

Primjena adheziva u dentalnoj medicini

Pale, Željka

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:587291>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Željka Pale

PRIMJENA ADHEZIVA U DENTALNOJ MEDICINI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu
Doc. dr. sc. Ljerka Kratožil Krehula, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu
Dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Zagreb, srpanj 2016.

SAŽETAK

Primjena adheziva u dentalnoj medicini

Tehnologija razvoja adheziva za medicinsku primjenu svoj najveći procvat doživljava u području dentalne medicine. Proizvedeni su adhezivi čija je zadaća stvaranje potpune i trajne adhezije za zubna tkiva, kao i antibakterijska zaštita. Ta zadaća nije samo zdravstvene već i estetske prirode.

Dentinski adhezivi postaju neizostavni u velikom broju zahvata: izradi kompozitnih ispuna, kompozitnih i keramičkih inlea, reparaciji frakturiranih i proširivanju prirodnih zubi, fiksiranju keramičkih krunica i ljuskica, izradi mostova itd.

Uloga dentinskih adheziva je da povežu dva materijala različitih osobina - hidrofobni ispun s vlažnim dentinom. Pri tom adhezivi s ispunom ostvaruju kemijsku vezu, a s rubnim tkivom mikromehaničku, a neki i kemijsku vezu.

U ovom radu dan je pregled dentinskih adheziva i njihove primjene. Provedena su ispitivanja dvije vrste dentinskih materijala: Kompozita (A) koji se koristi za restauraciju zubnih tkiva i Adheziva (B) koji se koristi za vezivanje dentina i cakline. Na uzorcima kompozita i adheziva provedena su ispitivanja strukturnih i površinskih svojstava primjenom FTIR-ATR spektroskopije i mjerenja kontaktnog kuta te toplinskih svojstava primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (B). Proračun parametara adhezije poslužio je za kvantitativnu procjenu interakcija kompozit/adheziv.

Ključne riječi: dentinski adhezivi, međupovršina, dentinski kompozit/adheziv, parametri adhezije

SUMMARY

Application of adhesives in dental medicine

Technology of adhesive development for medical applications is mostly used in dental medicine. Manufactured adhesives are used for creating a complete and lasting adhesion with tooth tissue along with antibacterial protection. Their task is not only health benefit but also aesthetics.

Dentine adhesives become indispensable for number of procedures: creating composite fillings, composite and ceramic inlays, repairing fractured teeth and expanding natural ones, fixing ceramic crowns and veneers, creating bridges etc.

Role of dentin bonding agents is to join two materials of different qualities - hydrophobic filling and moist dentin. Adhesives generate a chemical bond with the filling, while creating a micromechanical bond with the marginal tissue, with some creating a chemical one as well.

This article gives an overview of dentin adhesives and their application. Experiments with two different types of dentin materials were done: composite (A) which is used in dental tissues restoration, and adhesive (B) which is used to bond dentine and enamel. Structural and surface properties of composite and adhesive samples were investigated, tests were done using FTIR-ATR spectroscopy and contact angle measurements. Thermal properties were determined using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (B). Calculation of adhesion parameters was used for quantitative assessment of composite/adhesive interactions.

Key words: dentine adhesives, interface, dentine composite/adhesive, adhesion parameters

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na pomoći, savjetima i ustupljenim materijalima pri izradi ovog završnog rada. Šantolić Mariu, mag. ing. oecoiing. zahvaljujem na pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada.

Srdačno se zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili školovanje. Posebno se zahvaljujem M. J. na iznimnoj pomoći, podršci i strpljenju.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. ADHEZIVI.....	2
2.2. TEORIJE ADHEZIJE	3
2.3. MEHANIZAM ADHEZIJE.....	3
2.4. VRSTE ADHEZIVA	4
2.5. TEHNOLOGIJA SPAJANJA ADHEZIVIMA	5
2.6. DENTINSKI ADHEZIVI	5
2.6.1. Sastav dentinskih adheziva	7
2.6.2. Klinička primjena dentinskih adheziva	9
2.6.3. Osnovni mehanizam postizanja adhezije dentinskim adhezivima	9
2.7. PODJELA DENTINSKIH ADHEZIVA	11
2.7.1. Podjela prema preobrazbi zaostalog sloja.....	11
2.7.2. Podjela prema broju komponenata.....	11
2.7.3. Podjela prema interakciji sa zubnim tkivom	12
2.7.4. Podjela dentinskih adheziva prema generacijama	12
2.7.5. Dentinski adhezivi 7. generacije – najsuvremeniji sustavi	14
2.8. BIOADHEZIVI	17
2.4. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE	19
2.4.1. Mjerenje kontaktnog kuta	19
2.4.2. FTIR-ATR spektroskopija	21
2.4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	23
2.4.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1. MATERIJALI	26
3.1.1. Kompozit (A).....	26
3.1.2. Adheziv (B)	26
3.2. PRIPRAVA UZORAKA	27
3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE	28
3.3.1. Određivanje površinskih karakteristika mjerenjem kontaktnog kuta	28
3.3.2. Određivanje strukture FTIR-ATR spektroskopijom	29
3.3.3. Određivanje toplinskih svojstava DSC analizom	29
3.3.4. Određivanje toplinske stabilnosti TGA analizom	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	32
4.1. KARAKTERIZACIJA POVRŠINE	32

4.1.1. FTIR-ATR analiza.....	32
4.1.2. Slobodna površinska energija	34
4.2. REZULTATI TOPLINSKIH SVOJSTAVA	37
4.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	37
4.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	38
5. ZAKLJUČAK	41
6. LITERATURA	42

1. UVOD

Adhezija (lijepljenje) predstavlja jedan od najstarijih i vrlo značajnih načina spajanja materijala. Brzi razvoj industrije pogoduje naglom razvoju adheziva i tehnologije adheziva u 20. i 21. st. Prvi adhezivi koji nalaze industrijsku primjenu bili su na osnovi čistih a zatim visokomolekulnih prirodnih spojeva, kao što su proteini životinjskoga, te ugljikohidrati i ugljikovodici bilnog podrijetla (glutinski materijali, škrob, dekstrin, prirodni kaučuk, acetilceluloza i nitroceluloza). U to vrijeme razvija se i primjena anorganskih adheziva i veziva, u industriji vodenog stakla i različitih tipova cementa. [1] Najpovoljnije uvjete vezivanja kompozitnih materijala na površinu tvrdih zubnih tkiva osiguravaju dentinski adhezijski sustavi.[2,3] Dobra mikromehanička veza i visok stupanj fizičkog spajanja kompozitnih materijala i cakline ostvaruje se jetkanjem cakline, koju je u praksu uveo Buonocore (1955). [3]

Zbog kemijske i biološke složenosti dentina vezivanje kompozita za dentin mnogo je teže ostvarivo. *Dentin* sadrži mnogo vode i organskih tvari (13% vode, 18% peptida, pretežno kolagena i 69% kalcijevih fosfata, najčešće u obliku apatita) te ima i nižu površinsku energiju od cakline jer je slobodna energija površine proporcionalna stupnju mineralizacije tkiva, a obrnuto proporcionalna sadržaju organske tvari.

Razvoj dentalnih materijala tekao je iz generacije u generaciju, gdje je svaka sljedeća generacija predstavljala poboljšanja, kako u pogledu kemijskog sastava, tako i u pogledu samog načina primjene, odnosno rada s adhezivom. U nastojanju da se proizvedu materijali dobrih fizičko-mehaničkih i estetskih svojstava, koji bi bili biokompatibilni i odgovarajući za nadoknadu izgubljenog tvrdog zubnog tkiva, posebna pažnja se posvetila caklinsko-dentinskim adhezijskim sustavima, koji imaju ulogu posrednika u vezivanju i retenciji kompozitnih materijala uz tvrda zubna tkiva.[2,3]

U ovom radu dan je pregled dentinskih adheziva a u eksperimentalnom dijelu istražena su strukturna i površinska i toplinska svojstva dva komercijalna dentinska materijala, Kompozit (A) i Adheziv (B).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ADHEZIVI

Za razumijevanje procesa lijepljenja ili adhezije potrebno je definirati pojmove kao što su adheziv, adhezija, supstrat, kohezija, adhezijski (slijepljeni) spoj.[1]

Adhezivi (ljepila) su nemetalne tvari koje mogu spajati različita tijela kombiniranim djelovanjem prijanjanja na dodirne površine (adhezija) i vlastite unutarnje čvrstoće (kohezija), ne mijenjajući bitno strukturu tih tijela. Adheziv je tvar koja povezuje dva materijala i sprječava njihovo razdvajanje.

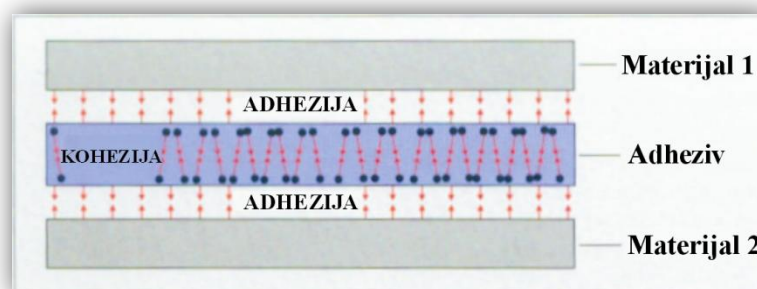
Adherendi odnosno **supstrati** predstavljaju podloge, odnosno materijale koji se međusobno spajaju adhezivom.

Kohezija je stanje u kojem se čestice neke tvari drže zajedno pomoću primarnih i sekundarnih valentnih sila.

Adhezija je fenomen koji omogućava adhezivu da prenosi opterećenje sa supstrata (adherenda) na adhezijski (slijepljeni) spoj. Adhezija predstavlja stanje u kojem su dvije površine povezane pomoću međupovršinskih valentnih sila ili djelovanjem mehaničkog usidrenja (blokiranja) ili oboje. (Gent i Hamed, 1983).

Adhezijsko vezivanje je metoda kojom se materijali spajaju i tvore cjelinu.

Adhezijski (slijepljeni) spoj ili adhezijska veza predstavlja cjelinu nastalu primjenom adheziva na supstratu (slika 1.).



Slika 1. Slijepljeni spoj: adhezija i kohezija [1]

2.2. TEORIJE ADHEZIJE

Više je teorija koje objašnjavaju proces adhezije od kojih su najznačajnije sljedeće:

Adsorpcijska teorija pretpostavlja dovoljno bliski kontakt dviju faza na molekulnom nivou te uspostavljanje interakcija između atoma i molekula na međupovršini dviju faza. Jačina veza na međupovršini ovisi o specifičnoj kemijskoj građi komponenata koje su u kontaktu, kao i kvalitetno izvedenom kvašenju. Ovo je ujedno i najprihvaćenija teorija adhezije.[1]

Mehanička teorija pretpostavlja mehaničku povezanost usidrenjem odnosno blokiranjem jedne faze drugom zbog hrapavosti površine i prisutnosti mikropora. Ova teorija primjenljiva je u situacijama gdje su supstrati nepropusni za adheziv, površina supstrata hrapava, a međufaza može pokazivati učinak „ključ i brava“.[1]

Difuzijska teorija pretpostavlja da je adhezija između dvije različite polimerne faze posljedica međusobne difuzije polimernih molekula kroz međupovršinu, što rezultira stvaranjem međufaze. Pri ovom načinu spajanja koriste se otapala, ili se provodi zavarivanje.

Elektrostatska teorija prvenstveno je predložena za metale, a zasniva se na pretpostavci da kada su dvije faze u kontaktu dolazi do prijenosa elektrona između komponenata i stvaranja električnog dvosloja. Sve to rezultira pojavom elektrostatskih sila, koje doprinose ukupnoj jačini spoja između faza.[1]

2.3. MEHANIZAM ADHEZIJE

Adhezija se ostvaruje tako da se adheziv nanosi na površinu materijala (supstrata) koje treba spojiti. Nakon određenog vremena uspostavlja se kontakt tih površina pod tlakom, koji se održava do očvršćivanja adheziva. Kvaliteta adhezije ovisi o propisno izvedenom kvašenju supstrata adhezivom i dovoljnom vremenu kontakta dviju premazanih površina, kako bi se pore i udubljenja potpuno ispunili adhezivom i osiguralo njegovo očvršćivanje. Ove uvjete najbolje ispunjavaju adhezivi otopljeni u otapalima.

