

**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗ**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ BioHPP
(ΡΕΕΚ) ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΣΤΗΝ
ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΗ ΤΟΥ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΜΕ ΡΗΤΙΝΩΔΕΣ ΥΛΙΚΟ**

ΣΠΥΡΟΠΟΥΛΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2018

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια για την εκπόνηση της Μεταπτυχιακής
Διπλωματικής Εργασίας κ. Καμποσιώρα Φώφη

Τριμελής Επιτροπή για την αξιολόγηση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής
Εργασίας:

1. Ζήσης Αλκιβιάδης
2. Καμποσιώρα Φώφη
3. Πολυζώης Γρηγόρης

Περιεχόμενα

1. Περίληψη

2. Εισαγωγή

α. Ιστορική Αναδρομή

β. Υλικό

i. Δομή

ii. Ιδιότητες Υλικού

iii. Μηχανικές Ιδιότητες

iv. Βιολογικές Ιδιότητες

γ. Εφαρμογές στην οδοντιατρική

i. ΡΕΕΚ ως υλικό εμφυτευμάτων

ii. ΡΕΕΚ ως υλικό διαβλεννογονίων στηριγμάτων

iii. ΡΕΕΚ ως υλικό κινητών αποκαταστάσεων

iv. ΡΕΕΚ ως υλικό ακίνητων αποκαταστάσεων

δ. Προβληματισμοί

i. Δοκιμασίες διάτμησης

ii. Δοκιμασίες εφελκυσμού

2. Σκοπός
3. Υλικά – Μέθοδοι
4. Στατιστική Ανάλυση
5. Αποτελέσματα
6. Συζήτηση
7. Συμπεράσματα
8. Βιβλιογραφία

Abstract

Introduction: PEEK (poly-ether-ether-ketone) is a high-melting thermoplastic polymeric material derived from the vast family of poly-aryl-ether-ketones. The material has unique mechanical properties that make it really popular in industrial applications such as aeronautics, automotive industry and electronics. Recently it was introduced in dentistry. However, PEEK's chemical inertness and hydrophobic behavior make bonding process really hard.

Purpose: The purpose of this in-vitro study was to evaluate bonding potential of BioHPP (PEEK) with composite resin cement through assessment of shear bond strength.

Materials and Methods: Using a CAD-CAM system sixty disks were cut out of BioHPP round blanks (PEEK). The disks were embedded in Plexiglas hollow cylinders with the use of epoxy resin. All disks were polished (P600 grit) and divided to three groups (n=20/group) which were subjected to the following surface pretreatments: **(A)** Sandblasting with alumina with a mean particle size of 110 μ m (Rocatec Pre) and application of adhesive bonding agent visio.link (control group) **(B)** Sandblasting with silica modified alumina with a mean particle size of 30 μ m (Cojet), application of silane agent Espe Sil, followed by application of adhesive bonding agent Visio-Bond **(C)** Sandblasting with silica modified alumina with a mean particle size of 30 μ m (Cojet), application of silane containing primer-adhesive Clearfil Ceramic Primer, followed by application of adhesive bonding agent visio.link. A dual-curing composite resin cement (combo.lign) was luted to all treated surfaces. Each group was further divided to subgroups of 10 specimens each. Specimens were either stored in distilled water at 37°C for 3 days or for 30 days without further thermocycling. Specimens were then submitted to shear bond strength testing.

Results: Group **(B)** showed statistically significant difference with group **(A)** (control group). No significant difference was found between control group **(A)** and group **(C)**, and neither between groups **(B)** and **(C)**. Water storage condition had no significant influence on final bond strength.

Conclusions: Use of different conditioning protocols had a significant effect on final bond strength. On the other hand, no significant influence

was observed for water storage conditions. Further research for results validation is deemed necessary.

Περίληψη

Εισαγωγή: Το PEEK (πολύ-εθυρ-εθυρ-κετόνη) είναι υψηλόηκτο θερμοπλαστικό πολυμερές υλικό που ανήκει στην οικογένεια των πολυ-αρυλ-εθυρ-κετονών. Οι εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες το έχουν κάνει ιδιαίτερα δημοφιλές σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η αεροναυπηγική, η αυτοκινητοβιομηχανία και η ηλεκτρονική, ενώ πρόσφατα άρχισε να χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική. Ωστόσο, η χημική αδράνεια του υλικού και η υδρόφοβη συμπεριφορά του καθιστούν δύσκολη την δημιουργία δεσμού, τόσο σε οστικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο συγκόλλησης με τους οδοντικούς ιστούς.

Σκοπός: Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν να αξιολογηθεί η συγκολλητική ικανότητα του υλικού BioHPP (PEEK) με ρητινώδες υλικό μέσω της μέτρησης αντοχής δεσμού σε δυνάμεις διάτμησης.

Υλικά-Μέθοδοι: Με την βοήθεια συστήματος CAD-CAM κόπηκαν 60 δίσκοι από πλάκες BioHPP (PEEK). Οι δίσκοι εγκιβωτίστηκαν σε κυλίνδρους Plexiglas με την χρήση εποξικής ρητίνης. Στην συνέχεια στιλβώθηκαν (P600 grit), χωρίστηκαν σε τρεις ομάδες (n=20/group) και υποβλήθηκαν στις εξής επιφανειακές επεξεργασίες: **(A)** Αεροαποτριβή με κόκκους αλουμίνας 110μm (Rocatec Pre) και εφαρμογή συγκολλητικού παράγοντα visio.link (control group) **(B)** Αεροαποτριβή με σιλανιούχους κόκκους αλουμίνας 30μm (CoJet), εφαρμογή σιλανιούχου παράγοντα Espe Sil και συγκολλητικού παράγοντα Visio-Bond **(C)** Αεροαποτριβή με σιλανιούχους κόκκους αλουμίνας 30μm (CoJet), εφαρμογή σιλανιούχου ενεργοποιητή-συγκολλητικού παράγοντα Clearfil Ceramic Primer και συγκολλητικού παράγοντα visio.link. Στην επιφάνεια των δοκιμών κάθε ομάδα συγκολλήθηκε ρητινώδης κονία διπλού πολυμερισμού (combo.lign). Κάθε ομάδα χωρίστηκε εκ νέου σε υποομάδες των 10 δοκιμών, τα οποία αποθηκεύτηκαν σε απεσταγμένο νερό 37°C είτε για 3 ημέρες είτε για 150 ημέρες, χωρίς επακόλουθη θερμοκύκλωση. Ακολούθως τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμασία αντοχής δεσμού σε δυνάμεις διάτμησης.

Αποτελέσματα: Η πειραματική ομάδα **(B)** εμφάνισε στατιστικά σημαντική διαφορά με την ομάδα ελέγχου **(A)**. Δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ της ομάδας ελέγχου **(A)** και της πειραματικής ομάδας **(C)**, καθώς και μεταξύ των πειραματικών ομάδων

(B) και **(C)**. Οι συνθήκες αποθήκευσης δεν είχαν στατιστικά σημαντική επίδραση στην τελική αντοχή δεσμού.

Συμπεράσματα: Η εφαρμογή διαφορετικών πρωτοκόλλων επιφανειακής προετοιμασίας του υλικού επηρέασε την τελική αντοχή δεσμού σε στατιστικά σημαντικό βαθμό. Αντίθετα, η αποθήκευση σε υδατικό περιβάλλον δεν είχε καμία επίδραση στην συνολική αντοχή δεσμού. Σε κάθε περίπτωση, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων στην κλινική πράξη.

Εισαγωγή

Η προσθετική αποκατάσταση των νωδών περιοχών έχει δώσει λύση σε μεγάλο μέρος των προβλημάτων της στοματικής κοιλότητας, συμβάλλοντας στην λειτουργική, αισθητική και μορφολογική αποκατάσταση και, κατά συνέπεια, στην βελτίωση της ποιότητας ζωής των ασθενών.

Ιστορική Αναδρομή

Η προσπάθεια αποκατάστασης κατεστραμμένων ή απωλεσθέντων δοντιών είναι τόσο παλιά όσο και το ανθρώπινο είδος.^{1,2} Ήδη από τα πρώτα βήματα του ανθρώπου στην γη, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν προς την κατεύθυνση αυτή προέρχονταν από την φύση.¹ Ξύλο, λινάρι, κεριά και οστούς αποτέλεσαν μερικά από τα πρώτα υλικά για κατασκευή δοντιών, μετά από κατάλληλη επεξεργασία και διαμόρφωσή τους.¹ Με την πάροδο του χρόνου, οι επινοήσεις και εφευρέσεις όλο και πολλαπλασιάζονταν προκειμένου να καλυφθούν οι ανάγκες της κάθε εποχής.

Το κύριο γεγονός που άνοιξε την εποχή της οδοντικής αισθητικής είναι η χρήση της παλιότερης τεχνικής που ανακαλύφθηκε από τον άνθρωπο, της κεραμικής.¹ Η πορσελάνη σαν οδοντιατρικό υλικό εφευρέθηκε στην Γαλλία στα τέλη του 18ου αιώνα, ωστόσο η ευρεία κλινική της εφαρμογή άρχισε στα τέλη του 20ου αιώνα.¹

Σημαντικός σταθμός στην ιστορική εξέλιξη της οδοντιατρικής πορσελάνης αποτέλεσε η ορυκτή ουσία του Jacques Guillemeau (1550-1613) αποτελούμενη από άσπρο κεριά, σκόνη μαστίχας, τριμμένα άσπρα κοράλλια και μαργαριτάρια.¹ Το μείγμα αυτό, ωστόσο, υστερούσε μηχανικά λόγω της εύπλαστης υφής του. Η συνταγή αυτή αποτέλεσε αργότερα την βάση για την παρασκευή της πρώτης κεραμικής ουσίας.¹

Λίγο πριν την εμφάνιση της οδοντιατρικής πορσελάνης, η προσπάθεια για αποκαταστάσεις που προσομοίαζαν στα φυσικά δόντια οδήγησε στην χρήση υλικών όπως οστούς, ελεφαντόδοντο, χαυλιόδοντες ιπποπόταμου, δόντια φάλαινας ή θαλάσσιου ελέφαντα, ακόμα και ανθρώπινα δόντια, που ανευρίσκονταν από νοσοκομεία, νεκροταφεία,

πεδία μαχών, ακόμα και από δήμιους που διεξήγαγαν παράνομο εμπόριο.¹

Η προσπάθεια αντικατάστασης της ορυκτής ουσίας του Jacques Guillemeau, καθώς και η εφυάλωση μεταλλικών δοντιών από τον Pierre Fauchard, έδωσαν στον Γάλλο φαρμακοποιό Alexis Duchateau (1714-1792) την ιδέα κατασκευής πορσελάνινης οδοντοστοιχίας, με σκοπό την αντικατάσταση της διαβρωμένης, δύσοσμης οστέινης οδοντοστοιχίας του.¹

Ο εφευρέτης παρουσίασε τα αποτελέσματα της έρευνάς του το 1776 στην Χειρουργική Ακαδημία των Παρισίων, δεν κατόρθωσε όμως να προωθήσει την εφεύρεσή του και την εφαρμογή της σε άλλους ασθενείς, λόγω της υπερβολικής συστολής της πορσελάνης, που ήταν αδύνατο να αντιρροπηθεί.¹

Την ξεχασμένη οδοντοστοιχία του Alexis Duchateau επανέφερε στο προσκήνιο ο Nicholas Dubois de Chemant, ο οποίος χρησιμοποίησε την συνταγή της πρώτης κατασκευής και με την βοήθεια τεχνιτών της Κεραμικής Βιομηχανίας κατόρθωσε να αντιρροπήσει την συστολή της πορσελάνης.^{2,3}

Την επιτυχία του αυτή ο Dubois de Chemant εκμεταλλεύτηκε με κάθε τρόπο, εισπράττοντας - πλην των υψηλών οικονομικών απολαβών - και αρκετούς επαίνους από τη Βασιλική Ιατρική Εταιρεία και την Ιατρική Σχολή των Παρισίων, χάρη στους οποίους απέκτησε το 1791 δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τον Λουδοβίκο τον ΙΣΤ΄, γεγονός που του εξασφάλισε το μονοπώλιο βιομηχανικής παραγωγής του υλικού για 15 χρόνια.^{1,3}

Η περαιτέρω εξέλιξη της οδοντιατρικής πορσελάνης αφορά στην κατασκευή για πρώτη φορά μεμονωμένων δοντιών οδοντοστοιχιών το 1808 στο Παρίσι από τον Ιταλικής καταγωγής οδοντίατρο Giuseppangelo Fonzi.² Με την μετέπειτα βιομηχανοποίηση των προϊόντων άρχισε και η ευρύτερη διάδοση των κεραμικών δοντιών, αρχικά στην Αμερική το 1817 και λίγο αργότερα στην Αγγλία, το 1837.¹

Το 1935 αρχίζει η εφαρμογή ακρυλικής ρητίνης ως υλικό επικάλυψης των μεταλλικών σκελετών, ενώ το 1949 εισάγεται η «εν κενώ» όπτηση στην οδοντοτεχνική.¹ Πλέον, στα τέλη του 1960 έχει εδραιωθεί η «εν κενώ» όπτηση πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα, αρχικά κραμάτων πολυτίμων μετάλλων, και εν συνεχεία βασικών μετάλλων.

Οι μεταλλοκεραμικές αποκαταστάσεις, λοιπόν, υπηρέτησαν και εξακολουθούν να υπηρετούν την οδοντιατρική για περισσότερο από 60 χρόνια και αποτελούν την 'χρυσή σταθερά' της αποκαταστατικής οδοντιατρικής. Το κυριότερο μειονέκτημά τους, όμως, εξακολουθεί να είναι - σε άλλοτε μικρό ή μεγάλο βαθμό - η αισθητική. Ο μεταλλικός σκελετός εμποδίζει τη διάδοση των φωτεινών ακτινών, με αποτέλεσμα το γκριζάρισμα των ούλων και την απώλεια του βάθους και της ζωντάνιας της αποκατάστασης. Για την επίτευξη πλήρους κάλυψης του μεταλλικού υποστρώματος απαιτείται εκτεταμένη διαστρωμάτωση της υπερκείμενης πορσελάνης, με αποτέλεσμα μεγάλη αύξηση του συνολικού πάχους της αποκατάστασης, πάντα σε βάρος των οδοντικών ιστών.

Η προσπάθεια του οδοντιατρικού κόσμου για καλύτερη αισθητική στην πρόσθια κυρίως περιοχή σε συνδυασμό με την επιθυμητή βιοσυμβατότητα οδήγησε στην εισαγωγή των ολοκεραμικών αποκαταστάσεων. Οι ολοκεραμικές επιτρέπουν την διάδοση του φωτός σε ποσοστό έως και 50% και υπερτερούν αισθητικά των μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων. Οι πρώτες ολοκεραμικές αποκαταστάσεις είχαν εμφανιστεί από πολύ νωρίς, σχεδόν παράλληλα με την εξέλιξη των μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων. Υστερούσαν, ωστόσο, ως προς την αντοχή θραύσης τους.

Ως ιστορικό σταθμό των σύγχρονων αισθητικών ολοκεραμικών αποκαταστάσεων θα αναφέρουμε την αρχική κατασκευή εξ ολοκλήρου κεραμικής στεφάνης από τον Charles Land το 1887, που κατασκευαζόταν σε μήτρα πλατίνας και αναφέρεται ως στεφάνη Jacket πορσελάνης.⁴⁻⁹ Αυτού του τύπου η αποκατάσταση στις βασικές αρχές τις εφαρμόζεται έως σήμερα με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η στεφάνη αυτή αποδίδει την φυσική όψη του δοντιού, σύμφωνα με τους χρωματικούς κανόνες και την υφή της επιφάνειάς του, περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο υλικό και τεχνική και είναι δυσδιάκριτη από τα παρακείμενα φυσικά δόντια.

Με την εμφάνιση της ακρυλικής ρητίνης το 1935 η χρήση της ολοκεραμικής στεφάνης Jacket παρήκμασε προσωρινά.¹ Τα μειονεκτήματα, ωστόσο, των ακρυλικών επενδύσεων επανέφεραν γρήγορα τα κεραμικά υλικά στην κλινική οδοντιατρική. Αυτό βέβαια έγινε με συνεχή προσπάθεια εξέλιξης για αποκαταστάσεις μεγαλύτερης

αντοχής και υψηλότερης αισθητικής, γεγονός που οδήγησε με επιτυχία σε νέους τύπους μη συστελλόμενων ολοκεραμικών κατασκευών, επαναφέροντας στο προσκήνιο την ολοκεραμική στεφάνη Jacket, που για μεγάλο χρονικό διάστημα αποτελούσε όπλο στα χέρια λίγων, έμπειρων κλινικών.

Ένας άλλος ιστορικός σταθμός στην εξέλιξη των αισθητικών αποκαταστάσεων αποτέλεσαν οι προστομιακές όψεις πορσελάνης που επινοήθηκαν από τον Charles Pincus το 1930 με σκοπό την αισθητική βελτίωση της εμφάνισης ενός ηθοποιού σε κοντινά πλάνα στον κινηματογράφο.¹⁰ Ωστόσο η επινοήση αυτή δεν διαδόθηκε αρχικά λόγω της δυσκολίας μόνιμης συγκόλλησης. Σαράντα χρόνια μετά, ο Frank Faunce κατόρθωσε να ξεπεράσει αυτά τα προβλήματα και περιέγραψε τις προκατασκευασμένες ακρυλικές όψεις το 1970,¹¹ τις οποίες ενσωμάτωσε στην αδαμαντίνη στηριζόμενος στις βασικές αρχές συγκόλλησης των Buonocore και Bowen με την αδροποίηση της αδαμαντίνης.^{12,13}

Με την πάροδο του χρόνου όμως δεν άργησαν να φανούν οι ατέλειες των ακρυλικών όψεων. Στην προσπάθεια για μία βιώσιμη εναλλακτική οι Simonsen και Calamia το 1983, καθώς και ο Horn, επικέντρωσαν και πάλι το ενδιαφέρον στο συγκεκριμένο τομέα των αισθητικών αποκαταστάσεων με τη χρήση των κεραμικών όψεων.^{14,15}

Στον τομέα των στεφανών Jacket η έρευνα εστιάστηκε στην πλήρη εξάλειψη της μήτρας της πλατίνας και την αντικατάσταση με εσωτερικό κεραμικό πυρήνα για καλύτερη εφαρμογή και μεγαλύτερη αντοχή της στεφάνης.¹ Η προσπάθεια αυτή οδήγησε σε σημαντικά επιτεύγματα στον τομέα αυτό.

Η είσοδος της εν κενώ όπτησης το 1949 βελτίωσε κατά πολύ την αντοχή της κεραμικής κατασκευής, χάρη στην μεγαλύτερη συμπύκνωση που υφίσταται η μάζα της πορσελάνης, αλλά και την αισθητική της απόδοση.^{16,17}

Το 1965 οι McLean και Hughes πρότειναν την ενσωμάτωση της glass-alumina (Al_2O_3) στην παραδοσιακή πορσελάνη αστρίου.¹⁸ Η τήξη του οξειδίου του αργιλίου κάνει ισχυρότερη την πορσελάνη, αφού δρα σαν ενισχυτικός παράγοντας. Η τεχνική αυτή συνίσταται στην κατασκευή ενός εσωτερικού πυρήνα από αδιαφάνεια υψηλής περιεκτικότητας σε

alumina για μεγαλύτερη αντοχή, ενώ παράλληλα το σώμα της πορσελάνης και η διαφάνεια είναι αντίστοιχα ενισχυμένα με κρυσταλλική alumina (15% και 5% αντίστοιχα). Η στεφάνη αυτή είναι κατά 40% ισχυρότερη της κλασσικής πορσελάνης αστρίου.

Το 1976 οι McLean και Sced επινόησαν την τεχνική 'Twin-Foil' που κυκλοφόρησε στο εμπόριο με την ονομασία Vita Pt, με σκοπό τον περιορισμό των εσωτερικών ρωγμών που οδηγούν σε κατάγματα της πορσελάνης.¹ Η τεχνική συνίσταται στην κατασκευή λεπτής εσωτερικής καλύπτρας (coring) από πλατίνα, η οποία επικασσιτερώνεται και στη συνέχεια οξειδώνεται για να συνδεθεί με την πορσελάνη αλουμίνιας. Ωστόσο, με την τεχνική αυτή παρατηρήθηκαν περισσότερα σπασίματα, γεγονός που αποδόθηκε στην αυξημένη πορότητα της στιβάδας μεταξύ πλατίνας και πορσελάνης.

