2), 409-413.
- [202] Elbishari H, N. Silikas, J. Satterthwaite, Filler size of resin-composites, percentage of voids and fracture toughness: is there a correlation?, *Dent. Mater. J.* (2012) 31 (4), 523-237.
- [203] Wypych, G., *Handbook of fillers*, Chem. Tec. Publishing 2016.



- [204] Koichi S., Y. Taira, S. Suzuki, S. Kawashima, M. Suzuki, Effect of filler size and filler loading on wear of experimental flowable resin composites, *J. Appl. Oral Sci.* (2018) 26, e20160652.
- [205] Gerhardt, K., A. S. Q. da Silva, R. Guilherme, M. A. C. Sinhoreti, V. E. Salgado, L. Felipe, J. Schneider, Bulk and surface properties related to composite filler size, *Braz. J. Oral Sci.* (2013) 12, (4) 323-329.
- [206] Condon, J. R., J. L. Ferracane, Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress, *J. Am. Dent. Assoc.* (2000) 131 (4), 497-503.
- [207] Miyasaka, T., H. Okamura, Dimensional change measurements of conventional and flowable composite resins using a laser displacement sensor, *Dental Matererials* (2009) 28 (5), 544-551.
- [208] Attin, T., W. Buchalla, A. M. Kielbassa, E. Helwig, Curing shrinkage and volumetric changes of resin-modified glass ionomer restorative materials, *Dental Materials* (1995) 11 (6) 359-362.
- [209] Lovell, L. G., J. W. Stansbury, D. C. Syrpes, C. N. Bowman, Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations, *Macromolecules* (1999) 32, 3913-3921.
- [210] Divakar, K. P., K. M. Regish, S. Bawa, Polymerization shrinkage of composite resins: A new perspective to an old problem - A review. *Int. J. Healthc. Pharm. Res.* (2014) 3, 25-28.
- [211] Alomari, Q. D., J. W. Reinhardt, D. B. Boyer, Effect of liners on cusp deflection and gap formation in composite restorations, *Oper. Dent.* (2001) 26 (4) 406-411.
- [212] Park, S. B., W. S. Son, C. C. Ko, *et al.*, Influence of flowable resins on the shear bond strength of orthodontic brackets, *Dental Matererials* (2009) 28 (6), 730-734.
- [213] Restoratives, K., Maxcem Elite Self-Etch Self-Adhesive Resin Cement from Kerr Restoratives, Available from: <http://www.dentalcompare.com/4958-Self-Adhesive-Resin-Cements/41983-Maxcem-Elite-Self-Etch-Self-Adhesive-Resin-Cement/>
- [214] Fuentes, M. V., N. Escribano, B. Baracco, M. Romero, L. Ceballos, Effect of Indirect composite treatment microtensile bond strength of self-adhesive resin cements, *J. Clin. Exp. Dent.* (2016) 8 (1), 14-21.
- [215] Frassetto, A., C. O. Navarra, G. Marchesi, G. Turco, R. D. Lenarda, L. Breschi, *et al.*, Kinetics of polymerization and contraction stress development in self-adhesive resin cements, *Dental Matererials* (2012) 28 (9), 1032-1039.
- [216] D'Alpino, P. H. P., N. R. Svizero, C. A. G. Arrais, M. Oliveira, R. C. B. Alonso, C. F. O. Graeff, Polymerization kinetics and polymerization stress in resin composites after accelerated aging as a function of the expiration date, *J. Mech. Behav. Biomed.* (2015) 49, 300-309.
- [217] Ferracane, J. L., J. W. Stansbury, F. J. Burke, Self-adhesive resin cements chemistry, properties and clinical considerations, *J. Oral Rehabil.* (2011) 38, 295-314.
- [218] De Munck, J., M. Vargas, K. Van Landuyt, K. Hikita, P. Lambrechts, B. Van Meerbeek, Bonding of an autoadhesive luting material to enamel and dentin, *Dental Matererials* (2004) 20, 963-971.
- [219] Viotti, R. G., A. Kasaz, C. E. Pena, R. S. Alexandre, C. A. Arrais, A. F. Reis, Microtensile Bond Strength of New Self Adhesive Luting Agents and Conventional Multistep Systems, *J. Prosthet., Dent.* (2009) 102, 306-312.
- [220] Hikita, K., B. Van Meerbeek, J. De Munck, T. Ikeda *et al.*, Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin, *Dental Matererials* (2007) 23, 7180.
- [221] Goracci, C., A. H. Cury, A. Cantoro, F. Papacchini, F. R. Tay, M. Ferrari, Microtensile bond strength and interfacial properties of self-etching and self-adhesive resin cements used to lute composite onlays under different seating forces, *J. Adhes. Dent.* (2006) 8, 327-335.
- [222] Chávez-Lozada, J., C. Urquía-Morales, In-vitro evaluation of bond strength of four self-etching cements, *Acta Odontol. Latinoam.* (2017) 30, 3, 101-108 ISSN 1852-4834.