2.4. VRSTE ADHEZIVA

Postoji više vrsta adheziva:

- **Adhezivi za vruće pečaćenje** (prave otopine i druge disperzije veziva),
- **Adhezivi za spajanje gume s metalima** (otopine halogeniranih polimera te sredstva za umreživanje oksidansi i katalizatori),
- **Kontaktne adhezivi** (otopine koje se nanose na dodirne površine oba materijala),
- **Trajno ljepljivi adhezivi** (prave otopine koje spontano pri umjerenom tlaku prijanjaju za većinu materijala),
- **Otopine polimera u organskim otapalima koja isparavaju tijekom spajanja** (adhezijske otopine i difuzijski adhezivi),
- **Vodene otopine veziva** (škrobni, destinski, glutinski adhezivi),
- **Vodene disperzije netopljivih veziva** (fine suspenzije polimera ili emulzije lateksa kaučuka – lateksni adhezivi),
- **Taljivi adhezivi** (smjese kolofonija i voskova te proizvodi na bazi umjetnih smola),
- **Plastična ulja** (disperzije polivinilklorida i niskomolekulnih termoreaktivnih polimera u plastifikatorima),
- **Jednokomponentni polimerizacijski adhezivi** (veziva na osnovi cijanoakrilata-anaerobna veziva),
- **Dvokomponentni polimerizacijski adhezivi** (jedna komponenta je smolna – polimer, a druga sadrži očvršćivač i ubrzivač),
- **Poliadicijski adhezivi** (veziva na bazi epoksidnih i poliuretanskih smola),
- **Polikondenzacijski adhezivi** (obuhvaćaju polimetiolne, silikonske, poliminske i polibenzimidazolne spojeve) i
- **Anorganski adhezivi i veziva** (dijele se na sušiva na zraku, reaktivna, taložna i hidratna).[1]

2.5. TEHNOLOGIJA SPAJANJA ADHEZIVIMA

Postoje različite tehnike lijepljenja, no za sve su zajedničke sljedeće četiri faze:

1. Izbor adheziva,
2. Priprema površine,
3. Nanošenje adheziva i
4. Sastavljanje spoja.

Kod izbora adheziva potrebno je poznavanje svojstava materijala koji se spajaju i tehnoloških svojstava adheziva koji su na raspolaganju (način i brzina vlaženja, brzina dostizanja kohezijske čvrstoće, primjenljivost u zadanim uvjetima, cijena itd.).[1]

Priprema površine ovisi o vrsti materijala, a najčešće uključuje čišćenje dodirne površine od masti i prašine, kao i aktivaciju supstrata kiselim kupkama, plamenom, električnim izbijanjem u zraku itd.

2.6. DENTINSKI ADHEZIVI

Upravo su u području dentalne medicine, u zadnjih dvadeset godina, adhezijski sustavi doživjeli najviše preinaka.[2,3]

Najpovoljnije uvjete vezivanja kompozitnih materijala na površinu tvrdih zubnih tkiva osiguravaju dentinski adhezijski sustavi. Dobra mikromehanička veza i visok stupanj fizičkog spajanja kompozitnih materijala i cakline ostvaruje se jetkanjem cakline, koju je u praksu uveo Buonocore (1955).[3]

Zbog kemijske i biološke složenosti dentina vezivanje kompozita za dentin mnogo je teže ostvarivo. *Dentin* sadrži mnogo vode i organskih tvari (13% vode, 18% peptida, pretežno kolagena i 69% kalcijevih fosfata, najčešće u obliku apatita) te ima i nižu površinsku energiju od cakline jer je slobodna energija površine proporcionalna stupnju mineralizacije tkiva, a obrnuto proporcionalna sadržaju organske tvari.[3]

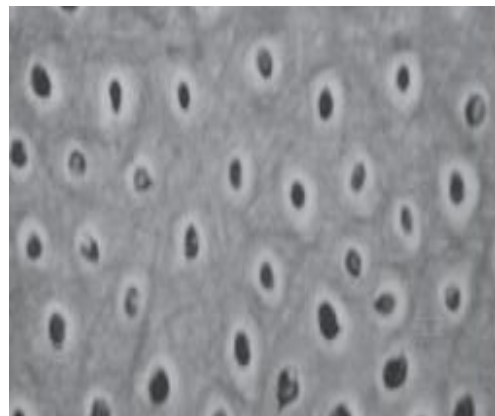
Nemoguće je ostvariti dobru mikromehaničku vezu s dentinom ukoliko je nepravilna orijentacija dentinskih kristala hidroksiapatita i niska otpornost kolagena na vlak. Brojni postupci i sredstva razvijeni su kako bi omogućili ostvarivanje kemijske veze.

Kao što je već spomenuto dentin se sastoji od organske i anorganske tvari te se nastoji ostvariti kemijska veza za organsku matricu kolagenom, a za anorgansku matricu kalcijem. Veličina kristala hidroksiapatita iznosi $26 \times 68 \text{ nm}$, dok su u dentinu znatno manji ($25 \times 50 \text{ nm}$). U dentinu je omogućena veća reaktivna površina zbog većeg broja raspoloživih kalcijevih iona. Vezivanje kompozita za dentin temelji se na kemijskim reakcijama s različitim reakcijskim skupinama ($-\text{NH}$, $-\text{CONH}$, $-\text{OH}$, COOH). Ovakve vrste adhezijskih sustava koriste se zbog osiguravanja najpovoljnijih uvjeta vezivanja kompozitnih materijala za površinu tvrdih zubnih tkiva. U nastavku navesti ćemo nekoliko generacija dentinskih adheziva uz stalno poboljšanje glede čvrstoće veze i rubnog zatvaranja.

Razvoj ovih materijala tekao je iz generacije u generaciju, gdje je svaka sljedeća generacija predstavljala poboljšanja, kako u pogledu kemijskog sastava, tako i u pogledu samog načina primjene, odnosno rada s adhezivom. U nastojanju da se proizvedu materijali dobrih fizičko-mehaničkih i estetskih svojstava, koji bi bili biokompatibilni i odgovarajući za nadoknadu izgubljenog tvrdog zubnog tkiva, posebna pažnja se posvetila caklinsko-dentinskim adhezijskim sustavima, koji imaju ulogu posrednika u vezivanju i retenciji kompozitnih materijala uz tvrda zubna tkiva.[2,3]



Slika 2. Dentin (D) sa smolastim zupcima, hibridni sloj (H) i kompozitna smola (R) pri povećanju od $1000\times$ [4]



Slika 3. Gustoća i promjer dentinskih kanalića u blizini pulpne komorice ($1000\times$) [4]

2.6.1. Sastav dentinskih adheziva

Dentinski adhezivi su umjetni sustavi stvoreni kako bi se rješio problem povezivanja hidrofbne ispune s vlažnim dentinom. Dentinski adhezivi su:

1. Jetkajuća ili kondicionirajuća otopina,
2. Osnovni premaz (primer) i
3. Adheziv

Jetkajuća otopina je ona koja potpuno uklanja zaostatni sloj, otvara dentinske tubuluse i demineralizira dentin do određene dubine. U ovu svrhu najčešće se koriste razrijeđene otopine 37% ortofosforne, limunske i dušične kiseline. [3]

Kondicionirajuća otopina također uklanja zaostali sloj, ali ne otvara dentinske tubuluse i ne demineralizira dentin, tj. blaža je od jetkajuće. Kao kondicionirajuća otopina najčešće se koristi EDTA u koncentraciji 0,5-5%, poliakrilna kiselina u koncentraciji 10% i polimaleična kiselina.[3]

Osnovni premaz (primer) je smjesa monomera amfipatičnog karaktera. Posjeduje i hidrofilna i hidrofbna svojstva, što je važno za premoštenje razlika hidrofbnog ispuna i vlažnog (hidrofilnog) dentina, te spajanje ta dva elementa u jedinstvenu cjelinu. Smjesa monomera uvijek je u određenom otapalu koje može biti aceton, etanol, voda ili njihova kombinacija kako bi se olakšao prodor u kolagensku mrežu. Svako od tih otapala zahtijeva dentin određene vlažnosti. Etanol kao otapalo u osnovnom premazu bolje isparava od vode, a manje je osjetljiv na tehnike nanošenja od acetona, jer je hidrofilniji od njega. Osnovni premazi s etanolom nisu osjetljivi na stupanj vlažnosti dentina, i pokazali su veliku snagu vezivanja, smanjenu postoperativnu osjetljivost i zadovoljavajuće karakteristike s jednim nanesenim slojem.[3]

Mogući sastav osnovnog premaza je:

1. Monomer HEMA (snizuje viskoznost smole, prodire u zaostatni sloj, stvara mikromehaničku i kemijsku vezu s dentinom),
2. TEGDMA (zajednička sastavnica vezive smole i kompozitne smole, snizuje viskoznost),

3. Metakrilat fosfati (otapaju hidroksilapatit),
4. Maleinati (otapaju hidroksilapatit),
5. Maleična kiselina (otapa zaostatni sloj),
6. Glutaraldehid (stabilizira kolagenu mrežu, učvršćuje ju fiksiranjem bjelančevina i djeluje antibakterijski),
7. Otapalo (acetone, alkohol, voda ili njihova kombinacija) i
8. Poliakrilna kiselina.

Osnovni premazi se po svom djelovanju dijele na :

- a) Premaze koji prožimaju zaostatni sloj i
- b) Samojetkajuće premaze (njima je dodana jetkajuća tvar, koja demineralizira dentin i preoblikuje zaostatni sloj).

Adheziv (bond) je smola koja povezuje dentin ili caklinu s kompozitnim ispunom. Mora biti što nižeg viskoziteta i imati izraženo svojstvo vlaženja, tako da može prodrijeti u mikropukotine, nastale demineralizacijom cakline ili dentina, ili u dentinske tubuluse.

Mogući sastojci adheziva:

1. BIS-GMA,
2. UDMA,
3. TEGDMA (smanjuje viskozitet smole),
4. HEMA (poboljšava vezivanje),
5. Anorgansko punilo (to je nanopunilo koje povećava debljinu hibridnog sloja čime se sprječava inhibirajući učinak atmosferskog kisika na radikalsku polimerizaciju, koji se događa ukoliko je sloj adheziva tanji od 10-20 mikrometara),
6. Inicijatori i
7. Stabilizatori

Osim ovih sastojaka, dentinski adhezivi mogu imati neke dodatne komponente, kao npr. MDPB koji djeluje baktericidno u novim generacijama samojetkajućih adheziva, s obzirom na to da se kod njih ne uklanja zaostatni sloj, već skupa s potencijalnim

bakterijama ostaje ugrađen u hibridni sloj [3]. Na slici 4. prikazan je način nanonešnja adheziva na površinu cakline.



Slika 4. Nanonešnje adheziva na površinu cakline

2.6.2. Klinička primjena dentinskih adheziva

Dentinski adhezivi se koriste za izradu kompozitnih ispuna, ali i ostalih restorativnih materijala kao što su metal, keramika, kompozitni i keramički inleji¹. Primjenu nalaze i u reparaciji frakturiranih zubi (pričvršćivanje zubnih fragmenata), proširivanju prirodnih zubi, prevenciji postoperativne boli, fiksiranju keramičkih krunica i ljuskica i kao sredstvo za desenzibilizaciju dentina.