Ο Southan παρουσίασε ένα άλλο τρόπο για αύξηση της αντοχής και καλύτερη εφαρμογή της πορσελάνης, με την επένδυση του φύλλου πλατίνας με ένα υλικό που λέγεται Deck-Gold. Ο Hopkins πέτυχε σημαντική αύξηση του βαθμού αντοχής σε σειρά δοκιμών, στα οποία το φύλλο πλατίνας καλυπτόταν με διασκορπισμένο χρυσό, υλικό εμπορικά διαθέσιμο ως τότε για διακοσμητικούς λόγους στην κεραμική.¹⁹

Από το 1980, η τεχνολογία των υλικών αρχίζει να αναπτύσσει την παραγωγή νέων ολοκεραμικών κατασκευών, καθώς η ήδη σε ευρεία κλίμακα εφαρμοζόμενη μεταλλοκεραμική αποκατάσταση δεν ανταποκρίνεται σε υψηλές αισθητικές απαιτήσεις. Έτσι, το 1982 εισάγεται από τους Sozio και Riley η στεφάνη Cerestore.^{20,21} Το σύστημα αυτό χρησιμοποιεί ειδικό χυτεύσιμο κεραμικό υλικό για την δημιουργία πυρήνα από πορσελάνη alumina, πάνω στον οποίο χτίζεται η στεφάνη με πορσελάνη παρόμοιου συντελεστή θερμικής διαστολής. Το πλεονέκτημα αυτής της κατασκευής βρίσκεται στο μηχανισμό αντιρροπιστικής συστολής του κεραμικού, με αποτέλεσμα την καλή εφαρμογή της στεφάνης.^{20,21}

Το 1984 εισήχθησαν από τον Stookey τα χυτεύσιμα υαλοκεραμικά, τα οποία παράγονταν στην εταιρεία Corning Glass Works. Η εταιρεία αυτή, σε συνεργασία με την οδοντιατρική εταιρεία Dentsply International και βασιζόμενη στις εργασίες των Grossman και Adair, δημιούργησε την

στεφάνη Dicor, που έχει υψηλή αντοχή και μεγάλη θερμική αντίσταση.²²

Το 1985 εισάγεται από τον Hobo η χυτεύσιμη στεφάνη Cera-Pearl, που αποτελείται από κρυσταλλικό υδροξυαπατίτη.²³ Από την άλλη, οι μεγάλες οδοντιατρικές εταιρείες εμφανίζουν νέα συστήματα τα επόμενα χρόνια, η Vita τα υπερενισχυμένα αργιλικά συστήματα Hi-Ceram (1985) και In-Ceram (1988), ενώ η Ivoclar εισάγει το ενισχυμένο με λευκίτη χυτεύσιμο υαλοκεραμικό σύστημα IPS-Empress (1986).¹

Το 1999 παρουσιάζεται από την Ivoclar το IPS-Empress 2, μετεξέλιξη του προϋπάρχοντος συστήματος, στο οποίο ο λευκίτης αντικαθίσταται πλέον από διπυριτικό λίθιο ($\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$), με αποτέλεσμα αυξημένη μηχανική αντοχή. Η συνεχής έρευνα και εξέλιξη στο υλικό αυτό οδήγησε στην εισαγωγή το 2005 του συστήματος IPS e.max από την ίδια εταιρεία, αρχικά σε θερμοσυμπιεζόμενη μορφή (2010), και εν συνεχεία σε προκατασκευασμένους κύβους κοπής από συστήματα CAD-CAM (2011).

Σημαντική προσθήκη στον τομέα των ολοκεραμικών αποκαταστάσεων αποτέλεσε η εμφάνιση της ζirkονίας.^{24,25,26,27}

Η ζirkονία χρησιμοποιείται για περισσότερο από 40 χρόνια σε βιομηχανικές εφαρμογές καθώς και στην ορθοπεδική (αρθροπλαστική ισχίου).²⁶ Η μεγάλη αντοχή του υλικού, σε συνδυασμό με την βιοσυμβατότητά του οδήγησε σταδιακά στην εφαρμογή του στην οδοντιατρική, ακόμα και για εκτεταμένες αποκαταστάσεις στις οπίσθιες περιοχές.^{28,29}

Η ζirkονία συναντάται σε τρεις κυρίως αλλοτροπικές φάσεις: την μονοκλινή, την τετραγωνική και την κυβική.^{24,25} Με την προσθήκη ειδικών σταθεροποιητικών οξειδίων (MgO , CaO , CeO) και συνηθέστερα οξειδίου του υτρίου, σε ποσοστό 2-3% επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της μηχανικά ανώτερης μετασταθούς τετραγωνικής δομής σε θερμοκρασία δωματίου.^{25,26,28-30} Ανάλογα με το ποσοστό σταθεροποίησης που υφίσταται η ζirkονία διακρίνεται σε μερικώς σταθεροποιημένη (PSZ-Partially Stabilized Zirconia) και σε τετραγωνική πολυκρυσταλλική σταθεροποιημένη με ύτριο ζirkονία (Y-TZP Yttrium Tetragonal Zirconia Polycrystal).^{26,29}

Η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία με σταθεροποιητικό παράγοντα Y_2O_3 , 3% mol υπτρίας (3Y-TZP) έχει τις καλύτερες ιδιότητες, είναι γνωστή ως πολυκρυσταλλική τετραγωνική και παρ' όλο που η πυροσυσσωμάτωσή της είναι πιο δύσκολη, είναι η βασική μορφή που χρησιμοποιείται στην Ιατρική και στην Οδοντιατρική.^{25-27,29,31}

Η ζirkονία οφείλει την μεγάλη αντοχή της σε ένα μηχανισμό μετασχηματισμού φάσεων μέσα στην μάζα της, που εμποδίζει την διάδοση των ρωγμών.^{28,30-32} Πιο συγκεκριμένα, η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τη διάδοση μιας ρωγμής μέσα στην μάζα του υλικού δημιουργεί ένα «πεδίο τάσεων», αναπτυσσόμενο γύρω από την περιοχή της ρωγμής και έτσι προάγεται ο μετασχηματισμός των τετραγωνικών κόκκων σε μονοκλινείς (Stress-induced transformation).^{24,27,33} Αυτός ο μετασχηματισμός φάσης συνοδεύεται από τοπική αύξηση όγκου σε ποσοστό 3-5%, η οποία - σε συνδυασμό με την διατμητική παραμόρφωση που αναπτύσσεται τοπικά - έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία εντοπισμένων θλιπτικών συμπίεστικών τάσεων στην κορυφή της ρωγμής που εμποδίζουν περαιτέρω διάδοσή της (ισχυροποίηση μέσω μετασχηματισμού - transformation toughening).^{28,30-32,34,35} Ταυτόχρονα εισάγονται συμπίεστικές τάσεις στη μάζα του υλικού, οι οποίες προκαλούν μικρορωγμές στα όρια των κόκκων, ενισχύοντας και με αυτόν τον τρόπο την αντοχή του υλικού (microcrack toughening).^{24,27,28,30,33} Οι μικρορωγμές αυτές είναι αρκετά μικρές για να εξελιχθούν από μόνες τους, μπορούν ωστόσο να δημιουργήσουν ένα πλέγμα αναχαίτισης της πορείας διάδοσης της κύριας ρωγμής.^{24,33} Η αντίσταση στη διάδοση της ρωγμής ενισχύεται και από την πυκνότητα του υλικού και το μικρό μέγεθος κόκκων (κάτω από 1μm).²⁸

Ο μηχανισμός επιδιόρθωσης της ζirkονίας έχει αποτελέσει για πολλά χρόνια πεδίο διχογνωμίας και διαφωνιών, αφού οι συνεχείς μετασχηματισμοί φάσης μέσα στην μάζα του υλικού, προκαλούμενοι από έντονες φορτίσεις, μπορεί τελικά να οδηγήσουν σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του. Πολλοί κατασκευαστές της 3Y-TZP για οδοντιατρική χρήση δεν προτείνουν τον εκτροχισμό ή την αμμοβολή της, για την αποφυγή του μετασχηματισμού από την τετραγωνική στη μονοκλινή και το σχηματισμό επιφανειακών ασυνεχειών, οι οποίες είναι επιζήμιες για τη μακροβιότητα της αποκατάστασης.²⁴

Κάτω από συγκεκριμένες κατασκευαστικές συνθήκες ή περιβαλλοντικές συνθήκες υγρασίας και stress, η ζirkονία μεταπίπτει απότομα στη μονοκλινή φάση με καταστροφικές συνέπειες στις μηχανικές της ιδιότητες.^{26,29,36} Αυτή η μηχανική αποδόμηση της ζirkονίας, που οφείλεται στην αυθόρμητη και προοδευτική μετάπτωση από την τετραγωνική στη μονοκλινή φάση, ονομάζεται γήρανση του υλικού (Low Temperature Degradation, LTD).^{35,37} Η άσκηση έντονων μηχανικών πιέσεων και η έκθεσή της σε περιβάλλον υγρασίας για μεγάλο χρονικό διάστημα είναι δυνατόν να την επιταχύνουν.^{26,29,36} Οι επιπτώσεις του φαινομένου της γήρανσης στη ζirkονία είναι η υποβάθμιση της μηχανικής της αντοχής, μικροσπασίματα και καταστροφή της εξωτερικής της επιφάνειας.^{24,29}

Το φαινόμενο της γήρανσης της ζirkονίας μπορεί να αντιμετωπιστεί με την κάλυψή της με άλλα κεραμικά υλικά επικάλυψης, τα οποία εξασφαλίζουν υψηλή αισθητική των αποκαταστάσεων και επιπλέον προφυλάσσουν την ζirkονία από άμεση έκθεση σε εξωτερικά ερεθίσματα.^{27,38} Παρόλα αυτά, αποκαταστάσεις τέτοιας σχεδίασης εμφανίζουν σε μεγάλη συχνότητα απόσπαση/αποφλοίωση της επικαλυπτικής πορσελάνης, το λεγόμενο chipping.^{27,29,38} Για την επιπλοκή αυτή έχουν ενοχοποιηθεί πολλοί παράγοντες, με βασικότερους την διαφορά στους συντελεστές θερμικής διαστολής των δύο κεραμικών, την συστολή κατά την όπτηση και τον ρυθμό ψύξης.^{26,29,38}

Κατά συνέπεια, φαίνεται πως ο δεσμός ζirkονίας-κεραμικού δεν είναι απόλυτα γνωστός και απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.^{24,38}

Ο μεγάλος ανταγωνισμός και η προσπάθεια για επικράτηση των προϊόντων των μεγάλων βιομηχανιών εισάγουν στην αγορά καθημερινά νέα προϊόντα, που διαβεβαιώνουν για την ειδική τους ποιότητα, αλλά που δημιουργούν σύγχυση και δυσκολία στην προσαρμογή. Η κατάσταση αυτή έχει και τα θετικά της στοιχεία, που ενδιαφέρουν τον κλινικό οδοντίατρο και ασφαλώς προάγουν την βελτίωση της εργασίας του.

Η πιο πρόσφατη εισαγωγή στην οδοντιατρική αφορά σε μία ευρύτερη κατηγορία υλικών, τις πολυ-αρυλ-εθυρ-κετόνες, με βασικότερο εκπρόσωπο την πολύ-εθυρ-εθυρ-κετόνη ή ΡΕΕΚ.³⁹

Οι πολυ-αρυλ-εθυρ-κετόνες είναι μία σχετικά νέα οικογένεια υψηλότηκτων θερμοπλαστικών πολυμερών.^{39,40} Αποτελούνται από μία αρωματική μοριακή αλυσίδα που συνδέεται με λειτουργικές ομάδες αιθέρων και κετονών.⁴⁰ Υψηλότερο ποσοστό κετονομάδων συνεπάγεται μεγαλύτερη ακαμψία της αλυσίδας πολυμερών καθώς και αύξηση της θερμοκρασίας τήξης και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.⁴¹

Η χημική δομή των πολυαρωματικών κετονών προσδίδει σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 300°C), αντοχή σε χημική προσβολή και ακτινοβολία, ηλεκτρική μόνωση, αντοχή σε αποτριβή, συμβατότητα με πολλούς ενισχυτικούς παράγοντες (ύαλοι, ανθρακονήματα κλπ) και υψηλότερη αντοχή (κατά μάζα) από πολλά μέταλλα, ιδιότητες που τα κάνουν ιδιαίτερα δημοφιλή σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η αεροναυπηγική, η αυτοκινητοβιομηχανία και η ηλεκτρονική.⁴⁰⁻⁴³

Οι πολυ-αρυλ-εθυρ-κετόνες άρχισαν να διατίθενται στο εμπόριο στα τέλη της δεκαετίας του 80.^{39,44} Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 90 το ΡΕΕΚ άρχισε να εγκαθιδρύεται ως ο βασικός αντικαταστάτης μεταλλικών εμφυτευμάτων στην ορθοπεδική και τραυματολογία, δίνοντας έτσι ώθηση στο ερευνητικό κομμάτι πάνω στο υλικό.^{39,44,45}

Δομή

Το ΡΕΕΚ αντιστοιχεί στο ιδεατό μοντέλο διφασικού ημικρυσταλλικού πολυμερούς, αποτελούμενο τόσο από άμορφη όσο και από κρυσταλλική φάση.³⁹

Το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης καθορίζεται από την θερμική κατεργασία την οποία υφίσταται το υλικό.³⁹ Έτσι, απότομη ψύξη του υλικού με εμβάπτιση σε κρύο νερό δίνει αμιγώς άμορφο ΡΕΕΚ,⁴⁴ ενώ στην επιφάνεια θερμοσυμπιεζόμενου ΡΕΕΚ μπορεί να δημιουργηθεί στρώμα μερικώς άμορφου υλικού, λόγω απότομης ψύξης της συγκριτικά με τον πυρήνα.⁴⁶ Συνήθως, σε θερμοσυμπιεζόμενο ΡΕΕΚ, το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης κυμαίνεται μεταξύ 30-35%.³⁹

Οι μηχανικές ιδιότητες σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την κρυσταλλικότητα του υλικού, γι' αυτό και σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να προσδιορίζεται το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης.³⁹ Ωστόσο, το πραγματικό μέγεθος και ο προσανατολισμός των κρυστάλλων αποτελεί συνάρτηση μιας σειράς μεταβλητών όπως η θερμοκρασία κατεργασίας του υλικού, ο ρυθμός ψύξης, καθώς και ενδεχόμενη θερμική κατεργασία του υλικού μετά την παραγωγή του.^{39,46}

Το άμορφο ΡΕΕΚ κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασία που πλησιάζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (~143°C), πολύ χαμηλότερα από την θερμοκρασία κρυσταλλικής μετάπτωσής του (335°C).³⁹ Κατά συνέπεια, σε θερμοκρασία δωματίου και σώματος το υλικό βρίσκεται στην υαλώδη φάση του, ενώ η πλήρης κρυσταλλική του μετάπτωση συμβαίνει γύρω στους 343°C.³⁹

Η συνεχής λειτουργία του υλικού σε θερμοκρασίες κοντά ή πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να προκαλέσει την λειτουργική κρυστάλλωση, γνωστή ως 'φυσική γήρανση' ή 'ενθαλπική χαλάρωση', φαινόμενο το οποίο παρατηρείται συχνά σε βιομηχανικές εφαρμογές του υλικού.^{47,48} Ωστόσο, σε εμβιομηχανικές εφαρμογές το φαινόμενο αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα, αφού το υλικό λειτουργεί σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.³⁹

Ιδιότητες Υλικού

Μετά τον πολυμερισμό του το PEEK είναι χημικά αδρανές και αδιάλυτο σε όλους τους συμβατικούς διαλύτες σε θερμοκρασία δωματίου, με εξαίρεση διάλυμα θειικού οξέος 98%.⁴⁹

Η δομή του υλικού με την σύνδεση των άρυλ-δακτυλίων μέσω κετονομάδων ή αιθερομάδων σε απέναντι άκρα έχει ως αποτέλεσμα την μετεγκατάσταση ηλεκτρονίων σε υψηλότερα τροχιακά, γεγονός που κάνει το υλικό εξαιρετικά αδρανές και απρόσβλητο από χημικά μέσα, θερμικά μέσα και ακτινοβολία.³⁹ Σε αυτή την εγγενή αδράνεια του υλικού οφείλεται και η βιοσυμβατότητά του.³⁹

Η πυκνότητα του υλικού έχει προσδιοριστεί εργαστηριακά στα 1400 g/cm³ και 1265 g/cm³ για την αμιγώς κρυσταλλική και άμορφη φάση αντίστοιχα.⁵⁰

Η διαλυτότητα του υλικού στο νερό είναι 0.5% κ.β. χωρίς, ωστόσο, να επηρεάζεται το υλικό από μακρόχρονη παραμονή του σε υδατικό περιβάλλον, ακόμα και σε θερμοκρασίες άνω των 260°C.^{51,52}

Η θερμική σταθερότητα του υλικού αποτελεί σημαντική ιδιότητά του και έχει μελετηθεί εκτενώς, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών επεξεργασίας του στις βιομηχανικές εφαρμογές του.³⁹ Το υλικό υφίσταται θερμική αποδόμηση σε θερμοκρασίες μεταξύ θερμοκρασίας τήξεως και θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, ωστόσο απαιτούνται θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία κατεργασίας για την παραγωγή πτητικών προϊόντων αποδόμησης.⁵³⁻⁵⁶ Κατά συνέπεια, η κλινική χρήση του υλικού σε θερμοκρασίες σώματος (37°C) δεν ενέχει κίνδυνο αποδόμησης του.³⁹

Τέλος, ακτινοβολία του υλικού σε δόσεις κάτω των 600 kGy δεν προκαλεί γήρανσή του, ιδιότητα που διευκολύνει την αποστείρωσή του με ακτινοβολία γ.³⁹

Μηχανικές Ιδιότητες

Τις δύο τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για την μηχανική συμπεριφορά του ΡΕΕΚ.

Οι μηχανικές ιδιότητες του ΡΕΕΚ καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την μικρομηχανική της μήτρας του υλικού και της μεσόφασης με τις ενισχυτικές ουσίες, την θερμοκρασία, το ρυθμό παραμόρφωσης, το μοριακό βάρος, καθώς και από το μέγεθος και τον προσανατολισμό των κρυστάλλων του.^{52,57-64}

Παρά την σχετικά άκαμπτη μοριακή δομή του, το καθαρό ΡΕΕΚ μπορεί να υποστεί μεγάλη παραμόρφωση τόσο σε μονοαξονικό εφελκυσμό όσο και σε συμπίεση.^{39,64}

Σε θερμοκρασία δωματίου και για μικρές παραμορφώσεις του υλικού παρατηρείται γραμμική σχέση στην καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης, τόσο σε εφελκυσμό, όσο και σε θλίψη.³⁹ Όσο ο ρυθμός παραμόρφωσης αυξάνεται παρατηρείται αύξηση του ορίου διαρροής στην καμπύλη τάσης παραμόρφωσης.^{39,65} Το όριο διαρροής του υλικού σε θλίψη είναι 30-40% υψηλότερο συγκριτικά με τον εφελκυσμό.^{61,62} Πέρα του ορίου διαρροής το υλικό παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά σε εφελκυσμό και θλίψη που καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία και τον ρυθμό παραμόρφωσής του.³⁹

Σε θερμοκρασίες έως τους 250°C οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού υφίστανται κατακόρυφη πτώση, η οποία κλιμακώνεται εντονότερα σε θερμοκρασίες ελαφρά υψηλότερες των 150°C (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης).^{52,58,60,61} Ωστόσο, σε θερμοκρασία σώματος η ελαστική συμπεριφορά του είναι σχεδόν ανεπηρέαστη από την θερμοκρασία, καθώς η διαρροή του υλικού επηρεάζεται ελάχιστα από τον ρυθμό παραμόρφωσης.^{39,60,61}

Σε σύγκριση υλικών ΡΕΕΚ με παρόμοιο μοριακό βάρος, η μηχανική συμπεριφορά (μέτρο ελαστικότητας, όριο διαρροής, πλαστική παραμόρφωση) καθορίζεται - όπως προαναφέρθηκε - κατά κύριο λόγο από την κρυσταλλική τους δομή και, κατ'επέκταση, από την θερμική τους κατεργασία.⁶²

Βιολογικές Ιδιότητες

Αν και η βιοσυμβατότητα του υλικού - λόγω της προαναφερθείσας χημικής του αδράνειας - θεωρείται σήμερα δεδομένη, ωστόσο το θέμα αυτό άρχισε να επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά στα τέλη της δεκαετίας του 80.⁶⁶ Πλέον υπάρχει αρκετή βιβλιογραφία διαθέσιμη που υποστηρίζει την βιοσυμβατότητα της οικογενείας των πολυ-εθυρ-εθυρ-κετονών.⁶⁶⁻⁷²

Δοκιμασίες ευαισθησίας σύμφωνα με την προδιαγραφή ISO 10993-10-1995 δεν έδειξαν κανένα αρνητικό αποτέλεσμα, ενώ δεν βρέθηκαν χρωμοσωμικές μεταλλάξεις σε δοκιμασίες κυτταροτοξικότητας.³⁹