- [223] Lim, B.S., J. L. Ferracane, R. L. Sakaguchi, J. R. Condon, Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation, *Dental Matererials* (2002) 18 (6), 436–444.
- [224] Lezaja, M., Dj. Veljovic, D. Manojlovic, M. Milosevic, N. Mitrovic, Dj. Janackovic, V. Miletic, Bond strength of restorative materials to hydroxyapatite inserts and dimensional changes of insert-containing restorations during polymerization, *Dental Materials* (2015) 31,171–181.
- [225] Chutinan, S., J., A. Platt, M. A. Cochran, B. K. Moore, Volumetric dimensional change of six direct core materials, *Dental Matererials* (2004) 20, 345–351.
- [226] Fogleman, E. A., M. T. Kelly, W. T. Grubbs, Laser interferometric method for measuring linear polymerization shrinkage in light cured dental restoratives, *Dental Matererials* (2002) 18 (4), 324–330.
- [227] Gladys, S., B. Van Meerbeek, M. Braem, P. Lambrechts, G. Vanherle, Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials, *J. Dent. Res.*, (1997) 76 (4), 883–894.
- [228] Masih, S., A. M. Thomas, G. Koshy, J. L. Joshi, Comparative evaluation of the microleakage of two modified glass ionomer cements on primary molars: An in vivo study. *J. Indian Soc. Pedod. Prev. Dent.*, (2011) 29 (2), 135–139.
- [229] Kim, Y., S. Hirano, T. Hirasawa, Physical properties of resin-modified glass-ionomers *Dental Matererials* (1998) 17 (1), 68–76.
- [230] Huang, C., K. Lee-hoi, S. H. Y. Wei, G. S. P. Cheung, F. R. Tay, D. H. Pashley, The Influence of Hygroscopic Expansion of Resin-based Restorative Materials on Artificial Gap Reduction, *J. Adhes. Dent.* (2002) 4, 61–71.
- [231] Bhamra, G.S., Influence of LED irradiance on flexural properties and Vickers Hardness of resin-based composite materials, *Dental Matererials* (2010) 26,145–152.
- [232] Masouras, K., N. Silikas, D. C. Watts, Correlation of filler content and elastic properties of resin-composites, *Dental Matererials* (2008) 24 (7), 932–939.
- [233] Price, R. B., C. A. Felix, Effect of delivering light in specific narrow bandwidths from 394 to 515 nm on the micro-hardness of resin composites, *Dental Materials* (2009) 25 (7), 899–908.
- [234] Hosseinalipour, M., J. Javadpour, H. Rezaie, T. Dadras, A. N. Hayati, Investigation of mechanical properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles, *J. Prosthodont* (2010) 19, 112–117.
- [235] Sideridou, I. D., M. M. Karabela, Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites, *Dental Matererials* (2009) 25, 1315–1324.
- [236] Pfeifer, C. S., L. R. Silva, Y. Kawano, R. R. Braga, Bis-GMA co-polymerizations: influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites, *Dental Matererials* (2009) 25, 1136–1141.
- [237] Lin-Gibson, S., L. Sung, A. M. Forster, H. Hu, Y. Cheng, N. J. Lin, Effects of filler type and content on mechanical properties of photopolymerizable composites measured across two-dimensional combinatorial arrays, *Acta Biomaterials* (2009) 5, 2084–2094.
- [238] Ilie, N., R. Hickel, Investigations on mechanical behaviour of dental composites, *Clin. Oral Investig.* (2009.a) 13, 427–438.
- [239] Ilie, N., R. Hickel,. Macro – micro - and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites, *Dental Materials* (2009.b) 25, 810–819.
- [240] Li, J., H. Li, A. S. L. Fok, D. C. Watts, Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites, *Dental Materials* (2009) 25, 829–836.
- [241] Giraldez, I., L. Ceballos, M. A. Garrido, J. Rodriguez, Early hardness of self-adhesive resin cements cured under indirect resin composite restorations, *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, (2011) 23,115–125.