2.6.3. Osnovni mehanizam postizanja adhezije dentinskim adhezivima

Princip adhezije temelji se na izmjeni anorganskog materijala iz zuba sa smolastim monomerom, koji se mikromehanički veže u prostore stvorene jetkanjem². Smola potpuno infiltrira kiselinama erodiranu površinu cakline i dentinsku kolagenu površinu, stvarajući polimerizacijom hibridni sloj. Hibridni sloj u dentinu nastaje nakon jetkanja, odstranjivanjem zaostatnog sloja i anorganskog dentina. Tijekom aplikacije adhezijskog sustava hidrofilni monomeri difundiraju preko demineraliziranog dentina,

¹ ispun koji se unosi u kavitet u konačnome krutom stanju da bi se nadoknadilo karijesom razoreno tvrdo zubno tkivo

² nagrizanje cakline kiselinom, pri čemu se stvaraju pore i tako povećava reaktivna površina

stabilizirajući mrežu kolagena i istiskujući vodu. Tako nastaje visoka čvrstoća veze između kompozitnih materijala i dentina (do 32MPa). [5]

Uloga dentinskih adheziva je da povežu dva materijala različitih osobina - hidrofobni ispun s vlažnim dentinom. Pri tom adhezivi s ispunom ostvaruju kemijsku, a s rubnim tkivom mikromehaničku, a neki i kemijsku vezu.

Mikromehanička veza se, međutim, različito ostvaruje u tkivu cakline i dentinu i zato im je različit klinički pristup i predtretman.[5]

Kod cakline se jetkanjem i demineralizacijom stvaraju pore u koje prodire smola adheziva i stvara zupce, te tako ostvaruje jaku i čvrstu vezu.

Znatno veći problem je vezanje adheziva na dentin zato što dentin sadrži znatno veći postotak organske tvari (21%) i vode (12%) u odnosu na caklinu (1-2% i 3%). Nadalje kod dentina se veza ostvaruje i stvaranjem hibridnog sloja, kojeg čine polimerizirana smola, smolama obavijena kolagena vlakna i kristalići hidroksilapatita zarobljeni u smoli. Zbog toga se kod dentina značajna pažnja mora posvetiti predtretmanu, vlaženju, kondicioniranju i sušenju. [5]

Ako se ostavi prevlažan dentin molekule otapala osnovnog premaza neće moći osloboditi put molekulama monomera, jer će ih spriječiti prevelika količina vode oko kolagenih vlakana. Ako se dentin previše isuši, čupava kolagena mreža će kolabirati i monomer neće moći prodrijeti oko tih kolagenih vlakana.

Veza smole na dentin se ostvaruje ulaženjem smole u dentinske tubuluse, stvaranjem smolastih produžetaka i obavijanjem kolagenih vlakana smolom, tj. ulaženjem smole u demineraliziranu kolagenu mrežu intertubulusnog dentina.[5]

2.7. PODJELA DENTINSKIH ADHEZIVA

Adhezivi se dijele:

- s obzirom na preobrazbu zaostatnog sloja,
- prema broju komponenata,
- prema interakciji dentinskih adheziva sa zubnim tkivom i
- prema generacijama. [6]

2.7.1. Podjela prema preobrazbi zaostatnog sloja

1. Dentinski adhezivi koji samo prožimaju zaostatni sloj

Razvijeni su pod pretpostavkom da je zaostatni sloj prirodna zapreka koja štiti pulpu od prodora bakterija i smanjuje istjecanje dentinske tekućine koja bi mogla smanjiti učinkovitost veze. Vlaženje i prožimanje zaostatnog sloja monomerima nije dalo zadovoljavajuću čvrstoću veze, pa su ovi adhezivi zbog nezadovoljavajuće kliničke slike napušteni. U ovu skupinu spadaju adhezivi 1. i 2. generacije.

2. Dentinski adhezivi koji djelomično rastvaraju zaostatni sloj

Tu spadaju samojetakajući adhezivi, kod kojih zbog simultane uporabe kiseline i osnovnog premaza nema razlike između dubine demineralizacije i dubine infiltracije smolom. Tako nastaje jednoliki hibridni sloj. Ovi adhezivi sadrže HEMA i vodu.

3. Dentinski adhezivi koji potpuno odstranjuju zaostatni sloj

Ovi adhezivi u potpunosti odstranjuju zaostatni sloj i demineraliziraju površinski sloj dentina. Kod njih se koristi tehnika totalnog jetkanja.[6]

2.7.2. Podjela prema broju komponenata

1. Četverokomponentni sustavi sastoje se od:

kiselina + dentinski adheziv + caklinski adheziv.

2. Trokomponentni sustavi sastoje se od:

kiselina + osnovni premaz (primer) + adheziv,

3. Dvokomponentni sustavi sastoje se od:

kiselina i osnovni premaz (primer) + adheziv, ili kiselina + osnovni premaz (primer) i adheziv zajedno.

4. Jednokomponentni sustavi

kiselina, osnovni premaz (primer) i adheziv se nalaze pomiješani u jednoj bočici.

[6]

2.7.3. Podjela prema interakciji sa zubnim tkivom**1. Dentinski adhezivi koji zahtijevaju totalno jetkanje**

To su jetkajući/ispirajući sustavi koji u potpunosti uklanjaju zaostatni sloj.

2. Samojetkajući dentinski adhezivi

Ovi adhezivi rastapaju zaostatni sloj.

3. Dentinski adhezivi modificirani staklenim ionomerom

Ovi se adhezivi temelje na kombinaciji smole i staklenog ionomera. Omogućuju povezivanje adheziva i dentina kemijskim putem. Karboksilne skupine poliakrilne kiseline s kalcijem u dentinu spajaju se ionskom vezom.[6]

2.7.4. Podjela dentinskih adheziva prema generacijama**1. Prva generacija**

Temeljena je na glicerofosfatnoj kiselini, dimetakrilatima i cijanometakrilatima. Veza dentina i ispune koja se zasniva na kemijskom vezivanju kalcija za organsku matricu pokazala se preslabom, jer se brzo raspada uslijed hidrolitičke razgradnje. Zbog rubnog propuštanja i slabe veze ovi se adhezivi više ne koriste.[6]

2. Druga generacija

Temeljena je na fosfatnim i sulfonatnim esterima i poliuretanima. Vezanje za zubno tkivo se ostvaruje preko zaostatnog sloja. Ta veza ovisi od toga koliko je čvrsta veza samog zaostatnog sloja na zub. S obzirom na to da je jakost takve veze do 6MPa, to je preslabo da bi se održao kvalitetan ispun. I ovi se adhezivi više ne koriste.[6]

3. Treća generacija

Adhezivi ove generacije zahtijevaju predtretman dentina – pretvorbu zaostatnog sloja. U ovoj generaciji se uvode svjetlosnopolimerizirajući sustavi. Ova generacija predstavlja prekretnicu ka suvremenim adhezijskim sustavima.[6]

4. Četvrta generacija

Kod primjene ovih adheziva zaostatni sloj se potpuno odstranjuje, a površina se demineralizira tehnikom totalnog jetkanja. Na ovaj način postiže se bolje vezanje za zubno tkivo, keramiku ili metal.[6]

5. Peta generacija

I ovdje se, kao i u prethodnoj generaciji, primjenjuje tehnika totalnog jetkanja s tom razlikom što se osnovni premaz i adheziv u užem smislu ne nanose zasebno, već se nalaze u jednoj bočici. Ovim se značajno skraćuje i pojednostavljuje cijeli postupak. Ovi sustavi spadaju u jednokomponentne sustave, a nanose se i na caklinu i na dentin. [6]

6. Šesta generacija

Sustavi ove generacije se nazivaju samojetkajući adhezivi, jer u sebi sadrže jetkajuću komponentu, pa se jetkanje ne provodi zasebno kao kod prethodnih generacija. Oni su također jednokomponentni sustavi.[6]

Samojetkajući adhezivi se na osnovu jakosti dijele na tri skupine:

a) Jaki samojetkajući adhezivi

pH ovih adheziva je 1 ili niži, u caklini imaju dobar učinak, a u dentinu je kolagen gotovo potpuno demineraliziran. Debljina hibridnog sloja je 2-3 mikrometara i pokazuje dubinsku interakciju s dentinom. Nedostatak im je slabija sveza zbog zaostatne vode unutar adhezijske površine.

b) Umjereno jaki samojetkajući adhezivi

pH im je 1,5. Dovode do potpune demineralizacije vrha hibridnog sloja i djelomične demineralizacije baze. Pojačana kiselost u odnosu na blage samojetkajuće adhezive omogućuje bolje uklještenje u caklini i dentinu.

c) Blagi samojetkajući adhezivi

pH im je oko 2, te samo površinski demineraliziraju dentin. To uz mikromehaničku retenciju osigurava i kemijsko vezivanje za kalcij preostalog hidroksilapatita. Nedostatak im je nedovoljno prožimanje cakline i sklerotičnog dentina. Prije nanošenja ovih adheziva potrebno je najetkati caklinske rubove gelom ortofosforne kiseline.[6]

2.7.5. Dentinski adhezivi 7. generacije – najsuvremeniji sustavi

Prethodne tehnike primjene adheziva zahtijevale su veliki broj koraka pri izvedbi zahvata, dugo vrijeme izvođenja zahvata i često su rezultirale postoperativnom osjetljivošću tretiranog zuba. Sedma generacija jednokomponentnih dentalnih adhezijskih sustava donosi poboljšanja u smislu jednostavnije primjene, brže i bolje učinkovitosti, skraćena vremena trajanja zahvata, kao i smanjene osjetljivosti zuba nakon zahvata.[7]

Osnovna odlika ove generacije dentinskih adheziva je jednostavnost primjene. Na zubnu površinu se aplikatorom nanese lak, nakon 5-10 sekundi se ispuše pusterom, a zatim osvijetli u trajanju od 20 do 30 sekundi. Rukovanje se zasniva na ABC principu primijeni, propuši, umreži (*engl. apply, blast, cure*) (slika 5.).



Slika 5. Jednostavna primjene nove generacije dentalnih adheziva u tri koraka.

Nanošenje, ispuhivanje, osvjetljavanje.[7]

Nadalje, budući da ovi adhezivi ne zahtijevaju posebne korake jetkanja cakline i kondicioniranje dentina, zatim sušenje i nanošenje adhezijskog laka, ne postoji opasnost od presušivanja kaviteta, predugog jetkanja ili nedovoljnog jetkanja cakline i dentina. Zbog svega toga dentinski tubulusi nisu niti u jednom koraku potpuno izloženi, čime je znatno smanjena postoperativna osjetljivost. Invazija mikroba i pulpna osjetljivost smanjena je primjenom 5% nano punila, koje brtvi dentinske tubuluse.[7]

Za razliku od prethodnih generacija adhezivi sedme generacije u svom sastavu kao monomer ne sadrže 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), pa ih nazivamo HEMA-free. Ovaj monomer je korišten zbog dobrih svojstava kao što su povećanje stabilnosti i čvrstoća veze s dentinom, snižavanje viskoznosti smole, dobar prodor u zaostatni sloj i stvaranje mikromehaničke i kemijske veze s dentinom. Budući da je hidrofilan lako difundira u vlažna kolagena vlakna što je dobro, ali zato i lako apsorbira vodu, što znatno umanjuje njegovu mehaničku čvrstoću. Upravo se ovaj polimer povezuje se s nekim štetnim utjecajima kao što su diskoloracija i gubitak retencije. [7]

Jedan od najzastupljenijih monomera u adhezivima sedme generacije je 4-metakriloiloksietil trimelitična kiselina (4-MET). Aromatska skupina u ovom monomeru je hidrofobna te podešava kiselost. Na nju su vezane dvije karboksilne skupine, koje pružaju kisele i demineralizirajuće osobine monomera i poboljšavaju vlaženje. Ovaj monomer je stoga topljiv u acetonu, slabo topljiv u etanolu i netopljiv u vodi.

Sustav kao demineralizirajuću komponentu sadrži ester fosforne kiseline i čestice nanopunila (veličina čestica 0,0005-0,01 mikrometar). 4- MET monomer osigurava čvrstu vezu s dentinom, a esterski monomer fosforne kiseline čvrstu vezu s caklinom.