Η υπάρχουσα βιβλιογραφία των δύο τελευταίων δεκαετιών υποδεικνύει ότι βιοϋλικά τύπου PEEK είναι βιολογικά αδρανή στην καθαρή μορφή τους.³⁹ Παρόλα αυτά, απαιτείται περαιτέρω έρευνα όσο αφορά στην συμπεριφορά των υλικών αυτών σε επίπεδο ιστών μετά από υφιστάμενη κατεργασία τους (εμφυτεύματα).³⁹

Εφαρμογές στην οδοντιατρική

Οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του ΡΕΕΚ, ιδιαίτερα το μέτρο ελαστικότητάς του - το οποίο προσεγγίζει αυτό του φλοιώδους οστού και της οδοντίνης - οδήγησε στην εφαρμογή του υλικού στην οδοντιατρική, αρχικά σαν υλικό οστεοενσωματούμενων εμφυτευμάτων και διαβλεπνογονίων στηριγμάτων, και εν συνεχεία σε εφαρμογές κινητής και ακίνητης προσθετικής.^{73,74}

Το ΡΕΕΚ μπορεί να επεξεργαστεί με διάφορους τρόπους. Μία συνήθης τεχνική είναι αυτή της θερμοσυμπίεσης, όπου το υλικό πρεσσάρεται με ειδικές συσκευές κενού σε οδοντοτεχνικό εργαστήριο.^{75,76} Το υλικό μπορεί να χρησιμοποιείται σε μορφή pellets ή σε κοκκώδη μορφή.⁷⁵

Μία εναλλακτική τεχνική που σταδιακά χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η κοπή, όπου κύβοι του υλικού βιομηχανικά κατασκευασμένοι σε ελεγχόμενο περιβάλλον με δεδομένες παραμέτρους (πίεση, θερμοκρασία, χρόνος) κόβονται στο επιθυμητό σχήμα με την βοήθεια συστημάτων CAD-CAM.^{75,76}

Προκειμένου να μπορέσει να αντεπεξέλθει ικανοποιητικά στις εμβιομηχανικές και βιολογικές προδιαγραφές που απαιτούνται για εφαρμογή του στην οδοντιατρική, το καθαρό ΡΕΕΚ συχνά τροποποιείται με την προσθήκη διαφόρων ενισχυτικών παραγόντων, συνήθως ανόργανης δομής.^{73,76-81}

PEEK ως υλικό εμφυτευμάτων

Είναι γνωστό από τον νόμο του Wolf ότι το φατνιακό οστό αναδομείται με βάση τις ασκούμενες σε αυτό δυνάμεις.⁸² Η μείωση του φατνιακού οστού γύρω από ένα εμφύτευμα ως συνέπεια της θωράκισης φυσιολογικών φορτίσεων από αυτό είναι γνωστή ως θωράκιση τάσεων (stress shielding).⁸²

Τα πρώτα ευρήματα από μελέτες ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Analysis, FEA) δείχνουν ότι τα εμφυτεύματα από PEEK ενισχυμένο με ανθρακονήματα (Carbon-fiber reinforced PEEK, CFR-PEEK) εμφανίζουν μικρότερη θωράκιση τάσεων από τα εμφυτεύματα τιτανίου.⁸³ Παρόλα αυτά, δεν είναι γνωστό αν υπάρχει διαφορά μεταξύ των δύο υλικών ως προς την οστική απορρόφηση κλινικά, εφόσον τα εμφυτεύματα από PEEK έχουν χρησιμοποιηθεί ελάχιστα στην κλινική πράξη.^{82,84,85}

Η χημική αδράνεια του υλικού δημιουργεί προβληματισμό ως προς την δυνατότητα οστεοενσωμάτωσής του. Τα αποτελέσματα στην βιβλιογραφία δεν είναι ξεκάθαρα όσο αφορά στην οστεοεπαγωγική του ικανότητα τόσο in vitro όσο και in vivo.⁸² Παρόλα αυτά, φαίνεται πως η επιβίωση εμφυτευμάτων από καθαρό, μη τροποποιημένο PEEK είναι προβληματική σε βάθος χρόνου.⁸²

Συνοψίζοντας, τα εμφυτεύματα από PEEK έχουν χρησιμοποιηθεί ελάχιστα στην κλινική πράξη και δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα για την συμπεριφορά τους στον ανθρώπινο οργανισμό σε βάθος χρόνου.⁸²

PEEK ως υλικό διαβλεννογονίων στηριγμάτων

Η δεδομένη βιοσυμβατότητα του PEEK έδωσε έναυσμα για την κατασκευή βιδών επούλωσης από αυτό.^{86,87} Μία τυχαίοποιημένη, ελεγχόμενη κλινική μελέτη των Koutouzis et al έδειξε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ βιδών επούλωσης τιτανίου και PEEK ως προς την οστική απορρόφηση και την φλεγμονή των μαλακών ιστών.⁸⁷ Επιπλέον, η προσκόλληση μικροβιακής χλωρίδας πάνω στο υλικό είναι συγκρίσιμη με αυτή άλλων υλικών.⁸⁶

Τέλος, το γεγονός ότι το μέτρο ελαστικότητας του PEEK προσεγγίζει αυτό του οστού έχει ως αποτέλεσμα - όπως προαναφέρθηκε - την μειωμένη θωράκιση τάσεων και την αναδιαμόρφωση του φατνιακού οστού.⁸²

Συμπερασματικά, φαίνεται πως το PEEK θα μπορούσε να αποτελέσει ικανοποιητική εναλλακτική του τιτανίου στην κατασκευή διαβλεννογονίων στηριγμάτων, ή ακόμα και να το αντικαταστήσει πλήρως στο μέλλον.^{82,88,89}

ΡΕΕΚ ως υλικό κινητών αποκαταστάσεων

Οι εξαιρετικές μηχανικές και βιολογικές ιδιότητες του ΡΕΕΚ οδήγησαν στην κατασκευή οδοντοστοιχιών με την βοήθεια συστημάτων CAD-CAM.³⁹ Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα για την κλινική τους συμπεριφορά. Σε in vitro μελέτη τους, οι Tannous et al αναφέρουν ότι τα άγκιστρα από ΡΕΕΚ εμφάνισαν μικρότερες συγκρατητικές δυνάμεις συγκριτικά με τα άγκιστρα κοβαλτίου-χρωμίου.⁹⁰ Ωστόσο, εφόσον η μελέτη έγινε σε μεταλλικές στεφάνες εργαστηριακά, δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα όσο αφορά στην κλινική τους αποτελεσματικότητα.

Μία άλλη εφαρμογή του υλικού είναι στην κατασκευή αποφρακτών,⁹¹ αν και απαιτούνται περισσότερες μελέτες για να επιβεβαιωθεί η αποτελεσματικότητά τους συγκριτικά με τους συμβατικούς ακρυλικούς αποφρακτές.

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία αρκετές κλινικές μελέτες ή συστηματικές ανασκοπήσεις που αφορούν σε εφαρμογές του ΡΕΕΚ στην κινητή προσθετική.^{82,92} Παρόλα αυτά, λόγω των καλών του μηχανικών και βιολογικών ιδιοτήτων, δεν είναι απίθανο να δούμε ευρεία εφαρμογή του υλικού στο μέλλον.

PEEK ως υλικό ακίνητων αποκαταστάσεων

Τα συστήματα CAD-CAM έχουν χρησιμοποιηθεί και για την κατασκευή ακίνητων αποκαταστάσεων από PEEK, ως εναλλακτική των αποκαταστάσεων από PMMA. Τα πρώτα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι CAD-CAM αποκαταστάσεις 3 τεμαχίων από PEEK παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή θραύσης από οδοντοστοιχίες από θερμοσυμπιεζόμενο PEEK.⁷⁵ Επιπλέον, η αντοχή θραύσης τους είναι αρκετά υψηλότερη από την αντίστοιχη αποκαταστάσεων κατασκευασμένων από ολοκεραμικά συστήματα, συμπεριλαμβανομένης και της ζirkονίας.^{93,94}

Παρά το μικρότερο μέτρο ελαστικότητας και την μειωμένη σκληρότητά του, η συμπεριφορά του PEEK σε αποτριβή είναι εξαιρετική, καθώς πλησιάζει αυτή των κραμάτων μετάλλων. Ωστόσο, δεν υπάρχουν κλινικές μελέτες που να εστιάζουν στην αποτριβή που προκαλεί το PEEK στα φυσικά δόντια συγκριτικά με άλλα αποκαταστατικά υλικά.⁸² Κατά συνέπεια, δεν είναι ακόμα γνωστό αν οι αποκαταστάσεις από PEEK μπορούν να λειτουργήσουν αρμονικά με τους οδοντικούς ιστούς.

Αν και με ελάχιστη βιβλιογραφική τεκμηρίωση, ωστόσο φαίνεται πως οι ακίνητες αποκαταστάσεις PEEK έχουν ικανοποιητικά ποσοστά επιβίωσης κλινικά.

Η βιοσυμβατότητα του υλικού, σε συνδυασμό με το χρώμα του, που πλησιάζει αυτό του φυσικού δοντιού, καθιστούν το PEEK ως μία εξαιρετική εναλλακτική των μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων.⁹⁵⁻⁹⁷ Επιπλέον, το υλικό μπορεί εύκολα να διαμορφωθεί με διαμάντια ή εργαστηριακές φρέζες.^{76,95,97}

Παρόλα αυτά, η αυξημένη αδιαφάνεια του υλικού και η γκρίζα χροιά του δεν επιτρέπουν την κατασκευή μονολιθικών αποκαταστάσεων και σε κάθε περίπτωση απαιτείται επικάλυψή του με αισθητικότερα υλικά, συνήθως πολυμερή.^{76,97-102}

Επιπλέον, ένα σημαντικό μειονέκτημα του PEEK είναι η δυσκολία να επιτευχθεί ικανοποιητική αντοχή δεσμού με τα υλικά επικάλυψης εξαιτίας της χαμηλής επιφανειακής του ενέργειας και της χημικής του αδράνειας, που το καθιστά απρόσβλητο σε χημικές κατεργασίες.¹⁰³

Προβληματισμοί

Όπως προαναφέρθηκε, η χημική αδράνεια του υλικού και η υδρόφοβη συμπεριφορά του καθιστούν δύσκολη την δημιουργία δεσμού, τόσο σε οστικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο συγκόλλησης με τους οδοντικούς ιστούς.^{76,96,97}

Στο κομμάτι της συγκόλλησης του υλικού, σε βιομηχανικές εφαρμογές για την συγκόλλησή του με ελαστομερή υλικά, συνήθως χρησιμοποιούνται αποτριπτικές τεχνικές (αμμοβολή), αδροποίηση με οξέα, εφαρμογή πλάσματος ή laser, προκειμένου να ετοιμαστεί η επιφάνεια, πάνω στην οποία εν συνεχεία εφαρμόζονται εποξικού τύπου συγκολλητικοί παράγοντες.^{95,97,100} Ωστόσο, οι τεχνικές αυτές απαιτούν την χρήση ειδικού εξοπλισμού και επιπλέον χώρου και δεν είναι εύκολο να εφαρμοστούν στην κλινική οδοντιατρική πράξη.^{95,96}

Σε επίπεδο οδοντικών ιστών, η γνώση των δυνατοτήτων και περιορισμών που αφορούν στην συγκόλληση του υλικού με ρητινώδη πολυμερή είναι ελάχιστη, αν όχι ανύπαρκτη.^{95,100} Κατά συνέπεια, απαιτείται περαιτέρω έρευνα στο κομμάτι αυτό, καθώς και στην ανεύρεση τρόπων απλής και ασφαλούς προετοιμασίας του υλικού για την συγκόλληση.¹⁰⁰

Μέχρι στιγμής, έχουν γίνει ελάχιστες μελέτες που αφορούν στον δεσμό του ΡΕΕΚ με άλλα οδοντιατρικά υλικά, κυρίως δοκιμασίες διάτμησης ή εφελκυσμού, με αντιφατικά αποτελέσματα. (Πίνακας 1)

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Μελέτες διάτμησης	Μελέτες εφελκυσμού
Schmidlin et al Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK Dent Mater. 2010 Jun;26(6):553-9	Kern et al Influence of surface conditioning on bonding to polyetheretherketon (PEEK) Dent Mater. 2012 Dec;28(12):1280-3
Stawarczyk et al Polyetheretherketone-a suitable material for fixed dental prostheses? J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2013 Oct;101(7):1209-16	Halmann et al The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. Appl Surf Sci 2012;258: 7213-8
Zhou et al The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials Dent Mater. 2014 Aug;30(8):209-15	Fuhrmann et al Resin bonding to three types of polyaryletherketones (PAEKs)-durability and influence of surface conditioning Dent Mater. 2014 Mar;30(3):357-63
Stawarczyk et al Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone Clin Oral Investig. 2014 Jan;18(1):163-70	Stawarczyk et al . Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: impact of different adhesives Dent Mater J. 2013;32(3):441-8
Rosentritt et al Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications Clin Oral Investig. 2015 Apr;19(3):739-44	Stawarczyk et al PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins J Prosthet Dent. 2014 Nov;112(5):1278-88
Silthampitag et al Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK. Dent Mater J. 2016;35(4):668-74	Keul et al Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites. J Adhes Dent. 2014 Aug;16(4):383-92

Δοκιμασίες διάτμησης

Η πρώτη μελέτη στην συγκολλητική ικανότητα του PEEK έγινε το 2010 από τους Schmidlin et al.⁹⁵ Στην μελέτη αυτή αξιολογήθηκε η δυνατότητα δημιουργίας δεσμού με μία γενικής χρήσης αυτο-συγκολλούμενη ρητινώδη κονία (RelyX Unicem) ή με συνδυασμό υγρής ρητίνης/υβριδικής ρητίνης (Heliobond/Tetric). Οι επιφανειακές επεξεργασίες που αξιολογήθηκαν ήταν αδροποίηση με θειικό οξύ (98%), αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας μεγέθους 50 και 110μm και επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους (Rocatec), ενώ για την μελέτη της αντοχής δεσμού χρησιμοποιήθηκε δοκιμασία διάτμησης.

Η χρησιμοποίηση της αυτο-συγκολλούμενης ρητινώδους κονίας (RelyX Unicem) δεν οδήγησε σε δεσμό με το αμμοβολημένο PEEK - παρά μόνο στις αδροποιημένες με φωσφορικό οξύ επιφάνειες - σε αντίθεση με την χρήση υδρόφοβου συγκολλητικού παράγοντα (Heliobond), που οδήγησε σε δημιουργία δεσμού μεταξύ PEEK και υβριδικής ρητίνης (Tetric). Ωστόσο, βασικό μειονέκτημα της μελέτης αυτής αποτέλεσε η έλλειψη οποιασδήποτε μορφής γήρανσης των δοκιμίων, αφού πρωταρχικός σκοπός των συγγραφέων ήταν να αξιολογηθεί η δυνατότητα δημιουργίας δεσμού με το υλικό.

Οι Stawarczyk et al⁹⁷ μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής επεξεργασίας του PEEK στην αντοχή δεσμού με δύο διαφορετικές επικαλυπτικές ρητίνες (Gradia, Sinfony), καθώς και στην αντοχή θραύσης και τις επιφανειακές ιδιότητες του υλικού. Οι προς μελέτη επεξεργασίες ήταν αδροποίηση με 98% θειικό οξύ, αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας 50 και 110μm και επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας (Rocatec), ενώ η ομάδα ελέγχου δεν υποβλήθηκε σε καμία επεξεργασία. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμασία διάτμησης. Η αδροποίηση της επιφάνειας του υλικού με 98% θειικό οξύ έδωσε την μεγαλύτερη αντοχή δεσμού και με τις δύο επικαλυπτικές ρητίνες, ενώ μεταξύ των δύο ομάδων αμμοβόλησης η χρήση κόκκων αλουμίνας 110μm έδωσε καλύτερα αποτελέσματα. Ωστόσο, στην μελέτη αυτή δεν χρησιμοποιήθηκε κανένας συγκολλητικός παράγοντας πριν την εφαρμογή των επικαλυπτικών ρητινών. Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματα μπορεί να επηρεάστηκαν σε σημαντικό βαθμό από τις ιδιότητες των επικαλυπτικών υλικών, ιδιαίτερα το ιξώδες.

Οι Zhou et al⁹⁹ μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής επεξεργασίας στην διατμητική αντοχή δεσμού μεταξύ τροποποιημένου PEEK και δύο διαφορετικών συγκολλητικών κονιών. Το μελετούμενο υλικό ήταν PEEK ενισχυμένο με 7 wt% Nano-SiO₂, οι επιφανειακές επεξεργασίες περιλάμβαναν αδροποίηση με 98% θειικό οξύ, 9,5% υδροφθορικό οξύ, εφαρμογή πλάσματος αργού και αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας 50μm, ενώ οι συγκολλητικές κονίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι RelyX Unicem και SE Bond/Clearfil AP-X. Οι συγγραφείς κατέληξαν τελικά στο συμπέρασμα ότι η επιφανειακή επεξεργασία με 98% θειικό οξύ ή πλάσμα αργού συνέβαλλε στην βελτίωση της αντοχής δεσμού και με τις δύο συγκολλητικές κονίες. Επιπλέον, μεταξύ των δύο κονιών, ο συνδυασμός SE Bond/Clearfil AP-X έδωσε ευνοϊκότερα αποτελέσματα ως προς την δημιουργία δεσμού με το υλικό.

Εκτός από την προαναφερθείσα μελέτη, οι Stawarczyk et al¹⁰⁰ αξιολόγησαν με δοκιμασία διάτμησης την επίδραση της εφαρμογής πλάσματος στην αντοχή δεσμού σε επιφάνεια PEEK ενισχυμένου με κεραμικούς κόκκους σε ποσοστό 20% χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές συγκολλητικές κονίες (RelyX Unicem, Clearfil SA). Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικοί συγκολλητικοί παράγοντες για τις επιμέρους ομάδες (visio.link, Signum PEEK Bond, Ambarino P60, καμία επεξεργασία). Η εφαρμογή πλάσματος δεν είχε καμία επίδραση στην αντοχή του δεσμού. Η χρήση συγκολλητικών παραγόντων με μεθακρυλικά μονομερή (visio.link, Signum PEEK Bond) οδήγησε στην δημιουργία δεσμού μεταξύ PEEK και αυτο-συγκολλούμενης ρητινώδους κονίας (RelyX Unicem). Αντίθετα, η χρήση ενεργοποιητή με οξικούς εστέρες (Ambarino P60) είχε αρνητική επίδραση στην δημιουργία δεσμού.

Οι Rosentritt et al⁷⁶ σε μία εκτενή μελέτη αντοχής δεσμού σε δοκιμασία διάτμησης μελέτησαν 18 διαφορετικούς συνδυασμούς επιφανειακής επεξεργασίας και την επίδραση αυτών στην συνολική αντοχή δεσμού μετά από γήρανση διαφόρων βαθμών. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι με την αδροποίηση της επιφάνειας του υλικού (με μηχανικά ή χημικά μέσα) και την συνακόλουθη εφαρμογή μεθακρυλικών ενεργοποιητών με βάση ακετόνες ή φωσφορικά μονομερή, ή εναλλακτικά την επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητικός δεσμός με το υλικό.

Επιπλέον, η χρήση αδιαφάνειας (opaque) σε ορισμένα συστήματα έδωσε αυξημένη αντοχή δεσμού.

Τέλος, οι Silthampritag et al¹⁰² σύγκριναν με δοκιμασία διάτμησης την επίδραση της αδροποίησης (με διάλυμα 98% θειικού οξέος ή διάλυμα piranha) και της αμμοβόλησης με κόκκους αλουμίνας 50μm, με ή χωρίς την χρήση συγκολλητικού παράγοντα (Heliobond), στην δημιουργία δεσμού μεταξύ ΡΕΕΚ και ρητίνης υψηλής ρευστότητας (Filtek Z350XT). Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι η χρήση διαλύματος 98% θειικού οξέος σε συνδυασμό με τον συγκολλητικό παράγοντα Heliobond οδήγησε στις μεγαλύτερες τιμές διατμητικής αντοχής.

Δοκιμασίες εφελκυσμού

Οι Kern και Lehmann¹⁰⁴ χρησιμοποιώντας δοκιμασία εφελκυσμού αξιολόγησαν την αντοχή δεσμού μεταξύ προσωρινού ρητινώδους υλικού (Luxatemp Fluorescence) και PEEK ύστερα από διαφορετική επιφανειακή επεξεργασία και ενεργοποίηση. Οι ενδιάμεσοι παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι Clearfil Ceramic Primer, Ecusit Composite Repair, Luxatemp Glaze & Bond και Espe Sil. Η επιφάνεια του υλικού υποβλήθηκε είτε σε αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας 110μm είτε σε αμμοβόληση με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας, ενώ τα δοκίμια υποβλήθηκαν επιπλέον σε δοκιμασία γήρανσης. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή ενεργοποιητή με φωσφορικά μονομερή (Clearfil Ceramic Primer) στο αμμοβολημένο PEEK και των δύο ομάδων δεν οδήγησε σε καμίας μορφής συγκόλληση, ενώ η χρήση ενεργοποιητών με μεθακρυλικά μονομερή (Luxatemp Glaze & Bond) έδωσε τον ανθεκτικότερο δεσμό.