- [242] Cadenaro, M., C. O. Navarra, F. Antonioli, A. Mazzoni, R. Di Lenarda, F. A. Rueggeberg, L. Breschi, The effect of curing mode on extent of polymerization and microhardness of dual-cured, self-adhesive resin cements, *American Journal of Dentistry* (2010) 23, 14–18.
- [243] Ilie, N., A. Simon, Effect of curing mode on the micro-mechanical properties of dual-cured self-adhesive resin cements, *Clin. Oral Investig.* (2012) 16 (2), 505-512.
- [244] Azevedo, A., A. L. Machado, C. E. Vergani, E. T. Giampaolo, A. C. Pavarina, Hardness of denture base and hard chair-side reline acrylic resins, *J. Appl. Oral Sci.* (2005) (13) 3 291-295.
- [245] Lee, S.Y., Y. L. Lai, T. S. Hsu, Influence of polymerization conditions on monomer elution and microhardness of autopolymerized polymethyl methacrylate resin, *Eur. J Oral. Sci.* (2002) 110, 179-183.
- [246] Vallittu, P. K., I. E. Ruyter, S. Buykuilmaz, Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer of denture base polymers, *Eur. J Oral Sci.* (1998) 106, 588-93.
- [247] Alshali, R. Z, N. A. Salim, J. D. Satterthwaite, *et al.*, Post-irradiation hardness development, chemical softening, and thermal stability of bulk-fill and conventional resin-composites, *Journal of dentistry* (2015) 43 (2), 209-218.
- [248] Vassiliki, Nova, L. Karygianni, M. J. Altenburger, M. Wolkewitz, A. M. Kielbassa, K. T. Wrbas, Pull-out bond strength of a fibre-reinforced composite post system luted with self-adhesive resin cements, *Journal of dentistry* (2013) 41, 1020 – 1026.
- [249] de Souza Rastelli, A. N., R. S. Navarro, J. R. C. Saad, M. F. de Andrade, V. S. Bagnato, Effect of different light-curing techniques on hardness of a microhybrid dental composite resin, *Braz. Dent. Sci.* (2014) 17 (1) 45-53.
- [250] Xie, D., W. A. Brantley, B. M. Culbertson, G. Wang, Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements, *Dental Matererials* (2000) 16 (2), 129-138.
- [251] Hamouda, I. M., Effects of various beverages on hardness, roughness, and solubility of esthetic restorative materials, *J. Esthet. Restor. Dent.* (2011) 23 (5), 315-322.
- [252] Spajić, J., M. Par, O. Milat, N. Demoli, R. Bjelovučić, K. Prskalo, Effects of Curing Modes on the Microhardness of Resin-Modified Glass Ionomer Cements, *Acta Stomatol. Croat.* (2019) 53 (1), 37-46.
- [253] Zaazou, M. H, S. M. Nagi, Effect of light curing on micro-hardness of resin-modified versus conventional glassionomer restoration as a function of depth and time, *J. Appl. Sci. Res.* (2013) 9 (8), 5277–5282.
- [254] De Moor, R. J. G., R. M. H. Verbeeck, Changes in surface hardness of conventional restorative glass ionomer cements, *Biomaterials* (1998) 19, 2269–2275.
- [255] Torabzadeh, H., A. Ghasemi, S. Shakeri, B. A. Akbarzadeh, S. Razmavar, Effect of powder/liquid ratio of glass ionomer cement on flexural and shear bond strengths to dentin, *Braz. J. Oral Sci.* (2011) 10 (3), 204–207.
- [256] Bertolini, M. J., M. A. Zaghete, R. Gimenes, R. F. de Souza, L. G. Vaz, Preparation of new glass systems by the polymeric precursor method for dental applications, *Journal of Non-Crystalline Solids* (344) 3, (2004), 170-175.
- [257] Hedzelek, W., R. Wachowiak, A. Marcinkowska, L. Domka, Infrared Spectroscopic Identification of Chosen Dental Materials and Natural Teeth, *Acta Physica Polonica A* (2008) (114) 2, 471-484.
- [258] Usume S, T. Buyukyilmaz, A. I. Karaman, *et al.*, Degree of conversion of two lingual retainer adhesives cured with different light sources, *European journal of orthodontics* (2005) 27 (2), 173-179.
- [259] Manso, A. P., R. M. Carvalho, Self-Adhesive Resin Cements, Dental Cements for Luting and Bonding Restorations, *Dental Clinical N. Am.* (2017) 61, 821–834, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cden.2017.06.006>.

