

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΣΤΗ ΒΑΣΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΗΣ
ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΟΜΑΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΡΗΤΙΝΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ
(COMPOSITE SURFACE SEALERS)

ΜΑΡΙΑ Κ. ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2015

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Γεώργιος Μουντούρης, Αναπληρωτής Καθηγητής (κύριος επιβλέπων)
2. Γεώργιος Ηλιάδης, Καθηγητής
3. Ευθυμία Κιτράκη, Καθηγήτρια

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Γεώργιος Ηλιάδης, Καθηγητής
2. Αφροδίτη Κακάμπουρα, Καθηγήτρια
3. Ευθυμία Κιτράκη, Καθηγήτρια
4. Ιωάννης Τζούτζας, Καθηγητής
5. Γεώργιος Μουντούρης, Αναπληρωτής Καθηγητής
6. Τριαντάφυλλος Παπαδόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής
7. Σπύρος Ζηνέλλης, Επίκουρος Καθηγητής

Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από το Οδοντιατρικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Αθηνών δεν υποδηλώνει ότι αποδέχεται τη γνώμη του συγγραφέα.

Οργανισμός Πανεπιστημίου Αθηνών, Άρθρο 202, παρ. 2, Ν. 5343.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	5
----------------	---

A. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

1.1 Εισαγωγή	9
1.2 Βασικά μονομερή	10
1.3 Συμμονομερή	14
1.4 Σταθεροποιητής χρώματος	15
1.5 Αναστολέας πολυμερισμού	16
1.6 Ενισχυτικοί παράγοντες	16
1.7 Συζευκτικοί παράγοντες	25
1.8 Χρωστικές	28
1.9 Σύστημα κατάλυσης πολυμερισμού	28
1.10 Παραλλαγές συνθέτων ρητινών	32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

2.1 Ταξινόμηση συγκολλητικών συστημάτων	35
<i>Συγκολλητικά συστήματα ολικής αδροποίησης</i>	<i>36</i>
<i>Αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί παράγοντες</i>	<i>37</i>
2.2 Χημική σύνθεση συγκολλητικών συστημάτων	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΓΡΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΛΥΨΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΜΕ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ (CSS)

3.1 Εισαγωγή και ταξινόμηση των υγρών ρητινών για την κάλυψη των επιφανειών αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη	42
3.2 Βελτιώσεις και περιορισμοί των σύγχρονων σκευασμάτων CSS	45
3.3 Κλινική διαδικασία εφαρμογής των CSS	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

4.1 Απελευθέρωση συστατικών από τις σύνθετες ρητίνες	48
4.2 Αντιδράσεις των ιστών στις σύνθετες ρητίνες	52
4.3 Δοκιμασίες ελέγχου βιοσυμβατότητας	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΟΙΣΤΡΟΓΟΝΟΜΙΜΗΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

5.1 Απελευθέρωση διφαινόλης-Α από τις οδοντιατρικές ρητίνες	64
5.2 Δράση της διφαινόλης-Α στους οιστρογονικούς υποδοχείς	66
5.3 Δοκιμασίες ελέγχου της οιστρογονομιμητικής δράσης των συνθέτων ρητινών	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

6.1 Εισαγωγή.....	70
6.2 Μέθοδοι ελέγχου χημικών ιδιοτήτων	
α. Δοκιμασία ελέγχου μοριακής σύνθεσης.....	71
β. Δοκιμασία ελέγχου του βαθμού μετατροπής των δεσμών C=C.....	71
γ. Δοκιμασία ελέγχου της έκτασης της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.....	73
6.3 Μέθοδοι ελέγχου μηχανικών ιδιοτήτων	
α. Δοκιμασία σκληρότητας κατά Vickers (VHN).....	78
β. Δοκιμασία αποτριβής με οδοντόβουρτσα.....	80
γ. Δοκιμασία αποτριβής με τη μέθοδο φόρτισης με στυλεό.....	80
δ. Δοκιμασία αντοχής στην αποκόλληση από τη σύνθετη ρητίνη.....	81
6.4 Μέθοδοι ελέγχου επιφανειακών ιδιοτήτων	
α. Δοκιμασία ελέγχου της χρωματικής σταθερότητας.....	82
β. Δοκιμασία ελέγχου της στιλπνότητας.....	85
γ. Δοκιμασία ελέγχου της επιφανειακή τραχύτητας.....	86
δ. Δοκιμασία διαβροχής των υλικών επικάλυψης σε επιφάνειες σύνθετης ρητίνης.....	87
6.5 Βιολογικός έλεγχος	
Δοκιμασία ελέγχου της τοξικότητας και της οιστρογονομιμητικής δράσης.....	87

Β. ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ.....	90
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	90
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	104
ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	137
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	163
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	164
SUMMARY.....	168
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	175

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Κατά την έκθεσή τους στο στοματικό περιβάλλον οι αποκαταστάσεις από σύνθετη ρητίνη υφίστανται μηχανική αποτριβή αλλά και χημική αποδόμηση λόγω υδρόλυσης. Η κόπωση στην επιφάνεια των αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη εκδηλώνεται με αύξηση της τραχύτητας και του πορώδους της, ενώ στα όρια των αποκαταστάσεων μπορούν να παρατηρηθούν κενά ή μικρορωγμές. Συνηθισμένα προβλήματα επίσης που σχετίζονται με τα ποσοστά επιβίωσης των αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη αποτελούν η μείωση της στιλπνότητας των αποκαταστάσεων και ο αποχρωματισμός τους.

Στην προσπάθεια να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα αυτά και κυρίως να διατηρηθεί η αρχική στιλπνότητα και να εμφραχθούν τα μικρά κενά στα όρια των αποκαταστάσεων, κυκλοφόρησαν στο εμπόριο στις αρχές της δεκαετίας του '80 υγρές ρητίνες για την κάλυψη των επιφανειών των αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη. Τα υλικά αυτά αναφέρονται ως **υλικά κάλυψης επιφανειών συνθέτων ρητινών (composite surface sealers ή CSS)**.

Τα πρώτα CSS ήταν συνήθως υγρές ρητίνες χωρίς ενισχυτικές ουσίες, κυρίως φωτοπολυμεριζόμενες. Η κύρια εφαρμογή τους ήταν η κάλυψη επιφανειών αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη ή υαλοϊνομερή κονία. Ωστόσο, τα υλικά αυτά λόγω του ιξώδους και των ρεολογικών χαρακτηριστικών τους, δεν ήταν δυνατό να τοποθετηθούν σε ομοιόμορφο πάχος στην επιφάνεια των αποκαταστάσεων. Επίσης, σταδιακά και λόγω της μηχανικής τους αποτριβής, το πάχος των υγρών αυτών ρητινών μειώνονταν μέχρι και του σημείου της πλήρους αποτριβής τους. Σημαντικό πρόβλημα αποτελούσε επίσης η σταδιακή αποκόλληση των υλικών από τα όρια και την επιφάνεια των αποκαταστάσεων, τα μικροσπασίματα στην επιφάνειά τους, η τραχεία επιφάνεια που παρέμενε, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη έντονων επιφανειακών χρώσεων και αποχρωματισμό.

Για να αντιμετωπιστούν τα παραπάνω προβλήματα, τα τελευταία χρόνια κυκλοφόρησε στο εμπόριο μια νέα γενιά CSS. Πρόκειται συνήθως για σύνθετες ρητίνες, οι οποίες παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα σκευάσματα της πρώτης γενιάς, όπως καλύτερη συγκόλληση με το υπόστρωμα της σύνθετης ρητίνης, μικρότερο εύρος ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο, μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και καλύτερη χρωματική σταθερότητα. Συστήνονται για την κάλυψη επιφανειών άμεσων αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη ή υαλοϊνομερή κονία, αλλά και έμμεσων

αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη, π.χ. επενθέτων, ή μεταβατικών αποκαταστάσεων από πολυμερή υλικά (ακρυλική ή σύνθετη ρητίνη).

Όμως, παρ'όλη την εξάπλωση των νέων αυτών υλικών, υπάρχουν ελάχιστα στοιχεία για τις μηχανικές, χημικές, οπτικές και βιολογικές ιδιότητές τους. Σκοπός αυτής της Διατριβής ήταν η συστηματική αξιολόγηση της εργαστηριακής συμπεριφοράς αντιπροσωπευτικών σκευασμάτων CSS ως προς τη χημική τους σύνθεση τις μηχανικές, χημικές, επιφανειακές και βιολογικές τους ιδιότητες. Η Διατριβή αποτελείται από δύο μέρη, το Γενικό και το Ειδικό. Στο Γενικό μέρος γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση της χημικής σύνθεσης των συνθέτων ρητινών και των συγκολλητικών συστημάτων, καθώς και των συστατικών των σκευασμάτων CSS. Παρουσιάζεται επίσης η πειραματική διαδικασία των μεθόδων ελέγχου των χημικών, μηχανικών, επιφανειακών και των δοκιμασιών βιοσυμβατότητας των πολυμερών υλικών για επικαλύψεις. Στο Ειδικό μέρος αναπτύσσονται ο σκοπός, τα υλικά, η πειραματική μεθοδολογία και τα αποτελέσματα της μελέτης. Ακολουθούν η συζήτηση, η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και τα συμπεράσματα. Τέλος, παρατίθενται οι περιλήψεις στην Ελληνική και Αγγλική γλώσσα και η σχετική βιβλιογραφία.

Το πειραματικό μέρος των μετρήσεων διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Βιοϋλικών της Οδοντιατρικής Σχολής του ΕΚΠΑ, στο Εργαστήριο Επιστήμης Βιοϋλικών του Πανεπιστημίου του Manchester και στο Εργαστήριο Κυτταρικού Πολλαπλασιασμού και Γήρανσης του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Ολοκληρώνοντας αυτόν τον κύκλο μεταπτυχιακών σπουδών θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στο Διευθυντή του Εργαστηρίου της Οδοντικής Χειρουργικής Καθηγητή κ. Γ. Βουγιουκλάκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την ευκαιρία που μου έδωσε να αποτελέσω ένα από τα μέλη του διδακτικού προσωπικού του Εργαστηρίου της Οδοντικής Χειρουργικής αλλά και για το ενδιαφέρον για την επιστημονική μου πορεία όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης, θέλω να τον ευχαριστήσω γιατί έχει καταφέρει να διαμορφώσει τις συνθήκες στο Εργαστήριο της Οδοντικής Χειρουργικής, ώστε να εργαζόμαστε σε ένα ευχάριστο περιβάλλον.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Καθηγήτρια του Εργαστηρίου της Οδοντικής Χειρουργικής κ. Α. Κακάμπουρα για την ουσιαστική καθοδήγηση και τις συμβουλές που μου δίνει σε επιστημονικό επίπεδο όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και για το ενδιαφέρον που δείχνει προς τους συνεργάτες της και σε προσωπικό επίπεδο. Εκφράζω, επίσης, το θαυμασμό μου προς εκείνη διότι για εμάς τους νεότερους αποτελεί πρότυπο αφοσίωσης και συνέπειας προς τις ακαδημαϊκές υποχρεώσεις.

Ευχαριστώ επίσης ιδιαίτερα τον επιβλέποντά μου στη Διδακτορική Διατριβή, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γ. Μουντούρη, για την υποστήριξη και την ουσιαστική βοήθεια κατά την εκπόνηση της διατριβής. Ο ίδιος, ως επιβλέπων μου και στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα της κλινικής ειδίκευσης στην Οδοντική Χειρουργική, με έχει στηρίξει από το ξεκίνημα της πορείας μου σε κάθε επιστημονικό βήμα και με περιβάλλει όλα αυτά τα χρόνια με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Σε αυτόν οφείλω σε μεγάλο βαθμό την αγάπη μου για την οδοντιατρική τέχνη.

Θερμά θέλω να ευχαριστήσω το Διευθυντή του Εργαστηρίου των Βιοϋλικών της Οδοντιατρικής Σχολής Καθηγητή κ. Γ. Ηλιάδη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, στο εργαστήριο του οποίου πραγματοποιήθηκε το ερευνητικό μέρος της εργασίας. Η καθοδήγησή του στο σχεδιασμό του πρωτοκόλλου του ερευνητικού μέρους με βοήθησε να ακολουθήσω μια ομαλή και χωρίς άγχος πορεία, κάτι που για εμένα ήταν πολύ σημαντικό. Τον ευχαριστώ επίσης για την πρακτική βοήθεια κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τη συγγραφή αυτής της διατριβής, αλλά δεν μπορώ να μην αναφερθώ ξανά στη βοήθεια που μου προσέφερε στη διατριβή που εκπόνησα στο Εργαστήριο της Φαρμακολογίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Ε. Κιτράκη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την καθοδήγηση κατά τη συγγραφή της διατριβής. Την ευχαριστώ επίσης για την άμεση ανταπόκριση κάθε φορά που ζητούσα τη βοήθειά της για τη διόρθωση των απαιτούμενων από το πρόγραμμα εργασιών που συμπεριλήφθηκαν στο γενικό μέρος της διατριβής, αλλά και της διατριβής συνολικά.

Ευχαριστώ επίσης όλα τα μέλη ΔΕΠ, τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και τους συνεργάτες του Εργαστηρίου της Οδοντικής Χειρουργικής για την αρμονική συνεργασία που έχουμε.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και ιδιαίτερα τους γονείς μου για την ουσιαστική συμπαράσταση και τη βοήθεια που μου προσφέρουν καθημερινά και ανιδιοτελώς όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Τα περισσότερα σκευάσματα CSS ανήκουν στην κατηγορία των συνθέτων ρητινών. Τα υλικά αυτά ποικίλλουν ως προς τη ρευστότητα, την περιεκτικότητα σε ενισχυτικούς παράγοντες και τις ενδείξεις εφαρμογής. Η χημική σύνθεση των υλικών αυτών είναι όμοια με των συνθέτων ρητινών, η οποία περιγράφεται παρακάτω.

Οι σύνθετες ρητίνες είναι μίγματα διμεθακρυλικών μονομερών και κόκκων ανόργανων ενισχυτικών παραγόντων με κατάλληλα συστήματα κατάλυσης ελευθέρων ριζών, που προκαλούν ταχεία αντίδραση πολυμερισμού σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τα υλικά αυτά λόγω της άριστης αισθητικής τους απόδοσης και της εξομοίωσής τους προς τα οπτικά χαρακτηριστικά των οδοντικών ιστών χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους τομείς της επανορθωτικής Οδοντιατρικής. Η κύρια χρήση τους αφορά στην αποκατάσταση βλαβών των οδοντικών ιστών, όπως τερηδονικών βλαβών, καταγμάτων, μη τερηδονικών αυχενικών βλαβών του τύπου των αποτριβών και διαβρώσεων, και στη συγκόλληση προσθετικών αποκαταστάσεων ή ακίνητων ορθοδοντικών μηχανισμών. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιδιόρθωση αισθητικών επικαλύψεων πολυμερών και κεραμικών, για προληπτικές εμφράξεις οπών και σχισμών σε νεογιά και σε μόνιμα δόντια και ως υλικά ανάστροφης εμφράξης στην Ενδοδοντολογία (Simonsen 1987, Tyas 1990, Eliades και συν. 1995, Van Dijken και Sjöström 1998, Pallesen και Qvist 2003, Sakaguchi 2005, Sarrett 2005).

Μία άλλη κατηγορία εφαρμογών των συνθέτων ρητινών, είναι ο συνδυασμός τους με πλέγματα ινών με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους, μέθοδος, η οποία κατά τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται με ταχύ ρυθμό. Τα υλικά που συνδυάζονται με ίνες έχουν αναλογίες αντοχής/βάρους υψηλότερες από αυτές των περισσότερων κραμάτων (Freilich και συν. 2000). Οι σύνθετες ρητίνες που συνδυάζονται με ίνες χρησιμοποιούνται για την ακινητοποίηση δοντιών με μειωμένη περιοδοντική στήριξη (Ferreira και συν. 2000, Anagnostou και συν. 2006), για τη διατήρηση του ορθοδοντικού αποτελέσματος (Freudenthaler και συν. 2001, Karaman και συν. 2002) και για την ακινητοποίηση δοντιών μετά από τραύμα (Rudo και Karbhari 1999). Χρησιμοποιούνται επίσης για την κατασκευή ενδορριζικών αξόνων (Torbjorner και συν. 1996, Kimmel 2000, Fokkinga και συν. 2004, Grandini και συν. 2005, Sahafi και συν. 2005), για την ενίσχυση προσωρινών αποκαταστάσεων (Hamza και συν. 2004), για την κατασκευή στεφανών (Fujii και συν.

Α. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2002, Lehmann και συν. 2004), για την άμεση αποκατάσταση μεμονωμένου ελλείποντος δοντιού (Bouillaguet και συν. 2003), χρησιμοποιώντας εξαγχθέντα δόντια (Ferreira και συν. 2000) ή δόντια οδοντοστοιχιών (Meiers και συν. 2003) και για την κατασκευή προσθίων ή οπισθίων ακίνητων προσθετικών αποκαταστάσεων (Freilich και συν. 1998, Kolbeck και συν. 2002, Song και συν. 2003). Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενίσχυση των βάσεων οδοντοστοιχιών (Vallittu 1996, Προμπονάς και συν. 2004) και για την επιδιόρθωση οδοντοστοιχιών (Polyzois και συν. 2001). Τέλος, οι Freilich και συν. (2002) περιγράφουν την τεχνική της χρήσης των συνδυασμένων με ίνες συνθέτων ρητινών για την κατασκευή συγκολλούμενων ή κοχλιούμενων γεφυρών επί εμφυτευμάτων.

Η πρώτη σύνθετη ρητίνη παρουσιάστηκε το 1962 από τον Bowen. Η ρητίνη αυτή είχε ως βάση το μονομερές Bis-GMA, το οποίο συντέθηκε από την αντίδραση της διφαινόλης-A με το διγλυκιδιλικό μεθακρύλιο (Bowen 1962, Bowen 1963) (Εικ. 1). Περιείχε επίσης διμεθακρυλικά συμμοномерή, καταλύτες, έκδοχα για σταθερότητα χρώματος και αναστολή του αυτόματου πολυμερισμού, χρωστικές για τη χρωματική εξομοίωση με τους οδοντικούς ιστούς και ανόργανους ενισχυτικούς παράγοντες. Η σύνδεση των τελευταίων με την οργανική μήτρα γινόταν με τη χρήση συζευκτικών παραγόντων σιλανόλης. Τα σύγχρονα σκευάσματα συνθέτων ρητινών έχουν υποστεί σημαντικές τροποποιήσεις ως προς την αρχική σύνθεση του Bowen. Παρ'όλα αυτά, η σύνθεσή τους εξακολουθεί να περιλαμβάνει, σε διάφορες μορφές, τις κατηγορίες συστατικών που προαναφέρθηκαν και που περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

1.2 Βασικά μονομερή

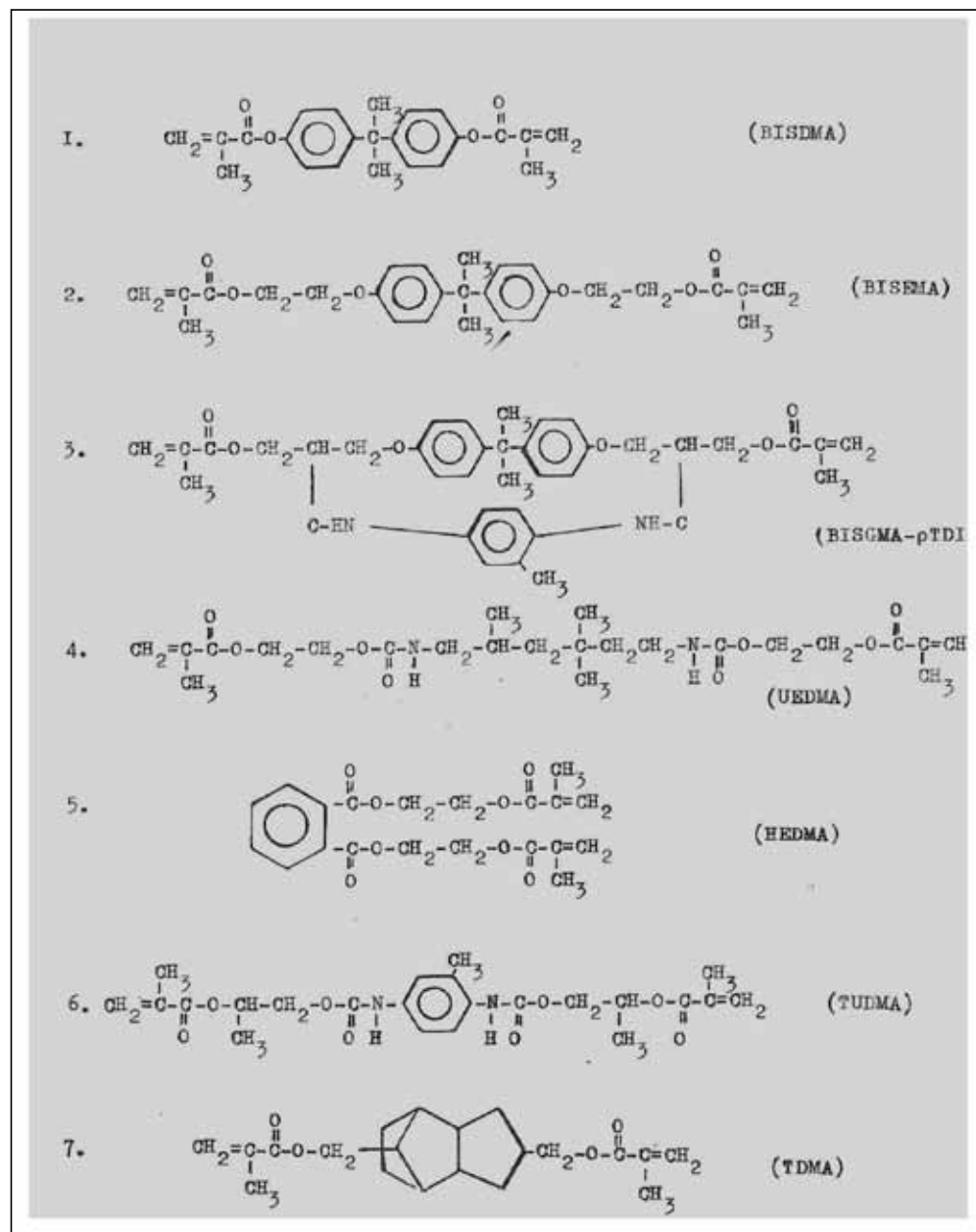
Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται στις σύνθετες ρητίνες είναι αρωματικά και αλειφατικά μονομεθακρυλικά, δι- ή πολυμεθακρυλικά παράγωγα, με ευρύτερα χρησιμοποιούμενα τα διμεθακρυλικά (Moszner 2007). Συνήθως έχουν ως βασικό μονομερές το Bis-GMA (διγλυκιδιλικός εστέρας της διφαινόλης-A) (Bowen 1963). Η περιεκτικότητα των μονομερών σε Bis-GMA κυμαίνεται μεταξύ 40-70% κ.β. (Roberson και συν. 2002).

Το μόριο του Bis-GMA φέρει δύο κεντρικούς αρωματικούς και δύο μεθακρυλικά άκρα. Η παρουσία των αρωματικών πυρήνων προκαλεί δυσκολία στην περιστροφή του, προσδίδοντας στο πολυμερές δίκτυο που δημιουργείται μέσω των μεθακρυλικών άκρων ακαμψία και ισχύ (Peutzfeldt 1997).

Λόγω του υψηλού μοριακού βάρους του (512), έχει μειωμένη συστολή πολυμερισμού (Albers 2002). Η παρουσία, όμως, δύο -OH στο μόριό του, έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαμοριακών δεσμών-H, με συνέπεια το προϊόν να έχει μεγάλο ιξώδες και να παρουσιάζει δυσκολία στον χειρισμό, κυρίως κατά τη φάση της ενσωμάτωσης των κόκκων των ενισχυτικών ουσιών, γι'αυτό και απαιτείται η διάλυσή του με συμμοномерή μικρότερου μοριακού βάρους (Bowen 1963). Επίσης, το ιδιαίτερα υψηλό ιξώδες οδηγεί σε μικρότερο βαθμό μετατροπής διπλών δεσμών άνθρακα (Asmussen 1982).

Στην Εικόνα 1 παρουσιάζονται χημικοί τύποι αντιπροσωπευτικών βασικών μονομερών που χρησιμοποιούνται στις σύνθετες ρητίνες.

Για τη μείωση του ιξώδους του Bis-GMA χρησιμοποιούνται αιθοξυλιωμένα παράγωγά του, χωρίς ενεργά -H όπως τα Bis-PDMA (προποξυλιωμένο Bis-GMA), το Bis-EMA (αιθοξυλιωμένο Bis-GMA) και παράγωγα αλειφατικών και αρωματικών διμεθακρυλικών ουρεθανών, όπως τα UEDMA (αλειφατική διμεθακρυλική ουρεθάνη), TMX-UEDMA (αρωματική διμεθακρυλική ουρεθάνη) κ.λ.π. (Moszner και συν. 1999, Moszner 2007). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το UEDMA. Έχει παραπλήσιο μοριακό βάρος με το Bis-GMA (470 έναντι 512 του Bis-GMA), παρουσιάζει όμως σημαντικά χαμηλότερο ιξώδες λόγω της απουσίας διαμοριακών δεσμών-H (Albers 2002). Το γεγονός αυτό του παρέχει το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης ευκαμψίας και της ευκολότερης αντίδρασης κατά τη δημιουργία του διασταυρούμενου πλέγματος, οδηγώντας τελικά σε υψηλότερη αντοχή της ρητινώδους μήτρας και υψηλότερη αντίσταση στην αποδόμηση από θερμότητα ή διαλύτες, όπως είναι το νερό και η αλκοόλη (Peutzfeldt 1997, Asmussen και Peutzfeldt 1998, Anusavice 2003). Τα διμεθακρυλικά παράγωγα της ουρεθάνης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν είτε μόνα τους είτε σε συνδυασμό με άλλα μονομερή. Τα μονομερή αυτά λόγω του σχετικά μεγάλου μοριακού τους βάρους κατά τον πολυμερισμό τους αναπτύσσουν συστολή της τάξης του 5-6% κ.ο., σημαντικά μικρότερη συγκρινόμενη με τη συστολή του μεθακρυλικού μεθυλίου που ανέρχεται στο 21% κ.ο. περίπου (Moszner 2007).



Εικ. 1: Αντιπροσωπευτικά μονομερή συνθέτων ρητινών.

Μια ιδιαίτερη κατηγορία μονομερών είναι τα τρικυκλικά αλειφατικά διμεθακρυλικά παράγωγα, όπως το TDMA (διμεθακρυλικό τρικυκλοδεκάνιο), όπου οι δύο ακραίες μεθακρυλικές ομάδες συνδέονται μεταξύ τους με υδρόφοβους αλειφατικούς

τρικυκλικούς δακτυλίους. Τα μονομερή αυτά αναπτύχθηκαν στην προσπάθεια να αφαιρεθούν οι αρωματικοί πυρήνες από τα βασικά μονομερή, λόγω των επιφυλάξεων που έχουν διατυπωθεί για την βιολογική συμπεριφορά τους (Moszner 2007). Πολύ πρόσφατη εξέλιξη σε αυτόν τον τομέα είναι η χρήση μονομερών του τύπου των σιλορανών με κατιονικό πολυμερισμό για τη μείωση της συστολής πολυμερισμού, όπως αναλύονται σε ξεχωριστή ενότητα παρακάτω.

Μία άλλη κατηγορία μονομερών απαρτίζουν τα όξινα τροποποιημένα μονομερή, τα λεγόμενα υδρόφιλα μονομερή, που αρχικά χρησιμοποιήθηκαν στους συγκολλητικούς παράγοντες αδαμαντίνης-οδοντίνης και αργότερα σε ρητινώδη υλικά αποκαταστάσεων (εμφρακτικά, για συγκόλληση αποκαταστάσεων κ.λ.π.). Στα μονομερή αυτά έχουν ενσωματωθεί χημικές ομάδες, όπως -OH, -COOH ή -O-PO(OH)₂, που μπορούν να προάγουν τη συγκόλληση με την οδοντίνη, την αδαμαντίνη, την οστέινη, καθώς και οξεοβασικές αντιδράσεις με βασικούς ενισχυτικούς παράγοντες. Παράλληλα, φέρουν μία ή και περισσότερες μεθακρυλικές ή ακρυλικές ομάδες για συμπολυμερισμό με τα υπόλοιπα κοινά μεθακρυλικά μονομερή και δημιουργία τρισδιάστατου πολυμερούς δικτύου. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα μόρια HEMA (μεθακρυλικό υδροξυαιθύλιο), HPMA (μεθακρυλικό υδροξυπροπύλιο), GPDMA (φωσφορικό διμεθακρυλικό γλυκιδίλιο), MDP (δισόζινο φωσφορικό μεθακρυλικό δεκύλιο) κ.λ.π. (Moszner 2007). Ουσιαστικά πρόκειται για αμφίφιλα μονομερή (μονομερή με υδρόφιλο και υδρόφοβο άκρο) αφού το μεθακρυλικό άκρο που συμπολυμερίζεται είναι υδρόφοβο. Πάντως, ο όρος «υδρόφιλα μονομερή» έχει επικρατήσει ως ενδεικτικός της σχετικά μεγαλύτερης υδροφιλικότητάς τους ως προς τα κλασικά μονομερή.

Πριν λίγα χρόνια άρχισαν να διατίθενται στο εμπόριο προϊόντα με μονομερή του τύπου των σιλορανών (siloranes), τα οποία προκύπτουν από ένωση σιλοξανών (siloxanes) και οξιρανών (oxiranes) (Eick και συν. 2002, Eick και συν. 2006). Αυτά τα μονομερή πολυμερίζονται κατιονικά μέσω ενός καταλυτικού συστήματος τριών στοιχείων και όχι μέσω δημιουργίας ελευθέρων ριζών, όπως τα μεθακρυλικά μονομερή. Ο πολυμερισμός αφορά στη διάνοιξη των εποξεικών δακτυλίων και συνοδεύεται από ελάχιστη μεταβολή διαστάσεων σε σχέση με τα κοινά μονομερή. Τα σκευάσματα αυτά χαρακτηρίζονται από μικρότερη συστολή πολυμερισμού σε σύγκριση με τις συνήθεις σύνθετες ρητίνες. Οι φυσικομηχανικές και βιολογικές τους ιδιότητες φαίνεται να είναι αντίστοιχες των κλασικών μονομερών (Weinmann και συν. 2005, Ilie και Hickel 2006).

Με σκοπό την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων της οριακής μικροδιείσδυσης, αναπτύχθηκαν μονομερή με αντιμικροβιακές ιδιότητες, όπως το MDPB (βρωμιούχο μεθακρυλονουλοξυδεκύλ πυριδίνιο). Το μονομερές αυτό έχει μία μεθακρυλική ομάδα, μια αλυσίδα ατόμων άνθρακα και μια ακραία ομάδα τεταρτοταγούς βρωμιούχου πυριδινίου και μπορεί να συμπολυμερίζεται με τις άλλες μεθακρυλομάδες, ενσωματώνοντας έτσι το αντιμικροβιακό τμήμα του μορίου ως μόνιμο μέρος της ρητινώδους μήτρας (Imazato και McCabe 1994). Ωστόσο, δεν είναι γνωστή η μακροχρόνια αποτελεσματικότητά του, ούτε και ο μηχανισμός αντιμικροβιακής δράσης του ως τμήματος πολυμερούς.

Τέλος, στην προσπάθεια να δημιουργηθούν βελτιωμένα μονομερή, αναπτύχθηκαν υδρόφοβα μονομερή εναλλακτικά των Bis-GMA και UDMA, όπως ομόλογα του Bis-GMA, τα οποία περιέχουν φθόριο και φαινυλικές ομάδες στον κεντρικό άνθρακα (Sankarapandian και συν. 1997). Αναπτύχθηκαν επίσης ανάλογα του UDMA, τα οποία έχουν ή μία φαινοξυμεθυλ- ομάδα ή αλειφατική αλυσίδα για αντικατάσταση του κυρίου τμήματος του UDMA (Khatrī και Stansbury 1999) και οργανικό/ανόργανο υβριδικό ολιγομερές μεθακρυλικής σιλοξάνης (POSS-MA) (Fong και συν. 2005), η τετραμεθακρυλική ουρεθάνη (UTMA) κ.λ.π. Προς το παρόν δεν υπάρχουν στοιχεία για την κλινική εφαρμογή αυτών των μονομερών.

1.3 Συμμοномерή

Όπως προαναφέρθηκε, λόγω του υψηλού μοριακού βάρους και των διαμοριακών επιδράσεων, ορισμένα βασικά μονομερή, όπως το Bis-GMA, παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλό ιξώδες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, που καθιστά εξαιρετικά δύσκολη την ενσωμάτωση ενισχυτικών παραγόντων στη μάζα τους. Σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι απαραίτητη η χρήση μονομερών μικρότερου μοριακού βάρους, που ονομάζονται συμμοномерή ή διαλύτες, ώστε να μειωθεί το ιξώδες. Ως συμμοномерή χρησιμοποιούνται μονομεθακρυλικά μονομερή, όπως το MMA (μεθακρυλικό μεθύλιο) ή διμεθακρυλικά μονομερή, όπως το TEGDMA (διμεθακρυλική τριαιθυλενογλυκόλη) και το EGDMA (διμεθακρυλική αιθυλενογλυκόλη).

Τα χαμηλού μοριακού βάρους μονομεθακρυλικά μονομερή χρησιμοποιούνται σε ιδιαίτερα μικρές συγκεντρώσεις, καθώς προκαλούν μείωση του βαθμού διασταύρωσης και των ιδιοτήτων που συνδέονται με αυτό, όπως π.χ. του μέτρου ελαστικότητας. Εκτός από το MMA, στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα BzMA (μεθακρυλικό βενζύλιο), THFMA

(μεθακρυλικό τετραυδροφουρφουρύλιο) και IBMA (μεθακρυλικό ισοβορνύλιο). Συγκρινόμενα με το μεθακρυλικό μεθύλιο, αυτά τα μόρια οδηγούν σε μικρότερη συστολή πολυμερισμού (Labella και συν. 1998).

Πάντως, προτιμότερη είναι η χρήση των διμεθακρυλικών μονομερών, διότι έχουν χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής, μικρότερη τάση εξαέρωσης και παρουσιάζουν μικρότερη απορρόφηση νερού. Επίσης, παρουσιάζουν υψηλό βαθμό απόδοσης της αντίδρασης πολυμερισμού και δημιουργία διασταυρούμενου πλέγματος (Labella και συν. 1998, Albers 2002). Το TEGDMA είναι ένα από τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα συμμοномерή σε αναλογία 30-40% κ.β. της μονομερούς μήτρας (Cook και Moorhar 1990, Taylor και συν. 1998, Roberson και συν. 2002, Van Landuyt και συν. 2007). Τα μειονεκτήματα της χρήσης συμμοномерών μικρού μοριακού βάρους έγκειται στην συγκριτικά μεγαλύτερη τοξικότητα, την αυξημένη συστολή πολυμερισμού και την αυξημένη απορρόφηση νερού σε σχέση με τα βασικά μονομερή (Ηλιάδης 1994), ιδίως όταν ο σκελετός των μορίων περιέχει επαναλαμβανόμενους αιθερικούς δεσμούς. Για αυτούς τους λόγους το ποσοστό των χαμηλού μοριακού βάρους μεθακρυλικών παραγώγων που συνήθως χρησιμοποιείται είναι περιορισμένο (Anusavice 1996). Πολλές φορές βασικά μονομερή μικρού ιξώδους, αλλά μεγάλου μοριακού βάρους, όπως τα UEDMA, Bis-EMA, Bis-P-DMA κ.ά. χρησιμοποιούνται ως συμμοномерή ή σε συνδυασμό με συμμοномерή του τύπου του TEGDMA.

1.4 Σταθεροποιητής χρώματος

Ο σταθεροποιητής χρώματος προστίθεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (0,05% κ.β.) για να απορροφά εκλεκτικά την UV-ακτινοβολία, διότι η οργανική μήτρα των σύνθετων ρητινών έχει την τάση να αλλάζει χρώμα με την πάροδο του χρόνου όταν εκτίθεται στην UV-ακτινοβολία (λ.χ. περιβάλλον, τεχνητός φωτισμός). Ο μηχανισμός αλλαγής του χρώματος αφορά στην απορρόφηση της UV-ακτινοβολίας από χρωμοφόρες και αυξοχρωμικές ομάδες των πολυμερών. Ως σταθεροποιητής χρώματος χρησιμοποιείται συνήθως το σαλικυλικό φαινύλιο (Ηλιάδης 1994) ή η βενζοφαινόνη (Ferracane 1994). Επιπρόσθετα, για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας αυτών των παραγόντων χρησιμοποιούνται σταθεροποιητές χρώματος που συμπολυμερίζονται στο πλέγμα της οργανικής μήτρας.

1.5 Αναστολέας πολυμερισμού

Ο αναστολέας πολυμερισμού προστίθεται σε μικρές συγκεντρώσεις (0,01% κ.β.) στη σύνθετη ρητίνη για τον αναστολή της τάσης για αυτόματο πολυμερισμό που εμφανίζουν τα μονομερή κατά την αποθήκευσή τους, από την τυχαία παραγωγή ελευθέρων ριζών. Χαρακτηριστικό των αναστολέων πολυμερισμού είναι ότι αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες ταχύτερα από ότι οι τελευταίες με το μονομερές. Αυτό παρεμποδίζει τη φάση ανάπτυξης της πολυμερούς αλυσού, τερματίζοντας την αντίδραση πριν οι ελεύθερες ρίζες γίνουν ικανές να οδηγήσουν σε έναρξη του πολυμερισμού (Anusavice 2003). Οι αναστολείς πολυμερισμού μπορεί να είναι αερόβιοι ή αναερόβιοι. Στην κατηγορία των αερόβιων ανήκουν φαινόλες, όπως το BHT (βουτυλιωμένο υδροξυτολουένιο) και η MEHQ (μονομεθυλαιθέρας της υδροκινόνης), τα οποία είναι αποτελεσματικά μόνο παρουσία οξυγόνου. Στην κατηγορία των αναερόβιων αναστολέων ανήκει η φαινοθειαζίνη (PTA), η δράση της οποίας είναι ανεξάρτητη από την παρουσία οξυγόνου (Ferracane 1994, Anusavice 1996, Moszner 2007). Ευνόητο είναι ότι ο αναστολέας πολυμερισμού πρέπει να καταναλωθεί πριν αρχίσει ο πολυμερισμός του υλικού. Κατά συνέπεια εξυπηρετεί δύο λειτουργίες: τη διατήρηση του ωφέλιμου χρόνου ζωής του υλικού και την αύξηση του χρόνου εργασίας του, ιδίως σε σκευάσματα με αργό ρυθμό πολυμερισμού (Anusavice 2003).

1.6 Ενισχυτικοί παράγοντες

Οι σύνθετες ρητίνες χαρακτηρίζονται κυρίως από την παρουσία σωματιδίων, συνήθως κόκκων (particulate composites) ενισχυτικών παραγόντων, οι οποίοι κατανέμονται τυχαία μέσα στην οργανική μήτρα τους. Οι ενισχυτικές ουσίες βελτιώνουν τα μηχανικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς υλικού, ενώ πριν τον πολυμερισμό παρέχουν στο υλικό τα απαραίτητα ρεολογικά χαρακτηριστικά για την κλινική εφαρμογή του (Cross και συν. 1983, Roberson και συν. 2002). Πρόκειται κυρίως για ανόργανες ενώσεις, όπως το κολλοειδές πυρίτιο, ο χαλαζίας, διάφορες ύαλοι βαρέων μετάλλων ή ζirkονιοπυριτικές ύαλοι. Οι ενισχυτικοί παράγοντες είναι το βασικότερο συστατικό των συνθέτων ρητινών, αφού η χημική σύνθεση, το μέγεθος και το σχήμα των ενισχυτικών ουσιών επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό μια σειρά ιδιοτήτων των σύνθετων ρητινών, όπως είναι η μηχανική αντοχή, η συστολή πολυμερισμού, η απορρόφηση νερού, η διαλυτότητα, η χημική

σταθερότητα, τα ρεολογικά χαρακτηριστικά, η οπτική συμπεριφορά, η ακτινοσκιερότητα κ.α. (Roberson και συν. 2002).

Κατά τη σχεδίαση μιας σύνθετης ρητίνης υψηλής αντοχής απαιτείται η επίτευξη της ελάχιστης δυνατής απόστασης μεταξύ των κόκκων των ενισχυτικών παραγόντων (interparticle spacing), έτσι ώστε οι ασκούμενες εξωτερικές τάσεις να μην αντιρροπούνται στη μάζα της ρητίνης (περιοχή χαμηλής αντοχής), αλλά να μεταφέρονται στους ενισχυτικούς παράγοντες (περιοχή υψηλής αντοχής). Κατ'αυτό τον τρόπο, η κατ' όγκο περιεκτικότητα μιας σύνθετης ρητίνης σε ενισχυτικούς παράγοντες αποτελεί άμεσα συγκρίσιμο μέτρο της ενίσχυσής της, αφού η κατά βάρος περιεκτικότητα επηρεάζεται από το ειδικό βάρος των κόκκων. Αναλόγως του τύπου και της ενδεικνυόμενης εφαρμογής της σύνθετης ρητίνης, το ποσοστό των ενισχυτικών παραγόντων κυμαίνεται μεταξύ 30-80% κ.ο. ή 50-90% κ.β. (Anusavice 1996, Anusavice 2003). Οι ενισχυτικοί παράγοντες ποικίλουν ως προς τον τύπο, την περιεκτικότητα, το μέγεθος και το σχήμα καθορίζοντας έτσι τους διάφορους τύπους συνθέτων ρητινών που διατίθενται για κλινική χρήση.

Κατά καιρούς έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες ταξινόμησης των συνθέτων ρητινών βάσει των ενισχυτικών παραγόντων τους (Lutz και συν. 1983, Roulet 1987, Marshall και συν. 1988, Leinfelder 1989, Hosoda και συν. 1990, Khan και συν. 1992, Willems και συν. 1992). Ωστόσο, καμία κατάταξη δεν έχει επικρατήσει, ίσως επειδή συνεχώς προκύπτουν αλλαγές και βελτιώσεις στον τομέα των ενισχυτικών παραγόντων. Η κατάταξη των συνθέτων ρητινών σύμφωνα με τις ενισχυτικές ουσίες καθορίζεται κυρίως από το μέγεθός τους και την περιεκτικότητα, με την οποία βρίσκονται στη σύνθετη ρητίνη. Η πιο τεκμηριωμένη ίσως ταξινόμηση είναι αυτή των Willems και συν. (1992). Η ταξινόμηση προέκυψε από μία ερευνητική εργασία, στην οποία αξιολογήθηκαν το μέσο μέγεθος των κόκκων των ενισχυτικών ουσιών, η κατανομή μεγέθους των κόκκων, το ποσοστό τους, το μέτρο ελαστικότητας, η επιφανειακή σκληρότητα και η αντοχή στη θλίψη. Από τα αποτελέσματα της εργασίας τους προέκυψε η εξής ταξινόμηση για τις σύνθετες ρητίνες: 1) **πυκνές (densified)**, 2) **λεπτόκοκκες (microfine)**, 3) **πολύμικτες (miscellaneous)**, 4) **συμβατικές (traditional)** και 5) σύνθετες ρητίνες **ενισχυμένες με ίνες (fiber-reinforced)** (Εικ. 2).

Σύμφωνα με αυτήν την ταξινόμηση, οι **πυκνές** σύνθετες ρητίνες, με περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες μεγαλύτερη του 60% κ.ο. ονομάζονται **συνπαγείς**, ενώ οι πυκνές σύνθετες ρητίνες με κ.ο. περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες μικρότερη του 60%

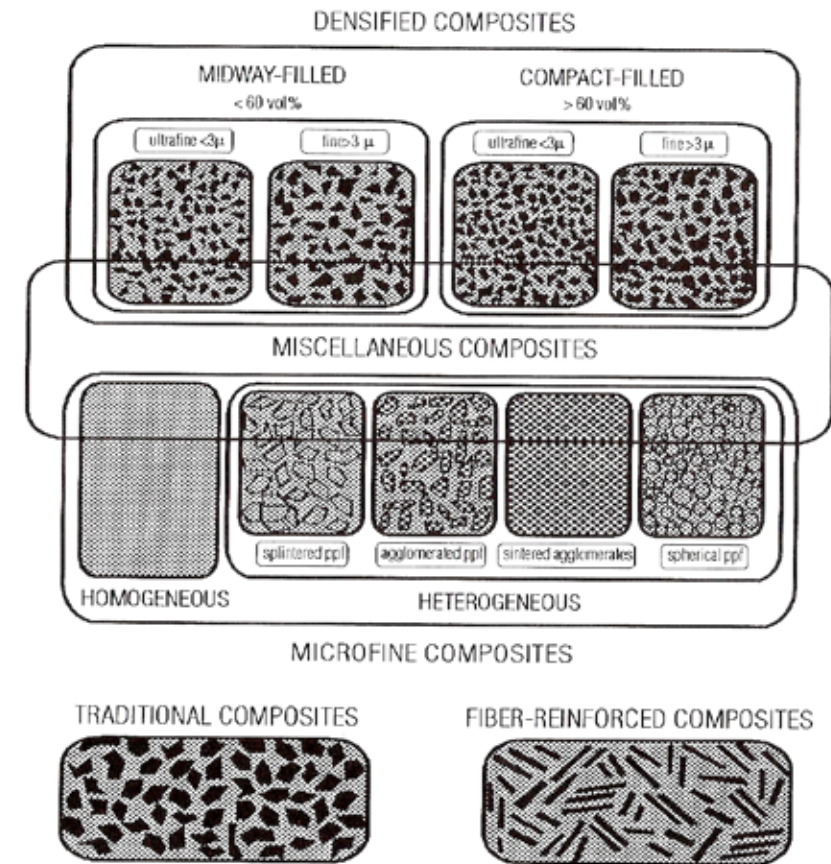
ονομάζονται **μέσης ενίσχυσης**. Ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων, ακολουθεί περαιτέρω διαχωρισμός σε **λεπτόκοκκες** ($>3 \mu\text{m}$) και **υπερλεπτόκοκκες** ($<3 \mu\text{m}$).

Οι **λεπτόκοκκες** σύνθετες ρητίνες ταξινομούνται σε **ομοιογενείς** και **ετερογενείς** σύνθετες ρητίνες. Οι ετερογενείς με τη σειρά τους χωρίζονται σε ρητίνες με **προπολυμερισμένα συμπλέγματα ακανόνιστου σχήματος**, σε ρητίνες με **σφαιρικά προπολυμερισμένα συμπλέγματα** και **συντηγμένα συσσωματώματα**.

Οι **πολύμικτες** σύνθετες ρητίνες ουσιαστικά περιλαμβάνουν σύνθετες ρητίνες με **συνδυασμό ενισχυτικών ουσιών των πυκνών και των λεπτόκοκκων** ρητινών, οι οποίες μπορεί να είναι ανόργανες ή προπολυμερισμένες. Ουσιαστικά πρόκειται για τις υβριδικές σύνθετες ρητίνες, όπως αυτές περιγράφονται στις προηγούμενες ταξινομήσεις. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται πολλές διαφορετικές συνθέσεις σύνθετων ρητινών. Στην περίπτωση των μικροϋβριδικών σύνθετων ρητινών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα, τα μεγέθη των ενισχυτικών ουσιών είναι της τάξης των $0.4\text{-}0.8 \mu\text{m}$.

Οι **συμβατικές** σύνθετες ρητίνες δε χρησιμοποιούνται πλέον. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται οι αρχικές μακρόκοκκες με ενισχυτικές ουσίες χαλαζία. Τέλος, στην κατηγορία των **ενισχυμένων με ίνες** σύνθετων ρητινών περιλαμβάνονται ρητίνες με υψηλό μέτρο ελαστικότητας (Willems και συν. 1992).

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει κάποια πιο πρόσφατη ταξινόμηση για τις σύνθετες ρητίνες. Από το 1992 με την ταξινόμηση των Willems και συν. η σημαντικότερη αλλαγή στη σύνθεση των ενισχυτικών ουσιών, η οποία δεν καλύπτεται από όσα περιγράφηκαν στην προηγούμενη, αφορά στην ανάπτυξη των νανοενισχυτικών κόκκων με μέγεθος της τάξης των $5\text{-}100 \text{ nm}$. Οι νανοενισχυτικοί κόκκοι μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους και να σχηματίσουν νανοσυστοιχίες (nanoclusters). Οι σύνθετες ρητίνες που περιέχουν αυτές τις ενισχυτικές ουσίες φαίνεται να συνδυάζουν την αντοχή των υβριδικών ρητινών και την επιφανειακή στιλπνότητα των μικρόκοκκων, αλλά με σημαντικά καλύτερη διατήρηση της στιλπνότητας με την πάροδο του χρόνου.



Εικ. 2. Σχεδιαγραμματική απεικόνιση των διαφόρων τύπων ενισχυτικών παραγόντων που χρησιμοποιούνται στις σύνθετες ρητίνες (Από Willems και συν. 1992). *Densified: Πυκνές, Compact-filled: Συμπαγείς, Midway-filled: Μέσης ενίσχυσης, Miscellaneous: Πολύμικτες, Homogeneous: Ομοιογενείς, Heterogeneous: Ετερογενείς, Traditional: Συμβατικές, Fiber-reinforced: Ενισχυμένες με ίνες, Splintered: Με ακανόνιστα προπολυμερισμένα συμπλέγματα, Agglomerated: Με συσσωματώματα, Sintered: Με συντηγμένα συσσωματώματα, Spherical: Σφαιρικά.*

Ως προς τη χημική σύνθεση των κόκκων των ενισχυτικών παραγόντων στα παραδοσιακά σκευάσματα σύνθετων ρητινών χρησιμοποιήθηκε ως ενισχυτική ουσία ο κρυσταλλικός χαλαζίας σε σωματίδια μεγέθους $10\text{-}100 \mu\text{m}$ και ακανόνιστου σχήματος. Ο χαλαζίας είχε χρησιμοποιηθεί εκτενώς, καθώς έχει το πλεονέκτημα να είναι χημικά ανενεργός. Ωστόσο, εμφανίζει πολύ μεγάλη σκληρότητα, που καθιστά δύσκολη την επεξεργασία του για τη δημιουργία πολύ μικρών σωματιδίων, δρα αποτρίπτικα για τους ανταγωνιστές των αποκαταστάσεων και δυσκολεύει πολύ τη λείανση. Σήμερα έχει

περιοριστεί αρκετά η χρήση του. Απαντάται σε λίγα εμπορικά σκευάσματα με μέγεθος σωματιδίων της τάξης των 2-8 μm (Willems και συν.1992).

Σημαντική βελτίωση στην τεχνολογία των ενισχυτικών παραγόντων επήλθε με την εισαγωγή της τεχνολογίας παρασκευής της άμορφης πυριτίας και των υάλων από βαρέα μέταλλα. Η πυριτία στην κolloειδή της μορφή προκύπτει ως ίζημα από διάλυμα, ενώ η αντίστοιχη πυρογενής της μορφή προκύπτει ως ίζημα από αέρια φάση. Οι ενισχυτικές ουσίες, οι οποίες παράγονται από κolloειδή πυριτία είναι σφαιρικές και έχουν συνήθως διάμετρο μικρότερη από 100 nm. Η περιεκτικότητα των εμπορικών σκευασμάτων των συνθέτων ρητινών σε αυτές είναι συνήθως μικρότερη από 10% κ.β., λόγω τόσο των θιξοτροπικών προβλημάτων που δημιουργούν, όσο και λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους τους που απαιτεί ιδιαίτερα μεγάλη ποσότητα μονομερούς για τη διαβροχή της επιφανειάς τους, με αποτέλεσμα την αύξηση της συστολής πολυμερισμού (Vogel 2007).

Η κolloειδής πυριτία, που χρησιμοποιείται συχνά σε μικρόκοκκες ρητίνες με κόκκους διαμέτρου της τάξης των 0,04 μm (Okazaki και Douglas 1984), έχει την ίδια σύσταση και δείκτη διάθλασης με το χαλαζία, αλλά επειδή δεν είναι κρυσταλλική και τόσο σκληρή, δίδει στις ρητίνες διαφάνεια και δυνατότητα καλύτερης λείανσης. Παράγεται μέσω διαδοχικών κατεργασιών υδρόλυσης και ιζηματοποίησης και πυρόλυσης κρυσταλλικού SiO_2 . Σε αυτές τις διαδικασίες, μία ένωση πυριτίου (λ.χ. SiCl_4) φλέγεται σε ατμόσφαιρα O_2 και H_2 για να σχηματιστούν μακρομοριακές αλυσίδες SiO_2 . Αυτές οι μακρομοριακές ενώσεις έχουν κolloειδή υφή και διαστάσεις (Anusavice 2003). Με τη διαδικασία αυτή (sol-gel), οι ενισχυτικές ουσίες αναπτύσσονται σταδιακά από ιδιαίτερα μικρά σωματίδια.

Όπως προαναφέρθηκε, επειδή η απ'ευθείας ενσωμάτωση των μικρόκοκκου SiO_2 στην οργανική μήτρα των συνθέτων ρητινών οδηγούσε σε ιδιαίτερα υψηλό ιξώδες λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν οι κόκκοι, προτάθηκε η δημιουργία μιας σύνθετης ρητίνης με μικρή περιεκτικότητα σε μικρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες, ο πολυμερισμός της, η κοπή, η λειοτρίβησή τους και η ενσωμάτωση των προπολυμερισμένων πλέον ενισχυτικών ουσιών στην οργανική μήτρα. Αυτές οι ενισχυτικές ουσίες αναφέρονται ως προπολυμερισμένα συμπλέγματα (pre-polymerized resin fillers) ή οργανικές ενισχυτικές ουσίες (organic fillers) και μπορούν να ενσωματωθούν σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο οργανικό υπόστρωμα (Ferracane 1994). Το σχήμα τους είναι ακανόνιστο ή σφαιρικό ή έχει μορφή ακανόνιστων ή συντηγμένων συσσωματωμάτων με μέσο μέγεθος μεταξύ 5 και 30 μm (Anusavice 2003). Λόγω του

σχετικά μεγάλου μεγέθους των ουσιών αυτών και της παρουσίας προπολυμερισμένου μονομερούς, η συστολή πολυμερισμού μειώνεται. Όμως, η ποιότητα του δεσμού των προπολυμερισμένων ενισχυτικών ουσιών με το μονομερές παρουσιάζει πρόβλημα. Για αυτόν τον λόγο σε ορισμένα σκευάσματα έχει αναπτυχθεί η τεχνολογία IPN (interpenetrating network), όπου η μήτρα του μονομερούς συμπολυμερίζεται αποτελεσματικότερα με τα προπολυμερισμένα συμπλέγματα, αφού προηγηθεί ειδική επιφανειακή επεξεργασία των κόκκων με μονομεθακρυλικά μονομερή, συνήθως MMA (Kelly και Antonucci 1997).

Το μέγεθος των κόκκων του κolloειδούς πυριτίου στα πιο σύγχρονα σκευάσματα αμιγών νανοκόκκων συνθέτων ρητινών έχει μειωθεί ακόμα περισσότερο (5-20 nm) με δυνατότητα ενσωμάτωσης μεγαλύτερου ποσοστού κ.ο. ενισχυτικών ουσιών, πράγμα που μειώνει περαιτέρω τη συστολή πολυμερισμού. Πιο συγκεκριμένα, είναι της τάξεως των 5-20 nm (nanofillers) οδηγώντας σε βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων και στην επίτευξη πιο λείας επιφάνειας με στιλνότητα που διαρκεί, αφού και να απομακρυνθεί ο κόκκος από την επιφάνεια της ρητίνης, το μέγεθος της ατέλειας που παραμένει είναι αόρατο με γυμνό οφθαλμό. Οι νανοκόκκοι, κυρίως πυριτίας και πυριτίας/ζirkονίας παράγονται με τη διαδικασία sol-gel. Οι νανοκόκκοι έχουν την ικανότητα να οδηγούν σε πιο διαφανείς ρητίνες ανεξάρτητα από τον δείκτη διάθλασης του μονομερούς. Επιπλέον, έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν το δείκτη διάθλασης του μονομερούς αυξάνοντάς ή μειώνοντάς τον αν είναι μεγαλύτερος ή μικρότερος από του μονομερούς αντίστοιχα. Με τα nanofillers, σε αντίθεση με τα microfillers, μπορεί να ενσωματωθεί μεγάλη ποσότητα σε ενισχυτικές ουσίες χωρίς να αυξηθεί ιδιαίτερα το ιξώδες του μονομερούς. Αυτό οφείλεται στην επιφάνεια των nanofillers και στις αλληλεπιδράσεις με άλλα σωματίδια και μόρια και όχι τόσο στο μέγεθός τους (Vogel 2007). Παρ'όλα αυτά εξακολουθεί να υφίσταται το πρόβλημα της δημιουργίας συσσωματωμάτων που μπορούν να ξεπεράσουν το 1 μm , μέγεθος που είναι άμεσα ορατό.

Η ακτινοσκοπιότητα των συνθέτων ρητινών, που έχει μεγάλη κλινική σημασία, προέρχεται από υάλους και κεραμικά οξείδια, τα οποία περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως βάριο (Ba), στρόντιο (Sr) και ζirkόνιο (Zr), σε συνδιασμό με λίθιο-αργίλιο-πυριτικά άλατα (δηλαδή, π.χ. βαριοπυριτικές, βοριοπυριτικές, στρόντιοπυριτικές και λιθιοαργίλιοπυριτικές ύαλοι). Παρόλο που οι ενισχυτικές ουσίες υάλου, οι οποίες περιέχουν μέταλλα μεγάλου ατομικού βάρους, είναι σχετικά αδιαφανείς και παρέχουν ακτινοσκοπιότητα, δεν είναι τόσο αδρανείς όπως ο χαλαζίας ή το κolloειδές πυρίτιο και σταδιακά αποδομούνται υπό την

επίδραση οξέων και άλλων στοματικών υγρών (Anusavice 2003). Η επιφάνεια των ενισχυτικών ουσιών από ύαλο είναι από τη φύση της υδρόφιλη και εμφανίζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Λόγω ακριβώς αυτής της χημικής αποδόμησης και ανάλογα με τη χημική σύσταση, οι ενισχυτικές ουσίες από ύαλο μπορούν να απελευθερώσουν μικρές ποσότητες των συστατικών τους (Söderholm και συν. 1984). Σε αυτό το μηχανισμό στηρίζεται και η απελευθέρωση φθορίου από τις σύνθετες ρητίνες που περιγράφεται παρακάτω (Vogel 2007). Οι ύαλοι από βάριο έχουν ικανοποιητική ακτινοσκιερότητα και αποδεκτό δείκτη διάθλασης αλλά είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς στην υδρολυτική αποδόμηση (Calais και Söderholm 1988). Οι ενισχυτικές ουσίες από ύαλο στροντίου είναι ακτινοσκιερές, σκληρές και λιγότερο διαλυτές από εκείνες του βαρίου.

Οι ενισχυτικές ίνες από ύαλο παρουσιάζουν μικρότερη σκληρότητα από το χαλαζία παρέχοντας τη δυνατότητα επίτευξης πιο λείας επιφάνειας. Πολλές από τις ανόργανες ενισχυτικές ουσίες περιέχουν επίσης μικρά ποσοστά από άλλα στοιχεία, όπως νάτριο, βόριο, ψευδάργυρο, ασβέστιο, μαγνήσιο, σίδηρο, τιτάνιο, αντιμόνιο, μαγγάνιο και χαλκό (Ferracane 1994). Η ακτινοσκιερότητα και ο δείκτης διάθλασης αυξάνουν με την περιεκτικότητα σε στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα οξειδία των μετάλλων συνήθως έχουν υψηλό δείκτη διάθλασης, όπως για παράδειγμα ο δείκτης διάθλασης του οξειδίου του βαρίου, που είναι σημαντικά υψηλότερος από εκείνον της οργανικής μήτρας. Για να έχει η σύνθετη ρητίνη την απαιτούμενη διαφάνεια, πρέπει οι δείκτες διάθλασης του πολυμερισμένου μίγματος μονομερών και των ενισχυτικών ουσιών να μη διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (Suzuki και συν. 1991). Γι' αυτό το λόγο η περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες από οξειδίου του βαρίου είναι συνήθως μικρή (Vogel 2007).

Οι ενισχυτικοί παράγοντες αυτής της κατηγορίας έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτών του κolloειδούς πυριτίου, δηλαδή είναι της τάξης του 0.5-1 μm . Η δημιουργία κόκκων της τάξης του 0.5 μm είναι ιδιαίτερα δύσκολη, αφού κατά την κοπή των υάλων μπορεί να παρουσιαστεί αποχρωματισμός τους, λόγω της αποτριβής και της αύξησης της θερμοκρασίας που προκαλείται από τη συσκευή κοπής. Παράγονται με τη διαδικασία αποτριβής ενός ομοιογενούς υαλώδους στερεοποιημένου τήγματος. Γι' αυτό το λόγο τα σωματίδια δεν έχουν τυπικό σχήμα και παρουσιάζουν ευρεία κατανομή του μεγέθους τους (Vogel 2007). Πολύ μικρά σωματίδια δεν μπορούν να παραχθούν με αυτή τη διαδικασία.

Ως ενισχυτικές ουσίες χρησιμοποιούνται επίσης ζirkonioπυριτικές ύαλοι ($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$). Αυτές οι ύαλοι συνδυάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες και των δύο οξειδίων, δηλαδή τη σκληρότητα και την αντοχή της ζirkονίας, ενώ το διοξείδιο του πυριτίου προσδίδει στο

υλικό διαφάνεια και επιτρέπει τη δημιουργία υδρόφοβης επιφάνειας, μέσω της χρήσης συζευκτικών παραγόντων σιλανίου και τη δημιουργία χημικού δεσμού με το μονομερές. Αυτές οι ύαλοι παρασκευάζονται με τη διαδικασία sol-gel (λήματος-πήγματος). Στη διαδικασία της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται υδροφθορικό και υδροχλωρικό οξύ. Τα λήματα στη συνέχεια ξηραίνονται και λειοτριβούνται για την παραγωγή των κόκκων. Οι κόκκοι τους έχουν σφαιρικό σχήμα και μέγεθος συνήθως μικρότερο του 1 μm , παρέχοντας τη δυνατότητα επίτευξης λείας επιφάνειας (Seghi και συν. 1993, Taira και συν. 1993). Με τη διαδικασία sol-gel μπορούν να παραχθούν ενισχυτικές ουσίες και από πυριτία (Kim και συν. 2007).

Οι ενισχυτικές ουσίες των συνθέτων ρητινών καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τις μηχανικές τους ιδιότητες και την αντίσταση στην αποτριβή. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι υβριδικές σύνθετες ρητίνες παρουσιάζουν αντοχή στην κάμψη 100-140 MPa και αντοχή στη συμπίεση 350-450 MPa (Hickel και συν. 1998). Οι σύνθετες ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή έμμεσων πολυμερών εμφανίζουν αντοχή στην κάμψη της τάξεως των 200-600 περίπου MPa (Freilich και συν. 2000). Το μέτρο ελαστικότητας των συνθέτων ρητινών είναι της τάξης των 7-13 GPa (Yap και συν. 2004). Σύμφωνα με την εργασία του Lloyd, οι σύνθετες ρητίνες έχουν δυσθραυστότητα αντίστοιχη των αμαλγαμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε χαλκό, δηλαδή περίπου $1.0\text{-}2.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (Lloyd και Adamson 1983, Cook και Moorpar 1990). Η δυσθραυστότητα των συνθέτων ρητινών που χρησιμοποιούνται για έμμεσες αποκαταστάσεις κυμαίνεται από $1.0\text{-}2.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (Lewis 1991, Manhart και συν. 2000). Σχετικά με την αντίσταση στην αποτριβή, είναι γνωστό ότι στα σύγχρονα σκευάσματα συνθέτων ρητινών παρατηρείται σημαντική βελτίωση, με τιμές σε δοκιμασίες αποτριβής που είναι παραπλήσιες του αμαλγάματος.

Ταυτόχρονα, η περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες επηρεάζει και το ιξώδες των υλικών πριν τον πολυμερισμό, που σχετίζεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά χειρισμού τους (Ellakwa και συν. 2007). Με βάση το ιξώδες οι σύνθετες ρητίνες διακρίνονται σε:

1) χαμηλού ιξώδους, 2) μετρίου ιξώδους και 3) υψηλού ιξώδους

Οι υβριδικού τύπου σύνθετες ρητίνες μετρίου ιξώδους αποτελούν, όπως είναι γνωστό, τα κατεξοχήν εμφρακτικά υλικά. Οι σύνθετες ρητίνες χαμηλού ιξώδους έχουν συνήθως μικρότερη περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες και κατ' επέκταση κατώτερες φυσικομηχανικές ιδιότητες από τις ρητίνες μετρίου ιξώδους. Είναι υβριδικού τύπου και συνήθως η περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες δεν υπερβαίνει το 40-50% κ.ο., αν και πρόσφατα κυκλοφόρησαν ρητίνες χαμηλού ιξώδους με αρκετά μεγαλύτερη περιεκτικότητα

σε ενισχυτικές ουσίες. Χρησιμοποιούνται συνήθως ως υλικά προληπτικών εμφράξεων οπών και σχισμών ή για την πλήρωση υποσκαφών σε κοιλότητες που θα δεχθούν έμμεσες αποκαταστάσεις από σύνθετες ρητίνες ή κεραμικά υλικά.

Οι σύνθετες ρητίνες υψηλού ιξώδους είναι επίσης υβριδικά υλικά με κ.ο. περιεκτικότητα ενισχυτικών ουσιών που μπορεί να φτάσει και το 70% κ.ο. Τα υλικά αυτά (packable composites) αναπτύχθηκαν με σκοπό τη δυνατότητα συμπίκνωσής τους, όπως το αμάλγαμα, και την καλύτερη πρόσφυση του υλικού στα τοιχώματα της κοιλότητας, και κατ' επέκταση την απόδοση σωστού σημείου επαφής. Επίσης, αναπτύχθηκαν με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Παρ' όλα αυτά, τόσο η αίσθηση της συμπίκνωσης, όσο και η βελτιωμένη μηχανική συμπεριφορά τους δε βελτίωσαν τα κλινικά χαρακτηριστικά και την αποτελεσματικότητά τους, με αποτέλεσμα τα περισσότερα, πλέον, να αποσύρονται από το εμπόριο.

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει στραφεί στην ενσωμάτωση ενισχυτικών παραγόντων με αντιμικροβιακές ιδιότητες, σε παραλλαγές της επεξεργασίας με διάφορους σιλανούχους παράγοντες, όπως περιγράφονται παρακάτω, στις νανοϋβριδικές ενισχυτικές ουσίες, στη χρήση τροποποιημένων ενισχυτικών ουσιών για τη μείωση των τάσεων κατά τον πολυμερισμό και στο συνδυασμό των συνθέτων ρητινών με ίνες.

Αρκετές σύνθετες ρητίνες παράγονται σήμερα με τη χρήση αντιμικροβιακών παραγόντων, όπως είναι το τριφθοριούχο υττέρβιο (YbF_3) (Michl και συν. 1985). Το YbF_3 παράγεται από καθίζηση ιζήματος από διάλυμα γι' αυτό και τα σωματίδια που προκύπτουν έχουν άτυπο ωοειδές σχήμα και μέγεθος της τάξης των 150-250 nm. Το υττέρβιο έχει υψηλό ατομικό βάρος (70) προσδίδοντας στη ρητίνη ακτινοσκοπιότητα, ενώ ως τριφθοριούχο υττέρβιο έχει δείκτη διάθλασης παραπλήσιο του μίγματος μονομερών ώστε να μη μειώνει τη διαφάνεια του υλικού. Το YbF_3 δε συνδέεται χημικά μέσω σιλανοποίησης με την οργανική μήτρα, έτσι ώστε να παρέχεται η δυνατότητα υδρολυτικής προσβολής και απελευθέρωσης F^- . Γι' αυτόν το λόγο, προστίθεται στις σύνθετες ρητίνες σε σχετικά μικρές περιεκτικότητες (Vogel 2007).

Το ίδιο ισχύει γενικότερα με τις υάλους που περιέχουν φθόριο και εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό από τις υπόλοιπες. Πάντως, δεν έχει τεκμηριωθεί ακόμη αν όντως αυτές οι σύνθετες ρητίνες με αντιμικροβιακούς παράγοντες μειώνουν την εμφάνιση δευτερογενούς τερηδόνας. Έχει μελετηθεί η ενσωμάτωση νανόκοκκου κολλοειδούς αργύρου ως αντιμικροβιακού παράγοντα -ισχυρότερου του φθορίου- στα

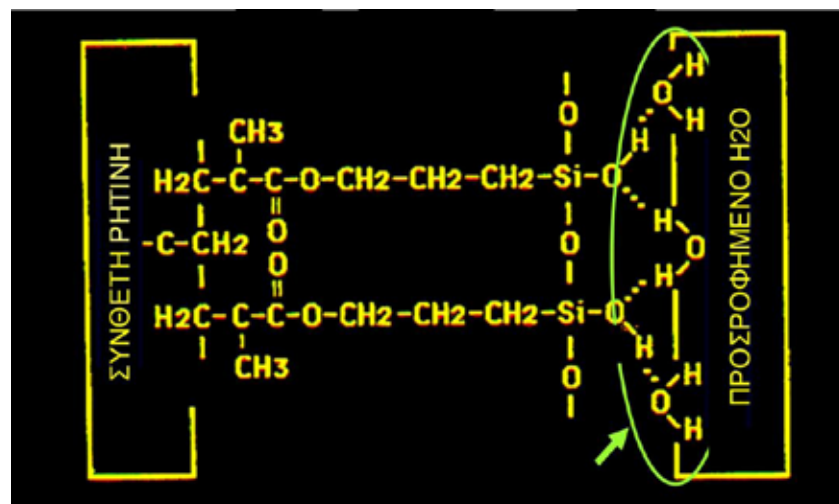
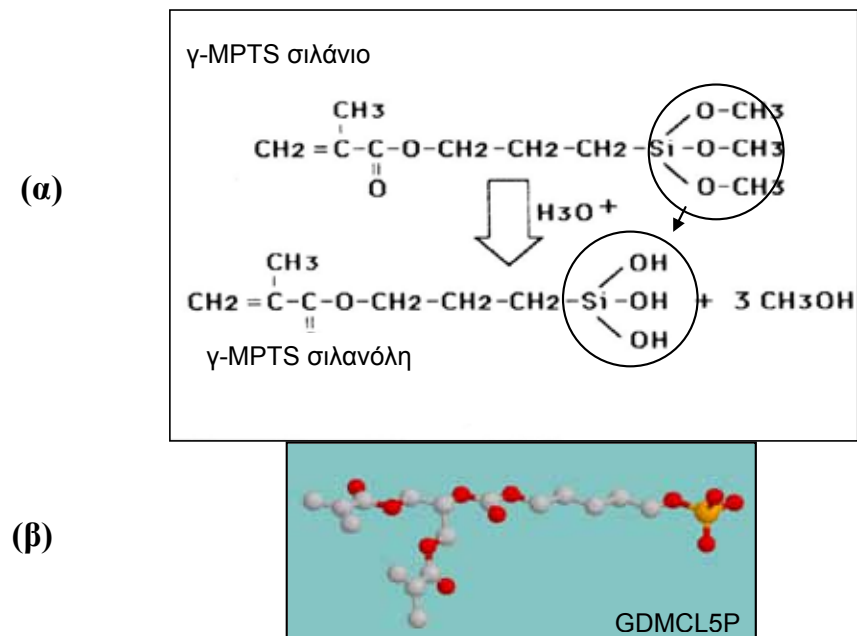
ρητινώδη εμφρακτικά υλικά, χωρίς όμως να υπάρχουν αποτελέσματα με άμεση κλινική σημασία (Yamamoto και συν. 1996).