Οι Halmann et al⁹⁶ χρησιμοποίησαν δοκιμασία εφελκυσμού για να συγκρίνουν την επίδραση των παραγόντων Clearfil Ceramic Primer και Heliobond, ύστερα από αδροποίηση με οξέα, αμμοβόληση (με συμβατικούς ή πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας) ή συνδυασμό τους. Στην επιφάνεια του PEEK συγκολλήθηκε αυτοσυγκολλούμενη ρητινώδης κονία (RelyX Unicem). Η χρήση του ενδιάμεσου παράγοντα Clearfil Ceramic Primer οδήγησε σε μικρότερη αντοχή δεσμού, συγκριτικά με τον υδρόφοβο συγκολλητικό παράγοντα Heliobond, ανεξαρτήτως της επιφανειακής επεξεργασίας. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός αεροαποτριβής και χημικής αδροποίησης οδηγεί σε βελτιωμένη συγκολλητική ικανότητα του υλικού PEEK, με βασική προϋπόθεση την ορθή επιλογή συγκολλητικού συστήματος.

Οι Stawarczyk et al¹⁰¹ αξιολόγησαν την εφελκυστική αντοχή δεσμού μεταξύ επιφάνειας αμμοβολημένου PEEK και τριών διαφορετικών επικαλυπτικών ρητινών, μετά από προετοιμασία με 5 διαφορετικά συγκολλητικά συστήματα. Οι ρητίνες επικάλυψης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι Sinfony, GC Gradia, Vita VM LC, ενώ τα συγκολλητικά συστήματα που εξετάστηκαν αφορούσαν στα Z-Prime Plus, Ambarino P60, Monobond Plus, visio.link, Signum PEEK Bond. Η ομάδα ελέγχου δεν υποβλήθηκε σε καμία προετοιμασία. Τα δοκίμια

υποβλήθηκαν σε αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας 50μm πριν την εφαρμογή των εξεταζόμενων συνδυασμών υλικών. Οι συγγραφείς βρήκαν ότι στην ομάδα ελέγχου καθώς και στις ομάδες εφαρμογής των συγκολλητικών συστημάτων Z-Prime Plus και Ambarino P60 δεν επιτεύχθηκε δημιουργία δεσμού με την επιφάνεια του PEEK. Αντίθετα, η χρήση των συγκολλητικών συστημάτων visio.link και Signum PEEK Bond οδήγησε σε αύξηση της αντοχής δεσμού, την μεγαλύτερη μεταξύ όλων των ομάδων. Η χρήση του συστήματος Monobond Plus έδωσε σημαντικά μικρότερες τιμές αντοχής για όλες τις επικαλυπτικές ρητίνες. Τέλος, ο τύπος της ρητίνης επικάλυψης δεν είχε καμία επίδραση στην αντοχή του δεσμού, ενώ η θερμοκύκλωση οδήγησε σε τροποποίηση των αποτελεσμάτων. Οι συγγραφείς κατέληξαν ότι η προετοιμασία της επιφάνειας παίζει μεγάλο ρόλο στην δημιουργία δεσμού, ενώ επιπλέον η πολυπλοκότητα των διαφόρων συγκολλητικών συστημάτων καθιστά δύσκολη την διατύπωση γενικευμένων προτάσεων.

Σε μεταγενέστερη μελέτη τους¹⁰⁵ η ίδια ομάδα ερευνητών χρησιμοποιώντας τις ίδιες ρητίνες επικάλυψης και τους συγκολλητικούς παράγοντες visio.link και Signum PEEK Bond, εστίασαν στην επίδραση της προετοιμασίας επιφάνειας στην συνολική αντοχή δεσμού σε εφελκυσμό. Οι μελετούμενες επιφανειακές προετοιμασίες αφορούσαν στην χρήση διαλύματος θειικού οξέος ή του διαλύματος piranha, ενώ στην ομάδα ελέγχου δεν έγινε καμία προετοιμασία. Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι η χρήση συγκολλητικών συστημάτων συνέβαλλε στην αντοχή δεσμού σε στατιστικά σημαντικό βαθμό, ανεξαρτήτως της μεθόδου προετοιμασίας, ρητίνης επικάλυψης και βαθμού γήρανσης. Η χρησιμοποιούμενη ρητίνη επικάλυψης δεν είχε καμία επίδραση στην αντοχή δεσμού, ενώ η επίδραση της αδροποίησης δεν ήταν ξεκάθαρη. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να χρησιμοποιούνται συγκολλητικά συστήματα για την επίτευξη ικανοποιητικής αντοχής δεσμού ενώ η αδροποίηση δεν είναι απαραίτητη.

Οι Keul et al¹⁰⁶ μελέτησαν την επίδραση της μηχανικής και χημικής προετοιμασίας του PEEK στην εφελκυστική αντοχή δεσμού με ρητίνες επικάλυψης. Οι επιφανειακές επεξεργασίες που αξιολογήθηκαν ήταν αεροαποτριβή, αδροποίηση με διάλυμα piranha, συνδυασμός αεροαποτριβής και αδροποίησης με διάλυμα piranha και καμία επεξεργασία (ομάδα ελέγχου), ενώ οι συγκολλητικοί παράγοντες ήταν

οι Monobond Plus/Heliobond, visio.link, Clearfil Ceramic Primer και Signum PEEK Bond. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές ρητίνες επικάλυψης (Signum Composite, Signum Ceramis). Οι συγγραφείς κατέληξαν ότι ο συνδυασμός αεροαποτριβής και χημικής αδροποίησης οδήγησε σε βελτιωμένη συγκολλητική ικανότητα του υλικού, ενώ ανέφεραν επίσης ότι ο ενδιάμεσος-συγκολλητικός παράγοντας Clearfil Ceramic Primer εμφάνισε σε κάθε περίπτωση την μικρότερη συγκολλητική ικανότητα.

Οι Fuhrmann et al⁹⁸ μελέτησαν την εφαρμογή πέντε διαφορετικών τρόπων επιφανειακής επεξεργασίας και την επίδραση αυτών στην εφελκυστική αντοχή δεσμού με αυτοπολυμεριζόμενο υλικό ανασυστάσεων (Multicore Flow). Τα εξεταζόμενα υλικά ήταν άμορφο και κρυσταλλικό PEKK, καθώς και PEEK ενισχυμένο με ίνες. Οι επιφανειακές επεξεργασίες περιλάμβαναν αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας (Rocatec Pre) ή επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας (Rocatec Soft) και εφαρμογή τριών διαφορετικών ενεργοποιητών (Multilink Automix, Luxatemp Glaze & Bond, Monobond Plus) σε διάφορους συνδυασμούς και χρόνους εφαρμογής τους. Ο συνδυασμός πυριτιούχων κόκκων αλουμίνας με σιλανιούχο ενεργοποιητή (Monobond Plus) και ενεργοποιητή με μεθακρυλικά μονομερή (Luxatemp Glaze & Bond) έδωσε την μεγαλύτερη αντοχή δεσμού, ενώ μεταξύ των τριών υλικών το ενισχυμένο PEEK εμφάνισε την μεγαλύτερη αντοχή δεσμού με όλους τους συνδυασμούς.

Όπως φαίνεται από τα ευρήματα των ανωτέρω μελετών δεν υπάρχει επιβεβαιωμένος τρόπος προετοιμασίας που να εξασφαλίζει ικανοποιητική συγκόλληση του υλικού.

Σκοπός

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν να αξιολογηθεί η συγκολλητική ικανότητα του υλικού ΒιοHPP (PEEK) με ρητινώδες υλικό μέσω της μέτρησης αντοχής δεσμού σε δυνάμεις διάτμησης.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ως προς την επίδρασή τους στην αντοχή δεσμού ήταν:

- α. η επιφανειακή επεξεργασία του υλικού και η ακόλουθη χρήση διαφόρων παραγόντων ενεργοποίησης/συγκόλλησης
- β. η αποθήκευση σε υδατικό περιβάλλον

Η βασική μηδενική υπόθεση ήταν ότι δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των τριών διαφορετικών πρωτοκόλλων προετοιμασίας ως προς την αντοχή δεσμού. Επιπλέον, για τον χρόνο αποθήκευσης του υλικού σε υδατικό περιβάλλον διατυπώθηκε η υπόθεση ότι η αποθήκευση του υλικού σε νερό για 150 ημέρες θα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής δεσμού συγκριτικά με την αποθήκευση των δοκιμίων για 3 ημέρες.

Υλικά-Μέθοδοι

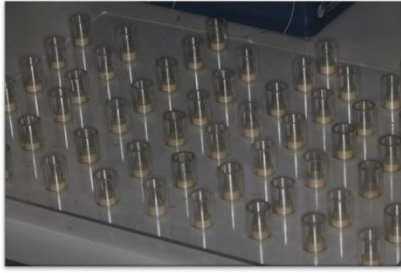
Στον Πίνακα 2 αναφέρονται όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η σύνθεσή τους.

Το υλικό που εξετάστηκε είναι το BioHPP, της εταιρείας Bredent.¹⁰⁷ Πρόκειται για ένα νέο ιατρικό υλικό (Class IIa) με βάση το PEEK, ειδικά σχεδιασμένο για εφαρμογή στην οδοντιατρική. Η ενισχυμένη με κεραμικούς κόκκους μήτρα του εξασφαλίζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες που επιτρέπουν την εφαρμογή του στην κατασκευή σκελετών μόνιμων προσθετικών αποκαταστάσεων, καθώς και σε μονολιθικές αποκαταστάσεις.

Το μέγεθος των κεραμικών κόκκων κυμαίνεται μεταξύ 0,3 και 0,5μm. Το μικρό αυτό μέγεθος των κόκκων, πέρα από την ομοιογένεια που προσδίδει στην μηχανική συμπεριφορά του υλικού, επιπλέον εξασφαλίζει ευκολία στην στίλβωσή του, μειωμένη κατακράτηση οδοντικής μικροβιακής πλάκας και αποχρωματισμό.

Αναλυτικότερα, σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρεία, το υλικό εμφανίζει μέτρο ελαστικότητας που προσεγγίζει τα 4000MPa, πολύ κοντά στην ελαστική συμπεριφορά του οστού, ενώ η αντοχή θραύσης του φτάνει τα 1200N, τιμή ασφαλείας για την κλινική συμπεριφορά του υλικού αφού η μέγιστη καταγεγραμμένη μασητική δύναμη προσεγγίζει τα 500N. Τέλος, η επιφανειακή αδρότητα του υλικού είναι πολύ μικρή (0,018μm RA).

Με την βοήθεια συστήματος CAD-CAM κατασκευάστηκαν 60 δίσκοι διαμέτρου 10mm και πάχους 5mm από πλάκες BioHPP (breCAM.BioHPP, Bredent Group, Senden, Germany). 60 κύλινδροι Plexiglas διαμέτρου 12mm και ύψους 50mm κατασκευάστηκαν από σωλήνα Plexiglas εσωτερικής - εξωτερικής διαμέτρου 12mm και 16mm αντίστοιχα. Οι κύλινδροι αυτοί αποτέλεσαν μήτρες, στο άκρο των οποίων εγκιβωτίστηκαν οι δίσκοι του υλικού με χρήση εποξικής ρητίνης (Struers Epofix, Struers ApS, Ballerup, Denmark)(Εικ. 1, 2).



Εικ 1. Οι δίσκοι του υλικού τοποθετημένοι σε κυλίνδρους Plexiglas



Εικ 2. Εγκιβωτισμός των δίσκων με εποξική ρητίνη

Μετά την παρέλευση 24 ωρών ακολούθησε στίλβωση της επιφάνειας του υλικού σε ειδική συσκευή (Dap V, Struers ApS, Ballerup, Denmark) με δίσκους SiC αδρότητας ως 600grit υπό ταυτόχρονο καταιονισμό νερού. Στην συνέχεια όλα τα δοκίμια καθαρίστηκαν σε λουτρό υπερήχων με διάλυμα 99% ισοπροπανόλης για 10min και στεγνώθηκαν με ξηρό αέρα για 15s πριν την προετοιμασία συγκόλλησης. Ακολούθως τα δοκίμια χωρίστηκαν σε 3 ομάδες των 20 ανάλογα με την επιφανειακή επεξεργασία τους.

Group A (control group): Αεροαποτριβή με κόκκους αλουμίνας 110μm (Rocatec Pre, 3M ESPE, Seefeld, Germany) για 15s σε πίεση 2 MPa και απόσταση 10mm μεταξύ ρύγχους και επιφάνειας. Καθάρισμα με στεγνό αέρα για 15s. Ακολούθως εφαρμογή συγκολλητικού παράγοντα visio.link (Bredent Group, Senden, Germany) και φωτοπολυμερισμός για 90s.

Group B: Αεροαποτριβή με σιλανιούχους κόκκους αλουμίνας 30μm (CoJetTMSand, Rocatec[®] Plus, 3M ESPE, Seefeld, Germany) για 15s σε πίεση 0.28 MPa και απόσταση 10mm μεταξύ ρύγχους και επιφάνειας. Καθάρισμα με στεγνό αέρα για 15s. Εφαρμογή σιλανιούχου παράγοντα ESPE Sil (3M ESPE, Seefeld, Germany) για 30s χωρίς στέγνωμα, ακολούθως εφαρμογή συγκολλητικού παράγοντα Visio-Bond (3M ESPE, Seefeld, Germany) και φωτοπολυμερισμός για 20s.

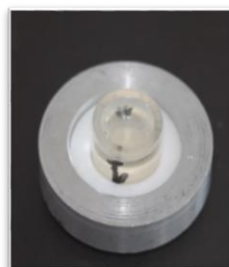
Group C: Αεροαποτριβή με σιλανιούχους κόκκους αλουμίνας 30μm (CoJetTMSand, Rocatec[®] Plus, 3M ESPE, Seefeld, Germany) για 15s σε πίεση 0.28 MPa και απόσταση 10mm μεταξύ ρύγχους και επιφάνειας. Καθάρισμα με στεγνό αέρα για 15s. Εφαρμογή σιλανιούχου ενεργοποιητή-συγκολλητικού παράγοντα Clearfil Ceramic Primer

(Kuraray Noritake Dental Inc., Okayama, Japan) για 180s χωρίς στέγνωμα, ακολούθως εφαρμογή συγκολλητικού παράγοντα visio.link (Bredent Group, Senden, Germany) και φωτοπολυμερισμός για 90s.

Με την βοήθεια κυλινδρικού οδηγού από teflon διαμέτρου 2mm και ύψους 4mm (Εικ. 4, 5), τμήμα ειδικά σχεδιασμένης συσκευής παραλληλισμού (Εικ. 3, 6), στην επιφάνεια των δοκιμίων κάθε ομάδας συγκολλήθηκε η ρητινώδης κονία διπλού πολυμερισμού combo.lign (Bredent Group, Senden, Germany). Η ρητινώδης κονία φωτοπολυμερίστηκε για 90s.



Εικ 3. Η ειδική συσκευή παραλληλισμού για την συγκόλληση των δοκιμίων



Εικ 4, 5. Δοκίμιο τοποθετημένο στον κυλινδρικό οδηγό



Εικ 6. Η ειδική συσκευή παραλληλισμού με το δοκίμιο τοποθετημένο στον κυλινδρικό οδηγό προς συγκόλληση.

Στην συνέχεια, κάθε ομάδα χωρίστηκε εκ νέου σε υποομάδες των 10 δοκιμίων, τα οποία αποθηκεύτηκαν σε απεσταγμένο νερό 37°C είτε για 3 ημέρες είτε για 150 ημέρες, χωρίς επακόλουθη θερμοκύκλωση.

Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμασία αντοχής δεσμού σε δυνάμεις διάτμησης. Οι δοκιμασίες διάτμησης πραγματοποιήθηκαν σε ειδική συσκευή διατμητικής δοκιμασίας (Aegis 10 Tensometer, Monsanto) με εφαρμοζόμενο φορτίο 2kN. Για την εφαρμογή του φορτίου χρησιμοποιήθηκε κεφαλή τύπου άκρου μάχαιρας κοντά στην μεσόφαση ΡΕΕΚ-ρητινώδους κονίας με ταχύτητα 1mm/min (Εικ. 7, 8). Σε κάθε δοκιμασία έγινε καταγραφή της μέγιστης τιμής εφαρμοζόμενου φορτίου πριν από την αποκόλληση. Για τον υπολογισμό της διατμητικής

αντοχής χρησιμοποιήθηκε ο τύπος $\sigma=F/a$, όπου σ η διατμητική τάση, F το μέγιστο φορτίο θραύσης/αποκόλλησης και a η συνολική επιφάνεια συγκόλλησης. Οι τιμές υπολογίστηκαν με μονάδα μέτρησης $N/mm^2=MPa$.

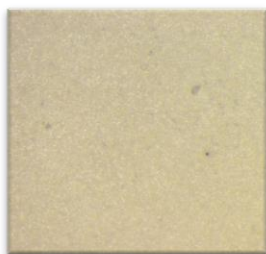


Εικ 7. Η συσκευή φόρτισης των δοκιμίων



Εικ 8. Η διάταξη φόρτισης των δοκιμίων

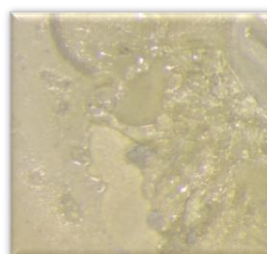
Μετά την αποκόλληση έγινε παρατήρηση της επιφάνειας των δοκιμίων σε στερεομικροσκόπιο με μεγέθυνση 10x και προσδιορίστηκε ο τύπος αποτυχίας σε κάθε περίπτωση. Οι αποτυχίες προσδιορίστηκαν ως 'συγκολλητικού τύπου' στην μεσόφαση ΡΕΕΚ-ρητινώδους κονίας, 'συνεκτικού τύπου' μέσα στην μάζα της ρητινώδους κονίας ή 'μικτού τύπου' όταν παρατηρούνταν και οι δύο τύποι στην επιφάνεια του ΡΕΕΚ (Εικ. 9, 10, 11)



Εικ 9. Συγκολλητικός τύπος αποτυχίας



Εικ 10. Συνεκτικός τύπος αποτυχίας



Εικ 11. Μεικτός τύπος αποτυχίας

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. Σύνοψη των χρησιμοποιούμενων υλικών και των χαρακτηριστικών τους

ΡΕΕΚ	breCAM.BioHPP	Bredent GmbH & Co KG	Πολύ-εθυρ-εθυρ-κετόνη, οξείδια τιτανίου 20% κβ
Κόκκοι Al₂O₃	Rocatec Pre		Σκόνη οξειδίων αργιλίου με μέσο μέγεθος κόκκων 110μm
Πυριτιούχοι κόκκοι Al₂O₃ 30μm	Cojet System	3M ESPE	Σκόνη οξειδίων αργιλίου επικαλυμμένων με πυρίτιο με μέσο μέγεθος κόκκων 30μm
Ενδιάμεσος/Συγκολλητικός Παράγοντας	visio.link	Bredent GmbH & Co KG	Μεθυλμεθακρυλικά μονομερή, τριακρυλική πενταερυθρόλη, φωτοκαταλύτες
Ενδιάμεσος/Συγκολλητικός Παράγοντας	ESPE Sil	3M ESPE	3-Μεθακρυλοξυπροπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο, αιθανόλη
Ενδιάμεσος/Συγκολλητικός Παράγοντας	Visio-Bond	3M ESPE	Δισακρυλικά μονομερή bis-GMA, μεθακρυλική αμινοδιόλη, βενζυλ-διμεθυλκετάλη, σταθεροποιητές, καμφοροκινόνη,
Ενδιάμεσος/Συγκολλητικός Παράγοντας	Clearfil Ceramic Primer	Kuraray Noritake Dental Inc	3-Μεθακρυλοξυπροπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο, 10-μεθακρυλουλοξυδεσουλ-δισόξινα φωσφορικά μονομερή, αιθανόλη
Ρητινώδης κονία	combo.lign	Bredent GmbH & Co KG	Διβενζοϋλοϋπεροξείδιο, 1, 3-διμεθακρυλική βουτανοδιόλη, δισφαινολικά διγλυκιδιλικά μεθακρυλικά μονομερή διακρυλικά μονομερή της τρικυκλοδεκάνης, καμφοροκινόνη

Στατιστική Ανάλυση

Για την επεξεργασία των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το IBM-SPSS έκδοση 25. Τα δεδομένα υποβλήθηκαν σε ανάλυση διακύμανσης (ANOVA two-way). Έγινε Levene's test και Post-hoc έλεγχος με δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey's. Το γενικό ελάχιστο επιθυμητό επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας καθορίστηκε σε $p=0.05$.