- [260] Zorzina, J., E. Maiera, S. Harrea, T. Feyb, R. Bellia, U. Lohbauera, A. Petschelta, M. Taschner, Bulk-fill resin composites: Polymerization properties and extended light curing, *Dental Materials* (2015) 31, 293–301.
- [261] Manojlovic, D., M. Radisic, T. Vasiljevic, *et al.*, Monomer elution from nanohybrid and ormocer-based composites cured with different light sources, *Dental materials* (2011) 27 (4), 371-378.
- [262] Stansbury, J. W., Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions, *Dental Materials* (2012) 28 (1), 13-22.
- [263] Skrtic, D., J. M. Antonucci, Effect of Chemical Structure and Composition of the Resin Phase on Vinyl Conversion of Amorphous Calcium Phosphate-filled Composites, *Polymer international* (2007) 56 (4), 497-505.
- [264] Moraes, R. R., N. Boscato, P. S. Jardim, L. F. J. Schneider, Dual and Self-curing Potential of Self-adhesive Resin Cements as Thin Films, *Operative Dentistry* (2011) 36 (6), 635-642.
- [265] Vrochari, A. D., G. Eliades, E. Hellwig, K. T. Wrbas, Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements, *Dental Materials* (2009) 25 (9), 1104-1108, doi: 10.1016/j.dental.2009.02.015. Epub 2009 May 8.
- [266] Breschi, L., M. Cadenaro, F. Antonioli, S. Sauro, M. Biasotto, C. Prati, F. R. Tay, R. di Lenarda, Polymerization kinetics of dental adhesives cured with LED: correlation between extent of conversion and permeability, *Dental Materials* (2007) 23, 1066–1072.
- [267] Arrais, C. A., M. Giannini, F. A. Rueggeberg, Effect of sodium sulfinate salts on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems exposed to attenuated light-activation, *Journal of Dentistry* (2009) 37, 219–227.
- [268] Cadenaro, M., F. Antonioli, S. Sauro, F. R. Tay, R. di Lenarda, C. Prati, M. Biasotto, L. Contardo, L. Breschi, Degree of conversion and permeability of dental adhesives, *European Journal of Oral Sciences* (2005) 113, 525–530.
- [269] Shadman, N., M. Atai, M. Ghavam, H. Kermanshah, S. F. Ebrahimi, Parameters Affecting Degree of Conversion of Dual-Cure Resin Cements in the Root Canal: FTIR Analysis, *J. Can. Dent. Assoc.* (2012), 78, e53.
- [270] Alshali, R. Z., N. Silikas, J. D. Satterthwaite, Degree of conversion of bulk - fill compared to conventional resin-composites at two time intervals, *Dental Materials* (2013) 29 (9) e213-217.
- [271] Maan, M., A. L. Shaafi, Factors affecting polymerization of resin-based composites: A literature review, *Saudi Dent J.*, (2017) 29 (2) 48–58.
- [272] Price, R. B., D. Labrie, F. A. Rueggeberg, B. Sullivan, I. Kostylev, J. Fahey, Correlation between the beam profile from a curing light and the microhardness of four resins, *Dental Matererials* (2014) 30, 1345–1357.
- [273] Price, R. B., A. C. Shortall, W. M. Palin, Contemporary issues in light curing, *Oper. Dent.* (2014) 39 (1), 4–14. doi: 10.2341/13-067-LIT.
- [274] Mathieu Mouhat, M., J. Mercer, L. Stangvaltaite, U. Örtengren, Light-curing units used in dentistry: factors associated with heat development—potential risk for patients, *Clin. Oral Investig.* (2017) 21 (5), 1687–1696.
- [275] Aksakalli, S., A. Demir, M. Selek, S. Tasdemir, Temperature increase during orthodontic bonding with different curing units using an infrared camera, *Acta Odontol. Scand.* (2014) 72 (1), 36–41. doi: 10.3109/00016357.2013.794954.
- [276] Han, L., A. Okamoto, M. Fukushima, T. Okiji, Evaluation of physical properties and surface degradation of self-adhesive resin cements, *Dental Materials* (2007) 26, 906-914.
- [277] Kim, Y. K., K. H. Kim, a T. Yub. Kwon, Setting Reaction of Dental Resin-Modified Glass Ionomer Restoratives as a Function of Curing Depth and Postirradiation Time, *Journal of Spectroscopy* (2015) Article ID 462687, 1-8.