Primjenom sedme generacije adheziva nastali hibridni sloj je vrlo tanak (manje od 300 nanometara) za razliku od oko 3 mikrometra debelog sloja kod primjene drugih adheziva.[7]

VIII. generacija

Ovu generaciju predstavljaju samojetkajući adhezivi za izravne i neizravne restauracije koji koriste i svjetlost i kemijsku inicijaciju za aktiviranje reakcije polimerizacije smolastih materijala.

Tablica 1. Sažetak generacija dentalnih adheziva s koracima u postupku i opisu postupka

Generacija	Koraci	Opis
I.	3	Jetkanje cakline, nanošenje adheziva
II.	3	Jetkanje cakline, nanošenje adheziva
III.	3	Jetkanje cakline, nanošenje primera
IV.	2	Potpuno jetkanje, nanošenje primera
V.	2	Potpuno jetkanje i nanošenje adheziva
VI.	1 ili 2	Nanošenje samojetkajućeg adheziva
VII.	1	Nanošenje samojetkajućeg adheziva

Jedan od predstavnika sustava dentinskih adheziva sedme generacije koji su danas prisutni na tržištu je GC G-BOND (slika 6).

**Slika 6.** GC G-BOND – jednokomponentni sustav sedme generacije [8]

Ovaj jednokomponentni, jednoslojni, poboljšani sustav sedme generacije omogućuje jetkanje, otklanjanje osjetljivosti, nanošenje osnovnog premaza i adheziva sve u samo jednom sloju. Pri tome ne treba voditi računa koliko je vlažna ili suha zubna površina, je li prejetkana ili nedovoljno jetkana, jer nije osjetljiv na tehniku izvođenja. Jednostavno se nanese na površinu zuba za spajanje, pričeka se 5-10 sekundi, a zatim se ravna u tanki sloj pod visokim pritiskom stlačenog zraka i polimerizira svjetlom 10 sekundi.

2.8. BIOADHEZIVI

Bioadhezivi su prirodni i materijali koji djeluju kao ljepila. Općenito, oni se sastoje od proteina i ugljikohidrata koji mogu biti prisutni u drugim materijalima. Zbog svoje iznimne biokompatibilnosti su predmet istraživanja za komercijalnu uporabu kao što je biomedicinsko inženjerstvo i mnogi drugi.

Prianjanje određenih morskih životinja kao što su dagnje i kozice na čelične konstrukcije i trupove brodova koji su izloženi morskoj vodi je vrlo zanimljiv fenomen, a upravo se može objasniti bioadhezijom. Također i neki fenomeni prisutni iz biljnog svijeta kao što je biljka mesožderka koja sadrži u sebi vrstu ljepila koju izloži na površinu kako bi uspjela uhvatiti svoju hranu. Adheziv koji biljka sadrži u sebi i koji izlaže na površinu, satima ostaje izložen vanjskim uvjetima, a pritom se ne isušuje što je za razliku kod sintetskih ljepila sasvim obrnuto. Očito je kako je priroda puno naprednija od samih ljudi. Postoji niz ljepljivih materijala u mnogim, različitim vrstama biljaka i životinja, a dijele neka opća načela, osim toga što su ljepljivi. Charles Darwin³ divio se fenomenima biljke mesožderke, a zaključio je kako većina tih biljaka koristi ljepljilo kako bi sprječile bježanje insekata dok ih ne probave. Molekularna razina i mehanizam podijeljeni su u dvije grupe : topivi u vodi i topivi u mastima. Nekoliko biljki mesožderki uključujući i porodicu *Droseraceae* i *Lentibulariaceae*, proizvode polisaharidno ljeplilo na bazi vode. Primjera radi, kućna biljka Južnoafrička rosika (*Drosera capensis*), ima duge listove

³ Charles Darwin ((Shrewsbury, Shopshire, Engleska, 12. veljače 1809. - Downe, Kent, Engleska, 19. travnja 1882.), znanstvenik i prirodoslovac, autor prve moderne teorije o evoluciji živih bića

prekrivene sa veoma tankim vlasima, sa sa sitnim kapljicama polisaharida na vrhovima svake vlasi. Kada se insekt zaglavi, list se zamotava sa svih strana kako bi ju biljka što učinkovitije probavila, kao što je prikazano na slici 7.

Tzv. ljepilo ove biljke je viskoelastična vodena otopina polisaharida temeljena na ponavljajućim dimerima glukuronske kiseline i manoze.

Ostali šećeri uključuju arabinozu, ksilozu i galaktozu te se nalaze u njihovim lancima i krajevima grupe. Ništa drugo nije prisutno u ljepilu prije hvatanja plijena, tek nakon samog hvatanja listovi biljke ispuštaju probavne enzime.



Slika 7. *Drosera capensis*- hvatanje plijena

Morski krastavci “nose” sa sobom vrlo učinkovito obrambeno oružje u stražnjem dijelu tjelesne šupljine koje uključuju bijele, dugačke ljepljive niti, slika 6. Materijal koji zaostaje na zarobljenom predatoru nakon što se uklone ljepljive niti sadrži mješavinu od oko 60% proteina i 40% ugljikohidrata.



Slika 8. Prikaz izbacivanja tzv. “ljepljivih niti” u obliku kanalića kao zamke za napadanje organizama

Organizmi kao školjke, dagnje, bakterije i alge stvaraju svoja staništa na čeličnim strukturama (brodovi kao i pristaništa), što ponekad uzrokuje značajne probleme. Na brodovima na kojima se nasele bakterije i dijatomeje, može povećati potrošnju goriva za 15%, dok određeni premazi od bakra i kositra su zabranjeni zbog svoje toksičnosti prema prirodi. Premazi na bazi silikona trebali bi zaustaviti formiranje te vrlo jake adhezije, tako da mogu biti uklonjeni i samim kretanjem morske vode. Kako zapravo funkcionira ljepilo tzv. vitičara, slika 9., je zapravo vrlo jednostavno. Ključ za njihovu super ljepljivost zapravo je sitna kapljica ulja koje njihove ličinke izbacuju prije apliciranja na površinu. Ta kapljica "briše" vodu s površine, oneomogućujući im da polažu fosfoproteinski adheziv. Jasno je kako ulje i adheziv imaju dvije vrlo različite uloge.



Slika 9. Vitičari priljepljeni na površinu

2.4. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

2.4.1. Mjerenje kontaktnog kuta [9,10]

Kontaktni kut određuje se na goniometru koji preko video sustava projicira sliku kapljice na zaslonu računala, te određuje poziciju kapljice s točnošću od ± 1 mm. Mjerenje se provodi pomoću testnih tekućina poznatih vrijednosti površinske (voda, formamid, dijodometan). Mjeri se kut koji kapljica zatvara s krutom površinom. Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova s različitim tekućinama koriste se za proračun slobodne površinske energije preko različitih dvo ili troparametarskih modela:

Owens-Wendt-Kaeble model (model geometrijske sredine)

Wu-ov model (model harmonijske sredine)

Kiselo-bazni model (Van Oss, Good i Chandbury)

Owens-Wendtov model zasniva se na pretpostavci aditivnosti slobodne površinske energije, tj. da je slobodna energija čiste faze i jednaka sumi doprinosa disperzijske, γ_i^d i polarne komponente, γ_i^p , i slobodne površinske energije.

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (1)$$

Ovaj model uključuje i pretpostavku prema kojoj je slobodna međupovršinska energija kruto-kapljevina jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza, s i l koje su u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (2)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu, definira se slobodna površinska energija krutine γ_s , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne površinske energije kapljevina, γ_{lv} i dobiva se izraz :

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (3)$$

Wu predlaže model koji uz pretpostavku aditivnosti komponenta uključuje i pretpostavku da je slobodna međupovršinska energija jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija faza s i l koje su međusobno u kontaktu :

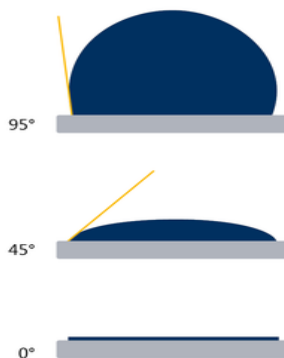
$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (4)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu, definira se slobodna površinska energija krutine, γ_s , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne površinske energije kapljevine, γ_{lv} i dobiva se izraz :

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (5)$$

Modeli se zasnivaju na pretpostavci aditivnosti komponenata slobodne energije površine, a povezuju se s različitim vrstama intermolekulnih interakcija prisutnih između faza koje su u kontaktu. Jedan od načina procjene interakcija na međupovršini binarnih sustava jest poznavanje parametara adhezije kao što su *slobodna međupovršinska*

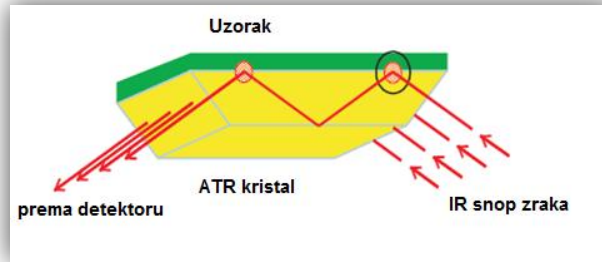
energija, γ_{12} , termodinamički rad adhezije, W_{12} i koeficijent razlijevanja, S_{12} . Slobodna međupovršinska energija između dviju faza u kontaktu, γ_{12} , može se proračunati primjenom modela harmonijske sredine. Termodinamički rad adhezije predstavlja rad (energiju) W_A potreban za razdvajanje dviju površina koje su međusobno u kontaktu, a koeficijent razlijevanja, S , predstavlja mjeru stupnja vlaženja jedne tvari preko druge.



Slika 10. Prikaz lošeg, dobrog i potpunog vlaženja površine [10]

2.4.2. FTIR-ATR spektroskopija

Snaga FT-IR (Fourier-transformacijska infracrvena spektroskopija) spektroskopije je strukturna identifikacija funkcionalnih skupina kao što su npr. C=O, C-H ili N-H. Nadalje, većina tvari pokazuje karakterističan spektar i mogu se identificirati slično kao i otisak ljudskog prsta. FT-IR spektroskopija omogućuje mjerenje svih vrsta uzoraka (čvrste, tekuće ili plinovite). Priprema uzorka je nešto kompliciranija i zahtjevnija, tekućim uzorcima se pune karakteristične ćelije te trebaju sadržavati određenu duljinu puta. Čvrsti, za razliku od tekućih uzoraka, moraju se razvodniti sa KBr-om i moraju se pritisnuti u "KBr- kuglicu". Kao što je već spomenuto, velika prednost ATR-a (Prigušena totalna refleksija) je mogućnost mjerenja širokog izbora čvrstih i tekućih uzoraka i to bez kompleksne priprave samog uzorka. Osnovni princip prikazan je na slici 11.



Slika 11. Osnovni princip ATR-a

ATR kristal se sastoji od IR transparentnog materijala s visokim indeksom loma kao i poliranom površinom, kao što je prikazano na slici. Infracrvene zrake ulaze u ATR kristal pod kutem od 45° i u potpunosti se reflektiraju na međupovršini kristala i uzorka. Zbog izraženih valnih osobina, svjetlo nije direktno reflektirano na graničnoj površini, već se reflektira u optički manje gušćem uzorku na virtualnom sloju. Frakcija svjetlosnog vala koji stiže u uzorak se naziva kratkotrajan val. Dubina prodiranja ovisi o valnoj duljini, indeksu loma na ATR kristalu kao i na uzorku, te o kutu ulaska snopa zraka. U spektralnim predjelima gdje uzorak apsorbira energiju, kratkotrajan val će se smanjiti. Nakon jedne ili više unutarnjih refleksija, IR zraka izlazi iz ATR kristala i usmjerena je prema IR detektoru.