1.7 Συζευκτικοί παράγοντες

Η σύνδεση οργανικής μήτρας και των ανόργανων ενισχυτικών παραγόντων πραγματοποιείται συνήθως με τη χρήση ενός συζευκτικού παράγοντα, που είναι είτε μία σιλανιούχος ένωση, είτε παράγωγα πολυκαπρολακτόνης, είτε φωσφορικά μεθακρυλικά παράγωγα. Οι δύο τελευταίες κατηγορίες ονομάζονται συζευκτικοί παράγοντες διασποράς (dispersive coupling agents) γιατί βοηθούν στην αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων από τους μικρούς κόκκους των ενισχυτικών ουσιών και χρησιμοποιούνται ευρέως στα σύγχρονα υλικά με μεγάλη κ.ο. περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες.

Οι συζευκτικοί παράγοντες σιλανόλης είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι. Οι ενώσεις αυτές φέρουν στο ένα άκρο μεθακρυλικές ομάδες και στο άλλο ομάδες σιλανόλης. Συνήθως χρησιμοποιείται το γ-μεθακρυλοξυ-προπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο (γ-MPTS), το οποίο μετά από υδρόλυση ενεργοποιείται και μετατρέπεται στην αντίστοιχη σιλανόλη (Εικ. 3) (Ηλιάδης 1994). Άλλες σιλανούχες ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το γ-ακρυλοξυπροπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο (APM) (Mohsen και Craig 1995), το οκτυλτριμεθοξυσιλάνιο (OTMS) και το στυρυλαιθυλτριμεθοξυσιλάνιο (SETMS) (Wilson και Antonucci 2006).

Οι ενισχυτικές ουσίες διοξειδίου πυριτίου, διοξειδίου πυριτίου/ζirkονίας και οι πυριτικές ύαλοι από βάριο και αργίλιο περιέχουν επιφανειακές ομάδες σιλανόλης (Si-OH), από την επιφανειακή υδρόλυση των δεσμών $-\text{Si-O-Si}-$. Μεταξύ αυτών των ομάδων και των συζευκτικών παραγόντων σιλανόλης (ενεργοποιημένων σιλανίων) που περιέχουν μία μεθακρυλική ομάδα, σχηματίζονται ομοιοπολικοί δεσμοί (Darvell 2002). Επιπλέον, όταν χρησιμοποιούνται τριμεθοξυσιλάνια, αναπτύσσονται παράπλευρες αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης μεταξύ των μορίων, που επιτρέπουν την σταθεροποίηση του δικτύου των σιλανολών στην επιφάνεια των ενισχυτικών κόκκων μέσω διαμοριακών δεσμών σιλοξάνης. Οι συνηθέστεροι συζευκτικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται είναι οι αλκοξυσιλανόλες και ειδικές εποξυσιλανόλες (Kim και συν. 2007). Ο συζευκτικός παράγοντας επιτρέπει στην πιο εύκαμπτη πολυμερή μήτρα να μεταφέρει αποτελεσματικά τις αναπτυσσόμενες τάσεις στις ενισχυτικές ουσίες, οι οποίες έχουν πιο υψηλό μέτρο ελαστικότητας και είναι πιο άκαμπτες (Anusavice 2003).



Εικόνα 3. Χημικοί τύποι συζευκτικών παραγόντων και σχεδιαγραμματική αναπαράσταση του μηχανισμού συγκόλλησης ενός τριμεθοξυσιλανίου. (α) Μόριο σιλανίου γ-MPTS πριν και μετά τη μετατροπή του σε ενεργοποιημένη σιλανόλη. (β) Συζευκτικός παράγοντας φωσφορικής διμεθακρυλικής γλυκερυλκαπρολακτόνης -GDMCL5P. Κάτω: Ο μηχανισμός συγκόλλησης της σιλανόλης γ-MPTS με σύνθετη ρητίνη και υπόστρωμα με επιφανειακά ισχυρά προσροφημένο νερό (βέλος). Οι δεσμοί C=C συμπολυμερίζονται με τη ρητίνη, ενώ οι δεσμοί -Si-OH δημιουργούν δεσμούς-H με το νερό και ταυτόχρονα δίκτυο -Si-O-Si- μέσω πολυμερισμού συμπύκνωσης.

Οι μεθακρυλικοί συζευκτικοί παράγοντες βελτιώνουν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων ρητινών και παρέχουν υδρολυτική σταθερότητα εμποδίζοντας το νερό να διεισδύσει στη μεσόφαση ρητίνης-ενισχυτικών ουσιών (Anusavice 1996). Παράλληλα φαίνεται ότι συμβάλλουν στη βελτίωση της απόδοσης της αντίδρασης πολυμερισμού του δικτύου, αφού οι ρίζες που ακινητοποιούνται στην επιφάνεια των ενισχυτικών κόκκων, παρουσία μεθακρυλικού συζευκτικού παράγοντα, συμμετέχουν στον συμπολυμερισμό των μορίων του τελευταίου (Halvorson και συν. 2003).

Έχει μελετηθεί η προσθήκη ενισχυτικών ουσιών στις σύνθετες ρητίνες, οι οποίες δεν υφίστανται επεξεργασία με κάποιο συζευκτικό παράγοντα για την επίτευξη σύζευξης με τη ρητινώδη μήτρα, με σκοπό τη μείωση των τάσεων που αναπτύσσονται κατά τον πολυμερισμό της σύνθετης ρητίνης. Σύμφωνα με τους Musanje και Ferracane (2004) η προσθήκη νανοκόκκων ενισχυτικών ουσιών, οι οποίες δεν υπέστησαν επεξεργασία με σιλανόλη, σε σύνθετες ρητίνες υβριδικού τύπου, δεν επηρέασε το βαθμό μετατροπής των διπλών δεσμών άνθρακα και τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων ρητινών, στις οποίες περιλαμβάνονταν η αντοχή στην κάμψη, το μέτρο ελαστικότητας στην κάμψη, η αντοχή στη θραύση και η σκληρότητα Knoop.

Επίσης, έχει μελετηθεί συστηματικά η επιφανειακή επεξεργασία των ενισχυτικών ουσιών με μη ενεργές φθοροσιλανόλες (Condon και Ferracane 2002), μίγματα ενεργών και μη ενεργών σιλανολών (Wilson και συν. 2005) και μίγματος σιλανούχων παραγόντων, στο οποίο περιλαμβάνεται και υδροφοβικοί παράγοντες, με σκοπό τη μείωση της απορρόφησης νερού (Takahashi και συν. 1999). Μένει να εξακριβωθεί μακροπρόθεσμα η σταθερότητα των συνθέτων ρητινών, στις οποίες ενσωματώνονται ενισχυτικές ουσίες, οι οποίες δε συνδέονται χημικά με τη ρητινώδη μήτρα. Τέλος, έχει μελετηθεί η χρήση σιλανούχου παράγοντα σε ποσότητα πολλαπλάσια από αυτή που προβλέπεται για την ομοιόμορφη διαβροχή των ενισχυτικών ουσιών, με σκοπό την πλήρη διαβροχή (Mohsen και Craig 1995, Wilson και Antonucci 2006) και έχει βρεθεί ότι μπορεί να οδηγήσει σε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων ρητινών. Παρ' όλα αυτά έχουν διατυπωθεί επιφυλάξεις, γιατί όταν το στρώμα των σιλανολών είναι πολύ παχύ, τότε ευνοούνται οι παράπλευρες διαμοριακές αντιδράσεις σχηματισμού σιλοξανών, παρά η συγκόλληση του σιλανίου με το υπόστρωμα.

Η μεσόφαση ενισχυτικών ουσιών και οργανικής μήτρας είναι επιρρεπής σε υδρολυτική αποδόμηση. Η αποδόμηση του δεσμού ενισχυτικών ουσιών-σιλανίου μπορεί

να οδηγήσει σε απελευθέρωση οργανικών συστατικών. Με σκοπό τη βελτίωση του δεσμού ενισχυτικών ουσιών και οργανικής μήτρας, έχουν προταθεί μέθοδοι χημικού καθαρισμού των επιφανειών ενισχυτικών κόκκων από υάλους πριν τη σιλιανοποίηση (Shirai και συν. 2000).

1.8 Χρωστικές

Πρόκειται για κόκκους έγχρωμων μεταλλικών οξειδίων, τα οποία προστίθενται σε μικρές συγκεντρώσεις στο ανόργανο τμήμα των συνθέτων ρητινών. Συνήθως γι' αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται οξειδία του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου (Ηλιάδης 1994), διοξείδιο του τιτανίου, οξείδιο του αλουμινίου, οξείδιο του κασσιτέρου κ.α. (Anusavice 1996). Οι ενώσεις αυτές προστίθενται σε μικρές συγκεντρώσεις (0.001-0.007% κ.β.), καθώς είναι ιδιαίτερα αδιαφανείς και με έντονο χρώμα (Anusavice 2003). Πριν μερικά χρόνια αναπτύχθηκε μια κίτρινη χρωστική με βάση το SiO_2 , η οποία λόγω του ότι το εύρος φασματικής απορρόφησής της είναι διαφορετικό από εκείνο της καμφοροκινόνης και της εξαιρετικής διασποράς της, προκαλεί το ίδιο αποτέλεσμα με τα οξείδια του σιδήρου, αλλά σε πολύ μικρότερη συγκέντρωση (Klapdohr και Moszner 2005). Ορισμένες χρωστικές έχουν τη δυνατότητα ομοιοπολικής σύνδεσης με το πολυμερές πλέγμα, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η καλύτερη σύνδεση και διασπορά τους στην οργανική μήτρα.

1.9 Σύστημα κατάλυσης πολυμερισμού

Γενικά, τα μονομεθακρυλικά και διμεθακρυλικά μονομερή των οδοντιατρικών συνθέτων ρητινών πολυμερίζονται με αντίδραση προσθήκης (αλυσωτές αντιδράσεις). Οι μεθακρυλικές ομάδες, οι οποίες λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση πολυμερισμού, οδηγούν στη δημιουργία διασταυρούμενου πολυμερούς πλέγματος. Ο μηχανισμός πολυμερισμού των περισσότερων σκευασμάτων είναι πολυμερισμός ελευθέρων ριζών. Ελεύθερες ρίζες παράγονται από χημική ενεργοποίηση ή από εξωτερική παροχή ενέργειας (θερμότητα, φως). Οι ελεύθερες αυτές ρίζες οδηγούν στην έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού.

Στα περισσότερα σύγχρονα σκευάσματα συνθέτων ρητινών ο πολυμερισμός ενεργοποιείται με έκθεση σε ορατή ακτινοβολία, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις η ενεργοποίηση γίνεται με ανάμιξη δύο συστατικών, ιδίως όταν πρόκειται για εφαρμογές που δεν είναι προσβάσιμες στο φως που εκπέμπεται από τη λυχνία φωτοπολυμερισμού. Και στις δύο περιπτώσεις για την ενεργοποίηση του πολυμερισμού χρησιμοποιούνται

οξειδοαναγωγικά συστήματα (παράγοντας έναρξης-καταλύτης) που παράγουν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες οδηγούν στην έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού.

Οι σύνθετες ρητίνες ανάλογα με το σύστημα ενεργοποίησής τους διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

Α) Χημικά πολυμεριζόμενες ή αυτοπολυμεριζόμενες σύνθετες ρητίνες (Fano και συν. 1995). Τα υλικά αυτής της κατηγορίας πολυμερίζονται με την ανάμιξη μιας πάστας που περιέχει τον παράγοντα έναρξης, ο οποίος είναι το υπεροξείδιο του βενζολίου και μιας δεύτερης πάστας, η οποία περιέχει τον επιταχυντή, που συνήθως είναι μία τεταρτοταγής αμίνη, όπως η διμεθυλ-π-τολουιδίνη (DMPT) (Anusavice 1996, Anusavice 2003), η 2-υδροξυαιθυλ-π-τολουιδίνη (DEPT) ή η π-τολυλ-διαιθανολαμίνη (PTDEA). Οι αμίνες αυτές δημιουργούν φωτοευαίσθητα σύμπλοκα με άλλες χημικές ομάδες με την πάροδο του χρόνου με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το χρώμα της σύνθετης ρητίνης (Bowen και Argentar 1971, Watts και Silikas 2005).

Β) Φωτοπολυμεριζόμενες σύνθετες ρητίνες. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας πολυμερίζονται με έκθεση σε ακτινοβολία. Ο πολυμερισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με έκθεση σε υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία. Πρόκειται για μονοφασικά υλικά. Τα σύγχρονα σκευάσματα πολυμερίζονται με τη χρήση ορατής ακτινοβολίας.

Γ) Σύνθετες ρητίνες με διπλό μηχανισμό ενεργοποίησης πολυμερισμού (χημικά πολυμεριζόμενες και φωτοπολυμεριζόμενες). Τα υλικά αυτής της κατηγορίας διατίθενται σε διφασική μορφή. Μετά την ανάμιξή τους φωτοπολυμερίζονται, ενώ η αντίδραση πολυμερισμού τους συνεχίζεται χημικά.

Δ) Θερμοφωτοπολυμεριζόμενες σύνθετες ρητίνες. Στα υλικά αυτά συνδυάζεται ο φωτοπολυμερισμός με παροχή ενέργειας σε μορφή θερμότητας, για την πληρέστερη αντίδραση πολυμερισμού. Τα σκευάσματα αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται κυρίως σε έμμεσες αποκαταστάσεις (Ηλιάδης 1994).

Κατά τον φωτοπολυμερισμό, η εκπομπή ισχυρής δέσμης ορατού φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος διεγείρει έναν φωτοκαταλύτη, ο οποίος ακολούθως δημιουργεί ενεργό σύμπλοκο με μια αναγωγική αμίνη. Σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται απόσχιση του ενεργού συμπλόκου και δημιουργούνται οι απαιτούμενες για την έναρξη του πολυμερισμού ελεύθερες ρίζες (Ηλιάδης 1994). Συνήθως ο φωτοκαταλύτης των συνθέτων ρητινών είναι η καμφοροκινόνη -CQ- (Roberson και συν. 2002, Emami και συν. 2005), αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης το διφαινυλ-ιωδο-

χλωρίδιο (DPICI), η 1-φαινυλ-1,2 προπανεδιόνη (PPD) με απορρόφηση στα 460-380 nm και κορυφή απορρόφησης στα 410 nm (Park και συν. 1999) ή η 2,3 βουτανεδιόνη (BD) (Sun και Chae 2000) (Εικ. 4).

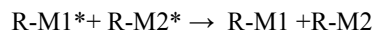
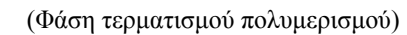
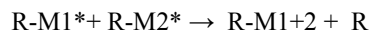
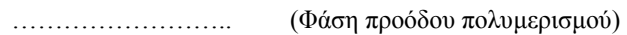
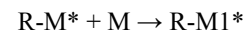
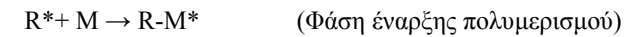
Το φως που εκπέμπεται από τη συσκευή φωτοπολυμερισμού έχει μέγιστη ισχύ στο μέγιστο απορρόφησης του φωτοκαταλύτη που είναι σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (περίπου 468 nm για την CQ). Η καμφοροκινόνη παρουσιάζει εύρος απορρόφησης μεταξύ 400-500nm, με κορυφή απορρόφησης τα 468 nm, το οποίο αντιστοιχεί στην μπλε περιοχή του ορατού φάσματος. Χρησιμοποιείται σε συγκέντρωση 0.2% κ.β. ή και λιγότερο. Για τη δημιουργία του ενεργού συμπλόκου και την έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού χρησιμοποιούνται διάφορες αμίνες, όπως είναι το διμεθυλο-αμινο-αιθυλμεθαακρυλικό μεθύλιο (DMAEMA) σε συγκέντρωση 0.15% κ.β. (Anusavice 1996, Anusavice 2003), η διμεθυλ-π-τολουιδίνη (DMPT) ή ο 4-διμεθυλαμινο-βενζουλ αιθυλ εστέρας (EMBO) (Park και συν. 1999). Η συνολική ποσότητα καμφοροκινόνης και αμίνης κυμαίνεται μεταξύ 0.1-0.4% κ.β. της μονομερούς μήτρας. Επιπρόσθετα, μαζί με το σύστημα καμφοροκινόνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνεργοί ενεργοποιητές, όπως το Lucirin TPO (2,4,6-τριμεθύλ-βενζουλ-διφαινυλ φωσφινοξείδιο), το οποίο επειδή παρουσιάζει χαμηλή απορρόφηση στο ορατό φάσμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (1-2% κ.β. της μονομερούς μήτρας) χωρίς να επηρεάζει το χρώμα της αποκατάστασης (Crivello και Dietliker 1998). Πάντως χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή όταν ο φωτοπολυμερισμός γίνεται με μονοχρωματικές πηγές (λ.χ. LED, Laser), έτσι ώστε να υπάρχει αντιστοιχία εκπομπής λυχνίας και απορρόφησης φωτοκαταλύτη. Σε αντίθετη περίπτωση, δεν πρόκειται να ενεργοποιηθεί ικανοποιητικά η αντίδραση φωτοπολυμερισμού.

Ο ρυθμός παραγωγής ελευθέρων ριζών (R^*) από το σύστημα φωτοκαταλύτη – αμίνης δίνεται από την εξίσωση (Cook 1992):

$$R^* = \beta K [A] [Qt^*]$$

όπου β: το κλάσμα των συμπλοκών μορίων σε διεγερμένη κατάσταση που σχηματίζουν ελεύθερες ρίζες, K: η σταθερά της αντίδρασης σχηματισμού του συμπλόκου, A: η συγκέντρωση της αμίνης και Qt^* η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη που βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση τριών σταδίων.

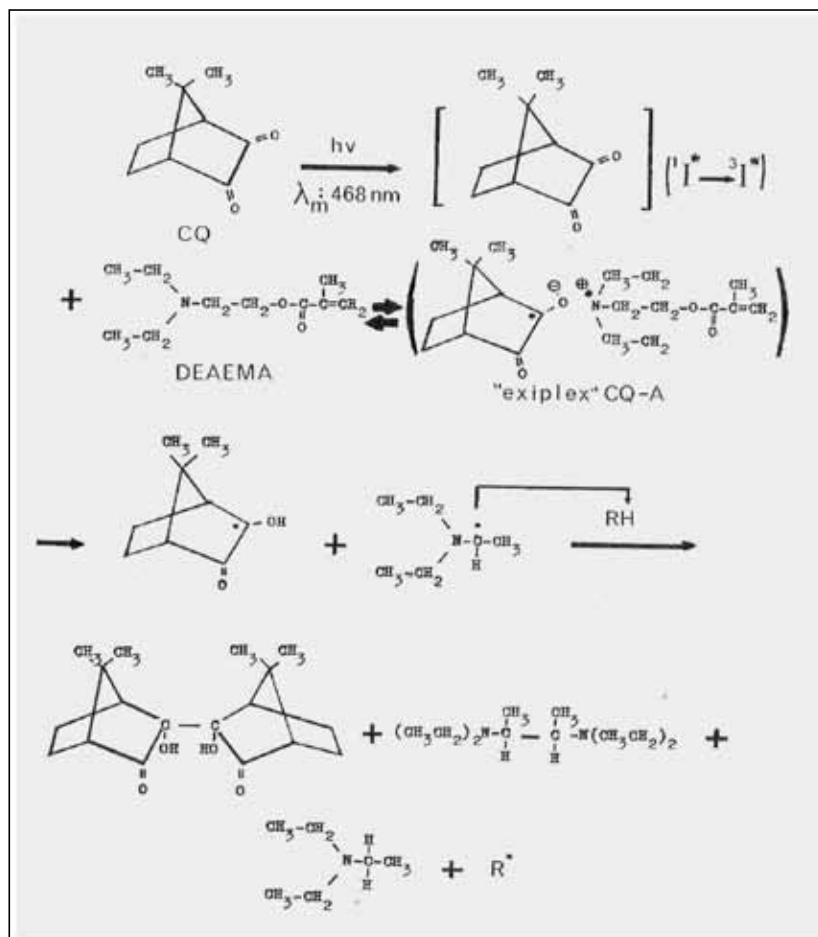
Οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται προσβάλλουν τους διπλούς δεσμούς των μονομερών, τα οποία μετατρέπονται σε πολυμερή μέσω μιας σειράς αντιδράσεων:



όπου M: το μονομερές, R^* οι ελεύθερες ρίζες, $R-M^* \dots R-Mv^*$: τα ενεργά κέντρα (Cook και συν. 1985, Cook 1992).

Ο πρόσθετος θερμικός πολυμερισμός στις θερμοφωτοπολυμεριζόμενες σύνθετες ρητίνες αποσκοπεί στη βελτίωση της απόδοσης της αντίδρασης πολυμερισμού και κατ' επέκταση στη βελτίωση των φυσικών, οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Ο πρόσθετος πολυμερισμός πραγματοποιείται με τη χρήση ειδικών συσκευών, οι οποίες παρέχουν συνδυασμό μορφών ενέργειας, όπως είναι η θερμότητα και το φως σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ή σε περιβάλλον υψηλής πίεσης ή κενού.

Τέλος, η παροχή θερμότητας μετά το φωτοπολυμερισμό του υλικού είναι ένας συνήθης τρόπος επιπρόσθετου πολυμερισμού των συνθέτων ρητινών. Σύμφωνα με τους Bagis και Rueggeberg (2000) η παροχή θερμότητας ακόμη και της τάξης των 50°C οδηγεί στη βελτίωση της απόδοσης της αντίδρασης μετά την αρχική φάση του φωτοπολυμερισμού. Χρειάζεται όμως ιδιαίτερη προσοχή, έτσι ώστε η θερμοκρασία να μην υπερβαίνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), επειδή σε αντίθετη περίπτωση η μήτρα του πολυμερούς υφίσταται μη αντιστρεπτή χημική αποδόμηση.



Εικ. 4: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης με φωτοενεργοποιητή καμφοροκινόνη (CQ) και αναγωγική αμίνη (DEAEEMA-μεθακρυλικό διαιθυλαμινοαιθύλιο), που οδηγούν στον σχηματισμό ενδιάμεσου ενεργού συμπλόκου (exciplex) και τελικά στην παραγωγή ελεύθερης ρίζας (R).

1.10 Παραλλαγές συνθέτων ρητινών

Την τελευταία δεκαετία, στην προσπάθεια για βελτίωση των ιδιοτήτων των εμφρακτικών κυρίως συνθέτων ρητινών, άρχισαν να παράγονται σκευάσματα που συνδυάζαν ιδιότητες διαφορετικών κατηγοριών υλικών, εκ πρώτης όψεως μη συμβατών μεταξύ τους, όπως λ.χ. συνθέτων ρητινών-υαλοϊονομερών κονιών, συνθέτων ρητινών-κεραμικών κ.λ.π. Αν και αρχικά οι παραλλαγές αυτές έτυχαν ευμενούς υποδοχής,

μακροπρόθεσμα δεν φάνηκε να παρέχουν συγκεκριμένα και σαφώς κλινικά τεκμηριωμένα πλεονεκτήματα. Οι τρεις κυριότερες κατηγορίες παραλλαγών αναφέρονται παρακάτω.

Compomers

Στην προσπάθεια να δημιουργηθούν σύνθετες ρητίνες που να συνδυάζουν και τα πλεονεκτήματα των υαλοϊονομερών κονιών (απελευθέρωση φθορίου, αντιμικροβιακές ιδιότητες και μοριακή συγκόλληση με τα τοιχώματα του δοντιού) αναπτύχθηκαν οι πολυόξινες τροποποιημένες σύνθετες ρητίνες (polyacid-modified resin composites, PMRC), οι οποίες αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία με τον όρο compomers. Ο όρος compomers προέρχεται από το συνδυασμό των όρων **composites** glass-**ionomers** (Asmussen και Peutzfeldt 2003). Οι πολυόξινες τροποποιημένες σύνθετες ρητίνες κυκλοφόρησαν στο εμπόριο το 1993 (McLean και συν. 1994). Αποτελούνται από φωτοπολυμεριζόμενα όξινα τροποποιημένα διμεθακρυλικά μονομερή με πολλαπλές καρβοξυλικές ομάδες και κλασικές ανόργανες ενισχυτικές ουσίες των συνθέτων ρητινών, στις οποίες ενσωματώνονται βασικές φθοριο-αργιλιοπυριτικές ύαλοι. Οι κλασικές ενισχυτικές ουσίες υφίστανται σιλιανοποίηση, ενώ οι βασικές όχι, προκειμένου να λάβει χώρα η αντίδραση οξέος-βάσεως για την εξουδετέρωση των όξινων μονομερών (Meyer και συν. 1998, Roberson και συν. 2002). Ο μηχανισμός πήξης τους στηρίζεται στην κλασική αντίδραση φωτοπολυμερισμού των συνθέτων ρητινών. Σε δεύτερο χρόνο, μετά από απορρόφηση νερού, λαμβάνει μέρος μία αντίδραση οξέος-βάσεως με το σχηματισμό πολυκαρβοξυλικών αλάτων, όπως γίνεται και στις υαλοϊονομερείς κονίες. Οι μηχανικές ιδιότητες των compomers είναι ανώτερες των αντίστοιχων των υαλοϊονομερών κονιών και κατώτερες των συνθέτων ρητινών (Roberson και συν. 2002). Όμως, σε σχέση με τις υαλοϊονομερείς κονίες απελευθερώνουν μικρότερη ποσότητα φθορίου (Vermeersch και συν. 2001), αλλά χωρίς σταθερό ρυθμό (Roberson και συν. 2002, Xu και Burgess 2003). Φαίνεται ότι τα compomers έχουν αντιμικροβιακές ιδιότητες, αλλά δεν έχει αποδειχθεί ότι κλινικά μπορούν να οδηγήσουν στη μείωση της συχνότητας εμφάνισης δευτερογενούς τερηδόνας (Wiegand και συν. 2007). Η χρήση τους έχει πλέον περιοριστεί σε αποκαταστάσεις νεογιλών δοντιών.

Giomers

Στην κατηγορία αυτή των υλικών συνδυάζονται οι ιδιότητες των συνθέτων ρητινών και των υαλοϊονομερών κονιών. Σε αυτά τα υλικά χρησιμοποιείται η τεχνολογία prereacted glass ionomer (PRG), όπου υπάρχουν ενισχυτικές ουσίες από υαλοϊονομερή κονία με ολοκληρωμένη την αντίδραση οξέος-βάσεως. Το πλεονέκτημα αυτών των υλικών σε σχέση με τα compomers φαίνεται να είναι η απελευθέρωση μεγαλύτερης ποσότητας φθορίου χωρίς να διαταράσσεται σημαντικά η ακεραιότητα της μεσόφασης ενισχυτικών ουσιών-οργανικής μήτρας (Yap και συν. 2004).

Ormocers

Πρόκειται για κατηγορία υβριδικών συνθέτων ρητινών με μήτρα ανόργανων και οργανικών πολυμερών (Judeinstein και Sanchez 1996, Manhart και συν. 2000) και ενισχυτικές ουσίες από ανόργανες υάλους ή κεραμικά οξειδία. Η μήτρα των οργανικών και ανόργανων πολυμερών συντίθεται από διεργασίες sol-gel οργανομεταλλικών αλκοξειδίων, που περιέχουν oligομερείς οργανικές ομάδες μικρού μοριακού βάρους. Τα υλικά αυτά πρωτοεμφανίστηκαν στην Οδοντιατρική το 1984 με την ονομασία ormocers (Schmidt 1984), η οποία προέρχεται από τα αρχικά του όρου **organically modified ceramics** (οργανικά τροποποιημένα κεραμικά). Στα ormocers, η οργανική και η ανόργανη μήτρα εμπλέκονται σε μοριακό επίπεδο. Έτσι με τα υλικά αυτά παρέχεται η δυνατότητα σχεδιασμού πρωτότυπων σκευασμάτων. Αν και η πρώτη γενιά αυτών των υλικών περιείχε κλασσικά συμμονομερή (Stadermann και Klemm 1998), στα νεότερα σκευάσματα που σχεδιάστηκαν δε χρησιμοποιούνται συμμονομερή, με αποτέλεσμα η παρουσία αποκλειστικά μονομερών τύπου ormocers να οδηγεί σε βιοσυμβατά προϊόντα χωρίς υπολειπόμενο μονομερές, με μικρότερη συστολή πολυμερισμού, μικρότερη απορρόφηση νερού και διαλυτότητα και μεγαλύτερη χημική σταθερότητα (Moszner και συν. 2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Στην ευρύτερη κατηγορία των υλικών των συνθέτων ρητινών ανήκουν και τα συγκολλητικά συστήματα, τα οποία, ως προς το ιξώδες, παρουσιάζουν περισσότερες ομοιότητες με τα ρητινώδη υλικά επικάλυψης των αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη.

Η πρόοδος στην τεχνολογία των συγκολλητικών συστημάτων έχει επηρεάσει θετικά και σε σημαντικό βαθμό τον τρόπο αποκατάστασης των βλαβών των οδοντικών ιστών στην επανορθωτική οδοντιατρική. Ωστόσο, η διεπιφάνεια οδοντικών ιστών-συγκολλητικού παράγοντα παραμένει το αδύνατο σημείο στις εμφράξεις σύνθετης ρητίνης. Διάφορες παράμετροι επηρεάζουν την αντοχή και τη σταθερότητα στο χρόνο του δεσμού της αδαμαντίνης/οδοντίνης με τους συγκολλητικούς παράγοντες. Κυρίως η απορρόφηση νερού υδρολύει το δεσμό, αν και υπάρχουν πολλοί επιπλέον μηχανισμοί, οι οποίοι δεν έχουν διευκρινιστεί πλήρως ακόμη. Στις παραμέτρους αυτές περιλαμβάνονται επίσης η ετερογένεια των οδοντικών ιστών και η σύνθεσή τους, τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας που καταλείπεται μετά την παρασκευή, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του συγκολλητικού παράγοντα και ο τρόπος αλληλεπίδρασης με τους οδοντικούς ιστούς. Επιπρόσθετα, πρέπει να λαμβάνονται υπ'όψιν χημικοί και μηχανικοί παράγοντες που σχετίζονται με το στοματικό περιβάλλον, όπως είναι οι μασητικές δυνάμεις, οι μεταβολές στη θερμοκρασία, στο pH, οι διατροφικές συνήθειες κ.α. (Van Meerbeek και συν. 2010).

2.1 Ταξινόμηση συγκολλητικών συστημάτων

Τα σύγχρονα συγκολλητικά συστήματα ταξινομούνται ανάλογα με τον τρόπο που «αλληλεπιδρούν» με τη ζώνη ξεσμάτων των οδοντικών ιστών και κυρίως της οδοντίνης. Η ζώνη ξεσμάτων σχηματίζεται από οργανικά και ανόργανα υπολείμματα, τα οποία παραμένουν στην επιφάνεια των οδοντικών ιστών μετά την παρασκευή τους. Η συγκολλητική αντοχή της ζώνης των ξεσμάτων με την υποκείμενη οδοντίνη είναι μικρή. Η ζώνη αυτή φράζει τα στόμια των οδοντινοσωληναρίων και μειώνει τη διαπερατότητα της οδοντίνης έως και 86%. Το πορώδες της επιτρέπει, ωστόσο, τη διάχυση του υγρού των οδοντινοσωληναρίων. Αποτελείται κυρίως από υδροξυαπατίτη και τροποποιημένο μετουσιωμένο κολλαγόνο, το οποίο είναι δυνατό να έχει ζελατινώδη σύσταση αποτέλεσμα της τριβής και της παραγωγής θερμότητας από τη διαδικασία της παρασκευής των οδοντικών ιστών (Pashley και συν. 1978, Bowen και συν. 1984, Ishioka και Caputo 1989, Eick και συν. 1991, Pashley 1992, Perdigao 2010).

Ανάλογα με τον τρόπο αλληλεπίδρασης με τη ζώνη ξεσμάτων της οδοντίνης προκύπτουν 2 «στρατηγικές» συγκόλλησης και 4 τύποι συγκολλητικών συστημάτων:

1. **Συγκολλητικά συστήματα ολικής αδροποίησης** (etch and rinse ή total etch adhesives).

Στα συστήματα ολικής αδροποίησης το στάδιο της αδροποίησης πραγματοποιείται ξεχωριστά, συνήθως με τη χρήση φωσφορικού οξέος 30-40% (Perdigao 2010). Η εφαρμογή του φωσφορικού οξέος οδηγεί στην απομάκρυνση της ζώνης ξεσμάτων από την αδαμαντίνη και την οδοντίνη. Επιπρόσθετα, όσον αφορά στην αδαμαντίνη οδηγεί στη διαλυτοποίηση των κρυστάλλων υδροξυαπατίτη κατά τον επιμήκη κρυσταλλογραφικό τους άξονα (Perdigao 2010, Van Meerbeek και συν. 2010), αφήνοντας λιγότερο επηρεασμένα τα όρια. Όσον αφορά στην οδοντίνη, η εφαρμογή του φωσφορικού οξέος οδηγεί στην απομεταλλικοποίησή της σε βάθος λίγων μμ και στην έκθεση του πλέγματος κολλαγόνου (Van Meerbeek και συν. 2010). Ακολουθούν οι διαδικασίες επιφανειακής ενεργοποίησης ή τροποποίησης και εφαρμογής της συγκολλητικής ρητίνης, αναλόγως του τύπου του σκευάσματος ως εξής:

α. **Συγκολλητικά συστήματα τριών σταδίων** (3-step etch & rinse adhesives)

Στα συγκολλητικά συστήματα ολικής αδροποίησης τριών σταδίων εφαρμόζεται ο αδροποιητικός παράγοντας και στη συνέχεια χωριστά ο τροποποιητικός παράγοντας και η συγκολλητική ρητίνη (Perdigao 2010, Van Meerbeek και συν. 2010). Τα συστήματα αυτά έχουν τεκμηριωθεί ως το 'gold-standard' των συγκολλητικών παραγόντων (Van Meerbeek και συν. 2010).

β. **Συγκολλητικά συστήματα δύο σταδίων** (2-step etch & rinse adhesives)

Στα συγκολλητικά συστήματα ολικής αδροποίησης δύο σταδίων εφαρμόζεται ο αδροποιητικός παράγοντας και στη συνέχεια ο τροποποιητικός παράγοντας και η συγκολλητική ρητίνη μαζί σε ένα φιαλίδιο (Perdigao 2010, Van Meerbeek και συν. 2010).

Και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, τα μονομερή διεισδύουν στους κεντρικά αφαλατωμένους κρυστάλλους υδροξυαπατίτη της αδαμαντίνης, δημιουργώντας ρητινώδεις προσεκβολές που μετά τον πολυμερισμό συμβάλλουν στη μικρομηχανική συγκράτηση αδαμαντίνης-σύνθετης ρητίνης, είτε διεισδύουν στην δομή του αφαλατωμένου κολλαγόνου της μεσοϊνικής οδοντίνης φράσσοντας ταυτόχρονα τα ανοικτά στόμια των οδοντινοσωληναρίων. Και στις δύο περιπτώσεις αναπτύσσονται υβριδικές ζώνες. Οι ζώνες αυτές όχι μόνο αποφράσσουν αποτελεσματικά και μακροπρόθεσμα τα όρια της αποκατάστασης, αλλά προστατεύουν τον πιο ευάλωτο δεσμό της οδοντίνης με τους

συγκολλητικούς παράγοντες από την αποδόμηση. Ωστόσο, η αδροποίηση της οδοντίνης αποτελεί μια επιθετική διαδικασία, καθώς διαλύει και απομακρύνει (μέσω της έκπλυσης) τη φυσική προστασία από το ενασβεστωμένο κολλαγόνο, παράγοντας ένα σύμπλεγμα ρητίνης-κολλαγόνου, το οποίο είναι ευάλωτο στη χημική αποδόμηση από το νερό ή την ενζυμική αποδόμηση (Buonocore 1955, Gwinnett και Matsui 1967, De Munck και συν. 2003, Van Meerbeek και συν. 2003, Van Meerbeek και συν. 2010). Τα συγκολλητικά συστήματα δύο σταδίων, συγκρινόμενα με τα συγκολλητικά συστήματα τριών σταδίων, οδηγούν στη δημιουργία υποδεέστερου δεσμού, λόγω της δυσκολίας πλήρους διείσδυσης στο αφαλατωμένο κολλαγόνο και της μερικής αφαίρεσης του υπολειπόμενου διαλύτη. Η παρουσία του διαλύτη στην υβριδική ζώνη την αποδυναμώνει και την κάνει πιο επιρρεπή στην υδrolυτική αποδόμηση (Peumans και συν. 2005).

2. **Αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί παράγοντες** (self-etch adhesives)

Σε αυτή την κατηγορία των υλικών δεν πραγματοποιείται ξεχωριστό στάδιο αδροποίησης. Οι συγκολλητικοί παράγοντες περιέχουν όξινα μονομερή, τα οποία δεν εκπλένονται με νερό, διατηρώντας με αυτό τον τρόπο τη ζώνη ξεσμάτων διαπερατή χωρίς να την αφαιρούν πλήρως (Perdigao 2010).

Η απομάκρυνση της ζώνης ξεσμάτων και των βυσμάτων που αποφράσσουν τα στόμια των οδοντινοσωληναρίων με όξινα διαλύματα οδηγεί σε αύξηση της ροής του υγρού των οδοντινοσωληναρίων στην εκτεθειμένη επιφάνεια της οδοντίνης. Αυτό το υγρό μπορεί να αλληλεπιδράσει με τη συγκόλληση, διότι οι υδρόφοβες ρητίνες δεν συγκολλούνται με υδρόφιλο υπόστρωμα ακόμη και εάν έχουν σχηματιστεί ρητινώδεις προσεκβολές μέσα στα οδοντινοσωληνάκια (Torney 1978, Bowen και συν. 1984, Perdigao 2010).

Ένας παράγοντας, ο οποίος μπορεί να αλληλεπιδράσει με την δυνατότητα απομεταλλικοποίησης των αυτοαδροποιητικών συγκολλητικών παραγόντων είναι ο τρόπος παρασκευής των οδοντικών ιστών. Η οδοντίνη που έχει παρασκευαστεί με διαμάντια έχει την τάση να καταλείπει πιο συμπαγή ζώνη ξεσμάτων από εκείνη που παρασκευάζεται με κοπτικά μέσα από καρβίδιο του πυριτίου. Η πυκνότητα της ζώνης των ξεσμάτων, επίσης, περισσότερο από το πάχος της, μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα συγκόλλησης των συγκολλητικών παραγόντων και ιδιαίτερα των αυτοαδροποιητικών. Ως προς το πάχος της ζώνης ξεσμάτων, κάποιες εργασίες αναφέρουν χαμηλή αντοχή δεσμού όταν αυτό είναι μεγάλο, ενώ άλλες δεν βρίσκουν διαφορά. Αυτό μπορεί εν μέρει να εξηγηθεί από διαφορές στην τραχύτητα, στο πάχος και στην πυκνότητα της ζώνης ξεσμάτων, οι οποίες εξαρτώνται

από τον τρόπο δημιουργίας της ζώνης ξεσμάτων (Tay και συν. 2000, Koibuchi και συν. 2001, Ogata και συν. 2001, Tani και Finger 2002, Oliveira και συν. 2003, Sattabanasuk και συν. 2007, Perdigao 2010).

Ο τρόπος εφαρμογής των ήπιων αυτοαδροποιητικών συγκολλητικών παραγόντων μπορεί επίσης να οδηγήσει σε διαφορές στο βαθμό διείσδυσής τους στη ζώνη ξεσμάτων. Με «παθητική» εφαρμογή, οι αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί παράγοντες διαχέονται σε ζώνες ξεσμάτων μεγάλου πάχους και σχηματίζουν λεπτή υβριδική ζώνη σε άθικτη οδοντίνη. Με «ενεργητική» εφαρμογή, οι ζώνες ξεσμάτων διαλύονται και σχηματίζεται παχύτερη υβριδική ζώνη με προτεταμένα ινίδια κολλαγόνου (Chan και συν. 2003, Perdigao 2010).

Αναλόγως του τρόπου εφαρμογής τους οι συγκολλητικοί παράγοντες αυτής της κατηγορίας ταξινομούνται ως εξής:

α. Αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί παράγοντες δύο σταδίων (2-step self-etch adhesives or etch & dry adhesives)

Στους αυτοαδροποιητικούς συγκολλητικούς παράγοντες δύο σταδίων, το στάδιο της ξεχωριστής εφαρμογής αδροποιητικού παράγοντα παραλείπεται και εφαρμόζεται ένας όξινος τροποποιητικός παράγοντας και στη συνέχεια η συγκολλητική ρητίνη (Perdigao 2010, Van Meerbeek και συν. 2010).

Η προσέγγιση της αυτοαδροποίησης με τη χρήση των αυτοαδροποιητικών συγκολλητικών παραγόντων δύο σταδίων, μπορεί, ανάλογα με το pH των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται, να ταξινομηθεί σε υψηλής (pH<1), μέτριας (pH≈1.5), χαμηλής (pH≈2) και ιδιαίτερα χαμηλής δραστηριότητας ως προς την ικανότητα αδροποίησης και απομεταλλικοποίησης (Van Meerbeek και συν. 2010).

Η αυτοαδροποίηση διαλύει μόνο τη ζώνη ξεσμάτων, αλλά δεν απομακρύνει τα διαλυμένα άλατα φωσφορικού ασβεστίου που δημιουργούνται, αφού δεν μεσολαβεί το στάδιο της έκπλυσης. Όσο πιο χαμηλό pH έχει το σκεύασμα, τόσο περισσότερο φωσφορικό ασβέστιο διαλύεται και εγκιβωτίζεται στην μεταβατική μεσοφασική ζώνη. Ωστόσο, αυτό το φωσφορικό ασβέστιο, το οποίο είναι διαλυτοποιημένο στη σύνθετη ρητίνη μέσα στο εκτεθειμένο κολλαγόνο είναι ευδιάλυτο και μπορεί να εξηγήσει τη χαμηλότερη απόδοση σε εργαστηριακό και κλινικό επίπεδο των αυτοαδροποιητικών συγκολλητικών παραγόντων σε σχέση με τα συγκολλητικά συστήματα ολικής αδροποίησης, ειδικά στην οδοντίνη. Στην αδαμαντίνη τα σκευάσματα αυτά συμπεριφέρονται γενικά καλύτερα από ό,τι στην οδοντίνη λόγω της πιο έντονης αδροποίησης. Όσο πιο χαμηλής δραστηριότητας είναι οι αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί

παράγοντες (pH≈2), τόσο πιο καλά λειτουργούν με τη ζώνη ξεσμάτων και δημιουργούν μια πολύ λεπτή υβριδική ζώνη με κρυστάλλους υδροξυαπατίτη προστατεύοντας τα ινίδια του κολλαγόνου (Van Meerbeek και συν. 2010).

Οι αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί παράγοντες δύο σταδίων περιλαμβάνουν την εφαρμογή χωριστά, μιας πιο υδρόφοβης συγκολλητικής ρητίνης, μετά την εφαρμογή του υδρόφιλου αυτοαδροποιητικού τροποποιητικού παράγοντα. Αυτό κάνει τη διεπιφάνεια πιο υδρόφοβη καθιστώντας με αυτό τον τρόπο το δεσμό πιο ανθεκτικό μακροπρόθεσμα (Van Meerbeek και συν. 2010).

β. Αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί παράγοντες ενός σταδίου ή «αυτοσυγκολλητικοί» παράγοντες (1-step self-etch adhesives or self-adhesives)

Στους αυτοαδροποιητικούς συγκολλητικούς παράγοντες ενός σταδίου, όλα τα συστατικά του συγκολλητικού συστήματος, δηλαδή, ο όξινος τροποποιητικός παράγοντας και η συγκολλητική ρητίνη, βρίσκονται σε ένα φιαλίδιο (Perdigao 2010, Van Meerbeek και συν. 2010).

Οι υαλοϊονομερείς κονίες και οι ρητινωδώς τροποποιημένες υαλοϊονομερείς κονίες είναι «αυτοσυγκολλητικές» μέσω της δημιουργίας μιας λεπτής υβριδικής ζώνης, η οποία συνδυάζεται με πρωτογενή ιοντική αλληλεπίδραση του πολυαλκενοϊκού (πολυακρυλικού) οξέος με το ασβέστιο στον υδροξυαπατίτη. Το πολυαλκενοϊκό οξύ περιέχει άφθονες λειτουργικές καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες συνδέονται με τον υδροξυαπατίτη ταυτόχρονα σε διαφορετικές και απομακρυσμένες περιοχές. Άλλα «αυτοσυγκολλητικά» υλικά είναι οι αποκαλούμενες «αυτοσυγκολλητικές» ρητινώδεις κονίες. Συχνά τους προσδίδεται λανθασμένα ο όρος «αυτοαδροποιητικές», ενώ αλληλεπιδρούν μόνο επιφανειακά με την οδοντίνη χωρίς σαφή σημάδια απομεταλλικοποίησης. Η ανάπτυξη των «αυτοσυγκολλητικών» ρητινωδών κονιών έχει δημιουργήσει την προσδοκία για βελτίωση των ιδιοτήτων των «αυτοσυγκολλητικών» συνθέτων ρητινών χαμηλού ιξώδους και μετρίου ιξώδους (Van Meerbeek και συν. 2010).

Οι αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί παράγοντες ενός σταδίου, οι οποίοι είναι πιο εύκολοι και γρήγοροι στη χρήση, μειονεκτούν σε κάποιο βαθμό ως προς την αντοχή του δεσμού. Αυτό έχει τεκμηριωθεί με εργαστηριακές μελέτες και αποδίδεται μεταξύ των άλλων στο χαμηλότερο βαθμό μετατροπής και, κατά συνέπεια, στις υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες των παραγόντων αυτών, το οποίο ενισχύεται από την απορρόφηση νερού από την οδοντίνη μέσω της ώσμωσης, από πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις όταν το διάλυμα του συγκολλητικού παράγοντα είναι χαμηλό σε περιεκτικότητα ή δεν περιέχει

καθόλου το μονομερές HEMA (μεθακρυλικό υδροξυαιθύλιο), από την αποκόλληση των ενισχυτικών ουσιών από τη συγκολλητική ρητίνη μέσω υδρόλυσης του συζευκτικού παράγοντα και από παρεμβολές λόγω της παρουσίας της ζώνης ξεσμάτων για τους ιδιαίτερα χαμηλής δραστηριότητας συγκολλητικούς παράγοντες (Van Meerbeek και συν. 2010). Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι σε οποιαδήποτε περίπτωση εφαρμογής αυτοαδροποιητικών ή αυτοσυγκολλητικών παραγόντων, το στάδιο της αδροποίησης δεν θα πρέπει να παραλείπεται αλλά να πραγματοποιείται κανονικά πριν την εφαρμογή των συγκολλητικών παραγόντων.

Όσον αφορά στην κλινική συμπεριφορά των συγκολλητικών συστημάτων, οι Peumans και συν. (2005) έκαναν μια συστηματική μελέτη, όπου ανασκόπησαν τα άρθρα ή περιλήψεις με κλινικές μελέτες (που είχαν ως βάση κάποια οδοντιατρική σχολή και που δημοσιεύθηκαν από το 1998 έως το 2004) της κλινικής συμπεριφοράς των συγκολλητικών παραγόντων. Βρήκαν ότι οι συγκολλητικοί παράγοντες τριών σταδίων και οι αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί παράγοντες δύο σταδίων παρουσίασαν καλύτερη κλινική συμπεριφορά σε σχέση με τους συγκολλητικούς παράγοντες ολικής αδροποίησης δύο σταδίων, ενώ οι αυτοαδροποιητικοί συγκολλητικοί παράγοντες ενός σταδίου παρουσίασαν ανεπαρκή κλινική συμπεριφορά.

2.2 Χημική σύνθεση συγκολλητικών παραγόντων

Οι συγκολλητικοί παράγοντες περιέχουν κυρίως ρητινώδη συστατικά, όπως είναι το μεθακρυλικό οξύ (MA), το μεθακρυλικό μεθύλιο (MMA), το HEMA (μεθακρυλικό υδροξυαιθύλιο), 4-MET, 4-AETA, 10-MDP, MAC-10, φαινυλικά-φωσφορικά παράγωγα, δι-φωσφορικό HEMA, φωσφορικό HEMA, δι-μεθακρυλικά παράγωγα και ακρυλαμίδια (Van Landuyt και συν. 2007).

Επίσης, περιέχουν σύστημα ενεργοποίησης του πολυμερισμού, το οποίο μπορεί να είναι φωτο-ενεργοποιούμενο ή χημικά ενεργοποιούμενο (Cook και Standish 1983, Yoshida και Greener 1994, Kalliyana και Yamuna 1998, Van Landuyt και συν. 2007), αναστολέα του πολυμερισμού, διαλύτες, όπως νερό, αιθανόλη ή ακετόνη και ενισχυτικές ουσίες (Maciel και συν. 1996, Van Merrbeek και συν. 1998, Van Landuyt και συν. 2007). Οι ενισχυτικές ουσίες είναι συνήθως διοξείδιο του πυριτίου ή πυριτικές ύαλοι, οι οποίες περιέχουν βάριο ή στρόντιο, με σκοπό να προσδίδουν ακτινοσκιερότητα στους συγκολλητικούς παράγοντες. Ωστόσο, οι περισσότεροι συγκολλητικοί παράγοντες που περιέχουν ενισχυτικές ουσίες, περιέχουν κυρίως καθαρό διοξείδιο του πυριτίου -κυρίως για ρύθμιση του ιξώδους- και επομένως, δεν είναι ακτινοσκιεροί. Επίσης, κάποιοι

συγκολλητικοί παράγοντες μπορεί να μην περιέχουν ενισχυτικές ουσίες, στο βαθμό που αυτό δεν επηρεάζει κλινικά την ακτινοσκιερότητά τους (Van Landuyt και συν. 2007).

Κάποιοι συγκολλητικοί παράγοντες περιέχουν και ειδικά συστατικά, όπως είναι η γλουταραλδεΐδη. Η γλουταραλδεΐδη χρησιμοποιείται με σκοπό τη μείωση της μετεμφρακτικής ευαισθησίας και τη σταθεροποίηση των ινών κολλαγόνου στη ζώνη ξεσμάτων για την αύξηση της διάρκειας του δεσμού (Felton και συν. 1991). Επίσης, χρησιμοποιούνται αντιβακτηριακοί παράγοντες, όπως είναι το μονομερές MDPB, ενισχυτικές ουσίες υάλου, οι οποίες απελευθερώνουν φθόριο, απλές φθοριούχες ενώσεις και η υδροφθορική κετυλαμίνη (Van Landuyt και συν. 2007). Επίσης, σε ορισμένους αυτοαδροποιητικούς συγκολλητικούς παράγοντες προστίθενται χρωστικές, όπως είναι το μπλε της θυμόλης, οι οποίες διευκολύνουν τον έλεγχο της σωστής ανάμιξης των συστατικών του συγκολλητικού παράγοντα και της ομοιόμορφης εφαρμογής του σε όλα τα τοιχώματα της κοιλότητας (Moszner και συν. 2005, Van Landuyt και συν. 2007).

Τέλος, κάποιοι συγκολλητικοί παράγοντες περιέχουν οξέα, τα οποία δεν είναι μονομερή, όπως είναι το μαλεϊκό και το πυριτικό οξύ, τα οποία προστίθενται για τη ρύθμιση της οξύτητας του συγκολλητικού παράγοντα (Van Landuyt και συν. 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΓΡΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΛΥΨΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΜΕ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ (CSS)

3.1 Εισαγωγή-ταξινόμηση των υγρών ρητινών για την κάλυψη των επιφανειών αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη

Από τα πρώτα στάδια της εξέλιξης των συνθέτων ρητινών, αναγνωρίστηκε ότι κατά την έκθεσή τους στο στοματικό περιβάλλον οι αποκαταστάσεις από σύνθετη ρητίνη υφίστανται μηχανική αποτριβή αλλά και χημική αποδόμηση λόγω υδρόλυσης με αποτέλεσμα προβλήματα, όπως η οριακή προσαρμογή στους οδοντικούς ιστούς, όπου κλινικά είναι δυνατό να παρατηρηθούν κενά ή μικρορωγμές, η αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας και του πορώδους, η χρωματική αστάθεια και η απώλεια της στιλπνότητας (Smales και Gerke 1992, Lee και συν. 2005, Macedo και συν. 2006, Sarrett 2007, Goldstein 2010, Palaniappan 2010). Επιπλέον, ο ταχύτατος πολυμερισμός των εμφρακτικών υλικών σε συνδυασμό με τη συστολή πολυμερισμού τους, μπορεί να οδηγήσει σε κενά στα όρια των αποκαταστάσεων.

Καταβλήθηκε ιδιαίτερη προσπάθεια ώστε αυτά τα προβλήματα να αντιμετωπισθούν είτε με τροποποίηση της σύνθεσης των ίδιων των υλικών, είτε με τη χρήση επιφανειακών επικαλύψεων με ρητινώδη υλικά χαμηλού ιξώδους. Η εισαγωγή των ρητινωδών υλικών επικάλυψης των αποκαταστάσεων με σύνθετες ρητίνες (Composite Surface Sealers ή CSS) ανάγεται στα μέσα της δεκαετίας του '70, όταν πρωτοχρησιμοποιήθηκαν για τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων των παραδοσιακών συνθέτων ρητινών, που περιείχαν μεγάλου μεγέθους ενισχυτικούς κόκκους από χαλαζία. Οι παραδοσιακές σύνθετες ρητίνες μετά τη λείανση και στίλβωσή τους παρουσίαζαν εξαιρετικά αδρή επιφάνεια με συνέπεια αυξημένη αποτριβή, κατακράτηση οδοντικής μικροβιακής πλάκας, αυξημένη τάση προσρόφησης εξωτερικών χρωστικών, χρωματική μεταβολή προς πιο σκούρες αποχρώσεις και έλλειψη στιλπνότητας.

Τα CSS της πρώτης γενιάς ήταν κατά κύριο λόγο διαφανή ρητινώδη σκευάσματα με τα ίδια μονομερή, όπως οι σύνθετες ρητίνες, αλλά χωρίς ενισχυτικές ουσίες και μηχανισμό ενεργοποίησης πολυμερισμού με βάση το σύστημα υπεροξειδίου του βενζολίου-αμίνης, κυρίως φωτοπολυμεριζόμενες. Η χρήση των CSS βελτίωσε την επιφανειακή στιλπνότητα, τη χρωματική σταθερότητα και την αντοχή στην αποτριβή των

παραδοσιακών συνθέτων ρητινών, ενώ παράλληλα περιορίσε το πρόβλημα της οριακής μικροδιείσδυσης (Garman και συν. 1977, Williams και συν. 1978, Itoh και συν. 1981).

Η κύρια εφαρμογή τους ήταν η κάλυψη επιφανειών αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη ή υαλοϊνομερή κονία. Η εφαρμογή των CSS γινόταν είτε αμέσως μετά την διαδικασία της έμφραξης, είτε σε παλαιές εμφράξεις για τη βελτίωσή τους, σε συνδυασμό με την τεχνική της αδροποίησης με φωσφορικό οξύ της επιφάνειας της έμφραξης και της περιφερικής αδαμαντίνης.

Η αποτελεσματικότητα, όμως, των υλικών αυτής της γενιάς ήταν περιορισμένη. Τα υλικά αυτά λόγω του ιξώδους και των ρεολογικών χαρακτηριστικών τους, δεν ήταν δυνατό να τοποθετηθούν σε ομοιόμορφο πάχος στην επιφάνεια των αποκαταστάσεων. Μετά από διάστημα περίπου ενός έτους τα υλικά παρουσίαζαν εμφανή προβλήματα, όπως οριακές ρωγμές, ανάπτυξη οριακής μικροδιείσδυσης, σταδιακή αποκόλληση από την υποκείμενη σύνθετη ρητίνη, θραύση και παραμονή νησιδίων στην επιφάνεια της έμφραξης με αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακών ανωμαλιών, εκλέπτυνση και γενικευμένη απώλεια του επιστρώματος του CSS, έντονες επιφανειακές χρώσεις και αποχρωματισμό (Itoh και συν. 1981, Lambrechts και Vanherle 1982). Η αυξημένη τραχύτητα που προέκυπτε από τη μερική απώλεια του CSS είχε ως συνέπεια την εντονότερη και ανομοιογενή μεταβολή του χρώματος της αποκατάστασης λόγω της επιλεκτικής κατακράτησης υπολειμμάτων από το στοματικό περιβάλλον στα όρια των νησιδίων των επικαλύψεων (Lambrechts και Vanherle 1982). Αυτά τα πενιχρά αποτελέσματα, σε συνδυασμό με τις βελτιώσεις στην επιφανειακή μορφολογία των μεταγενέστερων εμφρακτικών υλικών, οδήγησαν στην κατάργηση της χρήσης των CSS στην κλινική πράξη.

Οι απαιτήσεις, επομένως, από τις υγρές ρητίνες για την κάλυψη επιφανειών αποκαταστάσεων συνθέτων ρητινών αφορούν στην ικανοποιητική διαβροχή του υποστρώματος, στην επαρκή συγκόλληση με το υπόστρωμα του πολυμερισμένου υλικού, είτε αυτό είναι νέο είτε έχει παλαιωθεί στο στοματικό περιβάλλον, στην ύπαρξη παρόμοιου πάχους σε όλη την έκταση της αποκατάστασης, στο να μην καταλείπουν επιφανειακές ατέλειες, όπως φυσαλίδες και να πολυμερίζονται ταχέως και επαρκώς παρουσία του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Επιπλέον, πρέπει να έχουν επαρκή μηχανική αντοχή και αντοχή στην κόπωση σε μικρό πάχος, ικανοποιητική αντίσταση στη χημική αποδόμηση, να έχουν ουδέτερο χρώμα και χρωματική σταθερότητα, να αποδίδουν υψηλή στιλπνότητα, την οποία να διατηρούν μακροπρόθεσμα και τέλος, να είναι βιοσυμβατά.

Τα υλικά αυτά επανήλθαν δειλά στο προσκήνιο με την εμφάνιση των υαλοϊονομερών κονιών, ως προστατευτικά επικαλύμματα, για την αποφυγή απορρόφησης νερού από το στοματικό περιβάλλον, μέχρι την ολοκλήρωση της αργής αντίδρασης της πήξης τους. Μάλιστα διαπιστώθηκε ότι η συμβολή των CSS ήταν σημαντική στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των κλασσικών σκευασμάτων υαλοϊονομερών (Hotta και Hirukawa 1994, Serra και συν. 1994). Λόγω της απουσίας πτητικών πολωτικών διαλυτών από τη μάζα τους, τα CSS της πρώτης γενιάς, με σύνθεση παρόμοια με των κοινών υγρών ρητινών, ήταν περισσότερο συμβατά από προστατευτικά βερνίκια με διαλύτες. Τα τελευταία λόγω της αφυδατωτικής τους δράσης επηρέαζαν τα επιφανειακά στρώματα των υαλοϊονομερών κονιών (Serra και συν. 1994). Την ίδια αποτελεσματικότητα, αλλά με ακόμη μεγαλύτερη εξειδίκευση είχαν τα CSS για την προστασία των σκευασμάτων των ρητινωδών τροποποιημένων υαλοϊονομερών κονιών, λόγω της ικανότητας συμπολυμερισμού τους με τη ρητινώδη φάση (Miyasaki και συν. 1996, Ribeiro και συν. 1999).

Από τις αρχές της δεκαετίας του 2000, με την εισαγωγή στην οδοντιατρική των λυχνιών φωτοπολυμερισμού με μεγάλη ένταση εκπομπής και των υλικών με αυξημένη απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού, άρχισαν να γίνονται αντιληπτά τα προβλήματα οριακής προσαρμογής, ως συνέπεια της συστολής πολυμερισμού, ακόμη και στα όρια της αδαμαντίνης. Επιπλέον, πολλές φορές λόγω του ταχύτατου φωτοπολυμερισμού άρχισαν να παρατηρούνται επιφανειακές ρωγμές ακόμη και στη μάζα του υλικού.

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα, κυκλοφόρησε στο εμπόριο η νέα γενιά των υγρών ρητινών κάλυψης των αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη (Doray και συν. 2003, D'Alpino και συν. 2006). Πρόκειται συνήθως για σύνθετες ρητίνες, οι οποίες παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα σκευάσματα της πρώτης γενιάς. Σύμφωνα με τα στοιχεία των κατασκευαστών, τα σύγχρονα σκευάσματα CSS είναι ως επί το πλείστον φωτοπολυμεριζόμενες σύνθετες ρητίνες με νανόκοκκες ενισχυτικές ουσίες, με μονομερή κατάλληλα επιλεγμένα, ώστε να επιτυγχάνεται ισχυρό πολυμερές πλέγμα με τον ελάχιστο δυνατό βαθμό αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (Barghi και Alexander 2003, Suh 2003). Παράλληλα, με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών και φωτοενεργοποιητών έχει βελτιωθεί η χρωματική τους σταθερότητα, η απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού και η αντοχή τους στην αποτριβή. Τέλος, έχει ληφθεί ιδιαίτερη μέριμνα για την ικανοποιητική συγκόλλησή τους με το υπόστρωμα της σύνθετης ρητίνης. Ήδη διατίθεται στο εμπόριο ένας μεγάλος αριθμός προϊόντων αυτής της κατηγορίας για χρήση σε εμφράξεις συνθέτων ρητινών πρωτίστως, αλλά και υαλοϊονομερών κονιών κατά

δεύτερο λόγο. Συστήνονται για την κάλυψη των επιφανειών άμεσων αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη ή υαλοϊονομερή κονία, αλλά και έμμεσων αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη, π.χ. επενθέτων ή μεταβατικών αποκαταστάσεων από πολυμερή υλικά (ακρυλική ή σύνθετη ρητίνη) (Bertrand και συν. 2000, Ferrari και Garcia-Godoy 2002, Hilton 2002, Ramos και συν. 2002, Doray και συν. 2003, D'Alpino και συν. 2006, Owens και Johnson 2006, Delfino και Duarte 2007).

Τα προϊόντα αυτά αναλόγως με τη σύνθεσή τους μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

-Ως προς την παρουσία ενισχυτικών ουσιών: α) με ενισχυτικές ουσίες (κυρίως με νανόκοκκο SiO₂), β) χωρίς ενισχυτικές ουσίες

-Ως προς τον τύπο των μονομερών που περιέχουν διακρίνονται σε α) Κλασικά διμεθακρυλικά, β) Μονομεθακρυλικά και μίγματα μονομεθακρυλικών και διμεθακρυλικών μονομερών, γ) Ακρυλικά μονομερή και δ) Συγκολλητικά μονομερή (μονομερή παράγωγα πενταερυθριτόλης).

Όμως, παρ'όλη την εξάπλωση των νέων υλικών, υπάρχουν ελάχιστα στοιχεία για τις μηχανικές, χημικές, οπτικές και βιολογικές ιδιότητές τους καθώς και παντελής έλλειψη κλινικών μελετών.

3.2 Βελτιώσεις και περιορισμοί των σύγχρονων σκευασμάτων CSS

Η νέα γενιά των υγρών ρητινών κάλυψης των αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη παρουσιάζει γενικά βελτιωμένες πλέον ιδιότητες. Ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση, παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και περιορισμούς, τα οποία περιγράφονται ακολούθως.

Τα CSS που περιέχουν μονομεθακρυλικά, παρουσιάζουν μειωμένο εύρος ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο και μειωμένο ποσοστό υπολειπόμενων διπλών δεσμών άνθρακα. Μειονεκτούν, ωστόσο, ως προς τη μηχανική αντοχή, διότι το πολυμερές πλέγμα που προκύπτει δεν είναι διασταυρούμενο. Επίσης, παρουσιάζουν υψηλή απορρόφηση νερού και κατά συνέπεια, πλαστικοποιούνται εύκολα. Τέλος, μειονεκτούν ως προς τη βιοσυμβατότητα, διότι τα υπολειπόμενα μονομερή αυτού του τύπου είναι συγκριτικά με άλλα μονομερή περισσότερο τοξικά.

Τα διμεθακρυλικά μονομερή, εμφανίζουν μεγαλύτερο πάχος ζώνης αναστολής από το οξυγόνο, μικρότερη απορρόφηση νερού, μεγαλύτερο πάχος στρώματος και αυξημένες μηχανικές ιδιότητες, λόγω της ανάπτυξης διασταυρωμένου πλέγματος. Τα μίγματα μόνο-

και διμεθακρυλικών μονομερών, σκοπεύουν στο συγκερασμό των ιδιοτήτων των δύο παραπάνω κατηγοριών.

Ιδιαίτερη υποκατηγορία απαρτίζουν τα σκευάσματα με πολυδύναμα μεθακρυλικά ή ακρυλικά μονομερή μικρού μοριακού βάρους που πολυμερίζονται ταχύτατα και παρουσιάζουν υψηλή πυκνότητα δικτύου. Πολλά όμως από αυτά εμφανίζουν ψαθυρή συμπεριφορά με επακόλουθα προβλήματα.

Τα σκευάσματα που περιέχουν συγκολλητικά μονομερή, παρουσιάζουν ικανοποιητική διαβροχή και συγκόλληση με τους εκτεθειμένους ενισχυτικούς κόκκους και κατά συνέπεια με αποκαταστάσεις συνθέτων ρητινών που έχουν υποστεί ενδοστοματική παλαίωση. Ωστόσο, και αυτά παρουσιάζουν υψηλή απορρόφηση νερού και πλαστικοποιούνται εύκολα. Τέλος, είναι τοξικά, αφού πολλές ομάδες διπλών δεσμών άνθρακα που έχουν καθηλωθεί στο δίκτυο ως υπολειπόμενοι δεσμοί ή συγκολλητικές ομάδες (καρβοξυλομάδες, φωσφορικές, θεικές ομάδες, αμινομάδες) χωρίς να έχουν ιονιστεί, καθώς και το υπολειπόμενο μονομερές, αποτελούν πηγές για απελευθέρωση ουσιών με τοξική δράση.

Συμπερασματικά, τα σκευάσματα CSS εισήχθησαν στην οδοντιατρική με κύριο σκοπό την αύξηση της στιλπνότητας και την έμφραξη των μικρών κενών στα όρια των αποκαταστάσεων. Υπάρχουν, ωστόσο, σημαντικές διακυμάνσεις στις χημικές, μηχανικές και βιολογικές ιδιότητες αυτών των υλικών, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την κλινική τους συμπεριφορά.

3.3 Κλινική διαδικασία εφαρμογής των CSS

Η κλινική διαδικασία εφαρμογής των CSS έπεται της τοποθέτησης, του φωτοπολυμερισμού και της τελικής διαμόρφωσης της σύνθετης ρητίνης. Ακολουθεί αδροποίηση στην επιφάνεια και τα όρια της αποκατάστασης και έκπλυση του αδροποιητικού παράγοντα, η τοποθέτηση της υγρής ρητίνης με πινέλο ή εντριπτήρα σε όλη την επιφάνεια και τα όρια της αποκατάστασης και ο φωτοπολυμερισμός της για το χρονικό διάστημα που προτείνει η κατασκευάστρια εταιρεία, συνήθως 10-20 s, αλλά πάντα με μεγάλη ένταση εκπομπής της συσκευής φωτοπολυμερισμού ($>1000 \text{ mW/cm}^2$).

Προσοχή απαιτείται κατά το φωτοπολυμερισμό, διότι στην προσπάθεια να αποδίδουν καλύτερα αισθητικά αποτελέσματα και να μην έχουν έντονα κίτρινο χρώμα, αρκετά σκευάσματα περιέχουν ως φωτοκαταλύτη προπανοδιόλη (PPD, μέγιστο

απορρόφησης 390 nm) αντί της συμβατικής καμφοροκινόνης (CQ, μέγιστο απορρόφησης 468 nm). Σε αυτή την περίπτωση δεν πρέπει ο φωτοπολυμερισμός να πραγματοποιηθεί με συσκευή τύπου LED, δεδομένου ότι η εκπομπή τους είναι μονοχρωματική, εκτός αν χρησιμοποιηθεί συσκευή τύπου LED που φέρει δύο διόδους με κάθε μία να αντιστοιχεί στην κορυφή απορρόφησης του κάθε φωτοκαταλύτη. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι συσκευές αλογόνου προσφέρουν συγκριτικά πλεονεκτήματα, λόγω της εκπομπής συνεχούς φάσματος, ιδίως όταν είναι άγνωστοι οι τύποι των φωτοκαταλυτών.