- [278] H. M. Anstice, H. M., J. W. Nicholson, Studies in the setting of polyelectrolyte materials-Part II: The effect of organic compounds on a glass poly(alkenoate) cement, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, (1994) (5) 5, 299–302.
- [279] Roberts, H. W., D. W. Berzins, D. G. Charlton, Hardness of three resin-modified glass-ionomer restorative materials as a function of depth and time, *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* (2009) (21) 4, 262–272.
- [280] Smith, D. C., Development of glass-ionomer cement systems, *Biomaterials* (1998) (19) 6, 467–478,
- [281] Kakaboura, A., G. Eliades, G. Palaghias, An FTIR study on the setting mechanism of resin-modified glass ionomer restoratives, *Dental Materials* (1996) (12) 3, 173–178.
- [282] Berzins, D. W., S. Abey, M. C. Costache, C. A. Wilkie, H. W. Roberts, Resin-modified glass-ionomer setting reaction competition, *Journal of Dental Research* (2010) (89) 1, 82–86.
- [283] Wan, A. C., A. U. Yap, G. W. Hastings, Acid-base complex reactions in resin-modified and conventional glass ionomer cements, *Journal of Biomedical Materials Research* (1999) (48) 5, 700–704.
- [284] Spajić, J., K. Prskalo, K. Šariri, M. Par, V. Pandurić, N. Demoli, Dimensional Changes of Glass Ionomers and a Giomer during the Setting Time, *Acta Stomatol. Croat.* (2018) 52 (4), 298–306.
- [285] Ahmed, A. A., N. Tomić, M. M. Vuksanović, M. Dojčinović, T. Volkov - Husović, V. Radojević, R. Jančić - Heinemann, Adhesion testing of composites based on Bis-GMA- TEGDMA monomers reinforced with alumina based fillers on brass substrate, *Composites Part B: Engineering*, (2018) 140, 164–173.
- [286] Milutinović - Nikolić, A., V. Medić, Z. Vuković, Porosity of different dental luting cements, *Dental Matererials* (2007) 23, 674–678.
- [287] Radosavljević, R. D., S. D. Stanković, Z. R. Ajduković, D. P. Jevremović, J. T. Todić, Skenirajuća elektronsko mikroskopska analiza dentalnih cemenata, *Hemijska industrija* (2009) 63 (4) 281–288.
- [288] Lee, S.Y., W. F. Regnault, J. M. Antonucci, D. Skrtic, Effect of Particle Size of an Amorphous Calcium Phosphate Filler on the Mechanical Strength and Ion Release of Polymeric Composites, *J Biomed Mater Res B Appl Biomaterials* (2007) 80B, 11–17.
- [289] Antonucci, Y. J. M., W. F. Regnault, D. Skrtic, Polymerization Shrinkage and Stress Development in Amorphous Calcium Phosphate/Urethane Dimethacrylate Polymeric Composites, *J Compos Mater.* (2010) 44 (3) 355. doi:10.1177/0021998309345180.
- [290] Ulrike Menne-Happ, Y. Y., N. Ilie, Effect of heat application on the mechanical behavior of glass ionomer cements, *Clin. Oral Invest.* (2014) 18, 643–650.
- [291] Gunel, E., C. Basaran, Influence of filler content and interphase properties on large deformation micromechanics of particle filled acrylics, *Mech. Mater.* (2013) 57, 134–146. DOI:10.1016/j.mechmat.2012.10.012.
- [292] Hipólito Di V., L. C. Azevedo, F. B. Piveta, W. S. Vieira-Filho, C. Anauate-Netto, R. C. B. Alonso, P. H. P. D'Alpino, Effect of dentinal surface preparation on the bonding of self-adhesive luting cements, *Journal of Adhesion Science and Technology* (2014) 28 (19), 1907–1924, DOI: 10.1080/01694243.2014.926850.
- [293] De Caluwe, T., C. W. J. Vercruyssen, S. Fraeyman, R. M. H. Verbeeck, The influence of particle size and fluorine content of aluminosilicate glass on the glass ionomer cement properties, *Dental Matererials* (2014) 30 (9), 1029–1038.
- [294] Gjorgievska, E., G. Van Tendeloo, J. W. Nicholson, N. J. Coleman, I. J. Slipper, S. Booth, The incorporation of nanoparticles into conventional glass-ionomer dental restorative cements, *Microsc. Microanal.* (2015) 21 (2), 392–406.
- [295] De Caluwé, T., C. W. J. Vercruyssen, I. Ladik, R. Convents, H. Declercq, L. C. Martens, R. M. H. Verbeeck, Addition of bioactive glass to glass ionomer cements: Effect on the physico-chemical properties and biocompatibility, *Dental Materials*, (2017) e186–e203.

- [296] Garoushi, S., K. P. Vallittu, L. Lassila, Reinforcing effect of discontinuous microglass fibers on resin-modified glass ionomer cement, *Dental Materials* (2018), doi:10.4012/dmj.2017-2234.
- [297] Ana, I. D., S. Matsuya, M. Ohta, K. Ishikawa, Effects of added bioactive glass on the setting and mechanical properties of resin-modified glass ionomer cement, *Biomaterials* (2003) 24(18), 3061–3067.
- [298] Freedman, P. D., Clinical benefits of pre-warmed composites, *Private Dent.* (2003) 8, 111–114.
- [299] Friedman, J., Thermally assisted polymerization of composite resins, *Contemp Esthetics Rest Practice* (2003) 7, 46.
- [300] Daronch, M., F. A. Rueggeberg, G. Hall, M. F. De Goes, Effect of composite temperature on in vitro intrapulpal temperature rise, *Dental Materials* (2007) 23 (10), 1283–1288.
- [301] Gavic, L., K. Gorseta, D. Glavina, B. Czarnecka, J. W. Nicholson, Heat transfer properties and thermal cure of glass-ionomer dental cements, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* (2015) 26, 1-6.
- [302] Al-Qudah, A. A., *et al.*, Effect of composite shade, increment thickness and curing light on temperature rise during photocuring, *Journal of dentistry* (2007) (35) 3 238-245.
- [303] Shortall, A., *et al.*, Initial fracture resistance and curing temperature rise of ten contemporary resin-based composites with increasing radiant exposure, *Journal of dentistry*, (2013) (41) 5, 455-463.
- [304] Asmussen, E., A. Peutzfeldt, Temperature rise induced by some light emitting diode and quartz-tungsten-halogen curing units, *European journal of oral sciences* (2005) (113) 1, 96-98.
- [305] Hofmann, N., *et al.*, Effect of high intensity vs. soft-start halogen irradiation on light-cured resin-based composites, Part I, Temperature rise and polymerization shrinkage, *American journal of dentistry* (2003) (16) 6, 421-430.
- [306] Daronch, M., *et al.*, Effect of composite temperature on in vitro intrapulpal temperature rise, *Dental Materials* (2007) (23) 10, 1283-1288.
- [307] Knežević, A., *et al.*, Influence of light intensity from different curing units upon composite temperature rise, *Journal of oral rehabilitation* (2005) (32) 5, 362-367.
- [308] Armellin, E., *et al.*, LED curing lights and temperature changes in different tooth sites, *Bio med research international* (2016) (Vol. 2016), Article ID 1894672, 1-10.
- [309] Vallittu, P. K., Peak temperatures of some prosthetic acrylates on polymerization, *Journal of oral rehabilitation*, (1996) (23) 11 776-781.
- [310] Kim, S., D. C. Watts, Exotherm behavior of the polymer-based provisional crown and fixed partial denture materials, *Dental Materials* (2004) (20) 4, 383-387.
- [311] Pohto, M., A. Scheinin, Microscopic observations on living dental pulp, *Acta Odontol Scand.* (1958) 16, 303-327.
- [312] Eriksson, A. R., T. Albrektsson, B. Grane, D. McQueen, Thermal injury to bone: a vital-microscopic description of heat effects, *Int. J. Oral Surg.* (1982) 11, 115-121.
- [313] Eriksson, A. R., T. Albrektsson, Temperature threshold levels for heat-induced bone tissue injury: a vital-microscopic study in the rabbit, *J. Prosthet. Dent.*, (1983) 50, 101–107.
- [314] Matthews, L.S., C. Hirsch, Temperatures measured in human cortical bone when drilling, *J. Bone Joint Surg. Am.* (1972) 54, 297–308.
- [315] Rhinelander, F.W., C. L. Nelson, R. D. Stewart, C. L. Stewart, Experimental reaming of the proximal femur and acrylic cement implantation: vascular and histologic effects, *Clin. Orthop Relat. Res.* (1979) 74–89.
- [316] Maucoski, C., D. C. Zarpellon, F. A. dos Santos, L. C. Lipinski, E. B. Campagnoli, F. A. Rueggeberg, C. A. G. Arrais, Analysis of temperature increase in swine gingiva after exposure to a Polywave® LED light curing unit, *Dental Materials* (2017) 33, 1266–1273.
- [317] Hannig, M., B. Bott, In-vitro pulp chamber temperature rise during composite resin polymerization with various light-curing sources, *Dental Materials* (1999) 15, 275–281.

- [318] Baldissara, P., S. Catapano, R. Scotti, Clinical and histological evaluation of thermal injury thresholds in human teeth: a preliminary study, *J. Oral Rehabil.* (1997) 24, 791-801
- [319] Kim, S. H, D. C. Watts, Exotherm behavior of the polymer-based provisional crown and fixed partial denture materials, *Dental Matererials* (2004) 20, 383–738.
- [320] Lieu, C., T. Nguyen, L. Payant, In vitro comparison of peak polymerisation temperatures of 5 provisional restoration resins, *J. Can. Dent. Assoc.* (2001) 67, 36–39.
- [321] Yasa, E., C. Atalayin, G. Karacolak, T. Sari, L. S. Turkun, Intrapulpal temperature changes during curing of different bulk-fill restorative materials, *Dental Materials* (2017) 36 (5), 566–572.
- [322] Hubbezoglu, I., A. Dogan, O. M. Dogan, G. Bolayir, B. Bek, Effects of light curing modes and resin composites on temperature rise under human dentin: an in vitro study, *Dental Matererials* (2008) 27, 581-589.
- [323] Al-Qudah, A., C. Mitchell, P. Biagioni, D. Hussey, Thermographic investigation of contemporary resin-containing dental materials, *J. Dent.* (2005) 33, 593-602.
- [324] Chang, H.S., K. J. Cho S. J. Park, B. N. Lee, Y. C. Hwang, W. M. Oh, I. N. Hwang, Thermal analysis of bulk filled composite resin polymerization using various light curing modes according to the curing depth and approximation to the cavity wall, *J. Appl. Oral Sci.* (2013) 21, 293-299.