Slika 12. Dijamantni ATR

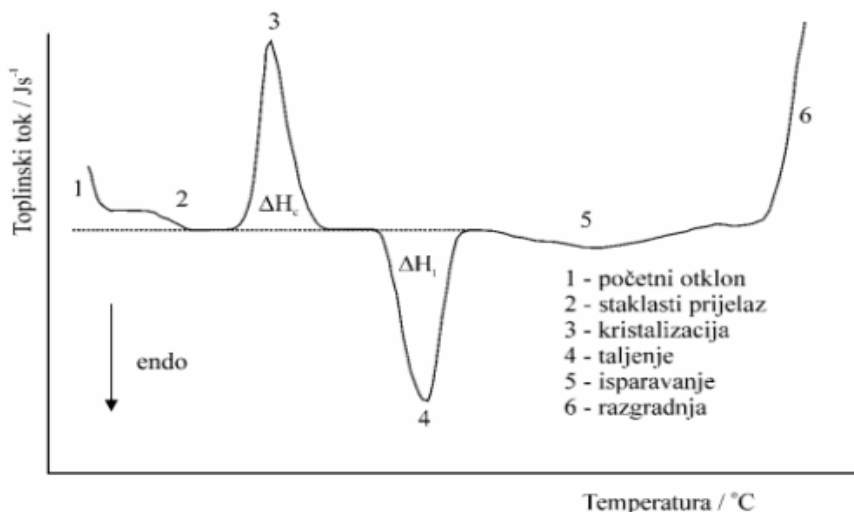
Da bi se postigao visoko kvalitetan spektar sljedeći zahtjevi moraju biti ispunjeni :

- dobar kontakt između uzorka i ATR kristal mora biti osiguran kao kratkotrajan val koji prodire samo nekoliko mikrona u uzorku.
- Indeks loma kristala mora biti znatno veći nego uzorka

Kao tipični indeksi loma za ATR kristal su između 2 do 4, a tipične vrijednosti za organske tvari (npr. polimeri) u rasponu od oko 1.2 do 1.5, a velika većina IR aktivnih uzoraka može se mjeriti. Većina ATR uređaja su dizajnirani kao horizontalni kristali s karakteristikom stezanja kako bi osigurao dobar kontakt uzoraka krutina. Za tekućine i paste, dovoljno je kapnuti kap na kristal i direktno započeti mjerenje. S modernim malim ATR kristalima i snažnim pritiskom može se postići dobar kontakt sa uzorcima kao što su elastomeri, fini prašci, staklena vlakna ojačana polimerima ili mineralima. Dostupne kristalne materijale uključuje : dijamant, ZnSe (cinkov selenid) i germanij, Ge. ATR je napredovala kako bi postala standardna FT-IR tehnika uzorkovanja, pružajući odličnu kvalitetu podataka u kombinaciji sa najvišom reproducibilnosti. Glavne prednosti su brže uzorkovanje bez pripreme, dobra ponovljivost ispitivanja te minimalne varijacije rezultata uzrokovane operaterom.[11]

2.4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska metoda koja služi za određivanje temperature i toplinskih tokova vezanih uz fazne i ostale prijelaze u materijalima. Mjerenja daju kvalitativne i kvantitativne podatke o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne efekte, ili promjenu toplinskog kapaciteta. Zasniva se na zagrijavanju ili hlađenju uzorka i intertnog referentnog materijala programiranom brzinom. Tijekom zagrijavanja ili hlađenja uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao npr. taljenje ili kristalizacija što uključuje egzotermne ili endotermne promjene. Količina topline koju je potrebno dovesti uzorku ili odvesti da bi se održala konstanta razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka registrira se kao pik na krivulji. Ta vrijednost u svakom je trenutku ekvivalentna brzini adsorpcije ili oslobađanju energije u samom uzorku. Ovom metodom može se odrediti niz parametara: specifični toplinski kapacitet, C_p , promjena specifičnog toplinskog kapacitet, ΔC_p ; temperature faznih prijelaza : talište, T_m , staklište, T_g , kristalište, T_c ; topline faznih prijelaza: toplina kristalizacije, ΔH_c , toplina taljenja, ΔH_t kao i podaci o kemijskim reakcijama kao što su polimerizacija, oksidacija i razgradnja.[12]

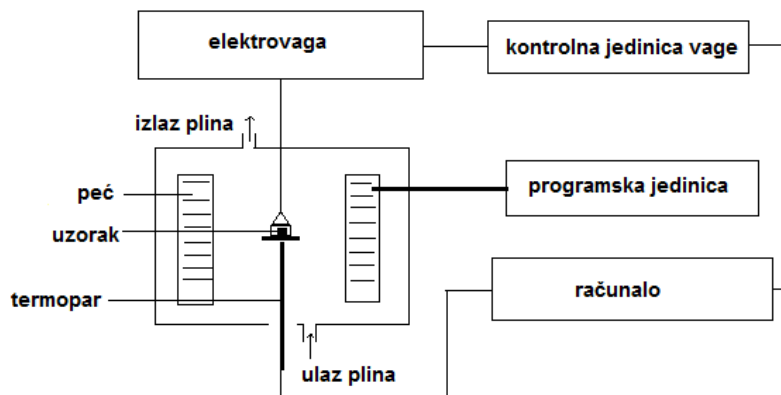


Slika 13. Zbirna DSC krivulja

2.4.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu (izotermna TGA) ili temperaturi (neizotermna TGA). Vrlo se često koristi kao metoda procjene toplinske stabilnosti polimera, ali i drugih materijala.[13]

Na slici 14. prikazana je shema TGA instrumenta (termogravimetar) te se može vidjeti kako je cijeli ravnotežni sustav smješten u kućištu kako bi se zaštitio od prašine i ostvarila se inertna atmosfera. Sastoji se od visoko precizne vage i električne pećnice s termoparom koji precizno mjeri i kontrolira temperaturu. Mjerenje se može provoditi u inertoj atmosferi uz propuhivanje dušika (sprječava oksidaciju i iniciranje nepoželjnih reakcija) ili u struji kisika (oponaša procese u prirodnom okruženju). Računalo kontrolira rad instrumenta i bilježi podatke tijekom mjerenja. Temperatura zagrijavanja može ići i preko 1000°C stupnjeva, što ovisi i o vrsti materijala koji se analizira. TGA analiza najčešće se koristi za istraživanje i testiranje organskih te anorganskih materijala, zatim za određivanje sadržaja različitih komponenata višefaznih sustava kao npr. kod polimernih kompozita, gdje polimer degradira i izgori na visokim temperaturama, a anorganska punila zaostaju kao ugljenizirani ostatak.



Slika 14. Shema TGA instrumenta [14]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U radu su istražena svojstva dvije vrste dentalnih materijala:

3.1.1. Kompozit (A)

Cavex - Quadrant Universal LC hibridni kompozit koji umrežuje osvjetljavanjem

- svjetlosno polimerizirajući kompozit za prednje i stražnje zube [15]
- ima izuzetno prirodnu boju zahvaljujući posebno dodanim fluorescentnim pigmentima koji su slični fluorescenciji prirodnih zubi
- upravo taj detalj omogućava da se restauraciju s ovim kvalitetnim kompozitom ne može razlikovati od prirodnih zubnih tkiva
- koristi se za restauraciju III, IV i V te za estetsku stomatologiju
- prednost mu je prirodni fluorescentni pigment, bariumglass tehnologija, optimalna konzistencija, ne lijepi se za instrumente, rentgenski je vidljiv, boje su stabilne, dugotrajne i otporne

3.1.2. Adheziv (B)

Ivoclar vivodent - ExciTE[®]F Dental adheziv (5 g) [16]

- jednokomponentno ljepilo utemeljeno na tehnologiji nanoispuna koje se stvrdnjava svjetlom i otpušta fluorid a namijenjeno je vezivanju dentina i cakline u kombinaciji s tehnikom potpunog jetkanja.
- ExciTE F sadrži akrilat fosfatne kiseline, hidroksietilmetakrilat (HEMA), dimetakrilat, visokodisperzni silicijev doksidi, inicijatore stabilizatore i kalijev fluorid u alkoholnoj otopini.
- koristi se za izravne kompozitne i kopolimerne restauracije sa stvrdnjavanjem svjetlom i dvostrukim stvrdnjavanjem
- ljepilo za neizravne potpuno keramičke i kompozitne restauracije (umeci, navlake, ljuskice, samo stvrdnjavanje svjetlom)



Slika 15. Quadrant Universal LC (Cavex) Kompozit
(A) i Dentalni adheziv Excite® F (Ivoclar Vivadent)
Adheziv (B)



Slika 16. Pločica Kompozita (A) i Adheziva
(B)

3.2. PRIPRAVA UZORAKA

Uzorak Kompozita (A) i Adheziva (B) pripremljen je izvlačenjem filma na površini teflona pomoću metalne špahtlice. Nakon nanašanja uzorci su izloženi zračenju od 5 minuta u UV komori kako bi se osiguralo umreživanje i otvrdnjavanje materijala.

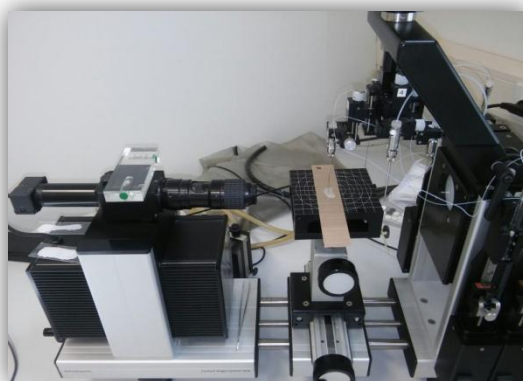
Tako dobiveni uzorci poslužili su za daljnju karakterizaciju strukture, površinskih svojstava i toplinskih svojstava materijala.

3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Površinske karakteristike Kompozita (A) i Adheziva (B) određene su mjerenjem kontaktnog kuta. Strukturne promjene praćene su FTIR-ATR spektroskopijom, a toplinska svojstva istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrije (TGA).

3.3.1. Određivanje površinskih karakteristika mjerenjem kontaktnog kuta

Površinske karakteristike određene su mjerenjem kontaktnog kuta na pločicama Kompozita (A) i Adheziva (B) s različitim testnim tekućinama na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH koji je prikazan na slici 17.



Slika 17. Instrument za mjerenje kontaktnog kuta DataPhysics OCA 20

Korištenjem polarnih kapljevina (voda i formamid) i nepolarne kapljevine (dijodometan) poznatih vrijednosti slobodne površinske energije, dobivene su vrijednosti kontaktnih kutova. Volumen kapi iznosio je 2 μL , a provedeno je ~5 mjerenja na različitim mjestima svakog uzorka te su izračunate vrijednosti kontaktnog kuta. Standardno odstupanje iznosilo je $\pm 2^\circ$.

Slobodna površinska energija ispitivanih uzoraka proračunata je pomoću računalnog programa povezanog s instrumentnom, SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmbH, 2001), primjenom dvaju modela. Korišten je model geometrijske

sredine, primjenom Owens-Wendtove jednadžbe, te model harmonijske sredine primjenom Wu-ove jednadžbe.[17]

3.3.2. Određivanje strukture FTIR-ATR spektroskopijom

FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektroskopija je analitička tehnika koja omogućava analizu različitih materijala (krutina, kapljevina ili plinova), čistih tvari ili mješavina kemijskih spojeva, farmaceutika i sl. U ovoj metodi kemijske analize, mjeri se apsorpcija infracrvene svjetlosti s molekulskim vibracijama u materijalu kod različitih frekvencija(izražena valnim brojem, cm^{-1}) infracrvenog zračenja.

FTIR spektri adheziva snimljeni su u području od $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ pomoću Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer spektrometra koristeći Single Reflection ATR System kao što je i prikazano na slici 18. Spektri su snimljeni rezolucijom 4cm^{-1} akumulirajući rezultat 4 skena.



Slika 18. FT-IR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer

3.3.3. Određivanje toplinskih svojstava DSC analizom

Toplinska svojstva Kompozita (A) i Adheziva (B) na pločicama prije i nakon UV zračenja istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823e, a prikazan je na slici 19.