Μετά το φωτοπολυμερισμό δεν ακολουθεί λείανση ή στίλβωση της αποκατάστασης, διότι η μηχανική καταπόνηση των υλικών αυτών μπορεί να οδηγήσει σε αποφλοίωσή τους και σε αλλοίωση των επιφανειακών χαρακτηριστικών τους. Ωστόσο, απαιτείται προσοχή κατά την τοποθέτηση των υλικών, διότι λόγω της υψηλής επιφανειακής τάσης που παρουσιάζουν όταν τοποθετούνται στην επιφάνεια της αποκατάστασης, υπάρχει ο κίνδυνος, ιδιαίτερα σε οπίσθια δόντια, να εγκλωβισθεί μεγάλο πάχος του υλικού στα βοθρία ή τις αύλακες της μασητικής επιφάνειας και να παρατηρηθούν πρόωρες επαφές. Στην περίπτωση αυτή, απαιτείται ρύθμιση της σύγκλεισης.

Στην περίπτωση που οι ρητίνες αυτού του τύπου χρησιμοποιηθούν για την κάλυψη έμμεσων αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη, π.χ. επενθέτων ή μεταβατικών αποκαταστάσεων από πολυμερή υλικά (ακρυλική ή σύνθετη ρητίνη), η κλινική διαδικασία είναι όμοια με αυτήν που περιγράφηκε προηγούμενα και έπεται της τελικής διαμόρφωσης της σύνθετης ή της ακρυλικής ρητίνης, με τη διαφορά ότι δεν απαιτείται αδροποίηση πριν την τοποθέτηση της υγρής ρητίνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

Ως βιοϋλικό ορίζεται οποιοδήποτε συνθετικό, φυσικό ή τροποποιημένο φυσικό υλικό, το οποίο πρόκειται να έρθει σε επαφή και να αλληλεπιδράσει με το βιολογικό σύστημα (ISO 1994). Με τον όρο βιοσυμβατότητα εννοούμε την ικανότητα ενός υλικού να προκαλεί κατάλληλη βιολογική απάντηση σε δεδομένη εφαρμογή του. Στην πραγματικότητα κανένα βιοϋλικό δε θα πρέπει να θεωρείται ανενεργό κατά την επαφή του με τους βιολογικούς ιστούς. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ υλικού και βιολογικών ιστών εξαρτώνται από το υλικό, τον οργανισμό και από τις συνθήκες εφαρμογής του υλικού. Η βιοσυμβατότητα πρέπει να αξιολογείται ως μια δυναμική διαδικασία, καθώς οι βιολογικοί ιστοί μεταβάλλονται λόγω γήρανσης ή νοσηρών καταστάσεων αλλά και το υλικό λόγω διάβρωσης ή κόπωσης. Επίσης, οι συνθήκες εφαρμογής του υλικού μπορεί να μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου (Wataha 2001). Με τον όρο βιοσυμβατό βιοϋλικό ορίζεται το υλικό, το οποίο εναρμονίζεται με τη ζωή και δεν έχει τοξικές ή τραυματικές επιδράσεις στη βιολογική λειτουργία (Anusavice 1996). Η βιοσυμβατότητα ενός υλικού αξιολογείται ως προς την τοπική κυτταροτοξικότητα, όπως είναι η αντίδραση του πολφού και των μαλακών ιστών, τις συστηματικές αντιδράσεις, την αλλεργιογόνο και καρκινογόνο δράση. Αυτό σημαίνει ότι για να χαρακτηριστεί ένα οδοντιατρικό υλικό ως βιοσυμβατό θα πρέπει να μην προκαλεί τοξικές/βλαπτικές επιδράσεις στον πολφό και τους μαλακούς ιστούς της στοματικής κοιλότητας, να μην περιέχει τοξικά συστατικά, τα οποία μπορούν δυνητικά να απελευθερωθούν και να απορροφηθούν στο κυκλοφορικό σύστημα και να προκαλέσουν συστηματικές αντιδράσεις, να είναι ελεύθερο από δυνητικά ευαισθητοποιούντες παράγοντες, οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις και να μην έχει καρκινογόνο δράση (Mjör 1992, Anusavice 1996).

4.1 Απελευθέρωση συστατικών από τις σύνθετες ρητίνες

Απελευθέρωση υπολειπόμενων μονομερών

Η απελευθέρωση συστατικών από τις σύνθετες ρητίνες μπορεί να παρατηρηθεί βραχυπρόθεσμα και να αφορά υπολειπόμενα μονομερή ή μακροπρόθεσμα, οπότε αφορά προϊόντα αποδόμησης (Ferracane 2006). Από τις σύνθετες ρητίνες μπορούν να απελευθερωθούν ανόργανα και οργανικά συστατικά, όπως μονομερή, στοιχεία από τις

ενισχυτικές ουσίες και από τα συστήματα ενεργοποίησης, με το μεγαλύτερο ποσοστό των συστατικών να είναι μονομερή, τα οποία απελευθερώνονται μέσα σε λίγες ημέρες από την έκθεσή τους στο στοματικό περιβάλλον (Ferracane και Condon 1990, Ferracane 1994). Πιο συγκεκριμένα, μπορούν να απελευθερωθούν μόρια, όπως τα Bis-GMA, TEGDMA, HEMA, BPA (διφαινόλη-A), διάφορα άλλα μεθακρυλικά παράγωγα, παράγοντες έναρξης του φωτοπολυμερισμού κ.λ.π. (Eliades και συν. 1995, Lygre και συν. 1999, Michelsen και συν. 2003, Michelsen και συν. 2008). Οποιοδήποτε συστατικό της ρητίνης μπορεί δυνητικά να απελευθερωθεί (Guertsen και συν. 1999, Lygre και συν. 1999). Έτσι, εκτός από τις ενώσεις που προαναφέρθηκαν, έχουν ανιχνευθεί υδροκινόνη, σιλανιούχες ενώσεις, αναστολείς πολυμερισμού, όπως είναι το βουτυλιωμένο υδροξυτολουένιο (BHT) κ.α. (Okamoto και συν. 1986, Lee και συν. 1998, Wada και συν. 2004). Παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την απελευθέρωση συστατικών από τις σύνθετες ρητίνες, είναι το ποσοστό του υπολειπόμενου μονομερούς και το ποσοστό των υπολειπόμενων δεσμών C=C, τα οποία σχετίζονται άμεσα με την απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού, καθώς και η χημική σταθερότητα του πλέγματος (Ferracane 1994).

Αποδόμηση συνθέτων ρητινών

Τα υλικά, τα οποία εκτίθενται στο περιβάλλον του σώματος, υφίστανται αλλαγές ως αποτέλεσμα των χημικών, φυσικών και μηχανικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ υλικού και οργανισμού. Το περιβάλλον του σώματος είναι κατά κάποιο τρόπο «επιθετικό» για αρκετά είδη υλικών, τα οποία υφίστανται αποδόμηση. Τα επανορθωτικά υλικά, πιο συγκεκριμένα, εκτίθενται στο στοματικό περιβάλλον στο σάλιο, το οποίο περιέχει μια σειρά δραστικών ενώσεων όπως νερό, ιστατίνες, σταθερίνες, λυσοζύμη, πρωτεΐνες πλούσιες σε προλίνη, καρβονικές ανυδράσεις, αμυλάσες, υπεροξειδάσες, λακτοφερρίνη και σε εξωγενείς ενώσεις, όπως είναι διάφορα οξέα, βάσεις, άλατα, αλκοόλες, οξυγόνο κ.α. (Levin 1993). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση πολύπλοκων αντιδράσεων αποδόμησης των υλικών και σχηματισμό προϊόντων αποδόμησης ή παραπροϊόντων (Söderholm και συν. 1984, Ferracane και Condon 1990, Ferracane 1994). Η αποδόμηση του πολυμερούς δικτύου οδηγεί σε μικρότερα μόρια μέσω οξείδωσης, προσβολή ενεργών χημικών ομάδων και απόσχιση των πολυμερών αλύσεων. Τα παραπροϊόντα, τα οποία μπορούν να προκύψουν από την αποδόμηση των συνθέτων ρητινών είναι η φορμαλδεΰδη, η οποία αποτελεί προϊόν οξείδωσης του μεθακρυλικού μεθυλίου και το μεθακρυλικό οξύ (Ferracane 2006).

Οι σύνθετες ρητίνες υφίστανται υδρόλυση υπό την επίδραση του στοματικού περιβάλλοντος. Το φαινόμενο της απορρόφησης νερού και της απελευθέρωσης συστατικών από τις σύνθετες ρητίνες οδηγεί σε ογκομετρικές αλλαγές, οι οποίες οφείλονται στο διαχωρισμό των αλυσίδων του πολυμερούς και οδηγούν στη διαστολή του υλικού. Η πλαστικοποίηση της οργανικής μήτρας συνεπάγεται τη μείωση της αντοχής του υλικού (Carfagna και συν. 1983, Asaoka και Hirano 2003, Ferracane 2006).

Σε αρκετές περιπτώσεις οι ακριβείς μηχανισμοί αποδόμησης των υλικών δεν είναι γνωστοί, αλλά σε άλλες περιπτώσεις είναι γνωστό ότι η αποδόμηση προκαλείται από χημική υδρόλυση ή οξειδωση πιθανά υποβοηθούμενη από ένζυμα και άλλους βιολογικούς παράγοντες. Τα προϊόντα της αποδόμησης και/ή τα απελευθερούμενα συστατικά μπορούν να αποβληθούν από τον οργανισμό ή να κατακρατηθούν, πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε τοπικές ή συστηματικές αντιδράσεις. Σε προχωρημένα στάδια αποδόμησης οι αλλαγές αυτές μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες των υλικών και κατ' επέκταση τη λειτουργικότητά τους και τις βιολογικές αντιδράσεις σε αυτά (ISO 1994).

Η διαδικασία, η οποία αφορά στον εσωτερικό όγκο του πολυμερούς υλικού, προκαλείται από την αρχική προσρόφηση των υγρών στην επιφάνεια του πολυμερούς και τη διάχυση των υγρών μέσα στη μάζα του υλικού, το οποίο συνοδεύεται από την καταστροφή των δεσμών Van der Waals και συχνά και των δεσμών-H. Ακολουθεί χημική αντίδραση μεταξύ των υγρών και των μη σταθερών ομοιοπολικών δεσμών του πολυμερούς, το οποίο οδηγεί σε απόσχιση της αλύσου και κατ' επέκταση σε κατακερματισμό του υλικού και μείωση της αντοχής του. Τα προϊόντα της αποδόμησης κατευθύνονται προς την εξωτερική επιφάνεια του υλικού, όπου υφίστανται, όπως περιγράφηκε και προηγουμένως, απομάκρυνση, διαλυτοποίηση και φαγοκύττωση των μικρότερων συστατικών (ISO 1994). Στις σύνθετες ρητίνες, ωστόσο, οι οποίες είναι σταθερά μόρια, οι διαδικασίες οι οποίες περιγράφηκαν, δεν επεκτείνονται σε βάθος σε σχέση με την επιφάνεια του υλικού (Ferracane 2006).

Ο βαθμός απορρόφησης υγρών του σώματος από το πολυμερές υλικό σχετίζεται άμεσα με την σταθερότητα του μορίου του, δηλαδή με τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του. Πιο συγκεκριμένα, η χημική δομή του μορίου, το μοριακό βάρος, η πόλωση, η κρυσταλλικότητα, η πολυδιασπορά, η κανονικότητα της αλύσου, η μοριακή μορφολογία, ο μοριακός προσανατολισμός αλλά και παράγοντες, όπως είναι η παρουσία κενών ή προσμίξεων, μπορούν να επηρεάσουν το βαθμό αποδόμησης του υλικού. Συνήθως τα συμπολυμερή αποδομούνται πιο εύκολα από τα ομοπολυμερή (ISO 1994). Επίσης, τα

γραμμικά πολυμερή αποδομούνται πιο εύκολα σε σχέση με τα διασταυρούμενα πολυμερή, καθώς σε αυτά είναι πιο περιορισμένος ο διαθέσιμος χώρος για τη διάχυση των διαλυτών μορίων στη μάζα του υλικού (Arima και συν. 1996).

Η υδροφιλικότητα είναι επίσης ένας παράγοντας που καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τη χημική αποδόμηση του υλικού. Στα μονομερή των συνθέτων ρητινών υπάρχουν ομάδες επιρρεπείς στην υδρόλυση, όπως είναι οι εστέρες, οι ουρεθάνες, οι αιθερικοί δεσμοί και οι υδροξυλομάδες. Η απορρόφηση νερού είναι της τάξης του 1.0-1.6% του συνολικού βάρους του μονομερούς, με το οποίο συμμετέχει στο σχηματισμό του πολυμερούς (Ferracane 1997). Επιπλέον, η απορρόφηση νερού συνοδεύεται από απώλεια μη πολυμερισμένων συστατικών. Επομένως, οι μεταβολές των διαστάσεων του πολυμερούς είναι δύσκολο να υπολογιστούν με ακρίβεια και εξαρτώνται σε κάθε περίπτωση από το υλικό (Hermesch και συν. 2003). Τελικά φαίνεται όμως να παρατηρείται ογκομετρική διαστολή της τάξης του 0.5-1.0%, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη τάσεων στο δεσμό με τους οδοντικούς ιστούς (Chutinan και συν. 2004).

Επιπρόσθετα, στις σύνθετες ρητίνες, οι οποίες αποτελούνται από την οργανική πολυμερή μήτρα και τους ενισχυτικούς παράγοντες, οι οποίοι είναι κατά βάση ανόργανες ενώσεις, ο μηχανισμός της αποδόμησης μπορεί να πραγματοποιηθεί και στη μεσόφαση οργανικής μήτρας/ενισχυτικών παραγόντων. Πιο συγκεκριμένα, η απορρόφηση των υγρών μπορεί να αφορά στην πολυμερή μήτρα ή τη μεσόφαση πολυμερούς μήτρας/ενισχυτικών παραγόντων. Ακολουθεί η διόγκωση της μήτρας και/ή των ενισχυτικών παραγόντων (ιδίως όταν πρόκειται για προπολυμερισμένα συμπλέγματα), η διάχυση κατά μήκος της μεσόφασης, η χημική αντίδραση μεταξύ των υγρών και ενός τουλάχιστον εκ των συστατικών της σύνθετης ρητίνης, η εκ νέου αντίδραση της επιφάνειας της ρητίνης με το βιολογικό περιβάλλον και η δευτερογενής αντίδραση ενός συστατικού της ρητίνης με προϊόντα αποδόμησης άλλου συστατικού. Η διαδικασία αυτή της αποδόμησης μπορεί να ενισχυθεί από άλλους παράγοντες, όπως είναι π.χ. η μηχανική αποτριβή. Άλλος παράγοντας είναι οι διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ οργανικής μήτρας και ενισχυτικών ουσιών, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε ανάπτυξη τάσεων στη μεσόφαση οργανικής μήτρας/ενισχυτικών ουσιών, ενισχύοντας την αποδόμηση. Ο ασταθής επίσης δεσμός οργανικής μήτρας/ενισχυτικών ουσιών μπορεί να ευνοήσει τη χημική αποδόμηση (ISO 1994). Τέλος, η αναλογία ενισχυτικών ουσιών-ρητινών μάζας μήτρας μπορεί να επηρεάσει την αποδόμηση των συνθέτων ρητινών (Shajii και Santerre 1999).

Το είδος των ενισχυτικών ουσιών είναι ένας άλλος παράγοντας που μπορεί επίσης να επηρεάσει τις διεργασίες αποδόμησης, καθώς οι ενισχυτικές ουσίες από χαλαζία ή κολλοειδές πυρίτιο είναι συγκριτικά ανενεργές στο νερό, ενώ οι ακτινοσκοπικές ενισχυτικές ουσίες από ύαλο είναι πιο ευδιάλυτες (Kalachandra 1989). Να σημειωθεί ότι η πλαστικότητα των ρητινών αυξάνεται όταν μειώνεται η περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες (Taylor και συν. 1998). Άλλοι παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν τη διαφυγή συστατικών από τις σύνθετες ρητίνες, είναι η χημική σύνθεση του διαλύτη (Ferracane 1994) και η διαφορά των συντελεστών διαλυτότητας μεταξύ διαλυτών και διαλυόμενων μορίων, με τη διαλυτότητα να είναι μεγαλύτερη όταν η διαφορά είναι μικρή (Ferracane 2006). Επίσης, η χρονική διάρκεια της έκθεσης στους παράγοντες, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε αποδόμηση, επηρεάζει τη διαφυγή συστατικών (Ferracane 2006). Η χημική αποδόμηση των υλικών ενισχύεται σε συνθήκες χαμηλού pH και υψηλών θερμοκρασιών (ISO 1994).

4.2. Αντιδράσεις των ιστών στις σύνθετες ρητίνες

Οι αντιδράσεις των βιολογικών ιστών στα οδοντιατρικά υλικά έχουν αποτελέσει αντικείμενο διαφόρων ερευνητικών εργασιών (Altuna και Freeman 1987, Hensten-Petersen 1998). Για τα οδοντιατρικά υλικά οι βιολογικές αντιδράσεις μπορεί να αφορούν στον πολφό ή στους μαλακούς ιστούς της στοματικής κοιλότητας, όπως είναι το περιοδόντιο, οι περιακρορριζικοί ιστοί, ο βλεννογόνο του στόματος ή της γλώσσας. Η δυνατότητα των υλικών να προκαλούν αντιδράσεις σχετίζεται άμεσα με την ικανότητά τους να απελευθερωθούν και να έρθουν σε επαφή με τους συγκεκριμένους ιστούς, με τη συγκέντρωσή τους και τη χρονική διάρκεια επαφής (Anusavice 2003).

Ο ατελής πολυμερισμός των συνθέτων ρητινών ευνοεί τη χημική αποδόμηση του υλικού. Επιπλέον, το επιφανειακό στρώμα που έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο του αέρα ουσιαστικά δεν πολυμερίζεται και από αυτό μπορούν να απελευθερωθούν υπολειπόμενα μονομερή (Rock και συν. 1974, Kostoryz και συν. 2003). Η χημική αποδόμηση και η αποτριβή του υλικού απελευθερώνει συστατικά από τις σύνθετες ρητίνες, τα οποία μπορούν δυνητικά να προκαλέσουν βιολογικές αντιδράσεις (Stanley 1992). Σύμφωνα με την εργασία των Rock και συν. (1974), οι οποίοι παρατήρησαν τις βιολογικές αντιδράσεις μετά την υποδόρια εμφύτευση σε αρουραίους πολυμερισμένων και μη πολυμερισμένων υλικών κάλυψης οπών και σχισμών, οι αντιδράσεις ήταν πιο έντονες για το μη πολυμερισμένο υλικό για τις πρώτες εβδομάδες, αλλά μακροπρόθεσμα δεν υπήρχε

διαφορά μεταξύ των δύο υλικών. Διάφορα συστατικά των συνθέτων ρητινών έχουν ενοχοποιηθεί για την ανάπτυξη ιστικών αντιδράσεων, όπως είναι υπολειπόμενα μονομερή, ή παραπροϊόντα αυτών, π.χ. η φορμαλδεΐδη, η οποία σε μεγάλο ποσοστό οφείλεται για την πρόκληση βιολογικών αντιδράσεων (Anusavice 1996). Οι αντιδράσεις των ιστών στα οδοντιατρικά υλικά μπορεί να είναι οξείες ή χρόνιες και να εκδηλωθούν σε τοπικό ή συστηματικό επίπεδο (Mjör 1992).

Οι σύνθετες ρητίνες μπορούν να προκαλέσουν φλεγμονώδεις, τοξικές και αλλεργικές αντιδράσεις. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ μιας μη αλλεργικής τοξικής αντίδρασης και μιας αλλεργικής αντίδρασης είναι ότι στην τελευταία το ανοσολογικό σύστημα αναγνωρίζει ένα συστατικό ως ξένο και επιπλέον, η αντίδραση είναι, αρχικά, μη δοσοεξαρτώμενη (Anusavice 2003). Οι τοξικές αντιδράσεις είναι δοσοεξαρτώμενες (Stanley 1992). Στις αλλεργικές αντιδράσεις περιλαμβάνονται η αλλεργική στοματίτιδα εξ' επαφής, οι λειχηνοειδείς βλάβες αλλεργικής αιτιολογίας (Mjör 1992, Anusavice 1996, Hensten-Petersen 1998) και η αλλεργική δερματίτιδα εξ' επαφής (Hensten-Petersen 1998). Η αλλεργική στοματίτιδα εξ' επαφής αποτελεί την πιο συχνή αντίδραση στα οδοντιατρικά υλικά. Η κλινική της εικόνα παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με την ουλίτιδα και η εξέλιξή της μπορεί να οδηγήσει σε διαβρώσεις και έλκη. Επίσης, συχνά εκδηλώνεται με την εικόνα ενδοστοματικού εξανθήματος ή ερυθρηματωδών περιοχών στο βλεννογόνο του στόματος. Συχνά οι βλάβες αυτές επιμολύνονται από διάφορους μικροβιακούς παράγοντες, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε επιδείνωση και επίμονη παρουσία των βλαβών (Μανουσάκη και συν. 2003).

Οι λειχηνοειδείς βλάβες αλλεργικής αιτιολογίας αποτελούν χρόνιες αντιδράσεις (Mjör 1992). Εκδηλώνονται με διαφορετική κλινική εικόνα στις πρόσθιες από τις οπίσθιες περιοχές. Στο βλεννογόνο των χειλέων εμφανίζονται συνήθως με τη μορφή ερυθρηματωδών βλαβών, ενώ στον παρειακό βλεννογόνο με τη μορφή λευκωπών βλαβών. Η πρόκληση αυτών των βλαβών φαίνεται να αποδίδεται σε τροποποιήσεις στην αποφρακτική ικανότητα του στοματικού βλεννογόνου (φυσική και ανοσολογική) από τα απελευθερούμενα συστατικά των συνθέτων ρητινών. Σε ασθενείς με λειχηνοειδείς αντιδράσεις, οι οποίες οφείλονται στις σύνθετες ρητίνες, παρουσιάζεται συχνά επιβραδυνόμενη υπερευσθησία στη φορμαλδεΐδη, η οποία προκαλεί περισσότερες από το 1/3 των αλλεργικών αντιδράσεων που οφείλονται στα οδοντιατρικά υλικά. Συχνή είναι η μικροβιακή ή, πιο συγκεκριμένα, η μυκητιασική επιμόλυνση στην περιοχή των λειχηνοειδών βλαβών (Μανουσάκη και συν. 2003).

Η αλλεργική δερματίτιδα εξ' επαφής εκδηλώνεται συνήθως 12-48 h μετά την έκθεση στο υλικό (Anusavice 1996, Hensten-Petersen 1998). Παρουσιάζει παρόμοια κλινική εικόνα με την τοξική δερματίτιδα εξ' επαφής, η οποία μπορεί επίσης να παρουσιαστεί μετά από επαφή με σύνθετες ρητίνες. Η διαφορά είναι ότι η τελευταία αναπτύσσεται μετά από επαφή με μικρότερες ή μεγαλύτερες ποσότητες του υλικού και για επαρκές χρονικό διάστημα, ενώ στην αλλεργική δερματίτιδα εξ' επαφής μικρές ποσότητες και για μικρό χρονικό διάστημα αρκούν για να οδηγήσουν στην εμφάνιση αντίδρασης υπερευαισθησίας (Hensten-Petersen 1998). Εκδηλώνεται με την εμφάνιση βλαβών στις περιοχές επαφής αποκλειστικά. Μπορεί να παρατηρηθεί παραισθησία των άκρων των δακτύλων μετά την επαφή κυρίως με μεθακρυλικά μονομερή, σε συνδυασμό με συμπτώματα καύσου, κνησμού και ελαφράς αιμωδίας (Mjör 1992). Οι αλλεργικές αντιδράσεις είναι κυρίως τύπου IV και σπανιότερα τύπου I (αναφυλαξία, αλλεργικό άσθμα) (Μανουσάκη και συν. 2003).

Φλεγμονώδεις αντιδράσεις από τις σύνθετες ρητίνες μπορούν δυνητικά να προκληθούν όταν αυτές εισέλθουν στους μαλακούς ιστούς, όπως μπορεί π.χ. να συμβεί κατά την αντικατάσταση ή τη διαμόρφωση και λείανση μιας έμφραξης. Συμπτώματα αποτελούν το αίσθημα καύσου, το οίδημα και η εξέλκωση του βλεννογόνου (Mjör 1992).

Διάφορα συστατικά των οδοντιατρικών υλικών μπορούν να εισέλθουν στη συστηματική κυκλοφορία μέσω απορρόφησης από τον στομαχικό και εντερικό βλεννογόνο, εισπνοής ατμών, απελευθέρωσης ουσιών από το ακρορρίζιο ή απορρόφησης από τον στοματικό βλεννογόνο. Οι αντιδράσεις σε συστηματικό επίπεδο εξαρτώνται από τη διάρκεια έκθεσης στον τοξικό παράγοντα, από τη συγκέντρωσή του, από το ρυθμό απέκκρισής του και από την περιοχή της έκθεσης (Anusavice 2003). Σε συστηματικό επίπεδο έχει αναφερθεί οξεία αναφυλακτική αντίδραση σε παιδί μετά την εφαρμογή προληπτικής έμφραξης οπών και σχισμών (Hensten-Petersen 1998).

Κυτταροτοξική δράση

Σε εργαστηριακό επίπεδο, έχει αποδοθεί συχνά έντονη κυτταροτοξική δράση στις σύνθετες ρητίνες. Πιο συγκεκριμένα, έχει προκύψει ότι μεθακρυλικά και διμεθακρυλικά μονομερή, τα οποία συχνά χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία των επανορθωτικών πολυμερών, μπορούν να μειώσουν τη μετανάστευση λευκοκυττάρων στην περιοχή της φλεγμονής αναστέλλοντας την ενδοκυτταρική συγκόλληση μέσω μηχανισμού μείωσης της έκφρασης του μορίου ICAM-1 σε κύτταρα που διεγείρονται με τον παράγοντα TNF-α

(Kostoryz και συν. 2001). Επιπλέον, διεγείρουν την ενζυμική δραστηριότητα και την έκφραση κυτοκινών (Gregson και συν. 2008). Επίσης, τα ρητινώδη μονομερή μπορούν να καταστρίλλουν τη μιτοχονδριακή δραστηριότητα των μακροφάγων (Rakich και συν. 1998) και να μεταβάλλουν την φλεγμονώδη αντίδραση που καθοδηγείται από τα μακροφάγα (Rakich και συν. 1999). Ωστόσο, στις μελέτες κυτταροτοξικότητας χρησιμοποιούνται συνήθως μεγάλες ποσότητες ρητινικών οργανικών μονομερών, συνθήκη που δεν αναπαριστά αυτό που συμβαίνει κλινικά. Στην κλινική πράξη, οι ποσότητες των απελευθερούμενων υπολειπόμενων μονομερών ή των προϊόντων αποδόμησης των συνθέτων ρητινών είναι πολύ μικρότερες.

Επίδραση στον πολφό

Η τοξικότητα της σύνθετης ρητίνης αλλά και των υπολοίπων οδοντιατρικών υλικών ως προς τον πολφό έχει αποτελέσει αντικείμενο πληθώρας ερευνητικών μελετών (Kakehashi και συν. 1965, Brännstrom και Nyborg 1972, Cox 1992, Costa και συν. 2000). Οι σύνθετες ρητίνες μπορούν να προσβάλλουν χημικά τον πολφό αν τα απελευθερούμενα συστατικά διαχυθούν από το υλικό στον πολφό. Οι σύνθετες ρητίνες, οι οποίες είναι επαρκώς πολυμερισμένες, είναι σχετικά βιοσυμβατές, γιατί παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα και τα υπολειπόμενα μονομερή απελευθερώνονται σε μικρές ποσότητες (Anusavice 1996).

Είναι πλέον γνωστό ότι ο μοναδικός αποδεδειγμένος αιτιολογικός παράγοντας για την πρόκληση φλεγμονής και νέκρωσης του πολφού είναι η βακτηριακή μικροδυσέδυση και όχι η κυτταροτοξικότητα των υλικών (Kakehashi και συν. 1965, Brännstrom και Nyborg 1972, Cox και συν. 1992, Cox και συν. 1996, Tarim και συν. 1997, Murray και συν. 2002). Παρόλα αυτά, μεγαλύτερα ποσοστά υπολειπόμενου μονομερούς, λόγω ατελούς πολυμερισμού των συνθέτων ρητινών, μπορούν να διεισδύσουν ευκολότερα στον πολφό και να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη πιθανότητα καταστολής του ανοσοποιητικού συστήματός του, με αποτέλεσμα ο τελευταίος να μην μπορεί να αντιδράσει ικανοποιητικά στη μικροβιακή προσβολή και να προκαλούνται μη αντιστρεπτές ιστοπαθολογικές μεταβολές σε αυτόν (Kakehashi και συν. 1965, Mjör 1992). Η τοξικότητα αυτών των συστατικών εξαρτάται από την ικανότητά τους να διαχέονται μέσω της οδοντίνης και να φτάνουν στον πολφό (Wataha και συν. 1994). Σε αυτή την περίπτωση, μη επαρκώς πολυμερισμένη σύνθετη ρητίνη στον πυθμένα μιας κοιλότητας, μπορεί να οδηγήσει σε αποθήκευση συστατικών, τα οποία μπορούν δυνητικά να διαφύγουν και να προκαλέσουν

μακροχρόνια φλεγμονή στον πολφό. Γι' αυτό το λόγο η σύνθετη ρητίνη πρέπει να τοποθετείται σε στρώματα πάχους έως 2.0-2.5 mm, ο χρόνος έκθεσης στην ακτινοβολία δεν πρέπει να είναι μικρότερος από 40 s, η ένταση της λυχνίας πρέπει να ελέγχεται περιοδικά και το ρύγχος της λυχνίας πρέπει να τοποθετείται όσο το δυνατό πιο κοντά στην επιφάνεια της σύνθετης ρητίνης. Επίσης πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν ότι τα πιο σκούρα και τα κίτρινα χρώματα απαιτούν συνήθως υψηλότερους χρόνους έκθεσης στην ακτινοβολία, όπως και όταν το υλικό πολυμερίζεται μέσω της αδαμαντίνης και της οδοντίνης (Anusavice 1996).

Οιστρογονομιμητική δράση

Μετά από *in vitro* μελέτες και μελέτες σε πειραματόζωα, αποδόθηκαν στις σύνθετες ρητίνες οιστρογονομιμητικές ιδιότητες (Olea και συν. 1996, Söderholm και Mariotti 1999). Πιο συγκεκριμένα, μελέτες σε κυτταρικό επίπεδο αλλά και σε ποντίκια, απέδωσαν οιστρογονομιμητικές ιδιότητες στα μόρια της διφαινόλης-A (BPA), της διμεθακρυλικής διφαινόλης-A (Bis-DMA), καθώς και σε άλλα συστατικά των συνθέτων ρητινών, όπως είναι συστατικά του συστήματος κατάλυσης, ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως αναστολείς πολυμερισμού κ.α. (Arenholt-Bindslev και συν. 1999, Tarumi και συν. 2000, Wada και συν. 2004, Ραχιώτης 2001). Πιο αναλυτική παρουσίαση των δεδομένων που υπάρχουν σχετικά με την οιστρογονομιμητική δράση των συνθέτων ρητινών, ακολουθεί στο Κεφ. 5.

Καρκινογένεση

Τέλος, οι σύνθετες ρητίνες μπορούν δυνητικά (ανάλογα με τη μορφή στην οποία χρησιμοποιούνται και τον τρόπο έκθεσης), σε εργαστηριακό επίπεδο, να προκαλέσουν μεταλλάξεις. Σύμφωνα με τους Kostoryz και συν. (2003) τα προϊόντα, τα οποία προκύπτουν από το μεταβολισμό των μονομερών του τύπου του Bis-GMA και BFDGE (φθοριούχος διγλυκιδυλικός αιθέρας της διφαινόλης-A), δεν προκαλούν μεταλλάξεις σε εργαστηριακό επίπεδο. Ωστόσο, το BFDGE προκάλεσε μεταλλάξεις κατά τον έλεγχο του με τη δοκιμασία Ames (Anusavice 2003, Kostoryz και συν. 2003). Πάντως, δεν προκύπτουν στοιχεία από τη βιβλιογραφία για καρκινογενετική δράση των συνθέτων ρητινών από την κλινική χρήση τους σε ανθρώπους.

4.3. Δοκιμασίες ελέγχου βιοσυμβατότητας

Δύο είναι οι σημαντικότεροι οργανισμοί τυποποίησης, οι οποίοι σε παγκόσμιο επίπεδο τυποποιούν τις δοκιμασίες ελέγχου της βιοσυμβατότητας των οδοντιατρικών υλικών: η Παγκόσμια Οδοντιατρική Ομοσπονδία (FDI: Fédération Dentaire Internationale) και ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης (ISO: International Standardization Organization) (Anusavice 2003). Ο έλεγχος της βιοσυμβατότητας των οδοντιατρικών υλικών περιλαμβάνει τις αρχικές/προκλινικές δοκιμασίες (screening tests), οι οποίες αποτελούν συνήθως εργαστηριακές μελέτες, τις δευτερογενείς δοκιμασίες (secondary tests), οι οποίες πραγματοποιούνται κυρίως σε πειραματόζωα και τις δοκιμασίες χρήσεως (usage tests), οι οποίες μπορούν να πραγματοποιηθούν σε πειραματόζωα ή σε ανθρώπους (Bayne 1992, Anusavice 1996, Wataha 2001, Anusavice 2003). Στις δοκιμασίες χρήσεως πραγματοποιείται προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών με αυτές της κλινικής πράξης (Stanford 1986).

Τα υλικά που αξιολογούνται ως κλινικά αποδεκτά από τις πρωτογενείς δοκιμασίες, ελέγχονται με τις δευτερογενείς δοκιμασίες και στη συνέχεια, τα αποδεκτά υλικά, βάσει των δευτερογενών δοκιμασιών βιοσυμβατότητας για τη συγκεκριμένη κλινική χρήση για την οποία προορίζονται, ελέγχονται με τις δοκιμασίες χρήσης. Δεν αποκλείεται και διαφορετική σειρά στην πραγματοποίηση των δοκιμασιών, ανάλογα με τους προβληματισμούς που προκύπτουν σχετικά με τη χρήση του υλικού (Wataha 2001, Anusavice 2003). Υπάρχουν γενικές συστάσεις από τον οργανισμό ISO για την επιλογή των κατάλληλων δοκιμασιών για κάθε υλικό ανάλογα με το είδος των βιολογικών ιστών με τους οποίους έρχεται σε επαφή, το χρόνο επαφής με τους ιστούς και το εάν υπάρχει επικοινωνία με το εξωτερικό περιβάλλον από τη στιγμή που έρχεται σε επαφή με τους ιστούς και μετά (Anusavice 2003).

Αρχικές δοκιμασίες

Στις αρχικές δοκιμασίες περιλαμβάνονται συνήθως *in vitro* μελέτες, οι οποίες πραγματοποιούνται εκτός οργανισμού και οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον αρχικό έλεγχο της τοξικότητας ή της μεταλλαξιογόνου δράσης των υλικών. Ωστόσο, στις αρχικές δοκιμασίες περιλαμβάνονται και δοκιμασίες σε πειραματόζωα, για τον αρχικό έλεγχο της συστηματικής τοξικότητας. Στις δοκιμασίες αυτές το υλικό ή συστατικό του υλικού έρχεται σε επαφή με κάποιου είδους βιολογικό σύστημα. Το βιολογικό αυτό σύστημα

μπορεί να είναι κύτταρα θηλαστικών, κυτταρικά οργανίδια, ιστοί, βακτήρια ή κάποιος τύπος ενζύμων (Wataha 2001, Anusavice 2003). Στις αρχικές δοκιμασίες περιλαμβάνονται οι δοκιμασίες κυτταροτοξικότητας, η δοκιμασία oral LD₅₀, η IV LD₅₀, η δοκιμασία εισπνοής, αιμόλυσης, η δοκιμασία Ames (Ames' mutagenicity test) και η δοκιμασία Styles (Styles' cell transformation test) (Stanford 1986).

Οι δοκιμασίες κυτταροτοξικότητας αποτελούν τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες δοκιμασίες για τον έλεγχο της βιοσυμβατότητας των οδοντιατρικών υλικών σε εργαστηριακό επίπεδο (Wennberg και συν. 1983, Stanford 1986, Schedle και συν. 1998, Costa και συν. 1999, Tai και Chang 2000, Wataha 2001, Majd και συν. 2003, Persson-Sjögren και Sjögren 2003, Kong και συν. 2005, Ko και συν. 2007). Χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της τοξικότητας υλικών σε στερεά μορφή ή για τον έλεγχο απελευθερούμενων προϊόντων από τα υπό μελέτη υλικά (Stanford 1986). Οι δοκιμασίες κυτταροτοξικότητας, ως δοκιμασίες ελέγχου της βιοσυμβατότητας οδοντιατρικών υλικών, χρησιμοποιήθηκαν πρώτη φορά από τον Kawahara (Kawahara και συν. 1968). Στηρίζονται στη μελέτη των κυτταροπαθολογικών μεταβολών, των μεταβολών στη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης, στον έλεγχο του ρυθμού πολλαπλασιασμού των κυττάρων, όπως είναι η ανάπτυξη επί 24ωρου βάσεως και η ανάπτυξη αποικιών σε καλλιέργειες παρουσία των υλικών ελέγχου, και του ελέγχου της τροποποίησης του μεταβολισμού των κυττάρων (Mjör και συν. 1977, Stanford 1980, Wennberg και συν. 1983, Ratanasathien και συν. 1995, Hanks και συν. 1996, Wataha 2001).

Τα κύτταρα, τα οποία χρησιμοποιούνται στις κυτταρικές καλλιέργειες, μπορεί να είναι πρωτογενή ή να προέρχονται από τυποποιημένες κυτταρικές σειρές. Στις πρωτογενείς κυτταροκαλλιέργειες τα κύτταρα προέρχονται κατ' ευθείαν από συγκεκριμένο όργανο ή ιστό ενός οργανισμού. Τα κύτταρα σε αυτή την περίπτωση καλλιεργούνται για μερικές ημέρες για να σχηματίσουν μια καλλιέργεια, η οποία θα έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτά του αρχικού ιστού ή οργάνου. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται διαφορές, οι οποίες οφείλονται στην τεχνική καλλιέργειας των αρχικών κυττάρων. Στις τυποποιημένες κυτταρικές σειρές τα κύτταρα προκύπτουν από πρωτογενή καλλιέργεια, στην οποία τα κύτταρα υφίστανται μια διαδικασία μετάπλασης, που μπορεί να επέλθει τυχαία ή υπό την επίδραση φυσικών ή χημικών παραγόντων. Οι τυποποιημένες κυτταρικές σειρές παράγονται υπό αυστηρές συνθήκες τυποποίησης. Από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τυποποιημένες κυτταρικές σειρές είναι οι L-929 ινοβλάστες ποντικών, οι BHK-21 (C-13) ινοβλάστες ινδικών χοιριδίων, τα ανθρώπινα επιθηλιακά κύτταρα HeLa και τα NCTC 2544

επιθηλιακά κύτταρα ανθρώπινου δέρματος (Wennberg και συν. 1983, Franz και συν. 2003, Franz και συν. 2007).

Ανάλογα με τον τρόπο επαφής υλικού-κυττάρων υπάρχουν τρεις κατηγορίες δοκιμασιών: α) δοκιμασία εκχυλισμάτων, η οποία είναι κατάλληλη για στερεά υλικά β) δοκιμασία άμεσης επαφής και γ) δοκιμασία έμμεσης επαφής, κατά την οποία το δοκίμιο χωρίζεται από τα κύτταρα με στρώμα αгарόζης (Hanks και συν. 1996, Sjögren και συν. 2000) ή με φίλτρο (Wennberg και συν. 1979, Wennberg 1988, Sjögren και συν. 2000).

Από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες δοκιμασίες με κυτταροκαλλιέργειες, είναι η μέτρηση του απελευθερούμενου ⁵¹Cr, η οποία στηρίζεται στη μελέτη των μεταβολών διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης. Άλλη τεχνική είναι εκείνη, κατά την οποία το δοκίμιο χωρίζεται από τα κύτταρα με ένα στρώμα αгарόζης, μέσω της οποίας διαχέονται συστατικά από το υλικό και καταγράφεται η απώλεια της κόκκινης χρώσης των κυττάρων λόγω θανάτου (Hanks και συν. 1996). Τέλος, η τεχνική που παρουσιάστηκε από την Wennberg (1979) στηρίζεται στη χρήση ενός φίλτρου Millipore. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται ανθρώπινα επιθηλιακά κύτταρα (HeLa) ή κύτταρα ποντικών τύπου L (L-929), τα οποία αναπτύσσονται πάνω στο φίλτρο, μέσω του οποίου διαχέονται συστατικά από τα υλικά. Καταγράφεται η διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης ή η ενζυμική δραστηριότητα για να μετρηθεί η ζωτικότητα των κυττάρων. Ο Tyas το 1977 χρησιμοποίησε αντί του μοριακού φίλτρου ένα λεπτό φύλλο οδοντίνης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον έλεγχο επανορθωτικών υλικών (Hanks και συν. 1994, Bouillaguet 1996, Hanks και συν. 1996).

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος εκτίμησης της συστηματικής τοξικότητας είναι η oral LD₅₀, η οποία είναι η δόση του υλικού που προκαλεί το θάνατο στο 50% των πειραματόζων, όταν χορηγείται ενδοστοματικά. Στη δοκιμασία αυτή το υλικό χορηγείται καθημερινά για 14 ημέρες σε πειραματόζωα. Αν το ποσοστό των πειραματόζων που επιζήσει είναι μεγαλύτερο του 50%, το προϊόν περνά τη δοκιμασία (Autian 1974, Anusavice 1996). Εκτός από τη θνησιμότητα μπορούν επίσης να αξιολογηθούν κλινικά συμπτώματα τοξικότητας, η απώλεια/αύξηση του βάρους και να παρατηρηθούν στο μικροσκόπιο ιστοί των ζώων. Στη δοκιμασία IV LD₅₀ αξιολογείται η οξεία τοξικότητα ενός υλικού μετά την ενδοφλέβια χορήγησή του. Αξιολογούνται η θνησιμότητα, κλινικά συμπτώματα τοξικότητας, η απώλεια/αύξηση του βάρους και πραγματοποιείται επίσης παρατήρηση στο μικροσκόπιο των ιστών των ζώων (Stanford 1980).

Στη δοκιμασία εισπνοής, επίσης καταγράφεται η θνησιμότητα των ζώων του εργαστηρίου. Τα ζώα, τα οποία επιβιώνουν παρακολουθούνται για μία εβδομάδα για πιθανές αντιδράσεις και μεταγενέστερους θανάτους. Καταγράφεται η απαιτούμενη δόση που προκαλεί το θάνατο σε ποσοστό 50% των ζώων (Stanford 1980). Άλλοι ερευνητές χρησιμοποιούν τροποποιημένα κριτήρια. Αν κάποιο από τα ζώα πεθάνει μέσα στα πρώτα 2-3 min από την έκθεση στο υπό μελέτη υλικό, τότε το υλικό θεωρείται πολύ τοξικό. Αν κανένα ζώο δεν πεθάνει, τότε το υλικό δε θεωρείται πιθανό να είναι τοξικό μετά από τη χρήση του στους ανθρώπους (Anusavice 1996).

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνεται και η δοκιμασία αιμόλυσης, κατά την οποία το υπό μελέτη υλικό τεμαχίζεται σε μικρά κομμάτια, αναμιγνύεται με αίμα, υφίσταται φυγοκέντρηση και στη συνέχεια προσδιορίζεται η οπτική του πυκνότητα με τη χρήση φασματοφωτόμετρου. Για τον υπολογισμό της % αιμόλυσης συνυπολογίζονται η οπτική πυκνότητα του υπό μελέτη υλικού και των υλικών ελέγχου. Τιμές αιμόλυσης της τάξης του 5% ή μικρότερες σημαίνουν ότι το υλικό είναι μη αιμολυτικό (Autian 1974).

Στις δοκιμασίες μεταλλαξιογόνου ικανότητας περιλαμβάνονται οι δοκιμασίες Ames και Styles, των οποίων ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με βάση τη συχνότητα αντιστρεπτών μεταλλάξεων που μπορούν να προκαλέσουν σε βακτήρια ή κύτταρα θηλαστικών. Η μεταλλαξιογόνος δράση σχετίζεται με τη δυνατότητα πρόκλησης καρκινογένεσης υπό ειδικές συνθήκες (Anusavice 2003).

Δευτερογενείς δοκιμασίες

Οι δοκιμασίες αυτές πραγματοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά σε πειραματόζωα (Nasjleti και συν. 1983, Wataha 2001, Anusavice 2003). Σε αυτό το επίπεδο τα υλικά αξιολογούνται ως προς τη δυνατότητα πρόκλησης τοπικής (Bayne 1992) ή συστηματικής τοξικότητας (Anusavice 1996). Χρησιμοποιούνται συνήθως για τον έλεγχο αλλεργικών ή τοξικών βιολογικών αντιδράσεων, οξείων ή χρονίων (Anusavice 2003). Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται οι δοκιμασίες εμφύτευσης, η δοκιμασία ερεθισμού του στοματικού βλεννογόνου και η δοκιμασία ευαισθητοποίησης, κατά τις οποίες τα υπό μελέτη υλικά διατηρούνται σε συνεχή ή επαναλαμβανόμενη επαφή με τον ιστό, ανάλογα με τη δοκιμασία, για χρονικό διάστημα που μπορεί να ποικίλλει από ώρες έως ημέρες. Καταγράφονται οι πιθανές φλεγμονώδεις αντιδράσεις, οι οποίες βαθμονομούνται (Stanford 1986, Anusavice 1996).

Οι δοκιμασίες εμφύτευσης χρησιμοποιούνται ευρέως από τη δεκαετία του 1950 για τον έλεγχο της βιοσυμβατότητας των οδοντιατρικών υλικών (Mitchell 1959, Torneck 1966, Torneck 1967, Spånberg 1969, Turner και συν. 1973, Piliero και συν. 1979, Eveson 1981, Kawakami και συν. 1987, Minabe και συν. 1989, Kinoshita και συν. 1993, Tsuchiya και συν. 1993, Paquay και συν. 1997, Rosengren και συν. 1997, Van Luyn και συν. 2001, Ward και συν. 2002) αλλά και σε άλλους τομείς εκτός της Οδοντιατρικής (Silva και συν. 2002, Wang και συν. 2005), όπως στην Ορθοπαιδική (Ooms και συν. 2003). Παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από τον Mitchell το 1959 με τη μορφή της υποδόριας εμφύτευσης. Σε γενικές γραμμές η δοκιμασία αυτή παραμένει η ίδια έως και σήμερα ως προς την τεχνική της (Kolokouris και συν. 1998, Lehle και συν. 2004, Bos και συν. 2005, Wang και συν. 2005, Souza και συν. 2006, Bodrumlu και συν. 2008). Επιπλέον, μπορεί να πραγματοποιηθεί ενδομυϊκά ή ενδοστικά. Έχει επίσης περιγραφεί εμφύτευση σε δύο στάδια, εμφύτευση στον παρειακό σάκο ζώων εργαστηρίου, παραλλαγές της τεχνικής αυτής και ενδοπεριτοναϊκή εμφύτευση (Autian 1970, Turner και συν. 1973, Piliero και συν. 1979). Οι δοκιμασίες εμφύτευσης χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των επιδράσεων από την επαφή του υλικού εμφύτευσης με τους ζωντανούς ιστούς σε μακροσκοπικό και μικροσκοπικό επίπεδο. Το υλικό εμφύτευσης κατά τις δοκιμασίες αυτές δεν υπόκειται σε μηχανική ή λειτουργική φόρτιση. Οι τοπικές επιδράσεις από το υλικό εμφύτευσης αξιολογούνται συγκριτικά με τις ιστικές αντιδράσεις από υλικά με τεκμηριωμένα αποδεκτή βιοσυμβατότητα (υλικά ελέγχου). Οι ιστικές αντιδράσεις αξιολογούνται βραχυπρόθεσμα (έως 12 εβδομάδες μετά) ή μακροπρόθεσμα (χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα των 12 εβδομάδων) (ISO 1994).

Στη δοκιμασία ερεθισμού του στοματικού βλεννογόνου χρησιμοποιούνται συσκευές συγκράτησης ή ράμματα σε παρειακούς θυλάκους για τη διατήρηση του υπό μελέτη υλικού σε επαφή με το στοματικό βλεννογόνο ή με τα ούλα πειραματόζωων (Council on Dental Materials and Devices 1972, Autian 1974, Haugen 1980, Stanford 1980). Συνιστάται η χρήση ενός θετικού με γνωστή τοξικότητα υλικού ελέγχου και ενός αρνητικού υλικού ελέγχου, όπως είναι π.χ. η γουταπέρκα. Η επαφή διαρκεί 2 εβδομάδες. Ακολουθεί μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση (Council on Dental Materials and Devices 1972, Autian 1974, Stanford 1980). Η δοκιμασία ευαισθητοποίησης χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της αλλεργιογόνου ικανότητας ενός υλικού. Ανάλογα με τον αριθμό των ζώων που ευαισθητοποιούνται, η ευαισθητοποίηση βαθμονομείται από I-V βαθμού (Stanford 1980).

Δοκιμασίες χρήσης

Πρόκειται για μελέτες που πραγματοποιούνται σε πειραματόζωα ή για κλινικές μελέτες σε ανθρώπους. Κατά το σχεδιασμό τους, λαμβάνονται υπ' όψιν διάφορες παράμετροι, ώστε οι συνθήκες της δοκιμασίας να προσομοιάζουν τη χρήση των υλικών με αυτών της κλινικής πράξης (Stanford 1986, Bayne 1992, Hunziker 2003). Όταν οι δοκιμασίες αυτές πραγματοποιούνται σε ανθρώπους, χρησιμοποιείται ο όρος κλινικές μελέτες αντί του όρου δοκιμασίες χρήσης. Τα είδη των πειραματόζωων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις δοκιμασίες χρήσης είναι πιο περιορισμένα σε σχέση με των δευτερογενών δοκιμασιών λόγω μεγέθους και ανατομικών παραλλαγών. Πιο συγκεκριμένα, οι δοκιμασίες χρήσης πραγματοποιούνται συνήθως σε ζώα μεγαλύτερων διαστάσεων, των οποίων η ανατομία παρουσιάζει μεγαλύτερες ομοιότητες με του ανθρώπου (Anusavice 2003). Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται οι δοκιμασίες πολφού-οδοντίνης, κάλυψης του πολφού και πολφοτομής, και ενδοδοδικών υλικών (Stanford 1986, Chohayeb και συν. 1988, Dejou και συν. 1993, Goldberg και συν. 1994, Goracci και συν. 1995, Costa και συν. 2000, Costa και συν. 2001, Accorinte και συν. 2005).

Οι δοκιμασίες πολφού-οδοντίνης χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο επανορθωτικών υλικών και σε αυτές χρησιμοποιούνται συνήθως ως πειραματόζωα σκυλιά, κουνάβια και ινδικά χοιρίδια, στις παρειακές ή προστομιακές επιφάνειες των δοντιών των οποίων παρασκευάζονται κοιλότητες V ομάδας με συνεχή καταιονισμό νερού και απόσταση 1 mm ή λιγότερο από τον πολφό του δοντιού. Ως αρνητικός μάρτυρας ελέγχου χρησιμοποιείται συνήθως οξείδιο ψευδαργύρου-ευγενόλης, ενώ ως θετικός μάρτυρας ελέγχου χρησιμοποιείται συνήθως ένα επανορθωτικό υλικό με γνωστή τοξική δράση. Ακολουθεί ευθανασία μετά από 7, 28 ± 3, και 70 ± 5 ημέρες. Με την ιστολογική παρατήρηση καταγράφεται η πιθανή φλεγμονώδης αντίδραση, η οποία βαθμονομείται ως προς την έντασή της. Επίσης, αξιολογείται η μορφολογία του πολφικού ιστού και η πιθανή νέκρωσή του, η παρουσία ή μη επανορθωτικής οδοντίνης και το πάχος αυτής, η απόσταση της γέφυρας οδοντίνης σε σχέση με την επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού και ο αριθμός/παρουσία των μικροοργανισμών κατά μήκος των τοιχωμάτων της κοιλότητας, μέσα στα οδοντινοσωληνάρια της κοιλότητας και μέσα στον πολφό. Άλλες δοκιμασίες που εντάσσονται σε αυτή την κατηγορία είναι οι δοκιμασίες κάλυψης του πολφού και πολφοτομής. Στις δοκιμασίες αυτές ο πολφός αποκαλύπτεται μερικώς για τη δοκιμασία κάλυψης, ενώ για τη δοκιμασία πολφοτομής αφαιρείται μερικώς. Συνήθως το υδροξείδιο

του ασβεστίου χρησιμοποιείται ως αρνητικό υλικό ελέγχου. Ακολουθεί η θυσία των πειραματόζωων μετά από 7 ± 2, και 70 ± 5 ημέρες, ιστολογική παρατήρηση και καταγραφή του σχηματισμού ή μη δευτερογενούς οδοντίνης, της ποιότητας της γέφυρας οδοντίνης και της περιοχής σχηματισμού της (Anusavice 1996).

Στην ίδια κατηγορία περιλαμβάνεται και η δοκιμασία ενδοδοδικών υλικών. Στις δοκιμασίες αυτές χρησιμοποιούνται τα ίδια είδη ζώων με τις δοκιμασίες που περιγράφηκαν προηγουμένως. Ο πολφός αφαιρείται πλήρως ή σχεδόν πλήρως από τον πολφικό θάλαμο και τους ριζικούς σωλήνες. Ακολουθεί η έμφραξη με το υπό μελέτη υλικό και το υλικό ελέγχου. Συνήθως ως υλικό ελέγχου χρησιμοποιείται οξείδιο ψευδαργύρου-ευγενόλης ή οξείδιο ψευδαργύρου-ευγενόλης σε συνδυασμό με κάποιο φύραμα έμφραξης ριζικών σωλήνων. Ακολουθεί ευθανασία μετά από 28 ± 3 ημέρες και 13 ± 1 εβδομάδες. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται ιστολογικά τόσο οι σκληροί όσο και οι μαλακοί ιστοί για την πιθανή ύπαρξη φλεγμονής (Anusavice 1996).

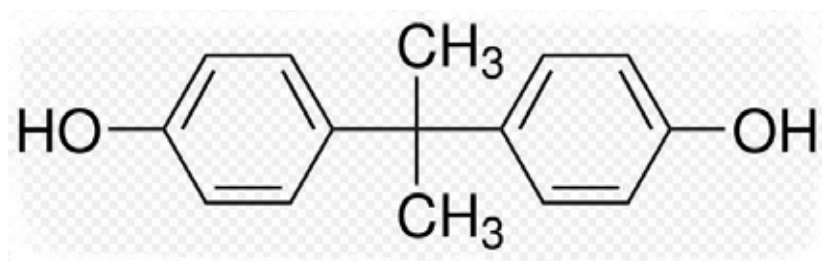
Τέλος, στην ίδια κατηγορία ταξινομούνται και οι κλινικές μελέτες στους ανθρώπους, κατά τις οποίες δόντια, τα οποία πρόκειται να εξαχθούν για ορθοδοντικούς συνήθως λόγους, εμφράσσονται με τα υλικά προς εξέταση. Ακολουθεί παρατήρηση των λεασμάτων στο μικροσκόπιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΟΙΣΤΡΟΓΟΝΟΜΙΜΗΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

5.1 Απελευθέρωση διφαινόλης-A από τις οδοντιατρικές ρητίνες

Μετά από *in vitro* μελέτες και μελέτες σε πειραματόζωα, αποδόθηκαν στις σύνθετες ρητίνες οιστρογονομιμητικές ιδιότητες (Olea και συν. 1996, Söderholm και Mariotti 1999). Πιο συγκεκριμένα, μελέτες σε κυτταρικό επίπεδο αλλά και σε ποντίκια, απέδωσαν οιστρογονομιμητικές ιδιότητες στα μόρια της διφαινόλης-A (BPA), της διμεθακρυλικής διφαινόλης-A (Bis-DMA), καθώς και σε άλλα συστατικά των συνθέτων ρητινών, όπως είναι συστατικά του συστήματος κατάλυσης, ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως αναστολείς πολυμερισμού κ.α. (Arenholt-Bindslev και συν. 1999, Tarumi και συν. 2000, Wada και συν. 2004, Ραχιώτης 2001). Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν έχει αποδειχθεί ότι ισχύει και για τους ανθρώπους (Anusavice 2003).

Το μόριο BPA, στο οποίο κυρίως έχουν αποδοθεί οιστρογονομιμητικές ιδιότητες, είναι ένα μικρό οργανικό μόριο, το οποίο αποτελεί συνήθως αρχικό προϊόν για τις σύνθετες ρητίνες, οι οποίες περιέχουν μονομερές Bis-GMA (Brantley και Eliades 2001, Anusavice 2003). Χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή άλλων τύπων ρητινών εκτός οδοντιατρικής. Η χημική δομή του μορίου BPA φαίνεται στην Εικόνα 5.



Εικ. 5. Χημική δομή του μορίου της διφαινόλης-A (BPA).

Το μόριο Bis-GMA δεν αποτελεί αγωνιστή των οιστρογονικών υποδοχέων, διότι οι μεθακρυλικές ομάδες παρεμποδίζουν στερεοχημικά τη σύνδεση των ομάδων της

διφαινόλης-A με τους υποδοχείς. Κατά την σύνθεση του Bis-GMA είναι πιθανό να παραμείνει υπόλειμμα διφαινόλης-A.

Οι τρόποι σύνθεσης του Bis-GMA είναι τρεις. Ο πρώτος τρόπος στηρίζεται στην ένωση μεθακρυλικών ομάδων σε υδροξυγλυκερυλικές ομάδες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με φαινοξυλικές ομάδες. Κατά συνέπεια, όταν πραγματοποιηθεί χημική αντίδραση του μεθακρυλικού οξέος με την παραπάνω ένωση και όταν χρησιμοποιείται τεταρτοταγής αμίνη ως καταλύτης, παράγεται το μόριο Bis-GMA. Η διφαινόλη-A δεν χρησιμοποιείται σε αυτόν τον τρόπο σύνθεσης του Bis-GMA και επομένως, δεν παραμένει ως υπόλειμμα στη μάζα του (Imai & Komabayashi 2000).

Ο δεύτερος τρόπος σύνθεσης του Bis-GMA βασίζεται στη συμπίκνωση νατρίουχου άλατος της διφαινόλης-A με ίση ποσότητα του προϊόντος της αντίδρασης γλυκιδυλικού μεθακρυλίου και άνυδρου υδροχλωρικού οξέος. Ως παραπροϊόν σε αυτή την αντίδραση παράγεται χλωριούχο νάτριο, το οποίο στη συνέχεια ξεπλένεται (Bowen 1965). Με αυτή τη μέθοδο παραμένει στα τελικά προϊόντα άλας της διφαινόλης-A.

Ο τρίτος τρόπος στηρίζεται στην ένωση ενός μορίου διφαινόλης-A και δύο μορίων υδροξυμεθακρυλικού διγλυκιδιλίου. Σε αυτήν την περίπτωση ως καταλύτης χρησιμοποιείται τεταρτοταγής αμίνη (Söderholm & Mariotti 1999).

Τα τελευταία χρόνια γίνεται έντονη συζήτηση σχετικά με την πιθανή οιστρογονομιμητική δράση του μονομερούς Bis-GMA, το οποίο μπορεί να περιέχει στη μάζα του το μόριο BPA και κατ'επέκταση και των υλικών που το περιέχουν στη σύνθεσή τους, όπως είναι οι σύνθετες ρητίνες. Η ανησυχία όσον αφορά στην ασφάλεια της χρήσης των οδοντιατρικών ρητινών, ιδιαίτερα σε παιδιά, έχει οδηγήσει στη διεξαγωγή σχετικών μελετών. Τα θέματα που διερευνώνται είναι εάν οι οδοντιατρικές ρητίνες απελευθερώνουν BPA και εάν αυτή έχει πράγματι οιστρογονομιμητική δράση.

Η διαμάχη για την οιστρογονομιμητική δράση των οδοντιατρικών ρητινών ξεκίνησε από μια μελέτη των Olea και συν. (1996), στην οποία μελετήθηκε η οιστρογονομιμητική δράση υλικών προληπτικών καλύψεων οπών και σχισμών. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε οργανικές ενώσεις των υλικών προληπτικών καλύψεων οπών και σχισμών σε σχέση με τις σύνθετες ρητίνες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως εμφρακτικά υλικά, η μεγαλύτερη ταχύτητα αποτριβής τους και η συχνή χρήση τους σε παιδιά οδήγησαν στη διεξαγωγή μελετών με αυτά τα υλικά κυρίως.

Στη μελέτη των Olea και συν. (1996), ελήφθησαν δείγματα σάλιου από ασθενείς μία ώρα μετά την τοποθέτηση υλικών προληπτικών καλύψεων οπών και σχισμών. Με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας βρέθηκε ότι απελευθερώθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις BPA από τα ρητινώδη αυτά υλικά. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε κυτταρική σειρά από αδενοκαρκίνωμα μαστού και τα συγκεκριμένα υλικά ελέγχθησαν ως προς την οιστρογονομιμητική δράση. Από την εργασία αυτή προέκυψε ότι η BPA σε αυτές τις συγκεντρώσεις έχει οιστρογονομιμητικές ιδιότητες. Η πλειοψηφία των ερευνών που ακολούθησαν τη μελέτη των Olea και συν. απέτυχαν να αποδείξουν την απελευθέρωση BPA από τα υλικά προληπτικών καλύψεων οπών και σχισμών ή από άλλου είδους οδοντιατρικό υλικό (Brantley και Eliades 2001).

Κατά τη βιοαποδόμηση των συνθέτων ρητινών μπορεί επίσης να απελευθερωθεί BPA. Εστεράσες, οι οποίες προσκολλώνται στο πολυμερές πλέγμα σε συγκεκριμένη θέση, καταλύουν την υδρόλυση των εστερικών δεσμών. Από τη διάσπαση των συνθέτων ρητινών προκύπτει, μεταξύ άλλων, BPA (Santerre και συν. 1999, Shajii και Santerre 1999).

Το γεγονός ότι η BPA ανευρίσκεται στο σάλιο, δε σημαίνει απαραίτητα ότι θα φτάσει στην κυκλοφορία και στη συνέχεια σε όργανα στόχους. Γι' αυτό παρόλο που έχει ανιχνευθεί BPA στο σάλιο ασθενών με προληπτικές εμφράξεις οπών και σχισμών, δεν έχει ανιχνευθεί στον ορό του αίματος (Fung και συν. 2000). Αυτό σημαίνει ότι η BPA απορροφάται ή σε μικρό βαθμό ή καθόλου στη συστηματική κυκλοφορία. Επιπλέον, η βιολογική δράση των ουσιών με πιθανή οιστρογονομιμητική δράση εξαρτάται από παράγοντες, οι οποίοι σχετίζονται, εκτός από την συγκέντρωση στο όργανο στόχο, με το μεταβολισμό τους, στοιχεία, που απαιτούν παραπάνω διερεύνηση.

5.2 Δράση της διφαινόλης-Α στους οιστρογονικούς υποδοχείς

Οι οιστρογονικοί υποδοχείς αποτελούν θέσεις δέσμευσης των οιστρογόνων αλλά αντιδρούν εκτός από τα οιστρογόνα και με συστατικά, τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια στερεοχημική δομή. Μεγάλη χημική συγγένεια με τους υποδοχείς των οιστρογόνων παρουσιάζουν στεροειδή και μη στεροειδή συστατικά, τα οποία περιέχουν τον φαινολικό δακτύλιο-Α, όπως είναι η BPA (Brantley και Eliades 2001).

Η παρουσία του μορίου BPA δε συνεπάγεται απαραίτητα οιστρογονική δράση, διότι υπάρχουν πολλοί παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την ικανότητα ή μη της επαγωγής της οιστρογονικής απάντησης και οι οποίοι σχετίζονται κυρίως με

φαρμακολογικές παραμέτρους. Η κατάλληλη συγκέντρωση στην περιοχή δράσης, η διανομή του φαρμάκου, η σύνδεση και η ενεργοποίηση του υποδοχέα, αλλά και η διάρκεια παραμονής του ελεύθερου φαρμάκου στην περιοχή δράσης είναι μερικές από αυτές (Ραχιώτης 2001).

Τα αποτελέσματα της εργασίας των Olea και συν. ενισχύθηκαν από μελέτες που ακολούθησαν, οι οποίες έδειξαν ότι το μόριο BPA μπορεί να δράσει ως ασθενές οιστρογόνο σε κυτταρικές καλλιέργειες (Brantley και Eliades 2001). Τα μόρια BPA και Bis-DMA φαίνεται να συνδέονται με υποδοχείς οιστρογόνων, αλλά είναι λιγότερο ισχυρά από τα φυσικά οιστρογόνα, περίπου χίλιες φορές ασθενέστερα (Brantley και Eliades 2001, Anusavice 2003).

Οι Tagumi και συν. (2000) μελέτησαν την οιστρογονομιμητική δράση υλικών προληπτικών καλύψεων οπών και σχισμών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας τους, ένα υδρόφοβο μονομερές, η διμεθακρυλική διφαινόλη Α (Bis-DMA), σχετίστηκε με την οιστρογονομιμητική δράση των συγκεκριμένων εμπορικών σκευασμάτων.

Η ίδια ομάδα ερευνητών σε μεταγενέστερη *in vitro* μελέτη (Wada και συν. 2004), αξιολόγησε την οιστρογονομιμητική δράση των απελευθερούμενων συστατικών από 24 σύνθετες ρητίνες και 18 συστατικών των συγκεκριμένων συνθέτων ρητινών. Από αυτές τις σύνθετες ρητίνες, στις 6 αποδόθηκαν οιστρογονομιμητικές ιδιότητες, και από τα 18 συστατικά αυτών, 1 φωτοσταθεροποιητής (η 2-υδροξυ-4-μεθοξυ-βενζοφαινόνη ή HMBP), 1 φωτοενεργοποιητής (η 2,2-διμεθοξυ-2-φαινυλ-ακετοφαινόνη ή DMPA) και 1 αναστολέας (η 2,6-δι-βουτυλ-π-κρεσόλη ή BHT) παρουσίασαν σημαντική οιστρογονομιμητική δραστηριότητα. Η συγκέντρωση του HMBP σε 4 απελευθερούμενα στο διάλυμα συστατικά με οιστρογονομιμητική δράση ήταν μεγαλύτερη από την ελάχιστη απαιτούμενη συγκέντρωση για οιστρογονομιμητική δράση και το DMPA ανιχνεύθηκε σε υψηλότερο επίπεδο από την ελάχιστη απαιτούμενη συγκέντρωση για οιστρογονομιμητική δράση στα υπόλοιπα 2 δοκίμια με οιστρογονομιμητική δράση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, η παρατηρούμενη οιστρογονομιμητική δράση των 6 συνθέτων ρητινών σχετίστηκε με την απελευθέρωση HMBP ή DMPA από τα υλικά αυτά.

Οι Gioka και συν. (2008) μελέτησαν με μία *in vitro* δοκιμασία την οιστρογονομιμητική δράση της σκόνης που προκύπτει κατά την αφαίρεση με κοπτικά μέσα ενός αυτοπολυμεριζόμενου και ενός φωτοπολυμεριζόμενου ορθοδοντικού συγκολλητικού παράγοντα. Τα απελευθερούμενα σε διάλυμα συστατικά από τις σκόνες των 2

συγκολλητικών παραγόντων αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητα πολλαπλασιασμού των καρκινικών κυττάρων του μαστού, τα οποία είναι ευαίσθητα στα οιστρογόνα. Ως θετικές ουσίες ελέγχου χρησιμοποιήθηκαν η οιστραδιόλη και το μόριο BPA, ενώ ως αρνητική το σάλιο. Βρήκαν ότι τόσο ο αυτοπολυμεριζόμενος όσο και ο φωτοπολυμεριζόμενος συγκολλητικός παράγοντας παρουσίασαν οιστρογονομιμητική δράση αυξάνοντας το ρυθμό πολλαπλασιασμού των κυττάρων κατά 160% και 128% αντίστοιχα σε σχέση με την ουσία ελέγχου.

Οι *in vivo* επιδράσεις της BPA βρίσκονται υπό διερεύνηση. Το ερώτημα όμως που τίθεται είναι αν οι μικρές ποσότητες της BPA οι οποίες απελευθερώνονται από τις οδοντιατρικές ρητίνες είναι ικανές να έχουν αρνητικές συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι βιολογικές επιδράσεις των συστατικών που απελευθερώνονται από τα οδοντιατρικά υλικά εξαρτώνται από διάφορες άλλες εκτός της συγκέντρωσης παραμέτρους, όπως είναι π.χ. η τοποθεσία απελευθέρωσής τους. Έτσι, η BPA μπορεί να έχει ασθενή οιστρογονομιμητική δράση σε καλλιέργειες ειδικών τύπων κυττάρων, αλλά οι *in vivo* επιδράσεις της είναι λιγότερο διευκρινισμένες. Με τα δεδομένα που υπάρχουν σήμερα, επομένως, δεν μπορεί να υποστηριχθεί ότι αυτά τα επίπεδα της BPA μπορούν να αποτελέσουν απειλή για τον ασθενή ή τον οδοντίατρο (Brantley και Eliades 2001).

5.3 Δοκιμασίες ελέγχου της οιστρογονομιμητικής δράσης των συνθέτων ρητινών

Αναφορικά με τη μελέτη των οιστρογονομιμητικών επιδράσεων των συστατικών που απελευθερώνονται από τις οδοντιατρικές ρητίνες, δεν υπάρχουν τυποποιημένες δοκιμασίες (Brantley και Eliades 2001). Οι δοκιμασίες που χρησιμοποιούνται είναι η μέθοδος της ανταγωνιστικής σύνδεσης των συστατικών σε υποδοχείς (competitive ligand-binding) (Ireland και συν. 1980), ο έλεγχος του πολλαπλασιασμού κυττάρων (cell proliferation) (Soto και συν. 1995, Gioka και συν. 2005, Gioka και συν. 2009), το σύστημα των 2 υβριδίων (yeast two-hybrid) (Nishikawa και συν. 1999) και η μέθοδος της αξιολόγησης της μεταγραφής με χρήση γονιδίων αναφοράς (reporter gene assay) (Tarumi και συν. 2000, Wada και συν. 2004).