Αποτελέσματα

Στον Πίνακα 3 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης ισχύος δείγματος (Sample Power Analysis) για τις δύο εξεταζόμενες παραμέτρους. Όπως είναι γνωστό, το σφάλμα (α) τίθεται στο 0.05 (5%). Το σφάλμα (β) ή, ακόμα καλύτερα, η πιθανότητα ($1-\beta$) δηλαδή, η πιθανότητα της απόρριψης της μηδενικής υπόθεσης H_0 όταν πράγματι είναι ψευδής, είναι η ισχύς του στατιστικού ελέγχου που χρησιμοποιούμε σύμφωνα πάντα με τις δεδομένες συνθήκες που το χρησιμοποιούμε. Η ιδανική τιμή της ($1-\beta$) πρέπει να πλησιάζει το 1 αλλά τιμές άνω του 0.75-0.80 θεωρούνται ικανοποιητικές.

Η αμφίδρομη ανάλυση διακύμανσης (two-way ANOVA) επιβεβαίωσε την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής διαφοράς μόνο ως προς την επίδραση της μεταβλητής της πειραματικής ομάδας, ενώ όσο αφορά στην επίδραση της μεταβλητής της γήρανσης, καθώς και την αλληλεπίδραση των δύο μεταβλητών, δεν βρέθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά (Πίνακας 4). Κατά συνέπεια, οι αρχικές υποθέσεις απορρίφθηκαν αμφότερες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3	
Εξαρτώμενη μεταβλητή: Αντοχή διάτμησης (σε MPA)	
Εξεταζόμενοι παράγοντες	Μετρούμενη ισχύς
Πειραματική Ομάδα	,776
Συνθήκες Αποθήκευσης	,754

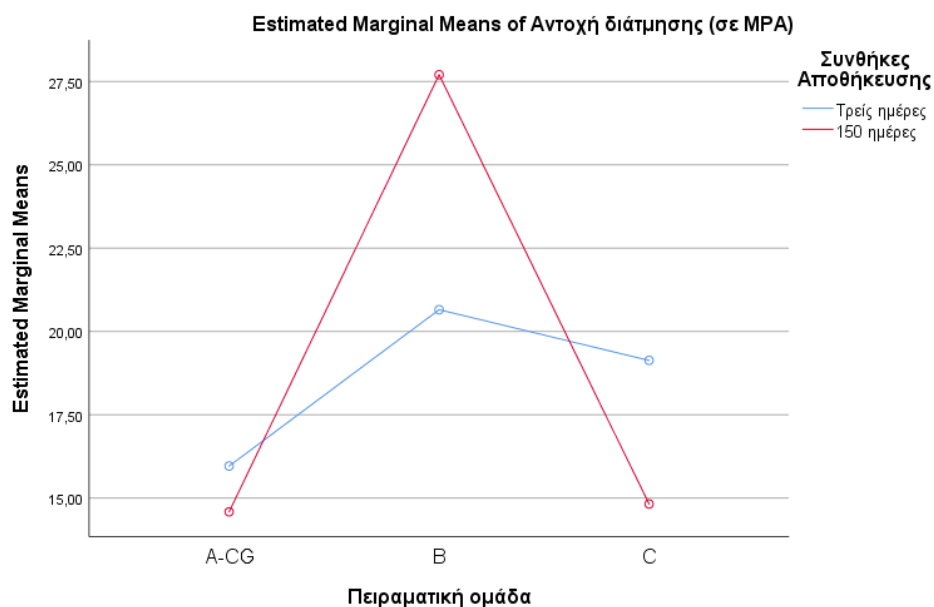
ΠΙΝΑΚΑΣ 4	
Εξαρτώμενη μεταβλητή: Αντοχή διάτμησης (σε MPA)	
Εξεταζόμενοι Παράγοντες	Στατιστική Σημαντικότητα
Πειραματική Ομάδα	,012
Συνθήκες Αποθήκευσης	,855
Πειραματική Ομάδα * Συνθήκες Αποθήκευσης	,163

Η δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων Tukey's test (Πίνακας 5) έδειξε ότι η πειραματική ομάδα B (Group B) εμφάνισε στατιστικά σημαντική διαφορά με την ομάδα ελέγχου (Group A). Μεταξύ της ομάδας ελέγχου (Group A) και της πειραματική ομάδας C (Group C), καθώς και μεταξύ των πειραματικών ομάδων B (Group B) και C (Group C) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5							
Εξαρτώμενη μεταβλητή: Αντοχή διάτμησης (σε MPA)							
	Πειραματική ομάδα	Πειραματική ομάδα	Διαφορά μέσων τιμών	Τυπικό Σφάλμα	Στατιστική σημαντικότητα	95% Όρια Αξιοπιστίας	
						Κατώτερο Όριο	Ανώτερο Όριο
Tukey HSD	A-CG	B	-8.9040	3.04538	,014	-16.2433	-1.5647
		C	-1.7030	3.04538	,842	-9.0423	5.6363
	B	A-CG	8.9040	3.04538	,014	1.5647	16.2433
		C	7.2010	3.04538	,056	-.1383	14.5403
	C	A-CG	1.7030	3.04538	,842	-5.6363	9.0423
		B	-7.2010	3.04538	,056	-14.5403	-.1383

Τέλος, όπως προαναφέρθηκε, στο επίπεδο μελέτης της επίδρασης των συνθηκών αποθήκευσης στην αντοχή δεσμού, δεν βρέθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των υποομάδων. (Πίνακας 6).

ΠΙΝΑΚΑΣ 6. Συνθήκες Αποθήκευσης				
Εξαρτώμενη Μεταβλητή: Αντοχή διάτμησης (σε ΜΡα)				
Συνθήκες Αποθήκευσης	Μέση Τιμή	Τυπικό Σφάλμα	95% Όρια Αξιοπιστίας	
			Κατώτερο Όριο	Ανώτερο Όριο
Τρεις ημέρες	18,581	1,758	15,056	22,106
150 ημέρες	19,038	1,758	15,513	22,563



Σχήμα 1 Αντοχή διάτμησης δεσμού (σε ΜΡα) για τις εξεταζόμενες πειραματικές ομάδες σε διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης

Οι μέσες τιμές αντοχής δεσμού για κάθε υποομάδα φαίνονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 7, Σχήμα 1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7				
Εξαρτώμενη Μεταβλητή: Αντοχή διάτμησης (σε ΜΡΑ)				
Πειραματική ομάδα	Συνθήκες Αποθήκευσης	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση	N
A-CG	Τρεις ημέρες	15.9610	5.60265	10
	150 ημέρες	14.5870	8.08431	10
	Total	15.2740	6.80615	20
B	Τρεις ημέρες	20.6520	9.52510	10
	150 ημέρες	27.7040	15.49767	10
	Total	24.1780	13.03194	20
C	Τρεις ημέρες	19.1300	9.32724	10
	150 ημέρες	14.8240	6.46612	10
	Total	16.9770	8.11749	20
Total	Τρεις ημέρες	18.5810	8.29744	30
	150 ημέρες	19.0383	12.10982	30
	Total	18.8097	10.29440	60

Στον Πίνακα 8 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης τύπου αποτυχίας/θραύσης των δοκιμίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό των δοκιμίων αφορούσε σε αποτυχίες συγκολλητικού τύπου. Συνεκτικός τύπος αποτυχίας παρατηρήθηκε μόνο σε δύο δοκίμια του Group A μετά από αποθήκευση σε υδατικό περιβάλλον 37°C για 150 ημέρες (20%), ενώ και στις δύο υποομάδες παρατηρήθηκαν συγκολλητικού τύπου αποτυχίες σε ποσοστό 70%. Τα δοκίμια του Group B εμφάνισαν συγκολλητικού τύπου αποτυχίες σε ποσοστό 100%, ανεξαρτήτως του χρόνου αποθήκευσης τους. Τέλος, στο Group C παρατηρήθηκαν συγκολλητικού τύπου αποτυχίες σε ποσοστό 80% και 90% για χρονικό διάστημα αποθήκευσης 3 και 150 ημερών αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8. Τύποι Αποτυχίας Δεσμού Μεταξύ Διαφορετικών Ομάδων

Group	Χρόνος Αποθήκευσης (μέρες)	Συγκολλητικός Τύπος (%)	Συνεκτικός Τύπος (%)	Μικτός Τύπος (%)
A	3	70	-	30
A	150	70	20	10
B	3	100	-	-
B	150	100	-	-
C	3	80	-	20
C	150	90	-	10

Συζήτηση

Η αποτελεσματική συγκόλληση του ΡΕΕΚ αποτελεί βασική προϋπόθεση για την ευρεία εφαρμογή του υλικού στην προσθετική. Η παρούσα μελέτη ερευνήσε την επίδραση τριών διαφορετικών πρωτοκόλλων επιφανειακής προετοιμασίας στην αντοχή δεσμού του υλικού ΒιοΗΡΡ (ΡΕΕΚ) με ρητινώδη κονία, καθώς και την επίδραση που έχει η μακρόχρονη αποθήκευση στην συνολική αντοχή δεσμού.

Η αρχική μηδενική υπόθεση ήταν ότι δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των τριών διαφορετικών πρωτοκόλλων προετοιμασίας ως προς την αντοχή δεσμού. Η αμφίδρομη ανάλυση διακύμανσης (two-way ANOVA) επιβεβαίωσε την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής διαφοράς μεταξύ των τριών ομάδων. Κατά συνέπεια, η αρχική μηδενική υπόθεση απορρίφθηκε. Αναλυτικότερα, η δοκιμασία Tukey's test έδειξε ότι η πειραματική ομάδα Β (Αμμοβολή 30 μ m + Espe Sil - Visio-Bond) εμφάνισε στατιστικά σημαντική διαφορά με την ομάδα ελέγχου Α (Αμμοβολή 110 μ m + visio.link). Μεταξύ της ομάδας ελέγχου Α (Αμμοβολή 110 μ m + visio.link) και της πειραματικής ομάδας C (Αμμοβολή 30 μ m + Clearfil Ceramic Primer - visio.link), καθώς και μεταξύ των πειραματικών ομάδων Β (Αμμοβολή 30 μ m + Espe Sil - Visio-Bond) και C (Αμμοβολή 30 μ m + Clearfil Ceramic Primer - visio.link) δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά.

Όπως προαναφέρθηκε, η πρώτη μελέτη διατμητικής αντοχής του υλικού έγινε το 2010 από τους Schmidlin et al,⁹⁵ και αφορούσε στην ικανότητα δημιουργίας δεσμού αμμοβολημένου ή αδροποιημένου ΡΕΕΚ με αυτοσυγκολλούμενη ρητινώδη κονία (RelyX Unicem) ή με συνδυασμό υγρής ρητίνης/υβριδικής ρητίνης (Heliobond/Tetric).

Η χρησιμοποίηση της αυτο-συγκολλούμενης ρητινώδους κονίας (RelyX Unicem) δεν οδήγησε σε δεσμό με το αμμοβολημένο ΡΕΕΚ. Η αποτυχία αυτή αποδόθηκε από τους συγγραφείς στην μεταβολή της υδροφιλικής συμπεριφοράς της κονίας σε υδρόφοβη κατά την διάρκεια της πήξης της, η οποία πιθανώς επηρέασε αρνητικά την αρχική φάση διαβροχής της επιφάνειας. Αντίθετα, η χρήση υδρόφοβου συγκολλητικού παράγοντα (Heliobond) οδήγησε σε δημιουργία δεσμού μεταξύ του ΡΕΕΚ με την υβριδική ρητίνη (Tetric), με τιμές διατμητικής αντοχής που κυμαίνονταν μεταξύ 11,5 \pm 3,2 MPa (για την ομάδα αμμοβολής με πυριτιούχους κόκκους) και 18,2 \pm 5,4 MPa (για την ομάδα αδροποίησης

με θειικό οξύ), χωρίς ωστόσο να παρατηρηθούν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Η χρήση 98% θειικού οξέος είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία μίας επιφάνειας υψηλής πορότητας και μεγάλης διαπερατότητας, με έντονες εσοχές, εύκολα διαπερατής από τους συγκολλητικούς παράγοντες και, κατά συνέπεια, είχε θετική επίδραση στην συνολική αντοχή δεσμού. Παρόλα αυτά, στην κλινική πράξη είναι αδύνατη η χρήση οξέος σε τόση υψηλή συγκέντρωση για λόγους ασφαλείας.

Βασικό μειονέκτημα της μελέτης αυτής αποτέλεσε η έλλειψη οποιασδήποτε μορφής γήρανσης των δοκιμίων, αφού πρωταρχικός σκοπός των συγγραφέων ήταν να αξιολογηθεί η δυνατότητα δημιουργίας δεσμού με το υλικό. Επιπλέον, για την κατασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν κύλινδροι από ακρυλικό, μέσα στους οποίους τοποθετήθηκαν οι προς εξέταση κονίες. Η σχεδίαση αυτή πιθανόν να οδήγησε σε τροποποίηση των μετρούμενων τιμών αντοχής, λόγω δημιουργίας δεσμού του ακρυλικού με τα προς εξέταση υλικά. Κατά συνέπεια, η μελέτη αυτή αποτελεί μία πρώτη ένδειξη της συγκολλητικής ικανότητας του υλικού και θα πρέπει τα αποτελέσματά της να εξετάζονται με προσοχή.

Ο ενδιάμεσος συγκολλητικός παράγοντας Clearfil Ceramic Primer έχει χρησιμοποιηθεί σε παλιότερες μελέτες, χωρίς ικανοποιητικά αποτελέσματα.^{96,104,106} Λαμβάνοντας υπόψιν αυτή την αδυναμία του Clearfil Ceramic Primer αποφασίστηκε για την σχεδίαση της παρούσας εργασίας να χρησιμοποιηθεί ο παράγοντας αυτός ακολουθούμενος από την εφαρμογή του ενδιάμεσου παράγοντα/ενεργοποιητή visio.link, σε συνδυασμό με τριβοχημική αμμοβόληση της επιφάνειας του PEEK. Ο συνδυασμός αυτός, ωστόσο, δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, με μέση τιμή αντοχής δεσμού 16,98 MPa, ενώ η μέση τιμή αντοχής για την ομάδα ελέγχου ήταν 15,96 MPa (μη στατιστικά σημαντική διαφορά). Η διαφορά μέσης τιμής αντοχής με την πειραματική ομάδα B (Αμμοβολή 30 μ m + Espe Sil-Visio-Bond) ήταν στατιστικά σημαντική (16,98 MPa αντί 24,18 MPa). Επιπλέον, η συγκεκριμένη πειραματική ομάδα ήταν η μόνη που επηρεάστηκε - αν και σε μη στατιστικά σημαντικό βαθμό - από την διαδικασία γήρανσης, καθώς μετά την αποθήκευση για 150 ημέρες η μέση τιμή αντοχής μειώθηκε (14,82 MPa αντί 19,13 MPa αρχικά).

Το αποτέλεσμα αυτό σχετίζεται, ενδεχομένως, και με τον διαλύτη του συγκολλητικού παράγοντα, ο οποίος στην περίπτωση του Clearfil Ceramic Primer είναι αιθανόλη. Η αιθανόλη μπορεί να διεισδύσει βαθύτερα στην αδροποιημένη επιφάνεια του ΡΕΕΚ. Ωστόσο, αυτό μπορεί να είχε και αρνητικό αποτέλεσμα στην συνολική αντοχή δεσμού, αφού με τον τρόπο αυτό ο συγκολλητικός παράγοντας 'εξαφανίζεται' μέσα στην μάζα του αδροποιημένου υλικού, με αποτέλεσμα να μην προκλήθηκε, πιθανόν, ικανοποιητική χημική σύνδεση με τον υδρόφοβο συγκολλητικό παράγοντα visio.link.

Οι τιμές που προαναφέρθηκαν για την πειραματική ομάδα C είναι ανάλογες με τις αντίστοιχες των μελετών των Kern και Lehmann και Hallmann et al.^{96,104} Ωστόσο, στις μελέτες αυτές χρησιμοποιήθηκε δοκιμασία εφελκυσμού για την αξιολόγηση της αντοχής δεσμού. Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματα δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα μεταξύ τους.

Στην παρούσα εργασία ο συνδυασμός τριβοχημικής εφαρμογής με σιλανιούχο ενδιάμεσο παράγοντα (ESPE Sil) και ενεργοποιητή με μεθακρυλικά μονομερή (Visio-Bond) οδήγησε στην υψηλότερη τιμή αντοχής δεσμού (24,18 MPa). Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντιστοιχία με τα ευρήματα των Fuhrmann et al,⁹⁸ οι οποίοι - όπως προαναφέρθηκε - ανέφεραν μέση τιμή αντοχής δεσμού που κυμαινόταν από 12,5-23,6 MPa για τον συνδυασμό τριβοχημικής εφαρμογής με σιλανιούχο παράγοντα (Monobond Plus) και επακόλουθη εφαρμογή ενεργοποιητή με μεθακρυλικά μονομερή (Luxatemp Glaze & Bond). Ωστόσο, και στην μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε δοκιμασία εφελκυσμού, όποτε δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους.

Οι Stawarczyk et al⁹⁷ μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής επεξεργασίας στην αντοχή δεσμού με δύο διαφορετικές επικαλυπτικές ρητίνες (Gradia, Sinfony), καθώς και στην αντοχή θραύσης και τις επιφανειακές ιδιότητες του υλικού. Οι προς μελέτη επεξεργασίες ήταν αδροποίηση με 98% θειικό οξύ, αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας 50 και 110μm και επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας (Rocatec), ενώ η ομάδα ελέγχου δεν υποβλήθηκε σε καμία επεξεργασία. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμασία διάτμησης.

Η αδροποίηση της επιφάνειας του υλικού με 98% θειικό οξύ έδωσε την μεγαλύτερη αντοχή δεσμού και με τις δύο επικαλυπτικές ρητίνες, με

μέσες τιμές 14,30 MPa και 18,56 MPa αντίστοιχα. Η επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας, παρόλο που οδήγησε στην καλύτερη επιφανειακή διαβροχή και στην μεγαλύτερη επιφανειακή αδρότητα - μαζί με την αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας 110μm - δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα στην δοκιμασία διάτμησης, ενώ μεταξύ των δύο ομάδων συμβατικής αμμοβόλησης η χρήση κόκκων αλουμίνας 110μm έδωσε καλύτερα αποτελέσματα.

Οι μετρούμενες μέσες τιμές αντοχής ήταν πολύ χαμηλότερες από αυτές της παρούσας εργασίας. Ωστόσο, στην μελέτη αυτή δεν χρησιμοποιήθηκε κανένας συγκολλητικός παράγοντας πριν την εφαρμογή των επικαλυπτικών ρητινών. Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματα μπορεί να επηρεάστηκαν σε σημαντικό βαθμό από τις ιδιότητες των επικαλυπτικών υλικών, ιδιαίτερα το ιξώδες. Επιπλέον, στην μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια ίδιας σχεδίασης με αυτά της μελέτης των Schmidlin et al,⁹⁵ με τους περιορισμούς που προαναφέρθηκαν. Έτσι, για όλους τους ανωτέρω λόγους, τα αποτελέσματα θα πρέπει να ερμηνευθούν με προσοχή, καθώς δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης.

Οι Zhou et al⁹⁹ μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής επεξεργασίας στην διατμητική αντοχή δεσμού μεταξύ PEEK ενισχυμένου με 7 wt% Nano-SiO₂ και δύο διαφορετικών συγκολλητικών κονιών. Οι επιφανειακές επεξεργασίες περιλάμβαναν αδροποίηση με 98% θειικό οξύ, 9,5% υδροφθορικό οξύ, εφαρμογή πλάσματος αργού και αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας 50μm. Οι συγκολλητικές κονίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι RelyX Unicem και SE Bond/Clearfil AP-X.

Ο τύπος της συγκολλητικής κονίας είχε στατιστικά σημαντική επίδραση στην αντοχή δεσμού για ίδια επιφανειακή επεξεργασία, με την γενικής χρήσεως ρητινώδη κονία RelyX Unicem να δίνει μικρότερη τιμή αντοχής δεσμού, ενώ στην ομάδα ελέγχου και στην ομάδα αδροποίησης με υδροφθορικό οξύ δεν δημιουργήθηκε δεσμός. Επιπλέον, η αδροποίηση με υδροφθορικό οξύ δεν βελτίωσε την αντοχή δεσμού, ενώ αντίθετα, στην περίπτωση του SE Bond η αντοχή δεσμού μειώθηκε συγκριτικά με την ομάδα ελέγχου.

Αυτή η αρνητική επίδραση του υδροφθορικού οξέος - σύμφωνα με τους συγγραφείς - πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η εφαρμογή του προκαλεί πλήρη διάλυση των εκτεθειμένων ενισχυτικών ουσιών στην

επιφάνεια. Επιπλέον, μπορεί να απορροφηθεί στην μάζα του υλικού και να μαλακώσει σημαντικά την ρητινώδη μήτρα του. Τέλος, το υδροφθορικό οξύ μπορεί να αντιδράσει με την πυριτική φάση του ΡΕΕΚ προς σχηματισμό φθοριοπυριτικών τετραέδρων, καταλαμβάνοντας έτσι ένα σημαντικό ποσοστό των προς συγκόλληση ελεύθερων ομάδων.

Η διαφορά τιμών αντοχής δεσμού μεταξύ των δύο συγκολλητικών κονιών μπορεί να σχετίζεται, σύμφωνα με τους συγγραφείς, και με το πρωτόκολλο εφαρμογής τους. Όπως προαναφέρθηκε, οι αυτο-συγκολλούμενες ρητινώδεις κονίες με φωσφορικά μονομερή δεν επιτυγχάνουν συγκόλληση,⁹⁵ γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε και στην μελέτη αυτή. Σε αντίθεση με την κονία RelyX Unicem, η εφαρμογή SE Bond/Clearfil AP-X έδωσε ικανοποιητικό δεσμό με το υλικό. Η σύνθεση του συγκολλητικού παράγοντα SE Bond έπαιξε θετικό ρόλο, αφού ο υδρόφιλος ενεργοποιητής τοποθετούνταν στην επιφάνεια του υλικού και εν συνεχεία εφαρμοζόταν ο υδρόφοβος συγκολλητικός παράγοντας σε διαδοχικά στρώματα, επιτυγχάνοντας έτσι μικρομηχανική και χημική σύνδεση σε βάθος. Ο ενεργοποιητής του συστήματος SE Bond περιέχει φωσφορικά μονομερή (10-MDP), ωστόσο έρχεται σε άμεση επαφή μόνο με το υλικό, χωρίς να επηρεάζει την μεσόφαση.

Τέλος, ο διαλύτης του συγκολλητικού παράγοντα φαίνεται πως έπαιξε σημαντικό ρόλο στην τελική αντοχή δεσμού. Στην συγκεκριμένη περίπτωση ο βασικός διαλύτης του SE Bond ήταν νερό, σε συνδυασμό με μονομερές HEMA. Το νερό μπορούσε να διεισδύσει μέσω της πορώδους επιφάνειας στην μάζα του υλικού σε κάθε ρωγμή και ατέλεια, διευκολύνοντας έτσι την διείσδυση του HEMA, το οποίο με την σειρά του συνέβαλλε στην αύξηση της διαβροχής της επιφάνειας από την συγκολλητική κονία.

Οι συγγραφείς κατέληξαν τελικά στο συμπέρασμα ότι η επιφανειακή επεξεργασία με 98% θειικό οξύ ή πλάσμα αργού συνέβαλλε στην βελτίωση της αντοχής δεσμού και με τις δύο συγκολλητικές κονίες. Επιπλέον, μεταξύ των δύο κονιών, ο συνδυασμός SE Bond/Clearfil AP-X έδωσε ευνοϊκότερα αποτελέσματα ως προς την δημιουργία δεσμού με το υλικό. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση, οι μετρούμενες τιμές αντοχής ήταν χαμηλότερες από αυτές της παρούσας μελέτης, κυμαινόμενες μεταξύ $1,4 \pm 0,2$ MPa και $8,7 \pm 0,2$ MPa.

Εκτός από την προαναφερθείσα μελέτη οι Stawarczyk et al¹⁰⁰ αξιολόγησαν με δοκιμασία διάτμησης την επίδραση της εφαρμογής πλάσματος στην αντοχή δεσμού σε επιφάνεια PEEK ενισχυμένου με κεραμικούς κόκκους σε ποσοστό 20% χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές συγκολλητικές κονίες. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικά συγκολλητικά συστήματα για τις επιμέρους ομάδες (visio.link, Signum PEEK Bond, Ambarino P60, καμία επεξεργασία). Οι συγκολλητικές κονίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι RelyX Unicem και Clearfil SA. Η εφαρμογή πλάσματος δεν είχε καμία επίδραση στην αντοχή του δεσμού. Επιβεβαιώθηκε και εδώ ότι η χρήση συγκολλητικών παραγόντων με μεθακρυλικά μονομερή (visio.link, Signum PEEK Bond) επιτρέπει την δημιουργία δεσμού μεταξύ PEEK και αυτοσυγκολλούμενης ρητινώδους κονίας (RelyX Unicem). Αντίθετα, η χρήση ενεργοποιητή με οξικούς εστέρες (Ambarino P60) είχε αρνητική επίδραση στην δημιουργία δεσμού. Τέλος, τα ευρήματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν με τις μετρούμενες τιμές αντοχής της παραπάνω μελέτης, που κυμάνθηκαν μεταξύ 8,3 MPa και 15,6 MPa.

Οι Rosentritt et al⁷⁶ μελέτησαν - όπως προαναφέρθηκε - 18 διαφορετικούς συνδυασμούς επιφανειακής επεξεργασίας και την επίδραση αυτών στην συνολική αντοχή μετά από γήρανση διαφόρων βαθμών, με τιμές διατμητικής αντοχής που έφτασαν μέχρι τα 27,1±3,1 MPa. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι με την αδροποίηση της επιφάνειας του υλικού (με μηχανικά ή χημικά μέσα) και την συνακόλουθη εφαρμογή μεθακρυλικών ενεργοποιητών με βάση ακετόνες ή φωσφορικά μονομερή, ή εναλλακτικά την επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητικός δεσμός με το υλικό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι από τα πέντε συστήματα που έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα τα τρία περιείχαν φωσφορικές ομάδες, σε αντίθεση με τα ευρήματα των προαναφερθεισών μελετών.

Τέλος, οι Silthamritag et al¹⁰² συγκρίνοντας με δοκιμασία διάτμησης την επίδραση της αδροποίησης (με διάλυμα 98% θειικού οξέος ή διάλυμα piranha) και της αμμοβόλησης με κόκκους αλουμίνας 50μm, με ή χωρίς την χρήση συγκολλητικού παράγοντα (Heliobond), στην δημιουργία δεσμού μεταξύ PEEK και ρητίνης υψηλής ρευστότητας (Filtek Z350XT) ανέφεραν ότι η χρήση διαλύματος 98% θειικού οξέος σε συνδυασμό με τον συγκολλητικό παράγοντα Heliobond οδήγησε στις μεγαλύτερες

τιμές διατμητικής αντοχής ($27,36 \pm 4,44$ MPa). Επιπλέον, οι συγγραφείς κατέληξαν ότι μεγαλύτερο ρόλο στην τελική αντοχή δεσμού παίζει η επιφανειακή τοπογραφία και όχι η αδρότητα.

Η αεροαποτριβή θεωρείται πλέον μία από τις απλούστερες μεθόδους επιφανειακής προετοιμασίας.^{99,102} Στην οδοντιατρική επιστήμη συχνά βρίσκει εφαρμογή στην προετοιμασία επιφάνειας εμφυτευμάτων, στην δημιουργία δεσμού μετάλλου-πορσελάνης στην μεταλλοκεραμική καθώς και σε άλλους τομείς.⁹⁹ Η αεροαποτριβή συμβάλλει στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας και αδρότητας και, κατά συνέπεια, συμμετέχει θετικά στο μηχανικό κομμάτι του δεσμού (μικρομηχανική συγκράτηση), ενώ επιπλέον ενεργοποιεί την προς συγκόλληση επιφάνεια απομακρύνοντας τα οργανικά κατάλοιπα.^{99,102}

Οι Ourahmoune et al¹⁰⁸ μελετώντας την επίδραση της αμμοβόλησης στην επιφανειακή μορφολογία του PEEK και των παραγώγων του ανέφεραν ότι οι μεταβολές που προκαλεί η αμμοβόληση στην επιφανειακή μορφολογία του υλικού, μετά από ορισμένο χρόνο εφαρμογής, οδηγούν σε τροποποίηση της ικανότητας διαβροχής και της επιφανειακής αδρότητάς του. Επιπλέον, ανέφεραν ότι η παρουσία ενισχυτικών ουσιών στην μάζα του υλικού οδηγεί σε υψηλότερα επίπεδα επιφανειακής αδρότητας και διαβροχής συγκριτικά με το μη ενισχυμένο PEEK.

Η αεροαποτριβή με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας, αλλιώς αναφερόμενη ως τριβοχημική, συνδυάζει τα θετικά στοιχεία της συμβατικής αεροαποτριβής (μικρομηχανική) με την χημική σύνδεση. Ως τριβοχημεία αναφέρεται η δημιουργία χημικού δεσμού με την χρήση μηχανικής ενέργειας. Η ενέργεια αυτή παρέχεται από την εκτόξευση και πρόσκρουση των πυριτιούχων κόκκων στην αμμοβοληθείσα επιφάνεια.¹⁰⁹

Αναλυτικότερα, κατά την πρόσκρουση των πυριτιούχων κόκκων αλουμίνας πάνω στην επιφάνεια με μεγάλη δύναμη, αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες από την ενέργεια πρόσκρουσης (τριβόπλασμα).¹⁰⁹ Μέσω της διαδικασίας αυτής, οι κόκκοι ενσφηνώνονται στην μάζα του υλικού.¹⁰⁹ Εφόσον η εφαρμογή αυτή περιορίζεται σε μικροσκοπικές περιοχές δεν προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας σε όλη την μάζα του υλικού.¹⁰⁹ Η παρουσία πυριτίου στην επιφάνεια των κόκκων και, κατά συνέπεια, στην επιφάνεια του

υλικού επιτρέπει περαιτέρω ενεργοποίησή της με την εφαρμογή συνήθως σιλανιούχων παραγόντων.

Τα αποτελέσματα στην βιβλιογραφία όσο αφορά στην επίδραση της αεροαποτριβής - συμβατικής και τριβοχημικής - στην τελική συγκολλητική ικανότητα του PEEK δεν είναι ξεκάθαρα, με τα ευρήματα να είναι τόσο θετικά όσο και αρνητικά.

Οι Schmidlin et al⁹⁵ ανέφεραν ότι η χρήση αεροαποτριβής με κόκκους αλουμίνας 50 και 110μm, καθώς και η επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας χωρίς περεταίρω επιφανειακή προετοιμασία δεν ήταν αρκετή για την δημιουργία δεσμού με την αυτοσυγκολλούμενη ρητινώδη κονία RelyX Unicem. Η αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας μεγέθους 50μm έδωσε ένα διάχυτο επιφανειακό μοτίβο, εντονότερο από αυτό της αμμοβόλησης με κόκκους 110μm. Επιπλέον, το ποσοστό συνεκτικού τύπου αποτυχίας ήταν μικρότερο από 15% για τις αμμοβοληθείσες επιφάνειες.

Οι Halmann et al⁹⁶ χρησιμοποίησαν αμμοβόληση τόσο με συμβατικούς κόκκους αλουμίνας (50μm, 110μm) όσο και με πυριτιούχους κόκκους (30μm, 110μm), σε συνδυασμό με χημική αδροποίηση. Η μικροσκοπική παρατήρηση έδειξε διαφορές μεταξύ των επιφανειών για διαφορετικά μεγέθη κόκκων. Μεταξύ των δύο μεγεθών συμβατικών κόκκων αλουμίνας, η χρήση κόκκων μεγέθους 110μm οδήγησε στην ενσφήνωση μεγαλύτερου ποσοστού κόκκων στην επιφάνεια συγκριτικά με τους κόκκους μεγέθους 50μm. Αντίθετα, για τους πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας, η επικάλυψη με κόκκους 30μm οδήγησε σε καλύτερη διαβροχή της επιφάνειας συγκριτικά με τους κόκκους 110μm.

Η επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας δεν είχε καμία θετική επίδραση στην συνολική αντοχή δεσμού. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε από τους συγγραφείς σε δύο παράγοντες, την χαλαρή πρόσφυση των πυριτιούχων κόκκων και την επακόλουθη χημική αδροποίηση με διάλυμα piranha που οδήγησε στην απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού των χαλαρά προσκολλημένων κόκκων, συμβάλλοντας στην μείωση του συνολικού επιφανειακού ποσοστού.

Οι Stawarczyk et al⁹⁷ ανέφεραν ότι η επικάλυψη με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας οδήγησε στην μεγαλύτερη διαβροχή επιφάνειας, ενώ η μεγαλύτερη αδρότητα και οι χαμηλότερες γωνίες διαβροχής

παρατηρήθηκαν με την χρήση κόκκων αλουμίνας 110 μm και πυριτιούχων κόκκων. Αντίθετα, η αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας μεγέθους 50 μm οδήγησε στην μικρότερη αντοχή δεσμού. Στο μικροσκόπιο, η επιφανειακή μορφολογία των δοκιμίων που αμμοβολήθηκαν με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας ήταν παρόμοια με αυτή των αδροποιημένων δοκιμίων. Οι υψηλότερες τιμές αντοχής δεσμών παρατηρήθηκαν στις επιφάνειες που αμμοβολήθηκαν με αδρότερους κόκκους αλουμίνας (διαφορά με Kern και Lehmann, Halmann et al).

Οι Fuhrmann et al⁹⁸ χρησιμοποίησαν τόσο συμβατική αμμοβόληση όσο και αμμοβόληση με πυριτιούχους κόκκους. Το στρώμα πυριτιούχων κόκκων στην επιφάνεια του υλικού επέτρεψε καλύτερη μικρομηχανική αλληλοδιαπλοκή, ενώ η ακόλουθη σιλιανοποίηση συνέβαλε στην δημιουργία επιπλέον χημικού δεσμού με τους πυριτιούχους κόκκους. Από την άλλη πλευρά, η χρήση συγκολλητικού παράγοντα με πολυ-ενεργά μεθακρυλικά μονομερή (Luxatemp Glaze & Bond) είχε ως αποτέλεσμα την διείσδυση αυτού στις ελεύθερες πυριτιούχων κόκκων περιοχές και, κατά συνέπεια, επιπλέον μικρομηχανική και - πιθανώς - χημική σύνδεση.

Οι Zhou et al⁹⁹ χρησιμοποίησαν αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας 50 μm χωρίς καμία επίδραση στην συνολική αντοχή δεσμού. Οι συγγραφείς παρατήρησαν σε μικροσκόπιο SEM ότι η αμμοβόληση με κόκκους αλουμίνας 50 μm απομάκρυνε τυχόν ατέλειες και ρωγμές που δημιουργούνται μετά την στίλβωση του υλικού. Η αντοχή δεσμού και για τις δύο συγκολλητικές κονίες ήταν αυξημένη συγκριτικά με τις επιφάνειες χωρίς επεξεργασία, χωρίς, ωστόσο, να είναι ξεκάθαρη αυτή η επίδραση.

Τέλος, οι Rosentritt et al,⁷⁶ χρησιμοποιώντας αμμοβολή με συμβατικούς (50 μm , 120 μm) και πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας βρήκαν ότι ο συνδυασμός τριβοχημικής εφαρμογής ή συμβατικής αμμοβολής με μεθακρυλικούς ενεργοποιητές επιτρέπει την δημιουργία δεσμού ικανοποιητικής αντοχής με την επιφάνεια του ΡΕΕΚ. Επιπλέον, τόνισαν ότι ο χρόνος καθώς και η πίεση εφαρμογής της αμμοβολής (συμβατικής ή μη) φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα.

Το σύστημα ενδοστοματικής αμμοβολής Cojet επιτρέπει την χρήση πυριτιούχων κόκκων αλουμίνας για την προετοιμασία των προς

συγκόλληση επιφανειών τόσο ενδοστοματικά όσο και εκτός στόματος. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν πυριτιούχοι κόκκοι αλουμίνας μεγέθους 30μm - το μικρότερο συμβατό μέγεθος του συστήματος - προκειμένου να εξεταστεί αν αυτό το μέγεθος μπορούσε να οδηγήσει σε ουσιαστική τροποποίηση της επιφανειακής μορφολογίας του υλικού. Παρόλο που η σχεδίαση της μελέτης δεν επιτρέπει άμεση εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την επίδραση του συστήματος, ωστόσο η παρατήρηση υψηλών τιμών αντοχής δεσμού μετά την χρησιμοποίησή του, ακόμα και μετά την αποθήκευση σε υδατικό περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα αποτελεί ενθαρρυντικό στοιχείο, αφού το σύστημα αυτό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την προετοιμασία προς συγκόλληση αποκαταστάσεων από PEEK ενώ, επιπλέον, το μικρό μέγεθος κόκκων και η μικρή εφαρμοζόμενη πίεση καθιστούν εύκολη και σχετικά απλή διαδικασία την ενδοστοματική επιδιόρθωση αποκαταστάσεων PEEK σε τυχόν απόσπαση των ρητινών επικάλυψης. Δεδομένης της δυνατότητας χρήσης διαφορετικού μεγέθους πυριτιούχων κόκκων, θα είχε ενδιαφέρον η μελέτη της επίδρασης του διαφορετικού μεγέθους κόκκων στην επιφανειακή μορφολογία του υλικού, καθώς και στην αναπτυσσόμενη αντοχή δεσμού.

Όπως προαναφέρθηκε, η αδροποίηση της επιφάνειας του PEEK με διάλυμα θειικού οξέος δίνει ικανοποιητικές τιμές αντοχής δεσμού στις περισσότερες των περιπτώσεων. Η θετική αυτή επίδραση του οξέος πιθανόν οφείλεται στην αύξηση των λειτουργικών ομάδων CO₂ στην ελεύθερη επιφάνεια του υλικού.⁹⁶ Το διάλυμα θειικού οξέος προσβάλλει τις λειτουργικές αιθερομάδες και καρβονυλομάδες μεταξύ των βενζοϊκών δακτυλίων.⁹⁶ Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία περισσότερων ελεύθερων ομάδων προς σύνδεση με τα μόρια του εκάστοτε συγκολλητικού συστήματος.¹⁰⁵ Επιπλέον, αυξάνεται η επιφανειακή πολικότητα, γεγονός που οδηγεί σε καλύτερη διάχυση του συγκολλητικού παράγοντα στο πολυμερές πλέγμα του PEEK, με αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές αντοχής δεσμού.⁹⁶ Τέλος, η χρήση θειικού οξέος μπορεί να προκαλέσει επιθείωση των βενζοϊκών δακτυλίων στο μόριο του PEEK.¹⁰⁵ Αυτές οι θειομάδες μπορούν, στην συνέχεια, να αντιδράσουν με τις μεθακρυλομάδες των συγκολλητικών συστημάτων.¹⁰⁵

Ωστόσο, η εφαρμογή των οξέων αυτών είναι ιδιαίτερα δύσκολη στην κλινική πράξη και η ανεξέλεγκτη χρήση τους μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την επιφανειακή σύνθεση του ΡΕΕΚ και, κατά συνέπεια, τον μηχανισμό συγκόλλησης.^{95,102,110} Επιπλέον, δεν υπάρχει ένα ξεκάθαρο πρωτόκολλο ως προς τον χρόνο εφαρμογής τους. Έχει υποστηριχθεί ότι η αύξηση του χρόνου αδροποίησης έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία πόρων μεγαλύτερου μεγέθους, βελτιώνοντας, έτσι, την μηχανική συγκράτηση των συγκολλητικών παραγόντων. Ωστόσο, δεν υπάρχει ένα επιβεβαιωμένο χρονικό όριο, πέρα από το οποίο η αδροποίηση επιδρά αρνητικά στην επιφάνεια του ΡΕΕΚ.

Οι Sproesser et al¹¹⁰ μελέτησαν την επίδραση του συνολικού χρόνου αδροποίησης του ΡΕΕΚ στην τελική αντοχή διάτμησης με τρεις διαφορετικές συγκολλητικές κονίες (RelyX ARC, Variolink II, Clearfil SA). Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι ο ιδανικός χρόνος συσχετιζόταν, σε κάθε περίπτωση, με την χρησιμοποιούμενη ρητινώδη κονία. Επιπλέον, η αύξηση του συνολικού χρόνου αδροποίησης οδήγησε σε μεγαλύτερο ποσοστό αποτυχιών συνεκτικού τύπου. Οι Silthampitag et al¹⁰² ανέφεραν ότι η αδροποίηση για χρονικό διάστημα 60s οδήγησε σε επιφανειακές αλλαγές, χωρίς περεταίρω δημιουργία ελεύθερων ομάδων.

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, λοιπόν, κρίνεται απαραίτητη η επιπλέον έρευνα στο κομμάτι της επίδρασης της εφαρμογής οξέων στο ΡΕΕΚ.

Η εφαρμογή κάποιου είδους γήρανσης των προς εξέταση δοκιμίων αναφέρεται σε ποσοστό πάνω από 35% των μελετών που αφορούν σε δοκιμασίες αντοχής δεσμού.¹¹¹ Οι δύο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι τρόποι γήρανσης, με σκοπό προσομοίωση των κλινικών συνθηκών, αφορούν στην εφαρμογή θερμοκύκλωσης των δοκιμίων και στην αποθήκευσή τους σε υδατικό περιβάλλον.¹¹¹

Η θερμοκύκλωση μπορεί να επηρεάσει την συνολική αντοχή δεσμού με δύο τρόπους.¹⁰¹ Από την μία μεριά, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της αντοχής δεσμού, οφειλόμενη σε επιπρόσθετο πολυμερισμό της μεσόφασης επιφάνειας ΡΕΕΚ, συγκολλητικού παράγοντα και ρητίνης. Από την άλλη πλευρά, όμως, η θερμοκύκλωση μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη μηχανικών τάσεων στην περιοχή συγκόλλησης εξαιτίας ογκομετρικών μεταβολών των συγκολλούμενων υλικών. Η αποθήκευση

των δοκιμιών σε υδατικό περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα αποτελεί, επίσης, μία καλά τεκμηριωμένη μέθοδο γήρανσης.