Slika 19. Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823e

Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanje-hlađenje u temperaturnom području -90° do 180°C pri brzini $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u struji dušika $60\text{ cm}^3/\text{min}$. Masa uzorka iznosila je oko 10 mg. Prvi ciklus zagrijavanja i hlađenja proveden je od -90° do 150°C kako bi se zaboravila povijest pripreme uzorka. Drugi ciklus zagrijavanja -90° do 250°C proveden je kako bi se utvrdili toplinski prijelazi koji se pojavljuju kod adheziva. Na osnovi dobivenih toplinskih prijelaza provedena je identifikacija i karakterizacija pojedinog adheziva. Vrijednosti toplinskih prijelaza (staklište, talište, kristalište te entalpije taljenja i kristalizacije) očitane su iz termograma koji su dobiveni u prvom i drugom ciklusu zagrijavanja.

3.3.4. Određivanje toplinske stabilnosti TGA analizom

Toplinska stabilnosti Kompozita (A) i Adheziva (B) na pločicama nakon UV zračenja određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500, a prikazan je na slici 20.

Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25° do 900°C pri brzini zagrijavanja od $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u inertnoj atmosferi dušika uz protok od $60\text{ cm}^3/\text{min}$. Masa uzorka iznosila je oko 10 mg.



Slika 20. Termogravimetar, TA Instruments Q500

4. REZULTATI I RASPRAVA

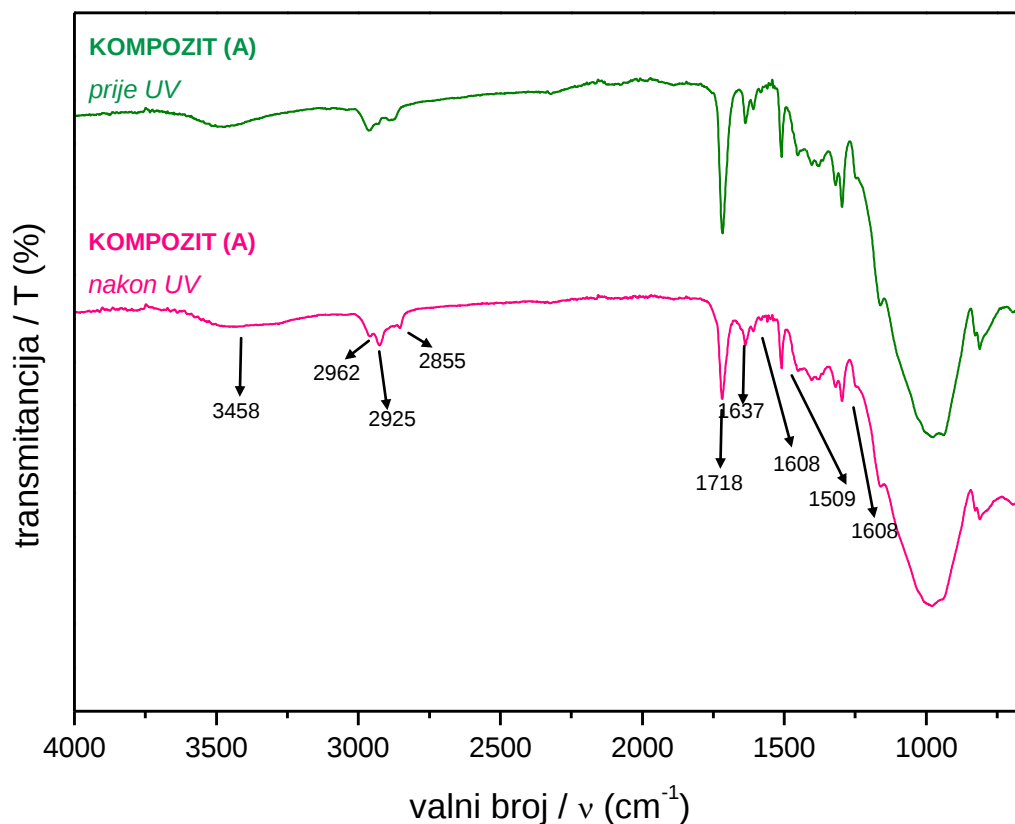
4.1. KARAKTERIZACIJA POVRŠINE

4.1.1. FTIR-ATR analiza

IR spektroskopija općenito predstavlja korisnu metodu utvrđivanja kemijske strukture krutina, osobito funkcionalnih skupina organskih spojeva.

Strukturna analiza dentinskih materijala Kompozita (A) i Adheziva (B) provedena je primjenom FTIR-ATR spektroskopije na pločicama prije i nakon UV zračenja.

Na slikama 21. i 22. prikazani su FTIR-ATR spektri uzoraka Kompozita (A) i Adheziva (B) prije i nakon UV zračenja.

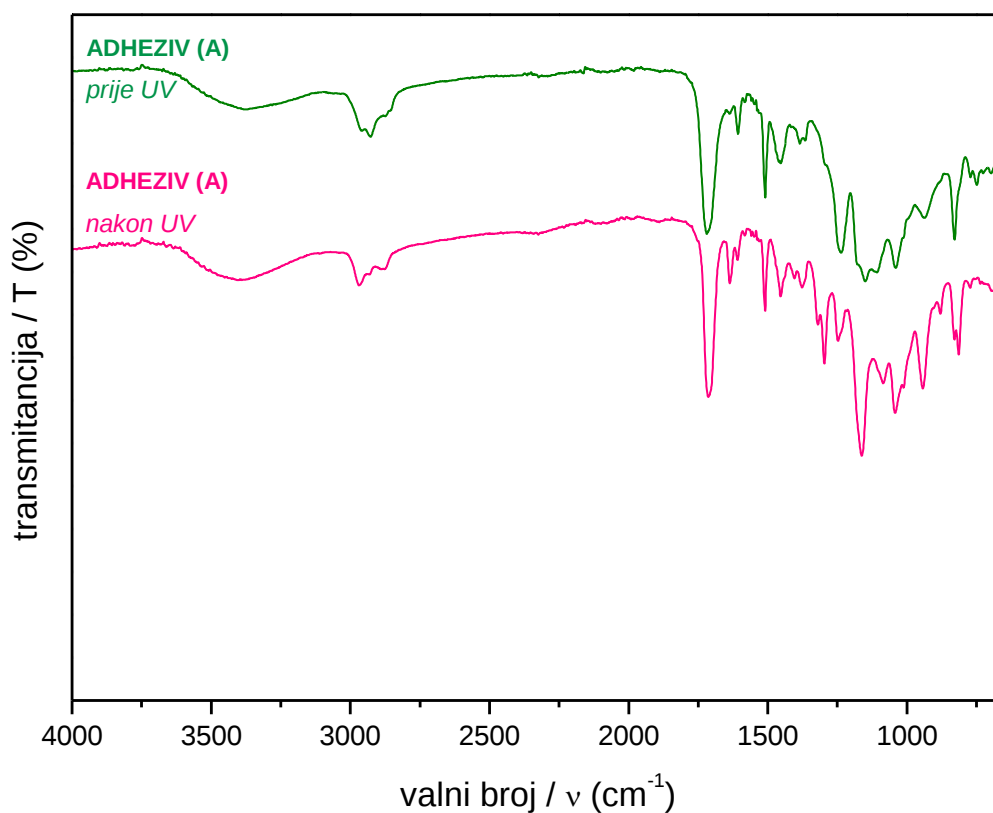


Slika 21. FTIR-ATR spektar Kompozita (A) prije i nakon UV zračenja

U spektru Kompozita (A) prije i nakon UV zračenja vidljiva je jaka vrpca kod 1718 cm⁻¹ odgovara esterskim skupinama (-COOCH₃). Ta vrpca se može pripisati organskoj matrici kao. Bis-GMS, Bis-EAM. UDMA, TEGDMA.[18] Polietilenske vrpce -CH₂-

skupina vidljive su u području $2952\text{--}2996\text{ cm}^{-1}$. Intenzivnost vrpce kod 1718 cm^{-1} koja se pripisuje karbonilnoj skupini $\text{C}=\text{O}$ smanjuje se nakon UV zračenja. Također se smanjuje vrpca kod oko 1541 cm^{-1} što može biti posljedica umreživanja i smanjenja količine amino spojeva koji se inače koriste kao umreživala.

Dobiveni rezultati potvrđuju da kemijska struktura Kompozita (A) odgovara organskoj komponenti, derivatu polimetaktilata. [18] Umreživanjem nakon UV zračenja nestaju vrpce kod 1500 cm^{-1} koje su karakteristične za amine. [18]



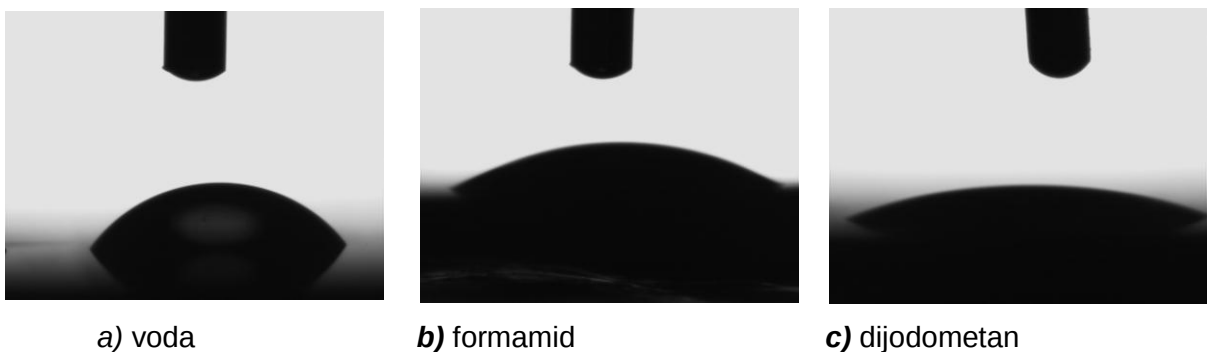
Slika 22. FTIR-ATR spektar Kompozita (B) prije i nakon UV zračenja

Na spektru Adheziva (B) prije zračenja vidljive su vrpce kod 1713 cm^{-1} i 1240 cm^{-1} koje se pripisuju karbonilnoj $\text{C}=\text{O}$ skupini mogu se pripisati prisutnom hidroksi etilmetakrilat (HEMA) i dimetakrilat. UV zračenjem raste intenzivnost vrpce kod 1509 dok vrpca kod 1162 cm^{-1} gotovo u potpunosti nestaje što je posljedica umreživanja i otvrdnjavanja adheziva.

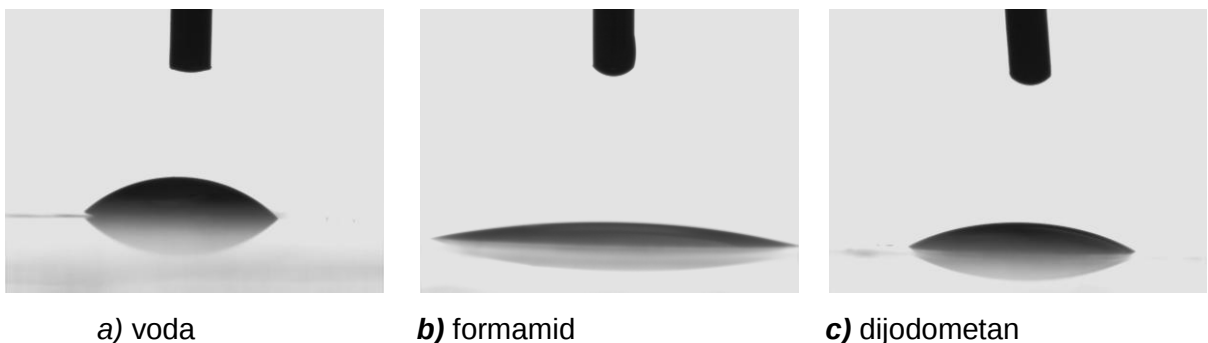
4.1.2. Slobodna površinska energija

Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na pločicama dentalnih materijala Kompozita (A) i Adheziva (B) s različitim kapljevinama; vodom, dijodometanom i formamidom. Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova poslužile su za proračun površinske energije dentalnog adheziva.