Οι τρεις πρώτες δοκιμασίες παρουσιάζουν περιορισμούς όσον αφορά τη συγκριτική αξιολόγηση της οιστρογονομιμητικής δράσης των οδοντιατρικών ρητινών. Για παράδειγμα, η τεχνική της ανταγωνιστικής σύνδεσης των συστατικών σε υποδοχείς δεν

επιτρέπει τον έλεγχο της ενεργοποίησης της γονιδιακής έκφρασης μετά τη σύνδεση. Ο έλεγχος της ικανότητας των συστατικών για επαγωγή του πολλαπλασιασμού κυττάρων είναι μια *in vitro* δοκιμασία, η οποία στηρίζεται στην αξιολόγηση του πολλαπλασιασμού των καρκινικών κυττάρων του μαστού παρουσία των υπό έλεγχο υλικών. Το υλικό έρχεται σε επαφή με τα κύτταρα και καταγράφεται ο κυτταρικός πολλαπλασιασμός μετά από 24-72 h. Το υπό μελέτη υλικό θεωρείται οιστρογονομιμητικό όταν ο ρυθμός πολλαπλασιασμού των κυττάρων υπερβεί αυτόν του υλικού ελέγχου (οιστρογόνο). Το κύριο μειονέκτημα αυτής της δοκιμασίας είναι ότι στηρίζεται στον υπολογισμό του ρυθμού πολλαπλασιασμού των κυττάρων για τον προσδιορισμό της οιστρογονομιμητικής δράσης, ενώ υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που μπορούν να αυξήσουν το ρυθμό πολλαπλασιασμού εκτός της οιστρογονομιμητικής δράσης (Anusavice 2003). Επίσης, στερείται ειδικότητας, επειδή και άλλα μιτογόνα μπορούν να αυξήσουν τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. Στο σύστημα των 2 υβριδίων, όταν δύο πρωτεΐνες αλληλεπιδρούν (π.χ. οιστρογονικός υποδοχέας και συν-ενεργοποιητής) ως αποτέλεσμα της διέγερσης από το υπό έλεγχο συστατικό, αυξάνει η έκφραση ενός γονιδίου-δείκτη. Το σύστημα αυτό παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι η μεμβρανική διαπερατότητα των υπό έλεγχο συστατικών μπορεί να είναι διαφορετική, και έτσι το αποτέλεσμα να επηρεάζεται από το διαφορετικό ρυθμό εισόδου τους στο κύτταρο (Gray και συν. 1997). Η τεχνική της αξιολόγησης της δράσης με χρήση γονιδίων-δεικτών, των οποίων επάγεται η μεταγραφή, έχει καλύτερη ειδικότητα και ευαισθησία από τις άλλες μεθόδους (Baker 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

6.1 Εισαγωγή

Τα σύγχρονα υλικά για συντηρητικές αισθητικές αποκαταστάσεις, παρέχουν στον κλινικό ένα ευρύ φάσμα επιλογών για την αποκατάσταση της λειτουργικότητας και της αισθητικής του οδοντικού φραγμού. Οι εξελίξεις στην τεχνολογία των συνθέτων ρητινών και των συγκολλητικών παραγόντων έχουν καταστήσει αυτά τα υλικά ως «υλικά επιλογής» ακόμη και για εκτεταμένες αποκαταστάσεις, με εξαιρετικά αποτελέσματα. Η διατήρηση όμως του αποτελέσματος στο στοματικό περιβάλλον ενέχει περιορισμούς που σχετίζονται τόσο με το πολύπλοκο στοματικό περιβάλλον, όσο και με το ίδιο το υλικό. Τα προβλήματα των αποκαταστάσεων από σύνθετες ρητίνες, όπως είναι η οριακή προσαρμογή στους οδοντικούς ιστούς, η επιφανειακή τραχύτητα και αποτριβή, η χρωματική αστάθεια και η απώλεια της στιλπνότητας, έχουν αναγνωριστεί εδώ και καιρό. Καταβάλλεται προσπάθεια να αντιμετωπισθούν αυτά τα προβλήματα είτε με τροποποίηση της σύνθεσης των ίδιων των υλικών, είτε με τη χρήση επικαλύψεων των αποκαταστάσεων με ρητινώδη υλικά χαμηλού ιξώδους. Μελέτες των μηχανικών, χημικών, επιφανειακών και βιολογικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών έχουν συμβάλει στην αντιμετώπιση σε κάποιο βαθμό αυτών των προβλημάτων. Οι εργαστηριακές μέθοδοι ελέγχου των πολυμερών υλικών επικάλυψης είναι οι εξής:

- δοκιμασία ελέγχου της μοριακής σύνθεσης,
- δοκιμασία ελέγχου του βαθμού μετατροπής των δεσμών C=C,
- δοκιμασία ελέγχου της έκτασης της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο,
- δοκιμασία σκληρότητας κατά Vickers (VHN),
- δοκιμασία αποτριβής οδοντόβουρτσας
- δοκιμασία αποτριβής με τη μέθοδο φόρτισης με στυλεό,
- δοκιμασία ελέγχου της επιφανειακής τραχύτητας,
- δοκιμασία ελέγχου της χρωματικής σταθερότητας
- δοκιμασία ελέγχου της στιλπνότητας,
- δοκιμασία διαβροχής των υλικών επικάλυψης σε επιφάνειες σύνθετης ρητίνης και
- δοκιμασία ελέγχου της τοξικότητας και της οιστρογονομιμητικής δράσης.

6.2 Μέθοδοι ελέγχου χημικών ιδιοτήτων

α) Δοκιμασία ελέγχου μοριακής σύνθεσης

Η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) είναι μία ταχύτατη μέθοδος προσδιορισμού των χημικών ομάδων των μονομερών. Στη φασματοσκοπία IR αξιολογούνται οι ενέργειες που μπορεί να απορροφήσει ένα δείγμα όταν εκτεθεί σε ακτινοβολία μήκους κύματος $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Η περιοχή του IR δεν έχει επαρκή ενέργεια ώστε η ακτινοβολία να απομακρύνει ηλεκτρόνια από τα μόρια του δείγματος και να δημιουργήσει ιόντα, οπότε προκαλεί δονήσεις ατόμων ή χημικών ομάδων γύρω από τους δεσμούς που τα συνδέουν. Επειδή η απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα, ιόντα ή μόρια καθορίζεται από τις συνιστώσες της ηλεκτρομαγνητικής μετάπτωσης, δόνησης και περιστροφής που είναι κβαντισμένες, η απορρόφηση δε γίνεται αδιάκριτα αλλά μόνο με κβάντα ορισμένης τιμής. Έτσι η προκύπτουσα δόνηση γίνεται σε ορισμένες συχνότητες και μόνο όταν με την απορρόφηση δημιουργείται μεταβολή στο μέγεθος και τη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού (Pecsok και συν. 1980). Σε πολυατομικά μόρια οι τύποι των δονήσεων είναι πολλοί, όπως τάσης, κάμψης, σείσης, αιώρησης, συστροφής, ψαλιδισμού και οι αρμονικές τους. Η καταγραφή της έντασης των απορροφήσεων που αντιστοιχούν στους διάφορους τύπους δόνησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της IR ακτινοβολίας (δηλαδή το IR φάσμα) δίνει σημαντικές πληροφορίες για τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου, τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τον τύπο των δυνάμεων που τα συνθέτουν. Για τον προσδιορισμό των ενισχυτικών ουσιών στα σύνθετα υλικά, δοκίμια από κάθε υλικό πολυμερίζονται στον αέρα, απομακρύνεται η επιφανειακή ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με οινόπνευμα, οι επιφάνειες καλύπτονται με αγωγίμο άνθρακα και μελετώνται σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συζευγμένο με φασματόμετρο διασποράς ενέργειας ακτίνων-X.

β) Δοκιμασία ελέγχου του βαθμού μετατροπής των δεσμών C=C

Για τη μέτρηση του βαθμού μετατροπής των δεσμών C=C έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφορες μέθοδοι. Πρόκειται κυρίως για φασματοσκοπικές ή θερμιδομετρικές τεχνικές που παρέχουν ποσοτικές πληροφορίες για τη σχετική μεταβολή μετά τον πολυμερισμό είτε στη μάζα του υλικού, είτε στην επιφάνεια. Στις τεχνικές αυτές συμπεριλαμβάνονται η υπέρυθη φασματοσκοπία (IR), η φασματοσκοπία Raman και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) (Antonucci και Toth 1983, Shin και συν. 1993,

Silikas και συν. 2000, Imazato και συν. 2001, Halvorson και συν. 2003, Musanje και Ferracane 2004).

Συχνά για την αξιολόγηση του ποσοστού της απόδοσης της αντίδρασης χρησιμοποιούνται έμμεσες μέθοδοι, οι οποίες περιλαμβάνουν τη μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών (De Wald και Ferracane 1987, Murdock και συν. 2001, Price και συν. 2004, Soh και Yap 2004). Όμως, οι μέθοδοι αυτές δε σχετίζονται άμεσα με το ποσοστό μετατροπής, επηρεάζονται από την περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες και δύσκολα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συγκρίσεις μεταξύ διαφορετικών υλικών (Ηλιάδης 1985).

Από τις μεθόδους αυτές η φασματοσκοπία IR έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον για τον υπολογισμό του %RDB, τόσο στη μάζα του υλικού όσο και στις επιφάνειες. Συνήθως σε διαφανείς ουσίες στην ακτινοβολία IR εφαρμόζεται η τεχνική της διέλευσης IR δέσμης από τη μάζα τους. Σε αδιαφανείς όμως ουσίες (όπως οι σύνθετες οδοντιατρικές ρητίνες) η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί μόνο όταν το δείγμα έχει κονιορτοποιηθεί. Τέτοιες όμως διαδικασίες απαιτούν καταστροφή του δείγματος, προκαλούν ομογενοποίηση ενώ μπορούν να επηρεάσουν την ακρίβεια των μετρήσεων από την αναπτυσσόμενη θερμότητα κατά την κονιορτοποίηση. Για να αποφευχθούν αυτοί οι περιορισμοί αναπτύχθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας IR εσωτερικής ανάκλασης (Holland-Moritz και Siesler 1976). Ανάλογα με τον αριθμό των εσωτερικών ανακλάσεων, τα συστήματα εσωτερικής ανάκλασης διακρίνονται σε μιας (ATR) ή πολλαπλών εσωτερικών ανακλάσεων (MIR). Τα πρώτα χρησιμοποιούνται σε δείγματα που εμφανίζουν μεγάλη απορρόφηση, ενώ τα δεύτερα σε δείγματα με μικρή απορρόφηση. Για τους ποσοτικούς προσδιορισμούς χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, η μέθοδος της διπλής συχνότητας (Perry 1970). Επιλέγεται η συχνότητα του δείγματος που μας ενδιαφέρει (αναλυτική συχνότητα) και μία δεύτερη συχνότητα που να βρίσκεται κοντά στην πρώτη, η οποία να μη μεταβάλλεται (συχνότητα αναφοράς). Στους υπολογισμούς συμμετέχουν οι λόγοι των απορροφήσεων αναλυτικής συχνότητας ως προς τη συχνότητα αναφοράς, ώστε οι τιμές να διορθώνονται αυτόματα για πιθανό φωτομετρικό σφάλμα (Pecsok και συν. 1980).

Για τον υπολογισμό του %RDB στις σύνθετες οδοντιατρικές ρητίνες που πολυμερίζονται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, λαμβάνονται φάσματα πριν και μετά τον πολυμερισμό των υλικών και το ποσοστό μετατροπής $C=C$ υπολογίζεται ως προς τα μονομερή. Χρησιμοποιείται η τεχνική της διπλής συχνότητας. Το ποσοστό μετατροπής υπολογίζεται από την αναλογία του λόγου της κορυφής απορρόφησης των αλειφατικών δεσμών $C=C$ (1638 cm^{-1}) προς τους αρωματικούς $C...C$ (1608 cm^{-1}) σε πολυμερισμένο

υλικό ως προς τον αντίστοιχο λόγο του μονομερούς (Rueggeberg και συν. 1990, Pianelli και συν. 1999, Lohbauer και συν. 2005). Ως εσωτερική σταθερά (συχνότητα αναφοράς) χρησιμοποιούνται οι αρωματικοί δεσμοί $C...C$ με το κριτήριο ότι δεν αλλοιώνονται κατά τον πολυμερισμό. Όταν η σύνθετη ρητίνη δεν περιέχει αρωματικά, ως εσωτερική σταθερά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο δεσμός NH της ουρεθάνης (3373 cm^{-1}) ή ο δεσμός $C=O$ (1720 cm^{-1}) (Rueggeberg και συν. 1990, Nomoto και Hirasawa 1999).

γ) Δοκιμασία ελέγχου της έκτασης της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο

Υπό την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου, σχηματίζεται στην επιφάνεια της σύνθετης ρητίνης μία ζώνη αναστολής πολυμερισμού, όταν ο πολυμερισμός γίνεται στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον (Eliades και Caputo 1989, Gauthier και συν. 2005, Shawkat και συν. 2009). Η αντίδραση αναστολής του πολυμερισμού των ελευθέρων ριζών από τον αέρα οφείλεται στη χημική συγγένεια του οξυγόνου με τις ελεύθερες ρίζες κατά τον πολυμερισμό, η οποία είναι μεγαλύτερη από εκείνη του μονομερούς (Bovey και Kolthoff 1948). Όταν ξεκινήσει η παραγωγή ελευθέρων ριζών σε ένα σύστημα μονομερών, το οξυγόνο που βρίσκεται διαλυμένο στη μάζα του αρχίζει να καταναλώνεται σχηματίζοντας πολυυπεροξειδία με τις ελεύθερες ρίζες (Turner 1980, Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986). Τα πολυυπεροξειδία είναι ιδιαίτερα σταθερά και σταδιακά αποδομούνται σε αλδεϋδες (Turner 1980).

Το εύρος της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο για τις φωτοπολυμεριζόμενες σύνθετες ρητίνες κυμαίνεται μεταξύ 5 και 20 μm (Finger και συν. 1996, Kim και συν. 2006, Shawkat και συν. 2009) και εξαρτάται από τη σύνθεση των μονομερών (Finger και συν. 1996, Lee και συν. 2004) και τα συστήματα ενεργοποίησης (Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986, Rueggeberg και Margeson 1990). Στα φωτοπολυμεριζόμενα υλικά το οξυγόνο δεσμεύει τις ρίζες που παράγονται από τη διάσπαση του ενεργού συμπλόκου του φωτοενεργοποιητή και της αλειφατικής αμίνης (Williams και Cunningham 1979). Με παρόμοιο τρόπο, στα χημικά πολυμεριζόμενα υλικά δεσμεύονται οι ρίζες, οι οποίες προέρχονται από το οξειδοαναγωγικό σύστημα του υπεροξειδίου του βενζολίου και της αρωματικής αμίνης (Ruyter 1981).

Τα υλικά, τα οποία πολυμερίζονται με ακτινοβολία παρουσιάζουν μικρότερο εύρος αναστολής, επειδή η αντίδραση πολυμερισμού πραγματοποιείται ταχύτερα από τα χημικά πολυμεριζόμενα και η παραγωγή των ελευθέρων ριζών πραγματοποιείται σχεδόν ακαριαία

φτάνοντας πολύ γρήγορα τη μέγιστη ενεργή συγκέντρωση. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται ο χρόνος της ανασταλτικής δράσης του οξυγόνου. Επιπρόσθετα, κατά την ανάμειξη των χημικά πολυμεριζόμενων υλικών, αυξάνει η περιεκτικότητά τους σε αέρα και κατ' επέκταση και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, με συνέπεια την επιβράδυνση του χρόνου πήξης (Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986). Τα υλικά με χαμηλότερο ιξώδες παρουσιάζουν μεγαλύτερο πάχος απολυμέριστης ρητίνης (ζώνης αναστολής) συγκρινόμενα με τα υλικά υψηλότερου ιξώδους (Ruyter 1981, Rueggeberg και Margeson 1990).

Τα υλικά, στα οποία παραμένει μετά τον πολυμερισμό ένα επιφανειακό απολυμέριστο στρώμα όταν αυτό έρθει σε επαφή με το οξυγόνο, είναι οι συγκολλητικοί παράγοντες, οι σύνθετες ρητίνες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τις προληπτικές εμφράξεις των οπών και σχισμών (sealants), για την αποκατάσταση της απώλειας των οδοντικών ιστών, για την επικάλυψη αποκαταστάσεων σύνθετης ρητίνης (CSS), για τη συγκόλληση των ορθοδοντικών αγκίστρων, και τέλος, οι ρητινώδεις κονίες.

Όσον αφορά στο συγκολλητικό παράγοντα, μετά την επάλειψή του στα τοιχώματα της κοιλότητας, ακολουθεί μείωση του πάχους του, που συνήθως γίνεται με ελαφρύ ρεύμα αέρα. Επειδή ο συγκολλητικός παράγοντας είτε δεν περιέχει ενισχυτικές ουσίες, είτε περιέχει σε μικρή περιεκτικότητα, υπάρχει πιθανότητα μεγαλύτερης εκατοστιαίας συστολής πολυμερισμού από αυτή της σύνθετης ρητίνης (Craig 1989). Επίσης, ο συγκολλητικός παράγοντας λόγω του μικρότερου ποσοστού ενισχυτικών ουσιών μπορεί να απορροφήσει πιο εύκολα νερό σε σχέση με τη σύνθετη ρητίνη. Γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η μείωση του πάχους του συγκολλητικού παράγοντα. Ωστόσο, με το ρεύμα αέρα που απαιτείται σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι πιθανό να μειωθεί το πάχος του συγκολλητικού παράγοντα σε τέτοιο βαθμό, που ο πολυμερισμός ολόκληρου του στρώματος του υλικού να ανασταλεί από το οξυγόνο και να μην πολυμεριστεί καθόλου. Η τοποθέτηση της σύνθετης ρητίνης πάνω από αυτό το απολυμέριστο στρώμα μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να βοηθήσει στον πολυμερισμό του μέσω της διάχυσης συστατικών στο συγκολλητικό παράγοντα. Ωστόσο, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα μειωμένης αντοχής δεσμού μεταξύ της αδροποιημένης αδαμαντίνης και της σύνθετης ρητίνης (Rueggeberg και Margeson 1990). Επιπλέον, ο μη πολυμερισμός του συγκολλητικού παράγοντα λόγω της ανασταλτικής δράσης του οξυγόνου, μπορεί να οδηγήσει σε ανομοιόμορφο πάχος του μετά την προσαρμογή της σύνθετης ρητίνης στα τοιχώματα της κοιλότητας. Γι' αυτό το λόγο είναι τουλάχιστον απαραίτητο να τηρούνται οι χρόνοι

φωτοπολυμερισμού που προτείνονται από την κατασκευάστρια εταιρεία (Kim και συν. 2006).

Κλινικά, για τη σύνθετη ρητίνη που χρησιμοποιείται ως υλικό αποκατάστασης, η ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο παρουσιάζεται ή μεταξύ των στρωμάτων που πολυμερίζονται ή στην επιφάνεια του υλικού, όταν αυτό πολυμεριστεί χωρίς την παρουσία τεχνητού τοιχώματος (Li 1997, Truffier-Boutry και συν. 2003, Tezvergil-Mutluay και συν. 2008). Κλινικά γίνεται αντιληπτό κατά τη διαδικασία λείανσης λόγω της κολλώδους υφής του. Τα συστατικά της ζώνης αναστολής είναι παρόμοια με της μη πολυμερισμένης ρητίνης, με τη διαφορά ότι οι ρίζες του συστήματος ενεργοποίησης έχουν εξουδετερωθεί από το οξυγόνο του αέρα. Όσον αφορά στην αντοχή δεσμού μεταξύ των στρωμάτων της σύνθετης ρητίνης, οι Eliades και Caputo (1989) βρήκαν ότι η απομάκρυνση της ζώνης αναστολής πολυμερισμού στις σύνθετες ρητίνες με την εφαρμογή ακετόνης οδηγεί σε σημαντικά μεγαλύτερη αντοχή του δεσμού μεταξύ των στρωμάτων σε σχέση με το εάν το στρώμα μείνει ανέπαφο ή απομακρυνθεί μηχανικά. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την εργασία του Suh (2004), ο οποίος βρήκε ότι η παρουσία ή μη του στρώματος αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο στο συγκολλητικό παράγοντα δεν επηρεάζει την αντοχή δεσμού με τη σύνθετη ρητίνη (Suh 2004). Ο διαφορετικός τύπος των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις μελέτες πιθανά να ερμηνεύει τα αποτελέσματα που προαναφέρθηκαν. Όσον αφορά στο τελικό επιφανειακό στρώμα της σύνθετης ρητίνης, το οποίο παραμένει απολυμέριστο λόγω της ανασταλτικής δράσης του οξυγόνου, αυτό απομακρύνεται μηχανικά με τη διαμόρφωση και λείανση της αποκατάστασης, οπότε προβλήματα που έχουν μελετηθεί, όπως επιφανειακού αποχρωματισμού (Park και συν. 2004), δεν φαίνονται να έχουν κλινικά σημασία.

Όσον αφορά στα sealants, τα χημικά πολυμεριζόμενα υλικά παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλη ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο. Λόγω του μικρού πάχους των υλικών αυτών, η μεγάλη ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο μπορεί ουσιαστικά να οδηγήσει στην παρουσία ακάλυπτων από το εμφρακτικό υλικό αδροποιημένων περιοχών. Επιπρόσθετα, το υλικό που δεν πολυμερίζεται απελευθερώνεται τελικά στη στοματική κοιλότητα, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο όγκος του υλικού που παραμένει σε επαφή με τους οδοντικούς ιστούς, να παρατηρείται λόγω της απώλειάς του επιταχυνόμενη αποτριβή (Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986) αλλά και προβλήματα βιοσυμβατότητας. Στα ρητινώδη υλικά CSS, με παρόμοιο μηχανισμό με αυτόν που περιγράφηκε προηγουμένως, το απολυμέριστο υλικό απελευθερώνεται τελικά στη

στοματική κοιλότητα, με αποτέλεσμα να μένουν επιφανειακά εκτεθειμένες ενισχυτικές ουσίες (για τα σκευάσματα, τα οποία περιέχουν ενισχυτικές ουσίες και δεν αποτελούνται αποκλειστικά από υγρή ρητίνη) οδηγώντας στην επιταχυνόμενη αποτριβή του υλικού (Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986). Τέλος, είναι υπό διερεύνηση η βιοσυμβατότητα των υλικών αυτού του τύπου. Στις ρητινώδεις κονίες η ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο, μπορεί να οδηγήσει στην απομάκρυνση του απολυμέριστου υλικού από τα όρια της αποκατάστασης. Αυτό αποφεύγεται με την τοποθέτηση ενός στρώματος υλικού απομόνωσης στα όρια της αποκατάστασης που συνήθως είναι παράγωγο της γλυκερίνης και το οποίο «μπλοκάρει» το οξυγόνο. Στα συγκολλητικά συστήματα των ορθοδοντικών αγκίστρων, τα οποία είναι συνήθως σύνθετες ρητίνες χαμηλού ιξώδους, τα προβλήματα εντοπίζονται στην περιφέρεια των αγκίστρων. Λόγω του λεπτού πάχους και του μη πολυμερισμού της σύνθετης ρητίνης ως συνέπεια της ανασταλτικής δράσης του οξυγόνου, παραμένει εκτεθειμένη η απασβεστιωμένη λόγω της αδροποίησης αδαμαντίνη, η οποία είναι πλέον πιο επιρρεπής στην κατακράτηση οδοντικής μικροβιακής πλάκας.

Έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για τον περιορισμό της αντίδρασης αναστολής του πολυμερισμού των συνθέτων ρητινών από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η τροποποίηση της χημικής δομής των μονομερών, ώστε να αυξηθεί το ιξώδες τους και να μειωθεί η δυνατότητα διάχυσης του οξυγόνου, αποτελεί μία από αυτές (Finger και συν. 1996). Επίσης, έχει εφαρμοστεί η αύξηση της περιεκτικότητας των συνθέτων ρητινών σε ενισχυτικές ουσίες, οι οποίες δρουν σαν αδρανή φράγματα στη διάχυση του οξυγόνου και η προσθήκη διαλυτών με σημείο εξαιρώσεως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, π.χ. ακετόνη, η οποία καθώς εξατμίζεται δημιουργεί στρώμα ατμών που αναστέλλει τη διείσδυση του οξυγόνου. Οι διαλύτες αυτοί, ωστόσο, παρουσιάζουν το μειονέκτημα ότι αυξάνουν το πορώδες της οργανικής μήτρας (Eliades και Caputo 1989). Επίσης, σε αρκετά από τα ρητινώδη υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη αποκαταστάσεων σύνθετης ρητίνης, έχουν προστεθεί μονομεθακρυλικά παράγωγα, τα οποία πολυμερίζονται ταχύτατα μειώνοντας την ικανότητα διείσδυσης του οξυγόνου. Ωστόσο, τα υλικά αυτά λόγω της παρουσίας των μονομεθακρυλικών παραγώγων μειονεκτούν ως προς την αντοχή.

Τέλος, έχει προταθεί ο ταχύτατος φωτοπολυμερισμός των συνθέτων ρητινών, με σκοπό την ακαριαία παραγωγή των ελευθέρων ριζών και τη μείωση του χρόνου της ανασταλτικής δράσης του οξυγόνου, ο οποίος ωστόσο παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία μικρορωγμών στη μάζα του υλικού.

Η αξιολόγηση του βαθμού αναστολής του πολυμερισμού από το οξυγόνο του αέρα πραγματοποιείται με δύο μεθόδους: την οπτική και τη φασματοσκοπική (Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986, Rueggeberg και Margeson 1990).

Οπτική μέθοδος

Όταν η αντίδραση πολυμερισμού πραγματοποιείται στον αέρα, το ατμοσφαιρικό οξυγόνο αρχίζει να διεισδύει ταχύτατα στη μάζα του συστήματος για να αναπληρώσει το ποσοστό που δεσμεύτηκε. Η διείσδυση αυτή πραγματοποιείται με βάση κλασικές αρχές της διάχυσης, αδρανοποιώντας ελεύθερες ρίζες της περιφέρειας, σχηματίζοντας τη ζώνη της επιφανειακής αναστολής. Η διαφορετική σύσταση της ζώνης αναστολής από την πολυμερισμένη ρητίνη και ο μικρότερος δείκτης διάθλασής της επιτρέπουν τη μικροσκοπική παρατήρηση (Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986).

Κατά την οπτική μέθοδο, στην οριζόντια τράπεζα ανάγνωσης ενός οπτικού μικροσκοπίου με διερχόμενο φωτισμό τοποθετείται μία αντικειμενοφόρος πλάκα εφοδιασμένη με δύο δοκούς σταθερού πάχους. Μικρή ποσότητα από το υπό εξέταση υλικό τοποθετείται στην αντικειμενοφόρο πλάκα με τη βοήθεια μικροπιπέτας. Στη συνέχεια το υλικό καλύπτεται με μία καλύπτρα μικροσκοπίου, ώστε μόνο τα πλάγια χείλη του να έρχονται σε επαφή με τον αέρα. Ακολουθεί ο φωτοπολυμερισμός του υλικού.

Η επιλογή του όγκου του υλικού συνήθως προκύπτει μετά από προκαταρκτικές μετρήσεις, ώστε τα δοκίμια να έχουν διάμετρο μικρότερη από την έξοδο του φωτοπολυμεριστή. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται η ομοιόμορφη ακτινοβόλησή τους, αλλά και το συγκρίσιμο των αποτελεσμάτων.

Μετά την ενεργοποίηση των συστημάτων φωτογραφίζεται η ζώνη αναστολής του πολυμερισμού από το οξυγόνο. Από τις φωτογραφίες που τυπώνονται μετρίεται το εύρος της αναστολής με παχύμετρο σε διάφορα σημεία στο ίδιο δείγμα (Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986).

Φασματοσκοπική μέθοδος

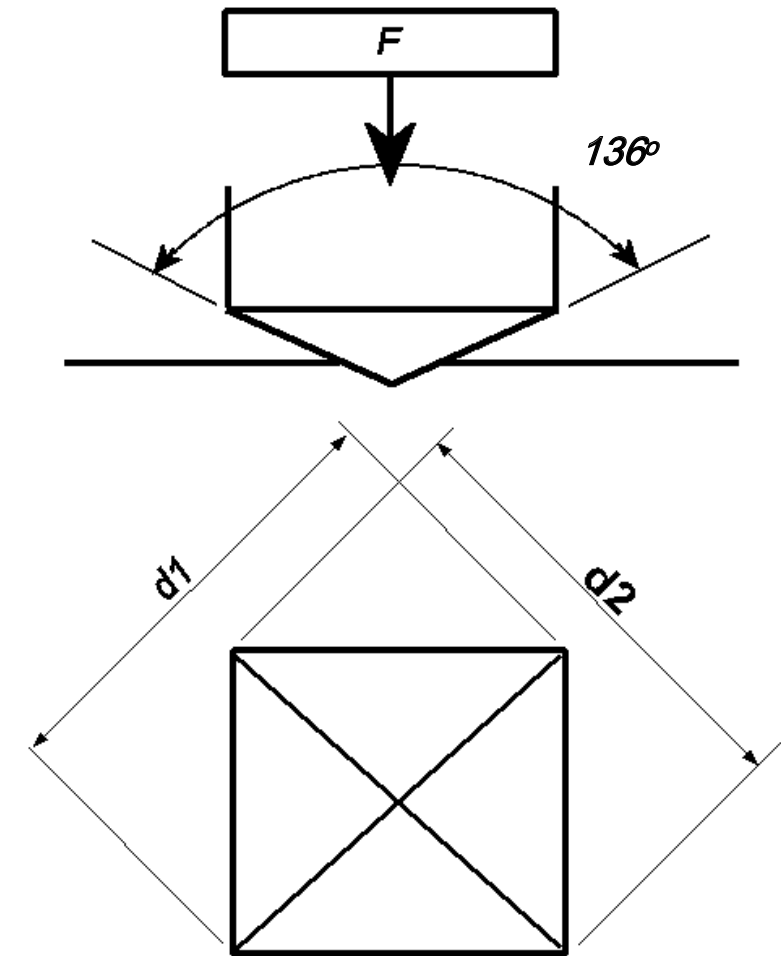
Η δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση του βαθμού αναστολής του πολυμερισμού από το οξυγόνο του αέρα είναι η φασματοσκοπία διέλευσης υπέρυθρου (Transmission Infrared Spectroscopy ή TIR). Στην τεχνική αυτή το υπό μελέτη

υλικό επαλείφεται σε δισκία βρωμιούχου καλίου, ακολουθεί φωτοπολυμερισμός και ακολούθως μελετώνται τα φάσματα του υλικού. Ακολουθεί απομάκρυνση της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο με τη χρήση ακετόνης και εκ νέου μελέτη των φασμάτων του υλικού.

6.3 Μέθοδοι ελέγχου μηχανικών ιδιοτήτων

α) Δοκιμασία σκληρότητας κατά Vickers (VHN)

Για τον υπολογισμό της σκληρότητας κατά Vickers, καταγράφεται η διάμετρος του εντυπώματος που καταλείπεται στο υπό μελέτη υλικό, αφού λειανθεί, μετά την άσκηση φορτίου από το διαμαντένιο άκρο ειδικής συσκευής (σκληρόμετρο). Ο χρόνος άσκησης του πλήρους φορτίου, το οποίο είναι της τάξης των 1-100 kgf, είναι συνήθως 10-15 δευτερόλεπτα. Το διαμαντένιο άκρο έχει σχήμα πυραμίδας με τετράγωνη βάση και γωνία 136° μεταξύ των απέναντι πλευρών (Εικ. 6) (Brantley και Eliades 2001, <http://www.gordonengland.co.uk/hardness/>). Το μήκος των δύο διαγωνίων που καταλείπονται στην επιφάνεια του υλικού μετά την απομάκρυνση του φορτίου μετράται με τη βοήθεια μικροσκοπίου και υπολογίζεται ο μέσος όρος τους (Morena και συν. 1986, Brantley και Eliades 2001, <http://www.gordonengland.co.uk/hardness/>).



Εικ.6. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της σκληρότητας κατά Vickers (από <http://www.gordonengland.co.uk/hardness/>).

Αφού υπολογιστεί ο μέσος όρος των διαγωνίων, υπολογίζεται η τιμή της σκληρότητας μέσω της εξίσωσης:

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad HV = 1.854 \frac{F}{d^2},$$

όπου F το φορτίο σε kgf, d ο μέσος όρος του μήκους των διαγωνίων σε mm, d1 και d2 το μήκος των διαγωνίων σε mm και HV η σκληρότητα Vickers.

Εναλλακτικά, και πιο εύκολα, η τιμή της σκληρότητας μπορεί να υπολογιστεί μέσω ειδικών πινάκων μετατροπής, από τους οποίους δίνοντας την τιμή του φορτίου και τη μέση τιμή των διαγωνίων, λαμβάνεται η τιμή της σκληρότητας (<http://www.gordonengland.co.uk/hardness/>).

Πολλά υλικά επικάλυψης με μικρή περιεκτικότητα ενισχυτικών ουσιών, εμφανίζουν έντονο φαινόμενο ελαστικής επαναφοράς. Σε αυτά τα υλικά προτιμάται η μέτρηση της δυναμικής σκληρότητας (Shore A ή D).

β) Δοκιμασία αποτριβής με οδοντόβουρτσα

Για τον προσδιορισμό της αποτριβής με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας, παρασκευάζονται δοκίμια των πολυμερών υλικών. Στη συνέχεια αυτά εγκιβωτίζονται σε μήτρα από teflon ή εποξική ρητίνη. Τα δοκίμια μεταφέρονται σε ειδική διάταξη αποτριβής με οδοντόβουρτσα, όπου υποβάλλονται σε κύκλους βουρτσίσματος παρουσία μίγματος οδοντόκρεμας και νερού. Οι ποιοτικές ή δομικές μεταβολές στην επιφανειακή μορφολογία μπορούν να αξιολογηθούν με οπτικό μικροσκόπιο, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ή με οπτικό προφίλομετρο. Σε περιπτώσεις που χρησιμοποιείται ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, λαμβάνονται αποτυπώματα των δοκιμίων με σιλκόνη προσθήκης και κατασκευάζονται εποξικά εκμαγεία των επιφανειών τους, πριν και μετά την αποτριβή, και μελετώνται οι επιφανειακές μεταβολές. Η χρήση των εκμαγείων σε αυτή την περίπτωση είναι απαραίτητη, για να αποφευχθούν οι αλλοιώσεις στην επιφανειακή μορφολογία των δοκιμίων λόγω του υψηλού κενού και των θερμικών παρενεργειών της δέσμης στην επιφάνειά τους.

γ) Δοκιμασία αποτριβής με τη μέθοδο φόρτισης με στυλεό

Για τον προσδιορισμό της αποτριβής με τη μέθοδο φόρτισης με στυλεό παρασκευάζονται δοκίμια των πολυμερών υλικών, τα οποία εγκιβωτίζονται σε μήτρα από teflon ή εποξική ρητίνη και υποβάλλονται σε δοκιμασία φόρτισης με στυλεό σύμφωνα με το σύστημα OHSU (OHSU oral wear simulator). Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει μία συσκευή αποτριβής, η οποία αναπτύχθηκε από τους Condon και Ferracane (1996). Το αρχικό μοντέλο της συσκευής περιελάμβανε δύο θαλάμους αποτριβής, ενώ πλέον διαθέτει τέσσερις, με σκοπό την ταυτόχρονη υποδοχή πολλαπλών δοκιμίων. Αναπαράγει τους κύριους μηχανισμούς αποτριβής που πραγματοποιούνται στο στοματικό περιβάλλον, που

είναι η αποτριβή τριών σωμάτων (three body abrasion) (με τη μεσολάβηση κάποιου μέσου μεταξύ των επιφανειών που αποτρίβονται) και η αποτριβή δύο σωμάτων (attrition).

Ένας στυλεός με αδαμαντίνη ασκεί στην επίπεδη επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού μικρή δύναμη, έως 20N, και στη συνέχεια την διατρέπει σε μήκος 8 mm παρουσία πολλού τροφής, με σκοπό την προσομοίωση της λειτουργίας της μάσησης, όπου τα δόντια «γλιστράνε» κατά μήκος των ανταγωνιστών δοντιών. Αυτό αναπαράγει το μηχανισμό της αποτριβής τριών σωμάτων για προκαθορισμένο αριθμό κύκλων. Στη συνέχεια, ο στυλεός σταματά και η δύναμη αυξάνεται στα 90N, όπως συμβαίνει στην κεντρική σύγκλειση, προκαλώντας εντοπισμένα αποτριβή δύο σωμάτων. Συνήθως οι επιφάνειες πριν και μετά την αποτριβή ελέγχονται με προφίλομετρία.

Η συσκευή αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της αντίστασης στην αποτριβή συνθέτων ρητινών, ρητινωδών και ρητινωδώς τροποποιημένων υαλοϊονομερών κονιών και αμαλγάματος (Condon και Ferracane 1996, Condon και Ferracane 1997, Braga και συν. 2002).

δ) Δοκιμασία αντοχής στην αποκόλληση από τη σύνθετη ρητίνη

Οι δοκιμασίες που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της αντοχής δεσμού CSS (composite surface sealers) και σύνθετης ρητίνης είναι η δοκιμασία εφελκυσμού, η δοκιμασία διάτμησης και, σε περιορισμένο βαθμό, η φόρτιση με στρέψη (Van Noort και συν. 1989, Fox και συν. 1994, Katona 1997, Eliades και Brantley 2000, Brantley και Eliades 2001, Armstrong και συν. 2010, Braga και συν. 2010, Van Meerbeek και συν. 2010).

Η αντοχή του δεσμού CSS και σύνθετης ρητίνης μπορεί να μετρηθεί με μακρο- ή μικρο- δοκιμασία, ανάλογα με το μέγεθος της επιφάνειας δεσμού. Στη μακρο- δοκιμασία, η επιφάνεια δεσμού είναι μεγαλύτερη από 3 mm² και η αντοχή δεσμού μπορεί να υπολογιστεί με δοκιμασία διατμητικής αποκόλλησης, εφελκυσμού ή δοκιμασία εξώθησης (Van Meerbeek και συν. 2010).

Από τις μακρο- δοκιμασίες, η δοκιμασία διάτμησης είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη. Η δοκιμασία αυτή, συγκρινόμενη με τις άλλες μεθόδους, είναι πιο εύκολη και γρήγορη. Στην προσπάθεια τυποποίησης των συνθηκών της δοκιμασίας, έχουν αναπτυχθεί ειδικές αρπάγες, όπως είναι το “Ultradent jig” (Ultradent, Salt Lake City, UT, USA) και το πιο πρόσφατο “SDI rig” (SDI, Bayswater, Victoria, Australia). Οι τιμές της αντοχής δεσμού με τη δοκιμασία αυτή κυμαίνονται και εξαρτώνται από διάφορες

παραμέτρους, όπως είναι το μέτρο ελαστικότητας της σύνθετης ρητίνης, το μέγεθος της επιφάνειας δεσμού, οι συνθήκες αποθήκευσης των δοκιμών (π.χ. κόπωση) και ο σχεδιασμός διεξαγωγής του πειράματος (π.χ. ταχύτητα φόρτισης, τρόπος άσκησης διατμητικής δύναμης κλπ). Η μακρο- δοκιμασία εφελκυσμού είναι λιγότερο δημοφιλής από τη δοκιμασία διάτμησης, διότι λόγω του μεγέθους των δοκιμών είναι πρακτικά πιο δύσκολο να εφαρμοστεί. Η δοκιμασία εξώθησης μπορεί επίσης να εφαρμοστεί, αλλά επειδή η προετοιμασία των δοκιμών είναι τεχνικά πιο δύσκολη και απαιτεί γενικά πιο χρονοβόρα διαδικασία, έχει περιοριστεί η χρήση της στη μελέτη της αντοχής δεσμού αζόνων και οδοντίνης (Van Meerbeek και συν. 2010).

Τυπικά, η μικρο- δοκιμασία που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της αντοχής δεσμού είναι η δοκιμασία μικρο-εφελκυσμού, όπως αυτή αναπτύχθηκε το 1994 από τους Sano και συν. (1994). Σε αυτή την περίπτωση, η επιφάνεια δεσμού είναι πολύ μικρότερη συγκρινόμενη με τις μακρο- δοκιμασίες, συγκεκριμένα της τάξης 1 mm² ή και λιγότερο. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή είναι χρονοβόρα και τεχνικά ευαίσθητη. Το κύριο πλεονέκτημα που παρουσιάζει συγκρινόμενη με τη μακρο- δοκιμασία είναι η οικονομική χρήση των δοντιών (κατασκευή πολλαπλών δοκιμών από ένα δόντι). Η μικρο- δοκιμασία διάτμησης είναι εύκολη στην εφαρμογή της και παρουσιάζει επίσης το πλεονέκτημα της κατασκευής πολλαπλών δοκιμών από ένα δόντι. Ωστόσο, η μη ομοιόμορφη κατανομή των τάσεων κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, η οποία είναι μεγαλύτερη συγκρινόμενη με τη “macro” δοκιμασία διάτμησης, έχει περιορίσει τη χρήση αυτής της μεθόδου (Van Meerbeek και συν. 2010).

Από τις παραπάνω μεθόδους, η δοκιμασία της μακρο- διάτμησης, λόγω του μεγέθους των δοκιμών CSS-σύνθετης ρητίνης, των πιο ομοιόμορφων τάσεων σε σχέση με τη μικρο- δοκιμασία διάτμησης και της ευκολίας στην εφαρμογή συγκρινόμενη με όλες τις άλλες μεθόδους, είναι η πιο διαδεδομένη.

Οι επιφάνειες των δοκιμών μετά τη δοκιμασία της αποκόλλησης μελετώνται με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

6.4 Μέθοδοι ελέγχου επιφανειακών ιδιοτήτων

α) Δοκιμασία ελέγχου της χρωματικής σταθερότητας

Η μέτρηση του χρώματος μπορεί να γίνει με οπτική παρατήρηση, η οποία είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος καθορισμού του χρώματος ενός αντικειμένου ή με τη χρήση

εξειδικευμένων οργάνων. Κατά την οπτική παρατήρηση τρεις είναι οι παράγοντες που λαμβάνουν μέρος: α) η φωτεινή πηγή, β) το δείγμα και το υπόδειγμα σύγκρισης και γ) ο οφθαλμός, ο οποίος παίζει το ρόλο του ανιχνευτή. Το χρώμα αξιολογείται κυρίως ως προς μία ή και όλες τις διαστάσεις του χρώματος σε σχέση με κάποιο άλλο χρώμα που παίζει το ρόλο του μάρτυρα. Στην περίπτωση της χρήσης των ειδικών συσκευών, ο ανιχνευτής, που στην οπτική παρατήρηση είναι ο οφθαλμός, και ο εγκέφαλος, αντικαθίστανται με ένα μηχανικό ανιχνευτή, που αντί για ποιοτική αξιολόγηση εφαρμόζει ποσοτική. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι καταγραφής του χρώματος είναι η φασματοραδιομετρία, η φασματοφωτομετρία και η τρισδιάστατη χρωματομετρία (Γαϊνταντζοπούλου 2003).

Το φασματοραδιόμετρο είναι μία συσκευή που μετρά ποσότητες ακτινοβολίας με τη μορφή μήκους κύματος. Αποτελείται από μία φωτεινή πηγή, ένα φίλτρο ανάλυσης της ακτινοβολίας, ένα φυσικό ανιχνευτή, έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή και μία εσωτερική οθόνη επίδειξης της μέτρησης. Η φωτεινή πηγή ακτινοβολεί το υπό μελέτη δείγμα και η ακτινοβολία που εκπέμπεται από αυτό περνά μέσα στη συσκευή, αναλύεται από το φίλτρο ανάλυσης, μεταφέρεται στον ανιχνευτή, αναλύεται από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και τελικά εμφανίζεται στην οθόνη με τη μορφή αριθμητικής ένδειξης. Με τη φασματοραδιομετρία μετρείται η κατανομή φάσματος της εκπεμπόμενης από το δείγμα φωτεινής ακτινοβολίας, μπορούν όμως να υπολογιστούν και οι χρωματικοί συντελεστές x,y,z και οι παράμετροι L^*,a^*,b^* του συστήματος CIE $L^*a^*b^*$, καθώς και η θερμοκρασία χρώματος (Billmeyer και Saltzman 1981, Γαϊνταντζοπούλου 2003).

Το φασματοφωτόμετρο δίνει με τη μορφή καμπύλης (φάσμα) τις αναλογίες της ακτινοβολίας που εκπέμπονται για όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος. Ανάλογα με τον τύπο της συσκευής μπορεί να λειτουργεί και να δίνει πληροφορίες και για άλλα μήκη κύματος εκτός της ορατής περιοχής. Ο σχεδιασμός του είναι παρόμοιος με του φασματοραδιομέτρου, αποτελείται δηλαδή από μία φωτεινή πηγή, ένα φίλτρο ανάλυσης της ακτινοβολίας και έναν ανιχνευτή. Το φασματοφωτόμετρο συγκρίνει για κάθε μήκος κύματος τη φωτεινή ακτινοβολία που εκπέμπεται από το υπό μέτρηση δείγμα με την ενέργεια που αρχικά προσπίπτει στο συγκεκριμένο αντικείμενο. Η φασματοφωτομετρία μετρά το κλάσμα ανάκλασης και διέλευσης του φωτός από κάποιο αντικείμενο. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με μορφή καμπύλης εκφράζονται με αριθμητικές τιμές των χρωματικών συντελεστών x,y,z και των παραμέτρων L^*,a^*,b^* του συστήματος CIE $L^*a^*b^*$ (Billmeyer και Saltzman 1981, Γαϊνταντζοπούλου 2003).

Η τρισδιάστατη χρωματομετρία μετρά τις αναλογίες ακτινοβολίας που εκπέμπονται, των τριών βασικών χρωμάτων εκπομπής, του μπλε, του κόκκινου και του

πράσινου. Οι μετρήσεις της χρωματομετρίας εκφράζονται αριθμητικά με βάση το σύστημα CIE L*a*b*. Ουσιαστικά, το χρωματόμετρο λειτουργεί με τον τρόπο που λειτουργεί ο οφθαλμός κατά την οπτική παρατήρηση. Τα βασικά στοιχεία ενός χρωματόμετρου είναι η φωτεινή πηγή, τα φίλτρα και τα φωτοκύτταρα. Τα φίλτρα παρεμβάλλονται μεταξύ φωτεινής πηγής και δείγματος ή μεταξύ δείγματος και ανιχνευτή ή τέλος μπορεί να συναντώνται και στις δύο αυτές θέσεις. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται τελικά από το δείγμα προσπίπτει στο φωτοκύτταρο (ανιχνευτή). Έτσι παράγεται μια αντίδραση που είναι ανάλογη της σχέσης των τριών συντελεστών x,y,z με τη φωτεινή ενέργεια που εκπέμπεται από το δείγμα (Billmeyer και Saltzman 1981, Γαϊνταντζοπούλου 2003). Τα χρωματόμετρα υπολογίζουν τις τιμές CIE L*a*b* από τα δεδομένα του κόκκινου, του πράσινου και του μπλε που έχουν συλλέξει (Γιαννακόπουλος 2010).

Το πιο διαδεδομένο σύστημα καταγραφής του χρώματος είναι το CIE L*a*b*. Η Commission Internationale d' Eclairage (CIE) ανέπτυξε το χρωματικό διάγραμμα CIE το 1931. Το σύστημα CIE L*a*b* στηρίζει τη θεωρία ότι η αντίληψη του χρώματος βασίζεται σε τρεις διακριτούς υποδοχείς χρώματος, το κόκκινο, το πράσινο και το μπλε. Σε αυτό το τρισδιάστατο σύστημα, οι τρεις άξονες είναι το L*, το a* και το b*. Ο άξονας L* αντιπροσωπεύει τη φωτεινότητα του υπό εξέταση αντικείμενου, ο άξονας a* αντιπροσωπεύει το πόσο κόκκινο (a* θετικό) ή πράσινο (a* αρνητικό) και ο άξονας του b* το πόσο κίτρινο (b* θετικό) ή μπλε (b* αρνητικό) είναι το υπό μελέτη αντικείμενο. Οι τιμές του a* και του b* πλησιάζουν το μηδέν για τα ουδέτερα χρώματα, όπως είναι π.χ. το γκρι και το άσπρο και αυξάνονται ή μειώνονται, ανάλογα με το χρώμα, όσο πιο έντονα και κορεσμένα είναι τα χρώματα (Mc Laren 1976, Γαϊνταντζοπούλου 2003, Γιαννακόπουλος 2010). Η αξιολόγηση της μεταβολής του χρώματος στο σύστημα CIE L*a*b* υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$, όπου ΔL^* , Δa^* και Δb^* είναι οι μεταβολές αντίστοιχα των τιμών των χρωματικών παραμέτρων σε σχέση με την αρχική μέτρηση (Ruyter και συν. 1987, Johnston και Kao 1989, Douglas και Brewer 1998).

Άλλο σύστημα καταγραφής του χρώματος είναι το σύστημα Munsell, το οποίο αναπτύχθηκε από το ζωγράφο Munsell στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Το σύστημα αυτό αναπτύσσει τη θεωρία του βάσει μιας ημιτελούς σφαίρας, στην οποία είναι διατεταγμένα διάφορα χρώματα και μείξεις χρωμάτων με βάση τις τρεις διαστάσεις του χρώματος, δηλαδή τη χροιά, τη φωτεινότητα και την ένταση (Munsell 1929, Γαϊνταντζοπούλου 2003).

Άλλο ένα σύστημα που αναπτύχθηκε για την αναπαράσταση των χρωμάτων είναι το NCS, το οποίο βασίστηκε στις θεωρίες του Γερμανού E. Hering για το χρώμα, όμως αναπτύχθηκε και παρουσιάστηκε στη Σουηδία από τον Hard στα 1970. Το σύστημα αυτό

κατατάσσει τα χρώματα με βάση την υποκειμενική οπτική αντίληψη του χρώματος και στηρίζεται στη θεωρία των έξι βασικών χρωμάτων, του κόκκινου, του μπλε, του πράσινου, του κίτρινου, του λευκού και του μαύρου. Το σύστημα είναι τρισδιάστατο και έχει μορφή πυραμίδας. Ο κεντρικός άξονας είναι αχρωματικός και αντιπροσωπεύει το λευκό και το μαύρο, ενώ η ένταση του χρώματος και η χροιά εντοπίζονται προς την περιφέρεια με τις 4 άκρες της πυραμίδας να καταλαμβάνονται από ένα από τα 4 βασικά χρώματα. Το σύστημα αυτό δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο εκτός Σουηδίας (Γαϊνταντζοπούλου 2003).

β) Δοκιμασία ελέγχου της στιλπνότητας

Η στιλπνότητα είναι μία από τις ιδιότητες που αξιολογούνται κατά τη μελέτη των επιφανειακών χαρακτηριστικών ενός υλικού. Αποτελεί μία ιδιότητα, η οποία σχετίζεται άμεσα με την αισθητική απόδοση των αποκαταστάσεων με πολυμερή υλικά. Ως στιλπνότητα μιας επιφάνειας ορίζεται το ποσοστό της έντασης της ανακλώμενης δέσμης φωτός ως προς την προσπίπτουσα, υπό συνθήκες κανονικής ανάκλασης (γωνία πρόσπτωσης ίση με γωνία ανάκλασης). Ουσιαστικά πρόκειται για το ποσοστό της ανακλασιμότητας μιας επιφάνειας που υπακούει στο νόμο της κανονικής ανάκλασης ως προς τη συνολικά διαχεόμενη ανάκλαση της επιφάνειας (Ο' Brien και συν. 1984, Μουντούρης 2004).

Η στιλπνότητα σχετίζεται άμεσα με την τραχύτητα της επιφάνειας ενός υλικού. Περίπου το 4% του φωτός που προσπίπτει σε ένα αντικείμενο αντανακλάται από την εξωτερική του επιφάνεια, χωρίς να τροποποιείται, εκτός από την αλλαγή που συμβαίνει στην επιφάνειά του. Αν η επιφάνεια του αντικείμενου είναι απόλυτα λεία, τότε το φως που προσπίπτει σε αυτό με ορισμένη γωνία, αντανακλάται με την ίδια γωνία, αλλά προς την αντίθετη κατεύθυνση. Όταν αυτή η επιφανειακή αντανάκλαση συγκεντρώνεται σε ένα στενό κώνο (γωνία), τότε ο παρατηρητής δεν έχει τη δυνατότητα να αντιληφθεί καθόλου το ίδιο το αντικείμενο (Ο' Brien και συν. 1984, Γιαννακόπουλος 2010). Από αυξημένη στιλπνότητα χαρακτηρίζονται λείες επιφάνειες με τραχύτητα μικρότερη του κατώτερου ορίου του ορατού μήκους κύματος (360-380 nm) (Ο' Brien και συν. 1984, Μουντούρης 2004). Όσο αυξάνεται η τραχύτητα της επιφάνειας και, επομένως, οι ακτίνες του φωτός αντανακλώνται υπό διαφορετικές γωνίες, μειώνεται το φαινόμενο της ανακλασιμότητας και γίνεται λιγότερο ενοχλητικό για τον παρατηρητή. Ένας καθρέπτης έχει τη μέγιστη ανακλασιμότητα, διότι αντανακλά όλο το φως που προσπίπτει πάνω του. Όταν παρατηρείται το φαινόμενο της αντανάκλαστικότητας επιφάνειας, τα υπόλοιπα χρωματικά

χαρακτηριστικά καλύπτονται, διότι το χρώμα του φωτός που αντανακλάται, υπερσχύει του χρώματος της υποκείμενης επιφάνειας. Η αντανάκλαση που γίνεται από τα σωματίδια των εσωτερικών στρωμάτων του αντικειμένου, λέγεται αντανакλαστικότητα διάχυσης (diffuse reflectance) (O'Brien και συν. 1984, Γιαννακόπουλος 2010).

Η μέτρηση της στιλπνότητας των υλικών γίνεται συνήθως με ειδικά όργανα (glossy-meters ή gloss-testers), που βασίζονται στην εκπομπή και λήψη της ανακλώμενης υπέρυθρης δέσμης υπό σταθερή γωνία (20°, 60°, 80° ως προς την κατακόρυφο) σε επίπεδες επιφάνειες. Για μικρότερες επιφάνειες ή σημειακές μετρήσεις χρησιμοποιούνται πηγές ακτινοβολίας laser ή φασματόμετρα (O'Brien και συν. 1984, Μουντούρης 2004).

γ) Δοκιμασία ελέγχου της επιφανειακής τραχύτητας

Η τραχύτητα της επιφάνειας των οδοντιατρικών υλικών μετράται με τη χρήση των προφιλόμετρων. Υπάρχουν δύο είδη προφιλόμετρων, τα μηχανικά προφιλόμετρα ακίδας και τα οπτικά τρισδιάστατα προφιλόμετρα. Η οπτική προφίλομετρία είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος χαρακτηρισμού της τραχύτητας μιας επιφάνειας. Στα προφιλόμετρα ακίδας υπάρχει ένας βραχίονας, ο οποίος καθώς μετακινείται στην επιφάνεια του υλικού, καταγράφει τις μεγαλύτερες ανωμαλίες της επιφάνειας. Πάνω σε αυτόν τον βραχίονα είναι προσαρτημένη μία ακίδα, η οποία καταγράφει τις μικρότερες ανωμαλίες της επιφάνειας. Η διάμετρος της ακίδας είναι συνήθως της τάξης του 1 μm (Γιαννακόπουλος 2010). Η εκτόπιση της ακίδας κατά κατακόρυφο επίπεδο ανιχνεύεται από έναν επεξεργαστή και μεταφράζεται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο αφού συγκριθεί με το σήμα αναφοράς που προκύπτει από τη βαθμονόμηση του οργάνου, καταγράφεται ως απόκλιση από μια μέση τιμή σε συνάρτηση με το επιλεγθέν μήκος σάρωσης. Λόγω των διαστάσεων της ακίδας, οι συσκευές αυτές δεν μπορούν να ανιχνεύσουν ιδιαίτερα μικρές ανωμαλίες της επιφάνειας των υλικών. Γι' αυτό το λόγο, οι τιμές που καταγράφονται κατά τη μέτρηση των ίδιων επιφανειών με τα προφιλόμετρα ακίδας είναι υψηλότερες από εκείνες των οπτικών προφιλόμετρων (Μουντούρης 2004, Joniot και συν. 2006).

Η οπτική προφίλομετρία αποτελεί μία έμμεση, χωρίς επαφή, τρισδιάστατη μέθοδο καταγραφής της τραχύτητας της επιφάνειας των υλικών. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην αντανάκλαση ακτίνας laser ή φωτός, η οποία επιστρέφει από την υπό μελέτη επιφάνεια, και στη σύγκρισή της με κάποια επιφάνεια αναφοράς μέσω μικρο-συμβολόμετρου (Γιαννακόπουλος 2010).

Η παράμετρος που αποδίδει το μέσο όρο της τραχύτητας της επιφάνειας ενός υλικού είναι η Ra. Η παράμετρος Ra καλείται μέση τραχύτητα και είναι η αριθμητική μέση τιμή των απόλυτων αποστάσεων $|y(x)|$ του προφίλογραφήματος (R) από την κεντρική γραμμή στο μήκος σάρωσης (lm). Προκύπτει από την εξίσωση:

$$Ra = \frac{1}{lm} \int_0^{lm} y(x) dx$$

(Sander 1991, Cohen 1994, Whitehouse 1994, Μουντούρης 2004).

δ) Δοκιμασία διαβροχής των υλικών επικάλυψης σε επιφάνειες σύνθετης ρητίνης

Για τη μέτρηση της διαβροχής των υλικών επικάλυψης σε επιφάνειες σύνθετης ρητίνης, γίνεται λείανση και στίλβωση των επιφανειών αυτών και ακολουθεί η τοποθέτησή τους σε ιδιοκατασκευή μέτρησης της γωνίας επαφής απαρτιζόμενη από κώδωνα σταθερών συνθηκών και σύστημα μικροφωτογράφησης. Τελευταία διατίθενται στο εμπόριο αυτοματοποιημένα συστήματα. Σε κάθε επιφάνεια σύνθετης ρητίνης τοποθετείται μικρή ποσότητα του υλικού επικάλυψης και στη συνέχεια φωτογραφίζεται ο σχηματιζόμενος μηνίσκος. Από τη βάση και το ύψος του μηνίσκου υπολογίζεται η γωνία επαφής (Aguilar-Mendoza και συν. 2008, Lee και συν. 2009).

6.5 Βιολογικός έλεγχος

Δοκιμασία ελέγχου της τοξικότητας και της οιστρογονομιμητικής δράσης

Για τη μελέτη της βιοσυμβατότητας των πολυμερών υλικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες τεχνικές, οι οποίες ταξινομούνται σε τρία επίπεδα. Στο πρώτο επίπεδο ανήκουν οι αρχικές δοκιμασίες, οι οποίες είναι κυρίως in vitro μελέτες, αλλά και δοκιμασίες τοξικότητας σε πειραματόζωα και πραγματοποιούνται για τον αρχικό έλεγχο της βιοσυμβατότητας των υλικών. Οι μελέτες κυτταροτοξικότητας είναι in vitro δοκιμασίες, οι οποίες ανήκουν σε αυτό το επίπεδο (Mjör και συν. 1977, Mjör 1992, Wataha και συν. 1994, Wataha 2001, Gioka και συν. 2005, Taoufik και συν. 2008).

Στο πρώτο επίπεδο ανήκουν και οι δοκιμασίες ελέγχου της οιστρογονομιμητικής δράσης οδοντιατρικών υλικών (Tarumi και συν. 2000, Brantley και Eliades 2001, Gioka

και συν. 2009). Στο δεύτερο επίπεδο (δευτερογενείς δοκιμασίες) ανήκουν δοκιμασίες που πραγματοποιούνται κυρίως σε πειραματόζωα, όπως είναι οι δοκιμασίες εμφύτευσης, εισπνοής και ερεθισμού του στοματικού βλεννογόνου/δέρματος. Οι δοκιμασίες εμφύτευσης μπορούν να πραγματοποιηθούν υποδόρια, ενδοστικά, ενδομυϊκά ή στον παρεντερικό σάκκο πειραματόζωων (Mitcell 1959, Spånberg 1969, Turner και συν. 1973, Piliero και συν. 1979). Στο τρίτο επίπεδο ανήκουν οι δοκιμασίες χρήσης, κατά το σχεδιασμό των οποίων γίνεται προσομοίωση των συνθηκών του πειράματος με τις κλινικές συνθήκες (Stanford 1986, Hunziker 2003). Οι δοκιμασίες ελέγχου της τοξικότητας και της οιστρογονομιμητικής δράσης των πολυμερών υλικών περιγράφονται αναλυτικά στα Κεφάλαια 4,5.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτής της ερευνητικής εργασίας ήταν η συστηματική αξιολόγηση της εργαστηριακής συμπεριφοράς μιας σειράς αντιπροσωπευτικών σκευασμάτων CSS ως προς τις μηχανικές, χημικές, επιφανειακές και βιολογικές τους ιδιότητες.

Η υπόθεση εργασίας ήταν ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στις επιμέρους ιδιότητες μεταξύ των αντιπροσωπευτικών σκευασμάτων CSS που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ

Επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά, ως προς τη χημική σύνθεση, σκευάσματα CSS από κάθε μία κατηγορία υλικών. Η χημική σύνθεση των υπό μελέτη υλικών, σύμφωνα με τους κατασκευαστές τους, παρουσιάζεται στον Πίν. 1.

Πίνακας 1. Χημική σύνθεση των σκευασμάτων CSS, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

ΣΚΕΥΑΣΜΑ/ ΑΡ. ΠΑΡΤΙΔΑΣ	ΚΩΔΙΚΟΣ	ΣΥΝΘΕΣΗ*	ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗΣ
Biscover LV (0700001300)	BC	Αιθανόλη, διακρυλικός εστέρας της διπενταερυθριτόλης	Bisco, Inc., Schaumburg, IL, USA
DuraFinish (07206)	DF	Ακρυλικά παράγωγα, MMA ¹ , νανοενισχυτικοί κόκκοι	Parkell, Inc., Edgewood, NY, USA
G-Coat Plus (0019241)	GC	MMA, UEDMA ² , κολλειδής πυριτία	GC Corporation, Tokyo, Japan
PermaSeal (B86P7)	PS	BisGMA ³ , TEGDMA ⁴ , MMA, συγκολλητικά μονομερή	Ultradent Products, Inc., S. Jordan, UT, USA

* σύμφωνα με τα στοιχεία των κατασκευαστών

¹μεθακρυλικό μεθύλιο, ²διμεθακρυλική ουρεθάνη, ³διμεθακρυλικός διγλυκαδικός εστέρας της διφαινόλης-Α,

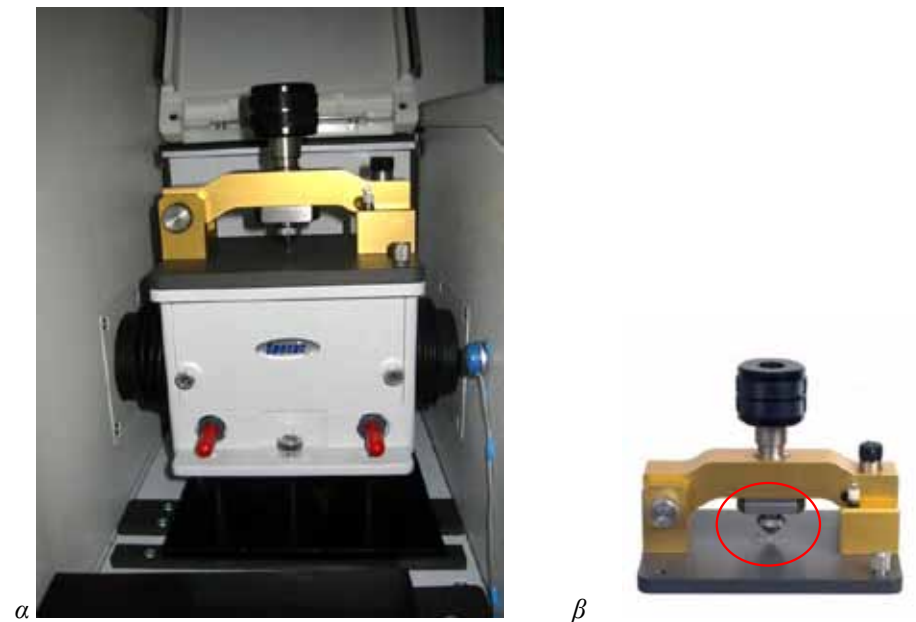
⁴διμεθακρυλική τριαιθυλενογλυκόλη.

Οι εργαστηριακοί έλεγχοι στους οποίους υποβλήθηκαν τα υλικά ήταν οι ακόλουθοι:

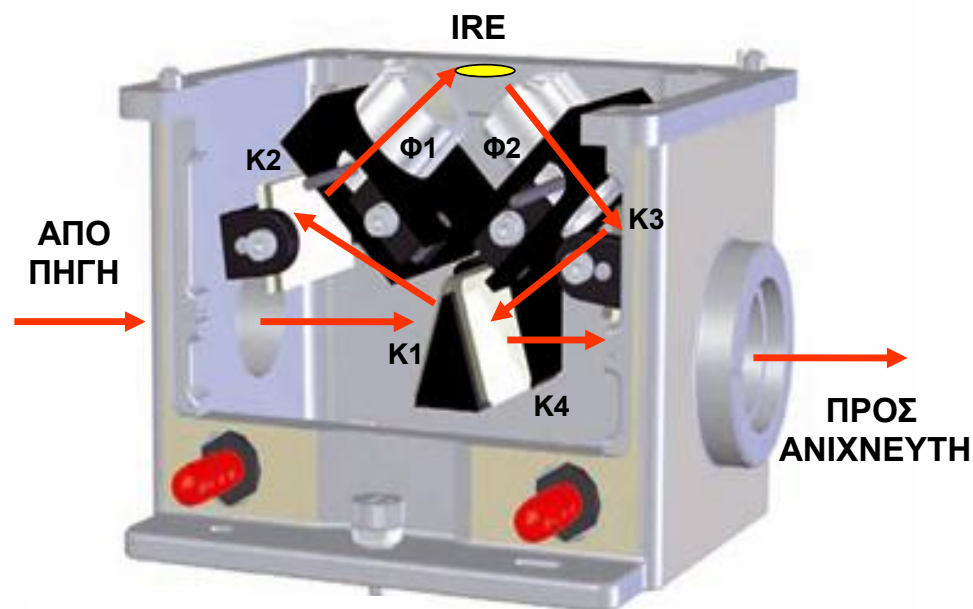
1) ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

1α) Μοριακή σύνθεση

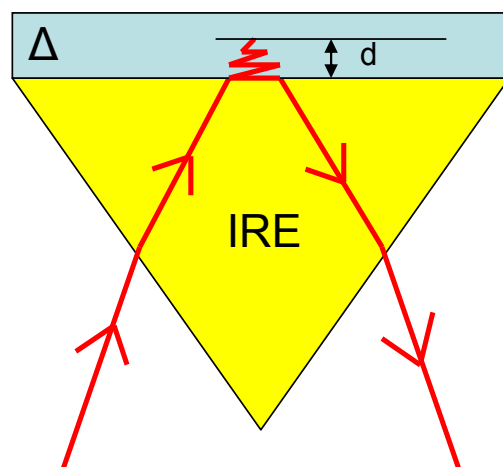
Για τον προσδιορισμό της μοριακής σύνθεσης των CSS χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας υπέρυθρης εξασθενημένης ολικής εσωτερικής ανάκλασης (attenuated total reflectance FTIR ή ATR-FTIR). Κατασκευάστηκαν κυλινδρικά δοκίμια (Ø: 8.0 mm, h: 1.5 mm), με τη χρήση μήτρας teflon. Από κάθε υλικό κατασκευάστηκαν 5 δοκίμια. Χρησιμοποιήθηκε οριζόντιο σύστημα ATR (Golden Gate MK II, Specac, Smyrna, GA, USA) τοποθετημένο σε φασματόμετρο FTIR (Spectrum GX, Perkin-Elmer, Beaconsfield, Bacon, UK). Το σύστημα ATR (Εικ. 7α,β) ήταν μιας εσωτερικής ανάκλασης, εφοδιασμένο με αναλυτικό κρύσταλλο διαμαντιού διαμέτρου 2 mm, φακούς εσωτερικής εστίασης ZnSe και σύστημα πίεσης ασφαλείας με επιφάνεια επαφής από τεχνητό ζαφείρι. Η διαδρομή της δέσμης από την πηγή προς τον ανιχνευτή μέσω του συστήματος ATR, εντός του κρυστάλλου και κατά τη διεπιφάνεια υλικού-κρυστάλλου φαίνονται στην Εικ. 8 (α,β).



Εικόνα 7(α,β). α) Το σύστημα ATR τοποθετημένο στον δειγματοφορέα του φασματομέτρου FTIR, β) Λεπτομέρεια του αδαμάντινου μικροκρυστάλλου ATR (κάτω) και της συσκευής συμπίεσης του συστήματος ATR (πάνω).



α



β

Εικόνα 8(α,β). α) Η διαδρομή της δέσμης IR (κόκκινη γραμμή με βέλη) στο εσωτερικό του συστήματος ATR. Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται σε οριζόντια θέση στην κορυφή. K1-K4: Επίπεδα κάτοπτρα, Φ1 και Φ2: Φακοί KRS-5 που εστιάζουν τη δέσμη στον αδαμάντινο κρύσταλλο (IRE), β) Η διαδρομή της δέσμης μέσα στον κρύσταλλο (IRE). Η δέσμη προσπίπτει στη διεπιφάνεια με το δείγμα (Δ), δημιουργεί στάσιμο κύμα το οποίο εκτείνεται σε βάθος d ($< 3\mu\text{m}$) από την ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος και ανακλάται (αφού έχει τροποποιηθεί από την απορρόφηση στα χαρακτηριστικά μήκη κύματος των χημικών ομάδων που περιέχονται μέχρι το βάθος d του δείγματος).

Η φασματοσκοπική ανάλυση ATR-FTIR πραγματοποιήθηκε σε εύρος κυματαριθμών $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, διακριτικό όριο 4 cm^{-1} και αριθμό σαρώσεων 20 ανά δείγμα. Το βάθος της ανάλυσης ήταν της τάξης των $2\text{ }\mu\text{m}$ στα 1000 cm^{-1} .

1β) Βαθμός μετατροπής δεσμών C=C

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του βαθμού μετατροπής δεσμών C=C (DC%) στο πολυμερές πλέγμα των CSS μετά τον φωτοπολυμερισμό χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία ATR-FTIR. Χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια με την προηγούμενη δοκιμασία πολυμερισμένα δοκίμια ($\varnothing$: 8.0 mm , h : 1.5 mm , n : 5). Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε μη πολυμερισμένο δείγμα υλικών. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν με τη χρήση μήτρας πολυτετραφλουοροαιθυλενίου (teflon). Η μήτρα τοποθετήθηκε πάνω σε γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα μικροσκοπίου πάχους 1 mm και μεταξύ πλάκας και μήτρας παρεμβλήθηκε διαφανής ταινία κελλουλοΐτη, ώστε να αποφευχθεί η συγκόλληση των CRS με την πλάκα. Κάθε ένα υλικό τοποθετήθηκε στη μήτρα και η επιφάνεια της μήτρας καλύφθηκε με διαφανή ταινία κελλουλοΐτη και στη συνέχεια πάλι με γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα μικροσκοπίου. Ο φωτοπολυμερισμός πραγματοποιήθηκε με λυχνία αλογόνου σταθερής έντασης 750 mW/cm^2 (ESPE Elipar Trilight, Seefeld, Germany) με ρύγχος διαμέτρου 9 mm σε άμεση επαφή με τη γυάλινη πλάκα και είχε διάρκεια 20 sec . Η ένταση της λυχνίας πολυμερισμού ελέγχθηκε τόσο με το φωτόμετρο της συσκευής όσο και με τη χρήση εξωτερικού φωτομέτρου (Model 100, Demetron Research Corp., Danbury, CT, USA).

Η πιθανότητα μείωσης της έντασης της ακτινοβολίας από τις αντικειμενοφόρες πλάκες ελέγχθηκε με φασματόμετρο υπεριώδους-ορατού (Lambda 35, Perkin-Elmer, Beaconsfield, Bacon, UK) εφοδιασμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης (Labsphere 30, Perkin-Elmer). Πέντε πλάκες που επιλέχθηκαν τυχαία, τοποθετήθηκαν διαδοχικά στην είσοδο της σφαίρας ολοκλήρωσης και η συνολική διαπερατότητά τους (total transmittance) μετρήθηκε υπό τις ακόλουθες συνθήκες: $1000\text{--}200\text{ nm}$ μήκος κύματος, 480 nm/min ταχύτητα σάρωσης και 2 nm διάφραγμα μονοχρωμάτορα. Η ελάχιστη διαπερατότητα που μετρήθηκε σε όλα τα δείγματα στο φασματικό εύρος $500\text{--}400\text{ nm}$ ήταν $>90\%$, πράγμα που αποδεικνύει ότι πρακτικά οι πλάκες ήταν διαφανείς.

Η φασματοσκοπική ανάλυση ATR-FTIR πραγματοποιήθηκε σε εύρος κυματαριθμών $4000-600\text{ cm}^{-1}$, διακριτικό όριο 4 cm^{-1} και αριθμό σαρώσεων 20 ανά δείγμα. Το βάθος της ανάλυσης ήταν της τάξης των $2\text{ }\mu\text{m}$ στα 1000 cm^{-1} . Ελήφθησαν φάσματα πριν και μετά τον πολυμερισμό των υλικών και το ποσοστό μετατροπής $\text{C}=\text{C}$ υπολογίστηκε συγκριτικά ως προς τα μονομερή. Οι μετρήσεις του βαθμού μετατροπής των δεσμών $\text{C}=\text{C}$ έγιναν 10 min μετά τον πολυμερισμό τους, στις κατ'ευθείαν ακτινοβολημένες επιφάνειες. Η μέθοδος υπολογισμού του βαθμού μετατροπής των δεσμών $\text{C}=\text{C}$ που εφαρμόστηκε στη μελέτη βασίζεται στον υπολογισμό του ύψους της καθαρής απορρόφησης (A_N) των δονήσεων συστροφής (stretching) των αλειφατικών δεσμών $\text{C}=\text{C}$, η ένταση των οποίων μειώνεται μετά τον πολυμερισμό (αναλυτική συχνότητα), και των αρωματικών δακτυλίων $\text{C}\dots\text{C}$, που δε συμμετέχουν στην αντίδραση πολυμερισμού (συχνότητα αναφοράς). Το ποσοστό μετατροπής DC% υπολογίστηκε από την αναλογία του λόγου της κορυφής απορρόφησης των αλειφατικών δεσμών $\text{C}=\text{C}$ (1638 cm^{-1}) προς τους αρωματικούς $\text{C}\dots\text{C}$ (1605 cm^{-1}) στα πολυμερισμένα υλικά ως προς τον αντίστοιχο λόγο του μονομερούς, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{DC}\% = 100 \times [1 - \frac{A_M(\text{C}\dots\text{C})}{A_M(\text{C}=\text{C})} \times \frac{A_P(\text{C}=\text{C})}{A_P(\text{C}\dots\text{C})}],$$

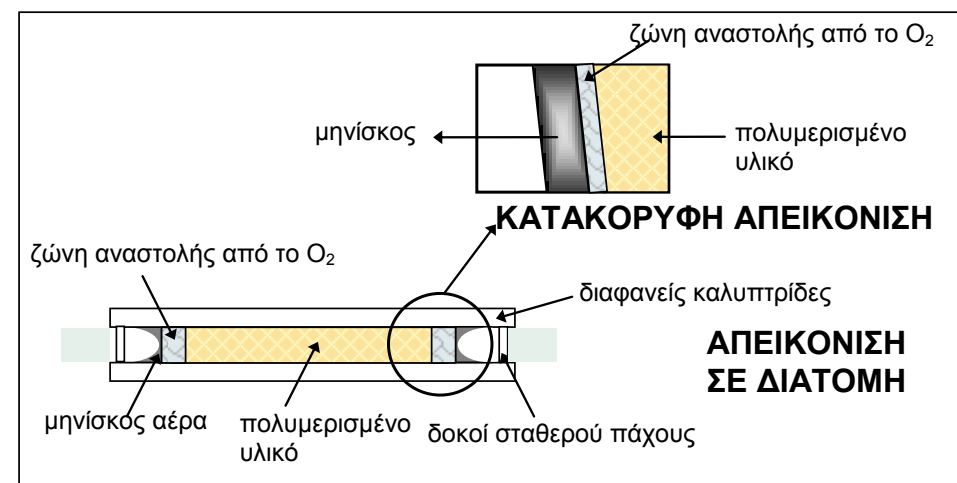
όπου $\text{C}=\text{C}$ η συχνότητα απορρόφησης στα 1638 cm^{-1} , (αναλυτική συχνότητα), $\text{C}\dots\text{C}$ η συχνότητα απορρόφησης στα 1605 cm^{-1} , (συχνότητα αναφοράς), P: τα πολυμερισμένα δείγματα και M: τα μη πολυμερισμένα δείγματα.

Τα ύψη των κορυφών απορρόφησης μετρήθηκαν από τα φάσματα που υποβλήθηκαν σε κανονικοποίηση της καμπύλης απορρόφησης στην περιοχή $1675-1550\text{ cm}^{-1}$ και ακολούθως ανάλυση των κορυφών κατά Pearson IV με σταθερό εύρος ανά φάσμα μετά από τη διόρθωση της μηδενικής κορυφής απορρόφησης (δεύτερη παράγωγος) χρησιμοποιώντας την Peak-Fit software (v 4.12, SeaSolve Software Inc., Framingham, MA, USA).

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο διακύμανσης κατά ένα κριτήριο (one-way ANOVA) και στη συνέχεια με τη δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey test. Ως ανεξάρτητη μεταβλητή χρησιμοποιήθηκε το υλικό, ενώ ως εξαρτημένη μεταβλητή το DC%. Ως επίπεδο σημαντικότητας χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις επιμέρους δοκιμασίες το $\alpha:0.05$ (95%). Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό IBM SPSS Statistics 20 (SPSS Inc, Chicago, IL, USA).

1γ) Ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο

Για τον υπολογισμό της έκτασης της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο χρησιμοποιήθηκε η μικροσκοπική μέθοδος. Στην οριζόντια τράπεζα ανάγνωσης ενός οπτικού μικροσκοπίου (Eclipse ME600, Nikon-Kogaku, Tokyo, Japan) με λειτουργία σε διερχόμενο φωτισμό τοποθετήθηκε μία αντικειμενοφόρος πλάκα εφοδιασμένη με δύο δοκούς σταθερού πάχους. Μικρή ποσότητα κάθε υλικού ($\sim 0.2\text{ ml}$) τοποθετήθηκε με τη βοήθεια μικροπιπέττας μεταξύ δύο γυάλινων καλυπτριδών μικροσκοπίου που βρίσκονται σε σταθερή απόσταση $100\text{ }\mu\text{m}$ μεταξύ τους. Στη συνέχεια το υλικό καλύφθηκε με μία καλύπτρα μικροσκοπίου, έτσι ώστε μόνο τα πλάγια όριά του να εκτίθενται στον αέρα (Εικ. 9).



Εικ.9. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη μέθοδο μέτρησης της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

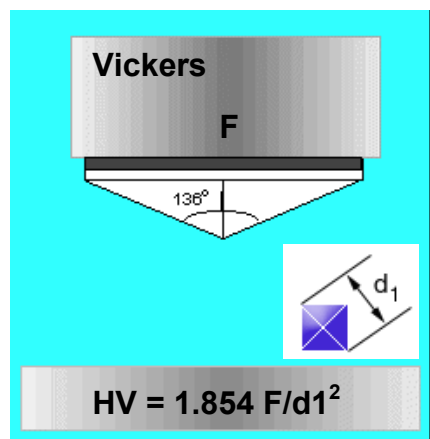
Για κάθε σκεύασμα χρησιμοποιήθηκαν 5 δοκίμια και σε κάθε δοκίμιο έγιναν 3 μετρήσεις. Μετά τον φωτοπολυμερισμό του υλικού για 20 sec με λυχνία αλογόνου (ένταση 750 mW/cm^2) και αναμονή 5 min, το πάχος της ζώνης αναστολής που οριοθετήθηκε από τη μεταβολή του δείκτη διάθλασης στο διερχόμενο φως μεταξύ απολυμέριστου και πολυμερισμένου, φωτογραφήθηκε και μετρήθηκε το εύρος της αναστολής.

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο διακύμανσης κατά ένα κριτήριο (one-way ANOVA) και στη συνέχεια με τη δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey test. Ως ανεξάρτητη μεταβλητή χρησιμοποιήθηκε το υλικό, ενώ ως εξαρτημένη μεταβλητή η έκταση της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο.

2) ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

2α) Σκληρότητα κατά Vickers (VHN)

Για τον έλεγχο της σκληρότητας των CSS, χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια κυλινδρικά δοκίμια (Ø: 8.0 mm, h: 1.5 mm, n: 5), που χρησιμοποιήθηκαν και στη δοκιμασία υπολογισμού του DC%. Η σκληρότητα προσδιορίστηκε 10 min μετά τον φωτοπολυμερισμό (20 sec συνεχούς εκπομπής, ένταση λυχνίας αλογόνου 750mW/cm²). Ακόμη μία σειρά δοκιμών (n: 5) κατασκευάστηκε όπως περιγράφηκε προηγούμενα και μελετήθηκαν μετά από 1 εβδομάδα παραμονής τους σε νερό 37°C. Οι μετρήσεις έγιναν στις άνω και κάτω επιφάνειες των υλικών (3 μετρήσεις ανά επιφάνεια) με σκληρόμετρο (Diatronic 2RC, Wolpert, Ludwigshafen, Germany), εφοδιασμένο με κεφαλή Vickers, βάρος 1 Kp, χρόνο επαφής 10 sec και μεγέθυνση 70X (Εικ.10).



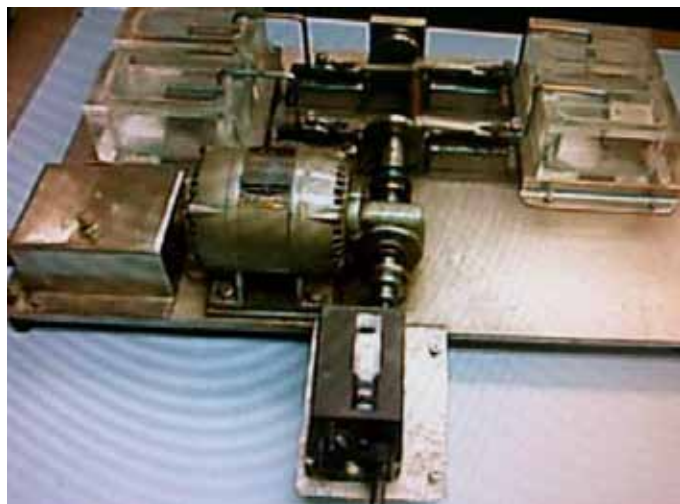
Εικ.10. Η αρχή της μέτρησης της σκληρότητας κατά Vickers (F το φορτίο σε kgf, d1 ο μέσος όρος του μήκους των διαγωνίων σε mm και HV η σκληρότητα Vickers).

Οι τιμές της σκληρότητας VHN υπολογίστηκαν με τη χρήση ειδικών πινάκων μετατροπής, από τους οποίους δίνοντας την τιμή του φορτίου και της μέσης τιμής των διαγωνίων, ελήφθη η τιμή της σκληρότητας.

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο διακύμανσης κατά τρία κριτήρια (three-way ANOVA) και στη συνέχεια με τη δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey test (α:0.05). Ως ανεξάρτητες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το υλικό, η επιφάνεια των δοκιμών (άνω ή κάτω) και οι συνθήκες αποθήκευσης, ενώ ως εξαρτημένη μεταβλητή οι τιμές της σκληρότητας.

2β) Αποτριβή με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας

Για τον έλεγχο της αντοχής στην αποτριβή με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας παρασκευάστηκαν δοκίμια σύνθετης ρητίνης (Clearfil Majesty Esthetic, Kuraray, Tokyo, Japan) διαστάσεων l: 8.0 mm, w: 3.0 mm, h: 2.0 mm, τα οποία εγκιβωτίστηκαν σε μήτρα από εποξική ρητίνη (EpoFix, Struers, Ballerup, Denmark), αφήνοντας ελεύθερη την πάνω επιφάνειά τους. Τα δοκίμια της σύνθετης ρητίνης υποβλήθηκαν σε λείανση (320-2000 grit, χαρτιά SiC) χρησιμοποιώντας μηχανή μεταλλογραφικής λείανσης στίλβωσης (Ecomet III, Buhler, Lake Bluf, MI, USA), ξεπλύθηκαν με νερό (10 sec), στεγνώθηκαν με αέρα (10 sec) και στη συνέχεια επικαλύφθηκαν με τα σκεύσματα CSS (n: 4 ανά υλικό) σύμφωνα με τις οδηγίες των κατασκευαστών. Η ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο από την επιφάνεια των δοκιμών αφαιρέθηκε με τη χρήση τολουπίου βάμβακος και οιοπνεύματος. Οι επιφάνειες των CSS αξιολογήθηκαν σε στερεομικροσκόπιο (M80, Leica, Wetzlar, Germany). Στη συνέχεια τα δοκίμια μεταφέρθηκαν σε ειδική διάταξη αποτριβής με οδοντόβουρτσα, όπου υποβλήθηκαν σε 25000 κύκλους βουρτσίσματος με συχνότητα 4 Hz (θεωρητικά ισοδύναμο με 42 ημέρες ψύκτρισης με το χέρι διάρκειας 2 λεπτών τη φορά με 300 δονήσεις της βούρτσας τη φορά), με 200 g κατακόρυφη φόρτιση χρησιμοποιώντας κοινή οδοντόβουρτσα μέτριας σκληρότητας (TePe Classic, Malmö, Sweden) παρουσία μίγματος οδοντόκρεμας/νερού σε αναλογία 1:2 (Εικ.11).



Εικ.11. Ειδική διάταξη αποτριβής με οδοντόβουρτσα.

Οι επιφάνειες των υλικών αξιολογήθηκαν εκ νέου με το στερεομικροσκόπιο, προκειμένου να αξιολογηθούν οι μεταβολές στην επιφανειακή μορφολογία. Ως υλικό ελέγχου χρησιμοποιήθηκε η επιφάνεια της σύνθετης ρητίνης, μετά τη μεταλλογραφική λείανση. Με βάση την προκύπτουσα επιφανειακή μορφολογία επιλέχθηκαν από τις δύο κατηγορίες υλικών CSS (αυτών που περιέχουν κλασικά διμεθακρυλικά μονομερή και αυτών που περιέχουν μονομεθακρυλικά και μίγματα μονομεθακρυλικών και διμεθακρυλικών μονομερών), εκείνα με τη βέλτιστη συμπεριφορά και μελετήθηκαν με την δοκιμασία αποτριβής με τη μέθοδο OHSU (Oregon Health Science University).

2γ) Αποτριβή με τη μέθοδο OHSU

Για τον υπολογισμό της αποτριβής με τη μέθοδο OHSU, χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής στοματικής αποτριβής με στυλεό. Παρασκευάστηκαν δοκίμια σύνθετης ρητίνης ($n=3$) επικαλυμμένα με τα σκευάσματα GC και PS, όπως προηγουμένως (§2β). Τα τελικά δοκίμια εγκιβωτίστηκαν σε μήτρα από εποξική ρητίνη, με ελεύθερη την επιφάνεια εφαρμογής των CSS, με σκοπό τη δημιουργία κυλίνδρων διαμέτρου 25.0 ± 0.1 mm και ύψους 10.0 ± 0.1 mm, συμβατών με τους θαλάμους της συσκευής αποτριβής. Στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε δοκιμασία φόρτισης με στυλεό σύμφωνα με το σύστημα OHSU. Καθένα

από τα δοκίμια ασφαλίστηκε σε χωριστό θάλαμο της συσκευής αποτριβής. Στο θάλαμο προστέθηκε εξομοίωση τροφής, αποτελούμενη από 1.0 g τριμμένων σπόρων παπαρούνας (Holland & Barrett, Burton-upon-Trent, UK), 0.5 g κόκκων πολυμεθακρυλικού μεθυλίου (Special Tray, Dentsply DeTrey, Konstanz, Germany) και 5 ml απεσταγμένου νερού. Ο ανταγωνιστής ήταν σφαίρες στεατίτη ($\varnothing: 10.0 \pm 0.1$ mm), οι οποίες επαναλαμβανόμενα καθοδηγούνταν κατά μήκος μιας διαδρομής 7 mm με ταυτόχρονη άσκηση δύναμης 20 N, με σκοπό την προσομοίωση αποτριβής τριών σωμάτων και άσκησης δύναμης 90 N στο τέλος της διαδρομής με σκοπό την προσομοίωση αποτριβής δύο σωμάτων για 50.000 κύκλους σε συχνότητα 1 Hz, συνθήκες που θεωρείται ότι αντιστοιχούν σε 6 μήνες φθοράς σε στοματικό περιβάλλον. Οι περιοχές, οι οποίες δεν υπέστησαν αποτριβή, χρησιμοποιήθηκαν ως περιοχές αναφοράς.

Τα υλικά μετά την αποτριβή ελέγχθηκαν με οπτική προφίλομετρία. Χρησιμοποιήθηκε προφιλόμετρο συμβολομετρίας ορατού φωτός (Talysurf CLI 2000, Taylor-Hobson Precision, Leicester, England) με σάρωση ανά 20 μm (x,y), επιφάνεια σάρωσης 5.0x5.0mm, διακριτικό όριο 0.1 μm (z) και ταχύτητα σάρωσης 2 mm/s. Με τη χρήση του λογισμικού TalyMap analysis software package (Taylor-Hobson, England) αποδόθηκε η τρισδιάστατη απεικόνιση στις περιοχές αποτριβής και προσδιορίστηκαν η απώλεια όγκου λόγω αποτριβής, το μέγιστο και το μέσο βάθος αποτριβής των υπό μελέτη υλικών.

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο t-test ($\alpha: 0.05$).

3. ΕΛΕΓΧΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

3α) Χρωματική σταθερότητα μετά την αποτριβή με την μέθοδο της οδοντόβουρτσας

Έγιναν μετρήσεις χρώματος (σύστημα CIE $L^*a^*b^*$) στα δοκίμια που περιγράφηκαν στην §2β, πριν και μετά την πειραματική διαδικασία της αποτριβής με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας. Από κάθε δοκίμιο ελήφθησαν 4 μετρήσεις. Η μέτρηση του χρώματος έγινε με φορητό χρωματόμετρο (CM-3600d, Konica Minolta, Tokyo, Japan, Εικ. 12). Η μεταβολή του χρώματος (ΔE^*) υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση $\Delta E^* =$

$[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$, όπου ΔL^* , Δa^* και Δb^* οι μεταβολές αντίστοιχα των τιμών των χρωματικών παραμέτρων σε σχέση με την αρχική μέτρηση (Δ : τελικές-αρχικές τιμές).



Εικ.12. Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μεταβολής του χρώματος.

Για τη στατιστική ανάλυση των τιμών των διαφορών (Δ) των χρωματικών παραμέτρων, ΔL^* , Δa^* , Δb^* και ΔE^* , χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος διακύμανσης κατά ένα κριτήριο (one-way ANOVA) και η δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey test ($\alpha:0.05$). Ως ανεξάρτητη μεταβλητή ορίστηκε το υλικό, ενώ ως εξαρτημένη μεταβλητή οι τιμές ΔL^* , Δa^* , Δb^* και ΔE^* .

3β) Μεταβολή της στιλπνότητας μετά από αποτριβή με την μέθοδο της οδοντόβουρτσας

Για τις μετρήσεις της στιλπνότητας κατασκευάστηκαν δοκίμια όπως περιγράφηκε στην §2β. Κάθε ένα υλικό τοποθετήθηκε στη μήτρα και η επιφάνεια της μήτρας καλύφθηκε με διαφανή ταινία κελλουλοΐτη και στη συνέχεια πάλι με γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα μικροσκοπίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά την πειραματική διαδικασία της αποτριβής. Η μέτρηση της στιλπνότητας έγινε με συσκευή gloss-tester (Novo-Curve, Rhopoint, Sussex, UK, Εικ. 13) και στηρίχθηκε στην εκπομπή και λήψη της ανακλώμενης δέσμης υπό σταθερή γωνία (60° ως προς την κατακόρυφο). Από κάθε δοκίμιο ελήφθησαν 4 μετρήσεις με διαδοχική περιστροφή ανά 90° .



Εικ. 13. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της στιλπνότητας με ένα δοκίμιο στη θέση μέτρησης (δεξιά).

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο διακύμανσης επαναλαμβανόμενων μετρήσεων κατά δύο κριτήρια (two-way ANOVA repeated measures) και στη συνέχεια με τη δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey test ($\alpha:0.05$). Ως ανεξάρτητες μεταβλητές ορίστηκαν το υλικό και η επεξεργασία (πριν/μετά την αποτριβή), ενώ ως εξαρτημένη μεταβλητή οι τιμές της στιλπνότητας. Για τη στατιστική ανάλυση των τιμών των διαφορών της στιλπνότητας (ΔG) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος διακύμανσης κατά ένα κριτήριο (one-way ANOVA) και η δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey test ($\alpha:0.05$). Ως ανεξάρτητη μεταβλητή ορίστηκε το υλικό, ενώ ως εξαρτημένη μεταβλητή οι τιμές της ΔG .

3γ) Επιφανειακή τραχύτητα μετά από αποτριβή με τη μέθοδο OHSU

Για τον υπολογισμό της παραμέτρου τραχύτητας S_a της επιφάνειας των υλικών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της οπτικής προφίλομετρίας, όπως περιγράφηκε προηγουμένως (§2γ). Οι περιοχές, οι οποίες δεν υπέστησαν αποτριβή, χρησιμοποιήθηκαν ως περιοχές αναφοράς για την παράμετρο S_a .

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων για την εύρεση σημαντικής διαφοράς στις τιμές της τραχύτητας S_a μεταξύ των δύο υλικών (GC, PS) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο t-test ($\alpha:0.05$).

4. ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

Δοκίμια από τα σκευάσματα των CSS, που κατασκευάστηκαν όπως στην παράγραφο 1α, παρέμειναν εμβαπτισμένα σε αποστειρωμένους υάλινους σωλήνες με 50 ml φυσιολογικού ορού (0.9% NaCl, normal saline: NS) στους 37°C για περίοδο 2 εβδομάδων (Εικ. 14).



Εικ. 14. Δοκίμια από τα σκευάσματα, εμβαπτισμένα σε φυσιολογικό ορό.

Στη συνέχεια τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από το διάλυμα και τα διαλύματα μελετήθηκαν ως προς την τοξικότητα και την οιστρογονομιμητική τους δράση σύμφωνα με τυποποιημένες διαδικασίες. Παρασκευάστηκαν διαλύματα δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων, 1% και 5% v/v. Ως ομάδα ελέγχου χρησιμοποιήθηκε ο φυσιολογικός ορός.

4α) Έλεγχος κυτταροτοξικότητας

Όσον αφορά στον έλεγχο της τοξικότητας των υπό μελέτη υλικών (n: 4), η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε την ανάπτυξη πρωτογενών σειρών ανθρώπινων ινοβλαστών ούλων. Την τομή των ιστών ακολούθησε η επεξεργασία τους με κολλαγενάση τύπου I (1 mg/ml) και μετά από επώαση μιας νύχτας, τα κύτταρα διαχωρίστηκαν με φυγοκέντρηση και καλλιεργήθηκαν σε Dulbecco's Minimal Essential Medium (DMEM), με συμπλήρωμα πενικιλίνης-στρεπτομυκίνης, γλουταμίνης (Biochrom AG, Berlin, Germany) και 10% Fetal Bovine Serum (FBS, Gibco BRL, Invitrogen, Paisley, UK). Τα πρώιμα κύτταρα υποκαλλιεργήθηκαν με τη χρήση διαλύματος θρυψίνης/κιτρικού άλατος (0.25/0.30, w/v) και διατηρήθηκαν σε υγρή ατμόσφαιρα 5% CO₂ στους 37 °C. Ακολούθησε

η καταμέτρηση των κυττάρων, με τη χρήση ενός αιμοκυτταρόμετρου Neubauer. Τα κύτταρα ελέγχονταν περιοδικά για την ύπαρξη ή μη μυκοπλασμάτων, από τα οποία βρέθηκαν ελεύθερα.

Οι ινοβλάστες εναποτέθηκαν σε πυκνότητα 5,000/cm² σε DMEM 10% FBS. Την επόμενη ημέρα προστέθηκαν τα υπό μελέτη διαλύματα συγκεντρώσεων 1% και 5% v/v και επώαστηκαν για 72 h. Τις τελευταίες 12h, προστέθηκε [μεθυλ-³H] θυμιδίνη (Amersham Biosciences, Buckinghamshire, UK) σε συγκέντρωση 0.2 μCi/ml. Ακολούθησε έκπλυση των κυττάρων με φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) μονιμοποίηση με παγωμένο τριχλωροξικό οξύ (TCA, 10%, w/v), έκπλυση με τρεχούμενο νερό βρύσης και στέγνωμα. Το DNA διαλυτοποιήθηκε με την προσθήκη 0.3N NaOH/1% SDS. Η ραδιενεργός εκπομπή της μεθυλ-³H θυμιδίνης που προσλήφθηκε στο DNA των ζωντανών κυττάρων, μετρήθηκε με τη μέθοδο της σπινθηρογραφίας (scintillation counting) (TriCarb Packard 2100 tr, Perkin-Elmer Inc, Downers Grove, IL, USA). Όλες οι δοκιμασίες πραγματοποιήθηκαν 4 φορές και από τα αποτελέσματά τους υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η σταθερή απόκλιση.

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο διακύμανσης κατά δύο κριτήρια (two-way ANOVA) και στη συνέχεια με τη δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey test (α:0.05). Ως ανεξάρτητες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το υλικό και η συγκέντρωσή του, ενώ ως εξαρτημένη μεταβλητή ο αριθμός των ζωντανών κυττάρων. Η πιθανή συσχέτιση της κυτταροτοξικότητας με τα DC%, VHN ελέγχθηκε με τη δοκιμασία Pearson correlation coefficient.

4β) Έλεγχος οιστρογονομιμητικής δράσης

Για τον έλεγχο της οιστρογονομιμητικής δράσης των υπό μελέτη CSS, πραγματοποιήθηκαν δοκιμασίες με δύο κυτταρικές σειρές από ανθρώπινο αδеноκαρκίνωμα μαστού: μία οιστρογονοευαίσθητη (MCF-7) και μία μη οιστρογονοευαίσθητη (MDA-MB-231). Τα κύτταρα καλλιεργήθηκαν, όπως προηγουμένως, σε Dulbecco's MEM με συμπλήρωμα 10% FBS στους 37 °C σε υγρή ατμόσφαιρα 5% CO₂. Τα κύτταρα υποκαλλιεργήθηκαν με τη χρήση διαλύματος θρυψίνης/κιτρικού άλατος και εναποτέθηκαν σε πυκνότητα 15,000/cm² σε υλικό καλλιέργειας, το οποίο περιείχε 10% FBS. Μετά από και 18 h, το υλικό καλλιέργειας αντικαταστάθηκε από DMEM, το οποίο δεν περιείχε φαινόλη, με συμπλήρωμα 10% FBS (καλυμμένο με δεξτράνη και κατεργασμένο με ενεργό

άνθρακα), μαζί με τα προς μελέτη διαλύματα. Η οιστραδιόλη (5×10^{-6} M) και η διφαινόλη-A (5×10^{-6} M) χρησιμοποιήθηκαν ως θετικές ομάδες ελέγχου, ενώ ο φυσιολογικός ορός (0.9% NaCl) ως αρνητική ομάδα ελέγχου. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε ως ομάδα ελέγχου μία ομάδα με κύτταρα, τα οποία δεν υπέστησαν κάποια επεξεργασία (UT). Ακολούθησε επώαση για 6 ημέρες, με ανανέωση του μέσου επώασης την τρίτη ημέρα (αντικατάστασή του με νέο), το οποίο περιείχε 10% FBS και [μεθυλ- ^3H] θυμιδίνη (0.2 $\mu\text{Ci/ml}$, 25 Ci/mmol). Ακολούθησε επώαση για ακόμη 18 h. Στο τέλος της περιόδου επώασης έγινε έκπλυση των κυττάρων με PBS, μονιμοποίηση με παγωμένο TCA (10% w/v), έκπλυση με τρεχούμενο νερό βρύσης και στέγνωμα. Το DNA διαλυτοποιήθηκε με την προσθήκη 0.3N NaOH/1% SDS. Η ραδιενεργός εκπομπή της μεθυλ- ^3H θυμιδίνης που προσλήφθηκε στο DNA των ζωντανών κυττάρων, μετρήθηκε με τη μέθοδο της σπινθηρογραφίας (scintillation counting). Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 5% v/v και 10% v/v. Όλες οι δοκιμασίες πραγματοποιήθηκαν 4 φορές και από τα αποτελέσματά τους υπολογίστηκε ο μέσος όρος.

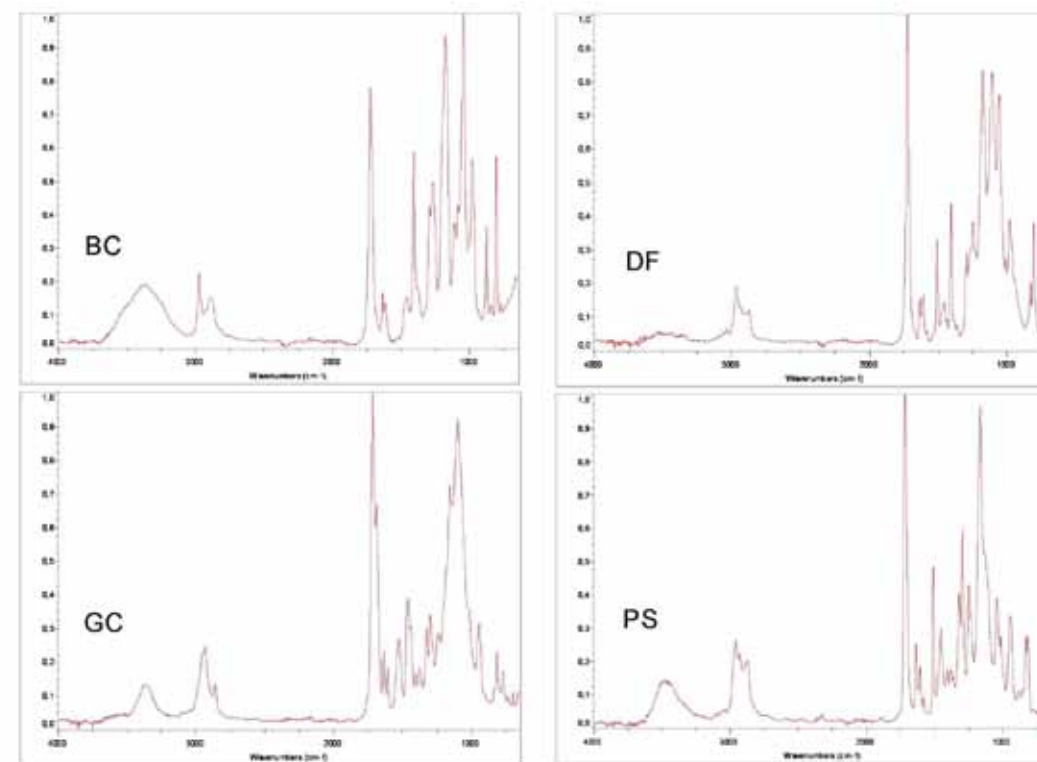
Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο διακύμανσης κατά δύο κριτήρια (two-way ANOVA) και στη συνέχεια με τη δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey test ($\alpha:0.05$). Ως ανεξάρτητες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το υλικό και η συγκέντρωσή του, ενώ ως εξαρτημένη μεταβλητή ο αριθμός των ζωντανών κυττάρων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1) ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

1α) Μοριακή σύνθεση

Στην Εικόνα 15 παρατίθενται αντιπροσωπευτικά φάσματα ATR-FTIR των υλικών πριν τον πολυμερισμό τους, ενώ στον Πίν. 2 παρατίθενται οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης των φασμάτων.



Εικ. 15. ATR-FTIR φάσμα των υλικών (περιοχή $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, κλίμακα A).

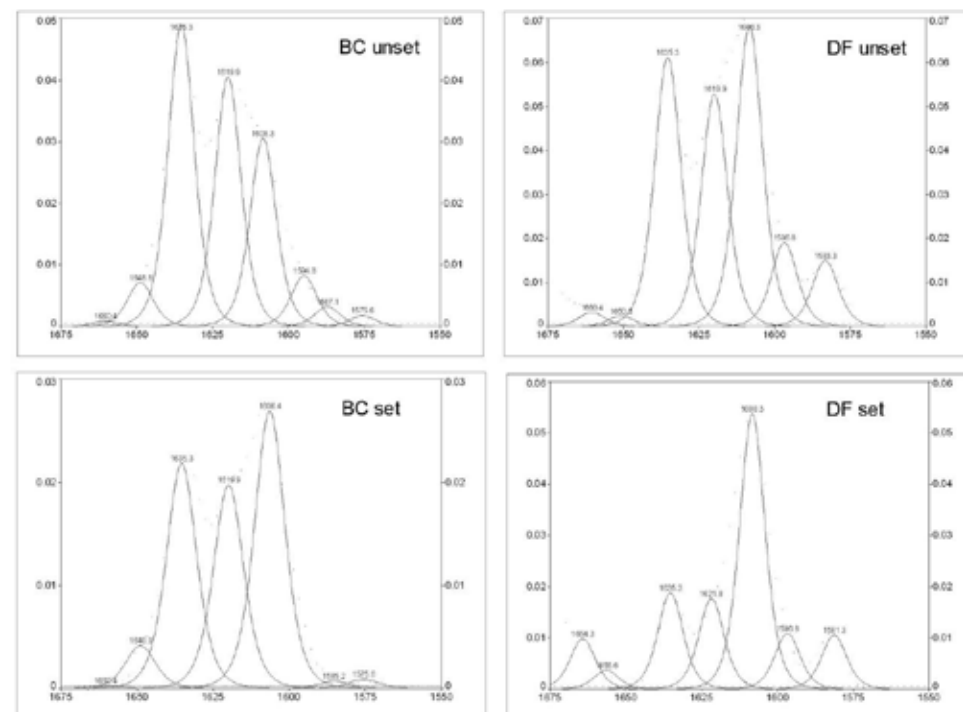
ΚΥΜΑΤΑΡΙΘΜΟΙ (cm ⁻¹)	ΧΗΜΙΚΗ ΟΜΑΔΑ
3500-3400	OH
3358	NH
3100-3040	Ar (αρωματικός πυρήνας)
2975-2865	CH ₂ /CH ₃
1725-1680, 1320	C=O
1638	C=C
1605, 1510	Ar
1530	NH-CO
1460, 1420, 1375	CH ₂ /CH ₃
1300, 1250	Ar-CH
1185-1155	CH-OH
1110-1040	C-O-C
982, 950	CH
809	CH-O
770, 690	Ar-CH

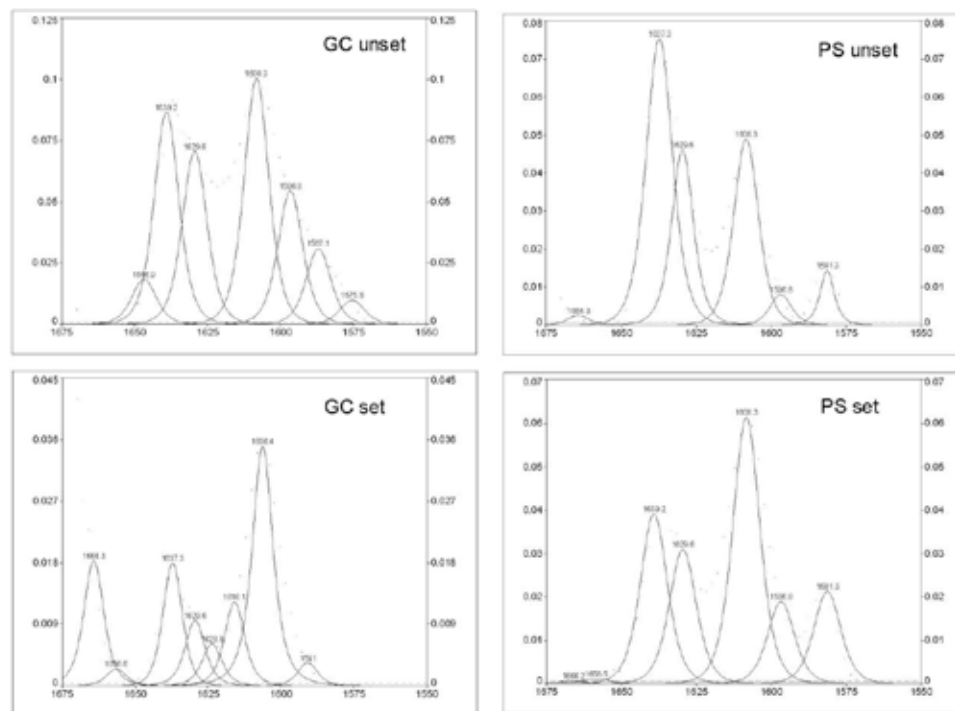
Πίνακας 2. Οι κορυφές απορρόφησης των φασμάτων ATR-FTIR και οι αντίστοιχες χημικές ομάδες των σκευασμάτων CSS.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση, τα σκευάσματα BC, DF και GC περιέχουν αρωματικές ουσίες. Επιπλέον, στο GC παρουσιάστηκαν ομάδες N-H, ενώ το BC εμφάνισε τη μεγαλύτερη κορυφή OH, ακολουθούμενο από το PS.

1β) Βαθμός μετατροπής δεσμών C=C

Στην Εικόνα 16 (α,β) φαίνονται αντιπροσωπευτικά φάσματα απορρόφησης μετά την ανάλυση των κορυφών στα μη πολυμερισμένα και πολυμερισμένα δοκίμια των υλικών.





Εικ. 16: Τα φάσματα των υλικών στην περιοχή $1675-1550\text{ cm}^{-1}$ μετά την διαδικασία ανάλυσης των κορυφών με τη μέθοδο Pearson IV.

α) Φάσματα των BC και DF, β) φάσματα των GC και PS (κλίμακα A).

Τα ποσοτικά αποτελέσματα και η στατιστική ανάλυση του DC% φαίνονται στον Πίν. 3. Το σκεύασμα PS παρουσίασε υψηλότερο βαθμό μετατροπής δεσμών C=C συγκρινόμενο με τα BC, DF και GC ($p < 0.05$). Μεταξύ των σκευασμάτων BC, DF και GC δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά.

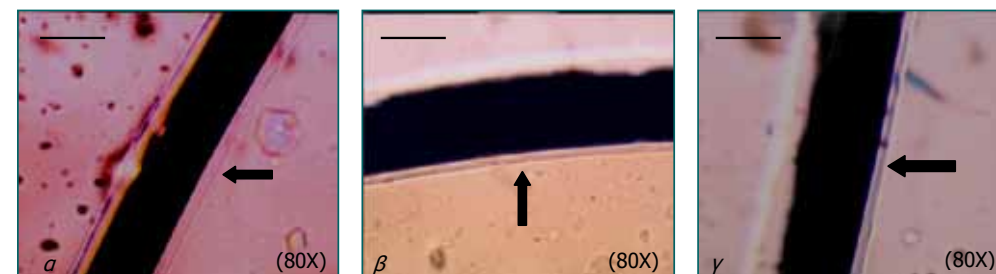
Πίνακας 3. Αποτελέσματα του DC% των υλικών CSS (μέση τιμή ± σταθερή απόκλιση).

ΣΚΕΥΑΣΜΑ	DC%
BC	54.3(1.2) ^a
DF	56.1(1.5) ^a
GC	53.9(2.1) ^a
PS	64.9(3.7) ^b

Τα ίδια γράμματα δηλώνουν μέσες τιμές, οι οποίες δεν διαφέρουν μεταξύ τους σε βαθμό στατιστικά σημαντικό ($p > 0.05$).

1γ) Έκταση της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο

Αντιπροσωπευτικές εικόνες της έκτασης της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το οξυγόνο των υπό μελέτη υλικών φαίνονται παρακάτω (Εικ.17α-γ).



Εικ. 17(α-γ). Η ζώνη αναστολής του πολυμερισμού από το οξυγόνο των υλικών α) DF, β) GC και γ) BC. Τα βέλη δείχνουν τη ζώνη αναστολής πολυμερισμού (μεγέθυνση 80X, κλίμακα $100\text{ }\mu\text{m}$).

Τα αποτελέσματα του εύρους της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο των υλικών φαίνονται στον Πίν. 4. Τα BC και GC παρουσίασαν μικρότερη σε έκταση ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο, συγκρινόμενα με τα PS και DF, σε βαθμό στατιστικά σημαντικό ($p < 0.05$).

Πίνακας 4. Έκταση της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο των υλικών CSS (μέση τιμή $\pm$ σταθερή απόκλιση).

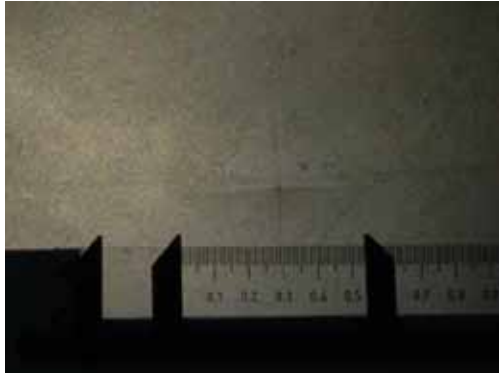
ΣΚΕΥΑΣΜΑ	Έκταση ζώνης (μm)
BC	4.8 $\pm$ 0.9 ^a
DF	12.3 $\pm$ 1.7 ^b
GC	5.2 $\pm$ 1.1 ^a
PS	9.8 $\pm$ 1.2 ^b

Τα ίδια γράμματα δηλώνουν μέσες τιμές, οι οποίες δεν διαφέρουν μεταξύ τους σε βαθμό στατιστικά σημαντικό ($p>0,05$).

2) ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

2α) Σκληρότητα κατά Vickers (VHN)

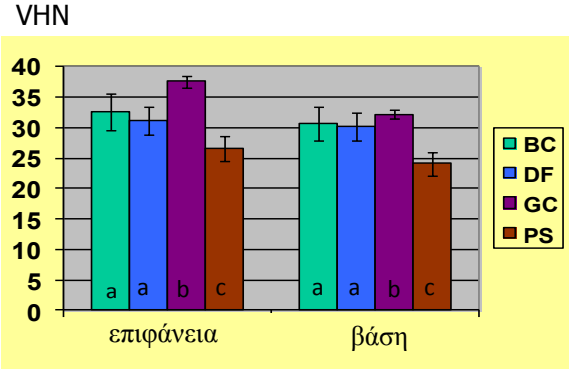
Στην Εικ. 18, φαίνεται από την οθόνη του σκληρομέτρου αντιπροσωπευτικό εντύπωμα που δημιουργήθηκε από την κεφαλή Vickers σε ένα από τα σκευάσματα που ελέγχθηκαν.



Εικ. 18. Η πυραμίδα που δημιουργήθηκε από την κεφαλή του σκληρομέτρου και το μικρομετρικό σύστημα μέτρησης του μήκους των διαγωνίων του εντυπώματος για τον υπολογισμό της σκληρότητας VHN ενός σκευάσματος CCS.

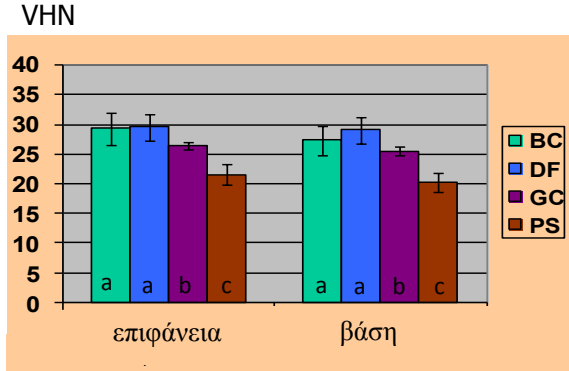
Τα αποτελέσματα των τιμών της σκληρότητας VHN των υπό μελέτη υλικών, 10 min μετά τον πολυμερισμό και μία εβδομάδα μετά την παραμονή τους σε νερό, φαίνονται στους Πίν. 5 και 6.

Πίνακας 5. Τιμές VHN των υλικών 10 min μετά τον πολυμερισμό (μέση τιμή $\pm$ σταθερή απόκλιση).



Τα ίδια γράμματα δηλώνουν μέσες τιμές, οι οποίες δεν διαφέρουν μεταξύ τους σε βαθμό στατιστικά σημαντικό ($p>0,05$).

Πίνακας 6. Τιμές VHN των υλικών μία εβδομάδα μετά την παραμονή τους σε νερό (μέση τιμή $\pm$ σταθερή απόκλιση).

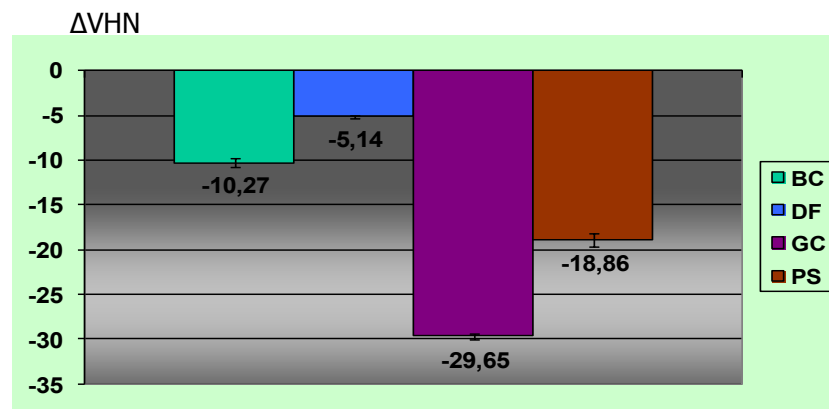


Τα ίδια γράμματα δηλώνουν μέσες τιμές, οι οποίες δεν διαφέρουν μεταξύ τους σε βαθμό στατιστικά σημαντικό ($p>0,05$).

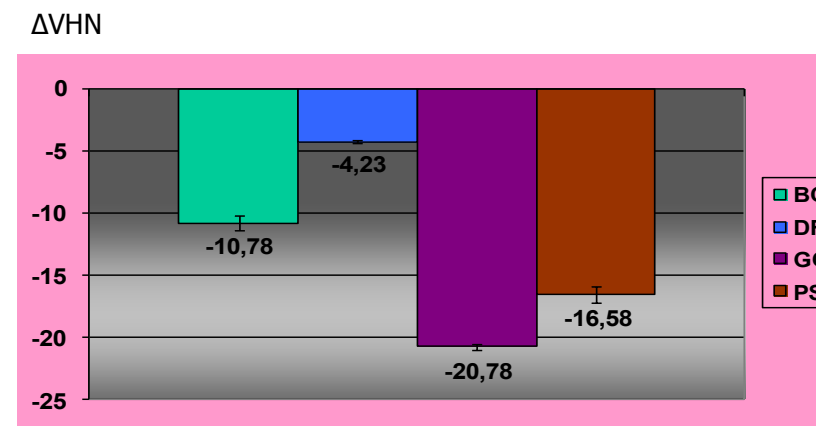
Πριν την αποθήκευση σε νερό, το υλικό GC παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές σκληρότητας. Ακολούθησαν τα BC και DF, τα οποία δεν διέφεραν μεταξύ τους σημαντικά και το PS, το οποίο παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές σκληρότητας συγκριτικά με τα υπόλοιπα σκευάσματα. Μετά την αποθήκευση σε νερό, τις πιο υψηλές τιμές σκληρότητας παρουσίασαν τα υλικά BC και DF. Ακολούθησε το υλικό GC, ενώ το υλικό PS εξακολούθησε να έχει τις πιο χαμηλές τιμές σκληρότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα σκευάσματα που μελετήθηκαν. Και στις δύο ομάδες ελέγχου (10 min μετά τον πολυμερισμό και μία εβδομάδα μετά την παραμονή σε νερό) και σε όλα τα υλικά που μελετήθηκαν, δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές της σκληρότητας μεταξύ επιφάνειας και βάσης των δοκιμίων ($p > 0.05$). Η παραμονή στο νερό οδήγησε σε μείωση της σκληρότητας σε όλα τα υλικά και στις δύο επιφάνειες των δοκιμίων. Δεν παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση μεταξύ υλικού και συνθηκών αποθήκευσης.

Στους Πίν. 7 και 8 φαίνονται οι μεταβολές της σκληρότητας, μετά την αποθήκευση σε νερό, στην επιφάνεια και τη βάση των δοκιμίων αντίστοιχα.

Πίνακας 7. Μεταβολές των τιμών VHN (ΔVHN) στην επιφάνεια των δοκιμίων μετά την αποθήκευση σε νερό (μέση τιμή $\pm$ σταθερή απόκλιση).



Πίνακας 8. Μεταβολές των τιμών VHN (ΔVHN) στη βάση των δοκιμίων, μετά την αποθήκευση σε νερό (μέση τιμή $\pm$ σταθερή απόκλιση).



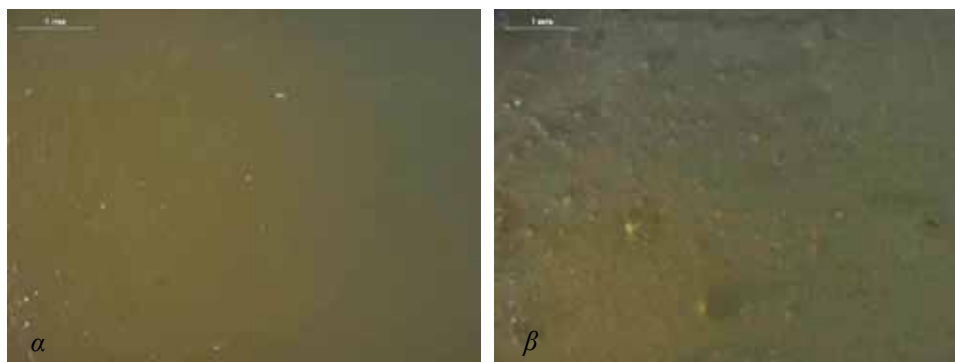
Στην επιφάνεια και στη βάση των GC και PS μετά την αποθήκευση σε νερό παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες μειώσεις στις τιμές της σκληρότητας.

2β) Αποτριβή με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας

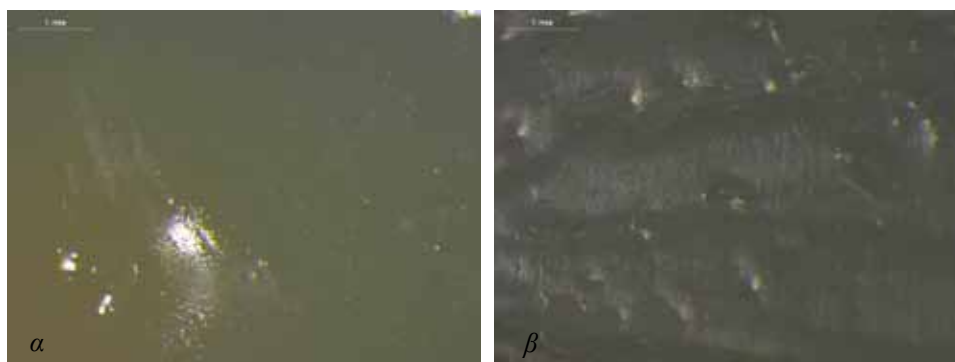
Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες από το στερεομικροσκόπιο της επιφανειακής μορφολογίας των υπό μελέτη υλικών, πριν και μετά την αποτριβή με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας, παρατίθενται στις Εικ. 19-23.



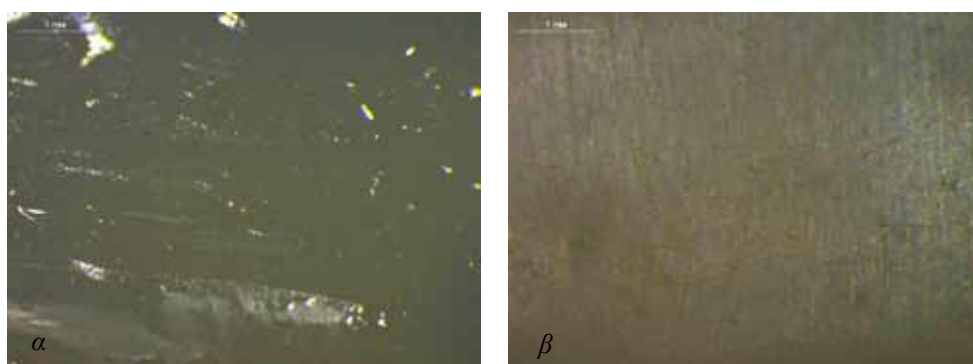
Εικ. 19. Η επιφάνεια της λειασμένης σύνθετης ρητίνης (επιφάνεια ελέγχου, κλίμακα 1mm).



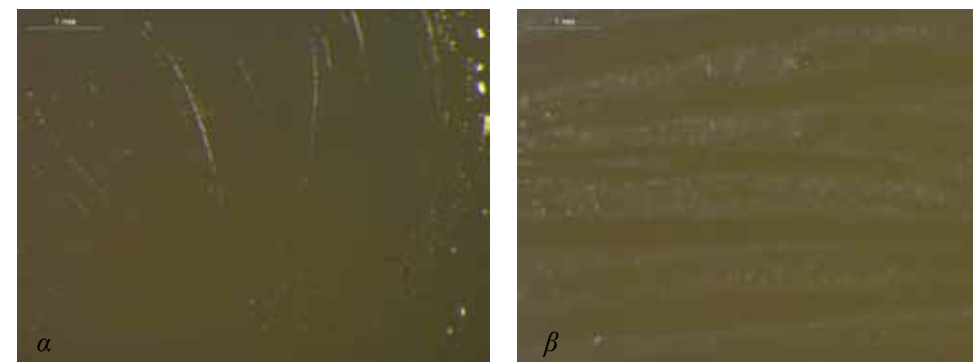
Εικ. 20. Η επιφάνεια του υλικού BC α) πριν και β) μετά την αποτριβή (κλίμακα 1mm).



Εικ. 21. Η επιφάνεια του υλικού DF α) πριν και β) μετά την αποτριβή (κλίμακα 1mm).



Εικ. 22. Η επιφάνεια του υλικού PS α) πριν και β) μετά την αποτριβή (κλίμακα 1mm).



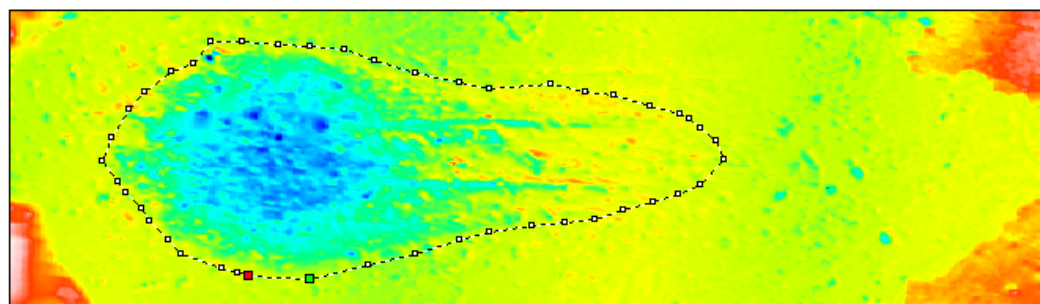
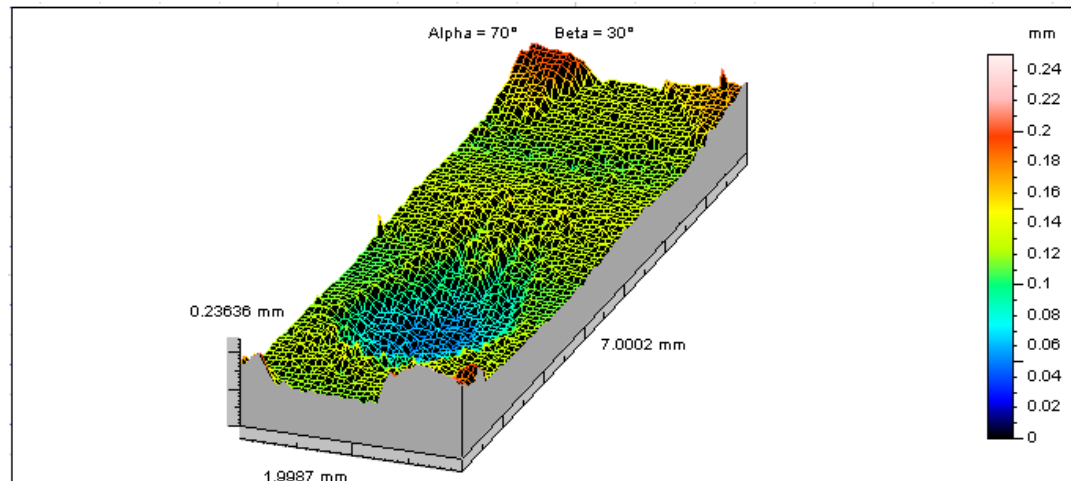
Εικ. 23. Η επιφάνεια του υλικού GC α) πριν και β) μετά την αποτριβή (κλίμακα 1mm).

Πριν την αποτριβή, τα υλικά BC και DF, συγκρινόμενα με τα PS και GC, παρουσίασαν πιο λεία επιφάνεια και δεν παρατηρήθηκαν γραμμώσεις κατά μήκος της επιφάνειάς τους, όπως παρατηρήθηκαν στα τελευταία και στην επιφάνεια της λειασμένης σύνθετης ρητίνης (ομάδα αναφοράς). Στη γυαλισμένη σύνθετη ρητίνη η κατεύθυνση των γραμμώσεων ακολουθούσε την κατεύθυνση της φοράς λείανσης, ενώ στα PS και GC και ιδιαίτερα στο PS, η κατεύθυνση ήταν ακανόνιστη. Η επιφανειακή μορφολογία του υλικού BC μετά την αποτριβή χαρακτηρίστηκε από την παρουσία μικρών νησιδίων, ενώ του DF από την παρουσία συνδυασμού γραμμώσεων και βοθρίων. Το υλικό PS παρουσίασε επιφάνεια, της οποίας τα χαρακτηριστικά έμοιαζαν περισσότερο με εκείνη της λειασμένης σύνθετης ρητίνης. Τέλος, το GC μετά την αποτριβή παρουσίασε στο σύνολο της επιφάνειάς του έντονες γραμμώσεις. Ανεξάρτητα πάντως από το είδος των μορφολογικών χαρακτηριστικών της επιφάνειάς τους, τα προϊόντα BC και DF παρουσίασαν πιο ομαλή επιφάνεια συγκρινόμενα με τα PS και GC πριν την αποτριβή, ενώ το PS μετά την αποτριβή.

2γ) Αποτριβή με τη μέθοδο OHSU

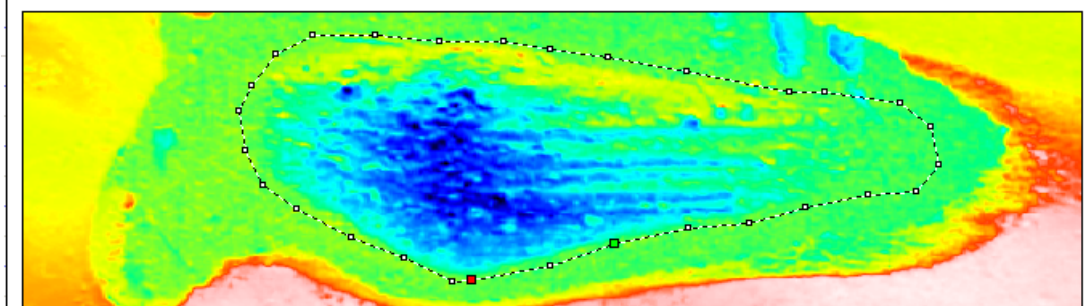
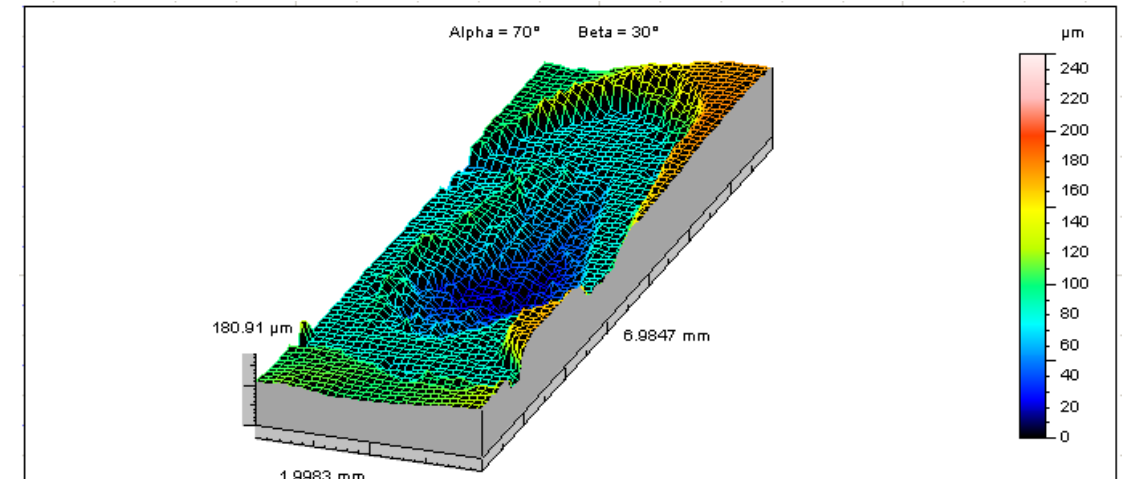
Στις Εικ. 24, 25 παρουσιάζονται τρισδιάστατα προφίλογραφήματα της επιφανειακής μορφολογίας των υλικών GC και PS, αντίστοιχα, μετά την αποτριβή με τη μέθοδο φόρτισης με στυλεό. Στο επάνω τμήμα των εικόνων απεικονίζεται τρισδιάστατα η περιοχή της αποτριβής, από όπου υπολογίστηκαν η απώλεια όγκου λόγω αποτριβής, το

μέγιστο, το μέσο βάθος αποτριβής και η επιφανειακή τραχύτητα των υλικών μετά την αποτριβή, ενώ στο κάτω τμήμα είναι η κατακόρυφη απεικόνιση της ίδιας περιοχής, όπου φαίνεται η έκταση της επιφάνειας αποτριβής.



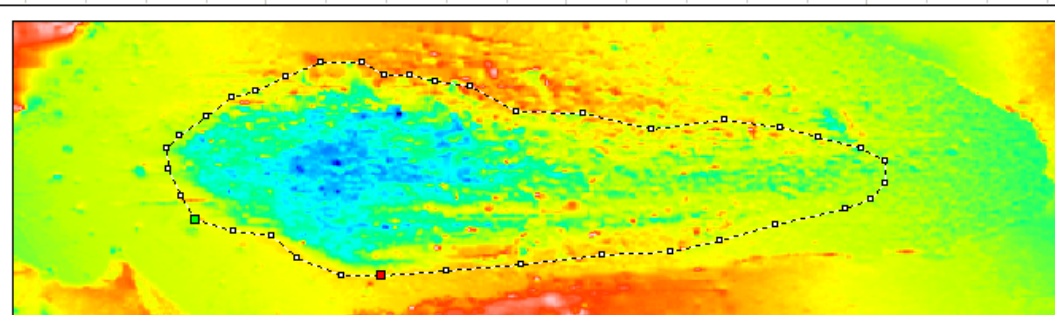
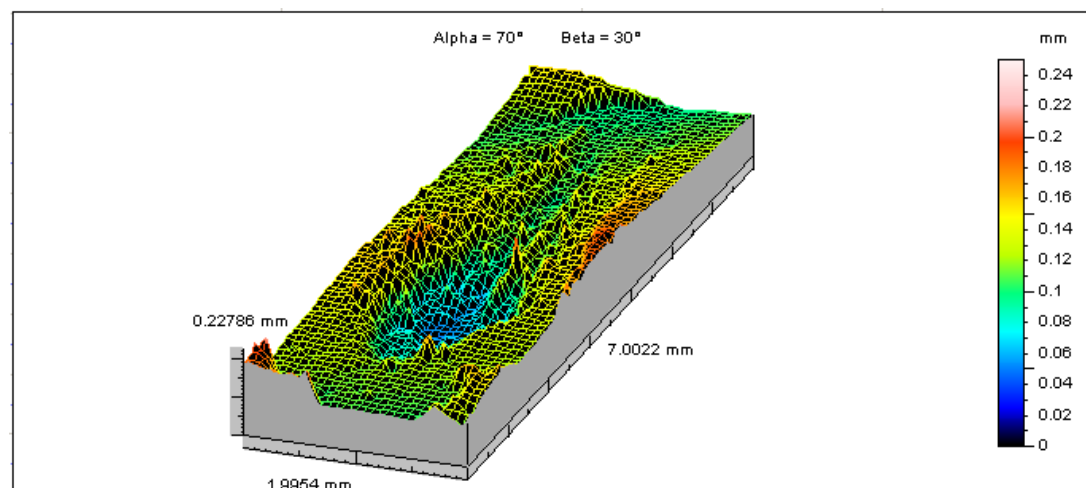
	Hole	Peak
Surface (mm ²)	3.5566	0.8834
Volume (mm ³)	0.1163	0.0074381
Max. depth/height (mm)	0.11554	0.078462
Mean depth/height (mm)	0.035512	0.0084199

α

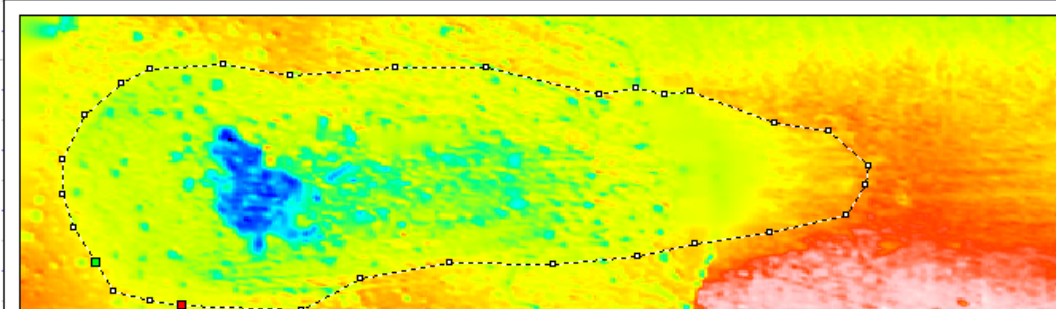
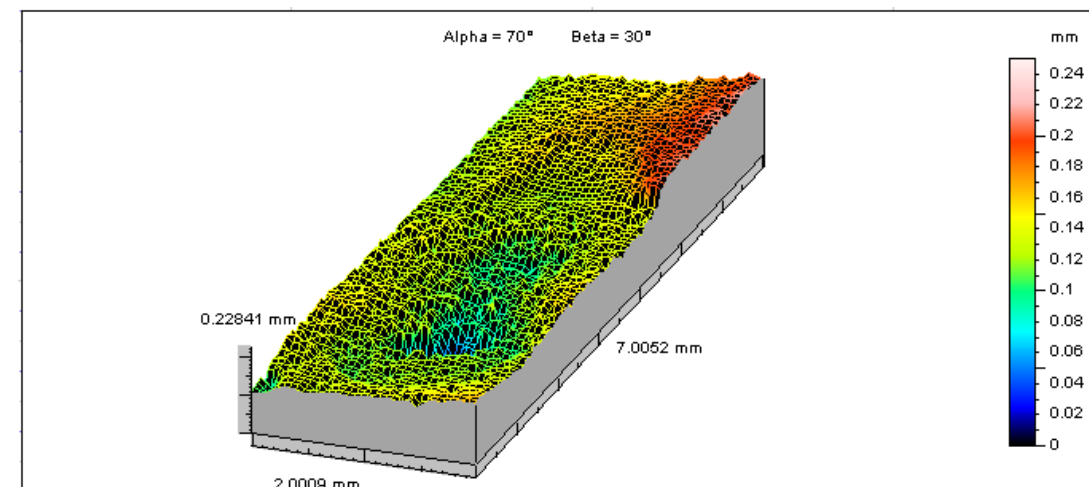


	Hole	Peak
Surface (mm ²)	3.8375	1.2863
Volume (mm ³)	0.10028	0.009042
Max. depth/height (μm)	101.39	49.871
Mean depth/height (μm)	26.13	7.0293

β

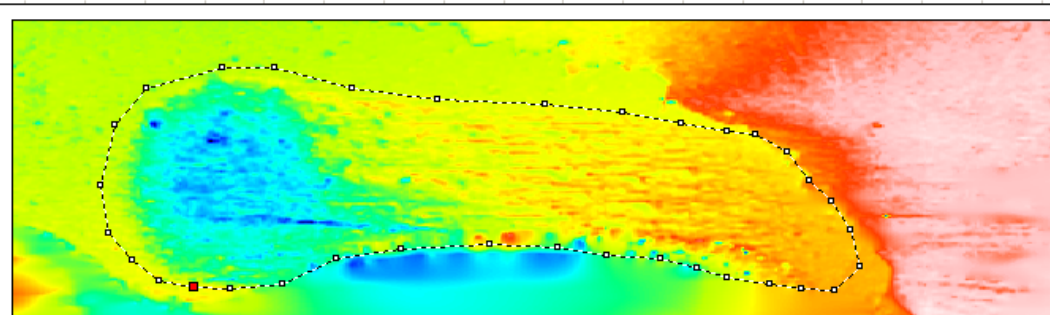
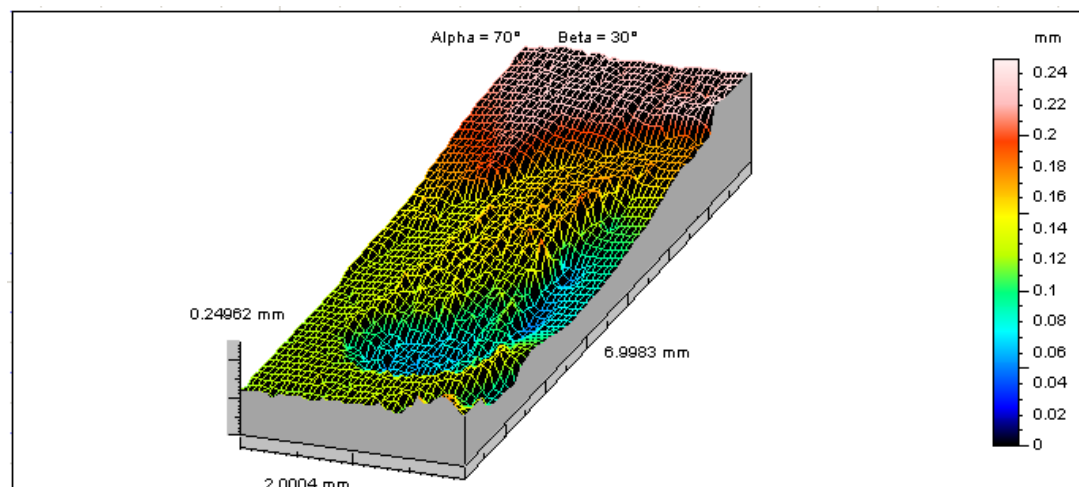


	Hole	Peak
Surface (mm ²)	3.3221	1.1189
Volume (mm ³)	0.09664	0.011926
Max. depth/height (mm)	0.12487	0.098006
Mean depth/height (mm)	0.02909	0.010659



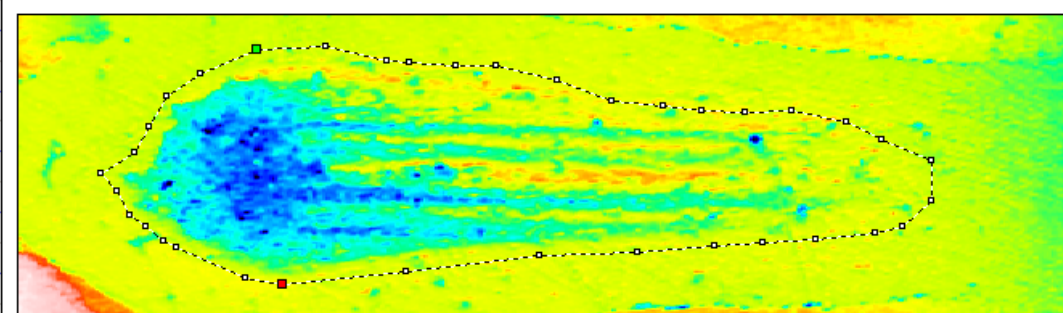
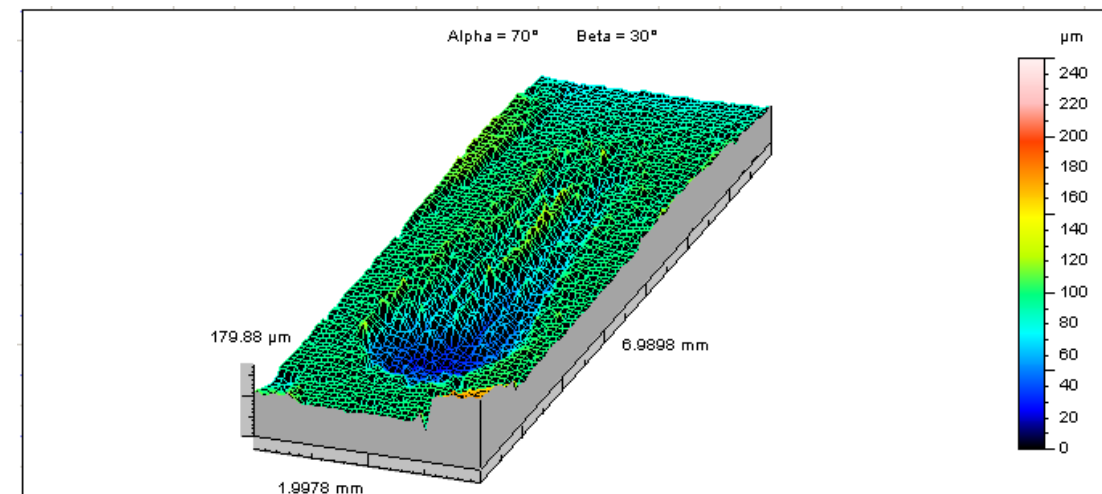
	Hole	Peak
Surface (mm ²)	6.0007	0.4336
Volume (mm ³)	0.12368	0.0025383
Max. depth/height (mm)	0.13352	0.032181
Mean depth/height (mm)	0.027277	0.005854

Εικ. 24(α-γ). Εικόνες (α-γ) από το οπτικό προφιλόμετρο της επιφανειακής μορφολογίας του υλικού GC μετά την αποτριβή με τη μέθοδο OHSU. Πάνω: τρισδιάστατη απεικόνιση, κάτω: κατακόρυφη απεικόνιση της ίδιας περιοχής.



	Hole	Peak
Surface (mm ²)	3.7215	1.5217
Volume (mm ³)	0.11088	0.014404
Max. depth/height (mm)	0.13231	0.068668
Mean depth/height (mm)	0.029795	0.009466

β



	Hole	Peak
Surface (mm ²)	4.2006	1.5919
Volume (mm ³)	0.1063	0.012143
Max. depth/height (μm)	126.28	42.587
Mean depth/height (μm)	25.307	7.628

γ

Εικ. 25(α-γ). Εικόνες (α-γ) από το οπτικό προφιλόμετρο της επιφανειακής μορφολογίας του υλικού PS μετά την αποτριβή με τη μέθοδο OHSU. Πάνω: τρισδιάστατη απεικόνιση, κάτω: κατακόρυφη απεικόνιση της ίδιας περιοχής.

Η απώλεια του όγκου λόγω αποτριβής, το μέγιστο και το μέσο βάθος αποτριβής των υλικών παρουσιάζονται στον Πίν. 9. Τα δύο υλικά δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές των επιμέρους παραμέτρων.

Πίνακας 9. Αποτελέσματα για την απώλεια όγκου (ΔV), τον μέγιστο (D_{max}) και του μέσου (D_{mean}) βάθους αποτριβής των υλικών GC και PS (μέση τιμή $\pm$ σταθερή απόκλιση).

ΣΚΕΥΑΣΜΑ	$\Delta V (mm^3)$	$D_{max} (\mu m)$	$D_{mean} (\mu m)$
GC	0,10 $\pm$ 0.01 ^a	113,92 $\pm$ 9,65 ^a	30.3(4.8) ^a
PS	0,11 $\pm$ 0.01 ^a	130,49 $\pm$ 3,20 ^a	27.5(2.3) ^a

Τα ίδια γράμματα δηλώνουν μέσες τιμές, οι οποίες δεν διαφέρουν μεταξύ τους σε βαθμό στατιστικά σημαντικό ($p > 0,05$).

3) ΕΛΕΓΧΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

3α) Χρωματική σταθερότητα μετά από αποτριβή με την μέθοδο της οδοντόβουρτσας

Στον Πίν. 10 φαίνονται η μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔL^* , Δa^* , Δb^* και του χρώματος ΔE^* (μέσες τιμές $\pm$ σταθερές αποκλίσεις) των υπό μελέτη υλικών.

Πίνακας 10. Η μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔL^* , Δa^* , Δb^* και του χρώματος ΔE^* (μέση τιμή $\pm$ σταθερή απόκλιση).

ΣΚΕΥΑΣΜΑ	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
BC	-0.89 (0.78) ^a	0.04 (0.05) ^a	-0.01 (0.01) ^a	0.90 (0.80) ^a
DF	-0.86 (0.43) ^a	0.23 (0.27) ^a	0.37 (0.24) ^a	1.04 (0.45) ^a
GC	1.06 (0.41)	0.07 (0.17) ^a	0.42 (0.28) ^a	1.11 (0.24) ^a
PS	-0.15 (0.42) ^a	-0.01 (0.47) ^a	0.17 (0.5) ^a	0.67 (0.29) ^a

Οι ίδιοι εκθέτες δείχνουν μέσες τιμές χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0,05$) μεταξύ των υλικών ανά παράμετρο (γράμμα).

Παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές ΔL^* μεταξύ του GC και των υπόλοιπων υλικών ($p < 0.001$), το οποίο μετά την αποτριβή με την οδοντόβουρτσα ήταν πιο φωτεινό. Οι διαφορές στις παραμέτρους Δa^* και Δb^* έδειξαν μετατόπιση του χρώματος προς το κόκκινο για το υλικό DF και προς το κίτρινο για το υλικό GC μετά την αποτριβή. Οι τιμές ΔE^* κυμάνθηκαν μεταξύ 0.67 και 1.11. Το υλικό PS παρουσίασε τη μεγαλύτερη χρωματική σταθερότητα.

3β) Μεταβολή της στιλπνότητας μετά από αποτριβή με την μέθοδο της οδοντόβουρτσας

Τα αποτελέσματα της στιλπνότητας πριν και μετά την αποτριβή, και της μεταβολής της στιλπνότητας φαίνονται στον Πίν. 11. Οι τιμές της στιλπνότητας παρουσιάζονται σε μονάδες στιλπνότητας (gloss units: GU).

Πίνακας 11. Τα αποτελέσματα της στιλπνότητας (GU), πριν και μετά την αποτριβή, και της μεταβολής της στιλπνότητας (ΔG , μέση τιμή $\pm$ σταθερή απόκλιση).

ΣΚΕΥΑΣΜΑ	Στιλπνότητα πριν την αποτριβή (GU)	Στιλπνότητα μετά την αποτριβή (GU)	Μεταβολή της στιλπνότητας (ΔG)
BC	61,3 $\pm$ 4,7 ^a	31,9 $\pm$ 3,0 ^{a,b}	-29,4 $\pm$ 2,7 ^a
DF	37,2 $\pm$ 19,7 ^b	24,4 $\pm$ 12,0 ^b	-12,9 $\pm$ 8,6 ^b
GC	44,5 $\pm$ 23,6 ^b	25,1 $\pm$ 12,6 ^b	-19,4 $\pm$ 11,3 ^b
PS	66,6 $\pm$ 6,7 ^a	33,8 $\pm$ 3,7 ^a	-32,8 $\pm$ 5,3 ^a

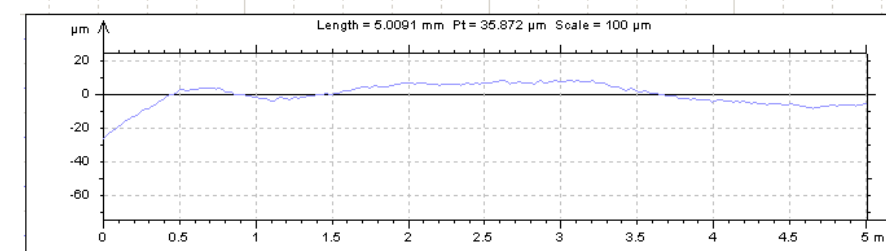
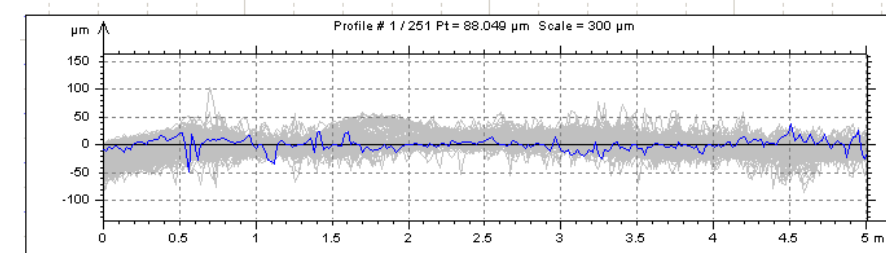
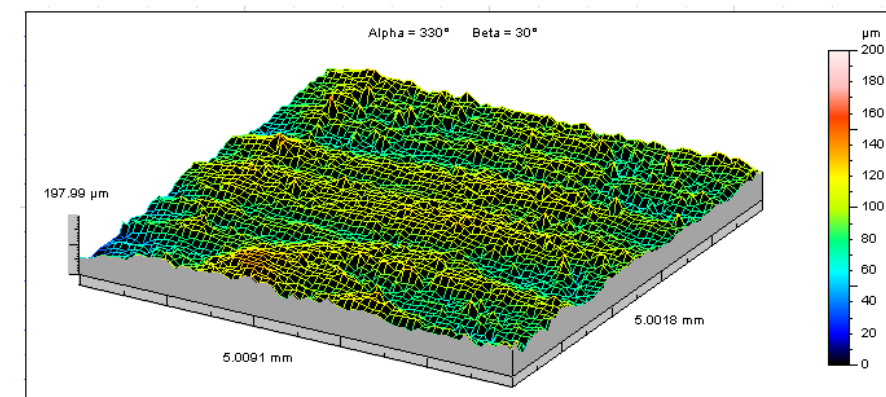
Οι ίδιοι εκθέτες δείχνουν μέσες τιμές χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0,05$) μεταξύ των υλικών ανά παράμετρο (γράμμα).

Τα BC και PS, πριν την αποτριβή, παρουσίασαν πιο στιλπνή επιφάνεια συγκρινόμενα με τα DF και GC. Όλα τα υλικά παρουσίασαν σημαντική μείωση των τιμών της στιλπνότητας μετά την αποτριβή. Η μεταβολή της στιλπνότητας ήταν μεγαλύτερη για τα BC (% ΔG =48.0) και PS (% ΔG =49.3) σε σχέση με τα DF (% ΔG =34.4) και GC (% ΔG =43.6). Δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές της μεταβολής της

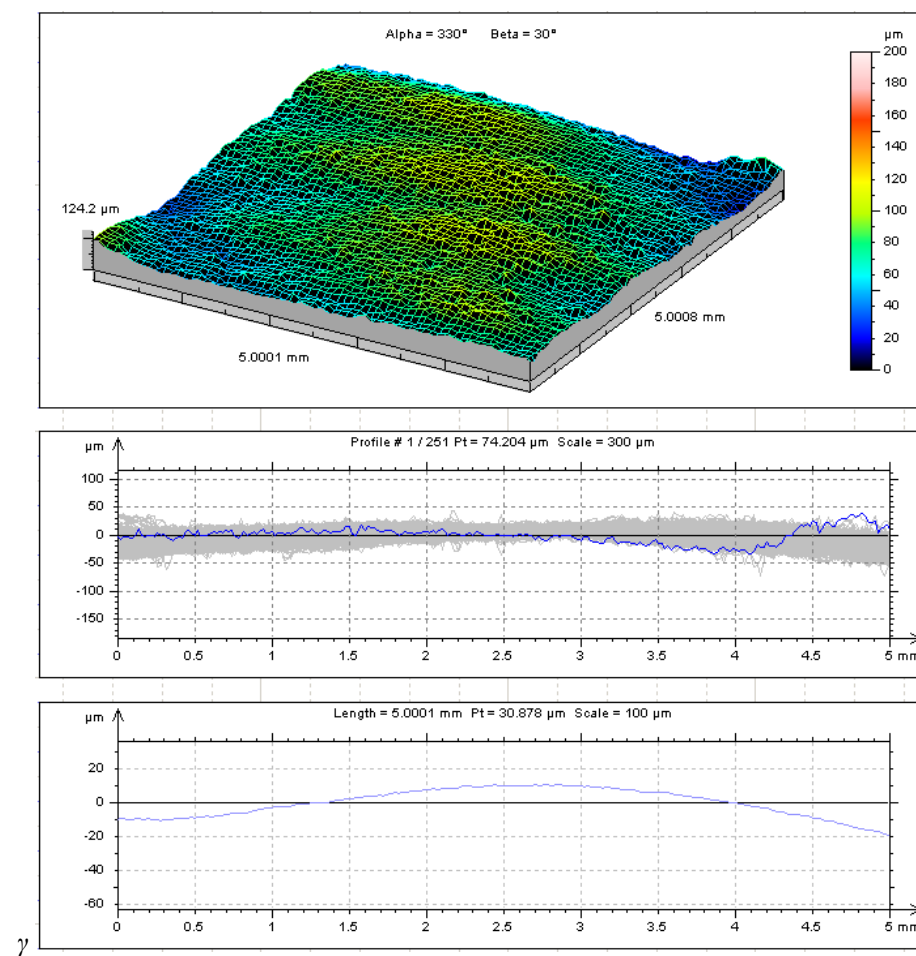
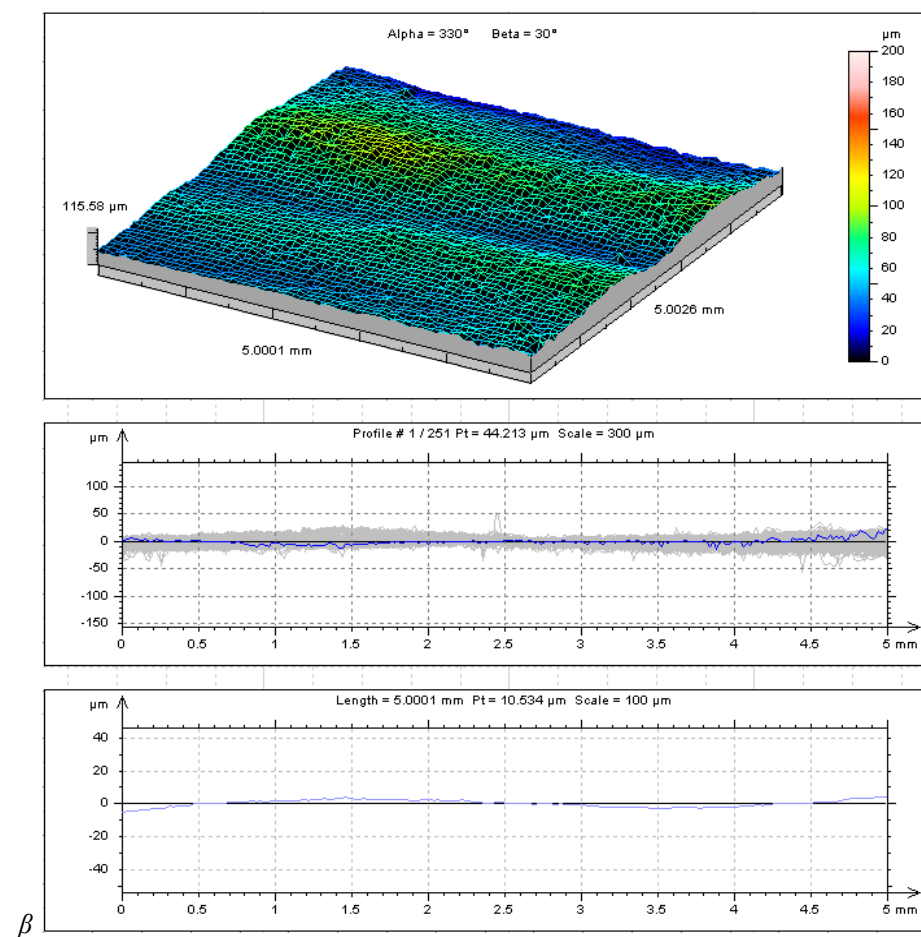
στιλπνότητας μεταξύ BC, PS και DF, GC. Το PS παρέμεινε πιο στιλπνό μετά την αποτριβή, σε σχέση με τα DF και GC.

3γ) Επιφανειακή τραχύτητα

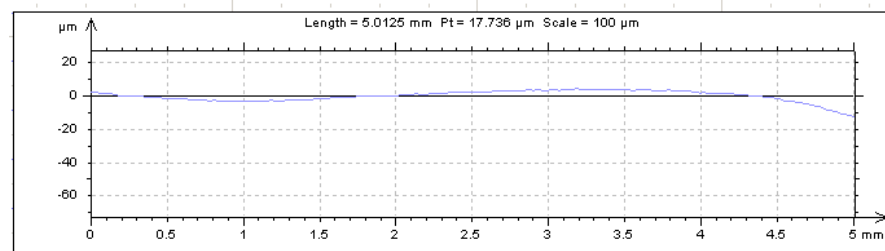
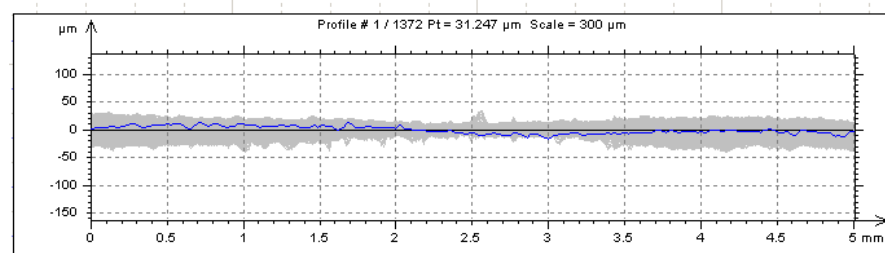
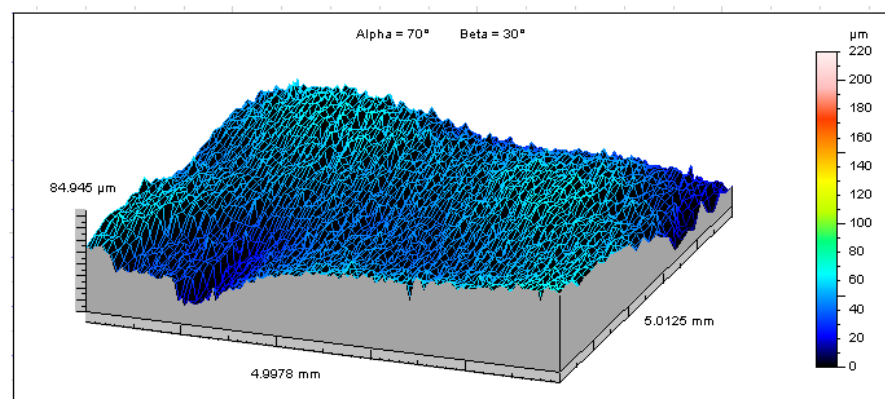
Στις Εικ. 26,27 παρουσιάζονται τρισδιάστατα και δισδιάστατα γραφήματα από την τραχυμέτρηση των υλικών μετά τη δοκιμασία αποτριβής OHSU με στυλεό. Σε κάθε εικόνα παρατίθενται η τρισδιάστατη απεικόνιση της περιοχής απ' όπου υπολογίστηκε η τραχύτητα, η κατανομή του ύψους των κορυφών, το μέσο ύψος και το μήκος προσδιορισμού της παραμέτρου Sa.



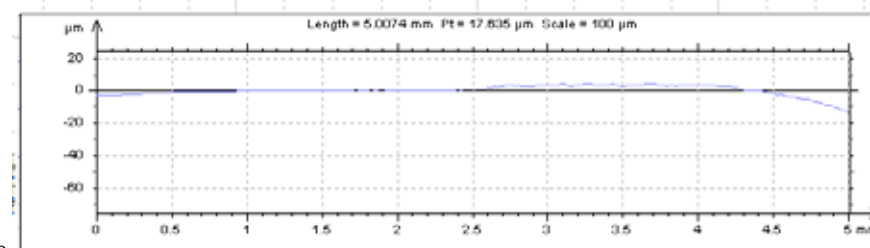
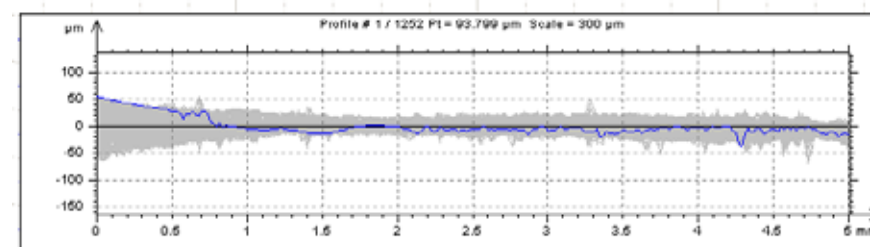
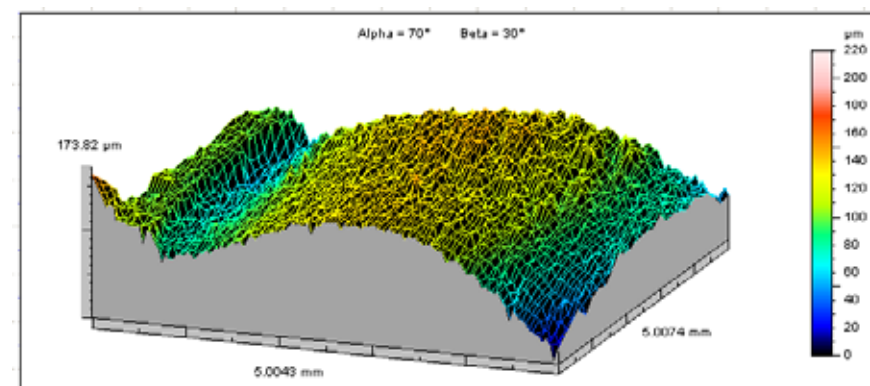
α



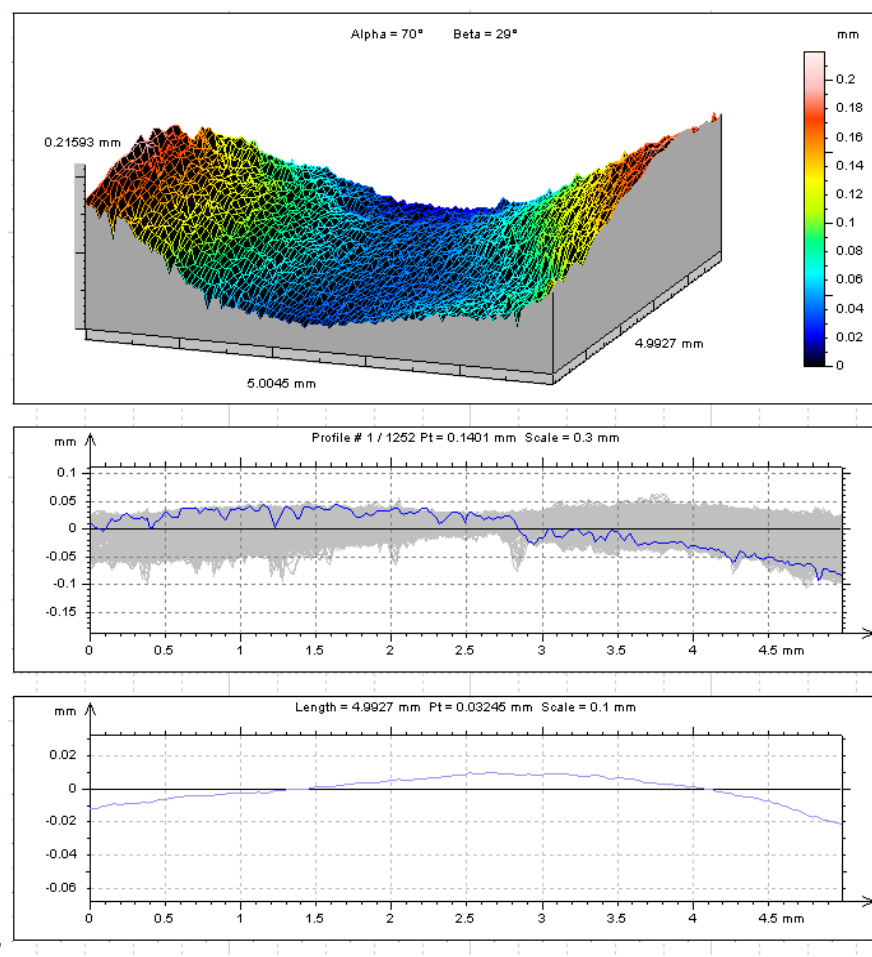
Εικ. 26(α-γ). Τα γραφήματα προσδιορισμού της επιφανειακής τραχύτητας του υλικού GC, από το οπτικό προφιλόμετρο.



α



β



Εικ. 27(α-γ). Τα γραφήματα προσδιορισμού της επιφανειακής τραχύτητας του υλικού PS, από το οπτικό προφιλόμετρο.

Η επιφανειακή τραχύτητα S_a μετά την αποτριβή για τα υλικά GC και PS παρουσιάζεται στον Πίν. 12.

Πίνακας 12. Τιμές επιφανειακής τραχύτητας S_a μετά την αποτριβή με τη μέθοδο OHSU (μέση τιμή $\pm$ σταθερή απόκλιση).

ΣΚΕΥΑΣΜΑ	S_a (μm)
GC	$0,90 \pm 0,20^a$
PS	$0,60 \pm 0,14^b$

Τα ίδια γράμματα δηλώνουν τιμές, οι οποίες δεν διαφέρουν μεταξύ τους σε βαθμό στατιστικά σημαντικό ($p > 0,05$).

Από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι το GC παρουσίασε πιο τραχεία επιφάνεια μετά την αποτριβή σε σχέση με το PS.

4) ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

4α) Έλεγχος κυτταροτοξικότητας

Τα αποτελέσματα για την κυτταροτοξικότητα των υλικών για συγκεντρώσεις 1% v/v και 5% v/v φαίνονται στον Πίν. 13.

Πίνακας 13. Αποτελέσματα κυτταροτοξικότητας υλικών (μέση τιμή και σταθερή απόκλιση).

Σκεύασμα	Ζωντανά κύτταρα % (1% v/v)	Ζωντανά κύτταρα % (5% v/v)
BC	95(17) ^{a,A}	9(1) ^{a,B}
DF	23(2) ^{b,A}	0 ^{b,B}
GC	102(24) ^{a,A}	58(1) ^{c,B}
PS	97(8) ^{a,A}	56(3) ^{c,B}
Ομάδα ελέγχου (φυσιολογικός ορός: NS)	100(20) ^{a,A}	100(32) ^{d,A}

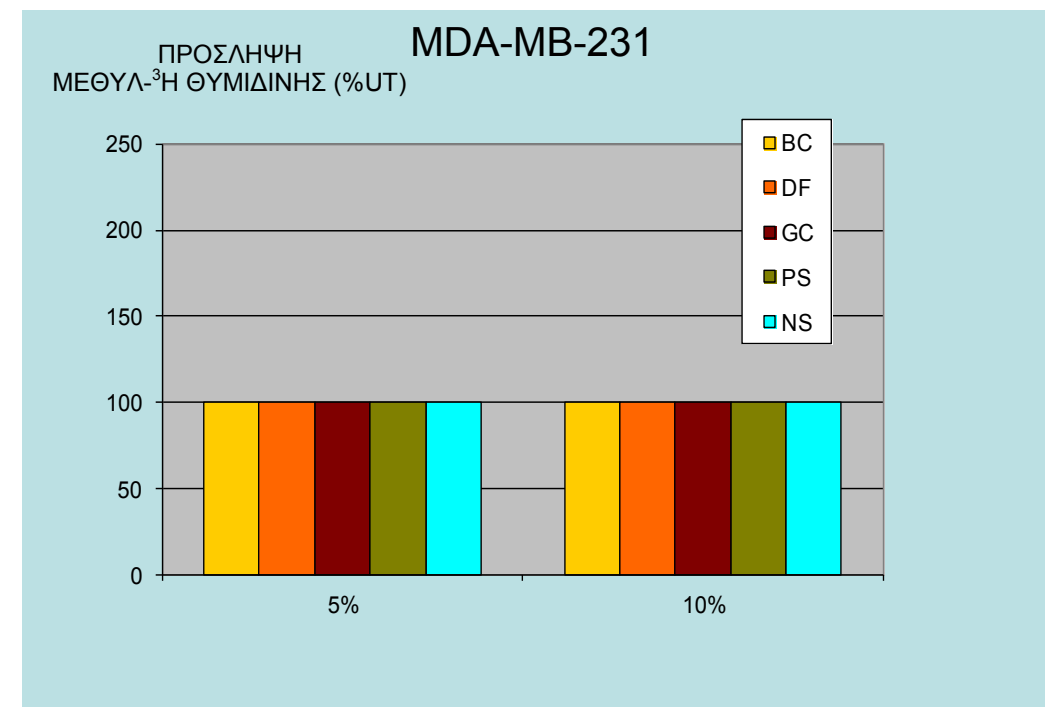
Τα ίδια γράμματα δηλώνουν τιμές, οι οποίες δεν διαφέρουν μεταξύ τους σε βαθμό στατιστικά σημαντικό (μικρά γράμματα ανά στήλη και μεγάλα γράμματα ανά σειρά) ($p > 0,05$).

Στην ομάδα με τα διαλύματα υλικών συγκέντρωσης 1% v/v, μόνο το υλικό DF παρουσίασε τοξικότητα ($p < 0.05$). Στην ομάδα διαλυμάτων συγκέντρωσης 5% v/v, όλα τα υλικά παρουσίασαν τοξικότητα. Πιο συγκεκριμένα, τα BC και DF ήταν τα πιο τοξικά, ενώ τα GC και PS παρουσίασαν μέτρια τοξικότητα. Η τοξικότητα στην ομάδα διαλυμάτων συγκέντρωσης 5% v/v ήταν μεγαλύτερη, συγκρινόμενη με την 1%, για όλα τα υλικά, σε βαθμό στατιστικά σημαντικό ($p < 0.05$). Η μόνη στατιστικά σημαντική συσχέτιση που βρέθηκε ήταν μεταξύ DC% και κυτταροτοξικότητας 5% v/v ($C=0.996$, $p=0.004$).

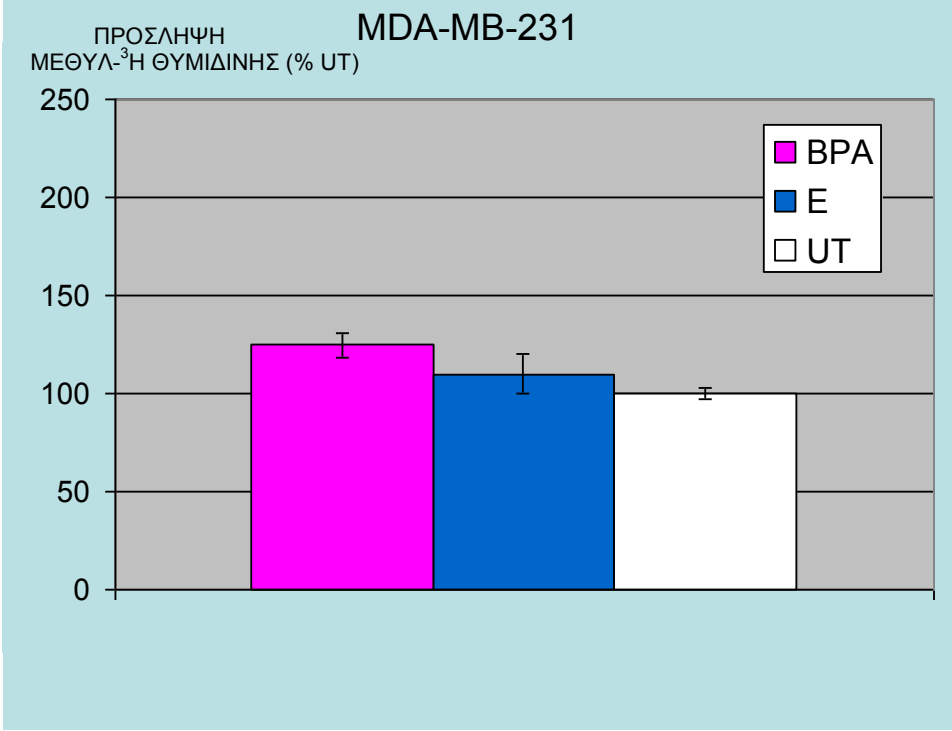
4β) Έλεγχος της οιστρογονομιμητικής δράσης

Τα αποτελέσματα από τον έλεγχο της οιστρογονομιμητικής δράσης των υλικών, εκφρασμένα σε ποσοστό πρόσληψης μεθυλ- ^3H θυμιδίνης στο DNA των ζωντανών κυττάρων, για την οιστρογονοευαίσθητη (MCF-7) και τη μη οιστρογονοευαίσθητη (MDA-MB-231) κυτταρική σειρά, παρουσιάζονται στους Πίν. 14-17.

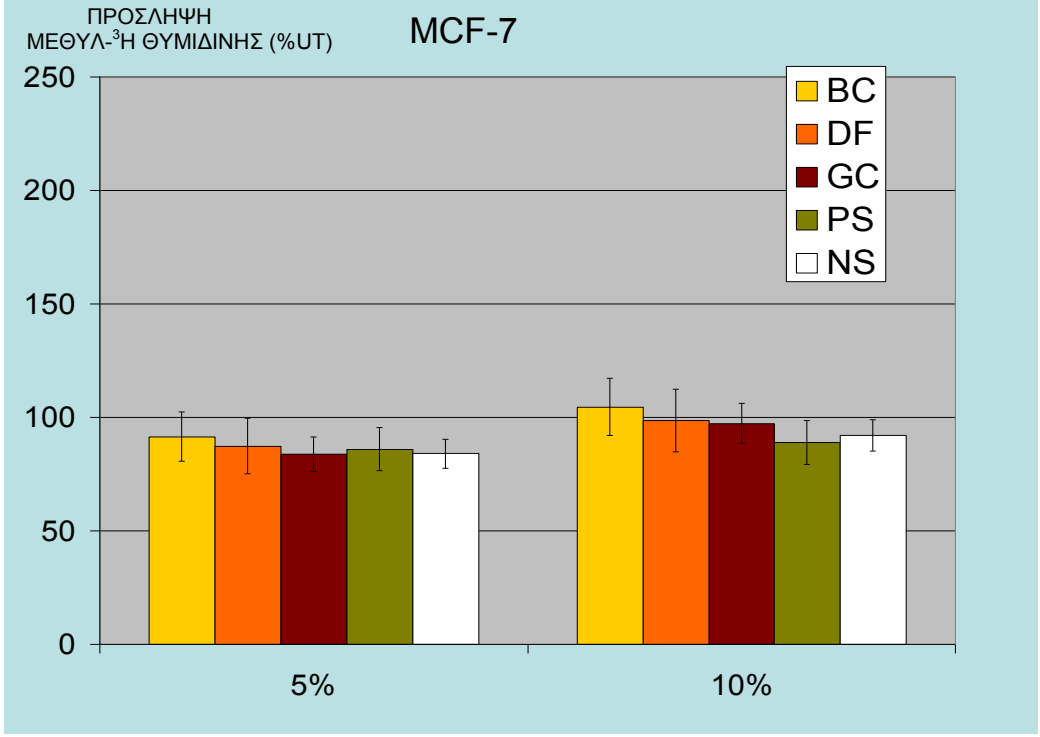
Πίνακας 14. Αποτελέσματα της οιστρογονομιμητικής δράσης των υλικών για την μη οιστρογονοευαίσθητη (MDA-MB-231) κυτταρική σειρά, εκφρασμένα σε ποσοστό πρόσληψης μεθυλ- ^3H θυμιδίνης σε σχέση με την αρνητική ομάδα ελέγχου (NS), για διαλύματα συγκέντρωσης 5% v/v και 10% v/v.



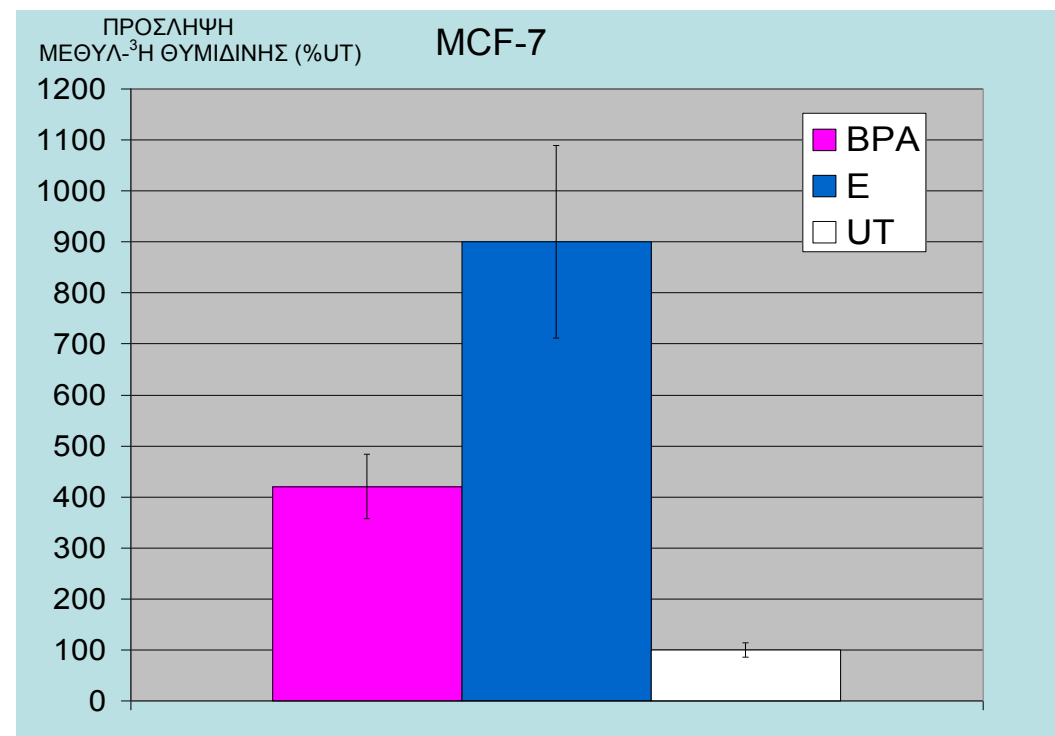
Πίνακας 15. Αποτελέσματα των ομάδων ελέγχου (BPA, E) και της ομάδας UT για διαλύματα συγκέντρωσης 5% v/v και 10% v/v για την μη οιστρογονοευαίσθητη (MDA-MB-231) κυτταρική σειρά.



Πίνακας 16. Αποτελέσματα της οιστρογονομιμητικής δράσης των υλικών για την οιστρογονοευαίσθητη (MCF-7) κυτταρική σειρά, εκφρασμένα σε ποσοστό πρόσληψης μεθυλ-³H θυμιδίνης σε σχέση με την ομάδα ελέγχου (NS), για διαλύματα συγκέντρωσης 5% v/v και 10% v/v.



Πίνακας 17. Αποτελέσματα των ομάδων ελέγχου (BPA, E) και της ομάδας UT για διαλύματα συγκέντρωσης 5% v/v και 10% v/v για την οιστρογονοευαίσθητη (MCF-7) κυτταρική σειρά.



Όπως φαίνεται στους Πίν. 14-17, για την μη οιστρογονοευαίσθητη (MDA-MB-231) κυτταρική σειρά, δεν παρατηρήθηκε διαφορά μεταξύ των υπό μελέτη υλικών και της αρνητικής ομάδας ελέγχου (NS), τόσο για τα διαλύματα συγκέντρωσης 5% v/v όσο και για τα 10% v/v. Για την οιστρογονοευαίσθητη (MCF-7) κυτταρική σειρά, παρατηρήθηκε διαφορά μεταξύ των υπό μελέτη υλικών και της αρνητικής ομάδας ελέγχου (NS), η οποία, ωστόσο, δεν ήταν στατιστικά σημαντική, τόσο για τα διαλύματα συγκέντρωσης 5% v/v όσο και για τα 10% v/v. Κανένα από τα υπό μελέτη υλικά δεν παρουσίασε οιστρογονομιμητική δράση.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η αποτελεσματικότητα των υγρών ρητινών κάλυψης των αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη (CSS) της πρώτης γενιάς ήταν περιορισμένη. Για σύντομο χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή τους, η επιφάνεια της αποκατάστασης από σύνθετη ρητίνη ήταν πιο στιλπνή και η μικροδιείσδυση στα όρια της φαινόταν να μειώνεται (Itoh και συν. 1981). Ωστόσο, μακροπρόθεσμα υπό την επίδραση των συνθηκών του στοματικού περιβάλλοντος τα όρια των CSS σταδιακά αποκολλούνταν τόσο από τους οδοντικούς ιστούς όσο και από τα όρια της σύνθετης ρητίνης, και παρουσίαζαν μικροκατάγματα, τα οποία ευνοούσαν την κατακράτηση εξωγενών χρωστικών. Επιπλέον, με την αποτριβή των CSS, η μικροδιείσδυση σταδιακά επίσης αυξανόταν, όπως και η τραχύτητα της επιφάνειας της αποκατάστασης (Williams και συν. 1978, Itoh και συν. 1981, Lambrechts και Vanherle 1982). Άλλα προβλήματα που είχαν παρατηρηθεί με τα CSS ήταν περιοχές της σύνθετης ρητίνης ή της αδροποιημένων οδοντικών ιστών που παρέμεναν ακάλυπτες από τα CSS, σταδιακή λέπτυνση των CSS λόγω αποτριβής, ανομοιόμορφη αποκάλυψη της υποκείμενης ρητίνης ή και πλήρης απώλεια του στρώματος των CSS (Williams και συν. 1978).

Η νέα γενιά των CSS παρουσιάζει βελτιωμένες πλέον ιδιότητες. Ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση, παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και περιορισμούς, τα οποία περιγράφονται ακολούθως:

α) Τα σκευάσματα που περιέχουν σε μεγάλη περιεκτικότητα μονομεθακρυλικά μονομερή, παρουσιάζουν μειωμένο εύρος ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο και μειωμένο ποσοστό υπολειπόμενων διπλών δεσμών άνθρακα. Μειονεκτούν, ωστόσο, ως προς τη μηχανική αντοχή, διότι το πολυμερές πλέγμα που προκύπτει δεν είναι επαρκώς διασταυρωμένο. Επίσης, παρουσιάζουν υψηλή απορρόφηση νερού και κατά συνέπεια, πλαστικοποιούνται εύκολα. Τέλος, μειονεκτούν ως προς τη βιοσυμβατότητα, διότι τα υπολειπόμενα μονομερή αυτού του τύπου είναι συγκριτικά με άλλα μονομερή περισσότερο τοξικά.

β) Τα σκευάσματα με διμεθακρυλικά μονομερή, εμφανίζουν μεγαλύτερο πάχος ζώνης αναστολής από το οξυγόνο, μικρότερη απορρόφηση νερού, μεγαλύτερο πάχος στρώματος και αυξημένες μηχανικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα με μονομεθακρυλικά μονομερή, λόγω της ανάπτυξης διασταυρωμένου πλέγματος.

γ) Τα μίγματα μόνο- και δι-μεθακρυλικών μονομερών, σκοπεύουν στο συγκερασμό των ιδιοτήτων των δύο παραπάνω κατηγοριών αποβλέποντας κυρίως στη μείωση του πάχους στρώματος και της έκτασης της ζώνης αναστολής πολυμερισμού σε συνδυασμό με τις αυξημένες μηχανικές ιδιότητες.

δ) Τα σκευάσματα με πολυδύναμα μεθακρυλικά ή ακρυλικά μονομερή μικρού μοριακού βάρους πολυμερίζονται ταχύτατα και παρουσιάζουν υψηλή πυκνότητα δικτύου. Πολλά όμως από αυτά εμφανίζουν ψαθυρή συμπεριφορά που δημιουργεί προβλήματα, όπως μικροκατάγματα και ανομοιόμορφη αποκάλυψη της υποκείμενης σύνθετης ρητίνης.

ε) Τα σκευάσματα που περιέχουν και συγκολλητικά μονομερή, παρουσιάζουν ικανοποιητική διαβροχή και συγκόλληση με τους εκτεθειμένους ενισχυτικούς κόκκους των συνθέτων ρητινών και κατά συνέπεια με αποκαταστάσεις συνθέτων ρητινών που έχουν υποστεί ενδοστοματική παλαιώση. Ωστόσο, και αυτά παρουσιάζουν υψηλή απορρόφηση νερού και πλαστικοποιούνται εύκολα.

Επειδή ένας από τους κύριους στόχους της εφαρμογής των CSS στην επιφάνεια των αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη είναι η απόφραξη μικροατελειών στα όρια των αποκαταστάσεων, αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί με σκοπό την αξιολόγηση της ικανότητας απόφραξης των ορίων αδαμαντίνης ή οδοντίνης και σύνθετης ρητίνης από τα CSS. Οι Ramos και συν. (2002) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα ενός σκευάσματος CSS συγκριτικά με τρία υλικά χαμηλού ιξώδους από σύνθετη ρητίνη ως προς την οριακή απόφραξη αποκαταστάσεων V ομάδας από σύνθετη ρητίνη, οι οποίες είχαν το όριο στο μασητικό τοίχωμα σε αδαμαντίνη και στο αυχενικό τοίχωμα σε οδοντίνη ή οστεΐνη. Ως ομάδα ελέγχου χρησιμοποιήθηκαν οι αποκαταστάσεις χωρίς πρόσθετη επικάλυψη. Βρήκαν ότι η πλειοψηφία των υλικών, ανεξάρτητα από το εάν προτείνονται ειδικά για αυτή τη χρήση ή όχι, μείωσε τη μικροδιείσδυση στα όρια των αποκαταστάσεων στην οδοντίνη και στην οστεΐνη, ενώ στην αδαμαντίνη όλες οι ομάδες παρουσίασαν καλή απόφραξη.

Αντίθετα με την προηγούμενη μελέτη, οι D'Alpino και συν. (2006), οι οποίοι αξιολόγησαν με συνεστιακό μικροσκόπιο την ικανότητα CSS στην διείσδυση και απόφραξη ορίων αδαμαντίνης και σύνθετης ρητίνης σε αποκαταστάσεις V ομάδας από σύνθετη ρητίνη, βρήκαν ότι όλα τα υπό μελέτη CSS παρουσίασαν μικροδιείσδυση και δεν ήταν ικανά να αποφράξουν πλήρως τα όρια αποκαταστάσεων και οδοντικών ιστών. Επίσης,

η ικανότητα διείσδυσής τους στα κενά των ορίων παρουσίασε μεγάλες διακυμάνσεις ανάλογα με το υλικό, με τους συγκολλητικούς παράγοντες να παρέχουν καλύτερη απόφραξη των ορίων σε σχέση με τα CSS.

Την ίδια χρονιά, οι Owens και συν. (2006) δημοσίευσαν μελέτη, η οποία αφορούσε την αποτελεσματικότητα πέντε εμπορικών σκευασμάτων CSS συγκριτικά με ένα υλικό προληπτικής κάλυψης οπών και σχισμών και ένα συγκολλητικό παράγοντα ως προς την οριακή απόφραξη αποκαταστάσεων V ομάδας από υβριδική σύνθετη ρητίνη, οι οποίες είχαν στο μασητικό τοίχωμα όριο σε αδαμαντίνη και στο αυχενικό σε οδοντίνη ή οστεΐνη. Ως ομάδα ελέγχου χρησιμοποιήθηκαν οι αποκαταστάσεις χωρίς πρόσθετη επικάλυψη. Βρήκαν ότι η μικροδιείσδυση παρουσίαζε διακυμάνσεις ανάλογα με το υλικό και την επιφάνεια μελέτης και ότι η ικανότητα δύο υλικών CSS ήταν καλύτερη από τα υπόλοιπα προς μελέτη υλικά, τόσο στην αδαμαντίνη όσο και στην οδοντίνη/οστεΐνη. Ειδικά στην επιφάνεια αδαμαντίνης, και το υλικό προληπτικής κάλυψης οπών και σχισμών παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά από την ομάδα ελέγχου.

Οι Delfino και Duarte (2007) μελέτησαν επίσης την επίδραση της εφαρμογής ή μη, αλλά και του χρόνου εφαρμογής CSS, στην επιφάνεια αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη μετά από υδροθερμική ανακύκλωση. Βρήκαν ότι δεν παρατηρήθηκε μικροδιείσδυση στα όρια των αποκαταστάσεων με την αδαμαντίνη, αλλά στα όρια με την οδοντίνη ή την οστεΐνη, δεν ήταν ικανά να αποκλείσουν πλήρως τη μικροδιείσδυση.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, εκτός από την διαφορετική συμπεριφορά των υλικών, ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση, αλλά και την επιφάνεια εφαρμογής τους (αδαμαντίνη ή οδοντίνη), ένα θέμα που πρέπει επίσης να αξιολογηθεί σε σχέση με την εφαρμογή τους στην οδοντιατρική, είναι το κατά πόσο η απόφραξη που παρατηρείται στα όρια των αποκαταστάσεων μπορεί να διατηρηθεί μακροπρόθεσμα υπό την επίδραση των συνθηκών του στοματικού περιβάλλοντος. Όσον αφορά στις υπόλοιπες ιδιότητες των CSS, θα γίνει αναφορά των στοιχείων που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία παρακάτω.

Παρ'όλη την εξάπλωση των υλικών αυτών, γενικά υπάρχουν ελάχιστα στοιχεία για τις μηχανικές, χημικές, οπτικές και βιολογικές ιδιότητές τους καθώς και παντελής έλλειψη συστηματικών κλινικών μελετών. Μία δημοσιευμένη κλινική μελέτη αφορά στην αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των υλικών της πρώτης γενιάς. Πιο συγκεκριμένα, οι

Garman και συν. (1977) μελέτησαν σε 46 ασθενείς τη συμπεριφορά μετά από χρονικό διάστημα 1 έτους αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη, οι επιφάνειες των οποίων επικαλύφθηκαν με 2 διαφορετικές υγρές ρητίνες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας τους, 78% των αποκαταστάσεων διατήρησαν την επικάλυψη από υγρή ρητίνη μερικώς ή ολικώς. Οι αποκαταστάσεις στις οποίες το στρώμα της επικάλυψης παρέμεινε άθικτο μετά από ένα χρόνο, παρουσίασαν πιο λεία, στιλπνή και χρωματικά σταθερή επιφάνεια σε σχέση με τις αποκαταστάσεις, η επιφάνεια των οποίων δεν καλύφθηκε από υγρή ρητίνη. Όσον αφορά στον οριακό αποχρωματισμό, δεν παρατηρήθηκε διαφορά μεταξύ των αποκαταστάσεων που είχαν επικάλυψη και αυτών που δεν είχαν, τόσο στην αρχή της μελέτης όσο και μετά από ένα χρόνο. Οι Williams και συν. (1978), οι οποίοι αξιολόγησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο την επιφάνεια 24 αποκαταστάσεων από σύνθετη ρητίνη της κλινικής μελέτης των Garman και συν. (1977), στην αρχή και μετά από 23 μήνες, βρήκαν ότι οι αποκαταστάσεις με επικάλυψη παρουσίασαν πιο στιλπνή επιφάνεια από αυτές που δεν καλύφθηκαν. Οι ατέλειες που παρατηρούνταν αμέσως μετά την τοποθέτηση των υλικών αυτών σχετίζονταν συνήθως με λάθη κατά την εφαρμογή της τεχνικής τοποθέτησής τους, όπως μπορεί να είναι η εφαρμογή ιδιαίτερα λεπτού στρώματος του υλικού, η επιμόλυνση της επιφάνειας εφαρμογής ή η παρουσία ανεπαρκώς αδροποιημένων οδοντικών ιστών στα όρια της αποκατάστασης. Η σταδιακή εκλέπτυνση λόγω ή απώλεια του CSS αποδόθηκε στην σταδιακή αποτριβή του. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι ρητίνες αυτής της γενιάς παρουσίαζαν -σε σχέση με τις σύγχρονες- χειρότερες επιφανειακές ιδιότητες, πράγμα που μπορεί να εξηγήσει τα αποτελέσματα, ιδίως μετά από το σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα παραμονής τους σε συνθήκες στοματικού περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, η άκυρη υπόθεση ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στις επιμέρους ιδιότητες μεταξύ των αντιπροσωπευτικών σκευασμάτων CSS, απορρίφθηκε. Για τη δοκιμασία αποτριβής με τη μέθοδο OHSU, όπου τα υλικά δεν παρουσίασαν διαφορά στην απώλεια όγκου και στο μέγιστο και μέσο βάθος αποτριβής αλλά στις τιμές της τραχύτητας μετά την αποτριβή, η υπόθεση εργασίας έγινε εν μέρει δεκτή. Ακολουθεί συζήτηση για τις επιμέρους ιδιότητες.

Σύνθεση μονομερών

Από τα υλικά που μελετήθηκαν, το BC βασίζεται στο DPEPA, το οποίο είναι πολυδύναμο μονομερές με μεγάλο ρυθμό πολλαπλασιασμού της αντίδρασης και μεγάλη δυνατότητα διασταύρωσης μαζί με αλειφατικά και αρωματικά διμεθακρυλικά, αν και η παρουσία των τελευταίων δεν επιβεβαιώνεται από τον κατασκευαστή. Για τα DF και GC, δεν υπάρχουν πληροφορίες από τους κατασκευαστές για αρωματικά μονομερή. Παρόλα αυτά, ανιχνεύθηκαν αρωματικές κορυφές που μπορεί να οφείλονται σε αρωματικά μονομερή ή σε φωτοκαταλύτες, όπως το TPO, που χρησιμοποιείται στο GC σε περιεκτικότητες 1-5% κ β. Επίσης, παρόλο που δεν υπάρχουν -OH στο DPEPA, η παρουσία τους στο φάσμα μπορεί να οφείλεται στην παρουσία υπολειπόμενου διαλύτη (αιθανόλη).

Βαθμός μετατροπής των δεσμών C=C

Ο βαθμός μετατροπής των δεσμών C=C αποτελεί σημαντική ιδιότητα των πολυμερών υλικών, διότι επηρεάζει πολλές μηχανικές, χημικές και βιολογικές τους ιδιότητες (Ruyter 1982, Ferracane 1994). Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν το βαθμό μετατροπής των δεσμών C=C των πολυμερών υλικών, μεταξύ των οποίων σημαντική θέση κατέχει η χημική σύνθεση των μονομερών (Takahashi 1990, Asmussen και Peutzfeldt 2001, Asmussen 2007), καθώς και το μέγεθος και το σχήμα των ενισχυτικών ουσιών προκειμένου για σύνθετα φωτοπολυμεριζόμενα σκευάσματα (Turssi και συν. 2005).

Ο βαθμός μετατροπής των μη ενισχυμένων ή χαμηλής περιεκτικότητας σε ενισχυτικούς κόκκους πολυμερών υλικών τα οποία τοποθετούνται σε λεπτά στρώματα, όπως είναι τα CSS, εξαρτάται κυρίως από τη σύνθεση των μονομερών και την περιεκτικότητα σε καταλύτη, με την υπόθεση ότι ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε περιβάλλον χωρίς την παρουσία οξυγόνου (Asmussen 1982, Asmussen και Peutzfeldt 2001). Έχει τεκμηριωθεί ότι μονομερή υψηλού μοριακού βάρους με άκαμπτη δομή, όπως είναι το Bis-GMA, παρουσιάζουν μειωμένη κινητικότητα διπλών δεσμών και για αυτό το λόγο χαμηλό βαθμό μετατροπής, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης (Ruyter και Svendsen 1978). Παρόλα αυτά, η χρήση πιο ενεργών, χαμηλότερου μοριακού βάρους

συμμενομερών, όπως είναι το TEGDMA, ή το μονοδύναμο MMA, μπορεί να αντισταθμίσει το αποτέλεσμα (Asmussen και Peutzfeldt 2001). Ο υψηλότερος βαθμός μετατροπής παρατηρήθηκε για το υλικό PS. Φαίνεται ότι τα συστατικά σε αυτό το σκεύασμα έχουν υψηλότερη δραστηριότητα από τα πολυδύναμα μονομερή, όπως είναι το DPEPA, λόγω μειωμένης στερεοχημικής παρεμπόδισης και υψηλότερης δυνατότητας δημιουργίας διασταυρούμενου πλέγματος από τα μονομεθακρυλικά μονομερή (Kaczmarek και Vukovic-Kwiatkowska 2012).

Έκταση της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο

Η αντίδραση αναστολής του πολυμερισμού των ελευθέρων ριζών από τον αέρα οφείλεται στην μεγάλη χημική συγγένεια του οξυγόνου για τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται κατά τον πολυμερισμό, η οποία υπερβαίνει κατά πολύ την αντίστοιχη του μονομερούς. Όταν σε ένα σύστημα μονομερών αρχίσει η παραγωγή ελευθέρων ριζών, τότε το οξυγόνο που βρίσκεται διαλυμένο στη μάζα του αρχίζει να καταναλώνεται σχηματίζοντας πολυυπεροξειδία με τις ελεύθερες ρίζες. Δεδομένου ότι η αντίδραση πολυμερισμού γίνεται στον αέρα, το ατμοσφαιρικό οξυγόνο διεισδύει ταχύτατα στη μάζα του υλικού για να αναπληρώσει το ποσοστό που δεσμεύτηκε. Κατά τη διείσδυση αυτή όμως, αδρανοποιούνται ελεύθερες ρίζες της περιφέρειας, οδηγώντας στη δημιουργία της ζώνης της επιφανειακής αναστολής. Η διαφορετική σύσταση της ζώνης αναστολής από την πολυμερισμένη ρητίνη (υγρή η πρώτη, στερεά η δεύτερη) έχει ως συνέπεια διαφορετικό δείκτης διάθλασης, που καθιστούν εύκολη τη μικροσκοπική της παρατήρηση. Ειδικότερα στα φωτοπολυμεριζόμενα συστήματα φαίνεται πως το οξυγόνο δεσμεύει τις ρίζες που παράγονται από τη διάσπαση του ενεργού συμπλόκου του φωτοενεργοποιητή και της αλειφατικής αμίνης. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και στα χημικά πολυμεριζόμενα συστήματα, όπου δεσμεύονται οι ρίζες που προκύπτουν από το οξειδοαναγωγικό σύστημα υπεροξειδίου βενζολίου και αρωματικής αμίνης (Bovey και Kolthoff 1948, Williams και Cunningham 1979, Turner 1980, Ruyter 1981, Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986).

Στα φωτοπολυμεριζόμενα σκεύασματα, η παραγωγή των ελευθέρων ριζών γίνεται ταχύτατα, φτάνοντας πολύ γρήγορα στη μέγιστη ενεργή συγκέντρωση, οπότε μειώνεται σημαντικά ο χρόνος που το οξυγόνο μπορεί να δράσει ανασταλτικά. Το αντίθετο παρατηρείται για τα χημικά πολυμεριζόμενα σκεύασματα, τα οποία έχουν παρατεταμένο χρόνο πολυμερισμού. Πολλές μέθοδοι έχουν προταθεί κατά καιρούς για τον περιορισμό της αντίδρασης αναστολής του πολυμερισμού από το οξυγόνο του αέρα. Η κυριότερη αφορά στην τροποποίηση της χημικής δομής των μονομερών, ώστε να μην είναι ευαίσθητα στο οξυγόνο. Αυτό είναι ακόμη πιο σημαντικό για υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στην κλινική οδοντιατρική σε λεπτά στρώματα, όπως είναι π.χ. τα υλικά κάλυψης οπών και σχισμών (ΚΟΣ), τα συγκολλητικά συστήματα, κλπ. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι αν για κάποιο υλικό το εύρος της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο πλησίαζε ή ξεπερνούσε το πάχος του υλικού, αυτό θα παρέμενε μερικώς ή πλήρως απολυμέριστο αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, για μεν τα υλικά ΚΟΣ αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα απώλεια του υλικού και επιταχυνόμενη αποτριβή και για τα συγκολλητικά συστήματα προβλήματα στη συγκόλλησή τους με τις σύνθετες ρητίνες. Πιο συγκεκριμένα για τα CSS, τα οποία επίσης χρησιμοποιούνται σε λεπτά στρώματα και η μείωση της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο είναι και για αυτά τα υλικά πολύ σημαντική, η απώλεια του υλικού και η επιταχυνόμενη αποτριβή του μπορούν να οδηγήσουν επιπλέον σε κατακράτηση οδοντικής μικροβιακής πλάκας, αυξημένη τάση προσρόφησης εξωτερικών χρωστικών, χρωματική μεταβολή προς πιο σκούρες αποχρώσεις και έλλειψη στιλπνότητας. Σύμφωνα με τα στοιχεία των κατασκευαστών, τα σύγχρονα σκεύασματα CSS είναι ως επί το πλείστον φωτοπολυμεριζόμενες σύνθετες ρητίνες με νανόκοκκες ενισχυτικές ουσίες, με μονομερή κατάλληλα επιλεγμένα, ώστε να επιτυγχάνεται ισχυρό πολυμερές πλέγμα με τον ελάχιστο δυνατό βαθμό αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρεία του υλικού BC, μετά τον πολυμερισμό δεν καταλείπεται στην επιφάνειά του στρώμα κολλώδους σύστασης λόγω αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο. Στην παρούσα μελέτη βρέθηκε ότι τα υλικά BC και GC παρουσίασαν πράγματι -συγκρινόμενα με τα PS, DF- μικρότερη ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο, η οποία ήταν της τάξης των 5 μm περίπου.

Το εύρος της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι η σύσταση των μονομερών, του καταλύτη, των διαλυτών, ο τρόπος πολυμερισμού, η περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες, ο χρόνος πολυμερισμού και το ιξώδες των υλικών, που μπορούν να επηρεάσουν το ρυθμό και τον τρόπο διάχυσης του οξυγόνου (Ruyter 1981, Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986, Gauthier και συν. 2005, Kim και συν. 2006). Σύμφωνα με την εξίσωση των Stokes-Nerst-Einstein (Ruyter 1981), υπάρχει αντίστροφη σχέση μεταξύ του συντελεστή διάχυσης και του ιξώδους, το οποίο σημαίνει ότι υλικά με υψηλό ιξώδες είναι λιγότερο διαπερατά από το οξυγόνο και κατά συνέπεια παρουσιάζουν μικρότερη ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο. Η προσθήκη ενισχυτικών ουσιών στα CSS περιπλέκει το μηχανισμό με τον οποίο πραγματοποιείται η διάχυση του οξυγόνου, με τρόπο που μπορεί να διαφέρει από υλικό σε υλικό. Οι ενισχυτικές ουσίες μπορεί να δράσουν ως εμπόδιο στη διάχυση του οξυγόνου, μπορεί να οδηγήσουν στην προσρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια του υλικού ή μπορεί να επιτρέψουν τη διάχυση του οξυγόνου κατά μήκος της επιφάνειάς τους, παρέχοντας νέες οδούς για τη διάχυσή του. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες επηρεάζει σημαντικά το ιξώδες των υλικών (Lu και συν. 2001, Odrobina και συν. 2001, Gauthier και συν. 2005). Το πάχος των δειγμάτων μπορεί επίσης να επηρεάσει το εύρος της ζώνης αναστολής πολυμερισμού, καθώς μεταβολές του πάχους σχετίζονται άμεσα με το ποσό του διαχεόμενου οξυγόνου. Στην παρούσα μελέτη, όμως, χρησιμοποιήθηκε σταθερό πάχος για τα δοκίμια, για να ελεγχθεί αυτή η παράμετρος.

Επειδή το εύρος της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο εξαρτάται, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και από τη χημική σύνθεση των μονομερών, έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες για τη μείωσή της τροποποιώντας τη σύνθεσή τους. Μία από αυτές αφορούσε την προσθήκη ελεύθερων κυκλικών καρβονικών ομάδων στο πολυμερές δίκτυο ρητινών με μονο- και διμεθακρυλικά παράγωγα (Decker and Moussa 1990a,b, 1991).

Όσον αφορά στη μικρότερη σε έκταση ζώνη αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο των υλικών BC και GC σε σχέση με τα PS και DF, μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός της διαφορετικής σύστασης των μονομερών των υλικών. Το GC περιέχει μεθακρυλικό μεθύλιο, δισόξινο φωσφορικό μεθακρυλοξυδεκύλιο (το γνωστό

συγκολλητικό μονομερές 10-MDP) και νανοενισχυτικούς κόκκους. Τα χαμηλού μοριακού βάρους μονομεθακρυλικά μονομερή αντιδρούν ταχύτατα, περιορίζοντας τον χρόνο διείσδυσης του οξυγόνου (Eliades 1994). Παρόλο που αυτή η χημική σύνθεση μπορεί να μην οδηγήσει σε διασταυρούμενο δίκτυο, η ενσωμάτωση στο υλικό 20% νανοενισχυτικών κόκκων μπορεί να οδηγήσει σε ακόμη πιο μικρή έκταση της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο, λόγω του εμποδίου στη διάχυση του οξυγόνου από το αυξημένο ιξώδες των ενισχυτικών κόκκων (Odrobina και συν. 2001).

Όσον αφορά στο BC, το σκεύασμα περιέχει αιθανόλη και διακρυλικό εστέρα της διπενταερυθριτόλης. Η αιθανόλη που είναι πτητική, εξαερώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, δημιουργώντας ένα φράγμα στη διαδικασία διάχυσης του οξυγόνου (Ruyter 1981, Ηλιάδης και Βουγιουκλάκης 1986). Παρόλα αυτά, η χρήση διαλυτών με υψηλότερο σημείο εξάτμισης από τη θερμοκρασία του στόματος μπορεί να οδηγήσει σε πορότητα στο πολυμερές δίκτυο λόγω του εγκλωβισμού υπολειπόμενου διαλύτη. Επιπλέον, ο διακρυλικός εστέρας της διπενταερυθριτόλης παρουσία του καταλύτη TPO, εμφανίζει μειωμένη ευαισθησία στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο λόγω της δομής του μονομερούς, καθώς και της ταχύτατης φωτοαπόσχισης του TPO, σε αντίθεση με τα πολλά διαδοχικά στάδια ενεργοποίησης του συστήματος καμφοροκινόνης-αμίνης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας, το DF φαίνεται να περιέχει αρωματικά διμεθακρυλικά μονομερή, μεθακρυλικό μεθύλιο και νανοενισχυτικούς κόκκους. Παρόλα αυτά, η έκταση της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο για το υλικό DF δεν διέφερε σε βαθμό στατιστικά σημαντικό από του PS, το οποίο είναι ένα μη ενισχυμένο CSS που περιέχει συμβατικά Bis-GMA/TEGDMA συμμονομερή. Οι διαφορές στην περιεκτικότητα σε μονομερή και καταλύτες μπορούν να εξηγήσουν αυτή τη διαφορά. Η μετρούμενη έκταση της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο μπορεί να θεωρηθεί ως το ελάχιστο πάχος που απαιτείται για να σχηματιστεί ομοιόμορφο φιλμ CSS, διότι μικρότερα πάχη δεν μπορούν να πολυμεριστούν σε ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

Σκληρότητα κατά Vickers

Η σκληρότητα είναι σημαντική ιδιότητα των CSS λόγω της ανάγκης για ικανοποιητική σε αντοχή κάλυψη του υποστρώματος. Σε ερευνητική εργασία για την επίδραση ενός CSS, χωρίς ενισχυτικές ουσίες, στις επιφανειακές ιδιότητες και στη μικροσκληρότητα μιας σύνθετης ρητίνης (Bertrand και συν. 2000) παρατηρήθηκε μείωση των τιμών της μικροσκληρότητας μετά την εφαρμογή του CSS, συγκριτικά με τις τιμές χωρίς επικάλυψη. Η μείωση αυτή, αποδόθηκε αποκλειστικά στην παρουσία του CSS, σχετίστηκε αντιστρόφως ανάλογα με το πάχος του στρώματός του και ήταν αναμενόμενη δεδομένης της διαφοράς στην περιεκτικότητα σε ενισχυτικούς κόκκους μεταξύ CSS και συνθέτων ρητινών. Επιπλέον, η μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε βελτίωση της επιφανειακής μορφολογίας της επιφάνειας της σύνθετης ρητίνης που καλύφθηκε με το CSS, προφανώς λόγω της παρουσίας του επιφανειακού στρώματος του CSS. Παρ'όλα αυτά, υπήρχαν περιοχές, στις οποίες το πάχος του υλικού επικάλυψης ήταν ιδιαίτερα λεπτό ή περιοχές δεν είχαν καλυφθεί καθόλου.

Στην παρούσα μελέτη, μετρήθηκε η μικροσκληρότητα των διαφόρων σκευασμάτων CSS, χωρίς να εφαρμοστούν σε επιφάνεια σύνθετης ρητίνης, ώστε να αποφευχθούν παρεμβολές από το υπόστρωμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμασίας σκληρότητας κατά Vickers, πριν την αποθήκευση σε νερό, το υλικό GC παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές ακολουθούμενο από τα DF και BC. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι τα σκευάσματα GC και DF περιέχουν, ιδίως το GC, μεθακρυλικά και διμεθακρυλικά μονομερή μικρού μοριακού βάρους που πολυμερίζονται ταχύτατα και παρουσιάζουν αυξημένη σκληρότητα. Επίσης, τα σκευάσματα αυτά περιέχουν κolloειδή πυριτία και νανοενισχυτικούς κόκκους, αντίστοιχα, που αυξάνουν την αντοχή τους. Το σκεύασμα BC περιέχει διμεθακρυλικά μονομερή, τα οποία λόγω της ανάπτυξης διασταυρωμένου πλέγματος οδηγούν σε αυξημένες μηχανικές ιδιότητες. Τέλος, το PS παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές σκληρότητας συγκριτικά με τα υπόλοιπα σκευάσματα. Το PS περιέχει διμεθακρυλικά και μεθακρυλικό μεθύλιο, χωρίς ενισχυτικούς κόκκους, τα οποία μπορούν να ερμηνεύσουν τις χαμηλότερες τιμές σκληρότητας.

Η υδροφιλικότητα είναι ένας παράγοντας που καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τη χημική αποδόμηση του υλικού και κατ'επέκταση την αντοχή του. Όπως προκύπτει από τη χημική δομή των μονομερών της σύνθετης ρητίνης, υπάρχουν ομάδες επιρρεπείς στην

υδρόλυση, όπως είναι οι εστέρες, οι ουρεθάνες, οι αιθερικοί δεσμοί και οι υδροξυλομάδες. Παρόλο που τα μονομερή δεν είναι υδρόφιλα, σίγουρα απορροφούν νερό σε βαθμό που δυνητικά μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες επιδράσεις. Ο βαθμός απορρόφησης νερού από τα μονομερή ακολουθεί την εξής σειρά: TEGDMA>Bis-GMA>UDMA>HMDMA, η οποία εξηγείται από τους δεσμούς αιθέρα στα μόρια TEGDMA, τις υδροξυλομάδες στα μόρια Bis-GMA, τους δεσμούς ουρεθάνης στα μόρια UDMA και τέλος, τις εστερικές ομάδες στα μόρια HMDMA (Venz και Dickens 1991). Το νερό διεισδύει στο δίκτυο του πολυμερούς λόγω του πορώδους και διαμοριακών κενών του. Ο βαθμός και ο ρυθμός της απορρόφησης νερού εξαρτάται από την πυκνότητα του πολυμερούς δικτύου (Ferracane 2006).

Στην εργασία αυτή, μετά την αποθήκευση σε νερό, τις πιο υψηλές τιμές σκληρότητας παρουσίασαν τα υλικά BC και DF. Το BC ανήκει, όπως προαναφέρθηκε στην κατηγορία των σκευασμάτων που περιέχουν διμεθακρυλικά μονομερή, τα οποία λόγω της ανάπτυξης διασταυρωμένου πλέγματος οδηγούν σε αυξημένες μηχανικές ιδιότητες ακόμη και μετά την έκθεση σε υγρό περιβάλλον. Το DF περιέχει μίγμα μονο- και διμεθακρυλικών παραγώγων οπότε είναι αναμενόμενο να παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με το BC και υψηλότερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με το υλικό GC, που ακολούθησε και το οποίο περιέχει σε μεγάλη περιεκτικότητα μονομεθακρυλικά μονομερή (~40% σύμφωνα με τους κατασκευαστές). Ειδικά για το GC, επιπλέον, και επειδή το υλικό αυτό απλώνει -συγκρινόμενο με τα άλλα- πιο εύκολα και αφήνει λόγω της πηκτικότητάς του πιο λεπτό στρώμα όταν εφαρμόζεται στην επιφάνεια των αποκαταστάσεων, μπορεί να ερμηνευθεί γιατί σε συνθήκες του στοματικού περιβάλλοντος αναμένεται να έχει μικρότερη αντοχή. Σε πειραματικές συνθήκες, ωστόσο, και όταν τα υπό μελέτη υλικά έχουν το ίδιο πάχος, όπως έγινε στην παρούσα μελέτη, αυτό δεν ισχύει. Το υλικό PS εξακολούθησε να έχει τις πιο χαμηλές τιμές σκληρότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα σκευάσματα που μελετήθηκαν. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα σκευάσματα που περιέχουν συγκολλητικά μονομερή, όπως το PS, είναι πιο υδρόφιλα και παρουσιάζουν υψηλή απορρόφηση νερού με αποτέλεσμα πιο έντονο το φαινόμενο της πλαστικοποίησης.

Και στις δύο ομάδες ελέγχου (10 min μετά τον πολυμερισμό και μία εβδομάδα μετά την παραμονή σε νερό) και σε όλα τα υλικά που μελετήθηκαν, δεν παρατηρήθηκε

στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές της σκληρότητας μεταξύ άνω επιφάνειας και βάσης των δοκιμίων. Το μικρό πάχος των δοκιμίων (1.5 mm) μπορεί να ερμηνεύσει τα αποτελέσματα αυτά, αφού έχει αποδειχθεί ότι σε αυτά τα πάχη δεν επηρεάζεται το βάθος πολυμερισμού, αφού τα 2 mm αποτελούν το ελάχιστο αποδεκτό πάχος στρώματος ρητίνης που μπορεί να πολυμεριστεί επαρκώς σε βάθος (Yoon και συν. 2002, Herrero και συν. 2005).

Η παραμονή στο νερό οδήγησε σε μείωση της σκληρότητας σε όλα τα υλικά και στις δύο επιφάνειες των δοκιμίων. Αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού είναι γνωστό, ότι οι σύνθετες ρητίνες υφίστανται υδρόλυση και πλαστικοποίηση υπό την επίδραση του στοματικού περιβάλλοντος. Η αποδόμηση των πολυμερών υλικών υπό την επίδραση του βιολογικού περιβάλλοντος είναι μία πολύπλοκη διαδικασία. Σε γενικές γραμμές η αποδόμηση προκαλείται από μία επιφανειακή διαδικασία διάβρωσης, η οποία συχνά επεκτείνεται και στην κυρίως μάζα του υλικού. Η επιφανειακή διαδικασία διάβρωσης χαρακτηρίζεται από την προσρόφηση υγρών στην επιφάνεια του πολυμερούς, από τη διάχυση των υγρών προς το λεπτό επιφανειακό στρώμα του υλικού, το οποίο προκαλεί αποδόμηση των δευτερογενών δεσμών και από τη χημική αντίδραση μεταξύ των υγρών και των ομοιοπολικών δεσμών του πολυμερούς. Στη συνέχεια τα προϊόντα αποδόμησης διαχέονται προς την εξωτερική επιφάνεια του υλικού, όπου προκαλείται απομάκρυνση ή διαλυτοποίησή τους. Το φαινόμενο της απορρόφησης νερού και της απελευθέρωσης συστατικών από τις σύνθετες ρητίνες οδηγεί σε ογκομετρικές αλλαγές, οι οποίες οφείλονται στο διόγκωση των αλυσίδων του πολυμερούς από την απορρόφηση νερού και τις απωθητικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού, όταν υπάρχει περίσσεια νερού, με τελικό αποτέλεσμα τη διαστολή του υλικού. Η πλαστικοποίηση της οργανικής μήτρας συνεπάγεται τη μείωση της σκληρότητας, της αντίστασης στην αποτριβή και γενικά τη μείωση της αντοχής του υλικού (Carfagna και συν. 1983, Asaoka και Hirano 2003, Ferracane 2006).

Όπως επίσης προέκυψε από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, στην επιφάνεια και στη βάση των υλικών GC και PS παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες μειώσεις στις τιμές της σκληρότητας, μετά την αποθήκευση σε νερό. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι τα υλικά αυτά περιέχουν μονομεθακρυλικά και συγκολλητικά μονομερή αντίστοιχα, τα οποία υφίστανται πιο έντονα το φαινόμενο της υδρόλυσης και

της πλαστικοποίησης, με αποτέλεσμα χαμηλή αντοχή γενικά και σκληρότητα μετά την αποθήκευση σε νερό. Βεβαίως αυτή η επίδραση αναμένεται να είναι λιγότερο έντονη όταν τα υλικά τοποθετείται επάνω σε επίπεδη και γυαλισμένη επιφάνεια σύνθετης ρητίνης, επειδή οι φωσφορικές ομάδες μπορεί να αντιδράσουν με κλάσμα των αποκαλυμμένων ενισχυτικών κόκκων και να εξουδετερωθούν.

Δοκιμασία αποτριβής με οδοντόβουρτσα

Η αντίσταση στην αποτριβή των υλικών εξαρτάται -εκτός από τις συνθήκες αποτριβής, που στην παρούσα μελέτη ήταν σταθερές για όλα τα υπό μελέτη υλικά- και από ενδογενή χαρακτηριστικά των υλικών, όπως είναι τα χαρακτηριστικά των ενισχυτικών ουσιών και η χημική σύνθεση της ρητινώδους μήτρας. Από τις παραμέτρους αυτές, η περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες, το σχήμα και το μέγεθός τους είναι οι πιο σημαντικές. Οι σύνθετες ρητίνες με τους μεγαλύτερους κόκκους παρουσιάζουν συνήθως μεγαλύτερη απώλεια όγκου λόγω αποτριβής και αύξηση στις τιμές της τραχύτητας από ότι οι ρητίνες με μικρότερους κόκκους (Moraes και συν. 2008).

Ο μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται απώλεια των ενισχυτικών ουσιών κατά τη διαδικασία της αποτριβής ερμηνεύεται από τους Hu και συν. (2003) ως εξής: Στην επιφάνεια του υλικού δρα συνδυασμός των φυσιολογικών δυνάμεων φόρτισης με τις διατμητικές συνιστώσες τους που σχετίζονται με την τριβή. Ωστόσο, επειδή οι ενισχυτικοί κόκκοι παρουσιάζουν υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας από τη ρητινώδη μήτρα, δέχονται την πλειοψηφία αυτών των δυνάμεων. Λόγω του σχετικά ασθενούς δεσμού μεταξύ ρητινώδους μήτρας και ενισχυτικών ουσιών, οι περισσότεροι ενισχυτικοί κόκκοι δεν μπορούν να αντέξουν σε αυτό το συνδυασμό των δυνάμεων. Έτσι, είναι επιρρεπείς σε αποκόλληση ή μετατόπιση μέσα στη ρητινώδη μήτρα. Αν υπάρξει αυξημένη μετατόπιση των ενισχυτικών ουσιών, αναπτύσσονται πιο εύκολα ρωγμές από κόπωση οι οποίες εξελίσσονται μεταξύ ρητινώδους μήτρας και ενισχυτικών ουσιών. Έτσι, η ρητινώδης μήτρα σταδιακά καταστρέφεται προκαλώντας απώλεια του υλικού.

Είναι γνωστό, ότι το μικρότερο μέγεθος των ενισχυτικών κόκκων διευκολύνει την ενσωμάτωση περισσότερων μικρότερων κόκκων μεταξύ των μεγαλύτερων και την παραγωγή ρητινών με μικρότερο χώρο μεταξύ των κόκκων. Αυτό προστατεύει καλύτερα τη ρητινώδη μήτρα και βελτιώνει γενικά την αντίσταση στην αποτριβή του υλικού.

Επιπλέον, επειδή στη διαδικασία της αποτριβής περιλαμβάνεται συχνά και η αποκόλληση στη μεσόφαση ανόργανης και οργανικής μήτρας και η απώλεια των ενισχυτικών ουσιών, όσο μεγαλύτερος είναι ο κόκκος που χάνεται, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απώλεια βάρους/όγκου (Jorgensen 1980, Condon και Ferracane 1997, Nagarajan και συν. 2004, Moraes και συν. 2008).

Από τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στη δοκιμασία αποτριβής με οδοντόβουρτσα, τα BC και DF παρουσίασαν καλύτερη επιφανειακή μορφολογία από τα PS και GC, χωρίς γραμμώσεις, όπως παρατηρήθηκαν και στην επιφάνεια της λειασμένης σύνθετης ρητίνης (ομάδα αναφοράς). Στη γυαλισμένη σύνθετη ρητίνη η κατεύθυνση των γραμμώσεων ακολουθούσε την κατεύθυνση της φοράς λείανσης, ενώ στα PS και GC, ιδιαίτερα στο PS, η κατεύθυνση ήταν ακανόνιστη. Οι διαφορές αυτές οφείλονται τόσο στον τύπο της οργανικής μήτρας (μη διασταυρωμένο πλέγμα εκεί που υπάρχει MMA), όσο και στην παρουσία ή όχι ενισχυτικών κόκκων.

Μετά την αποτριβή, η επιφανειακή μορφολογία του υλικού BC χαρακτηρίστηκε από την παρουσία μικρών νησιδίων, ενώ του DF από την παρουσία συνδυασμού γραμμώσεων και βοθρίων. Τέλος, το GC μετά την αποτριβή παρουσίασε στο σύνολο της επιφάνειάς του έντονες γραμμώσεις. Η μικρότερη αντίσταση του GC στην αποτριβή, σε σχέση με τα BC και DF, στο κύριο λειτουργικό μέσο, που ήταν η οδοντόβουρτσα, μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι περιέχει σε μεγάλη περιεκτικότητα μονομεθακρυλικά μονομερή (αντί των διμεθακρυλικών και του μίγματος μονο- και διμεθακρυλικών μονομερών που περιέχουν τα BC και DF αντίστοιχα), τα οποία οδηγούν σε υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον, το DF περιέχει νανοενισχυτικούς κόκκους, οι οποίοι επίσης μπορεί να αύξησαν την αντίστασή του στην αποτριβή. Τέλος, το PS παρουσίασε επιφάνεια, της οποίας τα χαρακτηριστικά έμοιαζαν περισσότερο με εκείνη της γυαλισμένης ρητίνης (ομάδα αναφοράς), πιθανότατα λόγω της τυπικής του σύνθεσης (μονομερή BisGMA/TEGDMA) και την ομοιόμορφη αποτριβή του.

Δοκιμασία αποτριβής με τη μέθοδο φόρτισης με στυλεό

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς στην αποτριβή ενισχυμένων και μη υλικών, χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής στοματικής αποτριβής με στυλεό. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν όμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των συνθέτων

ρητινών (Condon και Ferracane 1996). Μετά την αποτριβή με τη μέθοδο φόρτισης με στυλεό, τα υλικά ελέγχθηκαν με οπτική προφίλομετρία. Η μέθοδος του στυλεού είναι μια τυποποιημένη διαδικασία αποτριβής δύο σωμάτων που χρησιμοποιείται συχνά για την αξιολόγηση των εμφρακτικών υλικών. Η οπτική προφίλομετρία αποτελεί μία μη καταστροφική μέθοδο, τρισεξαστάτης καταγραφής της επιφανειακής τραχύτητας των υλικών. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί σημαντικά σε σχέση με την προφίλομετρία ακίδας, διότι δεν προκαλεί φθορά στην υπό μελέτη επιφάνεια, αφού η καταγραφή των παραμέτρων γίνεται με συμβολομετρία φωτός (Γιαννακόπουλος 2010). Αν και η προφίλομετρία ακίδας, λόγω των ιδιαίτερα μικρών φορτίων (<0.1 N) και ειδικά για τους οδοντικούς ιστούς και την πλειοψηφία των σκληρών οδοντιατρικών υλικών, θεωρείται επίσης μη καταστροφική μέθοδος (Whitehouse 1994, Μουντούρης 2004), η παντελής έλλειψη επαφής της οπτικής προφίλομετρίας αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα. Όμως η οπτική προφίλομετρία παρουσιάζει περιορισμούς στις μετρήσεις σε επιφάνειες με πολλές και έντονες ανωμαλίες, όπου το φως διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις και έτσι τα αποτελέσματα δεν είναι αξιόπιστα (Whitehouse 1994, Thomas 1999, Γιαννακόπουλος 2010).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές της απώλειας όγκου, μέγιστου και μέσου βάθους αποτριβής μεταξύ των GC και PS, παρόλο που το PS παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά στη δοκιμασία της αποτριβής με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας. Αυτό εν μέρει μπορεί να εξηγηθεί από την διαφορετική μεθοδολογία των δύο δοκιμασιών αποτριβής. Επίσης, η περιεκτικότητα του GC σε κολλοειδή πυριτία μπορεί να αντιστάθμισε το γεγονός ότι περιέχει μονομεθακρυλικά παράγωγα αντί των μιγμάτων μονο- και διμεθακρυλικών παραγώγων του PS, όπου αναμένονται καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, λόγω της ανάπτυξης διασταυρωμένου πλέγματος. Επιπλέον, σε τέτοιου είδους πειράματα είναι σημαντικό το πάχος του CSS, διαφορετικά δεν θα μπορούσε να είναι σαφές αν οι μετρήσεις επηρεάζονται ή όχι από παρεμβολές από το υπόστρωμα. Το πάχος των 0,1 mm που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, δείχνει ότι μέρος της απώλειας όγκου προήλθε από την αποτριβή της υποκείμενης σύνθετης ρητίνης, αφού το μέγιστο βάθος αποτριβής ξεπερνούσε σε πάχος τα 0.1 mm. Στις περιπτώσεις αυτές, το μέσο βάθος αποτριβής μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πιο αντιπροσωπευτικός δείκτης της διαδικασίας της αποτριβής επειδή περιλαμβάνεται στις μετρήσεις μεγαλύτερος αριθμός καταγραφών

από την περιοχή της αποτριβής από ότι από την περιοχή της τελικής φόρτισης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέσο βάθος αποτριβής εντοπιζόταν μέσα στο φιλμ του CSS, χωρίς να παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των υπό μελέτη υλικών. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό είναι ότι το διασταυρούμενο πολυμερές δίκτυο στο PS παρείχε το ίδιο επίπεδο αντίστασης στην αποτριβή με το μη διασταυρούμενο αλλά ενισχυμένο με νανόκοκκους πολυμερές δίκτυο του GC (Turssi και συν. 2005).

Δοκιμασία ελέγχου της επιφανειακής τραχύτητας

Οι τιμές της επιφανειακής τραχύτητας ενός σύνθετου υλικού εξαρτώνται κυρίως από το μέγεθος και τη σκληρότητα των ενισχυτικών ουσιών που περιέχονται στη ρητίνη. Ωστόσο, για όλα τα υπό μελέτη υλικά δεν δίνονται σαφείς πληροφορίες από τις κατασκευάστριες εταιρείες ώστε να μπορεί να ερμηνευθεί η συμπεριφορά τους βάσει της περιεκτικότητάς τους σε ενισχυτικούς κόκκους.

Για τον υπολογισμό της επιφανειακής τραχύτητας των υλικών χρησιμοποιήθηκε, όπως και προηγουμένα, η μέθοδος της οπτικής προφίλομετρίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της δοκιμασίας, παρόλο που τα δύο υλικά δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές της απώλειας όγκου, μέγιστου και μέσου βάθους αποτριβής το GC παρουσίασε πιο τραχειά επιφάνεια μετά την αποτριβή σε σχέση με το PS.

Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από τον διαφορετικό τρόπο, με τον οποίο συμπεριφέρθηκε η επιφάνεια του κάθε υλικού στο μηχανισμό της αποτριβής. Δηλαδή, το μεγαλύτερο μέγιστο βάθος αποτριβής δεν συνεπάγεται απαραίτητα και πιο τραχειά συνολικά επιφάνεια του υλικού, αλλά μπορεί αυτό να παρατηρείται κατά περιοχές. Ιστορικά, η παράμετρος της μέσης επιφανειακής τραχύτητας R_a ήταν από τις πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτική αξιολόγηση της επιφανειακής μορφολογίας. Συχνά οι τιμές αυτής της παραμέτρου μπορεί να είναι οδηγήσουν σε λάθος συμπεράσματα, διότι επιφάνειες που ποικίλλουν ως προς την επιφανειακή μορφολογία μπορεί να έχουν την ίδια τιμή επιφανειακής τραχύτητας, αλλά να συμπεριφέρονται τελείως διαφορετικά. Για να έχουμε πιο αντιπροσωπευτική μέτρηση της επιφάνειας, αντί της γραμμικής μέτρησης R_a , υιοθετήθηκε η παράμετρος S_a , που αφορά στο μέσο όρο των R_a όλης της επιφάνειας ανάλυσης.

Γενικά, έχει προκύψει από μελέτες ότι δεν υπάρχει πάντα συσχέτιση μεταξύ της απώλειας του βάρους/όγκου των υλικών και της μεταβολής στην επιφανειακή τους τραχύτητα μετά την αποτριβή (Kanter και συν. 1982, Wang και συν. 2004, Moraes και συν. 2008). Η μεγαλύτερη ή μικρότερη επίδραση του αποτριπτικού μέσου στην επιφάνεια σε σχέση με τη συνολική μάζα του υλικού, δείχνει ότι ο μηχανισμός που διέπει το φαινόμενο της αποτριβής είναι σύνθετος, πολυπαραγοντικός και δεν μπορεί να ερμηνευθεί μόνο από τα ενδογενή χαρακτηριστικά των διαφόρων ρητινών (Moraes και συν. 2008). Επιπλέον, στις συνθήκες του στοματικού περιβάλλοντος υπάρχουν διακυμάνσεις στο pH και στη θερμοκρασία, υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ διαφόρων τύπων δυνάμεων και λαμβάνουν χώρα φαινόμενα πλαστικοποίησης και κόπωσης των υλικών, τα οποία δεν μπορούν να αναπαραχθούν απόλυτα στις εργαστηριακές ή να αξιολογηθούν στις κλινικές μελέτες (Moraes και συν. 2008).

Επιπλέον, παρόλο που δεν παρατηρήθηκε διαφορά στην απώλεια όγκου, στο μέγιστο και μέσο βάθος αποτριβής μεταξύ των δύο υλικών (GC και PS), εντούτοις η διαφορά τους ήταν σημαντική ως προς την παράμετρο της τραχύτητας S_a . Η διαφορά αυτή μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι η τραχύτητα αφορά στη μικρομορφολογία της επιφάνειας που καταλείπεται και όχι στη μέγιστη απώλεια όγκου. Το γεγονός ότι το GC παρουσίασε υψηλότερες τιμές επιφανειακής τραχύτητας μετά την αποτριβή σε σχέση με το PS, μπορεί να αποδοθεί στο ότι περιέχει μονομεθακρυλικά παράγωγα και το πολυμερές πλέγμα που προκύπτει δεν είναι διασταυρούμενο, με αποτέλεσμα μικρότερη αντίσταση στην αποτριβή. Αυτό συμφωνεί και με τα αποτελέσματα από τη δοκιμασία της αποτριβής με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας.

Δοκιμασία ελέγχου της χρωματικής σταθερότητας

Για την αξιολόγηση της χρωματικής σταθερότητας των υλικών, στην οδοντιατρική επιστήμη χρησιμοποιούνται κυρίως τα φασματοφωτόμετρα και τα χρωματόμετρα. Η μέτρηση του χρώματος με τη χρήση φασματοφωτόμετρων θεωρείται πιο αξιόπιστη, διότι τα τελευταία μετρούν το φως σε όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος, ενώ τα χρωματόμετρα σε τρεις ζώνες μηκών κύματος, του κόκκινου, του πράσινου και του μπλε. Οι συσκευές αυτές μεταφράζουν το φως που επιστρέφει από τα υπό εξέταση αντικείμενα σε αριθμητικές τιμές, δηλαδή σε δεδομένα $L^*a^*b^*$ ή $L^*c^*h^*$

(τριχρωματικά δεδομένα). Τα φασματοφωτόμετρα μετρούν τα μήκη κύματος του φωτός που αντανακλάται από ένα αντικείμενο, συνήθως κάθε 10 nm του ορατού φάσματος και με αυτόν τον τρόπο δίνουν τη φασματική καμπύλη, το οπτικό δηλαδή αποτύπωμα του υπό μελέτη αντικειμένου. Μετρούν δηλαδή την ορατή ενέργεια για κάθε απόχρωση που υπάρχει στο ορατό φάσμα, καθώς και τη φωτεινότητα στην κάθε απόχρωση. Τα χρωματόμετρα υπολογίζουν επίσης τις τιμές CIE $L^*a^*b^*$ από τα δεδομένα του κόκκινου, του πράσινου και του μπλε που έχουν συλλέξει και είναι εύκολα στη χρήση. Τα φασματοφωτόμετρα που έχουν σχεδιαστεί για κλινική οδοντιατρική χρήση παραμένουν εύκολα στη χρήση, αλλά λόγω του μεγέθους τους έχουν περιορισμούς ως προς τη δυνατότητα πρόσβασης στα δόντια των ασθενών (Paul και συν. 2002, Chu 2003, Γιαννακόπουλος 2010). Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε χρωματόμετρο.

Το σύστημα CIE $L^*a^*b^*$ είναι το πιο διαδεδομένο και ευρέως χρησιμοποιούμενο σύστημα, από την πλειοψηφία των ερευνητών, για την καταγραφή του χρώματος. Στο σύστημα CIE μπορούν θεωρητικά να ενταχθούν πολλά διαφορετικά χρώματα, ακόμα και χρώματα που δεν εντοπίζονται στο φάσμα. Η ποικιλία των χρωμάτων του συστήματος CIE είναι σαφώς μεγαλύτερη του συστήματος Munsell. Το σύστημα CIE σε αντίθεση με το σύστημα Munsell δεν προκύπτει κύρια από οπτική μόνο παρατήρηση. Αντίθετα, απαιτεί τη χρήση αρκετά πολύπλοκων και εξειδικευμένων οργάνων μέτρησης (Γαϊνταντζοπούλου 2003). Επιπλέον, στις περισσότερες ερευνητικές εργασίες έχει ήδη χρησιμοποιηθεί αυτό το σύστημα και με αυτόν τον τρόπο καθίσταται πιο εύκολη η σύγκριση των αποτελεσμάτων των νέων μελετών με των προηγούμενων.

Το όριο για την τιμή της μεταβολής του χρώματος (ΔE^*), η οποία μπορεί να γίνει κλινικά αντιληπτή, ποικίλλει στη βιβλιογραφία (Ruyter και συν. 1987, Johnston και Kao 1989, Douglas και Brewer 1998). Έχει αναφερθεί ότι το 50% όριο αντίληψης της μεταβολής είναι κάτω της τιμής $\Delta E^*=1$ σε απόλυτα τυποποιημένες εργαστηριακές συνθήκες (Kuehni και Marcus 1979, Douglas και Brewer 1998). Ωστόσο, από την πλειοψηφία των ερευνητικών εργασιών, έχει επικρατήσει ότι σε συνθήκες στοματικού περιβάλλοντος, τιμές της παραμέτρου ΔE^* της τάξης των 2-3 μονάδων, είναι συνήθως αντιληπτές και η τιμή $\Delta E^*=3.3-3.7$ είναι η κρίσιμη τιμή, η οποία γίνεται κλινικά αντιληπτή (Ruyter και συν. 1987, Johnston και Kao 1989). Το ΔE^* δίνει τη συνολική μεταβολή του χρώματος και δεν εξηγεί την κατεύθυνση της αλλαγής του χρώματος, οπότε είναι

απαραίτητο να αξιολογηθούν οι επιμέρους άξονες (L^*,a^*,b^*) για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, όποτε αυτό είναι απαραίτητο. Ο άξονας L^* αντιπροσωπεύει τη φωτεινότητα του υπό εξέταση αντικειμένου και μετριέται σε κλίμακα, όπου το απόλυτο μαύρο έχει τιμή $L^*=0$ και το απόλυτο λευκό, που αντανακλά απόλυτα όλα τα μήκη κύματος που προσπίπτουν σε αυτό, $L^*=100$. Ο άξονας a^* αντιπροσωπεύει το πόσο κόκκινο (a^* θετικό) ή πράσινο (a^* αρνητικό) και ο άξονας του b^* το πόσο κίτρινο (b^* θετικό) ή μπλε (b^* αρνητικό) είναι το υπό μελέτη αντικείμενο (Mc Laren 1976, Γαϊνταντζοπούλου 2003, Γιαννακόπουλος 2010).

Όσον αφορά στη χρωματική σταθερότητα των CSS, οι Doray και συν. (2003) μελέτησαν την επίδραση της εφαρμογής CSS με μονομεθακρυλικά και διμεθακρυλικά παράγωγα στη χρωματική σταθερότητα της επιφάνειας υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή προσωρινών αποκαταστάσεων και που περιέχουν στη σύνθεσή τους σύνθετη ρητίνη. Βρήκαν ότι η χημική σύνθεση των υλικών επηρέασε τα αποτελέσματα της μεταβολής του χρώματος της επιφάνειας των αποκαταστάσεων, με την πλειοψηφία των CSS να βελτιώνουν την αντίσταση των υλικών στην κατακράτηση χρωστικών ή στη μεταβολή του χρώματος γενικά, και με το υλικό που περιείχε στη σύνθεσή του διμεθακρυλικά μονομερή να μη βελτιώνει ή και να οδηγεί σε μεγαλύτερη μεταβολή χρώματος (ανάλογα με το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τη χρώση των αποκαταστάσεων).

Διαφορές στη χημική σύνθεση των υλικών έχουν συσχετιστεί με διαφορετικές τιμές μεταβολής του χρώματος (Kim και συν. 2004, Villalta και συν. 2006). Στην παρούσα εργασία παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές ΔL^* μεταξύ του GC και των υπόλοιπων υλικών ($p<0.001$), το οποίο μετά την αποτριβή με την οδοντόβουρτσα ήταν πιο φωτεινό. Οι διαφορές στις παραμέτρους Δa^* και Δb^* έδειξαν μετατόπιση του χρώματος προς το κόκκινο για το υλικό DF και προς το κίτρινο για το υλικό GC μετά την αποτριβή. Η μεταβολή προς τον άξονα του κόκκινου μπορεί να ερμηνευθεί από την παρουσία των αμινών που χρησιμοποιούνται για την έναρξη της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού, ο οποίος οδηγούν στην παραγωγή παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και τα οποία προκαλούν μεταβολή χρώματος κίτρινης προς κοκκινο-καφέ απόχρωσης (Lee και συν. 2011). Ωστόσο, επειδή όλα τα υπό μελέτη υλικά έχουν αμίνες, εκτός του BC, είναι πιθανό η διαφορετική επιφανειακή μορφολογία των

υλικών μετά την αποτριβή να ενίσχυσε ή να μείωσε την ένταση αυτού του φαινομένου. Αντίθετα, η μεταβολή του χρώματος προς το κίτρινο για το υλικό GC μετά την αποτριβή, μπορεί να αποδοθεί στην σχετικά έντονη αποτριβή του με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας, η οποία μπορεί να επηρέασε τις οπτικές του ιδιότητες.

Η παρουσία της καμφοροκινόνης στις ρητίνες έχει συσχετιστεί με την αλλαγή του χρώματος των αποκαταστάσεων υπό την επίδραση του στοματικού περιβάλλοντος. Από τα υπό μελέτη υλικά, το GC περιέχει καμφοροκινόνη ως καταλύτη της αντίδρασης πολυμερισμού. Το BC δεν περιέχει καμφοροκινόνη, αλλά Lucirin TPO (2,4,6-τριμεθύλ-βενζουλ-διφαινυλ φωσφινοξείδιο) ως ενεργοποιητή. Το TPO παρουσιάζει απορρόφηση στα μικρότερα μήκη κύματος του ορατού φάσματος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (1-2% κ.β. της μονομερούς μήτρας) χωρίς να επηρεάζει το χρώμα της αποκατάστασης (Crivello και Dietliker 1998). Ωστόσο, για τα υπόλοιπα δεν υπάρχουν σαφείς πληροφορίες από τους κατασκευαστές. Πιθανότατα όμως επειδή εφαρμόζονται στην επιφάνεια των συνθέτων ρητινών να μην χρησιμοποιείται από τις κατασκευάστριες εταιρείες αποκλειστικά καμφοροκινόνη, για να μην αλλάξει το χρώμα της αποκατάστασης. Διαφορές στη δομή των ενεργοποιητών και των αμινών, μπορούν να εξηγήσουν τη διαφορετική συμπεριφορά των υπό μελέτη υλικών τόσο για τις επιμέρους χρωματικές παραμέτρους όσο και για τη μεταβολή του χρώματος γενικά. Επίσης, τα σκευάσματα που περιέχουν συγκολλητικά μονομερή έχουν πολλές ενεργές ομάδες που έχουν καθηλωθεί στο δίκτυο ως υπολειπόμενοι δεσμοί C=C ή συγκολλητικές ομάδες (καρβοξυλομάδες, φωσφορικές, θεικές ομάδες, αμινομάδες) χωρίς να έχουν ιονιστεί, οι οποίες, όταν αποδομηθούν προκαλούν χρωματικές αλλοιώσεις, λόγω του ότι ταξινομούνται στις λεγόμενες χρωμοφόρες ομάδες. Η μεταβολή αυτή, ωστόσο, στα συγκεκριμένα υλικά ήταν μικρότερη από το όριο του κλινικά αντιληπτού.

Οι τιμές ΔE^* κυμάνθηκαν μεταξύ 0.67 και 1.11. Το υλικό PS παρουσίασε τη μεγαλύτερη χρωματική σταθερότητα. Οι μεταβολές αυτές, ωστόσο, ήταν μικρότερες από το όριο του κλινικά αντιληπτού ($\Delta E^* < 3.3$) (Um και Ruyter 1991). Οι μεταβολές στις τιμές των χρωματικών παραμέτρων μπορεί να αποδοθούν στην επίδραση της αποτριβής και της χημικής αλλοίωσης του λεπτού στρώματος των CSS σε συνδυασμό με παρεμβολές από το υπόστρωμα της σύνθετης ρητίνης.

Δοκιμασία ελέγχου της στιλπνότητας

Η μέτρηση της επιφανειακής στιλπνότητας των υλικών πραγματοποιείται με την εκπομπή και λήψη της ανακλώμενης ορατής ή υπέρυθρης δέσμης από ειδικά όργανα (χρωματόμετρα) υπό σταθερή γωνία (20° , 60° , 80° ως προς την κατακόρυφο). Με μικρές γωνίες (20°) γίνονται συνήθως μετρήσεις σε σχετικά λείες επιφάνειες, ενώ οι μετρήσεις με μεγάλες γωνίες γίνονται σε επιφάνειες με αυξημένη τραχύτητα. Τα όργανα αυτά είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν σε επιφάνειες που εμφανίζουν καμπυλότητα ή μεταβαλλόμενη κλίση, αφού οι μετρήσεις απαιτούν επίπεδη επιφάνεια συνήθως μεγαλύτερη των 3x3 mm. Για μικρότερες επιφάνειες ή σημειακές μετρήσεις χρησιμοποιούνται πηγές ακτινοβολίας laser ή φασματόμετρα (Ο' Brien και συν. 1984, Μουντούρης 2004). Στην παρούσα μελέτη, τα δοκίμια είχαν διαστάσεις l: 7.0 mm, w: 3.0 mm, h: 2.0 mm και παρουσίαζαν σχετικά αδρή επιφάνεια, οπότε η μέτρηση της στιλπνότητας των υπό μελέτη υλικών πραγματοποιήθηκε με την εκπομπή και λήψη της ανακλώμενης δέσμης από τα όργανα, υπό σταθερή γωνία 60° , ως προς την κατακόρυφο.

Τα προϊόντα BC και PS, πριν την αποτριβή, παρουσίασαν πιο στιλπνή επιφάνεια συγκρινόμενα με τα DF και GC. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός της απουσίας ενισχυτικών κόκκων από τα BC και PS, οπότε η ελεύθερη επιφάνεια είναι περισσότερο στιλπνή. Παρόλο που νανοενισχυτικοί κόκκοι έχουν ενσωματωθεί στα DF και GC, με μέγεθος κόκκων κάτω από το φάσμα του ορατού φωτός, η παρουσία συσσωματωμάτων από τους ενισχυτικούς κόκκους με μεγαλύτερο μέγεθος δεν μπορεί να αποκλειστεί. Αυτοί οι ενισχυτικοί κόκκοι μπορούν να επηρεάσουν τις τιμές της στιλπνότητας, όταν το υλικό τοποθετείται σε λεπτό στρώμα στο υπόστρωμα της σύνθετης ρητίνης.

Όλα τα υλικά παρουσίασαν σημαντική μείωση των τιμών της στιλπνότητας μετά την αποτριβή, πράγμα αναμενόμενο, αφού η στιλπνότητα σχετίζεται άμεσα με την τραχύτητα της επιφάνειας ενός υλικού. Όσο αυξάνεται η τραχύτητα της επιφάνειας και, επομένως, οι ακτίνες του φωτός αντανακλώνται υπό διαφορετικές γωνίες, μειώνεται το φαινόμενο της κατοπτρικής ανακλασιμότητας και κατά συνέπεια οι απόλυτες τιμές της στιλπνότητας (Ο' Brien και συν. 1984, Γιαννακόπουλος 2010). Η σημαντική μείωση στις τιμές της στιλπνότητας υποδεικνύει ότι η αποτριβή με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας οδήγησε σε αδρή επιφάνεια των υπό μελέτη υλικών με μικρή δυνατότητα κατοπτρικής ανάκλασης.

Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αποτριμμένη επιφάνεια ή σε περιοχές με αποκόλληση CSS από την επιφάνεια της σύνθετης ρητίνης. Το γεγονός ότι τα προϊόντα BC και PS παρουσίασαν σημαντικά μεγαλύτερη μείωση της στιλπνότητας συγκρινόμενα με τα DF και GC και ότι το PS παρέμεινε πιο στιλπνό μετά την αποτριβή σε σχέση με τα DF και GC, μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι ήταν πιο στιλπνά από την αρχή. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των υλικών με στερεομικροσκοπιο μετά την αποτριβή με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας, όπου παρατηρήθηκε πιο ανώμαλη επιφανειακή μορφολογία για τα DF και GC, με αποτέλεσμα μικρότερη δυνατότητα κατοπτρικής ανάκλασης και κατά συνέπεια μειωμένη στιλπνότητα. Επιπλέον, στο BC, η επιφάνεια μετά την αποτριβή ήταν ομαλή με μερικές προεξοχές, ενώ στο PS, το περισσότερο υλικό είχε αποκολληθεί, αφήνοντας εκτεθειμένη μεγάλη επιφάνεια της σύνθετης ρητίνης. Για το GC παρατηρήθηκε καλύτερη συγκράτηση με το υπόστρωμα της σύνθετης ρητίνης σε σχέση με το DF, στο οποίο παρατηρήθηκαν εκτεθειμένες περιοχές του υποστρώματος. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στην δυνατότητα συγκόλλησης του MDP με ανόργανους ενισχυτικούς κόκκους του υποστρώματος της σύνθετης ρητίνης.

Βιολογικός έλεγχος

Δοκιμασία ελέγχου της τοξικότητας και της οιστρογονομιμητικής δράσης

Η κυτταροτοξικότητα είναι σημαντική ιδιότητα των CSS, διότι αυτά τα υλικά έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε μονομερή και μεγάλη επιφάνεια έκθεσης στο στοματικό περιβάλλον. Η τοξικότητα των συνθέτων ρητινών έχει συσχετιστεί άμεσα με την απελευθέρωση συστατικών από αυτές και μπορεί να παρατηρηθεί βραχυπρόθεσμα και να αφορά υπολειπόμενα μονομερή, ή μακροπρόθεσμα, οπότε αφορά προϊόντα αποδόμησης από το στοματικό περιβάλλον. Το μεγαλύτερο ποσοστό των συστατικών που απελευθερώνονται από τις σύνθετες ρητίνες είναι μονομερή, τα οποία απελευθερώνονται μέσα σε λίγες ημέρες από την έκθεσή τους στο στοματικό περιβάλλον (Söderholm και συν. 1984, Ferracane και Condon 1990, Ferracane 1994). Είναι προφανές ότι στα διμεθακρυλικά μόρια οι περισσότερες από τις μεθακρυλικές ομάδες, οι οποίες δεν έχουν αντιδράσει κατά τον πολυμερισμό (υπολειπόμενες ομάδες), δεν μπορούν να απελευθερωθούν σε υδατικό περιβάλλον, γιατί τα μόρια είναι καθηλωμένα στο πολυμερές

δίκτυο μέσω του άλλου άκρου τους που έχει ήδη αντιδράσει και είναι συνδεδεμένο ομοιοπολικά με την κύρια πολυμερή αλυσίδα. Ωστόσο, σύμφωνα με τον Ferracane (1994) ένα μέγιστο ποσοστό της τάξης του 8% κ.β. περίπου των υπολειπόμενων διπλών δεσμών άνθρακα είναι δυνατόν να απελευθερωθεί ως υπολειπόμενο μονομερές. Παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την απελευθέρωση συστατικών από τις σύνθετες ρητίνες, είναι το ποσοστό του υπολειπόμενου μονομερούς και το ποσοστό των υπολειπόμενων δεσμών C=C, τα οποία σχετίζονται άμεσα με την απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού, καθώς και η χημική σταθερότητα του πλέγματος (Ferracane 1994).

Επιπλέον, τα επανορθωτικά υλικά, εκτίθενται στο στοματικό περιβάλλον στο σάλιο, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση πολύπλοκων αντιδράσεων αποδόμησης των υλικών και σχηματισμό προϊόντων αποδόμησης ή παραπροϊόντων (Söderholm και συν. 1984, Ferracane και Condon 1990, Ferracane 1994). Τα παραπροϊόντα, τα οποία μπορούν να προκύψουν από την αποδόμηση των συνθέτων ρητινών είναι η φορμαλδεΰδη, η οποία αποτελεί προϊόν οξείδωσης του μεθακρυλικού μεθυλίου και το μεθακρυλικό οξύ, τα οποία έχουν τοξική δράση (Lonschall και συν. 2002, Ferracane 2006).

Στην παρούσα μελέτη, τα σκεύασμα CSS, πριν μελετηθούν ως προς την τοξικότητα, παρέμειναν εμβαπτισμένα σε νερό για περίοδο 2 εβδομάδων. Επομένως, η τοξική δράση τους μπορεί να συσχετιστεί περισσότερο με την απελευθέρωση υπολειπόμενων μονομερών και λιγότερο με προϊόντα αποδόμησης, τα οποία απελευθερώνονται αργότερα (Ferracane 2006).

Στην ομάδα με τα διαλύματα υλικών συγκέντρωσης 1% v/v, μόνο το υλικό DF παρουσίασε τοξικότητα. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι το συγκεκριμένο σκεύασμα παρουσίασε, μαζί με το BC, το υψηλότερο ποσοστό υπολειπόμενων C=C, που σχετίζεται άμεσα με την τοξικότητα ενός υλικού. Επίσης, στην ομάδα διαλυμάτων συγκέντρωσης 5% v/v, όλα τα υλικά παρουσίασαν τοξικότητα. Τα BC και DF ήταν τα πιο τοξικά, το οποίο μπορεί να συνδεθεί άμεσα με το υψηλότερο ποσοστό υπολειπόμενων C=C μετά τον πολυμερισμό τους, ενώ τα GC και PS παρουσίασαν μέτρια τοξικότητα. Η τοξικότητα του PS εξηγείται από το γεγονός ότι ανήκει στην κατηγορία των CSS που περιέχουν συγκολλητικά μονομερή, τα οποία είναι τοξικά, αφού πολλές ομάδες διπλών δεσμών άνθρακα που έχουν καθηλωθεί στο δίκτυο ως υπολειπόμενοι δεσμοί ή

συγκολλητικές ομάδες (καρβοξυλομάδες, φωσφορικές, θεικές ομάδες, αμινομάδες) χωρίς να έχουν ιονιστεί, καθώς και το υπολειπόμενο μονομερές, αποτελούν πηγές για απελευθέρωση ουσιών με τοξική δράση. Επίσης, η τοξικότητα στην ομάδα διαλυμάτων συγκέντρωσης 5% v/v ήταν μεγαλύτερη, συγκρινόμενη με την 1%, για όλα τα υπό μελέτη υλικά, σε βαθμό στατιστικά σημαντικό. Αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού η συγκέντρωση ενός συστατικού που δυνητικά είναι τοξικό, είναι από τις βασικότερες παραμέτρους που σχετίζονται άμεσα με τη τοξικότητά του. Δεν πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση των διαλυμάτων που ήταν τοποθετημένα τα δοκίμια για να προσδιοριστούν τα συστατικά που απελευθερώθηκαν. Επειδή τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν απομονωμένα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο όταν πολυμερίστηκαν, η επίδραση της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο αποκλείστηκε. Οι διαφορές στη χημική σύνθεση των μονομερών και στον τύπο των καταλυτών, επομένως, μπορεί να επηρέασαν την κυτταροτοξικότητα των υλικών αυτών. Αν αναλογιστεί κανείς ότι τα υλικά αυτά έρχονται συχνά σε επαφή με τους μαλακούς ιστούς στη στοματική κοιλότητα, ειδικά στην πρόσθια περιοχή, θα ήταν ενδιαφέρον να αξιολογηθεί η τοξικότητά τους μετά από δοκιμασία γήρανσης, συμπεριλαμβανόμενων και των υλικών αποδόμησης.

Οιστρογονομιμητική δράση στις οδοντιατρικές ρητίνες αποδόθηκε πρώτη φορά με τη μελέτη των Olea και συν. (1996), σύμφωνα με τα αποτελέσματα της οποίας, η διφαινόλη-A στις συγκεντρώσεις που απελευθερώθηκε στο σάλιο ασθενών μία ώρα μετά την τοποθέτηση υλικών προληπτικών καλύψεων οπών και σχισμών, έχει οιστρογονομιμητικές ιδιότητες. Ωστόσο, επειδή το σάλιο περιέχει και άλλες ουσίες, οι οποίες θα μπορούσαν να εξηγήσουν τη διέγερση του πολλαπλασιασμού οιστρογονοευαίσθητων κυττάρων, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης θα ήταν πιο αξιόπιστα αν είχε προηγηθεί έλεγχος της οιστρογονομιμητικής δράσης του σάλιου πριν την τοποθέτηση των υλικών.

Η πλειοψηφία των ερευνών που ακολούθησαν απέτυχαν να αποδείξουν την απευθείας απελευθέρωση διφαινόλης-A από τα οδοντιατρικά υλικά. Η διάσταση των απόψεων σχετικά με την απελευθέρωση ή μη διφαινόλης-A από τις σύνθετες ρητίνες, αποδόθηκε σε λανθασμένη ερμηνεία των αποτελεσμάτων της υγρής χρωματογραφίας από τους Olea και συν. (1996). Σύμφωνα με τους Ohsaki και Imai (1999), η κορυφή που κατά

τους Olea και συν. (1996) αποδόθηκε στη διφαινόλη-A, αντιστοιχούσε στο υδροξυλιωμένο μονομεθακρυλικό παράγωγο της διφαινόλης-A (BIS-GMA-H).

Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκαν δοκιμασίες με δύο κυτταρικές σειρές από ανθρώπινο αδενοκαρκίνωμα μαστού: μία οιστρογονο-ευαίσθητη (MCF-7) και μία μη οιστρογονο-ευαίσθητη (MDA-MB-231). Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκαν δύο τύποι κυττάρων ήταν για να αποκλειστεί η πιθανότητα αν υπήρχε μειωμένος πολλαπλασιασμός των κυττάρων να επικάλυψε την πιθανή επαγωγή του πολλαπλασιασμού των κυττάρων λόγω της οιστρογονομιμητικής δράσης (Gioka και συν. 2009).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, τα υπό μελέτη υλικά και στις δύο συγκεντρώσεις (5% και 10% v/v) δεν παρουσίασαν οιστρογονομιμητική δράση. Αν υπήρχε οιστρογονομιμητική δράση σε κάποιο από τα υπό μελέτη υλικά, θα ήταν πιο πιθανό ίσως αυτό να παρατηρηθεί για το υλικό PS, το οποίο περιέχει Bis-GMA. Η διφαινόλη-A, στην οποία κυρίως έχουν αποδοθεί οιστρογονομιμητικές ιδιότητες, αποτελεί συνήθως αρχικό προϊόν για τις σύνθετες ρητίνες, οι οποίες περιέχουν μονομερές Bis-GMA. Κατά την σύνθεση του Bis-GMA είναι πιθανό να παραμείνει υπόλειμμα διφαινόλης-A (Brantley και Eliades 2001, Anusavice 2003). Ωστόσο, κανένα από τα υλικά δεν παρουσίασε οιστρογονομιμητική δράση.

Από τα δεδομένα που υπάρχουν μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι το μόριο BPA ή άλλες ουσίες των οδοντιατρικών ρητινών με τεκμηριωμένη -τόσο σε κυτταρικό επίπεδο όσο και σε πειραματόζωα- οιστρογονομιμητική δράση μπορούν να απελευθερωθούν στο στοματικό περιβάλλον λόγω της αποδόμησης των μονομερών τους, αλλά σε μικρές ποσότητες. Οι ποσότητες των ουσιών αυτών, ωστόσο, συχνά δεν είναι ικανές να αποδώσουν στις ρητίνες οιστρογονομιμητική δράση, όπως συνέβη και στην παρούσα μελέτη.

Η οιστρογονομιμητική δράση των οδοντιατρικών ρητινών σε κυτταρικό επίπεδο φαίνεται να μην είναι ιδιαίτερα σημαντική βραχυπρόθεσμα. Ωστόσο, οι *in vivo* επιδράσεις του μορίου BPA βρίσκονται υπό διερεύνηση. Με τα δεδομένα που υπάρχουν σήμερα, δεν μπορεί να τεκμηριωθεί ότι τα επίπεδα της διφαινόλης-A που απελευθερώνονται από τις σύνθετες ρητίνες μπορούν να αποτελέσουν απειλή για τον ασθενή ή τον οδοντίατρο.

Ωστόσο, απαιτείται περισσότερη έρευνα, ώστε να αξιολογηθούν μακροπρόθεσμα τα αποτελέσματα της δράσης τους στον ανθρώπινο οργανισμό.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα σκευάσματα CSS για την κάλυψη επιφανειών αποκαταστάσεων των συνθέτων ρητινών εισήχθησαν στην οδοντιατρική με κύριο σκοπό την αύξηση της στιλπνότητας και την έμφραξη των μικρών κενών στα όρια των αποκαταστάσεων. Από τις *in vitro* μελέτες που έχουν δημοσιευθεί για τη συμπεριφορά των CSS σε εργαστηριακό επίπεδο, και οι οποίες στην πλειοψηφία τους πραγματεύονται την ικανότητά τους να αποφράσσουν ικανοποιητικά τα όρια των αποκαταστάσεων, προκύπτει ότι τα σύγχρονα σκευάσματα CSS ποικίλλουν ως προς τις χημικές και μηχανικές τους ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την κλινική τους συμπεριφορά. Μία κλινική μελέτη είναι μόνο διαθέσιμη, η οποία λόγω της παλαιότητάς της δεν μπορεί να οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των υλικών αυτού του τύπου.

Μέχρι να υπάρξουν στοιχεία από κλινικές μελέτες, δεν μπορεί να υποστηριχθεί η εφαρμογή τους στην κλινική πράξη για την κάλυψη των επιφανειών ή των ορίων των αποκαταστάσεων συνθέτων ρητινών. Μπορεί, ωστόσο, να προταθεί η εφαρμογή τους σε μεταβατικές αποκαταστάσεις από πολυμερή υλικά, με σκοπό την βελτίωση των επιφανειακών τους χαρακτηριστικών.

Η εργαστηριακή μελέτη των χημικών, μηχανικών, οπτικών και βιολογικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη CSS οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα υλικά αυτά έχουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα κατά την κάλυψη των συνθέτων ρητινών, παρόλη τη βελτίωση στα χαρακτηριστικά πολυμερισμού τους (βαθμός μετατροπής $C=C$ και μείωση της έκτασης της ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο). Όσον αφορά στην κυτταροτοξικότητα των CSS, η εισαγωγή νέων μονομερών φαίνεται να οδηγεί σε πιο έντονες αντιδράσεις σε σύγκριση με τα συμβατικά μονομερή. Παρόλο που ο αριθμός των δοκιμών σε κάθε δοκιμασία αυτής της μελέτης δεν ξεπερνούσε τα 5, βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις περισσότερες από αυτές, υποδεικνύοντας σημαντική συσχέτιση μεταξύ της δομής των υλικών και των ιδιοτήτων προς μελέτη. Στατιστική ανάλυση για την μελέτη ύπαρξης συσχέτισης έγινε μόνο για τις ιδιότητες του βαθμού μετατροπής, της σκληρότητας και της κυτταροτοξικότητας, αφού οι αλλαγές στο χρώμα και στη στιλπνότητα των υλικών μετά την αποτριβή εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους, μεταξύ των οποίων είναι

απρόβλεπτες παρεμβολές από το υπόστρωμα της σύνθετης ρητίνης. Οι δοκιμασίες γήρανσης που πραγματοποιήθηκαν (αποτριβή με τη χρήση οδοντόβουρτσας και με τη μέθοδο OHSU) μπορεί να οδηγήσουν σε υπερεκτίμηση των επιδράσεων λόγω της έλλειψης περιόδου χαλάρωσης του υλικού. Για αυτό το λόγο, τα αποτελέσματα αυτά θα πρέπει να ερμηνευθούν προσεκτικά χωρίς να γίνουν παραδοχές για την αναμενόμενη κλινική συμπεριφορά των CSS, κάτι το οποίο μπορεί να γίνει βασιζόμενο μόνο σε κλινικές μελέτες.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα στοιχεία που δόθηκαν από τις κατασκευάστριες εταιρείες για την ποιοτική ανάλυση της χημικής σύνθεσης των προϊόντων BC, DF και GC δεν ανταποκρίνονται επαρκώς στην πραγματική σύνθεση των μονομερών.

- Το σκεύασμα PS παρουσίασε μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής δεσμών $C=C$ σε σχέση με τα BC, DF, GC.

- Τα υλικά BC και GC παρουσίασαν μικρότερη σε έκταση ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο, συγκρινόμενα με τα PS και DF.

- Πριν την αποθήκευση σε H_2O , το υλικό GC παρουσίασε τις πιο υψηλές τιμές σκληρότητας. Ακολούθησαν τα BC, DF, και, τέλος, το PS. Η αποθήκευση στο H_2O , οδήγησε σε μείωση των τιμών της σκληρότητας σε όλα τα υλικά, τόσο στην επιφάνεια όσο και στη βάση των δοκιμίων, υποδεικνύοντας έντονο φαινόμενο πλαστικοποίησης. Μετά την αποθήκευση σε H_2O , τις πιο υψηλές τιμές σκληρότητας παρουσίασαν τα υλικά BC και DF. Ακολούθησε το υλικό GC, ενώ το υλικό PS εξακολούθησε να έχει τις πιο χαμηλές τιμές σκληρότητας. Η πιο σημαντική μείωση στις τιμές της σκληρότητας παρατηρήθηκε στα υλικά GC και PS.

- Η μελέτη με το στερεομικροσκόπιο έδειξε ότι τα προϊόντα BC και DF παρουσίασαν, συγκρινόμενα με τα PS και GC, πιο λεία επιφάνεια πριν την αποτριβή, ενώ το PS μετά την αποτριβή.

- Η μελέτη με το οπτικό προφیلόμετρο έδειξε ότι τα δύο υλικά δεν παρουσίασαν μετά την αποτριβή διαφορά στις τιμές της απώλειας όγκου, στο μέγιστο και το μέσο βάθος αποτριβής. Το GC παρουσίασε πιο αδρή επιφάνεια μετά την αποτριβή από το PS.

- Οι τιμές της μεταβολής του χρώματος κυμάνθηκαν μεταξύ 0.67 και 1.11. Το υλικό PS παρουσίασε τη μεγαλύτερη χρωματική σταθερότητα. Η μεταβολή αυτή, ωστόσο, ήταν μικρότερη από το όριο του κλινικά αντιληπτού ($\Delta E^* < 3.3$).

- Τα προϊόντα BC και PS, πριν την αποτριβή, παρουσίασαν πιο στιλπνή επιφάνεια και μεγαλύτερη μείωση της στιλπνότητας μετά την αποτριβή, συγκρινόμενα με τα DF και GC. Το υλικό PS παρέμεινε πιο στιλπνό μετά την αποτριβή, σε σχέση με τα DF και GC.

- Τα υλικά BC και DF ήταν πιο τοξικά από τα GC και PS, τα οποία παρουσίασαν μέτρια τοξικότητα. Κανένα από τα υπό μελέτη υλικά δεν παρουσίασε οιστρογονομιμητική δράση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, η υπόθεση εργασίας ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στις επιμέρους ιδιότητες μεταξύ των αντιπροσωπευτικών σκευασμάτων CSS, απορρίφθηκε. Τα υπό μελέτη υλικά παρουσίασαν μεταξύ τους διαφορές ως προς τις χημικές, μηχανικές, επιφανειακές και βιολογικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την κλινική τους συμπεριφορά. Για τη δοκιμασία αποτριβής με τη μέθοδο OHSU, όπου τα υλικά δεν παρουσίασαν διαφορά στην απώλεια όγκου και στο μέγιστο και μέσο βάθος αποτριβής αλλά στις τιμές της τραχύτητας μετά την αποτριβή, η υπόθεση εργασίας έγινε εν μέρει δεκτή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός:

Η συστηματική αξιολόγηση της εργαστηριακής συμπεριφοράς μιας σειράς αντιπροσωπευτικών σκευασμάτων CSS ως προς τις μηχανικές, χημικές, επιφανειακές και βιολογικές τους ιδιότητες. Η υπόθεση εργασίας ήταν ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στις επιμέρους ιδιότητες μεταξύ των αντιπροσωπευτικών σκευασμάτων CSS που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία.

Υλικά και μέθοδος:

Επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά, ως προς τη χημική σύνθεση, σκευάσματα CSS. Τα υπό μελέτη υλικά ήταν τα εξής: Biscover LV (BC) (Bisco, Inc., Schaumburg, IL, USA), DuraFinish (DF) (Parkell, Inc., Edgewood, NY, USA), G-Coat Plus (GC) (GC Corporation, Tokyo, Japan) και PermaSeal (PS) (Ultradent Products, Inc., S. Jordan, UT, USA).

Από τις χημικές ιδιότητες, ελέγχθηκε η μοριακή σύνθεση και υπολογίστηκε ο βαθμός μετατροπής των δεσμών $C=C$ και η έκταση της ζώνης αναστολής του πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, υπολογίστηκε η σκληρότητα κατά Vickers (VHN) και η αποτριβή (με τη μέθοδο της οδοντόβουρτσας και με τη μέθοδο φόρτισης με στυλεό). Από τις επιφανειακές ιδιότητες, μετρήθηκε η επιφανειακή τραχύτητα, η χρωματική σταθερότητα και η μεταβολή της στιλπνότητας μετά από αποτριβή. Ο βιολογικός έλεγχος περιελάμβανε τον έλεγχο της τοξικότητας και της οιστρογονομιμητικής δράσης των CSS. Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων για τις επιμέρους παραμέτρους πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο διακύμανσης (analysis of variance-ANOVA) και με τη μέθοδο t-test ($\alpha: 0,05$). Η πιθανή συσχέτιση της κυτταροτοξικότητας με τα DC%, VHN ελέγχθηκε με τη δοκιμασία Pearson correlation coefficient.

Αποτελέσματα:

Χημικές ιδιότητες

Τα σκευάσματα BC, DF και GC περιέχουν, πρόσθετα από τα στοιχεία που δίνουν οι κατασκευάστριες εταιρείες, αρωματικές ουσίες. Επιπλέον, στο GC παρουσιάστηκαν ομάδες N-H, ενώ το BC εμφάνισε τη μεγαλύτερη κορυφή OH, ακολουθούμενο από το PS.

Το σκεύασμα PS παρουσίασε υψηλότερο βαθμό μετατροπής δεσμών $C=C$ συγκρινόμενο με τα BC, DF και GC. Τα BC και GC παρουσίασαν μικρότερη σε έκταση ζώνης αναστολής πολυμερισμού από το οξυγόνο, συγκρινόμενα με τα PS και DF.

Μηχανικές ιδιότητες

Πριν την αποθήκευση σε νερό, το GC παρουσίασε τις πιο υψηλές τιμές σκληρότητας. Ακολούθησαν τα BC και DF, τα οποία δεν διέφεραν μεταξύ τους, και τέλος,

το PS. Μετά την αποθήκευση σε νερό, τις πιο υψηλές τιμές σκληρότητας παρουσίασαν τα BC και DF. Ακολούθησε το GC, ενώ το PS εξακολούθησε να έχει τις πιο χαμηλές τιμές σκληρότητας. Δεν παρατηρήθηκε διαφορά στις τιμές της σκληρότητας μεταξύ επιφάνειας και βάσης των δοκιμίων. Η παραμονή στο νερό οδήγησε σε μείωση της σκληρότητας (κυρίως στα GC και PS). Η επιφανειακή μορφολογία των υπό μελέτη υλικών μετά την αποτριβή παρουσίασε διαφορές. Ανεξάρτητα από το είδος των μορφολογικών χαρακτηριστικών της επιφάνειάς τους, τα BC και DF παρουσίασαν πιο λεία επιφάνεια συγκρινόμενα με τα PS και GC πριν την αποτριβή, ενώ το PS μετά την αποτριβή. Τα PS και GC δεν παρουσίασαν διαφορά στις τιμές της απώλειας όγκου λόγω αποτριβής και στο μέγιστο και μέσο βάθος αποτριβής.

Επιφανειακές ιδιότητες

Το GC παρουσίασε πιο αδρή επιφάνεια μετά την αποτριβή σε σχέση με το PS.

Παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές ΔL^* μεταξύ του GC και των υπόλοιπων υλικών ($p < 0.001$), το οποίο μετά την αποτριβή με την οδοντόβουρτσα ήταν πιο φωτεινό. Οι διαφορές στις παραμέτρους Δa^* και Δb^* έδειξαν μετατόπιση του χρώματος προς το κόκκινο για το υλικό DF και προς το κίτρινο για το υλικό GC μετά την αποτριβή. Οι τιμές ΔE^* κυμάνθηκαν μεταξύ 0.67 και 1.11. Το υλικό PS παρουσίασε τη μεγαλύτερη χρωματική σταθερότητα. Οι μεταβολές αυτές, ωστόσο, ήταν μικρότερες από το όριο του κλινικά αντιληπτού ($\Delta E^* < 3.3$).

Τα BC και PS, πριν την αποτριβή, παρουσίασαν πιο στιλπνή επιφάνεια και μεγαλύτερη μείωση της στιλπνότητας μετά την αποτριβή, συγκρινόμενα με τα DF και GC. Το υλικό PS παρέμεινε πιο στιλπνό μετά την αποτριβή, σε σχέση με τα DF και GC.

Βιολογικές ιδιότητες

Στην ομάδα με τα διαλύματα συγκέντρωσης 1% v/v, μόνο το DF παρουσίασε τοξικότητα. Στην ομάδα 5% v/v, όλα τα υλικά παρουσίασαν τοξικότητα (τα BC και DF ήταν πιο τοξικά). Η τοξικότητα στην ομάδα διαλυμάτων συγκέντρωσης 5% v/v ήταν

μεγαλύτερη για όλα τα υλικά. Η μόνη στατιστικά σημαντική συσχέτιση που βρέθηκε ήταν μεταξύ DC% και κυτταροτοξικότητας 5% v/v. Κανένα υλικό δεν παρουσίασε οιστρογονομιμητική δράση.

Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, η άκυρη υπόθεση ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στις επιμέρους ιδιότητες μεταξύ των αντιπροσωπευτικών σκευασμάτων CSS, απορρίφθηκε. Τα υπό μελέτη υλικά παρουσίασαν μεταξύ τους διαφορές ως προς τις χημικές, μηχανικές, επιφανειακές και βιολογικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την κλινική τους συμπεριφορά. Για τη δοκιμασία αποτριβής με τη μέθοδο OHSU, όπου τα υλικά δεν παρουσίασαν διαφορά στην απώλεια όγκου και στο μέγιστο και μέσο βάθος αποτριβής αλλά στις τιμές της τραχύτητας μετά την αποτριβή, η υπόθεση εργασίας έγινε εν μέρει δεκτή.

SUMMARY

In vitro evaluation of composite surface sealers

Maria Anagnostou, DDS, MS, DrMed

PhD Candidate, Department of Operative Dentistry, University of Athens, School of Dentistry

Objectives:

The aim of the present study was to evaluate the chemical, mechanical, surface and biological properties of composite surface sealers (CSS) with different monomer composition. The null hypothesis was that no statistically significant differences exist among the CSS in the properties tested.

Materials and methods:

Representative, regarding molecular composition, products of CSS were chosen. Products tested were Biscover LV (BC) (Bisco, Inc., Schaumburg, IL, USA), DuraFinish (DF) (Parkell, Inc., Edgewood, NY, USA), G-Coat Plus (GC) (GC Corporation, Tokyo, Japan) and PermaSeal (PS) (Ultradent Products, Inc., S. Jordan, UT, USA).

In vitro evaluation included analysis of chemical composition of monomers contained in CSS products, evaluation of curing efficiency and measurement of the extent of oxygen-inhibited layer. In respect to mechanical properties, Vickers hardness and wear resistance using the toothbrush abrasion method and the OHSU oral wear simulator were evaluated. Surface roughness, color and gloss stability due to abrasion were also tested. Finally, biological evaluation included toxicity and estrogenicity testing.

Analysis of molecular composition and measurement of the degree of conversion (DC%) in the irradiated specimens was performed using micro-attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (micro-ATR FTIR). Spectra acquisition was performed on an FTIR spectrometer equipped with a micro-ATR cell operated under the following conditions: 4000-600 cm^{-1} range, 4 cm^{-1} resolution, 20 scans coaddition, 2 mm

diamond minicrystal of a single internal reflection, ZnSe lenses and 2 μm depth of analysis at 1000 cm^{-1} . For chemical analysis, cylindrical specimens (Ø :8.0mm, h:1.5mm, n=5) were fabricated without being polymerized. The same specimens were used for the evaluation of DC% after being exposed for 20s to a halogen light-curing unit operated in standard irradiation mode at 750 mW/cm^2 light intensity. In this case, an uncured specimen from each CSS tested was used as control material. The DC% of the tested surfaces was calculated by the two frequency technique using the net peak absorbance areas of C=C stretching vibrations at 1638 cm^{-1} as analytical frequency and the aromatic C $\cdots$ C stretching vibrations at 1605 cm^{-1} as reference frequency according to the equation:

$$\text{DC\%} = 100 \times [1 - \text{AM}(\text{C}\cdots\text{C}) \times \text{AP}(\text{C}=\text{C}) / \text{AM}(\text{C}=\text{C}) \times \text{AP}(\text{C}\cdots\text{C})],$$

where, AM and AP are the net peak absorbance height ratios of the uncured and cured materials, respectively. The peak absorbance height ratios were measured from the curve fitted spectra at the region 1675-1550 cm^{-1} following peak fitting with Peak-Fit software (v 4.12, SeaSolve Software Inc., Framingham, MA, USA) employing the Pearson IV amplitude curve fitting (standard width per spectrum), after baseline correction (2nd derivative zero algorithm).

For measurement of the oxygen-inhibited layer, the standard film thickness method, employing 100- μm thick spacers was used. Briefly, a 10 μl drop of uncured CSS was placed on a microscopic glass slide, transferred on the stage of a light-transmission microscope (DM4000B, Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) and covered with a glass slip with two similar slips used as spacers placed on each side. After wetting equilibrium occurred (~ 10 s), an uncured material disk was created with a diameter of ~ 8 mm and resin-air contact possible only at the disk periphery. Specimens (n=5) were light-cured as described previously. The thickness of the oxygen inhibited layer was measured at three different locations on each specimen, 5 min after irradiation, and averaged to obtain a single value that was reported for a given specimen.

The specimens used for the degree of conversion measurements were further utilized sequentially to measure hardness 10 min after light-curing. Another series of specimens was prepared as described previously and tested following one week storage

in H₂O at 37°C. Measurements were made on the top and the bottom surfaces using a Vickers hardness tester (load 1 Kp, 10 s, 70X).

To evaluate morphological changes on the surface of CSS products upon abrasion, resin composite specimens were constructed (8.0mm x 3.0mm x 2.0mm, n=4), which were covered with each product of CSS, embedded in an epoxy ring mold and placed in the toothbrush abrasion device (25000 cycles with toothpaste and H₂O). Specimens' surfaces were examined, before and after abrasion, under a stereomicroscope. Resin composite surface, polished with silicon carbide papers (300-1000 grit), was used as control surface.

OHSU oral wear simulator was also used to evaluate the wear resistance of CSS. Specimens were fabricated, as previously described (8.0mm x 3.0mm x 2.0mm, n=4), using two of the CSS products (GC and PS), and mounted individually in a two part cold-setting acrylic resin to produce cylinders compatible with the chambers of the wear testing apparatus. Prior to wear testing the specimens were scanned using the non-contact optical profilometer. Each of the specimens was secured into an individual wear chamber of the wear simulator and food-like slurry was added to each chamber. The antagonist consisted of steatite spheres which were repeatedly driven along a 7 mm path at 20 N to simulate abrasion wear. At the end of the 7 mm path a 90 N force was applied to simulate attrition wear for 50,000 wear cycles at a frequency of 1 Hz (equivalent to 6 months wear in the oral environment). The tear drop wear facet produced on the surface of each specimen was analysed using optical profilometry. The total volumetric wear, surface roughness and maximum wear depth measurements were determined using the non-worn areas around the wear facet as a reference.

The same specimens used in the toothbrush wear testing (8.0mm x 3.0mm x 2.0mm, n=4) were used for color measurements. Color measurements were performed, before and after abrasion with the toothbrush method, using a colorimeter. The CIE-L*a*b* color system was used to determine the color differences by the equation $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$, where ΔE^* represents color change and ΔL^* , Δa^* , Δb^* represent change of parameters L*, a*, b*, respectively.

The same specimens (8.0mm x 3.0mm x 2.0mm, n=4) were also used for surface gloss assessment. Gloss was measured, before and after abrasion with toothbrush abrasion method, at 60° incidence angle with a calibrated infrared gloss-meter.

For biological testing, cylindrical CSS specimens were fabricated (Ø:8.0mm, h:1.5mm, n=4), which were immersed in sterile glass tubes with 50 ml of normal saline (NS) at 37°C for 2 weeks. Then, specimens were removed from the glass tubes and two solutions were prepared (1% and 5% v/v). Toxicity and estrogenicity testing was performed based on standardized procedures. NS was used as control material.

To evaluate statistically significant differences between mean values of DC%, extent of oxygen inhibited zone, color and gloss changes among materials tested, one-way analysis of variance (ANOVA) and Tukey's multiple comparison test were used.

Statistical analysis for Vickers hardness testing was done using three-way analysis of variance (ANOVA) and Tukey's multiple comparison test.

Statistical analysis for total volumetric wear, surface roughness and maximum wear depth upon abrasion was performed using t-test.

Statistical analysis for biological testing was done using two-way analysis of variance (ANOVA) and Tukey's multiple comparison test.

Pearson correlation coefficient was used to identify correlations between DC%, VHN and cytotoxicity.

Statistical analysis was performed using IBM SPSS Statistics 20 software at an α : 0.05 significance level.

Results:

- Chemical analysis showed that, in addition to the information given by the manufacturers, products BC, DF and GC contain aromatic monomers. In addition, GC showed the presence of N-H compounds. BC showed the greatest contribution of -OH s peak, followed by PS.

- PS demonstrated highest conversion compared to BC, DF and GC.

- Polymerization of products BC and GC resulted in lower extent of oxygen-inhibited zone, compared to PS and DF.

- In respect to hardness testing, 10 minutes after polymerization, product GC presented higher values of Vickers hardness, followed by BC and DF, and finally, by PS, which presented the lower values of Vickers hardness. After storage in H₂O, products BC

and DF presented the higher values of Vickers hardness, followed by GC, while PS showed the lower values. For both storage conditions (10 minutes after polymerization and after 1 week storage in H₂O) and for all products tested, there was no statistically significant difference in hardness values recorded for top and bottom surfaces. Storage in H₂O resulted in significant decrease in hardness values for all products tested, in both top and bottom surfaces. However, the most significant decrease was recorded for products GC and PS.

- Examination under a stereomicroscope revealed the best topography in BC and DF before, and in PS after toothbrush abrasion. Abrasion tracks were identified in GC and DF, whereas BC showed porosity.

- Products PS and GC did not differ in total volumetric wear values, maximum attrition depth and mean depth of the entire wear facet upon abrasion.

- GC resulted in rougher surface upon abrasion, compared to PS.

- The only statistically significant difference was found in ΔL^* values between GC and the rest materials, with the former being much brighter after toothbrush abrasion. The differences in hue (Δa^*) and chroma (Δb^*) coordinates revealed a red/yellow color shift for DF and a yellow color shift for GC following toothbrush abrasion. The ΔE^* values ranged from 0.67 to 1.11. The most stable material regarding color changes was the PS.

- All products resulted in significant gloss reduction after toothbrush wear. Although BC and PS before abrasion, had glossier surfaces compared to DF and GC, they presented the highest gloss reduction. After abrasion, gloss values of PS were still higher than those recorded for DF and GC.

- Regarding toxicity testing, at 1% v/v eluent concentration, only DF showed statistically significant toxicity. However, at 5% v/v eluent concentration, all sealers demonstrated cytotoxicity. More specifically, at 5% v/v eluent concentration sealers BC and DF were the most toxic, while GC and PS revealed moderate toxicity. Toxicity at 5% v/v eluent concentration was more intense compared to 1% v/v eluent concentration for all products tested. Finally, estrogenicity was not recorded for any of the sealers tested.

Conclusions:

- The qualitative material compositions given by the manufacturers do not correspond to the actual monomer composition of the products.

- PS demonstrated highest conversion compared to BC, DF and GC.

- BC and GC showed significantly lower extent of oxygen-inhibited layer compared to PS and DF.

- In respect to hardness testing, 10 minutes after polymerization, product GC presented higher values of Vickers hardness, followed by BC, DF, and finally, by PS. After storage in water, products BC and DF presented the higher values of Vickers hardness, followed by GC, while PS showed the lower values. Storage in H₂O resulted in significant decrease in hardness values for all products tested, in both top and bottom surfaces, indicating a strong plasticization effect. However, the most significant decrease was recorded for products GC and PS.

- Examination under a stereomicroscope revealed the best topography in BC and DF before abrasion and in PS after toothbrush abrasion.

- Optical profilometry showed significantly increased roughness values and similar material volume loss, mean and maximum wear depth upon abrasion, in GC compared to PS.

- ΔE^* values ranged from 0.67 to 1.11. The most stable material regarding color changes was the PS.

- Prior to toothbrush wear testing, BC and PS revealed the glossiest surfaces among the materials tested. All products resulted in significant gloss reduction upon abrasion. BC and PS presented the highest gloss reduction. However, PS remained glossier than DF and GC after abrasion.

- Products BC and DF revealed increased cytotoxicity compared to GC and PS, which demonstrated moderate toxicity. None of the products revealed estrogenicity.

Significance:

The results of the present study showed statistically significant differences in all material properties, among all the products tested. Therefore, the null hypothesis should be rejected. The great variations in the chemical, mechanical, surface and biological properties among the materials tested may influence their clinical performance. For accelerated wear testing, where only filled (GC) and unfilled (PS) materials were evaluated, the null hypothesis should be partially rejected, because no statistically significant difference was found in volume loss, maximum and mean wear depth.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γαϊταντζοπούλου Μ. Μελέτη της χρωματικής σταθερότητας αισθητικών υλικών συντηρητικών αποκαταστάσεων με την τεχνική της φωτογήρανσης. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2003, σελ. 52-59, 65-71.

Γιαννακόπουλος Κ. Μελέτη των οπτικών χαρακτηριστικών σύγχρονων σκευασμάτων συνθέτων ρητινών. Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη 2010, σελ. 68-82.

Ηλιάδης Γ. Μελέτη της αντίδρασης πολυμερισμού των φωτοπολυμεριζόμενων συνθέτων ρητινών με μικροϋπέρυθρη φασματοσκοπία εσωτερικής ανάκλασης, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης και μικροσκληρότητα. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1985.

Ηλιάδης Γ, Βουγιουκλάκης Γ. Πειραματική μελέτη της αναστολής του πολυμερισμού των υγρών ρητινών από το οξυγόνο του αέρα. Οδοντοστοματολογική Πρόοδος 1986; 40: 99-106.

Ηλιάδης Γ. Κεφ. Σύνθετες ρητίνες. Στο: Οδοντιατρικά Βιοϋλικά. Καφούσιας Ν, Μπαλτζάκη Γ, Σταθόπουλος Απ. (Εκδ), Ακίδα, Αθήνα 1994, σελ. 387-402.

Μανουσάκη Α, Συκά Σ, Θωμαΐδης Σ, Τζούτζας Ι. Ανεπιθύμητες (τοξικές) επιδράσεις των συνθέτων ρητινών. Οδοντοστοματολογική Πρόοδος 2003; 57: 385-401.

Μουντούρης Γ. Η επίδραση ενός κύκλου λεύκανσης στην αδαμαντίνη και στην οδοντίνη: αναλυτική μελέτη των μεταβολών που προκαλούνται από σκευάσματα για χρήση στο ιατρείο και για χρήση κατ'οίκον. Ερευνητική Μονογραφία, Αθήνα 2004, σελ. 105-108.

Προμπονάς Α, Κυπαρισσίδης Σ, Κατσαρός Γ, Ζαβόλα Α, Παραλικά Μ, Βλησίδης Δ. Η χρήση των πλεγμάτων από ίνες διαφόρων υλικών στην ενίσχυση του πολυμεθυλομεθακρυλικού (PMMA). Οδοντοστοματολογική Πρόοδος 2004; 58: 82-94.

Ραχιώτης Χ. Οιστρογονομιμητική δράση των σύνθετων ρητινών. Περιοδικό Οδοντιατρικού Συλλόγου Αττικής (ΟΣΑ) 2001; 31: 29-31.

Accorinte MLR, Loguercio AD, Reis A, Muench A, de Araujo VC. Adverse effects of human pulps after direct pulp capping with the different components from a total-etch, three-step adhesive system. Dent Mater 2005; 21: 599-607.

Aguilar-Mendoza JA, Rosales-Leal JI, Rodríguez-Valverde MA, González-López S, Cabrerizo-Vilchez MA. Wettability and bonding of self-etching dental adhesives. Influence of the smear layer. *Dent Mater* 2008; 24: 994-1000.

Albers H. Resins. In: *Tooth-Colored Restoratives*. 9th ed, Alto books, 2002, p. 111-125.

Altuna G, Freeman E. The reaction of skin to primers used in the “single step” bonding systems. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1987; 91: 105-110.

Anagnostou M, Papazoglou E, Mountouris G, Gaintantzopoulou M. Light protection of fiber-reinforced strip using aluminum foil for the direct splinting technique. *Oper Dent* 2006; 31: 394-397.

Antonucci JM, Toth EE. Extent of polymerization of dental resins by DSC. *J Dent Res* 1983; 62: 121-125.

Anusavice KJ. *Phillips’ Science of Dental Materials*. 10th ed, W.B. Saunders Company, Philadelphia 1996, p.75-109, 273-299.

Anusavice KJ. *Phillips’ Science of Dental Materials*. 11th ed, W.B. Saunders Company, Philadelphia 2003, p. 3-19, 171-202, 399-441.

Arenholt-Bindslev D, Breinholt V, Preiss A, Schmalz G. Time-related bisphenol-a content and estrogenic activity in saliva samples collected in relation to placement of fissure sealants. *Clin Oral Investig* 1999; 3: 120-125.

Arima T, Murata H, Hamada T. The effects of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base resins. *J Oral Rehabil* 1996; 23: 476-480.

Armstrong S, Geraldeli S, Maia R, Raposo LH, Soares CJ, Yamagawa J. Adhesion to tooth structure: a critical review of “micro” bond strength test methods. *Dent Mater* 2010; 26: e50-62.

Asaoka K, Hirano S. Diffusion coefficient of water through dental composite resin. *Biomaterials* 2003; 24: 975-979.

Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. *Scand J Dent Res* 1982; 90: 490-496.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 1998; 14: 51-56.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eur J Oral Sci* 2001; 109: 282-285.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Strengthening effect of aluminum fluoride added to resin composites based on polyacid-containing polymer. *Dent Mater* 2003; 19: 620-624.

Autian J. The use of rabbit implants and tissue culture tests for the evaluation of dental materials. *Int Dent J* 1970; 20: 481-490.

Autian J. General toxicity and screening tests for dental materials. *Int Dent J* 1974; 24: 235-250.

Bagis YH, Rueggeberg FA. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dent Mater* 2000; 16: 244-247.

Baker VA. Endocrine disrupters-testing strategies to assess human hazard. *Toxicol In Vitro* 2001; 15: 413-419.

Barghi N, Alexander C. A new surface sealant for polishing composite resin restorations. *Compend Contin Educ Dent* 2003; 24(8 Suppl): 30-33.

Bayne SC. Dental composites/glass ionomers: clinical reports. *Adv Dent Res* 1992; 6: 65-77.

Bertrand MF, Leforestier E, Muller M, Lupi-Pégurier L, Bolla M. Effect of surface penetrating sealant on surface texture and microhardness of composite resins. *J Biomed Mater Res* 2000; 53: 658-663.

Billmeyer FW, Saltzman JM. *Principles of color technology*. 2nd ed, John Wiley & Sons, Inc., 1981.

Bodrumlu E, Muglali M, Sumer M, Guvenc T. The response of subcutaneous connective tissue to a new endodontic filling material. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2008; 84: 463-467.

Bos G, Hennink W, Brouwer L, den Otter W, Veldhuis T, van Nostrum C, van Luyn M. Tissue reactions of in situ formed dextran hydrogels crosslinked by stereocomplex formation after subcutaneous implantation in rats. *Biomaterials* 2005; 26: 3901-3909.

Bouillaguet S, Wataha JC, Hanks CT, Ciucchi B, Holz J. In vitro cytotoxicity and dentin permeability of HEMA. *J Endod* 1996; 22: 244-248.

Bouillaguet S, Schutt A, Marin I, Etehami L, Di Salvo G, Krejci I. Replacement of missing teeth with fiber-reinforced composite FPDs: clinical protocol. *Pract Proced Aesthet Dent* 2003; 15: 195-202; quiz 204.

Bovey FA, Kolthoff IM. Inhibition and retardation of vinyl polymerization. *Chem Rev* 1948; 42: 525.

Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. US Patent 1962; 3,066,112.

Bowen RL. Method of preparing a monomer having phenoxy and methacrylate groups linked by hydroxy glycerol groups. U.S. patent 3179623. April 1965.

Bowen RL. Properties of a silica reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc* 1963; 66: 57-64.

Bowen RL, Argentar H. Amine accelerators for the methacrylate resin systems. *J Dent Res* 1971; 50: 923-928.

Bowen RL, Eick JD, Henderson DA, Anderson DW. Smear layer: removal and bonding considerations. *Oper Dent* 1984; Suppl 3: 30-34.

Braga RR, Condon JR, Ferracane JL. In vitro wear simulation measurements of composite versus resin-modified glass ionomer luting cements for all-ceramic restorations. *J Esthet Restor Dent* 2002; 14: 368-376.

Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier TA. Adhesion to tooth structure: a critical review of "macro" test methods. *Dent Mater* 2010; 26: e3-49.

Brännstrom M, Nyborg H. Pulpal reaction to composite resin restorations. *J Prosthet Dent* 1972; 27: 181-189.

Brantley WA, Eliades T. Orthodontic materials. Scientific and clinical aspects. Thieme, Stuttgart 2001, p. 11,12, 262-267, 283-286.

Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res* 1955; 34: 849-853.

Calais JG, Söderholm KJM. Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. *J Dent Res* 1988; 67: 836-840.

Carfagna C, Guerra G, Nicolais L, Tartaro S. Effects of postcuring and water sorption on the mechanical properties of composite dental restorative materials. *Biomaterials* 1983; 4: 228-229.

Chan KM, Tay FR, King NM, Imazato S, Pashley DH. Bonding of mild self-etching primers/adhesives to dentin with thick smear layers. *Am J Dent* 2003; 16: 340-346.

Chohayeb AA, Bowen RL, Adrian J. Pulpal response to a dentin and enamel bonding system. *Dent Mater* 1988; 4: 144-146.

Chu SJ. Use of a reflectance spectrophotometer in evaluating shade change resulting from tooth-whitening products. *J Esthet Restor Dent* 2003; 15: S42-48.

Chutinan S, Platt JA, Cochran MA, Moore BK. Volumetric dimensional change of six direct core materials. *Dent Mater* 2004; 20:345-351.

CIE. International Commission on Illumination, Proceedings of the eighth session, Cambridge, England, 1931, Bureau Central de la CIE, Paris, 1931.

Cohen DK. Glossary of surface texture parameters. Michigan Metrology, 1994.

Condon JR, Ferracane JL. In vitro wear of composite with varied cure, filler level, and filler treatment. *J Dent Res* 1997; 76: 1405-1411.

Condon JR, Ferracane JL. Evaluation of composite wear with a new multi-mode oral wear simulator. *Dent Mater* 1996; 12: 218-226.

Condon JR, Ferracane JL. Factors affecting dental composite wear in vitro. *J Biomed Mater Res* 1997; 38: 303-313.

Condon JR, Ferracane JL. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials* 2002; 23: 3807-3815.

Cook WD, Standish PM. Polymerization kinetics of resin-based restorative materials. *J Biomed Mater Res* 1983; 17: 275-282.

Cook WD, Beech DR, Tyas MJ. Structure and properties of methacrylate based dental restorative materials. *Biomaterials* 1985; 6: 362-368.

Cook WD, Moopnar M. Influence of chemical structure on the fracture behaviour of dimethacrylate composite resins. *Biomaterials* 1990; 11: 272-276.

Cook WD. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphoroquinone amine initiator system. *Polymer* 1992; 33: 600-609.

Costa CAS, Vaerten MA, Edwards CA, Hanks CT. Cytotoxic effects of current dental adhesive systems on immortalized odontoblast cell line MDPC-23. *Dent Mater* 1999; 15: 434-441.

Costa CAS, Hebling J, Hanks CT. Current status of pulp capping with dentin adhesive systems: a review. *Dent Mater* 2000; 16: 188-197.

Costa CAS, do Nascimento ABL, Teixeira HM, Fontana UF. Response of human pulps capped with a self-etching adhesive system. *Dent Mater* 2001; 17: 230-240.

Council on Materials and Devices. Recommended standard practices for biological evaluation of dental materials. *J Am Dent Assoc* 1972; 84: 382-387.

Cox CF. Effects of adhesive resins and various dental cements on the pulp. *Oper Dent* 1992; Suppl 5: 165-176.

Cox CF, Sübay RK, Suzuki S, Suzuki SH, Ostro E. Biocompatibility of various dental materials: pulp healing with a surface seal. *Int J Periodont Rest Dent* 1996; 16: 241-251.

Craig RG. Restorative dental materials. 8th ed., St. Louis 1989, C.V. Mosby Company, p.262.

Crivello JV, Dietliker K. Photoinitiators for free radical cationic & anionic photopolymerization. 2nd ed, Bradley G editor, Vol. III, John Wiley and Sons, Chichester 1998, p. 174-179.

Cross M, Douglas WH, Fields RP. The relationship between filler loading and particle size distribution in composite resin technology. *J Dent Res* 1983; 62: 850-852.

D'Alpino PH, Pereira JC, Rueggeberg FA, Svizero NR, Miyake K, Pashley DH. Efficacy of composite surface sealers in sealing cavosurface marginal gaps. *J Dent* 2006; 34: 252-259.

Darvell BW. Materials Science for Dentistry. Darvell BW, Hong Kong 2002, p. 119-141.

Decker C, Moussa K. A new class of highly reactive acrylic-monomers. 1. Light-induced polymerization. *Macromolekulare Chemie* 1990; 11: 159-167.

Decker C, Moussa K. A new class of highly reactive acrylic-monomers. 1. Light-induced copolymerization with difunctional oligomers. *Macromolekulare Chemie* 1991a; 192: 507-522.

Decker C, Moussa K. Photopolymerization of multifunctional monomers. 4. Acrylates with carbamate or oxazolidone structure. *Eur Polym J* 1991b; 27: 403-411.

De Munck J, Van Meerbeek B, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Four-year water degradation of total-etch adhesives bonded to dentin. *J Dent Res* 2003; 82: 136-140.

De Wald JP, Ferracane J. A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites. *J Dent Res* 1987; 66: 727-730.

Dejou J, Remusat M, Franquin JC. Biocompatibility testing of restorative materials influencing dentin and pulp. *J Biomed Mater Res* 1993; 27: 877-884.

Delfino CS, Duarte S Jr. Effect of the composite surface sealant application moment on marginal sealing of compactable composite resin restoration. *J Mater Sci Mater Med* 2007; 18: 2257-2261.

Doray PG, Eldiwany MS, Powers JM. Effect of resin surface sealers on improvement of stain resistance for a composite provisional material. *J Esthet Restor Dent* 2003; 15: 244-250.

Douglas RD, Brewer JD. Acceptability of shade differences in metal ceramic crowns. *J Prosthet Dent* 1998; 79: 254-260.

Eick JD, Cobb CM, Chapell RP, Spencer P, Robinson SJ. The dentinal surface: its influence on dentinal adhesion. Part I, Quintessence Int 1991; 22: 967-977.

Eick JD, Kostoryz EL, Rozzi SM, Jacobs DW, Oxman JD, Chappelow CC, Glaros AG, Yourtee DM. In vitro biocompatibility of oxirane/polyol dental composites with promising physical properties. *Dent Mater* 2002; 18: 413-421.

Eick D, Smith R, Pinzino C, Kostoryz E. Stability of silorane dental monomers in aqueous systems. *J Dent* 2006; 34: 405-410.

Eliades GC, Caputo A. The strength of layering technique in visible light-cured composites. *J Prosthet Dent* 1989; 61: 31-38.

Eliades G. Clinical relevance of the formulation and testing of dentine bonding systems. *J Dent* 1994; 22: 73-81.

Eliades T, Eliades G, Brantley WA, Johnston WM. Residual monomer leaching from chemically cured and visible light-cured orthodontic adhesives. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1995; 108: 316-321.

Eliades T, Brantley WA. The inappropriateness of conventional orthodontic bond strength assessment protocols. *Eur J Orthod* 2000; 22: 13-23.

Ellakwa A, Cho N, Lee IB. The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites. *Dent Mater* 2007; 23: 1229-1235.

Emami N, Sjö Dahl M, Söderholm KJ. How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites. *Dent Mater* 2005; 21: 721-730.

Eveson JW. Animal models of intra-oral chemical carcinogenesis: A review. *J Oral Pathol* 1981; 10: 129-146.

Fano V, Ortalli I, Pozela K. Porosity in composite resins. *Biomaterials* 1995; 16: 1291-1295.

Felton DA, Bergenholtz G, Kanoy BE. Evaluation of the desensitizing effect of Gluma Dentin Bond on teeth prepared for complete-coverage restorations. *Int J Prosthodont* 1991; 4: 292-298.

Ferracane JL, Condon JR. Rate of elution of leachable components from composite. *Dent Mater* 1990; 6: 282-287.

Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil* 1994; 21: 441-452.

Ferracane JL. Water sorption and solubility of experimental dental composites. *Polymer Preprints* 1997; 38: 116-117.

Ferracane JL. Hydroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 2006; 22: 211-222.

Ferrari M, Garcia-Godoy F. Sealing ability of new generation adhesive-restorative materials placed on vital teeth. *Am J Dent* 2002; 15: 117-128.

Ferreira ZA, Carvalho ED, Mitsudo RS, Silveira Bergamo PM. Bondable reinforcement ribbon: Clinical applications. *Quintessence Int* 2000; 31: 547-452.

Finger WJ, Lee KS, Podszun W. Monomers with low oxygen inhibition as enamel/dentin adhesives. *Dent Mater* 1996; 12: 256-261.

Fokkinga WA, Kreulen CM, Vallittu PK, Creugers NH. A structured analysis of in vitro failure loads and failure modes of fiber, metal, and ceramic post-and-core systems. *Int J Prosthodont* 2004; 17: 476-482.

Fong H, Dickens SH, Flaim GM. Evaluation of dental restorative composites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate. *Dent Mater* 2005; 21: 520-529.

Fox NA, McCabe JF, Buckley JG. A critique of bond strength testing in orthodontics. *Br J Orthod* 1994; 21: 33-43.

Franz A, König F, Anglmayer M, Rausch-Fan X, Gille G, Rausch WD, Lucas T, Sperr W, Schedle A. Cytotoxic effects of packable and nonpackable dental composites. *Dent Mater* 2003; 19: 382-392.

Franz A, König F, Skolka A, Sperr W, Bauer P, Lucas T, Watts DC, Schedle A. Cytotoxicity of resin composites as a function of interface area. *Dent Mater* 2007; 23: 1438-1446.

Freilich M, Karmaker A, Burstone C, Goldberg A. Development and clinical applications of a light-polymerized fiber-reinforced composite. *J Prosthet Dent* 1998; 80: 311-318.

Freilich MA, Meiers JC, Duncan JP, Goldberg AJ. Fiber-Reinforced Composites in Clinical Dentistry. Quintessence Publishing, Chicago 2000, p.4-21.

Freilich MA, Duncan JP, Alarcon EK, Eckrote KA, Goldberg AJ. The design and fabrication of fiber-reinforced implant prostheses. *J Prosthet Dent* 2002; 88: 449-454.

Freudenthaler JW, Tischler GK, Burstone CJ. Bond strength of fiber-reinforced composite bars for orthodontic attachment. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2001; 120: 648-53.

Fujii K, Arikawa H, Kanie T, Hamano T, Nishi Y, Nagaoka E. Dynamic viscoelastic properties of commercial glass-fibre reinforced resin used for crowns and bridges. *J Oral Rehabil* 2002; 29: 827-834.

Fung E, Ewoldsen N, Germain HJr, Marx D, Miaw C, Siew C, Chou H, Gruninger S, Meyer D. Pharmacokinetics of bisphenol A released from a dental sealant. *J Am Dent Assoc* 2000; 131: 51-58.

Garman TA, Fairhurst CW, Heuer GA, Williams HA, Beglau DL. A comparison of glazing materials for composite restorations. *J Am Dent Assoc* 1977; 95: 950-956.

Gauthier MA, Stangel I, Ellis TH, Zhu XX. Oxygen inhibition in dental resins. *J Dent Res* 2005; 84: 725-729.

Gioka C, Bourauel C, Hiskia A, Kletsas D, Eliades T, Eliades G. Light-cured or chemically cured orthodontic adhesive resins? A selection based on the degree of cure, monomer leaching, and cytotoxicity. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2005; 127: 413-419.

Gioka C, Eliades T, Zinelis S, Pratsinis H, Athanasiou AE, Eliades G, Kletsas D. Characterization and in vitro estrogenicity of orthodontic adhesive particulates produced by simulated debonding. *Dental Mater* 2009; 25: 376-382.

Goldberg M, Lasfargues JJ, Legrand JM. Clinical testing of dental materials-histologic considerations. *J Dent* 1994; Suppl 2: S25-S28.

Goldstein GR. The longevity of direct and indirect posterior restorations is uncertain and may be affected by a number of dentist-, patient-, and material-related factors. *J Evid Based Dent Pract* 2010; 10:30-31.

Goracci G, Mori G, Bazzucchi M. Marginal seal and biocompatibility of a fourth-generation bonding agent. *Dent Mater* 1995; 11: 343-347.

Grandini S, Goracci C, Monticelli F, Tay FR, Ferrari M. Fatigue resistance and structural characteristics of fiber posts: three-point bending test and SEM evaluation. *Dent Mater* 2005; 21: 75-82.

Gray LE Jr, Kelce WR, Wiese T, Tyl R, Gaido K, Cook J, et al. Endocrine screening methods workshop report: detection of estrogenic and androgenic hormonal and antihormonal activity for chemicals that act via receptor or steroidogenic enzyme mechanisms. *Reprod Toxicol* 1997; 11: 719-750.

Gregson KS, O'Neill JT, Platt JA, Windsor LJ. In vitro induction of hydrolytic activity in human gingival and pulp fibroblasts by triethylene glycol dimethacrylate and monocyte chemotactic protein-1. *Dent Mater*, 2008; doi: 10.1016/j.dental.2008.03.006.

Guertsen W, Spahl W, Muller K, Leyhausen G. Aqueous extracts from dentin adhesives contain cytotoxic chemicals. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 1999; 48: 772-777.

Gwinnett AJ, Matsui A. A study of enamel adhesives. The physical relationship between enamel and adhesive. *Arch Oral Biol* 1967; 12: 1615-1620.

Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dent Mater* 2003; 19: 327-333.

Hamza TA, Rosenstiel SF, Elhosary MM, Ibraheem RM. The effect of fiber reinforcement on the fracture toughness and flexural strength of provisional restorative resins. *J Prosthet Dent* 2004; 91: 258-264.

Hanks CT, Wataha JC, Parsell RR, Strawn SE, Fat JC. Permeability of biological and synthetic molecules through dentine. *J Oral Rehabil* 1994; 21: 475-487.

Hanks CT, Wataha JC, Sun Z. In vitro models of biocompatibility: a review. *Dent Mater* 1996; 12: 186-193.

Hansen EK, Asmussen E. Improved efficacy of dentin-bonding agents. *Eur J Oral Sci* 1997; 105: 434-439.

Hard A. NCS natural color system: a Swedish standard for color notations. *Color Res Appl* 1981; 6: 129-138.

Haugen E. The effect of periodontal dressings on intact mucous membrane and on wound healing. *Acta Odontol Scand* 1980; 38: 363-370.

Hensten-Pettersen A. Skin and mucosal reactions associated with dental materials. *Eur J Oral Sci* 1998; 106: 707-712.

Hermesch CB, Wall BS, McEntire JF. Dimensional stability of dental restorative materials and cement over four years. *Gen Dent* 2003; 51: 518-523.

Herrero AA, Yaman P, Dennison JB. Polymerization shrinkage and depth of cure of packable composites. *Quintessence Int* 2005; 36: 25-31.

Hickel R, Dasch W, Janda R, Tyas M, Anusavice K. New direct restorative materials. *Int Dent J* 1998; 48: 3-16.

Hilton TJ. Can modern restorative procedures and materials reliably seal cavities? In vitro investigations. Part 1. *Am J Dent* 2002; 15: 198-210.

Holland-Moritz K, Siesler HW. Infrared spectroscopy of polymers. *Appl Spectr Rev* 1976;11:1-55.

Hosoda H, Toshimoto Y, Inokoshi S. SEM and elemental analysis of composite resins. *J Prosthet Dent* 1990; 64: 669-676.

Hotta M, Hirukawa H. Abrasion resistance of restorative glass-ionomer cements with a light-cured surface coating. *Oper Dent* 1994; 19: 42-46.

Hu X, Marquis PM, Shortall AC. Influence of filler loading on the two-body wear of a dental composite. *J Oral Rehabil* 2003; 30: 729-737.

Hunziker EB. Tissue engineering of bone and cartilage. From the preclinical model to the patient. *Novartis Found Symp* 2003; 249: 70-78; discussion 78-85, 170-4, 239-41. Review.

Ilie N, Hickel R. Silorane-based dental composite; behavior and abilities. *Dent Mater J* 2006; 25: 445-454.

Imai Y, Komabayashi T. Elution of bisphenol A from composite resin: a model experiment. *Dent Mater J* 2000; 19: 133-138.

Imazato S, Mc Cabe JF. Influence of incorporation of antibacterial monomer on curing behavior of a dental composite. *J Dent Res* 1994; 73: 1641-1645.

Imazato S, Mc Cabe JF, Tarumi H, Egara A, Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR *Dent Mater* 2001; 17: 178-183.

Ireland JS, Mukku VR, Robison AK, Stancel GM. Stimulation of uterine deoxyribonucleic acid synthesis by 1,1,1-trichloro-2-(p-chlorophenyl)-2-(o-chlorophenyl)ethane (o,p'-DDT). *Biochem Pharmacol* 1980; 29: 1469-1474.

Ishioka S, Caputo AA. Interaction between the dentinal smear layer and composite bond strengths. *J Prosthet Dent* 1989; 61: 180-185.

ISO (International Organization for Standardization). Biological evaluation of medical devices-Part 6, 9. 1st ed., Geneve, Switzerland, 1994, p. 1-34.

Itoh K, Iwaku M, Fusayama T. Effectiveness of glazing composite resin restorations. *J Prosthet Dent* 1981; 45: 606-613.

Johnston WM, Kao EC. Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. *J Dent Res* 1989; 68: 819-822.

Joniot S, Salomon JP, Dejou J, Gregoire G. Use of two surface analyzers to evaluate the surface roughness of four esthetic restorative materials after polishing. *Oper Dent* 2006; 31: 39-46.

Jorgensen KD. Restorative resins: abrasion vs. mechanical properties. *Scand J Dent Res* 1980; 88: 557-568.

Judeinstein P, Sanchez C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *Mater Chem* 1996; 6: 511-525.

Kaczmarek H, Vukovic-Kwiatkowska I. Preparation and characterization of interpenetrating networks based on polyacrylates and poly(lactic acid). *eXPRESS Polymer Letters* 2012; 6: 78-94.

Takehashi S, Stanley HR, Fitzgerald RJ. The effects of surgical exposures of dental pulps in germ-free and conventional laboratory rats. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 1965; 20: 340-349.

Kalachandra S. Influence of fillers on the water sorption of composites. *Dent Mater* 1989; 5: 283-288.

Kalliyana Krishnan V, Yamuna V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *J Oral Rehabil* 1998; 25: 747-751.

Kanter J, Koski RE, Martin D. The relationship of weight loss to surface roughness of composite resins from simulated toothbrushing. *J Prosthet Dent* 1982; 47: 505-513.

Karaman AI, Kir N, Belli S. Four applications of reinforced polyethylene fiber material in orthodontic practice. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2002; 121: 650-654.

Katona TR. A comparison of the stresses developed in tension, shear peel, and torsion strength testing of direct bonded orthodontic brackets. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1997; 112: 244-251.

Kawahara H, Yamagami A, Nakamura M. Biological testing of dental materials by means of tissue culture. *Int Dent J* 1968; 18: 443-467.

Kawakami T, Nakakamura C, Hasegawa H, Eda S. Fate of ^{14}C -labelled dimethylpolysiloxane (silicone oil) in a root canal filling material embedded in rat subcutaneous tissues. *Dent Mater* 1987; 3: 256-260.

Kelly JR, Antonucci JM. Processing and properties of interpenetrating-phase composites. *Polymer Preprints* 1997; 38: 125-126.

Khan AM, Suzuki H, Nomura Y, Taira M, Wasaka K, Shintani H, Yamaki M. Characterization of inorganic fillers in visible-light-cured dental composite resins. *J Oral Rehabil* 1992; 19: 361-370.

Khatri CA, Stansbury JW. Investigation of alternatives to urethane dimethacrylate in dental resins. *J Dent Res* 1999; 78: 371, Abstr. #2128.

Kim JH, Lee YK, Lim BS, Rhee SH, Yang HC. Effect of tooth-whitening strips and films on changes in color and surface roughness of resin composites. *Clil Oral Investig* 2004; 8: 118-122.

Kim JS, Choi YH, Cho BH, Son HH, Lee IB, Um CM, Kim CK. Effect of light-cure time of adhesive resin on the thickness of the oxygen-inhibited layer and the microtensile bond strength to dentin. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2006; 78B: 115-123.

Kim JW, Kim LU, Kim CK. Size control of silica nanoparticles and their surface treatment for fabrication of dental nanocomposites. *Biomacromolecules* 2007; 8: 215-222.

Kimmel SS. Restoration and reinforcement of endodontically treated teeth with a polyethylene ribbon and prefabricated fiberglass post. *Gen Dent* 2000; 48: 700-706.

Kinoshita Y, Kuzuhara T, Kirigakubo M, Kobayashi M, Shimura K, Ikada Y. Soft tissue reaction to collagen-immobilized porous polyethylene: subcutaneous implantation in rats for 20 wk. *Biomaterials* 1993; 14: 209-215.

Klapdohr S, Moszner N. New inorganic components for dental filling composites. *Monatsh Chem* 2005; 136: 21-45.

Ko HC, Han JS, Bächle M, Jang JH, Shin SW, Kim DJ. Initial osteoblast-like cell response to pure titanium and zirconia/alumina ceramics. *Dent Mater* 2007; 1349-1355.

Koibuchi H, Yasuda N, Nakabayashi N. Bonding to dentin with a self-etching primer: the effect of smear layers. *Dent Mater* 2001; 17: 122-126.

Kolbeck C, Rosentritt M, Behr M, Lang R, Handel G. In vitro examination of the fracture strength of three different fiber-reinforced composite and 1 all-ceramic posterior inlay fixed partial denture systems. *Int J Prosthodont* 2002; 11: 248-253.

Kolokouris I, Economides N, Beltes P, Vlemmas I. In vivo comparison of the biocompatibility of two root canal sealers implanted into the subcutaneous connective tissue in rats. *J Endod* 1998; 24: 82-85.

Kong YM, Bae CJ, Lee SH, Kim HW, Kim HE. Improvement in biocompatibility of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-composite by addition of HA. *Biomaterials* 2005; 26: 509-517.

Kostoryz EL, Tong PY, Strautman AF, Glaros AG, Eick JD, Yourtee DM. Effects of dental resins on TNF-alpha-induced ICAM-1 expression in endothelial cells. *J Dent Res* 2001; 80: 1789-1792.

Kostoryz EL, Eick JD, Glaros AG, Judy BM, Welshons WV, Burmaster S, Yourtee DM. Biocompatibility of hydroxylated metabolites of BISGMA and BFDGE. *J Dent Res* 2003; 82: 367-371.

Kuehni RG, Marcus RT. An experiment in visual scaling of small color differences. *Color Res and Appl* 1979; 4: 31-39.

Labella R, Davy KWM, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G. Monomethacrylate co-monomers for dental resins. *Eur J Oral Sci* 1998; 106: 816-824.

Lambrechts P, Vanherle G. The use of glazing materials for finishing dental composite resin surfaces. *J Oral Rehabil* 1982; 9: 107-117.

Lee SY, Huang HM, Lin CY, Shih YH. Leached components from dental composites in oral simulating fluids and the resultant composite strengths. *J Oral Rehabil* 1998; 25: 575-588.

Lee TY, Guymon CA, Sonny Jonsson E, Hoyle CE. The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylate photopolymerisation. *Polymer* 2004; 6155-6162.

Lee YK, Lu H, Oguri M, Powers JM. Changes in gloss after simulated generalized wear of composite resins. *J Prosthet Dent* 2005; 94: 370-376.

Lee SP, Lee SJ, Lim BS, Ahn SJ. Surface characteristics of orthodontic materials and their effects on adhesion of mutans streptococci. *Angle Orthod* 2009; 79: 353-360.

Lee YK, Yu B, Lim HN, Lim JI. Difference in the color stability of direct and indirect resin composites. *J Appl Oral Sci* 2011; 19: 154-160.

Lehle K, Lohn S, Reinerth G, Schubert T, Preuner J, Birnbaum D. Cytological evaluation of the tissue-implant reaction associated with subcutaneous implantation of polymers coated with titaniumcarboxonitride in vivo. *Biomaterials* 2004; 25: 5457-5466.

Lehmann F, Eickemeyer G, Rammelsberg P. Fracture resistance of metal-free composite crowns-effects of fiber reinforcement, thermal cycling, and cementation technique. *J Prosthet Dent* 2004; 92: 258-264.

Leinfelder KF. Dental materials: Properties and selection. O' Brien WJ Quintessence Publishing, Chicago 1989, p.139.

Levin MJ. Salivary macromolecules. A structure/function synopsis. *Ann N Y Acad Sci* 1993; 20: 11-16.

Lewis G. In vivo occlusal wear of posterior composite restorations. *Oper Dent* 1991; 16: 61-69.

Li J. Effects of surface properties on bond strength between layers of newly cured dental composites. *J Oral Rehabil* 1997; 24: 358-360.

Lloyd CH. Resistance to Fracture in posterior Composites. *Br Dent J* 1983; 155: 411-414.

Lohbauer U, Rahiotis C, Krämer N, Petschelt A, Eliades G. The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite. *Dent Mater* 2005; 21: 608-615.

Lovschall H, Eiskjaer M, Arenholt-Bindslev D. Formaldehyde cytotoxicity in three human cell types assessed in three different assays. *Toxicol In Vitro* 2002; 16: 63-69.

Lu X, Manners I, Winnik MA. Polymer-silica composite films as luminescent oxygen sensors. *Macromolecules* 2001; 34: 1917-1927.

Lutz F, Setcos JC, Phillips RW, Roulet JF. Dental restorative resins. Types and characteristics. *Dent Clin North Am* 1983; 27: 697-712.

Lygre H, Hol PJ, Solheim E, Moe G. Organic leachables from polymer-based dental filling materials. *Eur J Oral Sci* 1999; 107: 378-383.

Macedo G, Raj V, Ritter AV. Longevity of anterior composite restorations. *J Esthet Restor Dent* 2006; 18: 310-311.

Maciel KT, Carvalho RM, Ringle RD, Preston CD, Russell CM, Pashley DH. The effects of acetone, ethanol, HEMA, and air on the stiffness of human decalcified dentin matrix. *J Dent Res* 1996; 75: 1851-1858.

Majd ES, Goldberg M, Stanislawski L. In vitro effects of ascorbate and Trolox on the biocompatibility of dental restorative materials. *Biomaterials* 2003; 24: 3-9.

Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY, Hickel R. Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins. *Dent Mater* 2000; 16: 33-40.

Marshall Jr GW, Marshall SJ, Bayne SC. Restorative dental materials: Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. *Scanning Microsc* 1988; 2: 2007-2028.

Mc Laren K. The development of the CIE 1976 (L*a*b*) uniform colour space and colour difference formula. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 1976; 92: 338-341.

McLean J, Nicholson JW, Wilson AD. Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials. *Quintessence Int* 1994; 25: 587-589.

Meiers JC, Kazemi RB, Donaldo M. The influence of fiber reinforcement of composites on shear bond strength to enamel. *J Prosthet Dent* 2003; 89: 388-393.

Meyer JM, Cattani-Lorente MA, Dupuis V. Compomers: between glass-ionomer cements and composites. *Biomaterials* 1998; 19: 529-539.

Michelsen VB, Lygre H, Skålevik R, Tveit AB, Solheim E. Identification of organic eluates from four polymer-based dental filling materials. *Eur J Oral Sci* 2003; 111: 263-271.

Michelsen VB, Moe G, Strøm MB, Jensen E, Lygre H. Quantitative analysis of TEGDMA and HEMA eluted into saliva from two dental composites by use of GC/MS and tailor-made internal standards. *Dent Mater* 2008; 24: 724-731.

Michl R, Rheinberger V, Ott G. Radiopaque dental material. 1985, Patent No. US4629746.

Minabe M, Kodama T, Kogou T, Tamura T, Hori T, Watanabe Y, Miyata T. Different cross-linked types of collagen implanted in rat palatal gingiva. *J Periodontol* 1989; 60: 35-43.

Mitchell DF. The irritational qualities of dental materials. *J Am Dent Assoc* 1959; 59: 954-966.

Miyazaki M, Moore BK, Onose H. Effect of surface coatings on flexural properties of glass ionomers. *Eur J Oral Sci* 1996; 104: 600-604.

Mjör IA, Hensten-Pettersen A, Skogedal O. Biologic evaluation of filling materials. A comparison of results using culture techniques, implantation tests and pulp studies. *Int Dent J* 1977; 27: 124-129.

Mjör IA. Problems and benefits associated with restorative materials: side-effects and long-term cost. *Adv Dent Res* 1992; 6: 7-16.

Mohsen NM, Craig RG. Hydrolytic stability of silanated zirconia-silica-urethane dimethacrylate composites *J Oral Rehabil* 1995; 22: 213-220.

Moraes RR, Ribeiro Ddos S, Klumb MM, Brandt WC, Correr-Sobrinho L, Bueno M. In vitro toothbrushing abrasion of dental resin composites: packable, microhybrid, nanohybrid and microfilled materials. *Braz Oral Res* 2008; 22: 112-118.

Morena R, Lockwood PE, Fairhurst CW. Fracture toughness of commercial dental porcelains. *Dent Mater* 1986; 2: 58-62.

Moszner N, Völkel T, Fischer UK, Klester A, Rheinberger V. Synthesis and polymerization of new multifunctional urethane methacrylates. *Angew Makromol Chem* 1999; 265: 31-35.

Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater* 2005; 21: 895-910. Review.

Moszner N. The chemistry of the monomer or polymer matrix of dental composite restoratives. Report (Research and Development Ivoclar Vivadent AG) 2007; 18: 8-17.

Moszner N, Gianasmidis A, Klapdohr S, Fischer UK, Rheinberger V. Sol-gel materials. 2. Light-curing dental composites based on ormocers of cross-linking alkoxysilane methacrylates and further nano-components. *Dent mater* 2008; 24: 851-856.

Munsell AH. Munsell book of color. Munsell color Co., Baltimore, Maryland, 1929.

Murdock CM, Latta MA, Barkmeier WW, Hammesfahr PD, Wang X. Barcol hardness vs direct degree of conversion measurement by FTIR. *J Dent Res* 2001; 80: 110 Abstr. 595.

Murray PE, Hafez AA, Smith AJ, Cox CF. Bacterial microleakage and pulp inflammation associated with various restorative materials. *Dent Mater* 2002; 18: 470-478.

Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials* 2004; 25: 4065-4071.

Nagarajan VS, Jahanmir S, Thomson VP. In vitro contact wear of dental composites. *Dent Mater* 2004; 20: 63-71.

Nasjleti CE, Castelli WA, Caffesse RG. Effects of composite restorations on the periodontal membrane in monkeys. *J Dent Res* 1983; 62: 75-78.

Nishikawa J, Saito K, Goto J, Dakeyama F, Matsuo M, Nishihara T. New screening methods for chemicals with hormonal activities using interaction of nuclear hormone receptor with coactivator. *Toxicol Appl Pharmacol* 1999; 154: 76-83.

Nomoto R, Hirasawa T. Evaluation of the amount of residual monomer on UDMA-based resins by FTIR. *Dent Mater J* 1999; 18: 176-183.

O' Brien WJ, Johnston WM, Fanian F, Lambert S. The surface roughness and gloss of composites. *J Dent Res* 1984; 63: 685-688.

Odrobina E, Feng J, Pham HH, Winnik MA. Effect of soft filler particles on polymer diffusion in poly(butyl methacrylate) latex films. *Macromolecules* 2001; 34: 6039-6051.

Ogata M, Harada N, Yamaguchi S, Nakajima M, Pereira PN, Tagami J. Effects of different burs on dentin bond strengths of self-etching primer bonding systems. *Oper Dent* 2001; 26: 375-382.

Okamoto Y, Shintani H, Inoue T, Okuda K. Effects of water-extractable components from Bis-GMA-based methacrylate resin on collagen from bovine tendon. *Arch Oral Biol* 1986; 31: 639-641.

Okazaki M, Douglas WH. Comparison of surface layer properties of composite resins by ESCA, SEM and X-ray diffractometry. *Biomaterials* 1984; 5: 284-288.

Olea N, Pulgar R, Perez P, Olea-Serrano F, Rivas A, Novillo-Fertrell A, Pedraza V, Soto AM, Sonnenschein C. Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. *Environ Health Perspect* 1996; 104: 298-305.

Oliveira SS, Pugach MK, Hilton JF, Watanabe LG, Marshall SJ, Marshall GW. The influence of the dentin smear layer on adhesion: a self-etching primer vs. a total-etch system. *Dent Mater* 2003; 19: 758-767.

Ooms EM, Egglezos EA, Wolke JGC, Jansen JA. Soft-tissue response to injectable calcium phosphate cements. *Biomaterials* 2003; 24: 749-757.

Odrobina E, Feng J, Pham HH and Winnik MA. Effect of soft filler particles on polymer diffusion in poly(butyl methacrylate) latex films. *Macromolecules* 2001; 34: 6039-6051.

Owens BM, Johnson WW. Effect of new generation surface sealants on the marginal permeability of Class V resin composite restorations. *Oper Dent* 2006; 31: 481-484.

Palaniappan S, Elsen L, Lijnen I, Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P. Three-year randomised clinical trial to evaluate the clinical performance, quantitative and

qualitative wear patterns of hybrid composite restorations. *Clin Oral Investig* 2010; 14: 441-458.

Pallesen U, Qvist V. Composite resin fillings and inlays. An 11-year evaluation. *Clin Oral Investig* 2003; 7: 71-79.

Paquay Y, de Ruijter J, van der Waerden J, Jansen J. Wound healing phenomena in titanium fibre mesh: the influence of the length of implantation. *Biomaterials* 1997; 18: 161-166.

Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of new photo-initiation resin. *Dent Mater* 1999; 15: 120-127.

Park SH, Noh BD, Ahn HJ, Kim HK. Celluloid strip-finished versus polished composite surface: difference in surface discoloration in microhybrid composites. *J Oral Rehabil* 2004; 31: 62-66.

Pashley DH. The effects of acid etching on the pulpodentin complex. *Oper Dent* 1992; 17: 229-242.

Pashley DH, Livingstone MJ, Greenhill JD. Regional resistances to fluid flow in human dentine in vitro. *Arch Oral Biol* 1978; 23: 807-810.

Paul S, Peter A, Pietrobon N, Hammerle CH. Visual and spectrophotometric shade analysis of human teeth. *J Dent Res* 2002; 81: 578-582.

Pecsok ZL, Shields LD, Cairns T, McWilliam IG. Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση. Γ. Α. Πνευματικός (εκδ) 1980.

Perdigao J. Dentin bonding-variables related to the clinical situation and the substrate treatment. *Dent Mater* 2010; 26: e24-37.

Perry J. Quantitative analysis by infrared spectrophotometry. *Appl Spectr Rev* 1970; 3: 229-262.

Persson-Sjögren S, Sjögren G. Effects of glass ionomers and dental resin composites on viability of β -cells and insulin release in isolated islets of Langerhans. *Biomaterials* 2003; 24: 3741-3746.

Peumans M, Kanumilli P, De Munck J, Van Landuyt K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Clinical effectiveness of contemporary adhesives: a systematic review of current clinical trials. *Dent Mater* 2005; 21: 864-881.

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 1997; 105: 97-116.

Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, Leloup G. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite or glass fiber. *J Prosthet Dent* 2001; 86: 613-619. resins. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 1999; 48: 675-681.

Piliero SJ, Carson S, LiCalzi M, Pentel L, Piliero JA, Kaufman EG, Schulman A, Willigan DA. Biocompatibility evaluation of casting alloys in hamsters. *J Prosthet Dent* 1979; 41: 220-223.

Polyzois GL, Tarantili PA, Frangou MJ, Andreopoulos AG. Fracture force, deflection at fracture, and toughness of repaired denture resin subjected to microwave polymerization or reinforced with wire or glass fiber. *J Prosthet Dent* 201; 86: 613-619.

Price RBT, Felix CA, Andreou P. Effects of resin composite composition and irradiation distance on the performance of curing lights. *Biomaterials* 2004; 25: 4465-4477.

Rakich DR, Wataha JC, Lefebvre CA, Weller RN. Effects of dentin bonding agents on macrophage mitochondrial activity. *J Endod* 1998; 24: 528-533.

Rakich DR, Wataha JC, Lefebvre CA, Weller RN. Effects of dentin bonding agents on the secretion of inflammatory mediators from macrophages. *J Endod* 1999; 25:114-117.

Ramos RP, Chinelatti MA, Chimello DT, Dibb RG. Assessing microleakage in resin composite restorations rebonded with a surface sealant and three low-viscosity resin systems. *Quintessence Int* 2002; 33: 450-456.

Ratanasathien S, Wataha JC, Hanks CT, Dennison JB. Cytotoxic interactive effects of dentin bonding components on mouse fibroblasts. *J Dent Res* 1995; 74: 1602-1606.

Ribeiro AP, Serra MC, Paulillo LA, Rodrigues Júnior AL. Effectiveness of surface protection for resin-modified glass-ionomer materials. *Quintessence Int* 1999 Jun; 30: 427-431.

Roberson TM, Heymann HO, Swift EJ. Sturdevant's Art & Science of Operative Dentistry. 4th ed., Mosby, St. Louis 2002, p. 170-177, 190-205, 478.

Rock WP, Bailey AR, Browne RM. Tissue reactions to two fissure sealant resins. *J Oral Pathol* 1974; 3: 224-231.

Rosengren A, Danielsen N, Bjursten LM. Inflammatory reaction dependence on implant localization in rat soft tissue models. *Biomaterials* 1997; 18: 979-987.

Roulet JF. Degradation of Dental Polymers, Karger, Basel 1987, New York.

Rudo DN, Karbhari VM. Physical behaviors of fiber reinforcement as applied to tooth stabilization. *Dent Clin North Am* 1999; 43: 7-35.

Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 1990; 6: 241-249.

Rueggeberg FA, Margeson DH. The effect of oxygen inhibition on an unfilled/filled composite system. *J Dent Res* 1990; 69:1652-1658.

Ruyter IE, Svendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand* 1978; 36: 75-82.

Ruyter IE. Unpolymerized surface layers on sealants. *Acta Odontol Scand* 1981; 39: 27-32.

Ruyter IE. Methacrylate based polymeric dental materials: Conversion and related properties. Summary and Review. *Acta Odont Scand* 1982; 40: 359-376.

Ruyter IE, Nilner K, Möller B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent Mater* 1987; 3: 246-251.

Sahafi A, Peutzfeldt A, Ravnholt G, Asmussen E, Gotfredsen K. Resistance to cyclic loading of teeth restored with posts. *Clin Oral Invest* 2005; 9: 84-90.

Sakaguchi RL. Review of the current status and challenges for dental posterior restorative composites: clinical, chemistry, and physical behavior considerations. *Biomaterials* 2005; 21: 3-6.

Sander M. A practical guide to the assessment of surface texture. Mahr GmbH, Gottingen; 1991.

Sankarapandian, Shobha K, Kalachandra S, McGrath JE, Taylor DE. Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composite applications. *J Mater Sci Mater Med* 1997; 8: 465-468.

Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, Ciucchi B, Carvalho R, Pashley DH. Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength - evaluation of a micro-tensile bond test. *Dent Mater* 1994; 10: 236-240.

Santerre JP, Shajii L, Tsang H. Biodegradation of commercial dental composites by cholesterol esterase. *J Dent Res* 1999; 78: 1459-1468.

Sarrett DC. Clinical challenges and the relevance of materials testing for posterior composite restorations. *Dent Mater* 2005; 21: 9-20.

Sarrett DC. Prediction of clinical outcomes of a restoration based on in vivo marginal quality evaluation. *J Adhes Dent* 2007; 9 Suppl 1: 117-120.

Sattabanasuk V, Vachiramon V, Qian F, Armstrong SR. Resin-dentin bond strength as related to different surface preparation methods. *J Dent* 2007; 35: 467-475.

Schmidt H. Organically modified silicates by the sol-gel process. *Mat Res Soc Symp Proc* 1984; 32: 327-335.

Schedle A, Franz A, Rausch-Fan X, Spittler A, Lucas T, Samorapoompichit P, Sperr W, Boltz-Nitulescu G. Cytotoxic effects of dental composites, adhesive substances, compomers and cements. *Dent Mater* 1998; 14: 429-440.

Seghi RR, Sang J, Hayes D, Culbertson BM. Relative abrasion rates of sol-gel derived dual matrix composites. *J Dent Res* 1993; 72: 113, Abstr. #80.

Serra MC, Navarro MF, Freitas SF, Carvalho RM, Cury JA, Retief DH. Glass ionomer cement surface protection. *Am J Dent* 1994; 7: 203-206.

Shajii L, Santerre JP. Effect of filler content on the profile of released biodegradation products in micro-filled Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins. *Biomaterials* 1999; 20: 1897-1908.

Shawkat ES, Shortall AC, Addison O, Palin WM. Oxygen inhibition and incremental layer bond strengths of resin composites. *Dent Mater* 2009; 25: 1338-1346.

Shin WS, Li XF, Schwartz B, Wunder SL, Baran GR. Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. *Dent Mater* 1993; 9: 317-324.

Shirai K, Yoshida Y, Nakayama Y, Fujitani M, Shintani H, Wakasa K, Okazaki M, Snauwaert J, Van Meerbeek B. Assessment of decontamination methods as pretreatment of silanization of composite glass fillers. *J Biomed Mater Res* 2000; 53: 204-210.

Silikas N, Eliades G, Watts DC. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. *Dent Mater* 2000; 16: 292-296.

Silva VV, Lameiras FS, Lobato ZIP. Biological reactivity of zirconia-hydroxyapatite composites. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 2002; 63: 583-590.

Simonsen RJ. Retention and effectiveness of a single application of white sealant after 10 years. *J Am Dent Assoc* 1987; 115: 31-36.

Sjögren G, Sletten G, Dahl JE. Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay, and MTT tests. *J Prosthet Dent* 2000; 84: 229-236.

Smales RJ, Gerke DC. Clinical evaluation of four anterior composite resins over five years. *Dent Mater* 1992; 8: 246-251.

Söderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M. Hydrolytic degradation of dental composites. *J Dent Res* 1984; 63: 1248-1254.

Söderholm KJ, Mariotti A. BIS-GMA-based resins in dentistry: are they safe? *J Am Dent Assoc* 1999; 130: 201-209.

Soh MS, Yap AUJ. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent* 2004; 32: 321-326.

Song HY, Yi YJ, Cho LR, Park DY. Effects of two preparation designs and pontic distance on bending and fracture strength of fiber-reinforced composite inlay fixed partial denture. *J Prosthet Dent* 2003; 90: 347-353.

Soto AM, Sonnenschein C, Chung KL, Fernandez MF, Olea N, Serrano FO. The E-SCREEN assay as a tool to identify estrogens: an update on estrogenic environmental pollutants. *Environ Health Perspect* 1995; 103: 113-122.

Spångberg L. Biological effects of root canal filling materials. 7. Reaction of bony tissue to implanted root canal filling material in guineapigs. *Odontol Tidskr* 1969; 77: 133-159.

Stadermann D, Klemm E. Auch dasOrmocer-füllunsmaterial enthält geringe anteile bismethacrylat. *DZW Woche* 1998; 39: 9.

Stanford JW. Recommended standard practices for biological evaluation of dental materials. *Fédération Dentaire Internationale. Int Dent J* 1980; 30: 140-188.

Stanford JW. Recommendations for determining biocompatibility and safety for the clinical use of metals in dentistry. *Int Dent J* 1986; 36: 45-48.

Stanley HR. Local and systemic responses to dental composites and glass ionomers. *Adv Dent Res* 1992; 6: 55-64.

Souza PPC, Aranha AMF, Hebling J, Giro EMA, de Souza Costa C. In vitro cytotoxicity and in vivo biocompatibility of contemporary resin-modified glass-ionomer cements. *Dent Mater* 2006; 22: 838-844.

Suh BI. A new resin technology: a glaze/composite sealant that cures without forming an oxygen-inhibited layer. *Compend Contin Educ Dent* 2003; 24(8 Suppl): 27-29.

Suh BI. Oxygen-inhibited layer in adhesion dentistry. *J Esthet Restor Dent* 2004; 16: 316-323.

Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental materials. *Polymer* 2000; 41: 6205-6212.

Suzuki H, Taira M, Wakasa K, Yamaki M. Refractive-index-adjustable fillers for visible-light-cured dental resin composites: preparation of TiO₂-SiO₂ glass powder by the sol-gel process. *J Dent Res* 1991; 70: 883-888.

Tai KW, Chang YC. Cytotoxicity evaluation of perforation repair materials on human periodontal ligament cells in vitro. *J Endod* 2000; 26: 395-397.

Taira M, Toyoka H, Miyawaki H, Yamaki M. Studies on radiopaque composites containing ZrO₂-SiO₂ fillers prepared by the sol-gel process. *Dent Mater* 1993; 9: 167-171.

Takahashi T. Visible light cured resin. Change of quantity of remaining double bonds in the surface low conversion layer by FT-IR method. *Shika Zairyo Kikai* 1990; 9: 412-419.

Takahashi H, Antonucci JM, Stansbury JW. Effect of silane coupling agent and filler on composite durability. *J Dent Res* 1999; 78: 549, Abstr. 3547.

Tani C, Finger WJ. Effect of smear layer thickness on bond strength mediated by three all-in-one self-etching priming adhesives. *J Adhes Dent* 2002; 4: 283-289.

Taoufik K, Mavrogonatou E, Eliades T, Papagiannoulis L, Eliades G, Kleetsas D. Effect of blue light on the proliferation of human gingival fibroblasts. *Dent Mater* 2008; 24: 895-900.

Tarim B, Hafez AA, Suzuki SH, Suzuki S, Cox CF. Biocompatibility of compomer restorative systems on nonexposed dental pulps of primate teeth. *Oper Dent* 1997; 22: 149-158.

Tarumi H, Imazato S, Narimatsu M, Matsuo M, Ebisu S. Estrogenicity of fissure sealants and adhesive resins determined by reporter gene assay. *J Dent Res* 2000; 79: 1838-1843.

Tay FR, Carvalho R, Sano H, Pashley DH. Effect of smear layers on the bonding of a self-etching primer to dentin. *J Adhes Dent* 2000; 2: 99-116.

Taylor DF, Kalachandra S, Sankarapandian M, McGrath JE. Relationship between filler and matrix characteristics and the properties of uncured composite pastes. *Biomaterials* 1998; 19: 197-204.

Tezvergil-Mutluay A, Lassila LV, Vallittu PK. Incremental layers bonding of silorane composite: the initial bonding properties. *J Dent* 2008; 36: 560-563.

Thomas TR. Rough surfaces. 2nd ed. London, UK: Imperial College press 1999.

Torbjorner A, Karlsson S, Syverud M, Hensten-Pettersen. Carbon fiber reinforced root canal posts. Mechanical and cytotoxic properties. *Eur J Oral Sci* 1996; 104: 605-611.

Torneck CD. Reaction of rat connective tissue to polyethylene tube implants. I. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 1966; 21: 379.

Torneck CD. Reaction of rat connective tissue to polyethylene implants. II. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 1967; 24: 674.

Torney D. The retentive ability of acid-etched dentin. *J Prosthet Dent* 1978; 39: 169-172.

Truffier-Boutry D, Place E, Devaux J, Leloup G. Interfacial layer characterization in dental composite. *J Oral Rehabil* 2003; 30: 74-77.

Tsuchiya T, Ikarashi Y, Hata H, Toyoda K, Takahashi M, Uchima T, Tanaka N, Sasaki T, Nakamura A. Comparative studies of the toxicity of standard reference materials in various cytotoxicity tests and in-vivo implantation tests. *J Appl Biomater* 1993; 4: 153-156.

Turner E, Lawrence WH, Autian J. Subacute toxicity testing of biomaterials using histologic evaluation of rabbit muscle tissue. *J Biomed Mater Res* 1973; 7: 39-58.

Turner GPA. *Introduction to Paint Chemistry*. Chapman and Hall, London 1980, p. 211.

Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials* 2005; 26: 4932-4937.

Tyas MJ. Correlation between fracture properties and clinical performance of composite resins in Class IV cavities. *Aust Dent J* 1990; 35: 46-49.

Um CM, Ruyter IE. Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea. *Quintessence Int* 1991; 22: 377-386.

Vallittu PK. A review of fiber-reinforced denture base resins. *J Prosthodont* 1996; 5: 270-276.

Van Dijken JW, Sjöström S. Development of gingivitis around aged restorations of resin-modified glass ionomer cement, polyacid-modified resin composite (compomer) and resin composite. *Clin Oral Investig* 1998; 2: 180-183.

Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials* 2007; 28: 3757-3785.

Van Luyn MJA, Plantinga JA, Brouwer LA, Khouw I, de Leij L, Van Wachem PB. Repetitive subcutaneous implantation of different types of (biodegradable) biomaterials alters the foreign body reaction. *Biomaterials* 2001; 22: 1385-1391.

Van Meerbeek B, Yoshida Y, Lambrechts P, Vanherle G, Duke ES, Eick JD, Robinson SJ. A TEM study of two water-based adhesive systems bonded to dry and wet dentin. *J Dent Res* 1998; 77: 50-59.

Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, Van Landuyt K, Lambrechts P, Vanherle G. Buonocore memorial lecture: adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent* 2003; 28: 215-235.

Van Meerbeek B, Peumans M, Poitevin A, Mine A, Van Ende A, De Munck J. Relationship between bond strength tests and clinical outcomes. *Dent Mater* 2010; 26: e100-121.

Van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G. A critique of bond strength measurements. *J Dent* 1989; 17: 61-67.

Venz S, Dickens B. NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites. *J Biomed Mater Res* 1991; 25: 1231-1248.

Vermeersch G, Leloup G, Vreven J. Fluoride release from glass-ionomer cements, compomers and resin composites. *J Oral Rehabil* 2001; 28: 26-32.

Villalta P, Lu H, Okte Z, Garcia-Godoy F, Powers J. Effects of staining and bleaching on color change of dental composite resins. *J Prosthet Dent* 2006; 95: 137-142.

Vogel K. Filler technology. Report (Research and Development Ivoclar Vivadent AG) 2007; 18: 18-28.

Wada H, Tarumi H, Imazato S, Narimatsu M, Ebisu S. In vitro estrogenicity of resin composites. *J Dent Res* 2004; 83: 222-226.

Wang L, Garcia FC, Araujo PA, Franco EB, Mondelli RF. Wear resistance of packable resin composites after simulated toothbrushing test. *J Esthet Restor Dent* 2004; 16: 303-314.

Wang Z, Wang S, Marois Y, Guidoin R, Zhang Z. Evaluation of biodegradable synthetic scaffold coated on arterial prostheses implanted in rat subcutaneous tissue. *Biomaterials* 2005; 26: 7387-7401.

Ward W, Slobodzian E, Tiekotter K, Wood M. The effect of microgeometry, implant thickness and polyurethane chemistry on the foreign body response to subcutaneous implants. *Biomaterials* 2002; 23: 4185-4192.

Wataha JC, Hanks CT, Strawn SE, Fat JC. Cytotoxicity of components of resins and other restorative materials. *J Oral Rehabil* 1994; 21: 453-462.

Wataha J. Principles of biocompatibility for dental practitioners. *J Prosthet Dent* 2001; 86: 203-209.

Watts DC, Silikas N. In situ photo-polymerization and polymerization-shrinkage phenomena. In: *Dental Hard Tissues and Bonding*, Eliades G, Watts DC, Eliades T (eds), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2005, p. 123-149.

Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R. Siloranes in dental composites. *Dent Mater* 2005; 21: 68-74.

Wennberg A, Hasselgren G, Tronstad L. A method for toxicity screening of biomaterials using cells cultured on Millipore filters. *J Biomed Mater Res* 1979; 13: 109-120.

Wennberg A, Mjör IA, Hensten-Pettersen A. Biological evaluation of dental restorative materials-a comparison of different test methods. *J Biomed Mater Res* 1983; 17: 23-26.

Wennberg A. In vitro assessment of the biocompatibility of dental materials-the millipore filter method. *Int Endod J* 1988; 21: 67-71.

Whitehouse DJ. Surface characterization. The nature of surfaces and the signals obtained from them. *Handbook of Surface Metrology*, IOP Publishing Ltd 1994; p5-207.

Wiegand A, Buchalla W, Attin T. Review on fluoride-releasing restorative materials-Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. *Dent Mater* 2007; 23: 343-362.

Willems G, Lambrechts P, Braem M, Celis JP, Vanherle G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent Mater* 1992; 8: 310-319.

Williams DF, Cunningham G. *Materials in Clinical Dentistry*. Oxford Univ. Press, London 1979, p. 176.

Williams HA, Garman TA, Fairhurst CW, Zwemer JD, Ringle RD. Surface characteristics of resin-coated composite restorations. *J Am Dent Assoc* 1978; 97: 463-467.

Wilson KS, Zhang K, Antonucci JM. Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites. *Biomaterials* 2005; 26: 5095-5103.

Wilson KS, Antonucci JM. Interphase structure-property relationships in thermoset dimethacrylate nanocomposites. *Dent Mater* 2006; 22: 995-1001.

Xu X, Burgess JO. Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials. *Biomaterials* 2003; 24: 2451-2461.

Yamamoto K, Ohashi S, Aono M, Kokubo T, Yamada I, Yamauchi J. Antibacterial activity of silver ions implanted in SiO₂ filler on oral streptococci. *Dent Mater* 1996; 12: 227-229.

Yap AUJ, Wang X, Wu X, Chung SM. Comparative hardness and modulus of tooth-colored restoratives: A depth-sensing microindentation study. *Biomaterials* 2004; 25: 2179-2185.

Yoon TH, Lee YK, Lim BS, Kim CW. Degree of polymerization of resin composites by different light sources. *J Oral Rehabil* 2002; 29: 1165-1173.

Yoshida K, Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent* 1994; 22: 296-299.

Ηλεκτρονικές διευθύνσεις

<http://www.gordonengland.co.uk/hardness/>.