Στην παρούσα μελέτη, προκειμένου να αποφευχθεί περαιτέρω πολυμερισμός των προς εξέταση δεσμών που θα οδηγούσε σε υπερεκτίμηση των αποτελεσμάτων, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί η αποθήκευση σε υδατικό περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας ως εφαρμοζόμενη δοκιμασία γήρανσης. Η ενσωμάτωση μορίων νερού στην μεσόφαση των προς συγκόλληση υλικών μπορεί να προκαλέσει διάσπαση ομοιοπολικών δεσμών, οδηγώντας σε μείωση της συνολικής αντοχής δεσμού.¹⁰⁵ Για τον λόγο αυτό, η αρχική υπόθεση ήταν ότι η αποθήκευση σε νερό θερμοκρασίας 37°C για 150 ημέρες θα οδηγούσε σε μείωση της αντοχής δεσμού σε όλες τις μελετούμενες πειραματικές ομάδες. Ωστόσο, η παρατηρούμενη διαφορά τιμών μεταξύ των δύο διαφορετικών συνθηκών δεν ήταν στατιστικά σημαντική, καθώς επίσης ούτε και η συνολική επίδραση της γήρανσης στην τελική αντοχή δεσμού και στην αλληλεπίδραση της με την μεταβλητή της πειραματικής ομάδας. Κατά συνέπεια, η αρχική υπόθεση που αφορούσε στην μεταβλητή της γήρανσης απορρίφθηκε.

Στην βιβλιογραφία, η επίδραση της δοκιμασίας γήρανσης στην αντοχή δεσμού του υλικού δεν είναι ξεκάθαρη. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν με αυτά των μελετών των Kern και Lehmann¹⁰⁴ και Fuhrmann et al⁹⁸, αν και η τελευταία μελέτη αφορούσε σε υλικό τύπου PEKK καθώς και PEEK ενισχυμένο με ίνες, άμορφο και κρυσταλλικό. Αντίθετα, αρκετές μελέτες αναφέρουν στατιστικά σημαντική επίδραση της διαδικασίας γήρανσης στην τελική αντοχή δεσμού.^{76,100,101,105} Ωστόσο, οι περισσότερες αφορούσαν σε δοκιμασία εφελκυσμού και η επίδραση δεν ήταν στατιστικά σημαντική σε όλες τις μελετούμενες ομάδες.

Δεν υπάρχει μία ξεκάθαρη αντιστοιχία των εργαστηριακών δοκιμασιών γήρανσης με την κλινική πραγματικότητα και, κατά συνέπεια, δεν μπορεί να βγει ένα ξεκάθαρο αποτέλεσμα ως προς τον ρόλο της στην τελική αντοχή δεσμού.

Η χρησιμοποιούμενη ρητινώδης κονία διπλού πολυμερισμού combo.lign προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρεία για την επίτευξη ικανοποιητικής συγκόλλησης. Με δεδομένο ότι η παρούσα εργασία είχε ως σκοπό να εστιάσει στην επιφανειακή προετοιμασία του

υλικού, καθώς και στον ρόλο των ενδιάμεσων/συγκολλητικών παραγόντων στην δημιουργία δεσμού δεν χρησιμοποιήθηκαν παραπάνω από μία κονίες συγκόλλησης για περιορισμό των μεταβλητών και των πιθανών αλληλεπιδράσεων αυτών. Η δυνατότητα χημικού πολυμερισμού επιπλέον του φωτοπολυμερισμού έδωσε την δυνατότητα πληρέστερου πολυμερισμού της κονίας στο εσωτερικό του κυλινδρικού οδηγού, ελαχιστοποιώντας έτσι την πιθανότητα μη ικανοποιητικού πολυμερισμού σε βάθος που θα μπορούσε να επηρεάσει τις τελικές μετρήσεις αντοχής. Ωστόσο, η αδυναμία χρήσης διαχωριστικού παράγοντα για τον έλεγχο της επιφανειακής ζώνης αναστολής πολυμερισμού λόγω οξυγόνου μπορεί να συνέβαλλε στην ανάπτυξη τάσεων στα όρια των συγκολλούμενων 'κυλίνδρων' με την μη συγκολλούμενη επιφάνεια.

Ένας βασικός περιορισμός της παρούσας εργασίας ήταν η δυσκολία ελέγχου του ιξώδους ορισμένων ενδιάμεσων παραγόντων. Παρά την κάλυψη των μη συγκολλούμενων περιοχών με επικαλυπτική ταινία (masking tape) ένα μέρος των παραγόντων πιθανόν να απορροφήθηκε από την ταινία και να εισχώρησε στην υποκείμενη επιφάνεια συμβάλλοντας, εν τέλει, στην συνολική αντοχή δεσμού και οδηγώντας σε υπερεκτίμηση ή υποεκτίμηση των μετρούμενων τιμών αντοχής δεσμού. Έχει βρεθεί από μελέτη ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων ότι η προσομοίωση περίσσειας συγκολλητικού παράγοντα μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της μέγιστης διατμητικής αντοχής σε ποσοστό έως και 20%.¹¹²

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε δοκιμασία διάτμησης για την εκτίμηση της αντοχής δεσμού για τα εξεταζόμενα κλινικά πρωτόκολλα. Η δοκιμασία διάτμησης είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη, με συχνότητα αναφοράς 26% στην βιβλιογραφία που αφορά στις δοκιμασίες αντοχής δεσμού, κυρίως επειδή αποτελεί σχετικά εύκολη και γρήγορη διαδικασία.¹¹¹ Οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν δοκιμασίες διάτμησης ή εφελκυσμού για την μέτρηση της αντοχής δεσμού, χωρίς ωστόσο να υπάρχει καμία βιβλιογραφική ένδειξη συσχέτισης με την κλινική πράξη.¹¹² Επιπλέον, οι συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμασιών δεν αναφέρονται σχεδόν ποτέ λεπτομερώς ώστε να μπορεί να γίνει ακριβής ανάλυση των αποτελεσμάτων.¹¹³

Ως ονομαστική αντοχή δεσμού ορίζεται το πηλίκο του φορτίου αποτυχίας διαιρούμενο από την διατομή της συγκολλούμενης επιφάνειας.^{113,114} Η αντοχή που μετρείται κατά αυτό τον τρόπο έχει υποστηριχθεί ότι υποεκτιμά σημαντικά την πραγματική αντοχή δεσμού στην μεσόφαση.^{112,113}

Το μοντέλο προσέγγισης της ονομαστικής αντοχής δεσμού προϋποθέτει μια ομοιόμορφη κατανομή τάσεων στην μεσόφαση, υπόθεση η οποία, ωστόσο, έχει αποδειχθεί από ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων ως εσφαλμένη.¹¹²⁻¹¹⁴ Ακόμα και σήμερα δεν είναι πλήρως γνωστές οι τάσεις που αναπτύσσονται ενδοστοματικά στην μεσόφαση δοντιού-αποκαταστατικού υλικού ως αποτέλεσμα της εφαρμογής μασητικών φορτίων, θερμικών φορτίσεων ή τάσεων οφειλόμενων στην συστολή πολυμερισμού. Κατά συνέπεια, η ονομαστική αντοχή δεσμού δεν είναι αντιπροσωπευτική των τάσεων που αναπτύσσονται στην μεσόφαση.¹¹³

Έχει δειχθεί ότι υπάρχουν τοπικά συγκεντρωμένες τάσεις που μπορεί να ξεπεράσουν κατά πολύ την μετρούμενη ονομαστική τιμή αντοχής.¹¹²⁻¹¹⁴ Η ονομαστική αντοχή εξαρτάται στην πραγματικότητα από την επίτευξη της κρίσιμης τάσης στο πιο ευαίσθητο σημείο, συνήθως στο άκρο της συγκολλούμενης επιφάνειας.¹¹³ Κατά συνέπεια, δεν μας δίνει μία ξεκάθαρη τιμή, αλλά αποτελεί απλά μία σχετική ένδειξη των τάσεων που μπορεί να αντέξει ένα υλικό με δεδομένη κατανομή ατελειών/ρωγμών.

Οι τάσεις στην μεσόφαση δεν είναι ομοιόμορφες, αλλά εξαρτώνται σημαντικά από την γεωμετρία των δοκιμίων, καθώς και από την μέθοδο φόρτισής τους.¹¹³ Κατά συνέπεια, διαφορές στην μετρούμενη τιμή αντοχής δεν σχετίζονται απαραίτητα με διακύμανση της πραγματικής αντοχής δεσμού στην μεσόφαση.¹¹³ Οι δοκιμασίες μέτρησης αντοχής διάτμησης είναι πιο ευαίσθητες σε αυτές τις μεταβολές της γεωμετρίας φόρτισης.¹¹³ Επιπλέον ο τύπος του εξεταζόμενου συγκολλητικού παράγοντα παίζει μεγάλο ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα, ιδιαίτερα το μέτρο ελαστικότητας, αφού υπάρχει θετική συσχέτισή του με την τελική τιμή αντοχής.¹¹¹⁻¹¹³ Η χρησιμοποίηση υλικών με διαφορετικά μέτρα ελαστικότητας μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικές τιμές της ονομαστικής αντοχής δεσμού, ενώ η πραγματική αντοχή δεσμού μπορεί να είναι η ίδια.^{112,113}

Όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος φόρτισης επηρεάζει σημαντικά τις τιμές αντοχής. Οι διαφορετικές σχεδιάσεις ασκούμενου φορτίου (σημειακή εφαρμογή, τύπου θηλιάς, τύπου άκρου μάχαιρας), καθώς και το σημείο εφαρμογής του αποτελούν σημαντικό παράγοντα διακύμανσης των μετρούμενων τιμών.^{112,113} Οι τάσεις στην μεσόφαση των υλικών αυξάνονται καθώς το σημείο εφαρμογής του φορτίου απομακρύνεται από αυτή.¹¹³ Αυτό οφείλεται στην ανάπτυξη εντονότερων στιγμών κάμψης.^{112,113} Η μεγαλύτερη συγκέντρωση διατμητικών τάσεων εντοπίζεται ελαφρώς μακριά του σημείου εφαρμογής.¹¹² Οι αναπτυσσόμενες τάσεις μειώνονται σημαντικά σε όλες τις κατευθύνσεις γύρω από το σημείο εφαρμογής, ιδιαίτερα όταν το εφαρμοζόμενο φορτίο είναι εντοπισμένο (σχεδίαση τύπου άκρου μάχαιρας).¹¹² Εξαιτίας της συγκέντρωσης τάσεων στο σημείο φόρτισης και στην μεσόφαση των εξεταζόμενων υλικών είναι απίθανη η εξαγωγή ποσοτικών πληροφοριών για την συγκόλληση από μηχανικές δοκιμασίες αντοχής.¹¹²

Με σκοπό τον περιορισμό, κατά το δυνατόν, της επιφάνειας συγκόλλησης εισήχθη το 2002 η δοκιμασία αντοχής μικρο-διάτμησης. Ωστόσο και η μέθοδος αυτή δεν είναι ελεύθερη προβλημάτων. Έχει βρεθεί ότι η σχεδίαση αυτή μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη κάμψη κατά την δοκιμασία και μη ομοιόμορφη φόρτιση των δοκιμίων που μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις να είναι εντονότερη από αυτή μίας συμβατικής δοκιμασίας διάτμησης.¹¹¹ Οι Placido et al ανέφεραν ότι τα αποτελέσματα δοκιμασιών μικρο-διάτμησης μπορεί στην πραγματικότητα να αντιπροσωπεύουν την τιμή αντοχής διάτμησης σε χειρότερο βαθμό από αυτά μίας συμβατικής δοκιμασίας διάτμησης.¹¹⁵ Επιπλέον, είναι αδύνατο να περιοριστεί ο εξεταζόμενος συγκολλητικός παράγοντας στην προς συγκόλληση επιφάνεια.¹¹¹ Οι ανωτέρω λόγοι, σε συνδυασμό με την πολυπλοκότερη και τεχνικά πιο ευαίσθητη διαδικασία κατασκευής των δοκιμίων, έχουν ως αποτέλεσμα να μην έχει εδραιωθεί η δοκιμασία αυτή, η οποία αναφέρεται βιβλιογραφικά σε ποσοστό μόλις 7% στις πιο πρόσφατες μελέτες που αφορούν σε δοκιμασίες αντοχής δεσμού.¹¹¹

Ούτε η ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων ούτε οι στατικές δοκιμασίες φόρτισης μπορούν πάντα να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες ως προς την πιθανότητα αποτυχίας των υλικών στην κλινική πράξη εφόσον δεν λαμβάνονται υπόψιν ούτε η χρονική εξάρτηση της αποτυχίας ούτε η

σχέση μεταξύ συγκέντρωσης τάσεων, κατανομής ρωγμών και αστάθειας ρωγμών.¹¹² Επιπλέον, επειδή οι περισσότερες κλινικές αποτυχίες προκύπτουν μετά από πολλούς κύκλους φόρτισης - και όχι από την εφαρμογή ενός στατικού φορτίου - είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται οι αρχές της μηχανικής θραύσης ή κυκλικής φόρτισης που ανταποκρίνονται καλύτερα στην συμπεριφορά των ψαθυρών υλικών.

Σε κάθε περίπτωση η δυναμική φόρτιση των δοκιμίων αντί της στατικής δοκιμασίας αντοχής βρίσκεται πιο κοντά στην κλινική πραγματικότητα, αφού σπανίως στην κλινική πράξη ένας δεσμός αποτυγχάνει από έντονες διατμητικές/εφελκυστικές δυνάμεις.¹¹¹ Αντίθετα, υπόκειται σε μία σειρά κυκλικών υπο-κρίσιμων φορτίων που αναπτύσσονται κατά την μάσηση. Οι δοκιμασίες κόπωσης είναι περισσότερο χρονοβόρες και δύσκολες ως προς την υλοποίησή τους, με αποτέλεσμα ελάχιστες δοκιμασίες να έχουν διεξαχθεί τα τελευταία χρόνια προς εκτίμηση της κλινικής αποτελεσματικότητας υλικών.¹¹¹ Επιπλέον, με γνώμονα την δαπάνη επιπλέον κόστους και χρόνου, τα νέα δεδομένα που λαμβάνονται από τέτοιες δοκιμασίες όσο αφορά στην αποτελεσματικότητα δεσμού συγκριτικά με τις απλούστερες και γρηγορότερες στατικές δοκιμασίες είναι ελάχιστα.¹¹¹

Μια εναλλακτική προσέγγιση που έχει προταθεί για την εκτίμηση της αντοχής δεσμού είναι η εφαρμογή της μηχανικής θραύσης στην μέτρηση αντοχής δεσμού.¹¹⁴ Η κατασκευή δοκιμίων για την εφαρμογή δοκιμασίας αντοχής θραύσης είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη, γι' αυτό και η προσέγγιση αυτή δεν έχει εδραιωθεί ως ικανοποιητική εναλλακτική των δοκιμασιών ονομαστικής αντοχής.¹¹⁴

Στην δοκιμασία αντοχής θραύσης υπάρχουν δύο βασικά σημεία στα οποία θα πρέπει να δοθεί προσοχή.¹¹⁴ Πρώτα, η γεωμετρία των δοκιμίων παίζει σημαντικό ρόλο στην ακρίβεια της δοκιμασίας. Δεύτερο, η εξίσωση υπολογισμού της κρίσιμης ενέργειας G_{IC} έχει προέλθει από την μηχανική θραύσης υλικών με γραμμική-ελαστική συμπεριφορά, μία συμπεριφορά που δεν ανταποκρίνεται πλήρως σε αυτή των βιοϋλικών. Για τον σκοπό αυτό, η προσθήκη ενός διορθωτικού παράγοντα ώστε η εξίσωση αυτή να ανταποκρίνεται στις μη γραμμικές και πλαστικές συμπεριφορές κρίνεται απαραίτητη.

Προς την κατεύθυνση αυτή, οι Tantbirojn et al¹¹⁴ χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη δοκιμασία θραύσης με σκοπό την απλοποίηση της εργαστηριακής διαδικασίας κατέληξαν ότι η προσέγγιση δοκιμασίας αντοχής θραύσης καταλήγει σε συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα δεσμού τα οποία δεν έχουν ουσιαστική διαφορά από τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από μία δοκιμασία ονομαστικής αντοχής δεσμού. Για τον λόγο αυτό, λοιπόν, ίσως δεν έχει καμία χρησιμότητα η αντικατάσταση της καλά εδραιωμένης και σχετικά εύκολης δοκιμασίας αντοχής διάτμησης με την πολυπλοκότερη δοκιμασία αντοχής θραύσης.

Η απουσία τυποποίησης των δοκιμασιών αντοχής καθιστά δύσκολη την άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων διαφορετικών ερευνών.¹⁰⁵ Τα αποτελέσματα των δοκιμασιών αντοχής δεσμού, όπως προαναφέρθηκε, επηρεάζονται τόσο πολύ από τις συνθήκες διεξαγωγής της δοκιμασίας ώστε η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ διαφορετικών εργαστηρίων να είναι πρακτικά αδύνατη.¹¹³ Ακόμα και για την διεξαγωγή παρόμοιων δοκιμασιών από το ίδιο εργαστήριο μπορεί να προκύψουν μεγάλες διαφορές.¹¹³

Έτσι, οι παρατηρούμενες διαφορές στις μετρήσεις τιμών αντοχής μπορεί σε πολλές περιπτώσεις να αποδοθούν σε ανεπαρκή έλεγχο των μεταβλητών διεξαγωγής της εργαστηριακής δοκιμασίας.¹¹³ Η σύγκριση μεταξύ αποτελεσμάτων διαφορετικών δοκιμασιών θα είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση που επιτευχθεί ίδια κατανομή τάσεων στην μεσόφαση.¹¹³ Ακόμα και τότε όμως τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο για σύγκριση της αποτελεσματικότητας διαφορετικών συγκολλητικών παραγόντων και σε καμία περίπτωση δεν μπορούν να συσχετιστούν άμεσα με την κλινική πραγματικότητα.¹¹³

Η χρήση των κλασικών δοκιμασιών αντοχής δεσμού θα πρέπει να περιορίζεται στην σύγκριση σχετικών επιδράσεων των ιδιοτήτων των υλικών, της μικροδομής τους και συνθηκών επεξεργασίας που μπορεί να βελτιώσουν την αντοχή θραύσης, και όχι να χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή κλινικών συμπερασμάτων που αφορούν στην πιθανότητα θραύσης των υλικών.¹¹²

Στην παρούσα εργασία οι μέσες τιμές διατμητικής αντοχής των εξεταζόμενων πρωτοκόλλων επιφανειακής προετοιμασίας κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα ή και ξεπέρασαν, σε κάποιες περιπτώσεις, τις

αντίστοιχες παλιότερων μελετών. Ωστόσο, εφόσον δεν υπάρχει βιβλιογραφική τεκμηρίωση ως προς το ελάχιστο αποδεκτό όριο τιμών αντοχής δεσμού του ΡΕΕΚ, δεν μπορεί να εξαχθεί ένα ασφαλές συμπέρασμα ως προς την αποτελεσματικότητά τους.

Οι πληροφορίες που δίνει η κατασκευάστρια εταιρεία σχετικά με το ποσοστό και την ακριβή σύνθεση των κεραμικών ενισχυτικών ουσιών που περιέχονται στην μήτρα του υλικού είναι ελάχιστες. Κατά συνέπεια, δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί με σιγουριά η αποτελεσματικότητα των εξεταζόμενων πρωτοκόλλων προετοιμασίας, ούτε να διατυπωθούν συστάσεις σχετικές με την χημεία του υλικού με σκοπό την βελτίωση του αποτελέσματος.

Τέλος, το αυξημένο ποσοστό αποτυχιών δεσμού συγκολλητικού τύπου υποδηλώνει την ανάγκη ανεύρεσης τρόπων για περαιτέρω βελτίωση της διαδικασίας συγκόλλησης.

Σε κάθε περίπτωση τα ευρήματα αυτά αποτελούν μία σχετική ένδειξη της συμπεριφοράς των ανωτέρω συνδυασμών σε μηχανική δοκιμασία και δεν θα πρέπει να γενικεύονται με εφαρμογή τους στην κλινική πράξη. Προς την κατεύθυνση αυτή απαιτείται περαιτέρω έρευνα με κλινική δοκιμασία των προτεινόμενων πρωτοκόλλων για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων και βελτιστοποίησή τους.

Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να διατυπωθούν τα εξής συμπεράσματα:

1. Η εφαρμογή διαφορετικών πρωτοκόλλων επιφανειακής προετοιμασίας του υλικού επηρέασε την τελική αντοχή δεσμού σε στατιστικά σημαντικό βαθμό.
2. Η αποθήκευση σε υδατικό περιβάλλον δεν είχε καμία επίδραση στην συνολική αντοχή δεσμού.
3. Ο συνδυασμός αμμοβόλησης με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας, σιλανιούχου ενδιάμεσου παράγοντα με φωσφορικά μονομερή και συγκολλητικού παράγοντα με μεθακρυλικά μονομερή (Αμμοβολή 30μm + Clearfil Ceramic Primer - visio.link) δεν συνέβαλλε σε ουσιαστική βελτίωση της αντοχής δεσμού.
4. Ο συνδυασμός αμμοβόλησης με πυριτιούχους κόκκους αλουμίνας, σιλανιούχου ενεργοποιητή και συγκολλητικού παράγοντα με μεθακρυλικά μονομερή (Αμμοβολή 30μm + Espe Sil - Visio-Bond) έδωσε θετικά αποτελέσματα αντοχής δεσμού και θα μπορούσε να αποτελέσει μια εναλλακτική μέθοδο προετοιμασίας του προς συγκόλληση ΡΕΕΚ.

Βιβλιογραφία

1. Ανδριτσάκης ΔΠ. Ολοκεραμικές αισθητικές αποκαταστάσεις, Αθήνα 1994
2. Hoffmann-Axthelm W. History of dentistry. Chicago: Quintessence Publ. Co. Inc.; 1981
3. Ring ME. Dentistry: An illustrated history. St. Louis: HN Abrams Inc. Publ., NY and The CV Mosby Co.; 1985
4. Αδάμ ΑΚ. Οδοντιατρικά υλικά. Αθήνα: Επιστημονικές Εκδόσεις Γρ. Παρισιάνος; 1973
5. Λομβαρδάς ΓΠ. Προσθετική. Αθήνα: Εκδόσεις Μέλισσα; 1987
6. Johnston JF, Mumford G, Dykema RW. Modern practice in dental ceramics. Philadelphia: WB Saunders Co.; 1967
7. Tylman SD. Theory and practice of crown and fixed partial prosthodontics. 6th edition. St. Louis: CV. Mosby Co.; 1970
8. Stein RS, Kuwata M. A dentist and a dental technologist analyze current ceramo-metal procedures. Dent Clin North Am. 1977 Oct;21(4):729-49
9. Yamamoto M. Metal-Ceramics. Chicago: Quintessence Publ. Co. Inc.; 1985
10. Pincus CL. Building mouth personality. J Calif Dent Assoc 1938;14:125-9
11. Faunce FR, Myers DR. Laminate veneer restoration of permanent incisors. J Am Dent Assoc. 1976 Oct;93(4):790-2
12. Buonocore MG. Simple method of increasing the adhesion of acrylic filling material to enamel surfaces. J Dent Res. 1955 Dec;34(6):849-53
13. Bowen RL. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. J Am Dent Assoc. 1963 Jan;66(1):57-64
14. Simonsen RJ, Calamia JR. Tensile bond strength of etched porcelain [Abstract]. J Dent Res. 1983;62:297
15. Horn HR. Porcelain laminate veneers bonded to etched enamel. Dent Clin North Am. 1983 Oct;27(4):671-84
16. Southan DE. The porcelain jacket crown, Proceedings of the First International Symposium on Ceramics. Chicago: Quintessence Publ. Co. Inc.; 1983
17. Graig RG. Restorative Dental Materials. 8th edition. St. Louis: CV. Mosby Co.; 1989. p. 492-3

18. McLean JW, Hughes TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. *Br Dent J.* 1965 Sep 21;119(6):251-67
19. Hopkins K. A method of strengthening aluminous porcelain jacket crowns. *Br Dent J.* 1981 Oct 6;151(7):225-7
20. Sozio RB, Riley EJ. The shrink-free ceramic crown. *J Prosthet Dent.* 1983 Feb;49(2):182-7
21. Sozio RB, Riley EJ. Shrink-free ceramic. *Dent Clin North Am.* 1985 Oct;29(4):705-17
22. Adair PJ, Grossman DG. The castable ceramic crown. *Int J Periodontics Restorative Dent.* 1984;4(2):32-46
23. Hobo S, Iwata J. Castable apatite ceramics as a new biocompatible restorative material. I. Theoretical considerations. *Quintessence Int.* 1985;16:136-41
24. Σολδάτος Ν, Κοντακιώτης Γ, Γούσιας Η, Χριστόπουλος Π, Μελακόπουλος Ι. Ζιρκονία: Ιδιότητες, κλινικές εφαρμογές και παρουσίαση κλινικών περιπτώσεων. *ΣΤΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ* 2009;66(1): 3-16
25. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999 Jan;20(1):1-25
26. Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent.* 2007 Nov;35(11):819-26
27. Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res.* 2013 Oct;57(4):236-61
28. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature.* 1975 Dec;258:703-4
29. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008 Mar;24(3):299-307
30. Heuer AH, Lange FF, Swain MV, Evans AG. Transformation toughening: an overview. *J Am Ceram Soc.* 1986 Mar;69(3):i-iv
31. Gupta TK, Lange FF, Bechtold JH. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. *J Mater Sci.* 1978 Jul;13(7):1464-70
32. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic

- materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater.* 2004 Jun;20(5):449-56
33. Hannink RH, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J Am Ceram Soc.* 2000 Mar;83(3):461-87.
34. Thompson I, Rawlings RD. Mechanical behaviour of zirconia and zirconia-toughened alumina in a simulated body environment. *Biomaterials.* 1990 Sep;11(7):505-8
35. Cales B. Zirconia as a sliding material: histologic, laboratory, and clinical data. *Clin Orthop Relat Res.* 2000 Oct;379:94-112
36. Swab JJ. Low temperature degradation of Y-TZP materials. *Journal of Materials Science.* 1991 Jan;26(24):6706-14.
37. Cales B, Stefani Y, Lilley E. Long-term in vivo and in vitro aging of a zirconia ceramic used in orthopaedy. *J Biomed Mater Res.* 1994 May;28(5):619-24
38. Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Part II: Zirconia veneering ceramics. *Dent Mater.* 2006 Sep;22(9):857-63
39. Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials.* 2007 Nov;28(32):4845-69
40. May R. Polyetheretherketones. In: Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI, editors. *Encyclopedia of polymer science and engineering.* New York: John Wiley and Sons; 1988. p. 313-20
41. Dominighaus H. *Resin material and its properties.* Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 2005. p. 1203-22
42. Rigby RB. Polyetheretherketone. In: Margolis JM, editor. *Engineering thermoplastics: Properties and applications.* New York: Marcel Dekker, Inc.; 1985. p. 299-314.
43. Shekar RI, Kotresh TM, Rao PMD, Kumar K. Properties of high modulus PEEK yarns for aerospace applications. *J Appl Polym Sci.* 2009 May;112(4):2497-510
44. Blundell DJ, Osborn BN. The morphology of poly(aryl-etherketone). *Polymer.* 1983 Aug;24(8):953-8

45. Toth JM, Wang M, Estes BT, Scifert JL, Seim HB 3rd, Turner AS. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications. *Biomaterials*. 2006 Jan;27(3):324-34
46. Ballara A, Trotignon JP, Verdu J. Skin-core structure of polyetherketone injection-moulded parts from DSC measurements. *J Mater Sci Lett*. 1986 Jul;5(7):706-8
47. Kemmish DJ, Hay JN. The effect of physical ageing on the properties of amorphous PEEK. *Polymer*. 1985 Jun;26(6):905-12
48. Atkinson JR, Hay JN, Jenkins MJ. Enthalpic relaxation in semi-crystalline PEEK. *Polymer*. 2002 Feb;43(3):731-5
49. Ha SW, Kirch M, Birchler F, Eckert KL, Mayer J, Wintermantel E, Sittig C, Pfund-Klingenfuss I, Textor M, Spencer ND, Guecheva M, Vonmont H. Surface activation of polyetheretherketone (PEEK) and formation of calcium phosphate coatings by precipitation. *J Mater Sci Mater Med*. 1997 Nov;8(11):683-90
50. Dawson PC, Blundell DJ. X-Ray data for poly(aryl-ether-ketones). *Polymer*. 1980 May;21(5):577-8
51. Stober EJ, Seferis JC, Keenan JD. Characterization and exposure of polyetherketone (PEEK) to fluid environments. *Polymer*. 1984 Dec;25(12):1845-52
52. Boinard E, Pethrick RA, McFarlane CJ. The influence of thermal history on the dynamic mechanical and dielectric studies of polyetherketone exposed to water and brine. *Polymer*. 2000 Feb;41(3):1063-76
53. Hay JN, Kemmish DJ. Thermal decomposition of poly(aryl ether ketone ketones). *Polymer*. 1987 Nov;28(12):2047-51
54. Buggy M, Carew A. Effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetherketone (PEEK). Part I: static and dynamic flexural properties. *J Mater Sci*. 1994 Jan;29(7):1925-29
55. Buggy M, Carew A. Effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetherketone (PEEK). Part II: morphological changes. *J Mater Sci*. 1994 Jan;29(7):2255-59
56. Cole KC, Casella IG. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation in poly(ether-ether-ketone)-carbon composites. *Polymer*. 1993 Feb;34(4):740-5

57. Jones DP, Leach DC, Moore DR. Mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) for engineering applications. *Polymer*. 1985 Aug;26(9):1385–93
58. Karger-Kocsis J, Friedrich K. Temperature and strain-rate effects on the fracture toughness of polyetheretherketone and its short glass-fibre reinforced composite. *Polymer*. 1986 Nov;27(11):1753–60
59. Lin SH, Ma CCM, Tai NH. Mechanical properties and morphology of different carbon fiber lengths in reinforced polyetheretherketone (PEEK) composites. *J Advanced Mater*. 1997 Jan;28(2):56–62
60. Hamdan S, Swallowe GM. Strain-rate and temperature dependence of the mechanical properties of polyetherketone and polyetheretherketone. *J Mat Sci*. 1996 Jan;31(6):1415–23
61. Rae PJ, Brown EN, Orlor EB. The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response. *Polymer*. 2007 Jan;48(2):598–615
62. Chivers RA, Moore DR. The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-ether-ether-ketone) resin. *Polymer*. 1994 Jan;35(1):110–16
63. Cebe P, Chung SY, Hong S. Effect of thermal history on mechanical properties of polyetheretherketone below the glass transition temperature. *J Appl Polym Sci*. 1987 Feb;33(2):487–503
64. Garcia-Gonzalez D, Rusinek A, Jankowiak T, Arias A. Mechanical impact behavior of polyether-ether-ketone (PEEK). *Composite Structures*. 2015 Jun;124:88-99
65. Chen F, Ou H, Lu B, Long H. A constitutive model of polyether-ether-ketone (PEEK). *J Mech Behav Biomed Mater*. 2016 Jan;53:427-33
66. Williams DF, McNamara A, Turner RM. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications. *J Mat Sci Letters*. 1987 Feb;6(2):188-90
67. Wenz LM, Merritt K, Brown SA, Moet A, Steffee AD. In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites. *J Biomed Mater Res*. 1990 Feb;24(2):207–15

68. Hunter A, Archer CW, Walker PS, Blunn GW. Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use. *Biomaterials*. 1995 Mar;16(4):287–95
69. Morrison C, Macnair R, MacDonald C, Wykman A, Goldie I, Grant MH. In vitro biocompatibility testing of polymers for orthopaedic implants using cultured fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials*. 1995 Sep;16(13):987–92
70. Cook SD, Rust-Dawicki AM. Preliminary evaluation of titanium-coated PEEK dental implants. *Journal of Oral Implantology*. 1995 Jan;21(3):176–81
71. Lin TW, Corvelli AA, Frondoza CG, Roberts JC, Hungerford DS. Glass peek composite promotes proliferation and osteocalcin production of human osteoblastic cells. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1997 Aug;36(2):137–44
72. Katzer A, Marquardt H, Westendorf J, Wening JV, von Foerster G. Polyetheretherketone --cytotoxicity and mutagenicity in vitro. *Biomaterials*. 2002 Apr;23(8):1749–59
73. Panayotov IV, Orti V, Cuisinier F, Yachouh J. Polyetheretherketone (PEEK) for medical applications. *J Mater Sci Mater Med*. 2016 Jul;27(7):118
74. Heimer S, Schmidlin PR, Roos M, Stawarczyk B. Surface properties of polyetheretherketone after different laboratory and chairside polishing protocols. *J Prosthet Dent*. 2017 Mar;117(3):419-425
75. Stawarczyk B, Eichberger M, Uhrenbacher J, Wimmer T, Edelhoff D, Schmidlin PR. Three-unit reinforced polyetheretherketone composite FDPs: Influence of fabrication method on load-bearing capacity and failure types. *Dent Mater J*. 2015;34(1):7-12
76. Rosentritt M, Preis V, Behr M, Sereno N, Kolbeck C. Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications. *Clin Oral Investig*. 2015 Apr;19(3):739-44
77. Kyomoto M, Moro T, Takatori Y, Kawaguchi H, Nakamura K, Ishihara K. Self-initiated surface grafting with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) on poly(ether-etherketone). *Biomaterials*. 2010 Feb;31(6):1017-24
78. Chu XX, Wu ZX, Huang RJ, Zhou Y, Li LF. Mechanical and thermal expansion properties of glass fibers reinforced PEEK composites at cryogenic temperatures. *Cryogenics*. 2010 Feb;50(2):84-8.

79. Abu Bakar MS, Cheng MH, Tang SM, Yu SC, Lia K, Tan CT, et al. Tensile properties, tension-tension fatigue and biological response of polyetheretherketone-hydroxyapatite composites for load-bearing orthopaedic implants. *Biomaterials*. 2003 Jun;24(13):2245-50.
80. Wang Q, Xue Q, Shen W, Zhang J. The friction and wear properties of nanometer ZrO₂-filled polyetheretherketone. *J Appl Polym Sci*. 1998 Jul;69(1):135-41.
81. Wu X, Liu X, Wei J, Ma J, Deng F, Wei S. Nano-TiO₂/PEEK bioactive composite as a bone substitute material: in vitro and in vivo studies. *Int J Nanomedicine*. 2012 Mar;7:1215-25
82. Najeeb S, Zafar MS, Khurshid Z, Siddiqui F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. *J Prosthodont Res*. 2016 Jan;60(1):12-9
83. Lee WT, Koak JY, Lim YJ, Kim SK, Kwon HB, Kim MJ. Stress shielding and fatigue limits of poly-ether-ether-ketone dental implants. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2012 May;100(4):1044-52
84. Schwitalla AD, Müller WD. PEEK dental implants: a review of the literature. *J Oral Implantol*. 2013 Dec;39(6):743-9
85. Schwitalla AD, Spintig T, Kallage I, Müller WD. Flexural behavior of PEEK materials for dental application. *Dent Mater*. 2015 Nov;31(11):1377-84
86. Hahnel S, Wieser A, Lang R, Rosentritt M. Biofilm formation on the surface of modern implant abutment materials. *Clin Oral Implants Res*. 2015 Nov;26(11):1297-301
87. Koutouzis T, Richardson J, Lundgren T. Comparative soft and hard tissue responses to titanium and polymer healing abutments. *J Oral Implantol*. 2011 Mar;37(Special Issue):174–82
88. Tetelman ED, Babbush CA. A new transitional abutment for immediate aesthetics and function. *Implant Dent*. 2008 Mar;17(1):51-8
89. Santing HJ, Meijer HJ, Raghoobar GM, Özcan M. Fracture strength and failure mode of maxillary implant-supported provisional single crowns: a comparison of composite resin crowns fabricated directly over PEEK abutments and solid titanium abutments. *Clin Implant Dent Relat Res*. 2012 Dec;14(6):882-9

90. Tannous F, Steiner M, Shahin R, Kern M. Retentive forces and fatigue resistance of thermoplastic resin clasps. *Dent Mater.* 2012 Mar;28(3):273-8
91. Costa-Palau S, Torrents-Nicolas J, Brufau-de Barberà M, Cabratosa-Termes J. Use of polyetheretherketone in the fabrication of a maxillary obturator prosthesis: a clinical report. *J Prosthet Dent.* 2014 Sep;112(3):680-2
92. Bayer S, Komor N, Kramer A, Albrecht D, Mericske-Stern R, Enkling N. Retention force of plastic clips on implant bars: a randomized controlled trial. *Clin Oral Implants Res.* 2012 Dec;23(12):1377-84
93. Beuer F, Steff B, Naumann M, Sorensen JA. Load-bearing capacity of all-ceramic three-unit fixed partial dentures with different computer-aided design (CAD)/computer-aided manufacturing (CAM) fabricated framework materials. *Eur J Oral Sci.* 2008 Aug;116(4):381-6
94. Kolbeck C, Behr M, Rosentritt M, Handel G. Fracture force of tooth-tooth- and implant-tooth-supported all-ceramic fixed partial dentures using titanium vs. customised zirconia implant abutments. *Clin Oral Implants Res.* 2008 Oct;19(10):1049-53
95. Schmidlin PR, Stawarczyk B, Wieland M, Attin T, Hämmerle CH, Fischer J. Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK. *Dent Mater.* 2010 Jun;26(6):553-9
96. Hallmann L, Mehl A, Sereno N, Hämmerle CH. The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. *Appl Surf Sci.* 2012 Jul;258(18): 7213-8
97. Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, Schmidlin PR. Polyetheretherketone-a suitable material for fixed dental prostheses? *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2013 Oct;101(7):1209-16
98. Fuhrmann G, Steiner M, Freitag-Wolf S, Kern M. Resin bonding to three types of polyaryletherketones (PAEKs)-durability and influence of surface conditioning. *Dent Mater.* 2014 Mar;30(3):357-63
99. Zhou L, Qian Y, Zhu Y, Liu H, Gan K, Guo J. The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials. *Dent Mater.* 2014 Aug;30(8):209-15

100. Stawarczyk B, Bähr N, Beuer F, Wimmer T, Eichberger M, Gernet W, Jahn D, Schmidlin PR. Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone. *Clin Oral Investig*. 2014 Jan;18(1):163-70
101. Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, Roos M, Schmidlin PR. Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: impact of different adhesives. *Dent Mater J*. 2013 Jun;32(3):441-8
102. Silthampitag P, Chaijareenont P, Tattakorn K, Banjongprasert C, Takahashi H, Arksornnukit M. Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK. *Dent Mater J*. 2016 Jul;35(4):668-74
103. Noiset O, Schneider YJ, Marchand-Brynaert J. Adhesion and growth of CaCo2 cells on surface-modified PEEK substrata. *J Biomater Sci Polym Ed*. 2000 Jul;11(7):767-86
104. Kern M, Lehmann F. Influence of surface conditioning on bonding to polyetheretherketon (PEEK). *Dent Mater*. 2012 Dec;28(12):1280-3
105. Stawarczyk B, Jordan P, Schmidlin PR, Roos M, Eichberger M, Gernet W, Keul C. PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins. *J Prosthet Dent*. 2014 Nov;112(5):1278-88
106. Keul C, Liebermann A, Schmidlin PR, Roos M, Sener B, Stawarczyk B. Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites. *J Adhes Dent*. 2014 Aug;16(4):383-92
107. BioHPP - The new class of materials in prosthetics, Bredent Group, Senden, Germany:2-4
108. Ourahmoune R, Salvia M, Mathia TG, Mesrati N. Surface morphology and wettability of sandblasted PEEK and its composites. *Scanning*. 2014 Jan-Feb;36(1):64-75
109. CoJet Product Dossier, 3M ESPE, Seefeld, Germany:1-27
110. Sproesser O, Schmidlin PR, Uhrenbacher J, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. Effect of sulfuric acid etching of polyetheretherketone on the shear bond strength to resin cements. *J Adhes Dent*. 2014 Oct;16(5):465-72

111. Van Meerbeek B, Peumans M, Poitevin A, Mine A, Van Ende A, Neves A, De Munck J. Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes. *Dent Mater.* 2010 Feb;26(2):e100-21
112. DeHoff PH, Anusavice KJ, Wang Z. Three-dimensional finite element analysis of the shear bond test. *Dent Mater.* 1995 Mar;11(2):126-31
113. Van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G. A critique of bond strength measurements. *J Dent.* 1989 Apr;17(2):61-7
114. Tantbirojn D, Cheng YS, Versluis A, Hodges JS, Douglas WH. Nominal shear or fracture mechanics in the assessment of composite-dentin adhesion? *J Dent Res.* 2000 Jan;79(1):41-8
115. Placido E, Meira JB, Lima RG, Muench A, de Souza RM, Ballester RY. Shear versus micro-shear bond strength test: a finite element stress analysis. *Dent Mater.* 2007 Sep;23(9):1086-92