Na slikama 23. i 24. prikazane su slike kapljica dobivene mjerenjem kontaktnih kutova a vrijednosti su dane u tablici 2.



Slika 23. Kapljice a) vode, b) formamida i c) dijodometana na pločici Kompozita (A) dobivene mjerenjem kontaktnog kuta



Slika 24. Kapljice vode, formamida i dijodometana na pločici Adheziva (B) dobivene mjerenjem kontaktnog kuta

Tablica 2. Vrijednosti kontaktnog kuta izmjerene na pločici Kompozita (A) i Adheziva (B)

Uzorak	Kontaktни kut / θ (°)		
	voda	formamid	dijodometan
Kompozit (A)	53,2 ± 1,4	40,8±0,6	36,7± 1,0
Adheziv (B)	37,3 ± 1,5	14,8 ± 2,1	26,0 ± 1,8

Prema vrijednostima kontaktnog kuta s vodom koje govore o hidrofobnosti odnosno hidrofilnosti površine, vidljivo je da uzorak Adheziva (B) ima hidrofilniju površinu od Kompozita (A), slika 23. i 24. Niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom Adheziva (B) ukazuje na mogućnost uspostavljanja značajnih interakcija s polarnom tekućinom a time i polarnom površinom.

U tablici 3. i 4. dane su proračunate vrijednosti slobodne površinske energije te disperzijske i polarne komponente preko modela geometrijske sredine i modela harmonijske sredine.

Tablica 3. Disperzijska i polarna komponenta i ukupna slobodna površinska energija dentalnih materijala Kompozita (A) i Adheziva (B) proračunate preko modela geometrijske sredine (Owens-Wendt) i harmonijske sredine (Wu)

Uzorak	Model geometrijske sredine (OW)			Model harmonijske sredine (Wu)		
	γ (mJ m ⁻²)			γ (mJ m ⁻²)		
	γ^d_s	γ^p_s	γ	γ^d_s	γ^p_s	γ
Kompozit (A)	36,33	16,24	52,57	35,96	19,76	55,73
Adheziv (B)	41,34	22,69	64,04	40,67	26,63	67,30

Dobivene vrijednosti ukazuju na značajnu visoku površinsku energiju i visoku polarnost Adheziva (B) dok su vrijednosti za Kompozit (A) nešto niže. Oba dentalna materijala imaju visoku polarnost površine što ukazuje na mogućnost značajnih interakcija ova dva materijala.

Kako bi se procijenile interakcije odnosno adhezija između Kompozita (A) i Adheziva (B) koji se inače upraksi koriste u paru, u nastavku su proračunati parametri adhezije: termodinamički rad adhezije (W_{12}), slobodna međupovršinska energija (γ_{12}) i koeficijent razlijevanja (S_{12}).

Parametri adhezije Kompozit/Adheziv izračunati su iz vrijednosti površinskih energija proračunatih prema Owens Wendt odnosno Wu-ovom modelu, a prema jednadžbama (6), (7) i (8). [13] Rezultati su prikazani u tablici 4.

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (6)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4 \cdot \gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4 \cdot \gamma_1^p \cdot \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (7)$$

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (8)$$

Prema literaturnim spoznajama kao uvjeti optimalne adhezije navode se maksimalan termodinamički rad adhezije ($W_{pm} = \max$), pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja ($S \geq 0$) i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije (γ_{pm}). [19]

Tablica 4. Vrijednosti parametara adhezije sustava proračunate prema modelu geometrijske (Owens - Wendt) i harmonijske sredine (Wu)

Par	Model geometrijske sredine			Model harmonijske sredine		
	γ_{AK} (mJ m ⁻²)	W_A (mJ m ⁻²)	S_{AK} (mJ m ⁻²)	γ_{AK} (mJ m ⁻²)	W_A (mJ m ⁻²)	S_{AK} (mJ m ⁻²)
Kompozit / Adheziv	0,71	115,90	10,76	1,32	120,95	10,25

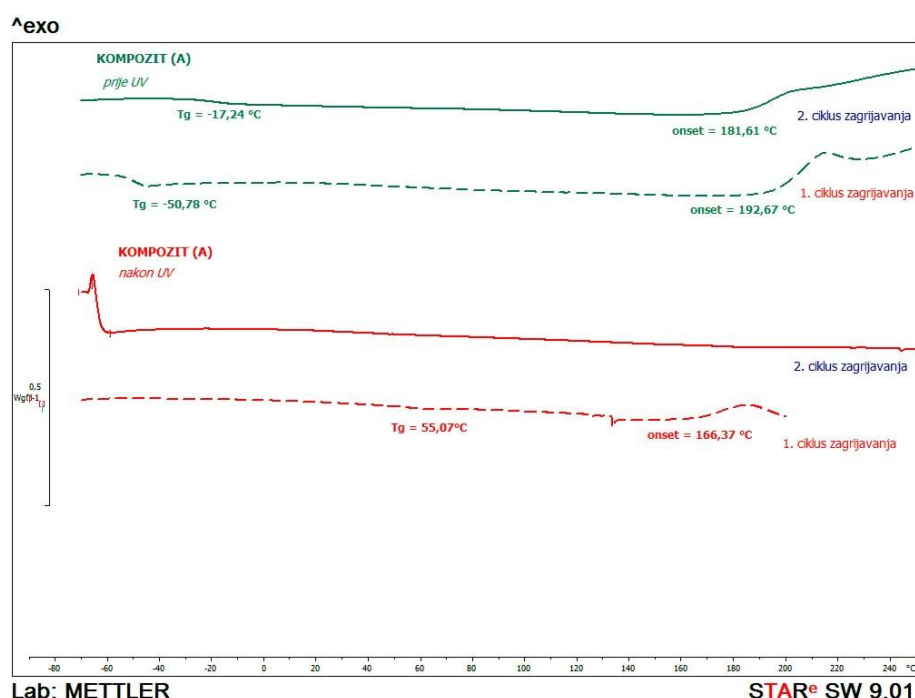
Prema vrijednostima parametara adhezije vidljivo je da će se između Kompozita (A) i Adheziva (B) uspostavljati značajne interakcije, na što ukazuje visoka vrijednost koeficijenta razlijevanja i minimalna energija međupovršine, tablica 4.

4.2. REZULTATI TOPLINSKIH SVOJSTAVA

4.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

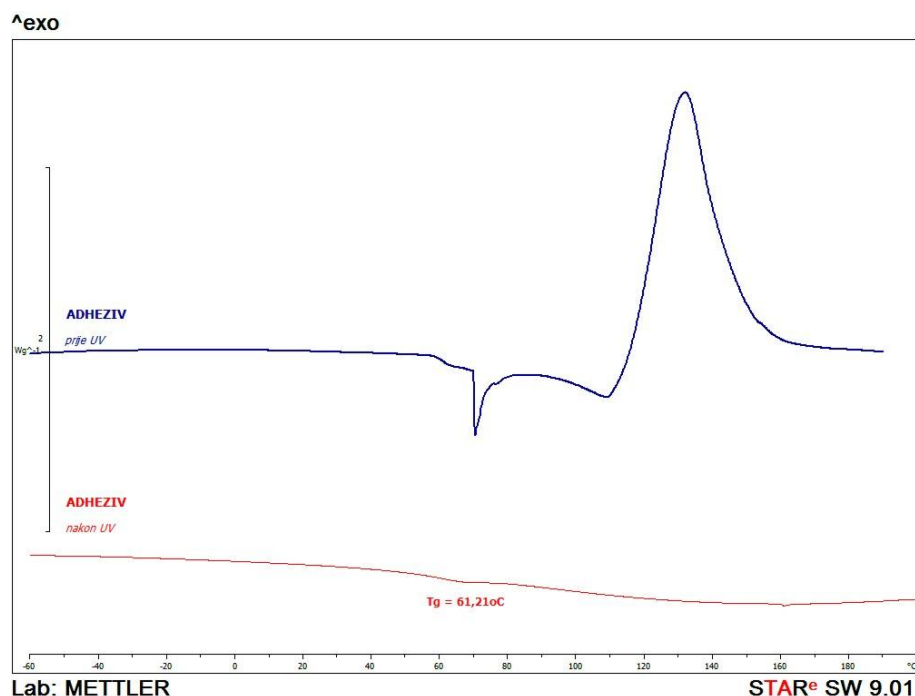
Toplinska svojstva dentalnih materijala istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823e.

Na slici 25. prikazani su termogrami 1. i 2.ciklusa zagrijavanja Kompozita (A). Na slici 26. prikazani su termogrami 1. ciklusa zagrijavanja prije i nakon UV zračenja. Adheziva (B) prije i nakon UV zračenja.



Slika 25. DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja Kompozita (A) a) prije UV zračenja i b) nakon UV zračenja

DSC termogram Kompozita (A) prije UV zračenja ima jasno izražen staklasti prijelaz kod temperature $-50,78^{\circ}\text{C}$. Nakon 2. ciklusa zagrijavanja staklasti prijelaz se pomiče prema višoj temperaturi na $-17,24^{\circ}\text{C}$. To ukazuje da kompozit djelomično umrežuje i zagrijavanjem, slika 25 a). Nakon djelovanja UV zračenja staklasti prijelaz se pomiče do $55,07^{\circ}\text{C}$ što ukazuje na značajno sniženje fleksibilnosti makromolekula i visoki stupanj umreženja Kompozita (A).



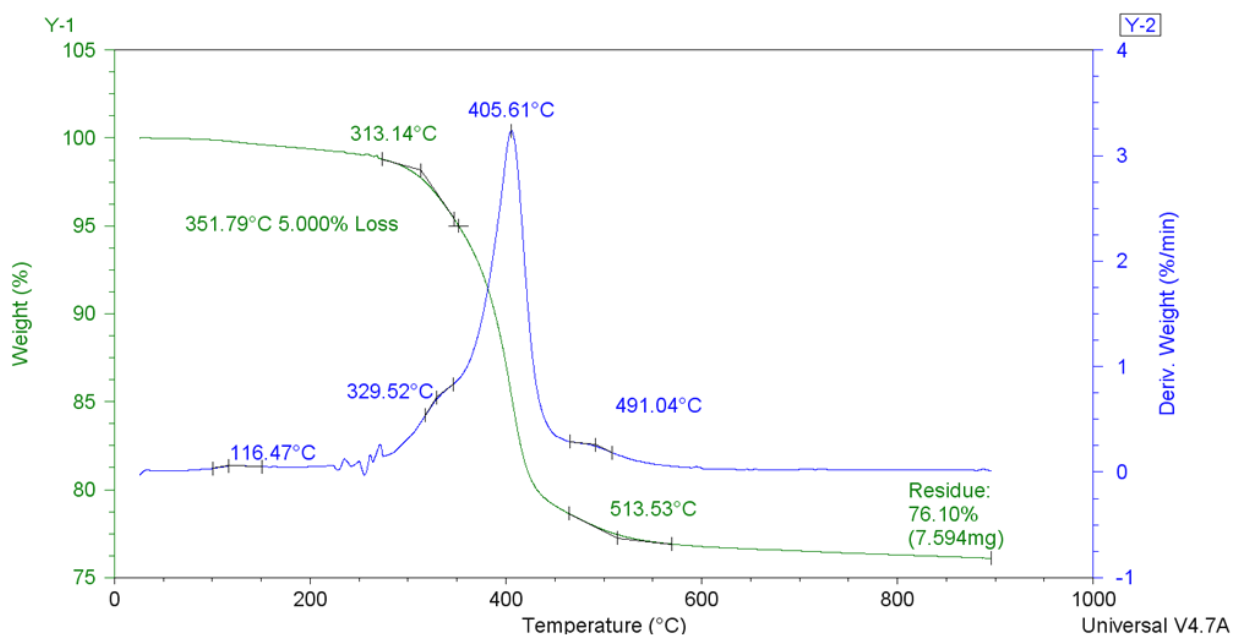
Slika 26. DSC termogrami Adheziva (B)
a) prije UV zračenja i b) nakon UV zračenja

Na DSC termogramu, slika 26. a) Adheziva (B) prije UV zračenja osim staklišta oko 60°C vidljiv je i veliki egzoterm koji odgovara neizreagiranom adhezivu. Nakon UV zračenja ovaj prijelaz u potpunosti nestaje što potvrđuje da je došlo do umreženja adheziva. Staklište se nakon UV zračenja ne mijenja značajno.