## BIOGRAFSKI PODACI AUTORA

Dr Aleksandra (devojačko Debeljković) Mitrović rođena je 23.08.1985. godine, u Beogradu. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Beogradu sa odličnim uspehom. Tehnološko-metalurški fakultet upisala je školske 2004/2005 godine, smer za Organsku hemijsku tehnologiju i polimerno inženjerstvo. Diplomirala je juna 2009. godine na Katedri za organsku hemiju radom na temu „Ispitivanje termijske stabilnosti rizatriptana“, sa ocenom 10 (deset). Prosečna ocena tokom studija iznosila je 9,27 (devet i 27/100). Tokom školovanja, dobila je tri diplome „Pante Tutundzića“ za postignute izvanredne rezultate u toku studiranja. Dobitnik je i specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za uspeh u toku studija.

Školske 2009/10 godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu. U dva navrta, a u periodima mart – maj 2010. godine i 2011. godine bila je na tromesečnom stručnom usavršavanju u Institute for Corrosion and Multiphase Flow Technology, Ohio University, Athens, OH, USA.

Školske 2010/11 godine upisala je doktorske studije na Mašinskom fakultetu u Beogradu. Dr Aleksandra D. Mitrović je odbranila doktorsku disertaciju pod nazivom „Meka kontaktna sočiva na bazi hidrogelova i nanomaterijala“ na Mašinskom fakultetu Univerziteta u Beogradu 2016. godine i time stekla stručni naziv: Doktora nauka – mašinsko inženjerstvo. Dobila je nagradu Privredne komore Srbije za najbolju doktorsku disertaciju u školskoj 2016/2017. U zvanje naučnog saradnika izabrana je 26.10.2017.

Dr Aleksandra Mitrović radi kao docent na Fakultetu za informacione tehnologije i inženjerstvo, Univerzitet „UNION – NIKOLA TESLA“ u Beogradu i kao profesor strukovnih studija na Visokoj tehničkoj školi strukovnih studija Novi Beograd.

Dr Aleksandra D. Mitrović učestvovala je u koncipiranju, razradi i realizaciji značajnih naučnoistraživačkih i projekata tehnološkog razvoja finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kao i međunarodnog TEMPUS projekta. Recenzent je Nacionalnog akreditacionog tela. Član je naučnog i organizacionog odbora International Conference of Experimental and Numerical Investigations and New Technologies. Govori tečno engleski jezik, a služi se nemačkim i španskim jezikom, dobro poznaje rad na računaru.

Dr Aleksandra D. Mitrović je autor i koautor preko 65 radova koji su saopšteni na naučnim skupovima ili objavljeni u časopisima različitih kategorija od kojih su dva rada objavljena u vrhunskom međunarodnom časopisu M21, četiri rada objavljena u istaknutim međunarodnim časopisima kategorije M22, šest u međunarodnim časopisima kategorije M23 kao i šest poglavlja u monografijama međunarodnog značaja.

Dr Aleksandra D. Mitrović je udata i majka je dvoje dece.



## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Александра Митровић

Број индекса ДС 4006/09

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Карактеризација механичких и физичко-хемијских својстава композитних и глас-  
јономерних цемената

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, 14.05.2020.

*Александра Митровић*

---

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Митровић

Број индекса ДС 4006/09

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада Карактеризација механичких и физичко-хемијских својстава  
композитних и глас-јономерних цемената

Ментор др Душан Антоновић, редовни професор у пензији

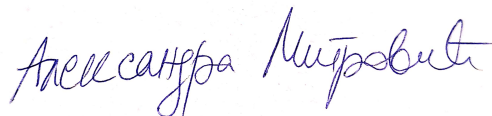
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској  
верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму  
Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског  
назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум  
одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне  
библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, 14.05.2020.

  
\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Карактеризација механичких и физичко-хемијских својстава композитних и глас-јономерних цемената

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

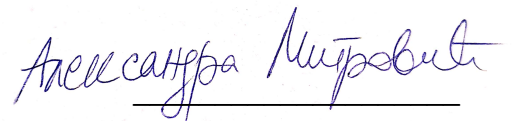
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 14.05.2020.

  
\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.