4.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

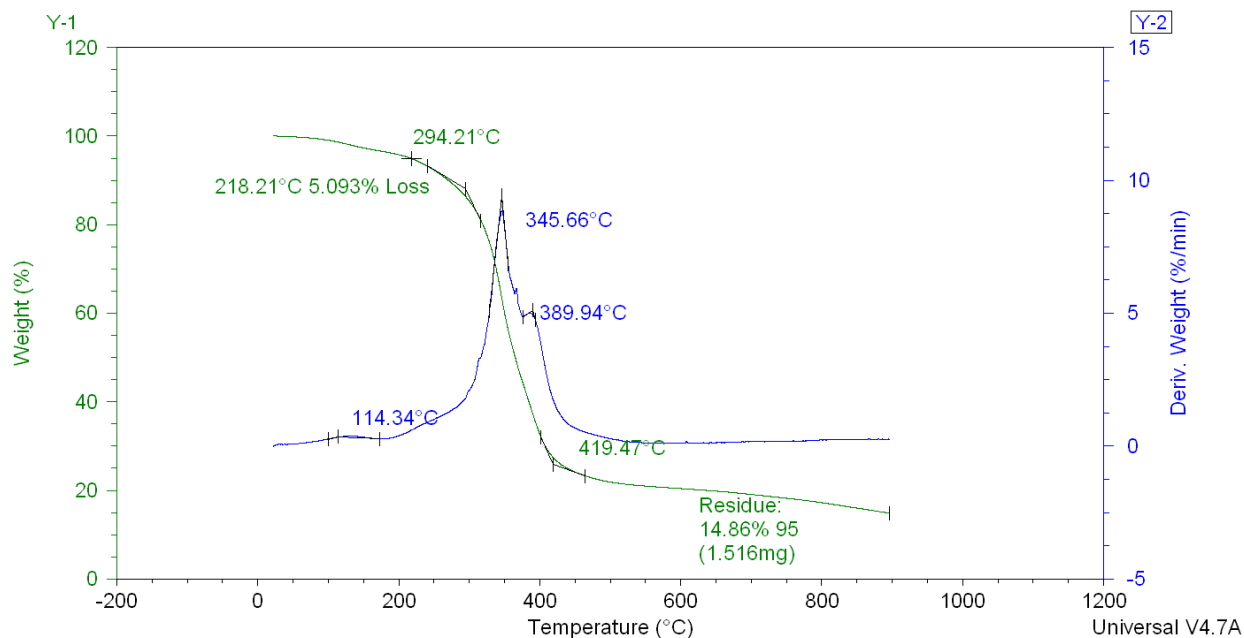
S namjerom da se utvrdi toplinska stabilnost dentalnih materijala Kompozita (A) i Adheziva (B) provedena su ispitivanja na termogravimetru.

Na slici 27. prikazana je TG i DTG krivulja Kompozita (A). Vidljivo je da se Kompozit (A) razgrađuje u jednom stupnju u relativno širokom području temperatura od 313,14°C do 513,53°C. Nakon zagrijavanja do 900°C preostaje visoki udio neizreagiranog materijala, 76,10% što ukazuje na visoki udio anorganske komponente. Pri nižim temperaturama do 200°C isparavaju lako hlapive komponente kao što su voda i otapala.

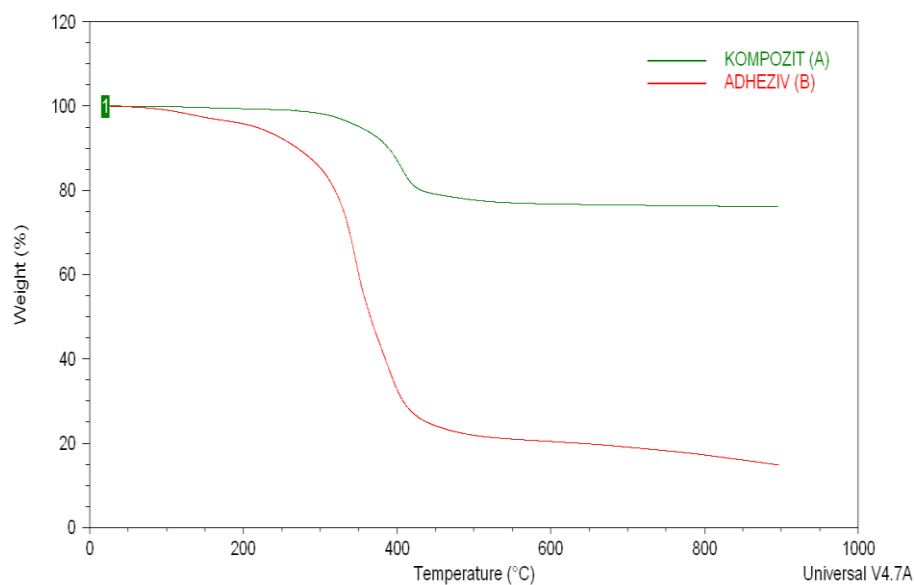


Slika 27. TG i DTG krivulja Kompozita (A)

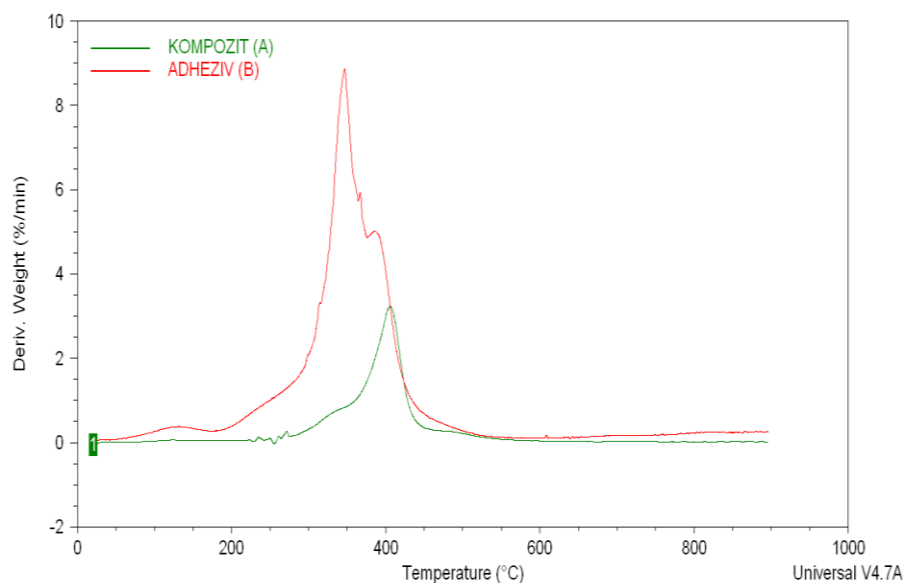
Na slici 28. prikazane su TG i DTG krivulje uzorka Adheziva (B), za koji je vidljivo da se razgrađuje u jednom stupnju u relativno širokom području temperatura. Početak razgradnje započinje na temperaturi 294,21°C, a završava na 419,47°C. Nakon razgradnje preostaje 14,86% što ukazuje na znatno manji udio anorganske komponente u Adhezivu (B).



Slika 28. TG i DTG krivulja Adheziva (B)



Slika 29. Usporedne TG krivulje dentalnih uzoraka Kompozita (A) i Adheziva (B)



Slika 30. Usporedne TG krivulje dentalnih uzoraka Kompozita (A) i Adheziva (B)

Na usporednim spektrima TG i DTG Kompozita (A) i Adheziva (B) vidljive su značajne razlike toplinske postojanosti. Razgradnja Adheziva (B) započinje kod znatno niže temperature u odnosu na Kompozit (A), dok je u Kompozitu znatno veći udio anorganske komponente što značajno doprinosi boljoj toplinskoj postojanosti u odnosu na Adheziv (B).

5. ZAKLJUČCI

- FTIR-ATR spektroskopijom utvrđeno je da su istraživani dentalni materijali Kompozit (A) i Adheziv (B) polimeri na metakrilatnoj osnovi
- Vrijednosti energije površine ukazuju na visoku polarnost oba dentalna materijala uz nešto višu polarnost Adheziva (A)
- Parametri adhezije ukazuju na značajnu adheziju između Kompozita (A) i Adheziva (B), na što upućuje visoka vrijednost koeficijenta razlijevanja i niska međupovršinska energija
- DSC analiza ukazuje na značajan porast staklišta Kompozita (A) nakon UV zračenja što je posljedica umreživanja i smanjenja fleksibilnosti makromolekula
- Adheziv (A) umrežuje već djelovanjem topline uz neznatnu promjenu staklišta
- Kompozit (A) se razgrađuje u jednom stupnju uz značajan ostatak neizreagiranog što ukazuje na veliki udio anorganske komponente
- Adheziv (A) je niže stabilnosti uz manji udio anorganske komponente

6. LITERATURA

1. M. Leskovac, Adhezijski materijali, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2003/2004.
2. A. Pustak, Svojstva i primjena polimera u oblikovanju lijekova, Med Vjesn 42 (3-4) (2010) 213-229.
3. J. Šutalo i suradnici, Klasifikacija dentinskih adheziva, Acta Stomatol. Croat., Vol. 26, br. 2, 1992.
4. S. Pavić, M. Soldo, V. Pandurić, Osvrt na dostignuća u dentalnoj adheziji-sedma generacija dentalnih adheziva, Lipanj 2009, sonda.sfzg.hr/wp (pristup 11.8.2015)
5. Stomportal, Sastav dentinskih adheziva, Svibanj 2008. www.stomportal.com. (pristup 11.8.2015)
6. Stomportal, Klinička primjena dentinskih adheziva, Svibanj 2008, www.stomportal.com. (pristup 11.8.2015)
7. Stomportal, Podjela dentinskih adheziva, Svibanj 2008, www.stomportal.com. (pristup 11.8.2015)
8. <http://www.stomportal.com/>, 19.svibanj 2016.
9. <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/contact-angle/>
10. Tomislav Cigula, Sanja Mahović Poljaček, Miroslav Gojo, Nove metode mjerenja kontaktnog kuta
11. Bruker, Application Note AN # 79, Attenuated Total Reflection (ATR)– a versatile tool for FT-IR spectroscopy
12. HRN ISO 11357-3:2009 Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-3. dio: Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije
13. T. Kovačić, B. Andričić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
14. P. J. Haines, Thermal methods of analysis, principles, applications and problems, Blackie academic & professional, Oxford, 1995.
15. www.cavex.nl
16. www.ivoclarvivadent.com
17. M. K. Chaudhury: Surface free energies of alkylsiloxane monolayers supported on elastomeric polydimethylsiloxanes, in K. L. Mittal (Ed.): Contact angle, Wettability and Adhesion, VSP, Utrecht, 1993, str. 691 – 697.
18. I. Sideriou, V. Tserki, G. Papanastasiou, Biomaterials 23 (2002) 1819.
19. Mittal K.L.: Electrocomponent Science and Tehnology, 3 (1976) str. 21

ŽIVOTOPIS

Željka Pale, rođena je 11. lipnja 1993. godine. Nakon završene Osnovne škole grofa Janka Draškovića u Zagrebu pohađa Gornjogradsku gimnaziju, smjer opća gimnazija, gdje je maturirala 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Nakon treće godine studija odrađuje praksu u trajanju od mjesec dana na Zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar.