Otpuštanje fluorida i promjena pH vrijednosti otopine tijekom imerzije bioaktivnih dentalnih materijala

Kelić, Katarina

Doctoral thesis / Disertacija

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, School of Dental Medicine / Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:127:345156

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb School of Dental Medicine Repository

Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Katarina Kelić

OTPUŠTANJE FLUORIDA I PROMJENA pH VRIJEDNOSTI OTOPINE TIJEKOM IMERZIJE BIOAKTIVNIH DENTALNIH MATERIJALA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2021.

Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Katarina Kelić

OTPUŠTANJE FLUORIDA I PROMJENA pH VRIJEDNOSTI OTOPINE TIJEKOM IMERZIJE BIOAKTIVNIH DENTALNIH MATERIJALA

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Zrinka Tarle

izv. prof. dr. sc. Kristina Peroš

Zagreb, 2021.

School of Dental Medicine

Katarina Kelić

FLUORIDE RELEASE AND pH CHANGE OF IMMERSION MEDIUM DURING IMMERSION OF BIOACTIVE DENTAL MATERIALS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

prof. dr. sc. Zrinka Tarle

assoc. prof. dr. sc. Kristina Peroš

Zagreb, 2021.

Rad je ostvaren u Zavodu za endodonciju i restaurativnu stomatologiju Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i Katedri za farmakologiju Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Ovu studiju je podržala Hrvatska zaklada za znanost (Projekt IP-2019-04-6183, Biomimetički inteligentni kompozitni sustavi pod vodstvom prof. dr. sc. Zrinke Tarle).

Lektor hrvatskog jezika: Zrinka Debeljak, mag. educ. philol. croat.

Lektor engleskog jezika: Nina Miočević, prof. engleskog i francuskog jezika i književnosti

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu doktorskog rada:

1. Doc.dr.sc. Ivana Šutej, predsjednica
2. Prof.dr.sc. Katica Prskalo, član
3. Izv.prof.dr.sc. Vlatko Pandurić, član
4. Doc.dr.sc. Eva Klarić Sever, član
5. Dr.sc. Ana Šantić, član
6. Doc.dr.sc. Danijela Marović, zamjena

Datum obrane rada: 12.4.2021.

Rad sadrži: 121 stranica

10 tablica

31 slika

1 CD

Rad je vlastito autorsko djelo koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu. Osim ako nije drukčije navedeno, sve ilustracije (tablice, slike i dr.) u radu su izvorni doprinos autora doktorskog rada. Autor je odgovoran za pribavljanje dopuštenja za korištenje ilustracija koje nisu njegov izvorni doprinos, kao i za sve eventualne posljedice koje mogu nastati zbog nedopuštenog preuzimanja ilustracija odnosno propusta u navođenju njihovog podrijetla.

Zahvala

March for freedom

This walk is for you, toddler girl

So I can catch you when you fall

Until there will be no need

For me to step in

Won´t let you fall on the kitchen floor

To hurt your little hands

Reaching the door

I'll stand by you

Until paper won´t make your future

Until men won´t be your only choice

Until anniversaries won´t make you cry

And you raise your voice

It won´t be easy

So here I am

Marching for your freedom

Listen, whisper, scream

Make the world stop and feel

That you have the right to live

Hvala mentoricama prof. dr. sc. Zrinki Tarle i doc. dr. sc. Kristini Peroš na velikodušnoj pomoći, savjetima i vremenu koje su mi omogućile prilikom izrade ove disertacije.

Također, veliko hvala kolegi dr. sc. Mateju Paru koji me je nesebično usmjeravao i poticao od početka pa do kraja ovog puta.

Na kraju, hvala onima koji su uvijek bili uz mene, ocu Mirku, majci Jeleni te sestrama Ivani i Mariji.

Sažetak

OTPUŠTANJE FLUORIDA I PROMJENA pH VRIJEDNOSTI OTOPINE TIJEKOM IMERZIJE BIOAKTIVNIH DENTALNIH MATERIJALA

Cilj istraživanja bio je utvrditi učinak dvaju adhezijskih sustava i staklenoionomernog premaza na količinu otpuštenih fluoridnih iona i promjenu pH tijekom razdoblja od 168 dana. Također, cilj je bio utvrditi promjenu mase uzoraka tijekom navedenog razdoblja.

U istraživanju su rabljena četiri restaurativna materijala: giomer Beautifil II, alkasitni kompozitni materijal Cention, konvencionalni kompozit Filtek Z250 i konvencionalni staklenoionomerni cement Fuji IX Extra. Svjetlosno polimerizirani kompozitni uzorci premazani su G-aenial Bond i Clearfil Universal Bond Quick adhezijskim sustavom. Uzorci staklenoionomernog cementa premazani su GC Fuji Coat LC premazom. Uzorci bez premaza rabljeni su kao reference. Vremenski intervali u kojima su izmjerene pH vrijednosti i količina fluoridnih iona bili su: 0 (1 sat), 1, 2, 7, 28, 84 i 168 dan. Kumulativne količine otpuštenih fluoridnih iona nakon 168 dana povećale su se kod nepremazanih uzoraka sljedećim redoslijedom: Filtek Z250 < Beautifil II < Cention < Fuji IX Extra. Kompoziti premazani Clearfil Universal Bond Quick adhezijskim sustavom otpuštali su manju količinu fluoridnih iona od nepremazanih uzoraka, a kumulativne vrijednosti dosegnute nakon 168 dana povećavale su se sljedećim redoslijedom: Filtek Z250 < Beautifil II < Cention. Kompoziti premazani adhezijskim sustavom G-aenial Bond, također su otpuštali manje količine fluoridnih iona u usporedbi s nepremazanim uzorcima; s kumulativnim vrijednostima koje su se povećavale kako slijedi: Filtek Z250 < Beautifil II < Cention. Kompoziti premazani adhezijskim sustavom G-aenial Bond u svim su skupinama pokazivali pH vrijednosti u kiselom rasponu (4, 4 – 5, 7) u vremenskim intervalima 1 sat i 24 sata. Vrijednosti promjene mase uzoraka nisu bile statistički značajne. Količina otpuštenih fluoridnih iona varirala je među ispitivanim restaurativnim materijalima i ovisila je o uporabi adhezijskog sustava i premaza. Vrijednosti pH varirale su među materijalima, tretmanima i vremenskim intervalima.

Ključne riječi: remineralizirajući materijali, alkasitni materijal, adhezijski sustavi, otpuštanje fluoridnih iona, promjena pH

Summary

FLUORIDE RELEASE AND pH CHANGE OF IMMERSION MEDIUM DURING IMMERSION OF BIOACTIVE DENTAL MATERIALS

Objective: The aim of this study was to determine the effect of two adhesive systems and a glass ionomer coating resin on the amount of released fluoride ions from different restorative materials over a period of 168 days. Additionally, pH changes in the immersion medium were monitored. Null hypotheses were made that there is no statistically significant difference between the tested dental materials in the amount of released fluoride ions, mass changes, and changes in pH of immersed medium and that there is no difference between released fluoride ions in materials prepared with or without dentin adhesive systems/coatings. Regarding the time factor, the null hypothesis was set that there were no statistically significant differences in the stated parameters between individual time points.

Material and methods: Four different restorative materials were investigated: a giomer Beautifil II (Shofu Dental GmbH, Ratingen, Germany), an "alkasite" material Cention (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), a conventional composite Filtek Z250 (3M Deutschland GmbH, Neuss, Germany), used as a negative control, and a conventional glass ionomer cement Fuji IX Extra (GC, Tokyo, Japan), used as a positive control.

Light-cured composite specimens were coated using two adhesive systems: a universal adhesive G-aenial Bond (GC Europe, Leuven, Belgium) and a universal fluoride-releasing adhesive Clearfil Universal Bond Quick (Kuraray Europe, Hattersheim am Main, Germany). The glass ionomer cement specimens were coated using GC Fuji Coat LC (GC Europe, Leuven, Belgium). Uncoated specimens were used as references.

Specimens of the composite materials were prepared using cylindrical Teflon molds of 6 mm in diameter and 2 mm in height. The molds were placed on a polyethylene terephthalate (PET) foil, filled with uncured material and covered with another layer of PET foil (15). The excess material was removed, and specimens were polymerized using an LED curing unit (Bluephase G2, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) with a nominal intensity of 1200 mW/cm^2 for 20 s on each side. Specimens of the GIC were cast into the mold described above, covered with PET films, and left

to set for 6 min, as per manufacturer's instructions (16). To ensure that the specimens were surrounded by an aqueous medium, a plastic thread incorporated within each specimen was used to hang the specimens from the cap of the vial. A plastic thread was weighed before incorporation in order to calculate exact sample mass. Samples were weighed at every time interval using analytical balance ABS-N/ABJ-NM (KERN, Balingen, Germany). Each sample was immersed separately into a plastic vial containing 5 ml of deionized water at 37 °C and evaluated after 0, 1, 2, 7, 28, 84, and 168 days. At each time interval, the specimens were removed from the aqueous medium, placed in 5 ml of new deionized water and stored in the incubator until the next time point. The pH of the medium, in which the specimens were stored, was first measured using the pH meter MP 220 (Mettler Toledo, Columbus, Ohio) and the InLab Expert Pro pH electrode (Mettler Toledo, Columbus, Ohio). Prior to the pH measurement, the electrode was calibrated using standard buffer solutions at pH = 4 and pH = 7.

A volume of 4.5 ml of the medium and 0.5 ml of TISAB III buffer (Total Ionic Strenght Adjustment Buffer, Thermo Fisher Scientific, Chelmsford, USA) were placed in a new beaker to determine the concentration of fluoride ions. Quantitative fluoride ions release was measured using a standard ion-selective electrode Orion 9609BNWP (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA), ISO 19448: 2018. Before measurements, the ion-selective electrode was calibrated using a series of standards of known concentration in a range of 10^{-5}–10^{-2} mol/L F^{-}.

Results: The cumulative amounts of fluoride ions released after 168 days increased for the uncoated specimens of the restorative materials in the following order: Filtek Z250 < Beautifil II < Cention < Fuji IX Extra. When comparing cumulative values after 168 days, FUJ demonstrated 3 times higher values than CN, and 35 times higher values than BF. FIL released fluoride ions only when fluoride-releasing adhesive CB was applied. The composite specimens coated with Clearfil Universal Bond Quick released a lower amount of fluoride ions than the uncoated specimens, with cumulative values reached after 168 days increasing in the following order: Filtek Z250 < Beautifil II < Cention. The composite specimens coated with G-aenial Bond also released lower amounts of fluoride ions compared to the uncoated specimens; with cumulative values increasing in the following order: Filtek Z250 < Beautifil II < Cention. pH values among dental materials differed in the first measurement (1 h time point) in the following order: FIL < FUJ < CN < BF (6,16, 6,47, 6,83, and 7,26). Also, the values differed at the last measurement (168 days): FUJ < FIL < CN <

BF (6,56, 6,63, 6,91, and 7,45). pH values showed growth tendency over time in all tested materials. The composite specimens coated with G-aenial Bond in all groups showed pH values in the acidic range (4,4- 5,7) at time intervals of 1 hour and 24 hours. There was no statistical significance in mass changes in all tested materials.

Conclusion: The amount of released fluoride ions varied among dental materials and depended on the use of adhesive systems and coatings. The glass ionomer Fuji IX Extra showed the highest values of released fluoride ions followed by the alkasite material Cention and the giomer Beautifil II. Both adhesive systems and the coat had a diminishing effect on released fluoride ions. pH values of the immersion medium differed among materials, treatments, and time points. The amount of released fluoride ions showed a growth tendency over time in all tested materials. pH values showed growth tendency over time in all tested materials. The lowest pH values were identified in all material specimens when coated with G-aenial Bond. Immersion in deionized water didn´t show statistical significance in mass changes in all tested materials during all time points.

Key words: Fluoride-releasing restorative materials, Alkasite material, Adhesive systems, Fluoride release, pH change

SADRŽAJ

1. **UVOD** 1

1. 1. Kompozitni materijali 3

1. 1. 1. Organska smolasta matrica 3

1. 1. 2. Anorgansko punilo 4

1. 1. 3. Vezno sredstvo 5

1. 1. 4. Ostale komponente 5

1. 1. 5. Klasifikacija kompozitnih materijala 6

1. 1. 6. Svojstva kompozitnih materijala 8

1. 2. Giomeri 10

1. 3. Alkasitni materijal Cention 11

1. 4. Staklenoionomerni cementi 13

1. 4. 1. Sastav 13

1. 4. 2. Podjela staklenoionomernih cemenata 14

1. 4. 3. Adhezija staklenoionomernih cemenata na tvrda zubna tkiva 16

1. 4. 4. Otpuštanje fluoridnih iona 17

1. 5. Adhezijski sustavi 18

1. 5. 1. Klasifikacija adhezijskih sustava 19

1. 5. 2. Podjela adhezijskih sustava prema generacijama 19

1. 5. 3. Podjela adhezijskih sustava prema vrsti otapala 21

1. 5. 4. Podjela adhezijskih sustava prema interakciji sa zubnim tkivom 21

1. 6. Fluor 23

2. **CILJEVI I HIPOTEZE** 26

3. **MATERIJALI I POSTUPCI** 28

3. 1. Statistička obrada rezultata....40

4. **REZULTATI**....41

4. 1. Otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala bez adhezijskog sustava/premaza i s adhezijskim sustavom/premazom....49

4. 1. 1. Otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala bez adhezijskog sustava/premaza....51

4. 2. Otpuštanje fluoridnih iona po dentalnim materijalima....53

4. 2. 1. Otpuštanje fluoridnih iona iz giomera Beautifil II....53

4. 2. 2. Otpuštanje fluoridnih iona iz alkasitnog kompozitnog materijala Cention....54

4. 2. 3. Otpuštanje fluoridnih iona iz konvencionalnog kompozita Filtek Z250....55

4. 2. 4. Otpuštanje fluoridnih iona iz staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra....56

4. 3. Promjene pH vrijednosti otopine kod dentalnih materijala s adhezijskim sustavom/premazom i bez adhezijskog sustava/premaza....57

4. 3. 1. Promjene pH vrijednosti otopine kod dentalnih materijala bez adhezijskog sustava/premaza....59

4. 3. 2. Promjene pH vrijednosti otopine kod dentalnih materijala s adhezijskim sustavom/premazom....60

4. 4. Promjene pH vrijednosti otopine po materijalima....62

4. 4. 1. Promjene pH vrijednosti otopine kod giomera Beautifil II....62

4. 4. 2. Promjene pH vrijednosti otopine kod alkasitnog kompozitnog materijala Cention....63

4. 4. 3. Promjene pH vrijednosti otopine kod konvencionalnog kompozita Filtek Z250....64

4. 4. 4. Promjene pH vrijednosti otopine kod staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra....65

4. 5. Promjene vrijednosti masa materijala tijekom vremena....66

4. 5. 1. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod giomera Beautifil II....66

4. 5. 2. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod alkasitnog kompozitnog materijala Cention 69

4. 5. 3. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod konvencionalnog kompozita Filtek Z250.... 72

4. 5. 4. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra 75

5. **RASPRAVA**....77

5. 1. Otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala....78

5. 2. Utjecaj premaza na otpuštanje fluoridnih iona i promjena pH vrijednosti imerzijske otopine....83

5. 3. Utjecaj imerzije na promjene vrijednosti mase dentalnih materijala....88

6. **ZAKLJUČAK**....91

7. **LITERATURA**....94

8. **ŽIVOTOPIS**....119

Popis kratica

10-MDP	10-metakriloiloksidecil dihidrogen fosfat
ANOVA	analiza varijance (engl. *analysis of variance*)
Bis-EMA	etoksilirani bisfenol A dimetakrilat
Bis-GMA	bisfenol A diglicidil dimetakrilat
BF	Beautifil II
BHT	butilirani hidroksitoluen
CB	Clearfil Universal Bond Quick
CN	Cention
DCP	triciklodekan-dimetanol dimetakrilat
DEGDMA	dietilen glikol dimetakrilat
DMA	dimetakrilat
FC	GC Fuji Coat LC
FIL	Filtek Z250
FUJ	Fuji IX Extra
GB	G-aenial Bond
HEMA	hidroksietil-metakrilat
LED	svjetleća dioda (engl. *light emitting diode*)
MMA	metil metakrilat
PEG-400 DMA	polietilen glikol 400 dimetakrilat
PET	polietilen-tereftalat
ppm	dijelovi na milijun (engl. *parts per million*)

PRG	prethodno reagirano staklo (engl. *pre-reacted glass ionomer*)
TISAB III	puferska otopina koja održava stalnu aktivnost sastavnica u otopini (engl. *Total Ionic Strength Adjustment Buffer*)
TEGDMA	trietilen glikol dimetakrilat
SIC	staklenoionomerni cement
SM SIC	smolom modificirani staklenoionomerni cement
S-PRG	djelomično prethodno reagirano staklo (engl. *surface pre-reacted glass ionomer*)
UDMA	uretan dimetakrilat

1. UVOD

Staklenoionomerni cementi (SIC), giomeri i neki kompoziti sposobni su oslobađati fluoridne ione i stoga se koriste u restaurativnoj dentalnoj medicini za privremene i trajne ispune (1). Pokazalo se da ugradnja fluoridnih iona unutar restaurativnih materijala ima remineralizacijski učinak te smanjuje kariogeni potencijal bakterija djelujući na rast i metabolizam *S. mutans* (1 – 7).

Otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala ovisi o čimbenicima koji su vezani za svaki pojedini materijal te čimbenicima povezanim s oralnim okolišem. Karakteristike materijala kao što su sastav, sadržaj punila, omjer prah/tekućina, postupak miješanja i površina izložena vodenom mediju utječu na oslobađanje fluoridnih iona. Čimbenici okoliša uključuju pH i sastav imerzijskog medija te primjenu adhezijskog sustava ili premaza za SIC (1, 7 – 18).

Ranija ispitivanja pokazala su negativan učinak adhezijskih sustava i premaza na ukupnu količinu oslobođenih fluoridnih iona jer se smatra da tvore hidrofobnu barijeru i time umanjuju difuziju fluoridnih iona. Učinak je bio izraženiji u smolastim kompozitima nego u SIC-u te je ovisio o vrsti adhezijskog sustava ili premaza (10, 19 – 21).

Osim dosad poznatih restaurativnih materijala koji mogu oslobađati fluoridne ione (SIC i giomeri), na stomatološkom tržištu nedavno je predstavljen novi stomatološki restaurativni materijal. Navedeni bioaktivni materijal sposoban je za oslobađanje remineralizirajućih iona kalcija i fluorida, a također može neutralizirati kiselinu oslobađanjem OH^- iona. Sastavom je sličan skupini kompozitnih materijala i dizajniran je za upotrebu s adhezijskim sustavom ili bez adhezijskog sustava, ovisno o željama operatera (22, 23).

Utjecaj suvremenih univerzalnih adhezijskih sustava na oslobađanje fluoridnih iona iz remineralizirajućih kompozitnih materijala do danas nije istražen. Stoga je cilj ove studije bio usporediti oslobađanje fluoridnih iona iz uzoraka restaurativnih materijala koji su tretirani smolastim slojem adhezijskog sustava (za kompozitne materijale) i premazom (za SIC) te uzoraka bez tretmana. Također, istraživani su učinci smolastog sloja na promjene pH imerzijskog medija.

1. 1. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali u dentalnoj medicini počeli su se spominjati 60-ih godina prošlog stoljeća Bowenovim otkrićem kompozitne smole Bis-GMA (bisfenol A glicidil dimetakrilat) (24). Lutz i Phillips definirali su kompozitne materijale kao trodimenzijsku kombinaciju dva ili više materijala koji su međusobno povezani silanskom vezom (25).

Kompoziti su sastavljeni od tri osnovne komponente: organske matrice, anorganskog punila i međugraničnog svezujućeg posrednika. U malim količinama dodaju im se i ostali sastojci kao što su stabilizatori boje, inhibitori i aktivatori polimerizacije, kontrastna sredstva i pigmenti.

Stvrdnjavanje kompozitnog materijala započinje osvjetljavanjem plavim svjetlom halogen ili LED žarulje koje potiče razgradnju fotoinicijatora i oslobađanje radikala. Konverzijom monomera nastaju polimeri koji križnim povezivanjem stvaraju mrežu u koju se ukliješte čestice anorganskog punila (24 – 28).

1. 1. 1. Organska smolasta matrica

Organske smolaste matrice su različiti monomeri: Bis-GMA, UDMA (uretan dimetakrilat), TEGDMA (trietilenglikol-dimetakrilat), EDMA (etilenglikol-dimetakrilat), BIS-EMA (bisfenol-A-etil metakrilat) EGDMA (etilenglikol-dimetakrilat), DEGDMA (dietilenglikol-dimetakrilat), MMA (metil metakrilat), MAA (metakrilna kiselina), HEMA (2-hidroksietilmetakrilat) i drugi. Budući da su Bis-GMA i UDMA monomeri velike molekularne mase koji imaju visoku viskoznost i visok stupanj polimerizacijskog skupljanja, dodaju se niskomolekularni monomeri kao što su TEGDMA i EDMA. Viskoznost monomera smjese se smanjuje, ali tijekom polimerizacije dolazi do značajnog skupljanja zbog linearne molekularne strukture monomera TEGDMA. Volumetrijsko skupljanje dovodi do nastajanja međufaznih praznina i naprezanja što utječe na dugotrajna mehanička svojstva kompozita. Kako bi se eliminirao taj problem, istraživani su analozi Bis-GMA gdje su hidroksilne skupine zamijenjene esterskim. Takvi su monomeri pokazali obećavajuća svojstva poput smanjene viskoznosti, smanjenog stupanja polimerizacijskog skupljanja te povećanih mehaničkih svojstava (26, 29 – 35).

1. 1. 2. Anorgansko punilo

Anorgansko punilo čine čestice koloidnog silicija, barij-silikata, stroncij/borosilikatnog stakla, kvarca, cinkova silikata, litij-aluminijeva silikata, itrijevog i iterbijevog trifluorida. Veličina čestica punila utječe na stupanj poliranosti. Također, udio punila utječe na fizička svojstva materijala. Što je veći udio punila, a manji udio smole, bolja su fizička svojstva materijala.

Anorgansko punilo možemo podijeliti prema kemijskom sastavu i po veličini čestica. Prema kemijskom sastavu punila dijelimo na: amorfni silicijev dioksid, staklena punila, kuglaste miješane okside i prepolimerizirane čestice punila.

Amorfni kalcijev dioksid sadrži kuglaste čestice, manje od 100 nm u promjeru koje u proizvodnom postupku aglomeriraju u velike porozne čestice koje pridonose povećanoj otpornosti na trošenje.

Staklena punila nastaju taljenjem čistog kvarca SiO_2 ili mješavinom SiO_2, Al_2O_3, BaO, B_2O_3, SrO, CaO, Na_2O i dodatnim metalnim oksidima različita sastava. Količina određenog elementa utječe na svojstva kompozita kao što su radioopacitet i indeks loma. Podudarnost indeksa loma polimerizirane mješavine monomera i čestica punila utječe na translucenciju kompozita. Osim što utječe na estetiku kompozitnog materijala, nepodudarnost indeksa loma utječe i na stupanj te dubinu polimerizacije. Staklo (npr. kalcijsko aluminijski fluorosilikat) može biti djelomično topljivo i otpuštati fluoridne ione, no udio takvog punila u materijalu je ograničen kako se ne bi povećala apsorpcija vode i topljivost. Također, fluoridne komponentne mogu smanjiti indeks loma jer utječu na dielektričnu konstantu materijala.

Najčešća kombinacija kuglastih miješanih oksida u kompozitnim materijalima je SiO_2-ZrO_2. Cirkonijev oksid odgovoran je za tvrdoću i čvrstoću, a silicijev dioksid za kemijsko vezivanje s monomerom i hidrofobizaciju površine pomoću silanizacije. Visoko translucentni su, a indeks loma im je usklađen s indeksom loma polimeriziranog monomera.

Prepolimerizirane čestice punila nastaju tako da se miješaju čestice punila s monomerom, polimeriziraju se te se dobiveni materijal melje do željene veličine (15 – 30 mikrona).

Veličina čestica klasificira se na: makropunilo (veličina čestica 10 – 100 μm), midipunilo (veličina čestica 1 – 10 μm), minipunilo (veličina čestica 0,1 – 1μm), mikropunilo (veličina čestica 0,01 – 0,1μm) i nanopunilo (veličina čestica 0,005 – 0,01μm). Budući da podjela prema veličini čestica ne daje informaciju o sastavu čestica, morfologiji i posebnostima punila (npr. prepolimerizirane

čestice punila), Randolph i suradnici predlažu novu podjelu (36). Mehanička i fizička svojstva ovise o karakteristikama punila (geometrija, sastav, površinski premaz) te sastavu punila (masa i volumen punila). U istraživanju su pokazali da veličina čestica ne korelira s mehaničkim svojstvima ni sorpcijom vode. Predložena podjela prema sastavu punila: *ultra low fill* (udio punila < 50 %), *low fill* (udio punila > 50 % i < 74 %) i *compact* (udio punila ≥ 74 %) (26, 36 – 41).

1. 1. 3. Vezno sredstvo

Vezno sredstvo stvara vezu punila s organskom smolom. Najčešće su to organosilani, od kojih je y-metaksiloksipropiltriometoksisilan glavni predstavnik. Trajnu vezu ostvaruju sprječavanjem hidrolitičke degradacije spoja i dobrom raspodjelom stresa između smole i punila. Silanizirajuće sredstvo je bifunkcionalna molekula koja se s jedne strane veže za hidroksilne skupine anorganskog punila reakcijom kondenzacije, a s metakrilnom skupinom na drugom kraju adicijskom polimerizacijom sudjeluje u aktivaciji stvrdnjavanja smole (26, 28).

1. 1. 4. Ostale komponente

Inicijatori polimerizacije rabe se kod kemijsko stvrdnjavajućih smola. Najčešće su to tercijarni amini i benzoil peroksid. Za svjetlosno stvrdnjavajuće materijale koristi se diketon fotoaktivator poput kamforkinona čiji je maksimum apsorpcije 468 nm. Također, za proces umrežavanja monomera u polimer mogu se koristiti manje žuti fotoinicijatori s nižim maksimumom apsorpcije kao što su fenilpropandion (PPD, maksimum apsorpcije na 410 nm), lucirin (TPO, maksimum apsorpcije 285 nm), Irgacure 819 (maksimum apsorpcije na 397 nm) te Ivocerin (maksimum apsorpcije 410 nm).

Inhibitori polimerizacije sprječavaju spontanu polimerizaciju pri danjem svjetlu ili svjetlu reflektora. Najčešće se rabi monometil eter ili hidrokinon.

UV stabilizatori se dodaju zbog stabilnosti boje. Najčešće se rabi 2-hidroksi-4-metoksi-benzofen (26, 42 – 44).

1. 1. 5. Klasifikacija kompozitnih materijala

Podjela kompozitnih materijala prema veličini čestica punila:

1. makropunjeni konvencionalni kompozitni materijali
2. mikropunjeni kompozitni materijali
3. hibridni kompozitni materijali
4. kompoziti s nanopunilom.

Makropunjeni kompozitni materijali sadrže čestice kvarca i staklenog punila veličine u rasponu od 0,1 do 100 μm. Prednost makropunjenih kompozita je visoki udio organske matrice (oko 75 % mase) što poboljšava tvrdoću materijala, no otežava obradu i poliranost ispuna.

Mikropunjeni kompozitni materijali razvijeni su kako bi se nadvladali nedostatci makropunjenih kompozita. Sadržavaju anorgansko punilo na bazi pirogenog silicijeva dioksida, veličine čestica između 0,01 i 0,1 μm. Manja veličina čestica omogućava trajnost materijala, bolje rukovanje te bolju sposobnost obrade i poliranja kompozitnog materijala. Mikropunjeni materijali dijele se na homogene i heterogene. Anorgansko punilo kod homogenih materijala sastoji se od pirogenog silicijeva dioksida koji se inkorporira u organsku matricu. U svrhu ostvarivanja boljeg udjela punila razvijeni su heterogeni mikropunjeni kompozitni materijali. Nastali su kombinacijom razlomljenih, aglomeriranih i kuglastih prepolimeriziranih čestica punila. Pokazuju visok stupanj estetike i otpornost na trošenje.

Hibridni kompozitni materijali kombinacija su makropunila i mikropunila. Mješavina su čestica od 0,4 do 4 μm i submikronskih čestica veličine 0,04 μm.

Kompozitni materijali s nanopunilom sadrže čestice manje od 100 nm. Zbog svojih malih dimenzija te velike površine potrebna je velika količina monomera za njeno ovlaživanje (26, 41).

Podjela kompozita prema kliničkoj primjeni:

1. kompozitni materijali za preventivno pečaćenje jamica i fisura
2. visokoviskozni kompoziti za direktne ispune
3. tekući kompozitni materijali
4. debeloslojni *bulk* kompozitni materijali
5. laboratorijski kompoziti
6. kompoziti za izradu bataljka
7. kompoziti za privremene restauracije
8. kompoziti temeljeni na siloranu
9. kompomeri
10. ormoceri.

Podjela prema viskoznosti:

1. kompozitni materijali za preventivno pečaćenje jamica i fisura
2. tekući kompozitni materijali
3. kompozitni materijali visoke viskoznosti.

Podjela prema nijansi i transparentnosti:

1. dentinske nijanse
2. caklinske nijanse
3. transparentne nijanse
4. cerviksne nijanse
5. posebne nijanse (pigmenti).

Prema broju komponenti/načinu polimerizacije:

1. dvokomponentni sustavi – polimeriziraju kemijskim putem
2. jednokomponentni sustavi – polimeriziraju svjetlosnom aktivacijom.

Prema djelovanju na tvrdo zubno tkivo/eksperimentalni materijali:

1. eksperimentalni kompozitni materijali zasnovani na amorfnom kalcijevu fosfatu
2. eksperimentalni kompozitni materijali s punilom od bioaktivnog stakla (26, 41).

1. 1. 6. Svojstva kompozitnih materijala

Fizičko-mehanička svojstva kompozita su: tvrdoća, čvrstoća, elastičnost, toplinska i električna provodljivost, polimerizacijsko skupljanje, hidroskopska i termička ekspanzija te stabilnost boje.

Tvrdoća je otpornost materijala na prodiranje drugog materijala. Definira se kao relativan otpor na indentaciju, tj. otpornost koju materijal pruža pri utiskivanju drugog materijala. Najčešći postupci mjerenja tvrdoće su mjerenja prema Knoopu, Vickersu, Brinellu, Rockwellu i Shoreu.

Čvrstoća je mehaničko svojstvo materijala da pruža otpor djelovanju sila i jednaka je naprezanju koje uzrokuje lom tog materijala. Određuje se otpornošću na tlak, vlak, savijanje, smicanje i torziju.

Mehanička svojstva kompozita pokazuju recipročni odnos s udjelom i sastavom punila (26, 36, 41, 45 – 47).

Klinička svojstva koja proizlaze iz fizičko-mehaničkih su: dubina stvrdnjavanja, radioopacitet, trošenje, biokompatibilnost i rukovanje materijalom.

Stupanj konverzije je udio dvostrukih veza metakrilatnog monomera koje se pretvaraju u jednostruke prilikom polimerizacije. Određuje se infracrvenom spektroskopijom Fourierovom transformacijom i Ramanovom spektroskopijom. Stupanj konverzije ovisi o čimbenicima vezanim za materijal i čimbenicima povezanim s uvjetima svjetlosne aktivacije polimerizacije. Čimbenici povezani s materijalom su sastav i reaktivnost smolaste matrice, viskoznost i pokretljivost monomera, udio monomera, reaktivnost i apsorpcijski spektar fotoinicijatora te optička svojstva kompozita. Čimbenici povezani s uvjetima svjetlosne polimerizacije su valna duljina i intenzitet polimerizacijskog svjetla, vrijeme osvjetljavanja, podudaranje emisijskog spektra polimerizacijskog uređaja s apsorpcijskim spektrom fotoinicijatora, položaj, udaljenost i nagib polimerizacijske lampe, homogenost snopa svjetlosti, temperatura i debljina kompozita te prisutnost atmosferskog kisika (41, 48 – 54).

Polimerizacijsko volumetrijsko skupljanje je glavno neželjeno svojstvo kompozitnih materijala koje iznosi od 1,5 % do 5 %. Dovodi do stvaranja stresa unutar materijala, a posljedično i do stresa između materijala i tvrdog zubnog tkiva te u konačnici do pukotine na kavopovršinskim rubovima. Postupci kojima se nastoji smanjiti skupljanje su: zakošavanje caklinskih rubova, upotreba niskoskupljajućih materijala, fleksibilni smolasti lajneri, optimalno postavljanje adhezijskog

sustava, slojevito postavljanje kompozita te modificirani protokoli osvjetljavanja polimerizacijskim uređajem (41, 55 – 59).

1. 2. Giomeri

Giomeri kao hibridni materijali nastali su kako bi se objedinila pozitivna svojstva kompozita i SIC-a. Predstavljaju posebnu skupinu kompozita koja ima karijes protektivni učinak, biokompatibilna svojstva te ujedno ispunjava funkcijske i estetske uvjete.

Giomeri sadrže staklenoionomernu komponentu stabiliziranu unutar matriksa kompozitnog materijala. Stabilizacija se postiže dodatkom prethodno reagiranih čestica staklenog ionomera. Prethodno aktivirani staklenoionomer čini stabilnu fazu staklenoionomernog punila (28, 60 – 61).

Kliničkim studijama pokazalo se da su morfologija, marginalna adaptacija te postoperativna preosjetljivost giomera slične kao kod kompozitnih materijala. Također, utvrđena je manja pojavnost sekundarnog karijesa te dostatna količina otpuštenih fluoridnih iona za antibakterijsku zaštitu (62 – 65).

Giomeri imaju visoku fleksibilnost, a bojom, fluorescencijom i translucencijom dovode po poboljšane estetike (28, 60, 66 – 69).

Istraživanjima se pokazalo da giomeri imaju veće vrijednosti mikropropuštanja i manju sposobnost adaptacije u usporedbi sa SIC-om i cirkomerima. Međutim, za to su potrebne puno veće sile kod giomera nego kod SIC-a. Također, upotreba dodatnih topikalnih sredstava koji sadrže fluor može negativno utjecati na snagu veze giomera i tvrdog zubnog tkiva (70-76).

Klinička istraživanja pokazala su da giomeri imaju idealna svojstva za tretiranje cervikalnih nekarijesnih lezija, da pokazuju adekvatnu rezistenciju te da su zadovoljavali estetske zahtjeve i godinama nakon aplikacije. *In vitro* studijama uočena su preventivna svojstva prilikom upotrebe giomera kao materijala za premaz te materijala za pečaćenje jamica i fisura (77 – 81) .

Jedan od glavnih predstavnika giomernih materijala je Beautifil II (BF). Prema uputama proizvođača BF se preporučuje za restauraciju kaviteta I. – V. razreda, restauraciju cervikalnih erozija, karijesa korijena, frakturiranih incizalnih rubova te izradu kompozitnih ljuskica. Također, upotrebu nalazi u pedodonciji te kod karijes rizičnih pacijenata. Udio punila u materijalu BF iznosi 83,3 % težinskog udjela (82).

1. 3. Alkasitni materijal Cention

Alkasitni restaurativni materijali, poput Centiona N (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) i novije generacije Cention (CN; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) koji dolazi u kapsuliranom obliku, ubrajaju se u novu podskupinu kompozitnih dentalnih materijala.

CN je radiopakan materijal koji se koristi za direktne restauracije te ima mogućnost dvostrukog stvrdnjavanja acido-baznom reakcijom i svjetlosnom polimerizacijom što omogućava postavljanje u sloju neograničene debljine. Također, otpušta ione fluora, kalcija i hidroksilne ione te je dostupan u nijansi A2. Namijenjen je za direktne restauracije mliječnih zubi i završne ispune trajnih zubi I., II. i V. razreda.

Dodatna prednost materijala je u tome što se može koristiti s adhezijskim sustavom i bez adhezijskog sustava, ovisno o preferencijama operatera. Ako se koristi bez adhezijskog sustava, preparacija kaviteta nalikuje onoj za amalgamske ispune, dok primjena uz adhezijski sustav prati principe minimalno invazivne preparacije.

Organski dio materijala čine monomeri koji u konačnom obliku čine 21,6 % težinskog udjela materijala. Sadrži četiri različita dimetakrilata: UDMA (uretan dimetakrilat), DCP (triciklodekan-dimetanol dimetakrilat), aromatska alifatska UDMA i PEG-400 DMA (polietilen glikol 400 dimetakrilat). CN ne sadrži monomere Bis-GMA, HEMA i TEGDMA. UDMA čini glavnu hidrofobnu komponentu monomernog matriksa koja omogućava visoka mehanička svojstva te umjerenu viskoznost. DCP također poboljšava mehanička svojstva dok aromatska alifatska UDMA smanjuje sklonost obojenju materijala (alifatski dio) te povećava krutost materijala (aromatski dio). PEG-400 DMA omogućava tečenje materijala te svojom hidrofilnošću omogućava bolje vlaženje cakline i dentina.

Anorganski dio čine punila barij aluminij silikatno staklo, iterbij trifluorid, patentirana punila Isofiller, kalcij barij aluminij fluorosilikatno staklo te kalcij fluorosilikatno stakleno punilo. Čestice punila prisutne u veličini 0,1 μm do 35 μm. Barij aluminij silikatno staklo utječe na čvrstoću, iterbij trifluorid na radiopaknost, Isofiller smanjuje stres prilikom polimerizacije, kalcij barij aluminij fluorosilikatno staklo povećava čvrstoću te djeluje na otpuštanje fluoridnih iona, a kalcij fluorosilikatno staklo omogućava otpuštanje iona fluora, kalcija i hidroksilnih iona (22).

CN sadrži posebno patentirano punilo Isofiller koje smanjuje stres prilikom polimerizacije na minimum zaslužan za komplikacije poput rubne diskoloracije, rubnih mikropukotina, pucanja te preosjetljivosti. Isofiller je djelomično silanizirano punilo koje se nalazi i u Tetric EvoCeram Bulk Fill materijalu. Prilikom polimerizacije materijala, lanci monomera koji se nalaze na česticama punila sa silanima započinju proces križnog vezanja i prenose stres na plohe kaviteta. Punilo djeluje kao opruga koja se lagano rasteže kako rastu sile prilikom polimerizacije zahvaljujući niskom modulu elastičnosti (10 GPa) (22, 42, 83 – 85).

Alkasit CN u sastavu ima fotoinicijator Ivocerin, derivat dibenzoil germanija, koji ne sadrži aminsku skupinu. Ubraja se u Norrish tip I gdje je samo jedna komponenta odgovorna za formaciju radikala te pokazuje visoku reaktivnost germanij radikala prema monomernim dvostrukim vezama čime ostvaruje visoki potencijal za različite primjene, uključujući adhezijske sustave i premaze. Također, pokazao je bolju snagu veze kada je bio komponenta fotopolimerizirajućeg kompozitnog cementa prilikom cementiranja ljuskica. Visoka reaktivnost se očituje u kvantnom prinosu od 0,85 dok za kamforkinon iznosi 0,10. Apsorpcijski spektar Ivocerina nalazi se između 370 i 460 nm, s maksimumom od oko 410 nm. Norrish tip II, kojoj pripada fotoinicijator kamforkinon, zahtjeva dvije komponente za svjetlosno induciranu formaciju radikala. Kemijski proces stvrdnjavanja bazira se na inicijatorskom sustavu sastavljenom od soli bakra, peroksida te tiokarbamida. Inkorporacijom stabilnijeg hidroperoksida, umjesto konvencionalnog benzoil peroksida, smanjila se osjetljivost na toplinu te se poboljšala stabilnost boje (22, 86 – 89).

1. 4. Staklenoionomerni cementi

SIC-ovi su prvi put opisani 1972. godine kada su Wilson i Kent usavršili kombinaciju staklenog praška i poliakrilne kiseline. Od tada se SIC-ovi razvijaju kako bi se poboljšala njihova fizička, mehanička te biološka svojstva. Koriste se u različitim granama dentalne medicine zbog svoje biokompatibilnosti, mogućnosti rada u vlažnim uvjetima i upotrebe bez aplikacije adhezijskog sustava. SIC-ovi su hidrofilni, bioaktivni restaurativni materijali koji se stvrdnjavaju acido-baznom reakcijom koja započinje miješanjem praha i tekućine (26, 41, 90 – 92).

1. 4. 1. Sastav

SIC-ovi se sastoje od tri osnovne komponente: praha, tekućine i vode. Miješanjem praha i tekućine dolazi do acido-bazne reakcije u kojoj je tekućina kiselina, a prah baza.

Prah SIC-a razvijen je temeljem praška silikatnog cementa. U osnovi je kalcij fluoroaluminosilikatno staklo ili kalcijsko-aluminijski fluorosilikat. Čestice stakla čine aluminijev oksid (Al_2O_3) i silicijev dioksid (SiO_2), a sadržavaju još i metalne okside (kalcijev oksid, stroncijev oksid, natrijev oksid, cinkov oksid), metalne fluoride (kalcijev fluorid, CaF_2), stroncijev fluorid (SrF_2) i fosfate (P_2O_5). Radioopaknost se postiže dodatkom stroncija i barija ili lantana i cirkonijeva oksida. U svrhu poboljšanja mehaničkih svojstava dodaju se srebro, zlato, platina ili paladij.

Tekućinu SIC-a čine homopolimeri i kopolimeri karboksilnih kiselina: akrilna, maleinska i itakonska kiselina. Kiseline koje se nalaze u SIC-u su: homopolimeri akrilne kiseline, kopolimeri akrilne kiseline (akrilno-maleinska kiselina, akrilno itakonska kiselina, akrilna kiselina-2 buten dikarboksilna kiselina) te vinil fosfonska kiselina. Poliakrilna kiselina zbog velike molekularne mase ima visoke vrijednosti viskoznosti što rezultira otežanom manipulacijom prilikom kliničkog rada, ali povećava čvrstoću stvrdnutog cementa. Kako bi se smanjila viskoznost, dodaju se kiseline manje molekularne mase poput maleične, trikarboksilne ili vinske. Optimalna svojstva postižu se prosječnom molekularnom masom od 11 000 (relativna molekulska masa).

Tekući dio cementa može biti destilirana voda ili vodena otopina vinske kiseline. U tom slučaju kiselina se dodaje prahu u suhom obliku (26, 41, 93 – 96).

Voda kao sastojak SIC-a je otapalo za poliakrilnu kiselinu, omogućava polimeru da djeluje kao kiselina promovirajući oslobađanje protona, služi kao medij u kojem se odvija reakcija strukturiranja te je u konačnici komponenta postavljenog cementa. Sudjeluje u formiranju silicijeva hidrogela i ima ključnu ulogu u otpuštanju fluoridnih iona iz SIC-a. Ugradnja vode u SIC povezana je s povećanjem translucencije materijala. Udio čvrsto vezane vode povećava se tijekom prvih mjesec dana. Nevezana voda može se izgubiti s površine novo postavljenog ispuna. Klinički se uočava kredast izgled materijala jer se na površini stvaraju mikroskopske pukotine. Kako bi se eliminirao navedeni nedostatak, SIC je potrebno zaštititi odgovarajućim premazom ili vazelinom (41, 93, 97 – 98).

1. 4. 2. Podjela staklenoionomernih cemenata

1. Podjela prema Wilsonu i McLeanu:
   - tip I – za cementiranje (krunica, mostova, inleja, onleja)
   - tip II – za ispune
   - tip II-1 – restaurativni estetski
   - tip II-2 – restaurativni pojačani
   - tip III – za podloge.

2. Podjela prema Hickelu:
   - konvencionalni SIC
   - metalima pojačani SIC
   - visokoviskozni SIC
   - smolom modificirani SIC (SM SIC).

3. Podjela prema Albersu:
   - staklenoionomerni materijali za cementiranje
   - staklenoionomerni materijali za ispune
   - metalom ojačani SIC
   - cermet staklenoionomerni materijali
   - staklenoionomerni kavitetni premazi

- staklenoionomerni materijali za podloge
- staklenoionomerni materijali za pečaćenje jamica i fisura
- SM SIC.

S obzirom na način stvrdnjavanja i sastav, razlikujemo dvije osnovne vrste SIC-ova: konvencionalni i SM SIC.

Konvencionalni SIC-ovi stvrdnjavaju se acidobaznom reakcijom. Bazu konvencionalnih cemenata čini kalcij-aluminijsilikatno staklo koje sadržava fluoridne ione, a reagira kao protonski akceptor. Kiselinski dio čine polikiseline, najčešće poliakrilna. Acido-bazna reakcija odvija se između poliakrilne kiseline kao protonskog davatelja i aluminosilikatnog stakla kao primatelja protona. Kiselina dovodi do dekompozicije stakla i oslobađa metalne katione (Al^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+}, Sr^{2+}). Kationi se ukliješte u karboksilatni polimer, stvaraju se poprečne veze u polimernoj mreži i formira čvrsta matrica umreženih polisoli.

Reakcija stvrdnjavanja sastoji se od 4 stupnja:

1. Dekompozicija praha: miješanjem praha i tekućine, kiselina djeluje na površinu staklenih čestica te dolazi do oslobađanja metalnih kationa, a na površini čestica se formira sloj silicijevog gela.
2. Geliranje: Porastom koncentracije kationa povećava se pH vrijednost tekuće faze što rezultira većom ionizacijom karboksilne kiseline. Zbog povećanja ionizacije karboksilne kiseline, karboksilatne skupine polimernih lanaca međusobno se odbijaju, odmotavaju i vjerojatno poprimaju linearniju konfiguraciju. Reagiraju s oslobođenim kationima te stvaraju kalcijeve i aluminijeve soli. Napredovanje reakcije metalnih kationa s karboksilatnim skupinama rezultira povećanjem viskoznosti.
3. Stvrdnjavanje: Stvaranje poprečnih veza u polimernim lancima kao rezultat oslobađanja metalnih kationa dovodi do stvrdnjavanja cementa. Konačni materijal sastoji se od nereagiranih staklenih čestica okruženih matricom umreženih polisoli.
4. Sazrijevanje: Reakcija se nastavlja i nakon stvrdnjavanja cementa. Vrijednosti čvrstoće se povećavaju i nakon 24 sata, a povećana vrijednost snage veze u skladu je s povećanjem Youngovog modula nekoliko mjeseci nakon stvrdnjavanja.

Indikacije za upotrebu konvencionalnih SIC-ova su podlaganje kaviteta, ispuni I., III. i V. razreda, ispuni na mliječnim zubima, pečaćenje fisura, ART ispuni te preventivni ispuni (26, 41, 96, 99 – 103).

SM SIC-ovi razvijeni su u svrhu poboljšanja mehaničkih svojstava konvencionalnih SIC-ova. Sadržavaju osnovne komponente konvencionalnog SIC-a te dodane smolaste monomere i inicijatore polimerizacije. Prašak je isti kao u konvencionalnom SIC-u, a kiselinski polimer može biti isti ili modificiran postraničnim lancima koji završavaju nezasićenim vinilnim skupinama koje su uključene u reakciju polimerizacije. Monomer je hidrofilni 2-hidroksietil-metakrilat (HEMA), fotoinicijator kamforkinon, a redoks katalizator benzoil-peroksid. Biokompatibilnost SM SIC-a značajno je smanjena u usporedbi s konvencionalnim staklenim ionomerima. To je posljedica oslobađanja monomera HEMA koji se otpušta iz SM SIC-a unutar prva 24 sata. Otpuštena količina ovisi o opsegu stvrdnjavanja svjetlom. HEMA ima sposobnost difuzije kroz dentin i citotoksična je za stanice pulpe (41, 96, 104 – 107).

SM SIC-ovi stvrdnjavaju se acido baznom reakcijom, fotopolimerizacijom i/ili tamnom polimerizacijom. Polimerizaciju monomera može pokrenuti svjetlo kada materijal sadrži fotoinicijator te tada inicijalnu reakciju stvrdnjavanja pokreće fotopolimerizacijska svjetlost, a zatim slijedi acido-bazna reakcija. Polimerizaciju monomera može pokrenuti i kemijski inicijator (npr. benzoil peroksid) te kombinacija svjetla i kemijskog inicijatora (1, 41, 108).

SM SIC-ovi imaju istu kliničku primjenu kao i konvencionalni SIC-ovi. Koriste se za restauraciju klase I., II. i III. mliječne denticije te restauraciju klase V., kao lajneri i podloge. Također koriste se za pečaćenje jamica i fisura i kao vezivna sredstva za ortodontske bravice (109 – 111).

1. 4. 3. Adhezija staklenoionomernih cemenata na tvrda zubna tkiva

Za razliku od ostalih restaurativnih materijala, SIC ostvaruje izravnu kemijsku adheziju bez upotrebe posredujućih sredstava. Vrijednosti vlačne snage vezivanja SIC-a i cakline iznosi između 2,6 do 9,6 MPa, a između SIC-a i dentina 1,1 i 4,1 MPa. Snaga vezivanja veća je kod cakline nego dentina što upućuje na to da se vezivanje događa u fazi mineralizacije. Snaga vezivanja razvija se brzo, oko 80 % ukupne vezne čvrstoće postiže se unutar 15 minuta te nastavlja rast kroz idućih nekoliko dana. (41, 93, 112 – 113).

Adhezija se ostvaruje kroz nekoliko faza. U prvoj fazi svježi cement na površini tvrdih zubnih tkiva dovodi do vlaženja površine. Vlaženje površine se događa zbog hidrofilnosti cementa i površine zuba. Adhezija se zatim brzo razvija uslijed stvaranja vodikovih veza između slobodnih karboksilnih skupina cementa i vezane vode na površini zuba. Te vodikove veze polako se zamjenjuju pravim ionskim vezama formiranim između kationa zuba (kalcijevi i fosfatni ioni) i anionskih funkcionalnih skupina u cementu. To dovodi do stvaranja sloja bogatog ionima između zuba i cementa (93, 114 – 115).

Radi bolje adhezije, površina zuba priprema se kondicioniranjem, postupkom koji uključuje tretiranje preparirane površine zuba otopinom 10 – 20 % poliakrilne kiseline u trajanju od 10 do 20 s, nakon čega slijedi ispiranje. Kondicioniranjem se uklanja zaostatni sloj i otvaraju se dentinski tubulusi te djelomično demineralizira površina zuba. Kondicioniranje dovodi do povećanja površine i omogućava mikro-mehaničko retenciju cementa (113, 116).

1. 4. 4. Otpuštanje fluoridnih iona

Otpuštanje iona fluora smatra se jednim od glavnih svojstava SIC-a u prevenciji karijesa. Djelovanjem kiseline na površinu stakla oslobađaju se ioni fluora koji ne ulaze u strukturu cementa. Ioni fluora imaju sposobnost inkorporacije na slobodna mjesta u oštećenoj strukturi kristala hidroksiapatita. Oslobađanje fluoridnih iona pod utjecajem je nekih unutarnjih varijabli poput formulacije matrice, punila i sadržaja fluorida. Vanjski čimbenici koji utječu na količinu otpuštenih iona fluora su: način skladištenja, broj i učestalost promjena otopine za konzerviranje, sastav i pH sline, stvaranje plaka i pelikule, omjer prašak/tekućina, način miješanja, vrijeme stvrdnjavanja te izložena površina. SIC-ovi se ponašaju kao rezervoar fluoridnih iona te su dosadašnjim istraživanjima pokazali najveću sposobnost otpuštanja fluoridnih iona te najveću dubinu penetracije iona u dentin. Oslobađanje iona iz SIC-a je dugotrajno te pokazuje inicijalno otpuštanje velike količine fluoridnih iona koje se naziva *burst* učinak. Događa se unutar 24 sata od miješanja SIC-a te nastaje kao posljedica reakcije čestica stakla i polialkenoatne kiseline. Također, SIC-ovi imaju sposobnost apsorpcije fluoridnih iona iz sline, pasta za zube, fluoridnih gelova, otopina i sl. Oslobađanje fluoridnih iona povećava se u uvjetima nižeg pH. SIC-ovi također povećavaju pH vanjskog okoliša te imaju puferski učinak (1, 12, 72, 117 – 127).

1. 5. Adhezijski sustavi

Adhezija se definira kao spajanje različitih materijala privlačenjem atoma i molekula. Svaki događaj opisan kao adhezija je sklop koji opisuje spajanje adherenda s adhezivom te postojanje međugraničnog spoja. Adhezivi su posrednici u vezivanju kompozitnih materijala uz tvrda zubna tkiva, a temelj adhezije je zamjena minerala iz tvrdog zubnog tkiva monomerom koji se pri polimerizaciji uklješćuje u nastalim porama. Kako bi se osigurala adekvatna adhezija potrebno je zadovoljiti nekoliko čimbenika: čista i hrapava površina, pravilan kontaktni kut, dobro vlaženje te upotreba adhezijskih sustava niske viskoznosti i odgovarajuće sposobnosti tečenja.

Adhezijski sustavi koriste se u svakodnevnoj praksi jer su integrirani u mnoge postupke poput izrade ispuna, lijepljenja ortodontskih bravica, cementiranja intraradikularnih dijelova nadogradnji, cementiranja keramičkih krunica, inleja, onleja i overleja (26, 41, 128 – 129).

Adhezijski sustavi sastoje se od monomera s hidrofilnim i hidrofobnim skupinama. Hidrofilne poboljšavaju vlaženje tvrdih zubnih tkiva, dok hidrofobne omogućuju interakciju i istovremenu polimerizaciju s restaurativnim materijalom. Kemijski sastav također uključuje inicijatore stvrdnjavanja, inhibitore ili stabilizatore, otapala te neorganska punila.

Adhezijski sustavi sastoje se od tri zasebne ili dijelom spojene komponente. Jetkajuća/kondicionirajuća otopina je odgovorna za demineralizaciju tvrdog zubnog tkiva te eksponiranje kolagene mreže do dubine od oko 5 μm. Kondicioniranje ili jetkanje također podrazumijeva otapanje zaostatnog sloja i razdvajanje apatitnih kristala od površinskog dentina. Kisela komponenta dovodi do uklanjanja anorganskog dijela zuba. *Primer*, kao temeljni premaz odgovoran je za infiltraciju te pripremu za prožimanje hidrofobnom vezujućom smolom. Adheziv kao završni premaz odgovoran je za konačno oblikovanje hibridnog sloja, smolastih zubaca i lateralnih mikrozubaca. Uglavnom je hidrofobnog karaktera te dovodi do penetracije i stabilizacije mreže kolagena koja je prethodno pripremljena i infiltrirana temeljnim premazom (26, 41, 130).

1. 5. 1. Klasifikacija adhezijskih sustava

Adhezijski sustavi dijele se:

1. prema generacijama
2. prema vrsti otapala
3. prema interakcija sa zubnim tkivom
4. prema broju kliničkih faza rada/broju komponenti.

1. 5. 2. Podjela adhezijskih sustava prema generacijama

Podjela prema generacijama je kronološka podjela koja govori o tome kada se određeni adhezijski sustav tehnološki razvio. Svakom generacijom pokušalo se smanjiti broj bočica, broj faza kliničkog rada te ubrzati klinički proces bez utjecaja na snagu veze (26, 41, 131).

Prva generacija pojavljuje se 1956. godine kad je Bounocore objavio da se smole koje sadrže glicerol-fosfatni kiseli dimetakrilat (NPG-GMA) mogu vezati uz prethodno jetkani dentin. Adhezijski sustavi prve generacije nisu zahtijevali uklanjanje zaostatnog sloja. Ova generacija adhezijskih sustava se zbog slabih kliničkih rezultata i snage veze (1 – 3 MPa) više ne koristi (41, 132 – 133).

Druga generacija pojavljuje se sedamdesetih godina prošlog stoljeća. Također koristi zaostatni sloj za adheziju. Kalcijevi ioni iz zaostatnog sloja i tvrdog zubnog tkiva dolaze u interakciju s fosfatima dodanim Bis-GMA smoli. Ionska veza bila je osjetljiva na vodu te je dolazilo do degradacije i mikropropuštanja. Ni ova generacija se ne koristi radi snage veze 4 do 6 MPa (41, 131, 133).

Treća generacija javlja se osamdesetih godina prošlog stoljeća i prva je koja zahtijeva modifikaciju ili uklanjanje zaostatnog sloja. Sastoji se od tri komponente: jetkajuća/kondicionirajuća otopina, *primer* i adheziv. Snaga veze iznosi 10 do 18 MPa (41, 131, 133).

Četvrta generacija koja se smatra zlatnim standardom javlja se devedesetih godina prošlog stoljeća. Zahtijeva potpuno uklanjanje zaostatnog sloja te se temelji na tehnici potpunog jetkanja i hibridizaciji dentina. Sustavi su višekomponentni te zahtijevaju vlažan dentin kako ne bi došlo do kolapsa kolagena. Primjenom hidrofilnog *primera* dolazi do infiltracije izložene kolagene mreže te se stvara hibridni sloj. Adhezijski sustavi četvrte generacije pokazuju dobre i dugotrajne kliničke

rezultate kada se pravilno koriste, no zahtijevaju vrijeme prilikom kliničkog rada (41, 131, 133 – 134).

Peta generacija temelji se na zasebnom jetkanju ortofosfornom kiselinom te sadrži *primer* i adheziv u jednoj bočici. Cilj im je bio smanjenje broja faza rada četvrte generacije te ušteda vremena prilikom kliničkog rada. Snaga veze iznosi 3 do 25 MPa te su skloniji degradaciji pod utjecajem vode u odnosu na četvrtu generaciju (41, 131).

Šesta generacija adhezijskih sustava je prva generacija samojetkajućih adhezijskih sustava. Šesta generacija nema jetkajuću/kondicionirajuću fazu već kiseli *primeri* služe za kondicioniranje cakline i dentina. Postoje dvije podskupine šeste generacije. U prvoj se kiseli *primer* nanosi na caklinu i dentin pa nakon toga *bond*, a mogu se prije nanošenja promiješati te zajedno nanijeti. Druga podskupina sastoji se od dvije komponente koje se prije nanošenja miješaju te se apliciraju kao jedna komponenta. Snaga veze pokazala je bolje vrijednosti kod veze s dentinom nego caklinom. Kako bi se eliminirao taj nedostatak, preporučuje se dodatno jetkati caklinu ortofosfornom kiselinom (41, 131, 135 – 137).

Sedma generacija adhezijskih sustava naziva se i „*all in one*“, odnosno jednokomponentni samojetkajući adhezivi. U svrhu ubrzanja kliničkog rada te smanjenja mogućih pogreški prilikom miješanja razvio se sustav sedme generacije u kojem su sve komponente u jednoj bočici. U pravilu su to hidrofilni, kiseli sustavi koji su skloniji apsorpciji vode, limitirani su dubinom infiltracije smole te se u većoj mjeri javljaju pukotine u odnosu na dvokomponentne sustave. Snaga veze iznosi 18 do 25 MPa (41, 131, 138 – 140).

Osma generacija pojavljuje se 2010. godine. Sadrži nanočestice punila prosječne veličine 12 nm. Nanočestice omogućavaju dublju penetraciju smolastih monomera te debljinu hibridnog sloja. Time su poboljšana mehanička svojstva, veza s caklinom i dentinom te apsorpcija stresa. Nanočestice pridonose i umreženju te reduciranje dimenzijske promjene. Sadrže kisele hidrofilne monomere koji omogućavaju aplikaciju na jetkanu caklinu i nakon kontaminacije slinom ili vlagom (41, 131, 141 – 145).

1. 5. 3. Podjela adhezijskih sustava prema vrsti otapala

Otapala u adhezijskim sustavima mogu biti voda, alkohol i aceton u koncentracijama od 8 % do 49 %. Uloga otapala je osigurati prožimanje materijala i dentina zamjenom vode polimerizirajućom organskom matricom nakon hlapljenja otapala.

Adhezijski sustav koji u sebi sadrži aceton nanosi se na vlažan dentin jer aceton nema sposobnost reekspandiranja i infiltracije kolabirane kolagene mreže. Adhezijski sustavi s vodom kao otapalom nanose se na suh dentin jer voda ima izvrsnu sposobnost vlaženje i reekspandiranja kolagene mreže. Adhezijski sustavi s alkoholom kao otapalom mogu se nanositi i na suh i na vlažan dentin (26, 41, 129 – 130).

1. 5. 4. Podjela adhezijskih sustava prema interakciji sa zubnim tkivom

Podjela adhezijskih sustava prema interakciji s tvrdim zubnim tkivom:

1. jetkajuće ispirući adhezijski sustavi
2. samojetkajući adhezijski sustavi
3. univerzalni adhezijski sustavi
4. staklenoionomerni adhezijski sustavi.

Jetkajuće ispirući sustavi podrazumijevaju zasebne faze jetkanja i ispiranja. Mogu se aplicirati u tri koraka: jetkanje ortofosfornom kiselinom, temeljni premaz i konačni premaz. Neke od ovih faza mogu biti i spojene. Fosforna kiselina utječe na sposobnost infiltracije smolom povećavajući veličinu površine, energiju površine te sposobnost vlaženja cakline. Jetkanje dovodi do uklanjanja zaostatnog sloja, selektivnog rastapanja caklinskih prizmi te stvaranja mikro i makroporoznosti u koje prodire adheziv. Nakon polimerizacije dolazi do mikromehaničkog uklještenja smolastih zubaca u caklini. U dentinu kiselina demineralizira površinski hidroksiapatit, uklanja zaostatni sloj te dovodi do otvaranja dentinskih tubulusa i eksponiranja kolagenih vlakana. Ovi adhezijski sustavi pokazuju najviše vrijednosti snage veze i trajnosti (26, 41, 129, 146 – 148).

Samojetkajući adhezijski sustavi (šesta i sedma generacija) ne zahtijevaju zasebnu fazu jetkanja jer u sebi sadrže kisele monomere koji istovremeno kondicioniraju i infiltriraju dentin. Budući da se ne ispiru, otopljeni zaostatni sloj i kristali hidroksiapatita ugrađuju se u hibridni sloj. Nastali hibridni sloj je tanji i jednoličan. Samojetkajući adhezijski sustavi imaju dodatnu kemijsku

interakciju s dentinom zbog očuvane određene količine hidroksiapatitnih kristala oko kolagenih fibrila, između funkcionalnih monomera i zuba.

Prema kiselosti ih možemo podijeliti na:

- krajnje blage: pH > 2,5 (hibridni sloj debljine oko 300 nm)
- blage: pH oko 2 (hibridni sloj oko 1 μm)
- umjereno jake: pH između 1 i 2 (hibridni sloj između 1 i 2 μm)
- jake: pH ≤ 1 (hibridni sloj debljine nekoliko mikrometara).

Blagi samojetkajući adhezijski sustavi demineraliziraju samo površinski dentin ostavljajući hidroksiapatitne kristale oko kolagenih fibrila sposobne za kemijsku vezu. Jaki samojetkajući slični su jetkajuće ispirućim adhezijskim sustavima (26, 41, 149 – 150).

Univerzalni ili višenamjenski adhezijski sustavi najnoviji su sustavi koji se mogu se koristiti kao samojetkajući, jetkajuće ispirući ili selektivno caklinsko jetkajući (na caklini se rabe kao jetkajuće ispirući, a na dentinu kao samojetkajući). Imaju mogućnost vezanja kompozitnih materijala, cemenata, sredstava za pečaćenje na dentin, caklinu, SIC, metal, cirkonij, keramiku. Univerzalni adhezijski sustavi sadrže monomere koji imaju sposobnost kemijske i mikromehaničke veze s tvrdim zubnim tkivom (41, 151 – 152).

Staklenoionomerni adhezijski sustavi sastoje se od smole i SIC-a.
Prije postavljanja zub je potrebno tretirati poliakrilnom kiselinom u trajanju od 10 do 20 sekundi nakon čega slijedi ispiranje i sušenje. Uklanja se zaostatni sloj, djelomično demineralizira hidroksiapatit te nastaju mikroporoznosti dubine od 0,5 μm. Staklenoionomerni adhezijski sustavi ostvaruju primarnu kemijsku vezu stvaranjem ionske veze između karboksilne skupine poliakrilne kiseline i kalcija hidroksiapatita (41).

1. 6. Fluor

Fluor (*fluorum*/F) bezbojan je plin, oštrog i podražajnog mirisa. Dobiva se elektrolizom bezvodnog tekućeg fluorovodika. Pripada skupini halogenih elemenata. Atom fluora ima kompaktnu strukturu, izrazita elektronegativna svojstva i veliku reaktivnost te ga stoga nema u prirodi u slobodnom stanju. Fluoridi su soli fluorovodične kiseline. Dobro su topljivi u vodi, osim kalcijeva fluorida CaF_2 i magnezijeva fluorida MgF_2.

Tijekom procesa demineralizacije tvrdih zubnih tkiva događa se difuzija iona Ca^{2+} i PO_4^{3-} kroz površinsku zonu u plak i slinu. Kada se kiselost neutralizira dolazi do remineralizacije i difuzije Ca^{2+} i PO_4^{3-} natrag u caklinu. Ako je fluor dostupan tijekom remineralizacije, on se ugrađuje u kristalnu rešetku hidroksiapatita i stvara fluorapatit koji je puno stabilniji i otporniji na utjecaj kiseline. Rezultat aplikacije preparata fluora na površinu cakline je supstitucija hidroksilnog iona za ion fluora u kristalnoj strukturi hidroksiapatita i stvaranje fluoroapatita, fluor hidroksiapatita ili kalcijeva fluorida.

Najučinkovitija ugradnja fluora u površinu cakline događa se tijekom maturacije cakline jer tada caklina nije u potpunosti mineralizirana i mineralizacija se nastavlja dvije godine nakon nicanja. Tijekom procesa maturacije postoji afinitet za ione fluora i magnezija te ako oni postoje u slini, ugrađuju se u kristalnu rešetku. Neka istraživanja govore u prilog izloženosti fluoru tijekom formacije krune pri čemu se smanjio rizik za pojavu karijesa jamica i fisura.

Za stvaranje kalcijeva fluorida potrebne su mnogo veće koncentracije fluorida poput onih koje se nalaze u preparatima za topikalnu primjenu. Kalcijev fluorid nalazi se na površini u obliku granuliranih kristala te služi kao rezervoar fluoridnih i kalcijevih iona. Ispod njega nalazi se sloj kalcijeva hidroksida koji nastaje reakcijom CaF_2 i nereagiranog hidroksiapatita. Tijekom procesa demineralizacije CaF_2 oslobađa fluoridne ione u tekuću fazu oko kristalića apatita. Oslobođeni ioni adsorbiraju se na površinu kristala i inhibiraju njihovo otapanje (26, 153 – 158).

Remineralizacija fluoridnim ionima događa se putem 2 procesa: procesa rekristalizacije i procesa precipitacije. Rekristalizacijom se u kristalnu rešetku ugrađuju slobodni ioni fluora, dok je precipitacija proces adsorpcije slobodnih mineralnih iona iz interkristalnih prostora u hidratacijsku ovojnicu ili na površinu kristala. Glavni izvor slobodnih iona kalcija, fosfata i fluorida su slina i plak. Fluoridi u oralnom okruženju mogu se podijeliti u 5 skupina:

1. F_O: vanjski fluorid, prisutan izvan cakline (u sklopu biofilma ili sline)

2. F_S: fluorid prisutan u solidnoj fazi, ugrađen u strukturu kristala, fluorhidroksiapatit

3. F_L: fluorid prisutan u tekućini cakline

4. F_A: fluorid adsorbiran na kristalnu površinu, labavo vezan

5. CaF_2: globule pohranjene na caklini i biofilmu nakon primjene visoko koncentriranih proizvoda fluorida; djeluje kao rezervoar.

Ako je fluor prisutan u tekućini plaka kada bakterije proizvode kiseline, on će prodrijeti s kiselinama, adsorbirati na površinu kristala (F_A) i štititi ih od otapanja. Kad je pokrivena cijela površina kristala F_A (100 % pokrivenost), neće se otopiti prilikom pada pH budući da takva vrsta premaza daje karakteristike kristalima koje su slične fluorapatitu. Kada je premaz F_A djelomičan, nepokriveni dijelovi kristala bit će se skloni otapanju (159 – 161).

Iako je F_A zaliha fluoridnih iona koji učinkovito štiti kristale od otapanja, uloga fluoridnih iona prisutnih u otopini (F_L) jednako je važna. Veća koncentracija F_L povećava vjerojatnost adsorpcije (FA) i zaštite kristala. Čak su i vrlo male koncentracije fluoridnih iona unutar otopine u mogućnosti inhibirati otapanje minerala zuba (162, 163).

Kalcijev fluorid (CaF_2) važan je izvor fluoridnih iona za oralne tekućine (F_L). Poznat je kao rezervoar fluoridnih iona i kalcija. Ovaj spoj nastaje kada su koncentracije fluoridnih iona na površini cakline veće od 100 ppm. Stvaranje CaF_2 je reakcija koja se događa u dvije faze. U početku se mora pojaviti lagano otapanje površine cakline da bi se oslobodili ioni Ca^{2+} koji će u drugoj fazi reagirati s primijenjenim fluoridnim ionima stvarajući tako CaF_2 globule. Te se globule talože na površinama i poroznostima cakline, biofilmu i pelikuli. Rastapanje CaF_2 globula ograničena je adsorpcijom HPO_4^{2-} koji se pri kiselom pH omogućuje da se CaF_2 otopi i otpusti ione fluora i kalcija (157, 164).

Smanjenje demineralizacije, promocija remineralizacije, ometanje formacije pelikule i plaka, inhibicija rasta i metabolizma bakterija te potencijalna prevencija sekundarnog karijesa glavne su prednosti fluorida kao antikariogenog sredstva. Inkorporacija fluoridnih iona unutar dentalnih materijala pokazala se kao učinkovito sredstvo za smanjenje kariogenog potencijala djelujući na *S. Mutans* te za poticanje remineralizacije stvaranjem fluorapatita.

Otpuštanje fluoridnih iona iz materijala složen je proces koji ovisi o čimbenicima vezanim za materijal i čimbenicima vezanim za oralnu sredinu. Karakteristike materijala poput sastava, udjela punila, omjera prašak-tekućina, procesa miješanja, vremena osvjetljavanja te površina izložena vodenom mediju utječu na otpuštanje iona. Sastav sline, pH sline, stvaranje pelikule i plaka te nanošenje adhezijskog sustava i premaza neki su od vanjskih čimbenika koji su pokazali utjecaj na količinu otpuštenih fluoridnih iona (1-3, 10, 14, 26, 165 – 169).

2. CILJEVI I HIPOTEZE

Ciljevi istraživanja bili su tijekom razdoblja od 168 dana:

1. utvrditi količinu otpuštenih fluoridnih iona iz bioaktivnih dentalnih materijala

2. utvrditi promjene u pH vrijednosti otopine

3. ustanoviti postoji li razlika u količini otpuštenih fluoridnih iona prilikom primjene adhezijskih sustava s kompozitnim materijalima i premaza sa SIC-om

4. utvrditi promjene vrijednosti mase uzoraka dentalnih materijala.

Prva nul hipoteza bila je da ne postoji statistički značajna razlika između ispitivanih dentalnih materijala u količini otpuštenih fluoridnih iona i promjene pH vrijednosti otopine. Druga nul hipoteza bila je da ne postoji statistički značajna razlika između otpuštenih fluoridnih iona kod materijala pripremljenih s adhezijskim sustavima i bez adhezijskih sustava/premaza.

S obzirom na čimbenik vremena, treća nul hipoteza bila je da nema statistički značajne razlike u navedenim parametrima između pojedinih vremenskih točaka.

Također, postavljena je četvrta nul hipoteza da nema statistički značajne razlike u promjenama vrijednosti mase dentalnih materijala unutar zadanih vremenskih intervala.

3. MATERIJALI I POSTUPCI

U ovom istraživanju rabljena su četiri različita dentalna materijala koji su podijeljeni u četiri skupine. Prvu skupinu činio je giomer Beautifil II (Shofu Dental GmbH, Ratingen, Njemačka) boje A2. Drugu skupinu činio je alkasitni kompozitni materijal Cention (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). Treću skupinu činio je konvencionalni kompozit Filtek Z250 (3M Deutschland GmbH, Neuss, Njemačka) koji je služio kao negativna kontrola. Četvrtu skupinu činio je konvencionalni SIC Fuji IX Extra (GC, Tokyo, Japan) kao pozitivna kontrola.

Dentalni adhezijski sustavi koji su rabljeni u istraživanju bili su: univerzalni adhezijski sustav u jednoj bočici Gaenial Bond (GC Europe, Leuven, Belgija) i adhezijski sustav koji otpušta fluoridne ione Clearfil Universal Bond Quick (Kuraray Europe, Hattersheim am Main, Njemačka). Premaz koji je rabljen za SIC bio je Fuji IX Coat LC (GC Europe, Leuven, Belgija).

Restaurativni materijali, adhezijski sustavi i staklenoionomerni premaz navedeni su u Tablici 1.

Tablica 1. Materijali rabljeni u istraživanju i njihov sastav.

Vrsta materijala	**Komercijalni naziv (kratica)**	**Sastav**	**Proizvođač**	**Nijansa /LOT broj**
Giomer	Beautifil II (BF)	S-PRG (djelomično prethodno reagirano staklo) Bis-GMA, TEGDMA Nano punila 83.3 wt %	Shofu Dental GmbH, Ratingen, Njemačka	A2/051829
Alkasit	Cention (CN)	Punila: kalcij fluorosilikatno staklo, Ba-Al silikatno staklo, Ca-Ba-Al fluorosilikatno staklo, iterbij trifluorid, *Isofiller* Monomeri: uretan dimetakrilat UDMA, Triciklodekan-dimetanol dimetakrilat DCP, Aromatski-alifatski-UDMA, Polietilen glikol 400 dimetakrilat PEG-400 DMA Inicijatorski sustav: hidroperoksid, Ivocerin and acil fosfin oksid	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	A2/XL7102
Stakleni ionomer	Fuji IX Extra (FUJ)	Tekućina: 5 – 10 % polibazična karboksilna kiselina Prašak: staklo, oksidi	GC Europe, Leuven, Belgija	A3/1801171
Konvencionalni kompozit	Filtek Z250 (FIL)	Matrica: Bisfenol A diglicidil dimetakrilat (Bis-GMA) i trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA), UDMA i Bis-EMA Punilo: čestice cirkonija i silicijevog dioksida 78.5 wt %, 60 % vol.	3M Deutschland GmbH, Neuss, Njemačka	A2/N984652
Univerzalni adhezijski sustav	G-aenial Bond (GB)	aceton 25 – 50 % dimetakrilat 10 – 20 %	GC Europe, Leuven, Belgija	1811281

		monomer estera fosforne kiseline 5 – 10 % dimetakrilatna komponenta 1 – 5 % fotoinicijator 1 – 5 % butilirani hidroksitoluen (BHT) < 0,5 %		
Univerzalni adhezijski sustav koji otpušta fluoridne ione	Clearfil Universal Bond Quick (CB)	Bis-GMA 10 – 25 %, etanol 10 – 25 %, 2- hidroksietil metakrilat 2.5 -10 %, 10-Metakriloiloksidecil dihidrogen fosfat, hidrofilni amidni monomeri, koloidni silicijev dioksid, silansko vezno sredstvo, natrijev fluorid, dl-kamforkinon, voda	Kuraray Europe, Hattersheim am Main, Njemačka	3L0108
Staklenoionomerni premaz	GC Fuji Coat LC (FC)	metil metakrilat (MMA) 25 – 50 % fotoinicijator 1 – 5 % butilirani hidroksitoluen (BHT) < 1 %	GC Europe, Leuven, Belgija	1804021

Prve tri skupine bile su podijeljene u tri podskupine: bez adhezijskog sustava, s adhezijskim sustavom te s adhezijskim sustavom koji otpušta fluoridne ione. Četvrta skupina bila je priređena bez odgovarajućeg premaza i s odgovarajućim premazom. Svaka podskupina sastojala se od 6 uzoraka.

Uzorci kompozitnih materijala pripremljeni su pomoću cilindričnih teflonskih kalupa promjera 6 mm i visine 2 mm. Kalupi su postavljeni na polietilen tereftalatnu (PET) foliju, napunjeni materijalom i prekriveni drugim slojem PET folije (170). Kako bi se osiguralo da uzorak svim površinama bude okružen vodenim medijem, unutar svakog uzorka bio je inkorporiran plastični konac. Konac se prvo vagao pomoću laboratorijske vage (Analytical balance ABS-N/ABJ-NM, KERN, Balingen, Njemačka) kako bi se odredila točna masa samog uzorka (Slika 1.).

Slika 1. Laboratorijska vaga Analytical balance ABS-N/ABJ-NM

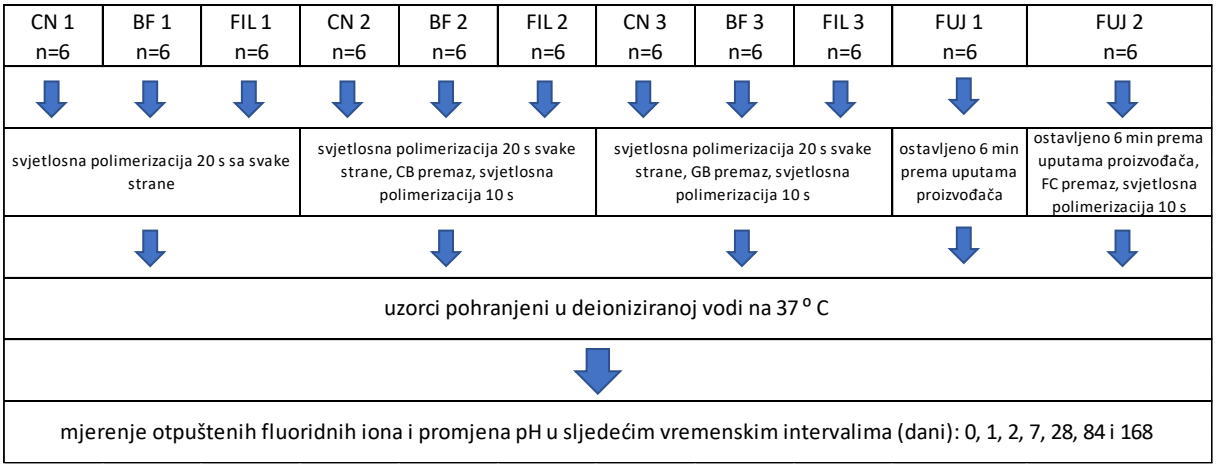
Prilikom izrade uzoraka materijal se unosio u kalup preko kojeg je stavljena folija, zatim se uklonio višak materijala i polimerizirao LED (engl. *light emitting diode*) polimerizacijskim uređajem Bluephase G2 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Lihtenštajn) nominalnog intenziteta 1200 mW/cm^2 u trajanju od 20 s s obje strane. Nakon polimerizacije uzorci su izvađeni iz kalupa te ako su pripadali skupini koja se premazivala adhezijskim sustavom, materijal se premazao na sve površine uzorka, ispuhao zrakom te ravnomjerno posvijetlio polimerizacijskom lampom 10 s sa svih strana. Uzorci SIC-a stavljeni su u gore opisani kalup, prekriveni PET folijama i ostavljeni da se stvrdnu 6 minuta, prema uputama proizvođača (171).

Nakon pripreme, uzorci su izvagani pomoću laboratorijske vage. Svaki uzorak pojedinačno je stavljen u zasebnu polistirensku čašicu s poklopcem u kojoj se nalazilo 5 ml deionizirane vode te pohranjen u inkubator na 37 °C (Slika 2.).

Slika 2. Uzorak restaurativnog materijala pohranjen u 5 ml deionizirane vode

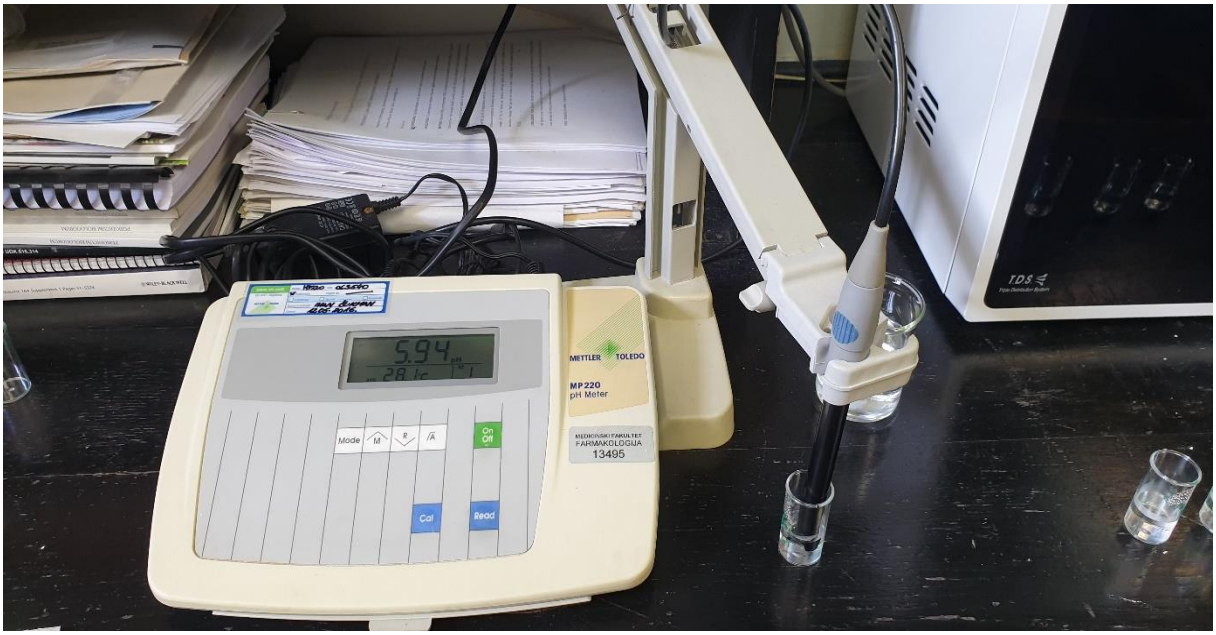
Vremenski intervali u kojima su izmjerene pH vrijednosti i količina fluoridnih iona bili su: 0 (1 sat), 1, 2, 7, 28, 84 i 168 dan.

Shematski prikaz dizajna studije predstavljen je na Slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz dizajna studije

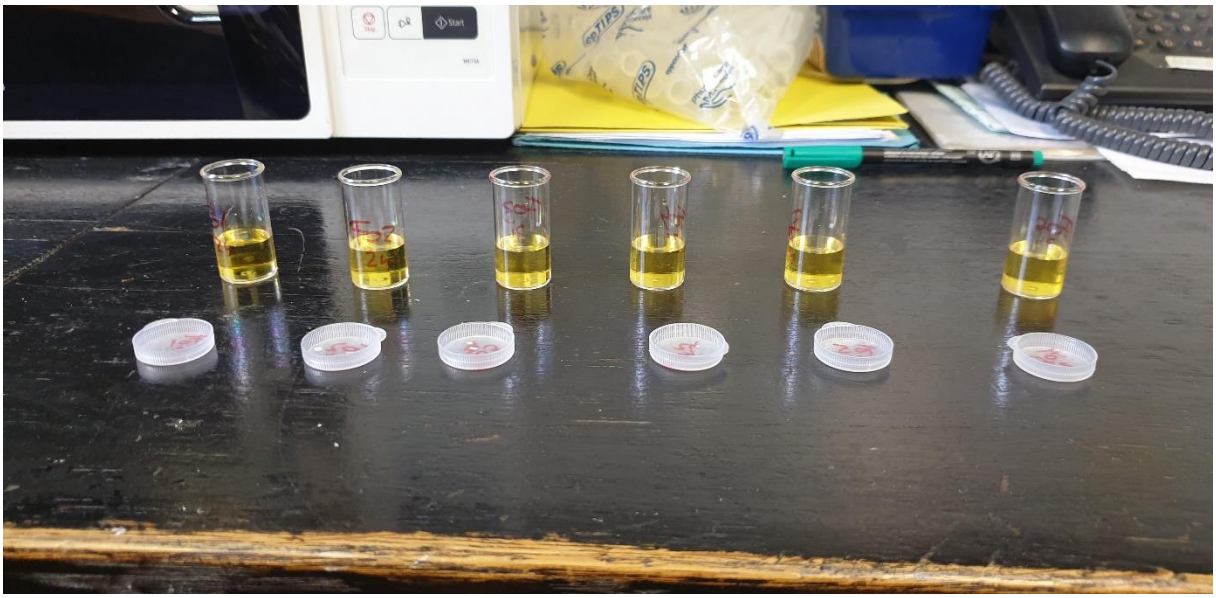
Pri svakom vremenskom intervalu uzorci su izvađeni iz tekućine, posušeni na papirnatom ubrusu te izvagani. Nakon vaganja uzorci su stavljeni u novih 5 ml deionizirane tekućine te pohranjeni u inkubator do iduće vremenske točke. Tekućini, u kojoj su uzorci bili pohranjeni, prvo je mjerena pH vrijednost pomoću pH metra MP 220 (Mettler Toledo, Columbus, Ohio) i InLab Expert Pro pH elektrode (Mettler Toledo, Columbus, Ohio). Prije mjerenja pH, elektroda se baždarila pomoću standardnih pH vrijednosti od 4 i 7. Prilikom mjerenja svakog uzorka pH elektroda se uronila u tekućinu te bi se na pH metru očitala vrijednost pH. Između svakog mjerenja pH elektroda bi se isprala u destiliranoj vodi i obrisala papirnatim ubrusom (Slika 4. i 5.).



Slika 4. Mjerenje pH vrijednosti

Slika 5. Mjerenje pH vrijednosti InLab Expert Pro pH elektrodom

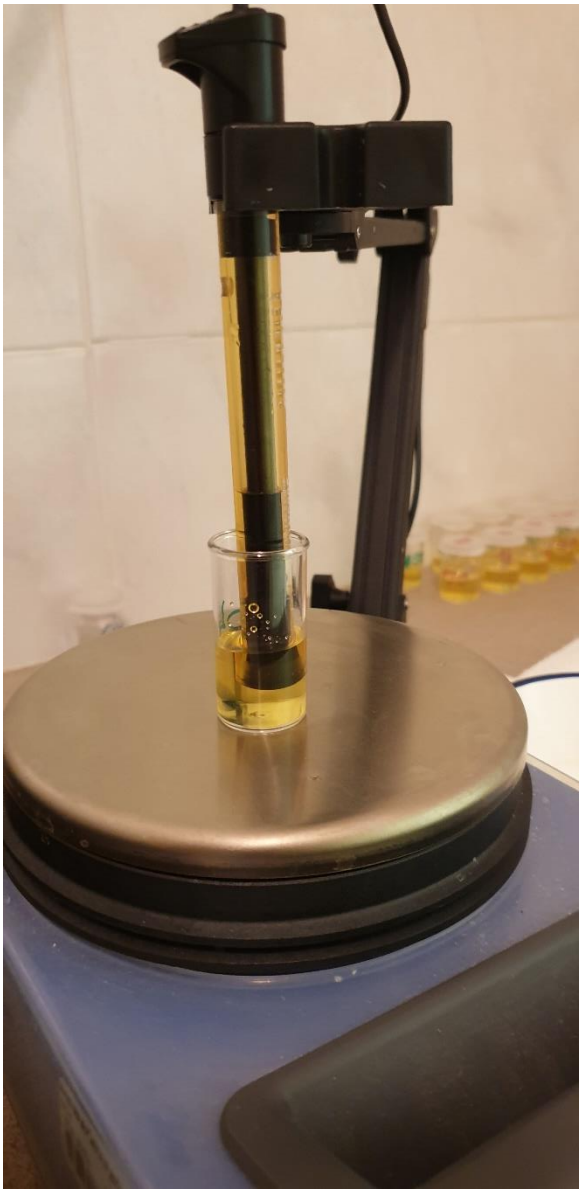
Volumen od 4,5 ml tekućine i 0,5 ml puferske otopine koja održava stalnu aktivnost sastavnica u otopini (TISAB III; Thermo Fisher Scientific, Chelmsford, SAD) stavljen je u novu čašicu za određivanje koncentracije fluoridnih iona (Slika 6.).



Slika 6. Priprema uzoraka tekućine za mjerenje fluoridnih iona

Količina fluoridnih iona unutar uzorka tekućine mjerena je standardnom metodom ion selektivnom elektrodom Orion 9609BNWP (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, SAD) propisanom normom ISO 19448:2018. Ion selektivna elektroda se prije mjerenja baždarila standardnom metodom pomoću razrijeđenih komercijalnih standarda koncentracija u rasponu od 10^{-5}– 10^{-2} mol/L F^-. Prilikom mjerenja uzorak tekućine nalazio se na digitalnoj magnetskoj miješalici RH digital (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Njemačka) koja je bila podešena na 500 rpm (engl. *revolutions per minute*), bez grijanja miješalice. Unutar uzorka tekućine stavljen je senzor koji se tijekom mjerenja vrtio navedenom brzinom. U uzorak tekućine bi se zatim uronila ion selektivna elektroda koja je bila spojena na čitač Expandable IonAnalyzer EA 940 (Orion Research, Beverly, SAD) s kojeg su se očitavale vrijednosti (Slika 7.). Za svaki uzorak tekućine su se očitale 3 vrijednosti te izračunao njihov prosjek. Nakon mjerenja senzor se izvadio iz uzorka tekućine, isprao u destiliranoj vodi i osušio na papirnatom ubrusu. Ion selektivna elektroda se isprala destiliranom vodom i obrisala papirnatim ubrusom (Slika 8.).

Slika 7. Čitač Expandable IonAnalyzer EA 940



Slika 8. Mjerenje otpuštenih fluoridnih iona

3. 1. Statistička obrada rezultata

Normalnost distribucije rezultata provjerena je Shapiro Wilk testom, a homogenost varijanci Leveneovim testom. Prosječne vrijednosti otpuštanja fluoridnih iona i promjene pH vrijednosti imerzijskog sredstva uspoređivane su među kombinacijama materijala i smolastih premaza pomoću jednosmjerne ANOVA-e s Tukey post-hoc korekcijom. Prosječne vrijednosti oslobađanja fluoridnih iona i promjene pH imerzijskog sredstva za svaku kombinaciju materijala i smolastih premaza uspoređivane su između različitih vremenskih intervala pomoću ANOVA-e za ponavljana mjerenja s Bonferroni post-hoc korekcijom. Za sve analize razina značajnosti postavljena je na 0,05. Statistička analiza provedena je u softverskom paketu SPSS 20 (IBM, Armonk, NY, SAD).

4. REZULTATI

Rezultati *omnibus* statističke analize podataka o koncentraciji otpuštenih fluorida prikazani su za usporedbe između vremenskih točaka (Tablica 2.), premaza na površini uzoraka (Tablica 3.) i restaurativnih materijala (Tablica 4.).

Skupina	**Stupnjevi slobode**	**F**	**p-vrijednost**
BF, bez premaza	6, 35	95,304	< 0,001
BF, premaz CB	6, 35	10,706	< 0,001
BF, premaz GB	6, 35	512,785	< 0,001
CN, bez premaza	6, 35	179	< 0,001
CN, premaz CB	6, 35	53,692	< 0,001
CN, premaz GB	6, 35	67,269	< 0,001
FUJ, bez premaza	6, 35	1009,366	< 0,001
FUJ, premaz FC	6, 35	25,676	< 0,001
FIL, premaz CB	6, 35	40,112	< 0,001

Tablica 2. Rezultati analize varijance za usporedbu koncentracija otpuštenih fluoridnih iona po vremenskim intervalima.

Skupina	Stupnjevi slobode	F	p-vrijednost
BF, dan 0	2, 15	6,347	0,01
BF, dan 1	2, 15	21,884	< 0,001
BF, dan 2	2, 15	23,627	< 0,001
BF, dan 7	2, 15	44,109	< 0,001
BF, dan 28	2, 15	66,064	< 0,001
BF, dan 84	2, 15	56,976	< 0,001
BF, dan 168	2, 15	118,806	< 0,001
CN, dan 0	2, 15	116,470	< 0,001
CN, dan 1	2, 15	403,320	< 0,001
CN, dan 2	2, 15	625,269	< 0,001
CN, dan 7	2, 15	637,210	< 0,001
CN, dan 28	2, 15	318,405	< 0,001
CN, dan 84	2, 15	336,874	< 0,001
CN, dan 168	2, 15	301,770	< 0,001
FUJ, dan 0	1, 10	181,036	< 0,001
FUJ, dan 1	1, 10	445,740	< 0,001
FUJ, dan 2	1, 10	771,124	< 0,001
FUJ, dan 7	1, 10	3157,339	< 0,001
FUJ, dan 28	1, 10	1911,509	< 0,001
FUJ, dan 84	1, 10	2538,132	< 0,001
FUJ, dan 168	1, 10	1862,213	< 0,001

Tablica 3. Rezultati analize varijance za usporedbu koncentracija otpuštenih fluoridnih iona po premazima.

Skupina	Stupnjevi slobode	F	p-vrijednost
bez premaza, dan 0	2, 15	198,385	< 0,001
bez premaza, dan 1	2, 15	280,710	< 0,001
bez premaza, dan 2	2, 15	408,292	< 0,001
bez premaza, dan 7	2, 15	1051,561	< 0,001
bez premaza, dan 28	2, 15	921,061	< 0,001
bez premaza, dan 84	2, 15	1743,716	< 0,001
bez premaza, dan 168	2, 15	1389,083	< 0,001
CB, dan 0	1, 10	11,536	0,007
CB, dan 1	1, 10	8,795	0,014
CB, dan 2	1, 10	18,025	0,002
CB, dan 7	1, 10	20,912	0,001
CB, dan 28	1, 10	85,010	< 0,001
CB, dan 84	1, 10	49,757	< 0,001
CB, dan 168	1, 10	58,515	< 0,001
FC, dan 0	0, 5	-	-
FC, dan 1	0, 5	-	-
FC, dan 2	0, 5	-	-
FC, dan 7	0, 5	-	-
FC, dan 28	0, 5	-	-
FC, dan 84	0, 5	-	-
FC, dan 168	0, 5	-	-
GB, dan 0	1, 10	5,501	0,041
GB, dan 1	1, 10	20,345	0,001
GB, dan 2	1, 10	25,745	< 0,001
GB, dan 7	1, 10	45,376	< 0,001
GB, dan 28	1, 10	76,982	< 0,001
GB, dan 84	1, 10	95,527	< 0,001
GB, dan 168	1, 10	64,297	< 0,001

Tablica 4. Rezultati analize varijance za usporedbu koncentracija otpuštenih fluoridnih iona po materijalima.

Rezultati *omnibus* statističke analize promjena pH vrijednosti otopine prikazani su za usporedbe između vremenskih točaka (Tablica 5.), premaza na površini uzoraka (Tablica 6.) i restaurativnih materijala (Tablica 7).

Skupina	**Stupnjevi slobode**	**F**	**p-vrijednost**
BF, bez premaza	6, 35	25,912	< 0,001
BF, premaz CB	6, 35	11,851	< 0,001
BF, premaz GB	6, 35	58,755	< 0,001
CN, bez premaza	6, 35	3,914	0,004
CN, premaz CB	6, 35	8,936	< 0,001
CN, premaz GB	6, 35	50,611	< 0,001
FIL, bez premaza	6, 35	50,445	< 0,001
FIL, premaz CB	6, 35	25,580	< 0,001
FIL, premaz GB	6, 35	50,147	< 0,001
FUJ, bez premaza	6, 35	5,999	< 0,001
FUJ, premaz FC	6, 35	49,053	< 0,001

Tablica 5. Rezultati analize varijance za usporedbu pH vrijednosti po vremenskim intervalima.

Skupina	Stupnjevi slobode	F	p-vrijednost
BF, dan 0	2, 15	214,446	< 0,001
BF, dan 1	2, 15	75,053	< 0,001
BF, dan 2	2, 15	6,873	0,008
BF, dan 7	2, 15	11,958	0,001
BF, dan 28	2, 15	7,224	0,006
BF, dan 84	2, 15	1,471	0,261
BF, dan 168	2, 15	7,007	0,007
CN, dan 0	2, 15	439,449	< 0,001
CN, dan 1	2, 15	33,575	< 0,001
CN, dan 2	2, 15	1,312	0,299
CN, dan 7	2, 15	11,538	0,001
CN, dan 28	2, 15	2,885	0,087
CN, dan 84	2, 15	17,765	< 0,001
CN, dan 168	2, 15	8,560	0,003
FIL, dan 0	2, 15	414,154	< 0,001
FIL, dan 1	2, 15	34,807	< 0,001
FIL, dan 2	2, 15	7,142	0,007
FIL, dan 7	2, 15	3,882	0,044
FIL, dan 28	2, 15	57,193	< 0,001
FIL, dan 84	2, 15	7,451	0,006
FIL, dan 168	2, 15	23,773	< 0,001
FUJ, dan 0	1, 10	0,227	0,644
FUJ, dan 1	1, 10	0,246	0,630
FUJ, dan 2	1, 10	1,677	0,224
FUJ, dan 7	1, 10	51,162	< 0,001
FUJ, dan 28	1, 10	121,391	< 0,001
FUJ, dan 84	1, 10	138,472	< 0,001
FUJ, dan 168	1, 10	124,727	< 0,001

Tablica 6. Rezultati analize varijance za usporedbu pH vrijednosti po premazima.

Skupina	Stupnjevi slobode	F	p-vrijednost
bez premaza, dan 0	3, 20	45,809	< 0,001
bez premaza, dan 1	3, 20	16,342	< 0,001
bez premaza, dan 2	3, 20	21,610	< 0,001
bez premaza, dan 7	3, 20	1,567	0,229
bez premaza, dan 28	3, 20	39,681	< 0,001
bez premaza, dan 84	3, 20	25,081	< 0,001
bez premaza, dan 168	3, 20	41,275	< 0,001
CB, dan 0	2, 15	8,653	0,003
CB, dan 1	2, 15	43,412	< 0,001
CB, dan 2	2, 15	8,920	0,003
CB, dan 7	2, 15	30,142	< 0,001
CB, dan 28	2, 15	19,596	< 0,001
CB, dan 84	2, 15	13,581	< 0,001
CB, dan 168	2, 15	4,316	0,033
FC, dan 0	0, 5	-	-
FC, dan 1	0, 5	-	-
FC, dan 2	0, 5	-	-
FC, dan 7	0, 5	-	-
FC, dan 28	0, 5	-	-
FC, dan 84	0, 5	-	-
FC, dan 168	0, 5	-	-
GB, dan 0	2, 15	11,429	0,001
GB, dan 1	2, 15	0,788	0,473
GB, dan 2	2, 15	0,480	0,628
GB, dan 7	2, 15	17,623	< 0,001
GB, dan 28	2, 15	11,401	0,001
GB, dan 84	2, 15	3,597	0,053
GB, dan 168	2, 15	0,843	0,450

Tablica 7. Rezultati analize varijance za usporedbu pH vrijednosti po materijalima.

Za promjene mase uzoraka tijekom imerzije, rezultati *omnibus* statističke analize između vremenskih točaka prikazane su u Tablici 8.

Skupina	Stupnjevi slobode	F	p-vrijednost
BF, bez premaza	7, 40	0,125	0,996
BF, premaz CB	7, 40	0,266	0,964
BF, premaz GB	7, 40	0,194	0,985
CN, bez premaza	7, 40	0,096	0,998
CN, premaz CB	7, 40	0,139	0,994
CN, premaz GB	7, 40	0,316	0,943
FIL, bez premaza	7, 40	0,999	0,014
FIL, premaz CB	7, 40	0,135	0,995
FIL, premaz GB	7, 40	0,554	0,789
FUJ, bez premaza	7, 40	0,393	0,901
FUJ, premaz FC	7, 40	0,450	0,864

Tablica 8. Rezultati analize varijance za usporedbu mase uzoraka po vremenskim intervalima.

4. 1. Otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala bez adhezijskog sustava/premaza i s adhezijskim sustavom/premazom

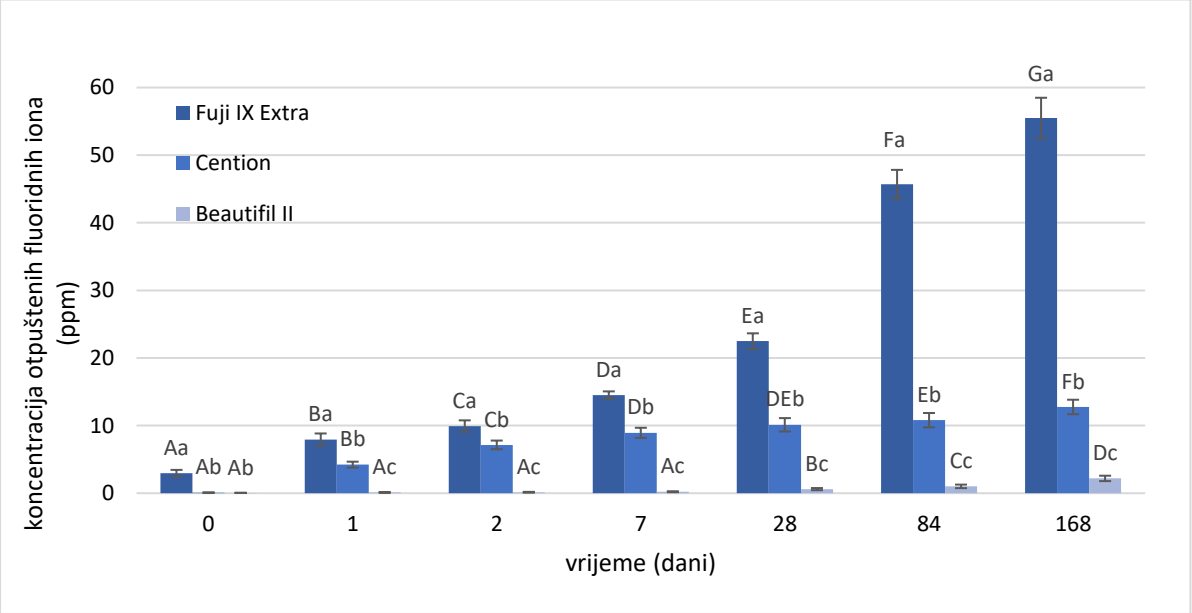
Učinak premaza na oslobađanje fluoridnih iona prikazan je u Tablici 9. Premazivanje kompozitnih uzoraka adhezijskim sustavima dovelo je do statistički značajnog smanjenja količine oslobođenih fluoridnih iona. Materijali tretirani adhezijskim sustavom GB otpustili su više fluoridnih iona od materijala tretiranih CB-om. FIL je otpustio fluoridne ione samo kada je tretiran adhezijskim sustavom CB. Obje skupine FUJ pokazale su statistički značajan porast oslobođenih fluoridnih iona tijekom vremena te su nepremazani uzorci dosegli 30 puta veće vrijednosti u usporedbi s uzorcima premazanim FC premazom.

Tablica 9. Otpuštanje fluoridnih iona iz premazanih i nepremazanih uzoraka. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar podskupina materijala (s premazom i bez premaza). Mala slova označavaju statistički homogene podskupine materijala (vremenske točke). Vrijednosti su predstavljene u ppm. Standardne devijacije prikazane su u zagradama.

Vrijeme (dani)	FILTEK Z250			BEAUTIFIL II			CENTION		FUJI IX EXTRA	
	bez premaza	Clearfil Universal Bond Quick	G-aenial Bond	bez premaza	Clearfil Universal Bond Quick	G-aenial Bond	bez premaza	Clearfil Universal Bond Quick	G-aenial Bond	bez premaza	GC Fuji COAT LC
0	0	0 A	0	0,05 (0,03) Aa	0,026 (0,02) Aab	0,01 (0,01) Ab	0,08 (0,02) Aa	0,004 (0,001) Ab	0,005 (0,002) Ab	2,95 (0,5) A	0,18 (0,06) A
1	0	0 A	0	0,11 (0,05) Aa	0,026 (0,02) Ab	0,013 (0,01) Ab	4,22 (0,44) Ba	0,057 (0,02) Ab	0,386 (0,2) Ab	7,95 (0,89) B	0,26 (0,1) A
2	0	0 A	0	0,14 (0,06) Aa	0,026 (0,02) Ab	0,013 (0,05) Ab	7,15 (0,64) Ca	0,071 (0,02) ABb	0,462 (0,22) Ab	9,94 (0,84) C	0,18 (0,12) A
7	0	0,0000833 A	0	0,22 (0,07) Aa	0,025 (0,02) Ab	0,016 (0,04) Ab	8,93 (0,75) Da	0,08 (0,03) ABCb	0,91 (0,33) Ac	14,5 (0,56) D	0,61 (0,23) AB
28	0	0,000695 B	0	0,6 (0,16) Ba	0,043 (0,01) Ab	0,087 (0,01) Ab	10,12 (0,99) DEa	0,23 (0,05) BCb	2,669 (0,72) Bc	22,49 (1,16) E	0,97 (0,33) BC
84	0	0,0007667 B	0	1,01 (0,26) Ca	0,08 (0,03) Bb	0,322 (0,07) Bc	10,8 (1,06) Ea	0,24 (0,05) Cb	3,088 (0,69) Bc	45,7 (2,12) F	1,18 (0,42) C
168	0	0,0007667 B	0	2,19 (0,4) Da	0,08 (0,03) Bb	1,77 (0,17) Bc	12,75 (1,07) Fa	0,80 (0,23) Db	5,072 (0,99) Cc	55,49 (3) G	1,85 (0,5) D

4. 1. 1. Otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala bez adhezijskog sustava/premaza

Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz restaurativnih materijala bez premaza prikazana je na Slici 9. Svi restaurativni materijali bez premaza pokazali su statistički značajan porast otpuštenih fluoridnih iona tijekom vremena sljedećim redoslijedom: BF < CN < FUJ. Uspoređujući kumulativne vrijednosti nakon 168 dana, FUJ je pokazao 3 puta veće vrijednosti od CN-a i 35 puta veće vrijednosti od BF-a. Kumulativna količina otpuštenih fluoridnih iona nakon 168 dana razlikovala se među ispitivanim materijalima bez adhezijskog sustava ili premaza navedenim redoslijedom: FIL < BF < CN < FUJ (0 ppm, 4,31 ppm, 30,5 ppm i 159,01 ppm).



Slika 9. Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz restaurativnih materijala bez premaza. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Mala slova označavaju statistički homogene skupine unutar vremenskih točaka. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 1. 2. Otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala s adhezijskim sustavom/premazom

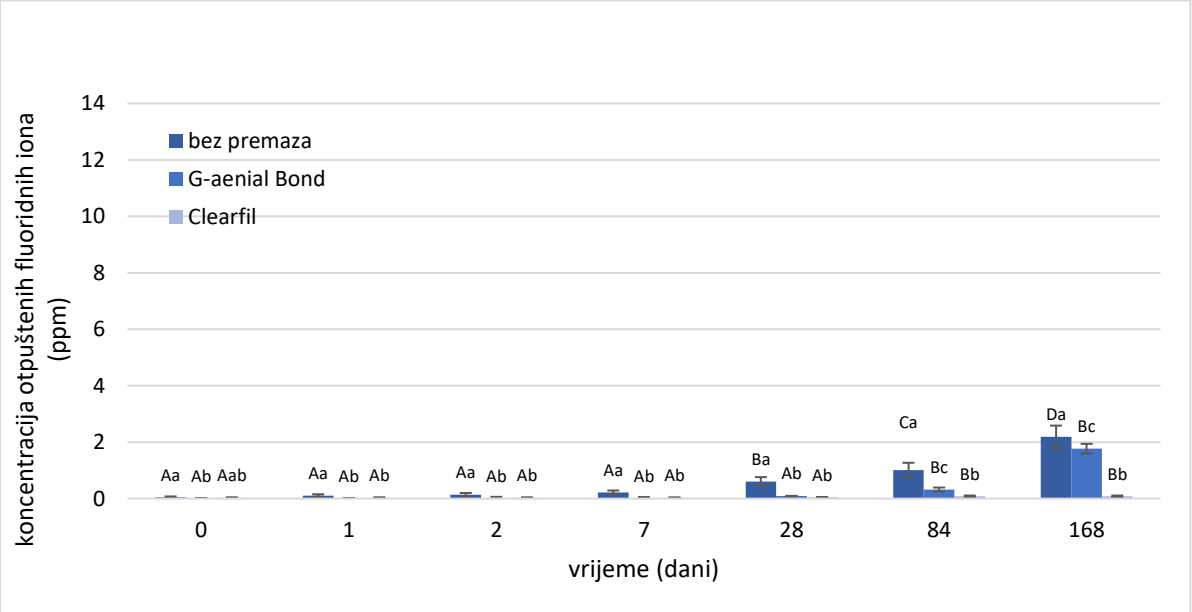
Materijali s CB adhezijskim sustavom otpustili su manje količine fluoridnih iona te je raspon kumulativnih vrijednosti nakon 168 dana bio: FIL < BF < CN (0,0023 ppm, 0,31 ppm te 1,49 ppm).

Materijali s GB adhezijskim sustavom također su otpustili manje količine fluoridnih iona s rasponom kumulativnih vrijednosti nakon 168 dana: BF < CN (2,23 ppm i 12,59 ppm). FIL priređen s GB adhezijskim sustavom nije otpustio fluoridne ione.

4. 2. Otpuštanje fluoridnih iona po dentalnim materijalima

4. 2. 1. Otpuštanje fluoridnih iona iz giomera Beautifil II

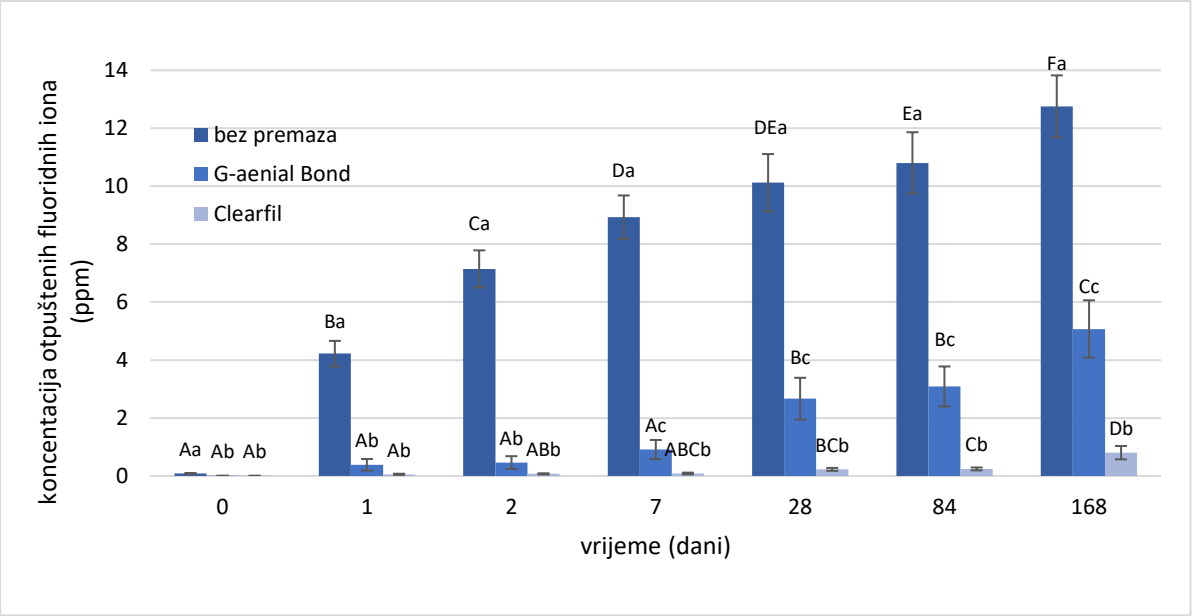
Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz giomera BF s premazom i bez premaza prikazana je na Slici 10. Kumulativna količina otpuštenih fluoridnih iona iz giomera BF nakon 168 dana razlikovala se prilikom usporedbe uzoraka tretiranih bez adhezijskog sustava i s adhezijskim sustavima navedenim redoslijedom: CB < GB < bez premaza (0,31 ppm, 2,31 ppm i 4,31 ppm).



Slika 10. Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz giomera Beautifil II s premazom i bez premaza. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Mala slova označavaju statistički homogene skupine unutar vremenskih točaka. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 2. 2. Otpuštanje fluoridnih iona iz alkasitnog kompozitnog materijala Cention

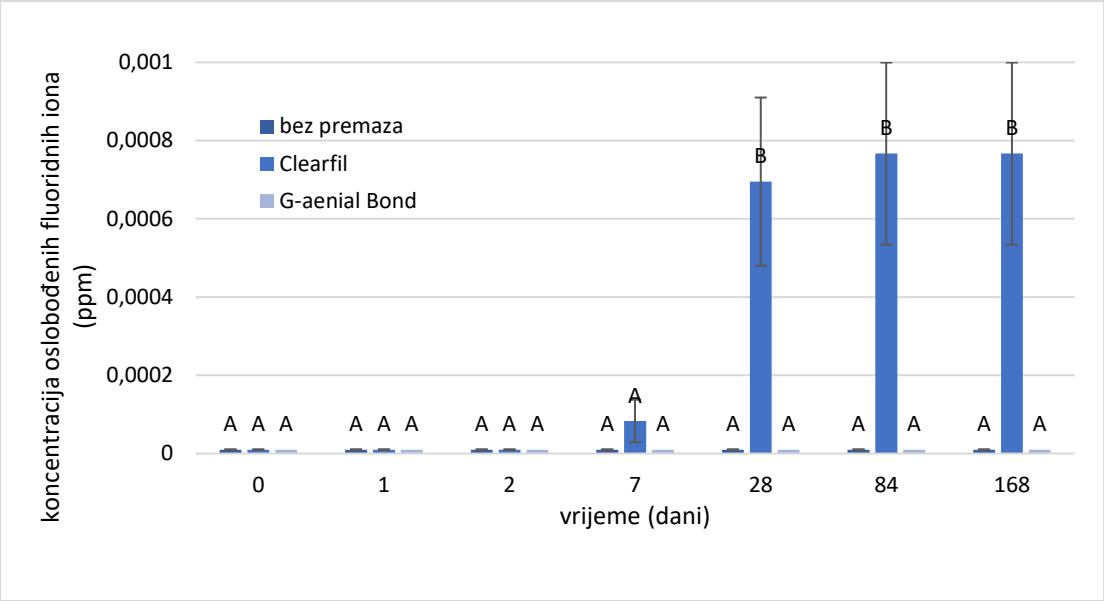
Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz alkasitnog materijala CN s premazom i bez premaza prikazana je na Slici 11. Kumulativna količina otpuštenih fluoridnih iona iz alkasitnog kompozitnog materijala CN nakon 168 dana razlikovala se prilikom usporedbe uzoraka tretiranih bez adhezijskog sustava i s adhezijskim sustavima navedenim redoslijedom: CB < GB < bez premaza (1,49 ppm, 12,59 ppm i 54,06 ppm).



Slika 11. Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz alkasitnog materijala Cention s premazom i bez premaza. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Mala slova označavaju statistički homogene skupine unutar vremenskih točaka. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 2. 3. Otpuštanje fluoridnih iona iz konvencionalnog kompozita Filtek Z250

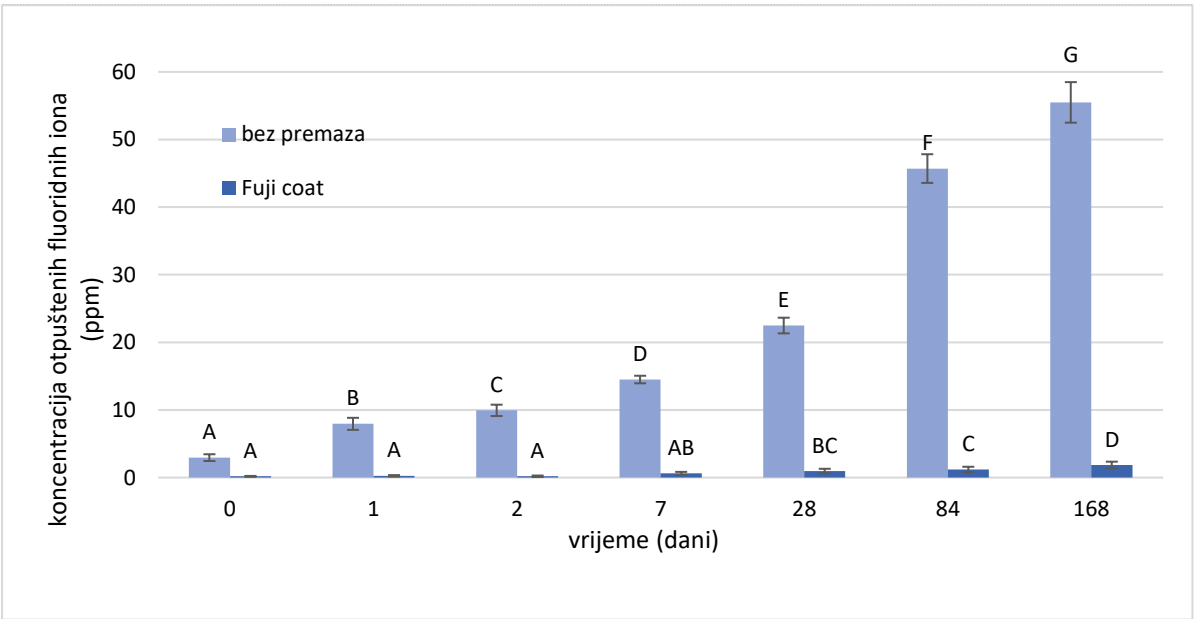
Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz konvencionalnog kompozita FIL s premazom i bez premaza prikazana je na Slici 12. Kumulativna količina otpuštenih fluoridnih iona iz konvencionalnog kompozita FIL nakon 168 dana razlikovala se prilikom usporedbe uzoraka tretiranih bez adhezijskog sustava i s adhezijskim sustavima navedenim redoslijedom: bez adhezijskog sustava = GB < CB (0 ppm, 0 ppm i 0,0023 ppm).



Slika 12. Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz konvencionalnog kompozita Filtek Z250 s premazom i bez premaza. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 2. 4. Otpuštanje fluoridnih iona iz staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra

Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz SIC FUJ-a s premazom i bez premaza prikazana je na Slici 13. Kumulativna količina otpuštenih fluoridnih iona iz SIC FUJ-a nakon 168 dana razlikovala se prilikom usporedbe uzoraka tretiranih premazom i onih bez premaza navedenim redoslijedom: FC < bez premaza (5,23 ppm i 159,01 ppm).



Slika 13. Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona iz staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra s premazom i bez premaza. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 3. Promjene pH vrijednosti otopine kod dentalnih materijala s adhezijskim sustavom/premazom i bez adhezijskog sustava/premaza

Vrijednosti pH iz otopina premazanih i nepremazanih uzoraka prikazane su u Tablici 10. Vrijednosti pH pokazale su tendenciju rasta tijekom vremena u svim ispitivanim materijalima. FIL i CN pokazali su veće vrijednosti pH kada su premazani adhezijskim sustavom CB naspram skupine bez premaza. BF je pokazao najviše vrijednosti u skupini bez premaza. FUJ je pokazao veće vrijednosti kada je rabljen premaz FC. GB je pokazao niže pH vrijednosti u svim skupinama nakon 1 sat i 24 sata. Nakon 1 sat pH vrijednosti među materijalima povećavale su se sljedećim redoslijedom: FIL < CN < BF (4,42, 4,53 i 4,75). Nakon 24 sata, vrijednosti pH povećale su se među materijalima sljedećim redoslijedom: FIL < BF < CN (5,39, 5,67 i 5,73).

Tablica 10. Promjene pH vrijednosti kod premazanih i nepremazanih uzoraka. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar podskupina materijala (s premazom i bez premaza). Mala slova označavaju statistički homogene podskupine materijala (vremenske točke). Vrijednosti su predstavljene u ppm. Standardne devijacije prikazane su u zagradama.

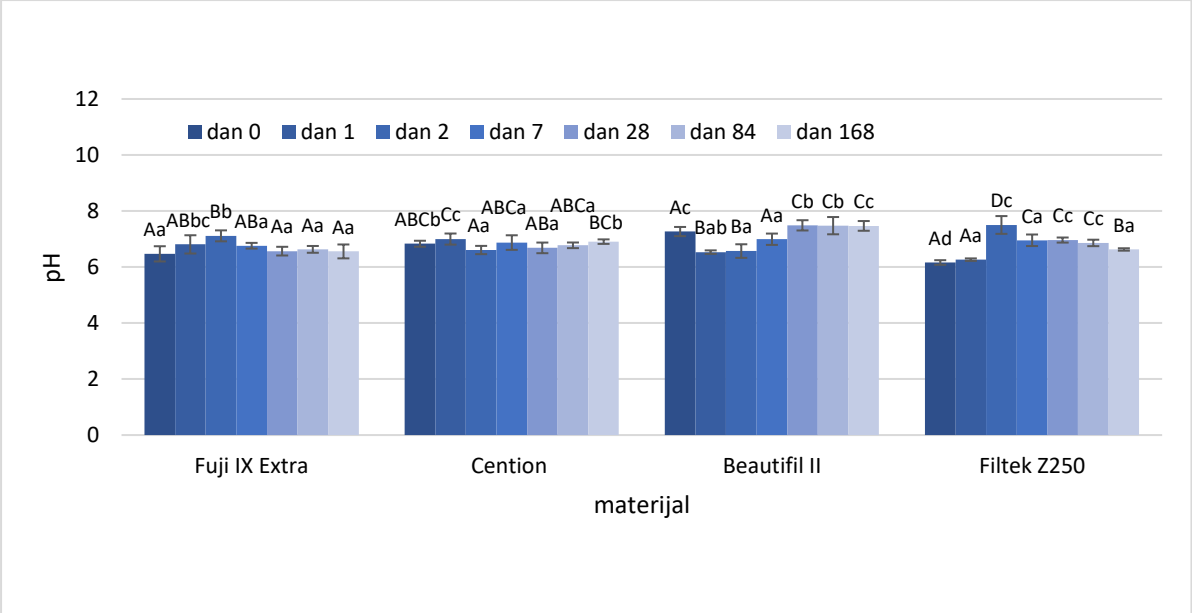
Vrijeme (dani)	FILTEK Z250			BEAUTIFIL II			CENTION		FUJI IX EXTRA	
	bez premaza	Clearfil Universal Bond Quick	G-aenial Bond	bez premaza	Clearfil Universal Bond Quick	G-aenial Bond	bez premaza	Clearfil Universal Bond Quick	G-aenial Bond	bez premaza	GC Fuji COAT LC
0	6,16 (0,08) Aa	6,41 (0,2) Ab	4,42 (0,08) Ac	7,27 (0,16) Aa	6,64 (0,33) Ab	4,75 (0,11) Ac	6,83 (0,11) ABCa	7 (0,2) ABCa	4,53 (0,16) Ab	6,47 (0,27) A	6,42 (0,08) A
1	6,26 (0,04) Aa	7,63 (0,32) Cb	5,39 (0,74) Bc	6,53 (0,06) Ba	6,61 (0,14) Aa	5,67 (0,21) Bb	6,99 (0,2) Ca	6,52 (0,19) Ab	5,73 (0,38) Bc	6,81 (0,33) AB	6,89 (0,19) B
2	7,5 (0,32) Da	7,5 (0,4) Ca	6,89 (0,23) Cb	6,57 (0,24) Ba	6,58 (0,09) Aa	6,9 (0,15) CDb	6,61 (0,15) Aa	6,92 (0,51) Aba	6,79 (0,25) Ca	7,11 (0,2) B	6,96 (0,22) B
7	6,96 (0,21) Ca	6,8 (0,15) ABab	6,64 (0,23) Cb	6,99 (0,2) Aa	6,9 (0,13) Aba	7,44 (0,27) Db	6,87 (0,26) ABCa	7,55 (0,25) CDb	7,19 (0,22) Cab	6,76 (0,1) AB	7,64 (0,29) C
28	6,96 (0,09) Ca	6,49 (0,11) Ab	6,4 (0,09) Cb	7,49 (0,18) Ca	7,03 (0,12) BCb	7,48 (0,35) Da	6,68 (0,19) Aba	7,23 (0,33) BCDa	6,85 (0,58) Ca	6,57 (0,16) A	7,79 (0,22) C
84	6,86 (0,12) BCab	6,97 (0,1) Bb	6,69 (0,15) Ca	7,48 (0,31) Ca	7,19 (0,26) BCa	7,19 (0,41) CDa	6,78 (0,1) ABCa	7,62 (0,26) Db	6,91 (0,36) Ca	6,63 (0,12) A	7,87 (0,23) C
168	6,63 (0,04) Ba	6,97 (0,09) Bb	6,74 (0,12) Ca	7,47 (0,17) Ca	7,27 (0,24) Ca	6,71 (0,55) Cb	6,91 (0,08) BCa	7,4 (0,37) BCDb	6,94 (0,12) Ca	6,56 (0,25) A	7,89 (0,15) C

4. 3. 1. Promjene pH vrijednosti otopine kod dentalnih materijala bez adhezijskog sustava/premaza

pH vrijednosti otopine kod restaurativnih materijala bez premaza prikazane su na Slici 14. pH vrijednosti među dentalnim materijalima razlikovale su se pri prvom mjerenju nakon 1 h sljedećim redoslijedom: FIL < FUJ < CN < BF (6,16, 6,47, 6,83 i 7,26).

Također, vrijednosti su se razlikovale prilikom zadnjeg mjerenja, nakon 168 dana: FUJ < FIL < CN < BF (6,56, 6,63, 6,91 i 7,45)

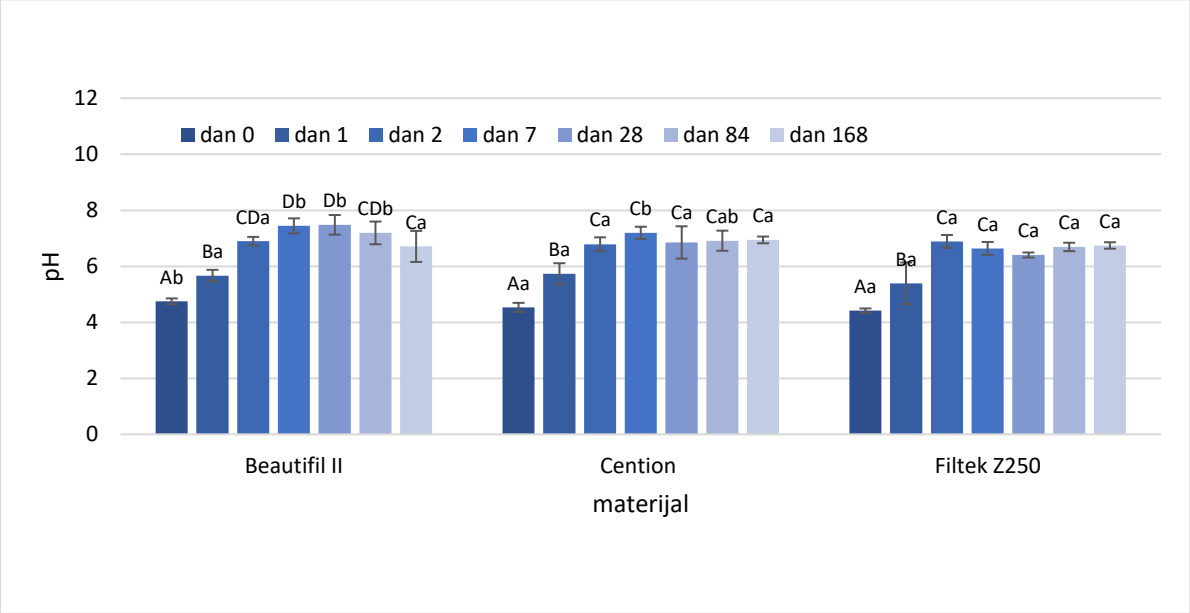
FUJ i FIL su inicijalno imali niže vrijednosti koje su se tijekom vremena povećavale te su kasnije opet počele opadati. BF je u početku imao više rezultate koji su zatim počeli padati, ali su se nakon 28 dana vrijednosti počele povećavati.



Slika 14. pH vrijednosti otopine kod restaurativnih materijala bez premaza. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Mala slova označavaju statistički homogene skupine unutar vremenskih točaka. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 3. 2. Promjene pH vrijednosti otopine kod dentalnih materijala s adhezijskim sustavom/premazom

Promjene pH vrijednosti otopine kod restaurativnih materijala premazanih GB adhezijskim sustavom prikazane su na Slici 15. GB je pokazao u svim skupinama niske vrijednosti pH u vremenskim intervalima 1 sat i 24 sata. Nakon 1 sata su se pH vrijednosti među materijalima povećavale sljedećim redoslijedom: FIL < CN < BF (4,42, 4,53 i 4,75). Nakon 24 sata su se pH vrijednosti među materijalima povećavale sljedećim redoslijedom: FIL < BF < CN (5,39, 5,67 i 5,73).

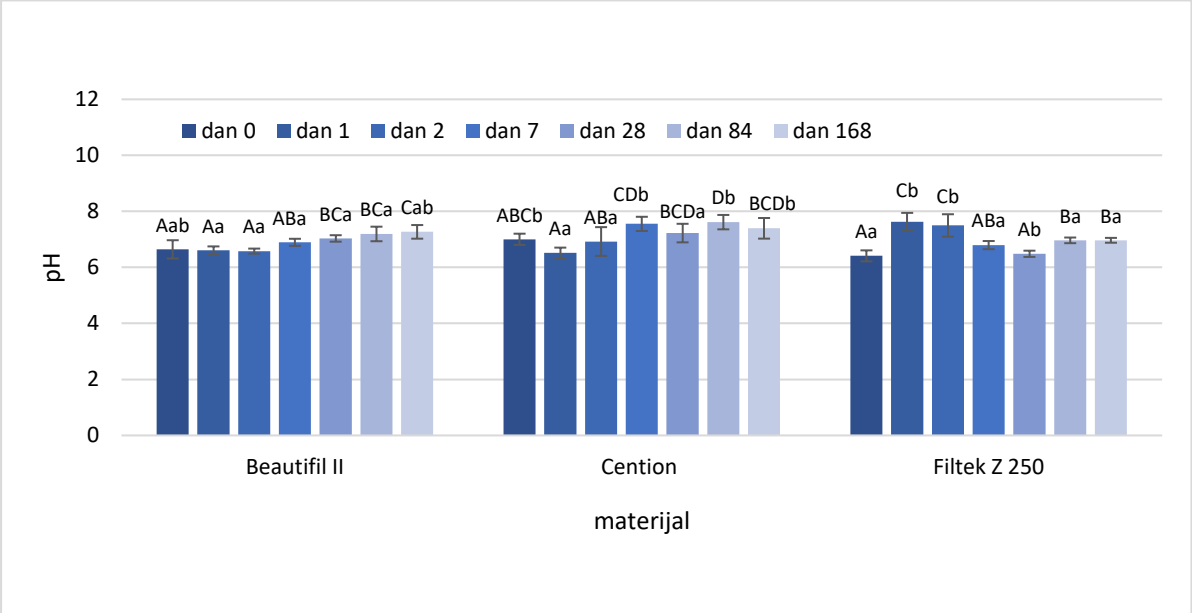


Slika 15. Promjene pH vrijednosti otopine kod restaurativnih materijala premazanih s G-aenial Bond adhezijskim sustavom. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Mala slova označavaju statistički homogene skupine unutar vremenskih točaka. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

Promjene pH vrijednosti otopine kod restaurativnih materijala premazanih CB adhezijskim sustavom prikazane su na Slici 16. pH vrijednosti otopine kod uzoraka pripremljenih s CB adhezijskim sustavom inicijalno su pokazale niže rezultate koje su se s vremenom povećavale.

Prilikom prvog mjerenja pH vrijednosti među materijalima iznosile su: FIL < BF < CN (6,41, 6,64 i 7). Iako je CN pokazao najveće vrijednosti, nakon 24 h pH vrijednost je iznosila 6,52.

Prilikom mjerenja nakon 168 dana pH vrijednosti među materijalima iznosile su: FIL < BF < CN (6,97, 7,27 i 7,4).



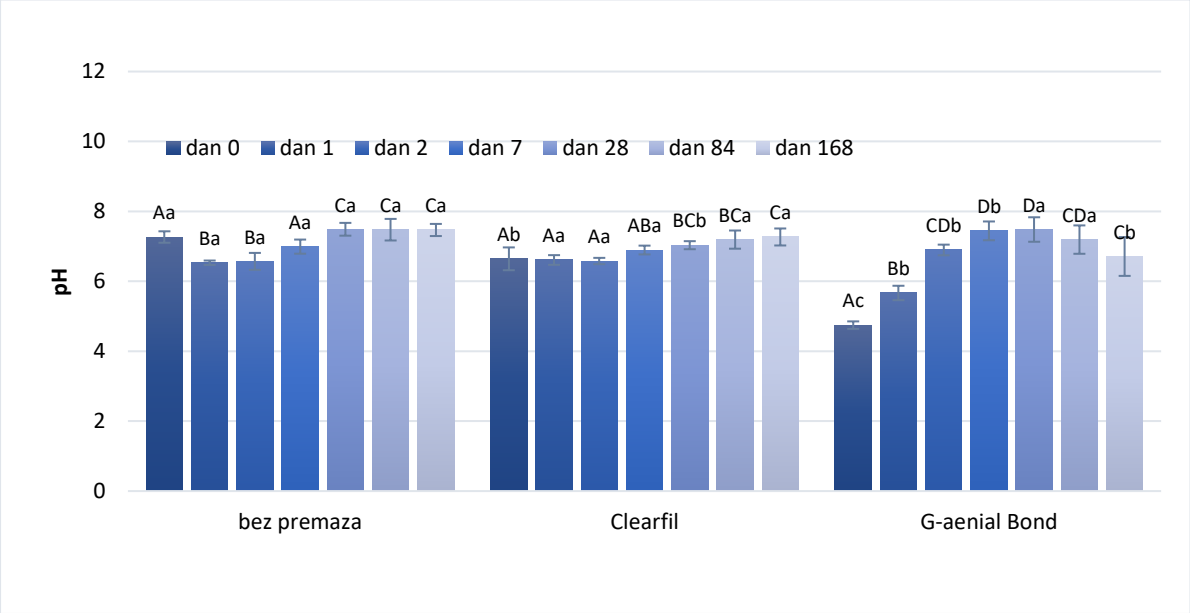
Slika 16. Promjene pH vrijednosti otopine kod restaurativnih materijala premazanih Clearfil Universal Bond Quick adhezijskim sustavom. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Mala slova označavaju statistički homogene skupine unutar vremenskih točaka. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 4. Promjene pH vrijednosti otopine po materijalima

4. 4. 1. Promjene pH vrijednosti otopine kod giomera Beautifil II

Promjene pH vrijednosti otopine kod giomera BF prikazane su na Slici 17. pH vrijednosti otopine kod uzoraka BF pokazale su tendenciju rasta tijekom vremena u sve tri skupine. Iznimka je vrijednost pH otopine u skupini tretiranoj GB adhezijskim sustavom koja je nakon kontinuiranog rasta počela opadati nakon 168 dana. Najveće početno odstupanje pokazali su uzorci tretirani GB adhezijskim sustavom nakon 1 h i 24 h s vrijednostima 4,75 i 5,67.

Prilikom prvog mjerenja pH vrijednosti među skupinama iznosile su: GB < CB < bez premaza (4,75, 6,64 i 7,27). Iako je skupina bez tretiranja adhezijskim sustavom/premazom pokazala najveće vrijednosti, nakon 24 h pH vrijednost joj je iznosila 6,53.

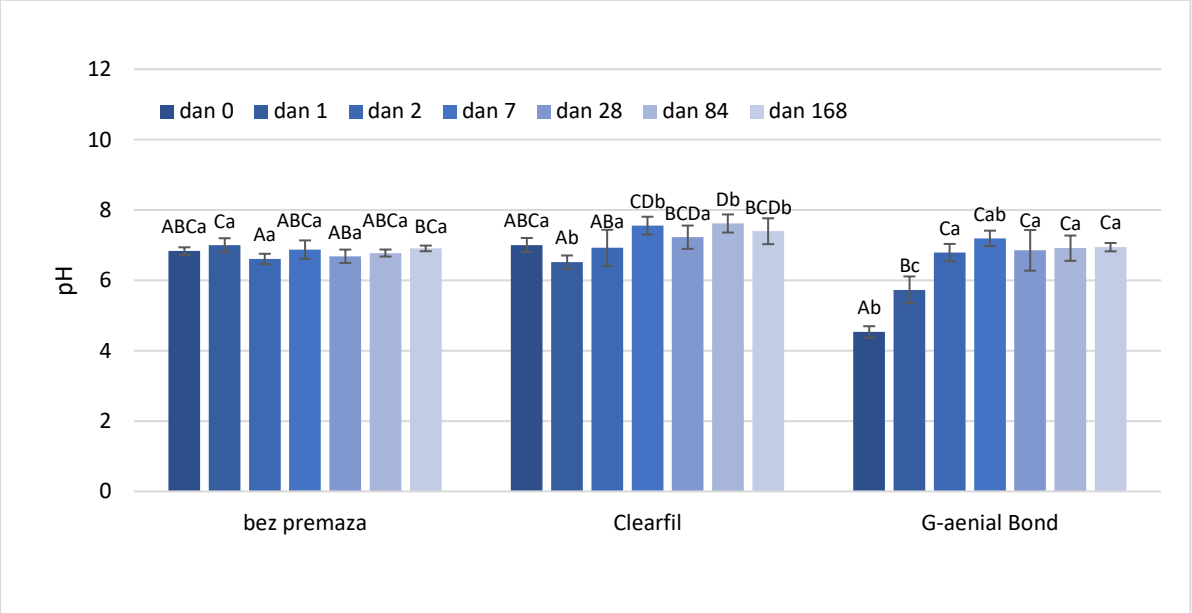


Slika 17. Promjene pH vrijednosti otopine kod giomera Beautifil II. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Mala slova označavaju statistički homogene skupine unutar vremenskih točaka. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 4. 2. Promjene pH vrijednosti otopine kod alkasitnog kompozitnog materijala Cention

Promjene pH vrijednosti otopine kod alkasitnog kompozitnog materijala CN prikazane su na Slici 18. pH vrijednosti otopine kod uzoraka CN pokazale su tendenciju rasta tijekom vremena kod skupina tretiranih adhezijskim sustavima. Skupina pripremljena bez adhezijskim sustava nije pokazala veća odstupanja u pH vrijednostima otopine u svim vremenskim točkama.

Najveće početno odstupanje pH vrijednosti otopine pokazali su uzorci tretirani GB adhezijskim sustavom nakon 1 h i 24 h s vrijednostima 4,53 i 5,73. Uzorci tretirani CB adhezijskim sustavom pokazali su najniže pH vrijednosti otopine nakon 24 h te su iznosile 6,5.

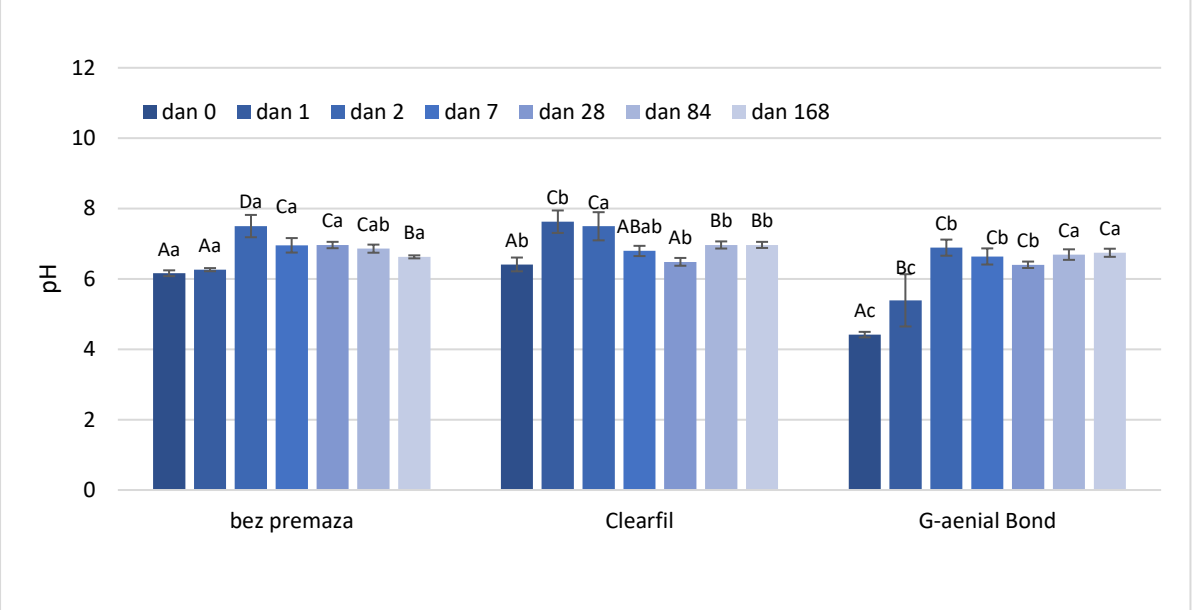


Slika 18. Promjene pH vrijednosti otopine kod alkasitnog kompozitnog materijala Cention. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Mala slova označavaju statistički homogene skupine unutar vremenskih točaka. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 4. 3. Promjene pH vrijednosti otopine kod konvencionalnog kompozita Filtek Z250

Promjene pH vrijednosti otopine kod konvencionalnog kompozita FIL prikazane su na Slici 19. pH vrijednosti otopine kod svih skupina FIL pokazale su najniže vrijednosti u vremenskoj točki 1 h. Vrijednosti su kasnije pokazale tendenciju rasta s vrhuncem nakon 2 dana kod skupina tretiranih adhezijskim sustavima te nakon 1 dan kod materijala bez adhezijskog sustava.

Najniže vrijednosti pH otopine pokazali su uzorci tretirani GB adhezijskim sustavom nakon 1 h i 24 h s vrijednostima 4,41 i 5,39.

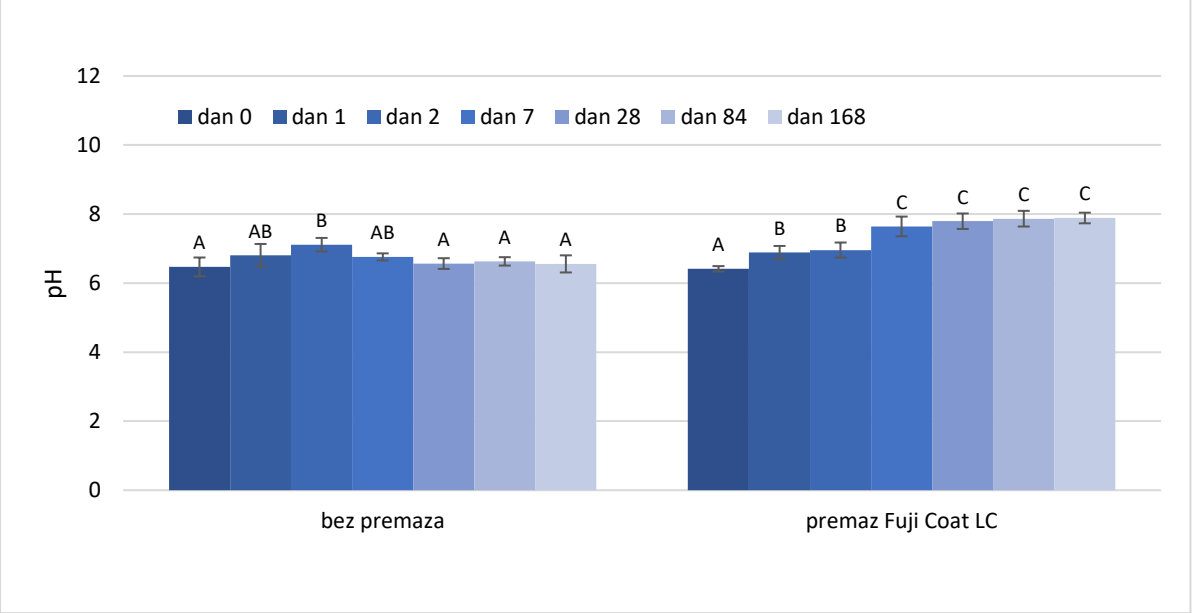


Slika 19. Promjene pH vrijednosti otopine kod konvencionalnog kompozita Filtek Z250. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Mala slova označavaju statistički homogene skupine unutar vremenskih točaka. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 4. 4. Promjene pH vrijednosti otopine kod staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra

Promjene pH vrijednosti otopine kod SIC FUJ prikazane su na Slici 20. pH vrijednosti otopine u obje skupine FUJ pokazale su najniže vrijednosti prilikom prvog mjerenja te su iznosile: s premazom < bez premaza (6,42 i 6,47)

Skupina bez premaza je pokazala najvišu vrijednost u vremenskoj točki 2 dana te je iznosila 7,11, a skupina s premazom je najvišu vrijednost pokazala u vremenskoj točki 168 dana te je iznosila 7,89.

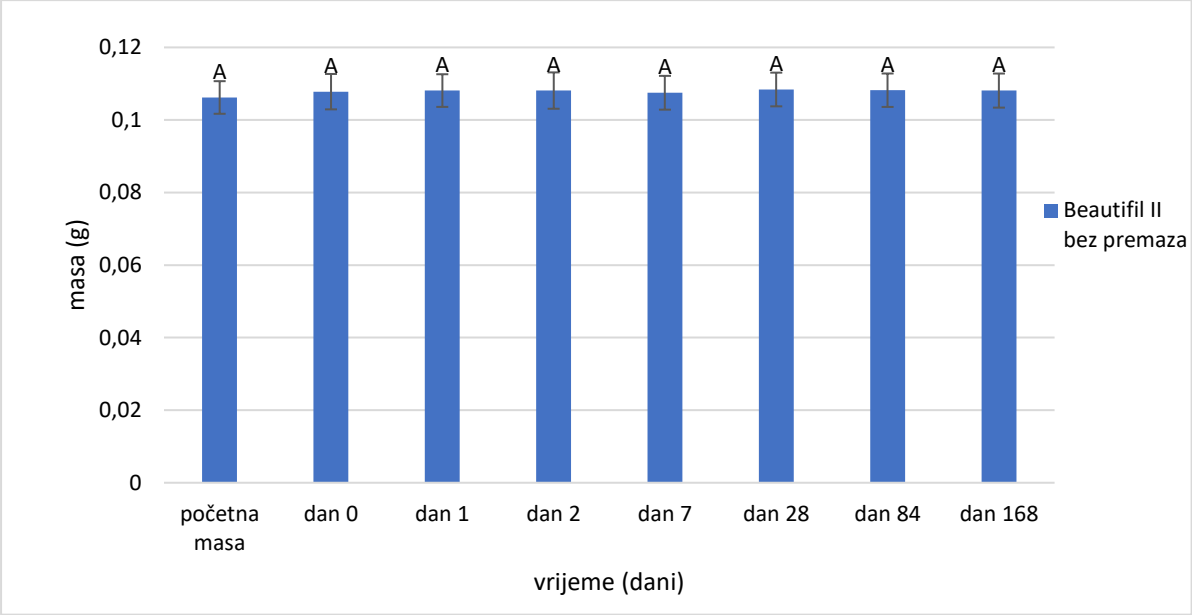


Slika 20. Promjene pH vrijednosti otopine kod staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

4. 5. Promjene vrijednosti masa materijala tijekom vremena

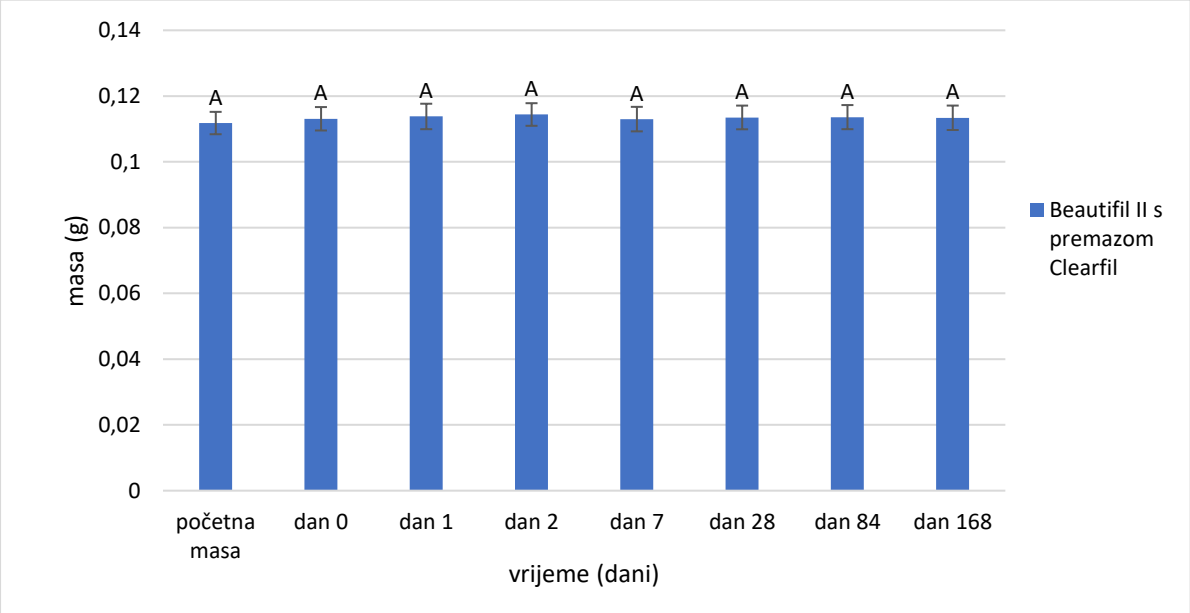
4. 5. 1. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod giomera Beautifil II

Promjene vrijednosti mase uzoraka kod giomera BF bez premaza prikazane su na Slici 21. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta (osim u vremenskoj točki dan 7), ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 28.



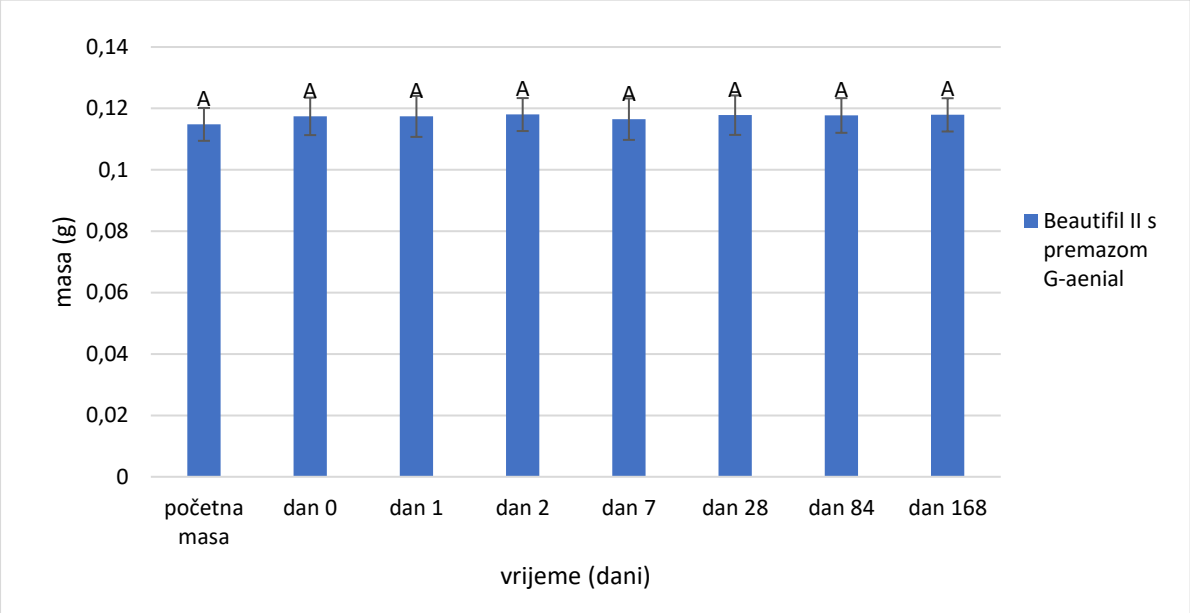
Slika 21. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod giomera Beautifil II. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

Promjene vrijednosti mase uzoraka kod giomera BF s CB adhezijskim sustavom prikazane su na Slici 22. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta (osim u vremenskoj točki dan 7), ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 2.



Slika 22. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod giomera Beautifil II s Clearfil Universal Bond Quick adhezijskim sustavom. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

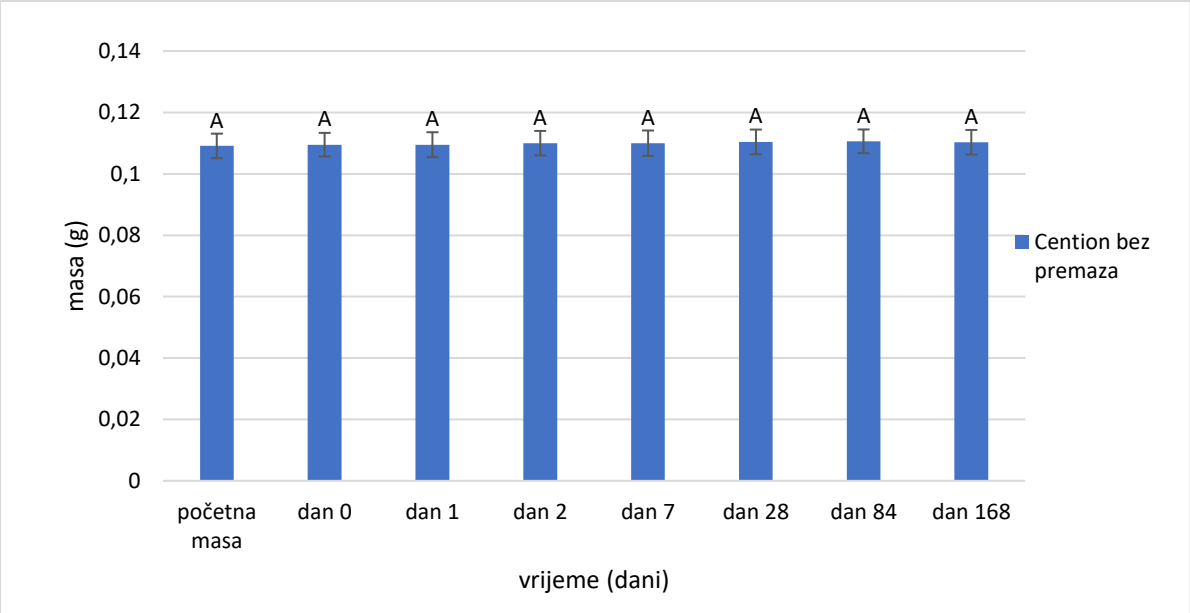
Promjene vrijednosti mase uzoraka kod giomera BF s GB adhezijskim sustavom prikazane su na Slici 23. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta (osim u vremenskoj točki dan 7), ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 168.



Slika 23. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod giomera Beautifil II s G-aenial Bond adhezijskim sustavom. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

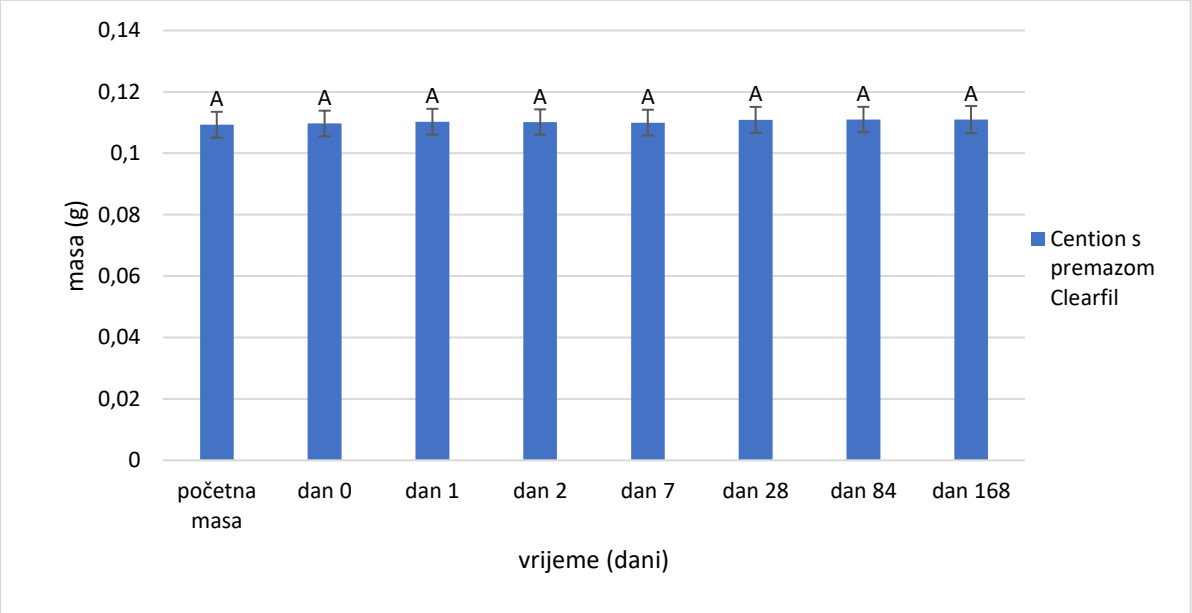
4. 5. 2. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod alkasitnog kompozitnog materijala Cention

Promjene vrijednosti mase uzoraka kod alkasitnog kompozitnog materijala CN bez premaza prikazane su na Slici 24. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta, ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 84.



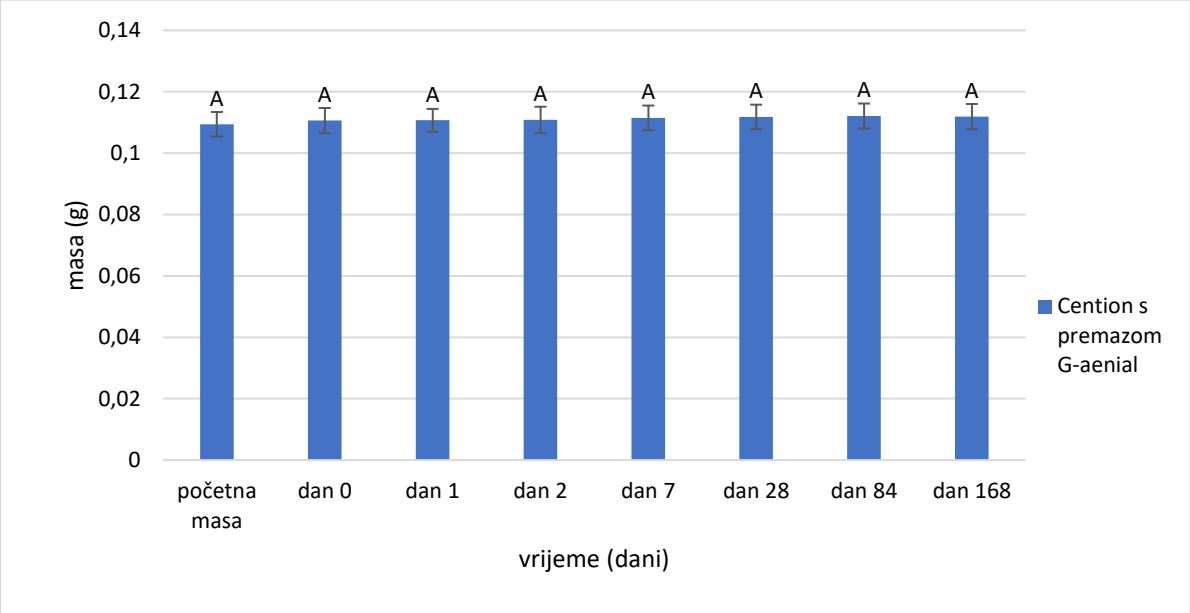
Slika 24. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod alkasitnog kompozitnog materijala Cention bez premaza. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

Promjene vrijednosti mase uzoraka kod alkasitnog kompozitnog materijala CN s CB adhezijskim sustavom prikazane su na Slici 25. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta (osim u vremenskoj točki dan 7), ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskim intervalima dan 84 i 168.



Slika 25. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod alkasitnog kompozitnog materijala Cention s Clearfil Universal Bond Quick adhezijskim sustavom. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

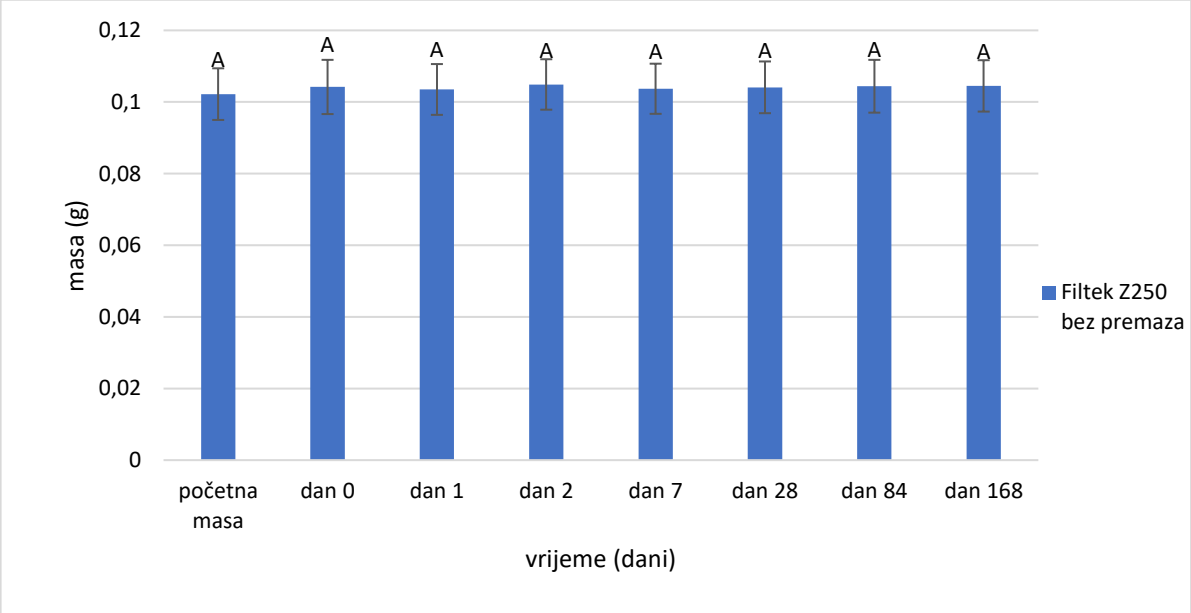
Promjene vrijednosti mase uzoraka kod alkasitnog kompozitnog materijala CN s GB adhezijskim sustavom prikazane su na Slici 26. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta, ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 84.



Slika 26. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod alkasitnog kompozitnog materijala Cention s G-aenial Bond adhezijskim sustavom. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

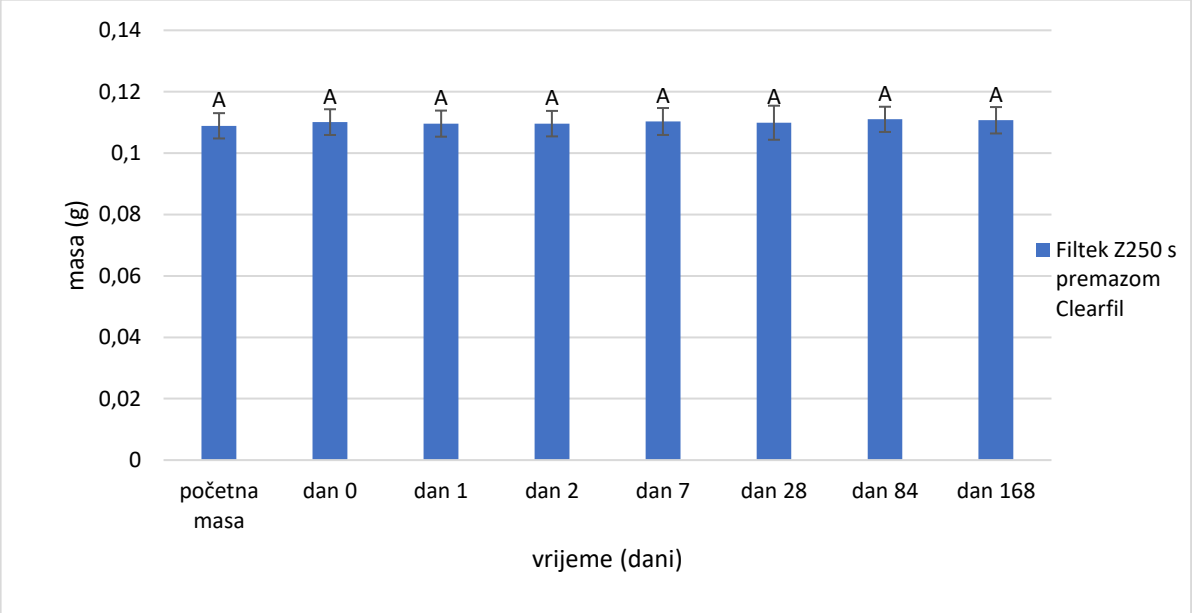
4. 5. 3. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod konvencionalnog kompozita Filtek Z250

Promjene vrijednosti mase uzoraka kod konvencionalnog kompozita FIL bez premaza prikazane su na Slici 27. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta (osim u vremenskoj točki dan 1 i 7), ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 2.



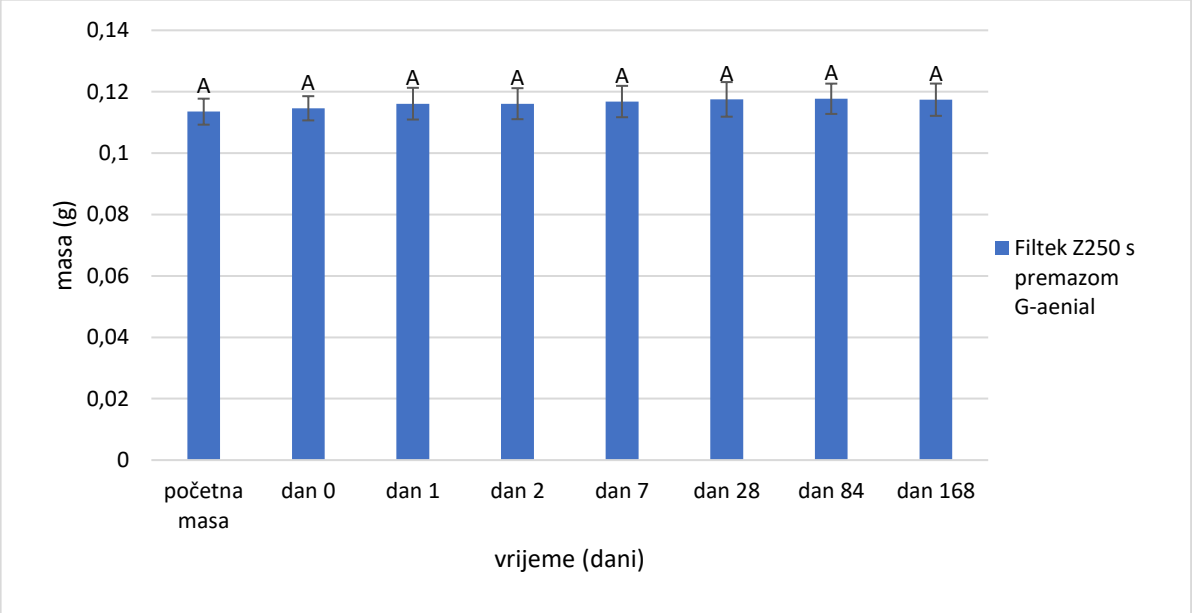
Slika 27. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod konvencionalnog kompozita Filtek Z250 bez premaza. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

Promjene vrijednosti mase uzoraka kod konvencionalnog kompozita FIL s CB adhezijskim sustavom prikazane su na Slici 28. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta (osim u vremenskoj točki dan 1 i 28), ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 168.



Slika 28. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod konvencionalnog kompozita Filtek Z250 s Clearfil Universal Bond Quick adhezijskim sustavom. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

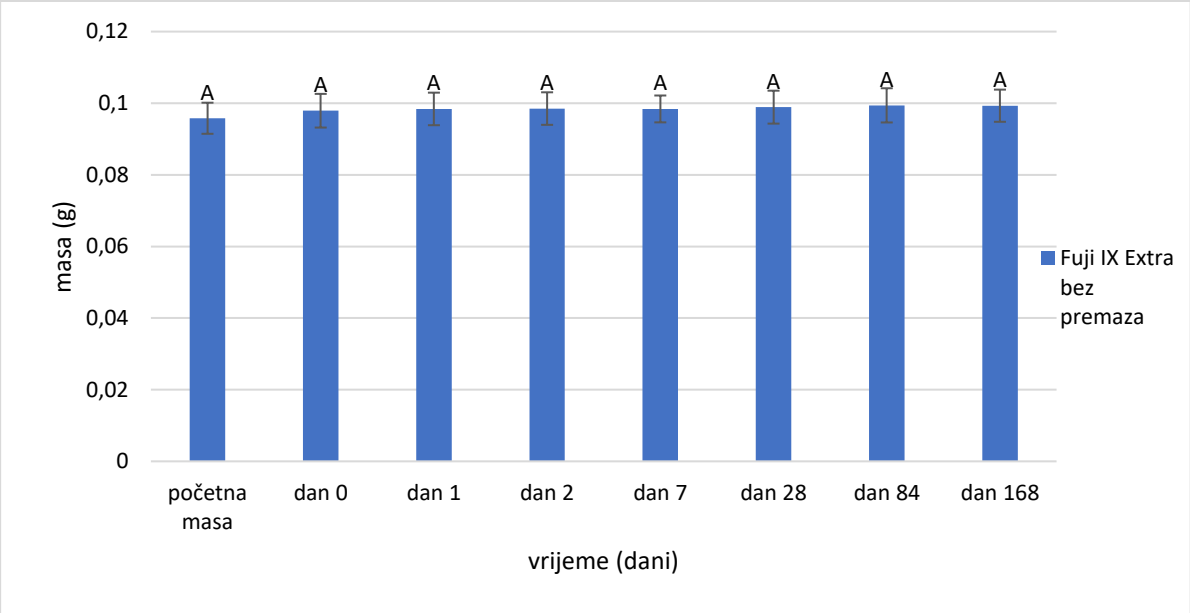
Promjene vrijednosti mase uzoraka kod konvencionalnog kompozita FIL s GB adhezijskim sustavom prikazane su na Slici 29. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta, ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 84.



Slika 29. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod konvencionalnog kompozita Filtek Z250 s G-aenial Bond adhezijskim sustavom. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

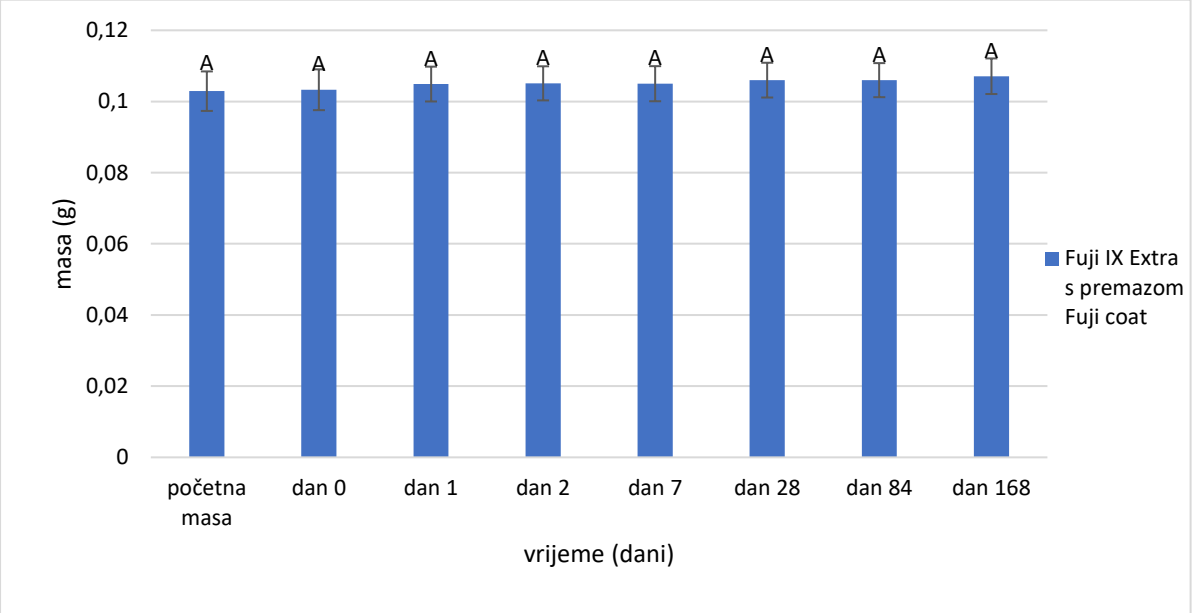
4. 5. 4. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra

Promjene vrijednosti mase uzoraka kod SIC FUJ-a bez premaza prikazane su na Slici 30. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta, ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 84.



Slika 30. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra bez premaza. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

Promjene vrijednosti mase uzoraka kod SIC FUJ-a s premazom prikazane su na Slici 31. Vrijednosti su tijekom vremena pokazale tendenciju rasta, ali nije pronađena statistički značajna razlika među pojedinim vremenskim intervalima. Najveća vrijednost bila je izmjerena u vremenskom intervalu dan 168.



Slika 31. Promjene vrijednosti mase uzoraka kod staklenoionomernog cementa Fuji IX Extra s Fuji Coat LC premazom. Velika slova označavaju statistički homogene skupine unutar materijala. Stupci pogrešaka označavaju jednu standardnu devijaciju.

5. RASPRAVA

5. 1. Otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala

Ova studija istraživala je oslobađanje fluoridnih iona iz četiri restaurativna materijala: giomera BF, alkasitnog kompozita CN, konvencionalnog kompozita FIL i SIC FUJ. Istraživan je i učinak suvremenih univerzalnih adhezijskih sustava (kod materijala koji se ubrajaju u skupinu kompozita) i sloja premaza (kod staklenoionomera) na oslobađanje fluoridnih iona. Također, za sve premazane i nepremazane uzorke pratile su se promjene pH vrijednosti imerzijske otopine. Prema utvrđenom statistički značajnom učinku vrste materijala i premaza na oslobađanje fluoridnih iona i promjene pH, prve tri nul hipoteze su odbačene. Četvrta nul hipoteza je prihvaćena budući da nije pronađena statistički značajna razlika vrijednosti mase uzoraka tijekom istraživanih vremenskih točaka.

Svi materijali koji oslobađaju fluoridne ione u ovoj studiji pokazali su dugotrajno oslobađanje fluoridnih iona, kako je navedeno u nekoliko prethodnih studija. Creanor i suradnici uspoređivali su sposobnost otpuštanja fluoridnih iona iz SIC-a i pokazali dugotrajnost otpuštanja fluoridnih iona, a vrijednosti su se razlikovale među materijalima što su autori objasnili sastavom materijala i načinom miješanja (172). Forsten i suradnici u svojoj studiji navode otpuštanje fluoridnih iona iz SIC-a u trajanju i do 2 godine (173). Sposobnost dugotrajnog otpuštanja fluoridnih iona pokazuje pozitivan učinak na prevenciju sekundarnog karijesa. Colceriu Burtea i suradnici proučavali su oslobađanje fluoridnih iona iz komercijalnih i eksperimentalnih giomera te utvrdili sposobnost dugotrajnog otpuštanja iona (60 dana). Vrijednosti su se razlikovale među materijalima što autori objašnjavaju različitim sastavom. Aminokiselinom modificirana polialkenoatna kiselina se nalazila u sastavu prethodno reagiranog stakla (PRG) u eksperimentalnim giomerima, a poliakrilna kiselina unutar PRG-a u komercijalnom giomeru BF (174).

Nakon početnog tzv. *burst* učinka, istraživanja pokazuju sporiji nastavak otpuštanja fluoridnih iona iz SIC-a što objašnjavaju otapanjem stakla u zakiseljenoj otopini ili matrici hidrogela (12, 175). Navedeni tijek otpuštanja fluoridnih iona primijećen je i u ovoj studiji.

Prema Mousavinasabu i suradnicima sporo otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala u kombinaciji s kontinuiranim *recharge* efektom može imati klinički utjecaj time što povećava koncentraciju fluoridnih iona u slini i u susjednim tvrdim zubnim tkivima (72).

Najviše kumulativne vrijednosti oslobođenih fluoridnih iona pokazao je uzorak FUJ, zatim ga slijede CN i BF. Očekivano, konvencionalni kompozit FIL nije oslobađao fluoridne ione, osim u

skupini koja je bila premazana adhezijskim sustavom CB koji ima sposobnost oslobađanja fluoridnih iona.

Prema dostupnoj znanstvenoj dokumentaciji Cention N također pokazuje sposobnost dugotrajnog otpuštanja fluoridnih iona (do 180 dana). Cention N dolazi u obliku praška i tekućine koji se miješaju te su samostvrdnjavajući (*self cure*) ili dvostruko stvrdnjavajući (*dual* cure; kemijski i svjetlosno). Materijal tvorničkog imena Cention ima isti sastav kao i Cention N, a dostupan je u kapsuliranom obliku. Pri samostvrdnjavanju i dvostrukom stvrdnjavanju Cention N je otpuštao fluoridne ione i nakon 180 dana (22).

SIC karakterizira početno oslobađanje velike količine fluoridnih iona pod nazivom *burst* učinak koji se javlja unutar 24 sata od početka vezivanja cementa. Inicijalno povećano otpuštanje fluoridnih iona smatra se poželjnim svojstvom dentalnih materijala jer će smanjiti daljnji kariogeni potencijal bakterija koje su možda ostale u unutarnjem karijesom zahvaćenom dentinu te potaknuti remineralizaciju preostalog tvrdog zubnog tkiva (176). Bell i suradnici u svojem su istraživanju primijetili navedeni učinak kod SIC-a neovisno o imerzijskom mediju (uzorci su bili pohranjeni u deioniziranu vodu i slinu) dok su Hörsted-Bindslev i suradnici zabilježili *burst* učinak kod različitih skupina SIC-ova (konvencionalni, metalom ojačani te cermet SIC) (9, 177). Također, istraživanja su navedeni efekt zabilježili kod kompozitnih smola koje otpuštaju fluoridne ione, konvencionalnog SIC-a i polikiselinama modificiranih kompozitnih smola (178-180). Prema Wiegand i suradnicima početne visoke vrijednosti oslobođenih fluoridnih iona rezultat su reakcije između čestica stakla i poliakrilne kiseline (1). Prema nekim istraživanjima početni površinski učinak ispiranja ili efekt ispiranja s površine i *burst* efekt mogli su dovesti do početnih visokih vrijednosti, a brzi pad tijekom sljedećih dana vjerojatno je bio posljedica samo sporije i stalne difuzije kroz pore i pukotine cementa (15, 181, 182).

Ovo istraživanje je potvrdilo *burst* efekt kod uzoraka FUJ, a i u alkasitnom kompozitnom materijalu CN. Međutim, učinak je bio prisutan samo u uzorcima FUJ i CN koji su bili pripremljeni bez premaza. Primijećeni efekt pronađen u CN-u mogao bi biti rezultat njegovog sastava. Prema navedenom proizvođaču, ovaj materijal sadrži 78,4 % težinskog udjela sljedećih anorganskih punila: barij aluminij silikatno staklo, iterbij trifluorid, *Isofiller* (patentirano punilo), kalcij barij aluminij fluorosilikatno staklo i kalcijev fluorosilikat (alkalno) staklo. Također, 24,6 % težinskog

udjela materijala sastoji se od alkalnog (kalcijevog fluorosilikatnog) staklenog punila, odgovornog za oslobađanje fluoridnih, hidroksilnih i kalcijevih iona (22).

Prema studiji Ruengrungsom i suradnicima, dvostruko stvrdnjavajući Cention N otpustio je veće količine fluoridnih iona u deioniziranoj vodi (70,7 μg/cm^2) od nekih materijala na bazi staklenoionomera (48,5-59,0 μg/cm^2) (183). Autori kao moguće objašnjenje navode da je na oslobađanje fluoridnih iona utjecao proces difuzije, a ne toliko otapanje čestica stakla. Također, do zadovoljavajućeg oslobađanja fluoridnih iona može doći zbog niskog stupnja konverzije monomera i manje gustoće umrežavanja matrice što onda olakšava difuziju iona (183, 184). Panpisut i suradnici uspoređivali su stupanj konverzije alkasita Cention N, SM SIC i konvencionalnog kompozita pri čemu je Cention N pokazao niže vrijednosti (59 % ± 2 %) od SM SIC-a. Navedeni rezultati mogli bi objasniti početne veće vrijednosti otpuštanja fluoridnih iona iz materijala CN (184).

Rezultati ove studije djelomično su u suprotnosti s onima iz studije Gupta i suradnika koja je testirala slične materijale, Cention N (kemijski i svjetlosno stvrdnjavajući) i konvencionalni SIC (181). Njihovi su rezultati pokazali vremenski ovisno smanjenje oslobađanja fluoridnih iona iz svih ispitivanih materijala, osim SIC-a u kiselom imerzijskom mediju. Ova razlika među oslobođenim fluoridnim ionima mogla bi biti rezultat različitih razdoblja mjerenja u spomenutoj studiji (7, 21 i 28 dana). Međutim, njihovi rezultati uzoraka SIC-a u neutralnom mediju koji oslobađaju znatno veće količine fluoridnih iona od Centiona N potvrđuju naše rezultate otpuštanja fluoridnih iona u tim materijalima. Autori sugeriraju kao objašnjenje za dobivene vrijednosti visoki udio punila (99 %) unutar SIC-a, dok Cention N sadrži 24,6 % konačnog udjela čestica punila (od inicijalnih 78,4 %) koje su sposobne otpuštati fluoridne ione. Također, Cention N sadrži čestice punila koje su površinski modificirane, stoga otporne na razgradnju i mogu dovesti do oslobađanja manje količine fluoridnih iona. Autori kao razlog navode i površinski sloj koji pokazuje otpornost na ispiranje deioniziranom vodom, a čine ga kalcijev fluorid i kalcijev fosfat (181).

Tiskaya i suradnici proučavali su oslobađanje fluoridnih iona, promjene pH i stvaranje apatita dvaju bioaktivnih kompozita (Cention N i Activa) (185). Njihove kumulativne vrijednosti oslobađanja fluoridnih iona bile su ispod 8 ppm nakon 42 dana, što je niže od vrijednosti dobivenih u našem istraživanju (30,49 ppm nakon 28 dana). Ova razlika može biti posljedica različite geometrije uzorka i različitih imerzijskih medija. Uzorci rabljeni u njihovom istraživanju bili su promjera 10

mm i visine 1,2 mm. U našem istraživanju uzorci su pohranjeni u deioniziranoj vodi, dok je u spomenutom istraživanju rabljena umjetna slina. Uzorci uronjeni u umjetnu slinu pokazuju 17 – 25 % niže vrijednosti oslobođenih fluoridnih iona u usporedbi s uzorcima uronjenim u deioniziranu vodu. Levallois i suradnici su mjerili otpuštanje fluoridnih iona iz SM SIC-a i kompomera uronjenih u umjetnu slinu i deioniziranu vodu (13). Razlika u vrijednostima među različitim imerzijskim medijima objašnjena je netopivim slojem koji je nastao kao posljedica precipitacije CaF_2. Rabljena umjetna slina bila je izvor Ca^{2+} iona koji pokazuju tendenciju stvaranja spojeva s fluoridnim ionima (9, 11, 185). Smatra se da je razlika u otpuštenim fluoridnim ionima rezultat nižeg gradijenta difuzije između materijala i umjetne sline u usporedbi s gradijentom difuzije između materijala i deionizirane vode. Williams i suradnici smatraju da smanjeno otpuštanje fluoridnih iona može biti uzrokovano većom ionskom snagom tekućine (umjetna slina), što rezultira postizanjem ekvilibrija otopljene tvari s površinom uzorka (186). Također, umjetna slina može sadržavati komponente koje tvore pelikulu na površini materijala i time ometaju oslobađanje iona, smanjujući ga za oko 15 – 20 % (1, 9, 11, 186, 187).

Giomer BF nije pokazao *burst* učinak, što je u skladu s istraživanjem Yapa i suradnika gdje su konvencionalni i SM SIC-ovi razvili inicijalni *burst* učinak, a kompomer i giomer nisu (188). Rezultati su u korelaciji i s istraživanjem Dasgupta i suradnika, gdje *bulk* giomer također nije pokazao navedeni efekt (189). Sporije oslobađanje fluoridnih iona iz BF-a može se pripisati njegovoj hidrofobnoj smolastoj matrici i relativno maloj količini S-PRG-a. Slično našem istraživanju, Mousavinasab i suradnici su također izvijestili o većem oslobađanju fluoridnih iona iz SIC-a u usporedbi s giomerom (72). Prema njihovom istraživanju, razlike u oslobađanju fluoridnih iona između materijala mogle bi biti uzrokovane većom poroznošću SIC-a, nedostatkom matrične faze unutar giomera jer ne postoji acido bazna reakcija i ugrađenim komponentama smole u giomere. Također, budući da je PRG prethodno reagirao s fluoroaluminosilikatnim staklom i kiselinom, sorpcija vode nije imala utjecaj u acidobaznoj reakciji. Materijali poput giomera i kompomera sadrže u svom sastavu smole koje čine barijeru koja smanjuje mogućnost difuzije vode i fluoridnih iona ovisno o topljivosti pojedinog punila (72, 190).

U našoj studiji giomer je pokazao najniže kumulativno oslobađanje fluoridnih iona, a prema studiji Colceriu Burtea i suradnika, ove vrijednosti mogu se objasniti karakteristikama materijala gdje giomeri uključuju poliakrilnu kiselinu iz PRG-a, a ne modificiranu aminokiselinu polialkenoatne

kiseline u sastavu PRG-a (174). Također su otkrili da su eksperimentalni giomeri koji su sadržavali hidrofilnu i fleksibilnu polimernu matricu na bazi UDMA-e pokazivali veće kumulativno oslobađanje fluoridnih iona od komercijalnih giomera na bazi krutih i hidrofobnih dimetakrilata (TEGDMA u giomeru BF). BF je u njihovom istraživanju oslobađao u prosjeku 0,36 ppm/dan u prvom tjednu te 0,42 ppm/dan u drugom tjednu. Ovo istraživanje pokazalo je vrijednosti fluoridnih iona kod BF-a od 0,031 ppm/dan u prvom tjednu te su se vrijednosti smanjivale tijekom vremena. Colceriu Burtea i suradnici sugerirali su da postoji linearna korelacija između oslobađanja fluoridnih iona i vremena skladištenja, veličine uzoraka i količine imerzijskog medija što bi moglo biti objašnjenje za razliku među dobivenim vrijednostima (174). Dimenzije njihovih uzoraka bile su d = 15 mm i h = 1 mm, dok su uzorci u ovoj studiji bili dimenzija d = 6 mm i h = 2 mm. Njihovi uzorci bili su pohranjeni u 45 ml deionizirane vode s 5 ml TISAB III pufera te su mjerenja otpuštanja fluoridnih iona provedena tijekom 60 dana. U ovoj studiji uzorci su bili pohranjeni u 5 ml deionizirane tekućine, a zadnja vremenska točka bila je 168 dana (1, 60, 174, 188).

5. 2. Utjecaj premaza na otpuštanje fluoridnih iona i promjena pH vrijednosti imerzijske otopine

Rezultati ovog istraživanja pokazali su da je količina oslobođenih fluoridnih iona u svim ispitivanim materijalima ovisila o tome jesu li uzorci bili premazani adhezijskim sustavom ili premazom. Količine oslobođenih fluoridnih iona imale su niže vrijednosti u premazanim uzorcima, nego uzorcima koji nisu bili tretirani, što je u skladu s prethodnim studijama. Vercruysse i suradnici proučavali su utjecaj adhezijskih sustava na oslobađanje fluoridnih iona iz polikiselinama modificiranih kompozitnih smola te su primijetili negativan utjecaj (19). Također, Miranda i suradnici proučavali su utjecaj adhezijskih sustava na SM SIC-u i smole koje otpuštaju fluoridne ione (20). Primjena adhezijskog sustava značajno je smanjila prolaz fluoridnih iona iz SM SIC-a, a količina fluoridnih iona oslobođena iz smole koja otpušta fluoridne ione bila je toliko smanjena da nije bila mjerljiva (19, 20).

Iznenađujuće, adhezijski sustav koji oslobađa fluoridne ione imao je negativan utjecaj na količinu otpuštenih fluoridnih iona.

U ovom istraživanju, materijali premazani GB adhezijskim sustavom pokazali su veće oslobađanje fluoridnih iona od materijala premazanih adhezijskim sustavom CB koji ima sposobnost otpuštanja fluoridnih iona. Dobiveni rezultat bi se mogao objasniti sastavom materijala. Sorpcija vode ovisi o hidrofilnosti materijala i može smanjiti mehanička svojstva polimera utječući na njegovu higrotermalnu razgradnju i hidrolizu polimera koja kasnije stvara vodene kanale, površinske erozije i pukotine koje utječu na propusnost materijala (191 – 194). Hidrofilni i/ili ionski monomeri smola ugrađeni u većinu suvremenih adhezijskih sustava omogućuju im da se vežu za vlažan dentin. Da bi samojetkajući adhezijski sustavi difundirali kroz zaostatni sloj i demineralizirani dentin, oni sve više dobivaju kisela svojstva povećanjem koncentracije ionskih ili kiselih monomera. Visoke koncentracije kiselih monomera pridonose hidrofilnosti. Prema istraživanju Ito i suradnika sve proučavane smole pohranjene u vodi pokazale su vremenski ovisan pad modula elastičnosti koji je bio proporcionalan stupnju sorpcije vode (191). Najmanje hidrofilna smola apsorbirala je 0,55 % masenog udjela vode te pokazala smanjenje modula od 15 % unutar 3 dana, a najhidrofilnija eksperimentalna smola upila je 12,8 % težinskog udjela vode i pokazala smanjenje modula od 73 % tijekom istog razdoblja. Komercijalne smole apsorbirale su između 5 % i 12 % vode što je bilo povezano s 19 – 42 % smanjenja modula tijekom 3 dana. (191). Temeljem studije

Tay i suradnika može se zaključiti da se samojetkajući adhezijski sustavi ponašaju kao propusna membrana nakon polimerizacije te omogućuju kretanje vode od dentina do spoja kompozita i adheziva (192). Već spomenuta povezanost hidrofilnih monomera sa sorpcijom vode pogoršava dokazanu degradaciju nastalu sorpcijom vode hidrofilnih monomera smole (192, 195 – 198). Rezultati studije Feitosa i suradnika pokazali su veću sposobnost sorpcije vode kod jednokomponentnog samojetkajućeg adhezijskog sustava u usporedbi s dvokomponentnim samojetkajućim adhezijskim sustavom i jetkajuće ispirućim sustavom (193).

Prema dostupnoj dokumentaciji proizvođača, GB sadrži 5 – 10 % monomera estera fosforne kiseline, dok CB sadrži monomere hidrofilnih amida (199, 200).

Monomeri smole s esterskim vezama vrlo su skloni hidrolizi u prisutnosti vode, što bi mogao biti jedan od razloga povećanog oslobađanja fluoridnih iona iz materijala premazanih GB adhezijskim sustavom (201, 202). Također, neka su istraživanja otkrila da polarnost smole može djelovati kao glavna odrednica sorpcije vode. Što je smola polarnija, to je veća sorpcija vode. Polarne funkcionalne skupine uključuju OH^- skupine, karboksilne skupine i fosfatne skupine, koje imaju tendenciju stvaranja vodikovih veza s vodom. Molekule vode koje su „vezane“ polarnim funkcionalnim skupinama izazivaju bubrenje i plastificiranje polimerne mreže (191, 203 – 205). Adhezijski sustav GB rabljen u ovoj studiji u svom sastavu ima dimetakrilate (10 – 20 %) i dimetakrilatne komponente (1 – 5 %). Te bi komponente mogle djelomično objasniti povećanu količinu otpuštenih fluoridnih iona iz materijala premazanih GB adhezijskim sustavom (200).

Hidrofilne smole koje se koriste u univerzalnim adhezijskim sustavima sklone su ograničenoj konverziji monomera zbog razdvajanja faza što dovodi do razgradnje u vodenom mediju. Nakon razdvajanja faza mogu se razlikovati čestice primarno hidrofobne Bis-GMA-e i okolna matrica hidrofilne HEMA-e koja pokazuje ograničenu konverziju monomer u polimer. U istraživanju Spencer i suradnika stupanj konverzije faze bogate monomerom HEMA bila je dramatično niža od one faze bogate monomerom Bis-GMA (206). Nedovoljno polimerizirana hidrofilna faza pokazuje ubrzanu razgradnju u vodenom okolišu. Tijekom duže izloženosti materijala oralnim tekućinama, voda počinje penetrirati u smolu difuzijom u labavo umrežene ili hidrofilne dijelove smole ili može ostati zarobljena unutar matrice prilikom polimerizacije te izaziva već spomenuto plastificiranje polimernih lanaca (202, 206). Oguri i suradnici pokazali su da stupanj konverzije može ovisiti o molekularnoj konfiguraciji funkcionalnog monomera i sustavu fotoinicijatora (207). Također,

nedostatak kompatibilnosti između hidrofobnog fotoinicijatora i hidrofilnih monomera pokazao je niže vrijednosti stupnja konverzije u usporedbi s hidrofilnim fotoinicijatorom i monomerima. Niži stupanj konverzije može utjecati na propusnost adhezijskog sustava i dovesti do difuzije kiselog monomera. Prema studiji Wang i suradnika fotoinicijatori koji mogu učinkovito započeti polimerizaciju smjese Bis-GMA/HEMA možda neće biti učinkoviti u pokretanju HEMA-e nakon razdvajanja faza (208). Također, predlažu uključivanje fotoinicijatora kompatibilnih s vodom kako bi se osiguralo da fotoinicijatori budu prisutni i u hidrofilnom i u hidrofobnom sloju, ako dođe do spomenutog razdvajanja faza (208 – 210). Znanstvena dokumentacija CB adhezijskog sustava navodi prisutnost hidrofobnog fotoinicijatora kamforkinona i hidrofilnih amidnih monomera koji bi mogli objasniti niže pH vrijednosti od pH vrijednosti kod nepremazanih uzoraka nakon 1 sata za BF i FIL te nakon 24 sata za CN (199). Također se može pretpostaviti da je niži stupanj konverzije doveo do nižih vrijednosti pH kod uzoraka premazanih adhezijskim sustavom GB u vremenskim razmacima od 1 sata i 24 sata.

Sposobnost dentalnih materijala da mogu utjecati na pH okoline u kojoj se nalaze, od velikog je značaja kod karijes rizičnih pacijenata koji osim kariogenih bakterija imaju i povećanu učestalost unošenja hrane ili kiselih napitaka koji smanjuju pH usne šupljine i time potiču proces demineralizacije tvrdih zubnih tkiva (211).

Razlika otpuštenih fluoridnih iona i pH vrijednosti između materijala mogla bi biti posljedica prisutnosti BHT-a (butilirani hidroksitoluen) inhibitora u sastavu GB adhezijskog sustava. Prema studiji Braga i suradnika postojala je tendencija smanjenja stupnja konverzije s višim razinama inhibitora BHT-a te smanjenje brzine reakcije (212). Smanjenje brzine reakcije kemijskom inhibicijom događa se kad slobodni radikali završavaju reakcijom s fenolnim vodikom BHT molekula. Zatim fenoksi radikali mogu inaktivirati drugi slobodni radikal spajanjem C-C ili C-O ili gubitkom drugog atoma vodika da bi se stvorio kinon, koji može dalje reagirati. Svaka molekula inhibitora može prekinuti dva ili više polimernih lanaca te se pretvorba nastavlja smanjenom brzinom dok se inhibitor potpuno potroši. Smanjeni stupanj konverzije ne ugrožava konačnu konverziju ako udio BHT-a ne prelazi 1 %. Znanstvena dokumentacija navodi da se u GB adhezijskom sustavu nalazi manje od 0,5 % BHT-a (200, 212).

Prema proizvođaču, CN pokazuje pufersku sposobnost otpuštanjem hidroksidnih iona koji neutraliziraju kiselinu. Naši rezultati pokazali su male promjene pH vrijednosti kada je CN bio

izložen neutralnom mediju i mogu se usporediti sa studijama Gupta i suradnika i Tiskaya i suradnika (181, 185). U istraživanju Gupta i suradnika autori su skladištili kemijski i svjetlosno stvrdnjavajući Cention N u kiselom i neutralnom mediju 21 dan. Njihovi rezultati su pokazali manji puferski potencijal kada se uzorci pohrane u neutralni medij naspram uzoraka koji su skladišteni u kiselom mediju. Promjena pH u neutralnom mediju bila je u rasponu od + 0.01 do + 0.05. Autori pretpostavljaju da je to rezultat čvrsto vezane ili manje hidrofilne matrice. Slična tendencija promjene pH tijekom vremena demonstrirana je u istraživanju Tiskaye i suradnika u kojoj su koristili svjetlosno stvrdnjavajući Cention N. U kiselom mediju pH vrijednosti su se povećavale do 0,2 jedinice nakon 6 tjedana, a u neutralnom su se smanjivale za 0,1 jedinicu nakon 6 tjedana (181, 185).

Također, zanimljiv nalaz iz ove studije bio je da je prosječna razina pH za CN bila viša u skupini koja je bila premazana CB adhezijskim sustavom nego u nepremazanoj skupini. Potencijalno objašnjenje moglo bi biti u sastavu materijala gdje CB sadrži kiseli monomer 10- MDP (10-metakriloiloksidecil dihidrogen fosfat). Također, navedeni sastav bi mogao biti uzrok tendencije rasta pH otopine kod CN uzoraka premazanih CB sustavom (22, 199). MDP monomer ima sposobnost stvaranja soli s ionima kalcija. Navedene soli su otporne na hidrolizu, što smanjuje unos vode i shodno tome razgradnju materijala. Prema znanstvenoj dokumentaciji, CN je sposoban otpuštati ione Ca^{2+} koji u kombinaciji s navedenim monomerom mogu objasniti dobivene vrijednosti. S obzirom na ograničenja ove studije, ovo bi moglo biti predmet daljnjeg ispitivanja (22, 213, 214). Uzorci premazani CB sustavom pokazali su tendenciju smanjivanja pH vrijednost otopine FIL i BF uzoraka tijekom vremena naspram nepremazanim uzorcima. Ove vrijednosti bi se mogle objasniti istraživanjem Teshime i suradnika koji su pokazali degradaciju MDP-a pri kojoj se oslobađaju metakrilna kiselina i 10–hidroksidecil dihidrogen fosfat. Budući da FIL i BF ne sadrže ione Ca^{2+}, može se pretpostaviti da MDP nije mogao stvarati stabilne soli te je došlo do degradacije pri kojoj je metakrilna kiselina utjecala na pH imerzijske otopine (215).

FUJ je također pokazao veće pH vrijednosti kod uzoraka premazanih premazom FC. Navedeni rezultat može se objasniti načinom i vremenom stvrdnjavanja SIC materijala i premaza. Premaz FC za razliku od FUJ uzoraka, stvrdnjava se na zahtjev svjetlosnom polimerizacijom. S obzirom na to da su FUJ uzorci bez premaza vremenom smanjivali pH vrijednost s neutralnog na kiseli, barijera nastala u premazanim uzorcima onemogućila je spomenutu pojavu. Također, iako postoje

razlike u vrijednostima nepremazanih i premazanih FUJ uzoraka, nepremazani uzorci su i nakon 168 dana pokazivali zadovoljavajuće vrijednosti pH otopine (9, 176). SIC materijali koji su slabijih mehaničkih svojstava i skloniji trošenju i degradaciji s vremenom (216, 217), nisu pokazali veće odstupanje. Wang i suradnici u svojoj studiji pokazali su da FUJ ima najveće vrijednosti tvrdoće i modul elastičnosti kada je bio pohranjen u vodi te bi to mogao biti razlog sličnih pH vrijednosti premazanih i nepremazanih FUJ uzoraka (218).

GB je pokazao nižu razinu pH vrijednosti od nepremazanih uzoraka i uzoraka premazanih CB-om. Navedeni rezultat se može povezati s većom koncentracijom otpuštenih fluoridnih iona u usporedbi s materijalima premazanim CB adhezijskim sustavom. Slična su istraživanja pokazala da se najveće otpuštanje fluoridnih iona događa u kiselom mediju (127, 181, 219 – 221).

5. 3. Utjecaj imerzije na promjene vrijednosti mase dentalnih materijala

Tijekom trajanja studije nije utvrđena statistički značajna razlika među vrijednostima mase uzoraka dentalnih materijala. Moguće objašnjenje je da su se efekti sorpcije tekućine i solubilnost materijala događali istovremeno te međusobno poništavali; stoga nisu doveli do vidljive promjene mase uzoraka tijekom vremena.

Dosadašnja istraživanja kompozitnih materijala pokazala su povezanost sastava kompozitnih materijala i sposobnosti sorpcije tekućine. Značajna negativna korelacija utvrđena je kod materijala s nižim udjelima punila. Budući da je sorpcija svojstvo vezano za polimernu fazu, povećani udio punila podrazumijeva smanjeni udio polimerne matrice te samim time smanjenje sorpcije tekućine (222 – 224). U ovom istraživanju rabljen je konvencionalni kompozit FIL koji sadrži čestice punila koje čine 78,5 % težinskog udjela materijala. Također, alkasit CN kao podskupina kompozitnih materijala, ima u sastavu čestice punila koje čine 78,4 % težinskog udjela materijala. Navedene vrijednosti mogu biti pretpostavka smanjene sorpcije tekućine navedenih materijala (22, 225).

Na stupanj sorpcije tekućine, osim udjela monomera, utjecaj imaju i njihova svojstva. Hidrofobne smole pokazale su smanjenu sorpciju tekućine u odnosu na hidrofilne. U istraživanju Alshali i suradnika DEGDMA hidrofilni monomer pokazao je veći stupanj sorpcije nego hidrofobna Bis-EMA (221). Sideridou i suradnici utvrdili su razliku čak i među hidrofobnim monomerima (226). Bis-EMA pokazala je najmanji udio sorpcije tekućine (1,8 % težinskog udjela), zatim je slijede UDMA (2,6 % težinskog udjela), Bis-GMA (3,05 % težinskog udjela) te TEGDMA (6,3 % težinskog udjela) (191, 205, 221, 226 – 228). FIL sadrži sljedeće monomere: Bis-EMA, Bis-GMA, TEGDMA i UDMA. Svi navedeni monomeri imaju hidrofobna svojstva te prema tome smanjeni afinitet prema sorpciji tekućine. Alkasit CN u svom sastavu sadrži navedene monomere: UDMA, DCP, aromatsko alifatski UDMA te PEG-400 DMA. Svi osim PEG-400 DMA su hidrofobni monomeri te se može pretpostaviti da hidrofobni monomeri čine veći udio iako to nije specificirano od strane proizvođača (22, 225).

Iako se solubilnost i sorpcija tekućine ne moraju uvijek događati u istom opsegu Alshali i suradnici su pokazali korelaciju između ta dva procesa u svom istraživanju (222). U kompozitima solubilnost se pripisuje zaostatnom monomeru, aditivima, punilima i komponentama punila. Količina zaostatnog monomera u najvišem stupnju ovisi o stupnju konverzije i o vrsti monomera u materijalu. Povećanjem stupnja konverzije smanjuje se koncentracija zaostatnog monomera te

samim time solubilnost materijala. Istraživanjima je pokazano da TEGDMA ima najveću sposobnost difuzije u obliku zaostatnog monomera radi svoje hidrofilnosti i mobilnosti. Prilikom pripreme uzoraka u ovom istraživanju obje plohe su osvijetljene 20 sekundi polimerizacijskim uređajem te se može pretpostaviti da je time postignut zadovoljavajući stupanj konverzije bez obzira na to što FIL u svom sastavu sadrži monomer TEGDMA (205, 222, 229 – 235) .

Može se zaključiti da kompozitni materijali u ovom istraživanju nisu pokazali statistički značajnu promjenu mase uzoraka zbog smanjene sposobnosti sorpcije tekućine, ali i solubilnosti.

Giomeri imaju svojstvo otpuštanja fluoridnih iona te im je za taj proces potrebna sorpcija određene količine vode kako bi došlo do difuzije i otpuštanja iona (236). U istraživanju Gonulol i suradnika giomer BF pokazao je veće vrijednosti sorpcije tekućine u usporedbi s nanohibridnim kompozitima (236). Njihovo objašnjenje je da je hidrofilnost monomera utjecala na veće vrijednosti sorpcije. BF nema u sastavu UDMA koji je hidrofobniji u odnosu na Bis-GMA i TEGDMA koji se nalaze u navedenom giomeru (227, 237). Rezultati ovog istraživanja koji nisu pokazali statistički značajnu razliku mogli bi biti posljedica gore navedenog utjecaja udjela punila na sorpciju tekućine. BF sadrži 83,3 % težinskog udjela nano punila (82).

SIC-ovi imaju slabija mehanička svojstva od kompozitnih materijala radi reakcije stvrdnjavanja i osjetljivosti na vodu. Reakcija stvrdnjavanja može se podijeliti u dvije faze. Prva se događa unutar 10 minuta od miješanja, dok druga faza oslobađanja kalcijevih i aluminijskih soli traje do 14 sata od početka miješanja. U prvoj fazi cement je skloniji sorpciji vode, a u drugoj dehidraciji. U svrhu prevencije slabljenja mehaničkih svojstava, premazivanje cementa smanjuje sorpciju i dehidraciju (238, 239) Također, premaz doprinosi makro mehaničkim svojstvima prekrivajući pukotine koje nastaju unutar cementa tijekom vremena (240, 241). Uzorci koji nisu bili premazani vjerojatno su bili skloniji sorpciji (iako su stavljeni u imerzijsku otopinu nakon više od 6 minuta prema preporukama proizvođača), dehidraciji unutar 24 sata i degradaciji samog materijala tijekom ispitivanja u kojem se pri svakom vremenskom intervalu mijenjala tekućina. Također, može se pretpostaviti da je izmjena otopine zasićene otpuštenim ionima novom nezasićenom deioniziranom vodom imalo utjecaja na materijal. Mousavinasab i suradnici smatraju da se *burst* efekt događa zbog inicijalnog površinskog efekta ispiranja pa se može pretpostaviti da svaka promjena imerzijskog sredstva potiče novo otpuštanje iona te djeluje na materijal (72).

U prethodnim studijama pokazalo se da smolasti premaz ima pozitivan utjecaj na mehanička svojstva cementa budući da se ponaša kao barijera koja onemogućuje proces sorpcije, ali i dehidracije (240, 242 – 247). Također se može pretpostaviti da je i u ovom istraživanju FC premaz onemogućio sorpciju vode i dehidraciju pa nije zapažena statistički značajna razlika mase uzoraka tijekom vremena.

Osim što restaurativni dentalni materijali mogu biti topivi i upijati tekućinu, također mogu i adhezijski sustavi. U samojetkajuće adhezijske sustave dodan je monomer HEMA kako bi se poboljšala snaga veze adhezijskog sustava za tvrda zubna tkiva. Hidrofilno svojstvo monomera HEMA povećava sorpciju vode i solubilnost materijala. U dvokomponente samojetkajuće sustave koncentracije monomera HEMA iznose 30 – 40 % težinskog udjela, dok kod jednokomponentnih udio iznosi 5 – 25%. U znanstvenoj dokumentaciji CB adhezijskog sustava navedeno je da sadrži monomer HEMA čiji udio iznosi 2,5 – 10 % (199, 248 – 250).

Otapala koja se nalaze u adhezijskim sustavima također mogu utjecati na topivost materijala i sorpciju tekućine. Etanol može imati negativan utjecaj na navedene parametre ako se nalazi u previsokoj koncentraciji. Prema istraživanju Ye i suradnika, udio etanola trebao bi biti ispod 20 % jer u većim koncentracijama može dovesti do smanjenja mehaničkih svojstava adhezijskog sustava te dovesti do separacije komponenti (251). Također, neadekvatno ispuhani adhezijski sustav imat će zaostali etanol, što će povećavati sorpciju tekućine i topivost materijala. Prema proizvođaču, CB adhezijski sustav sadrži 10 – 25 % etanola u svom sastavu (199, 251 – 253).

6. ZAKLJUČAK

Temeljem dobivenih rezultata i ograničenja ovog istraživanja moguće je donijeti sljedeće zaključke:

1. Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona razlikovala se među dentalnim materijalima.

2. Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona ovisila je o sastavu dentalnih materijala pri čemu je staklenoionomerni cement FUJ pokazao najviše vrijednosti, a slijedili su ga alkasit CN i giomer BF.

3. Nepremazani uzorci staklenoionomernog cementa FUJ i alkasita CN pokazali su početni *burst* učinak. Pretpostavlja se da je navedeni efekt posljedica sastava materijala, procesa difuzije i nižih vrijednosti stupnja konverzije monomera kod alkasita.

4. Nedostatak *burst* učinka i sporije oslobađanje fluoridnih iona iz giomera BF može se pripisati njegovoj hidrofobnoj smolastoj matrici i relativno maloj količini prethodno reagiranih staklenoionomernih čestica punila.

5. Dentalni materijali koji otpuštaju fluoridne ione pokazali su sposobnost dugotrajnog otpuštanja iona (168 dana).

6. Konvencionalni kompozit FIL nije otpuštao fluoridne ione.

7. Dentinski adhezijski sustavi i premaz pokazali su umanjujući utjecaj na otpuštanje fluoridnih iona iz dentalnih materijala.

8. Dentinski adhezijski sustav koji oslobađa fluoridne ione imao je negativan utjecaj na količinu otpuštenih fluoridnih iona.

9. Materijali premazani adhezijskim sustavom GB pokazali su veće oslobađanje fluoridnih iona od materijala premazanih adhezijskim sustavom CB koji ima sposobnost otpuštanja fluoridnih iona. Dobiveni rezultat bi se mogao objasniti prisutnošću hidrofilnih kiselih monomera te monomera smole s esterskim vezama.

10. Vrijednosti pH pokazale su tendenciju rasta tijekom vremena u svim ispitivanim materijalima.

11. Konvencionalni kompozit FIL i alkasit CN pokazali su veće vrijednosti pH kada su premazani adhezivom CB naspram skupine bez premaza. Pretpostavlja se da je odgovor prisutnost kiselog monomera 10-MDP koji ima sposobnost stvaranja soli s ionima kalcija.

12. Premaz FC imao je utjecaj na povećanje pH vrijednosti.

13. Adhezijski sustav GB pokazao je niže pH vrijednosti u svim skupinama nakon 1 sat i 24 sata. Pretpostavlja se da je to posljedica prisutnosti BHT inhibitora u sastavu materijala i hidrofilnih kiselih monomera.

14. Tijekom trajanja studije nije utvrđena statistički značajna razlika među vrijednostima mase uzoraka svih istraživanih dentalnih materijala.

7. LITERATURA

1. Wiegand A, Buchalla W, Attin T. Review on fluoride-releasing restorative materials--fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. Dent Mater. 2007;23(3):343-62.

2. Forss H, Jokinen J, Spets-Happonen S, Seppä L, Luoma H. Fluoride and mutans streptococci in plaque grown on glass ionomer and composite. Caries Res. 1991;25(6):454-8.

3. Svanberg M, Mjör IA, Orstavik D. Mutans streptococci in plaque from margins of amalgam, composite, and glass-ionomer restorations. J Dent Res. 1990;69(3):861-4.

4. Donly K, Gomez C. In vitro demineralization–remineralization of enamel caries at restoration margins utilizing fluoride-releasing composite resin. Quintessence Int. 1994;25:355–8.

5. Padala RG, Peddu R, Nuvusetty B, Mallavarapu K, Banswada SR, Mood TN. Effect of Fluoride-releasing Elastomers on Mutans Streptococci in Dental Plaque: An In Vivo Study. J Contemp Dent Pract. 2019;20(9):1061-6.

6. Shashibhushan KK, Basappa N, Subba Reddy VV. Comparison of antibacterial activity of three fluorides- and zinc-releasing commercial glass ionomer cements on strains of mutans streptococci: an in vitro study. J Indian Soc Pedod Prev Dent. 2008;26 Suppl 2:S56-61.

7. Ferreira L, Pedrini D, Okamoto AC, Jardim Júnior EG, Henriques TA, Cannon M, Delbem AC. Biochemical and microbiological characteristics of in situ biofilm formed on materials containing fluoride or amorphous calcium phosphate. Am J Dent. 2013;26(4):207-13.

8. Williams JA, Billington RW, Pearson GJ. The influence of sample dimensions on fluoride ion release from a glass ionomer restorative cement. Biomaterials. 1999;20(14):1327-37.

9. Bell A, Creanor SL, Foye RH, Saunders WP. The effect of saliva on fluoride release by a glass-ionomer filling material. J Oral Rehabil. 1999;26:407–12.

10. Mazzaoui SA, Burrow MF, Tyas MJ. Fluoride release from glass ionomer cements and resin composites coated with a dentin adhesive. Dent Mater. 2000;16(3):166-71.

11. el Mallakh BF, Sarkar NK. Fluoride release from glass-ionomer cements in de-ionized water and artificial saliva. Dent Mater. 1990;6:118–22.

12. Vermeersch G, Leloup G, Vreven J. Fluoride release from glass-ionomer cements, compomers and resin composites. J Oral Rehabil. 2001;28(1):26-32.

13. Levallois B, Fovet Y, Lapeyre L, Gal JY. In vitro fluoride release from restorative materials in water versus artificial saliva medium (SAGF). Dent Mater. 1998;14:441–7.

14. Kumari PD, Khijmatgar S, Chowdhury A, Lynch E, Chowdhury CR. Factors influencing fluoride release in atraumatic restorative treatment (ART) materials: A review. J Oral Biol Craniofac Res. 2019;9(4):315-20.

15. Jingarwar MM, Pathak A, Bajwa NK, Sidhu HS. Quantitative assessment of fluoride release and recharge ability of different restorative materials in different media: an in vitro study. J Clin Diagn Res. 2014;8:31–4.

16. Nigam AG, Jaiswal JN, Murthy RC, Pandey RK. Estimation of fluoride release from various dental materials in different media—an in vitro study. Int J Clin Pediatr Dent. 2009;2:1–8.

17. Cabral MF, Martinho RL, Guedes-Neto MV, Rebelo MA, Pontes DG, Cohen-Carneiro F. Do conventional glass ionomer cements release more fluoride than resin-modified glass ionomer cements? Restor Dent Endod. 2015;40(3):209-15.

18. Oliveira GL, Carvalho CN, Carvalho EM, Bauer J, Leal AMA. The Influence of Mixing Methods on the Compressive Strength and Fluoride Release of Conventional and Resin-Modified Glass Ionomer Cements. Int J Dent. 2019;2019:6834931.

19. Vercruysse CW, De Maeyer EA, Verbeeck RM. Fluoride release of polyacid-modified composite resins with and without bonding agents. Dent Mater. 2001;17(4):354-8.

20. Miranda LA, Weidlich P, Samuel SM, Maltz M. Fluoride release from restorative materials coated with an adhesive. Braz Dent J. 2002;13(1):39-43.

21. Brzović-Rajić V, Miletić I, Gurgan S, Peroš K, Verzak Ž, Ivanišević-Malčić A. Fluoride Release from Glass Ionomer with Nano Filled Coat and Varnish. Acta Stomatol Croat. 2018;52(4):307-13.

22. Ivoclar Vivadet [Internet]. Schaan:Ivoclar Vivadent AG; 2018. Cention N Scientific Documentation; 2016 [cited 2019 Sept 3]; [about 58 p.]. Available from: http://www.ivoclarvivadent.in/en-in/p/all/cention-n.

23. Par M, Attin T, Tarle Z, Tauböck TT. A New Customized Bioactive Glass Filler to Functionalize Resin Composites: Acid-Neutralizing Capability, Degree of Conversion, and Apatite Precipitation. J Clin Med. 2020;9(4):1173.

24. Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl silane treated silica and binder consisting of the reaction product of Bis-phenol and glycidyl acrylate. US Patent 3,066,112;Nov., 1962.

25. Lutz F, Phillips RW. A classification and evaluation of composite resin systems. J Prosthet Dent. 1983;4:480-8.

26. Mehulić K i sur. Dentalni materijali. Zagreb: Medicinska naklada;2017. 347 p.

27. Šutalo J. Kompozitni materijali u stomatologiji. Zagreb: Grafički Zavod Hrvatske; 1988. 538 p.

28. Jerolimov V, urednik. Osnove stomatoloških materijala.[Internet].Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet; 2005[cited 2019 Sept 8]. Available from: http://www.sfzg.unizg.hr/_download/repository/Osnove_stomatoloskih_materijala.pdf.

29. Kim JW, Kim LU, Kim CK, Cho BH, Kim OY. Characteristics of novel dental composites containing 2,2-bis[4-(2-methoxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane as a base resin. Biomacromolecules. 2006;7(1):154-60.

30. Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. Dent Mater. 2005;21(10):962-70.

31. Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Polymerization contraction and conversion of light-curing BisGMA-based methacrylate resins. Biomaterials. 1993;14(11):871-5.

32. Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. Dent Mater. 2005;21(1):56-67.

33. Alster D, Feilzer AJ, Degee AJ, Mol A, Davidson CL. The dependence of shrinkage stress reduction on porosity concentration in thin resin layers. J Dent Res 1992;71:1619–22.

34. Eom Y, Boogh L, Michaud V, Sunderland P, Manson JA. Stress-initiated void formation during cure of a threedimensionally constrained thermoset resin. Polym Eng Sci 2001;41:492–503.

35. Srivastava R, Liu J, He C, Sun Y. BisGMA analogues as monomers and diluents for dental restorative composite materials. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. 2018;88:25-31.

36. Randolph LD, Palin WM, Leloup G, Leprince JG. Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. Dent Mater. 2016;32(12):1586-99.

37. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. Dent Mater. 2011;27(1):29-38.

38. Shortall A, Palin W, Burtscher P. Refractive index mismatch and monomer reactivity influence composite curing depth. J Dent Res 2008;87:84–8.

39. Yang P, Yuan M, Zeigler D, Watkins S, Lee J, Luscombe C. Influence of fluorine s ubstituents on the film dielectric constant and open-circuit voltage in organic photovoltaics. J Mater Chem C 2014;2(17):3278–84.

40. Duminis T, Shahid S, Karpukhina NG, Hill RG. Predicting refractive index of fluoride containing glasses for aesthetic dental restorations. Dent Mater. 2018;34(5):83-8.

41. Tarle Z i sur. Restaurativna dentalna medicina. Zagreb: Medicinska naklada; 2017. 381 p.

42. Ivoclar Vivadet [Internet]. Schaan:Ivoclar Vivadent AG; Tetric Evo Ceram Bulk Fill Scientific Documentation; 2013 [cited 2019 Sept 3]; [about 42 p.]. Available from: https://mena.ivoclarvivadent.com/en-me/productcategories/fill/tetric-evoceram-bulk-fill.

43. Ikemura K, Endo T. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. Dent Mater J. 2010;29(5):481-501.

44. Santini A, Gallegos IT, Felix CM. Photoinitiators in dentistry: a review. Prim Dent J. 2013;2(4):30-3.

45. Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. Clin Oral Investig. 2009;13(4):427-38.

46. Scougall-Vilchis RJ, Hotta Y, Hotta M, Idono T, Yamamoto K. Examination of composite resins with electron microscopy, microhardness tester and energy dispersive X-ray microanalyzer. Dent Mater J. 2009;28(1):102-12.

47. Faltermeier A, Rosentritt M, Faltermeier R, Reicheneder C, Müssig D. Influence of filler level on the bond strength of orthodontic adhesives. Angle Orthod. 2007;77(3):494-8.

48. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Effect of temperature on composite polymerization stress and degree of conversion. Dent Mater. 2014;30(6):613-8.

49. He J, Garoushi S, Vallittu PK, Lassila L. Effect of low-shrinkage monomers on the physicochemical properties of experimental composite resin. Acta Biomater Odontol Scand. 2018;4(1):30-7.

50. Finan L, Palin WM, Moskwa N, McGinley EL, Fleming GJ. The influence of irradiation potential on the degree of conversion and mechanical properties of two bulk-fill flowable RBC base materials. Dent Mater. 2013;29(8):906-12.

51. Gonçalves F, Boaro LC, Miyazaki CL, Kawano Y, Braga RR. Influence of polymeric matrix on the physical and chemical properties of experimental composites. Braz Oral Res. 2015;29(1)

52. Amirouche-Korichi A, Mouzali M, Watts DC. Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. Dent Mater. 2009;25(11):1411-8.

53. Tauböck TT, Tarle Z, Marovic D, Attin T. Pre-heating of high-viscosity bulk-fill resin composites: effects on shrinkage force and monomer conversion. J Dent. 2015;43(11):1358-64.

54. El-Korashy DI. Post-gel shrinkage strain and degree of conversion of preheated resin composite cured using different regimens. Oper Dent. 2010;35(2):172-9.

55. Soares CJ, Faria-E-Silva AL, Rodrigues MP, Vilela ABF, Pfeifer CS, Tantbirojn D, Versluis A. Polymerization shrinkage stress of composite resins and resin cements - What do we need to know? Braz Oral Res. 2017;31.

56. Nitta K, Nomoto R, Tsubota Y, Tsuchikawa M, Hayakawa T. Characteristics of low polymerization shrinkage flowable resin composites in newly-developed cavity base materials for bulk filling technique. Dent Mater J. 2017;36(6):740-6.

57. Demarco FF, Correˆa MB, Cenci MS, Moraes RR, Opdam NJM. Longevity of posterior composite restorations: not only a matter of materials. Dent Mater. 2012;28(1):87–101.

58. Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. Dent Mater. 2005;21(12):1150-7.

59. Kwon Y, Ferracane J, Lee IB. Effect of layering methods, composite type, and flowable liner on the polymerization shrinkage stress of light cured composites. Dent Mater. 2012;28(7):801-9.

60. Rusnac ME, Gasparik C, Irimie AI, Grecu AG, Mesaroş AŞ, Dudea D. Giomers in dentistry - at the boundary between dental composites and glass-ionomers. Med Pharm Rep. 2019;92(2):123-8.

61. Tamilselvam S, Divyanand MJ, Neelakantan P. Biocompatibility of a conventional glass ionomer, ceramic reinforced glass ionomer, giomer and resin composite to fibroblasts: in vitro study. J Clin Pediatr Dent. 2013;37(4):403-6.

62. Itota T, Al-Naimi OT, Carrick TE, Yoshiyama M, McCabe JF. Fluoride release and neutralizing effect by resin-based materials. Oper Dent. 2005;30:522–7.

63. Abdel-karim UM, El-Eraky M, Etman WM. Three-year clinical evaluation of two nano-hybrid giomer restorative composites. Tanta Dent J. 2014;11:213–22.

64. Cury JA, de Oliveira BH, dos Santos AP, Tenuta LM. Are fluoride releasing dental materials clinically effective on caries control? Dent Mater. 2016;32:323–33.

65. Nakamura N, Yamada A, Iwamoto T, Arakaki M, Tanaka K, Aizawa S, et al. Two-year clinical evaluation of flowable composite resin containing pre-reacted glass-ionomer. Pediat Dent J. 2009;19:89–97.

66. Condò R, Cerroni L, Pasquantonio G, Mancini M, Pecora A, Convertino A, et al. A Deep Morphological Characterization and Comparison of Different Dental Restorative Materials. Biomed Res Int. 2017;2017 7346317.

67. Ilie N, Stawarczyk B. Evaluation of modern bioactive restoratives for bulk-fill placement. J Dent. 2016;49:46–53.

68. Yu B, Lee YK. Differences in color, translucency and fluorescence between flowable and universal resin composites. J Dent. 2008;36:840–6.

69. Dede DÖ, Sahin O, Özdemir OS, Yilmaz B, Celik E, Köroğlu A. Influence of the color of composite resin foundation and luting cement on the final color of lithium disilicate ceramic systems. J Prosthet Dent. 2017;117:138–43.

70. Tarasingh P, Reddy JS, Suhasini K, Hemachandrika I. Comparative Evaluation of Antimicrobial Efficacy of Resin-Modified Glass Ionomers, Compomers and Giomers – An Invitro Study. J Clin Diagn Res. 2015;9:85–7.

71. Dhull KS, Nandlal B. Effect of low-concentration daily topical fluoride application on fluoride release of giomer and compomer: an in vitro study. J Indian Soc Pedod Prev Dent. 2011;29:39–45.

72. Mousavinasab SM, Meyers I. Fluoride release by glass ionomer cements, compomer and giomer. Dent Res J (Isfahan) 2009;6:75–81.

73. Naoum S, O'Regan J, Ellakwa A, Benkhart R, Swain M, Martin E. The effect of repeated fluoride recharge and storage media on bond durability of fluoride rechargeable Giomer bonding agent. Aust Dent J. 2012;57:178–83.

74. Walia R, Jasuja P, Verma KG, Juneja S, Mathur A, Ahuja L. A comparative evaluation of microleakage and compressive strength of Ketac Molar, Giomer, Zirconomer, and Ceram-x: An in vitro study. J Indian Soc Pedod Prev Dent. 2016;34:280–4.

75. Bollu IP, Hari A, Thumu J, Velagula LD, Bolla N, Varri S, et al. Comparative evaluation of microleakage between nano-ionomer, giomer and resin modified glass ionomer cement in class V cavities- CLSM study. J Clin Diagn Res. 2016;10:66–70.

76. Alsayed EZ, Hariri I, Sadr A, Nakashima S, Bakhsh TA, Shimada Y, et al. Optical coherence tomography for evaluation of enamel and protective coatings. Dent Mater J. 2015;34:98–107.

77. Jyothi K, Annapurna S, Kumar AS, Venugopal P, Jayashankara C. Clinical evaluation of giomer- and resin-modified glass ionomer cement in class V noncarious cervical lesions: An in vivo study. J Conserv Dent. 2011;14:409–13.

78. Gordan V, Mondragon E, Watson RE, Garvan C, Mjör IA. A clinical evaluation of a self-etching primer and a giomer restorative material: results at eight years. J Am Dent Assoc. 2007;138:621–7.

79. Gordan VV, Blaser PK, Watson RE, Mjör IA, McEdward DL, Sensi LG, et al. A clinical evaluation of a giomer restorative system containing surface prereacted glass ionomer filler: results from a 13-year recall examination. J Am Dent Assoc. 2014;145:1036–43.

80. Alsayed EZ, Hariri I, Nakashima S, Shimada Y, Bakhsh T, Tagami J, et al. Effects of coating materials on nanoindentation hardness of enamel and adjacent areas. Dent Mater. 2016;32:807–16.

81. Salmerón-Valdés EN, Scougall-Vilchis RJ, Alanis-Tavira J, Morales-Luckie RA. Comparative study of fluoride released and recharged from conventional pit and fissure sealants versus surface prereacted glass ionomer technology. J Conserv Dent. 2016;19:41–5.

82. Shofu Dental Corporation [Internet]. San Marcos: Shofu Dental Corporation; 2010. Beautifil II A Nano- Hybrid Composite with Fluoride Release & Recharge; 2010 [updated 2019; cited 2019 Sep 8]; [About 7 p.] Available from: http://www.shofu.com/shofu_images/Literature/beautifil%20ii%20brochure.pdf.

83. Civelek A, Ersoy M, L'Hotelier E, Soyman M, Say EC. Polymerization shrinkage and microleakage in Class II cavities of various resin composites. Oper Dent. 2003;28(5):635-41.

84. Braga RR, Hilton TJ, Ferracane JL. Contraction stress of flowable composite materials and their efficacy as stress-relieving layers. J Am Dent Assoc. 2003;134(6):721-8.

85. Davidson CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. J Dent. 1997;25(6):435-40.

86. Moszner N, Fischer UK, Ganster B, Liska R, Rheinberger V. Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. Dent Mater. 2008;24(7):901-7.

87. Haas M, Radebner J, Eibel A, Gescheidt G, Stueger H. Recent Advances in Germanium-Based Photoinitiator Chemistry. Chemistry. 2018;24(33):8258-67.

88. Delgado AJ, Castellanos EM, Sinhoreti M, Oliveira DC, Abdulhameed N, Geraldeli S, Sulaiman TA, Roulet JF. The Use of Different Photoinitiator Systems in Photopolymerizing Resin Cements Through Ceramic Veneers. Oper Dent. 2019;44(4):396-404.

89. Smith DS, Vandewalle KS, Whisler G. Color stability of composite resin cements. Gen Dent. 2011;59(5):390-4.

90. Yli-Urpo H, Lassila LV, Närhi T, Vallittu PK. Compressive strength and surface characterization of glass ionomer cements modified by particles of bioactive glass. Dent Mater. 2005;21:201–9.

91. Choi JY, Lee HH, Kim HW. Bioactive sol-gel glass added ionomer cement for the regeneration of tooth structure. J Mater Sci Mater Med. 2008;19:3287–94.

92. Dursun E, Güncü GN, Dursun CK, Kiremitçi A, Karabulut E, Akalın FA. Nanofilled and conventional resin-modified glass ionomer fillings combined with connective tissue grafts for treatment of gingival recessions with non-carious cervical lesions. J Oral Sci. 2018 23;60(3):344-51.

93. Sidhu SK, Nicholson JW. A Review of Glass-Ionomer Cements for Clinical Dentistry. J Funct Biomater. 2016;7(3).

94. Ellis J, Wilson AD. Polyphosphonate cements: A new class of dental materials. J Mater Sci Lett. 1990;9:1058–60.

95. Fareed MA, Stamboulis A. Nanoclay addition to conventional glass-ionomer cements: Influence on properties. Eur Dent J. 2014;8:456–63.

96. Khoroushi M, Keshani F. A review of glass-ionomers: From conventional glass-ionomer to bioactive glass-ionomer. Dent Res J (Isfahan). 2013;10(4):411-20.

97. Nicholson JW. Chemistry of glass-ionomer cements: A review. Biomaterials. 1998;6:485–94.

98. Earl MSA, Mount GJ, Hume WR. Effect of varnishes and other surface treatments on water movement across the glass-ionomer cement surface. II. Aust. Dent. J. 1989;34:326–29.

99. Khoroushi M, Mansoori-Karvandi T, Hadi S. The effect of pre-warming and delayed irradiation on marginal integrity of a resin-modified glass-ionomer. Gen Dent. 2012;60:383–8.

100. Zhang W, Chen X, Fan MW, Mulder J, Huysmans MC, Frencken JE. Do light cured ART conventional high-viscosity glass-ionomer sealants perform better than resin-composite sealants: a 4-year randomized clinical trial. Dent Mater. 2014;30(5):487-92.

101. Garcia-Godoy F, Jesen ME. Artificial recurrent caries in glass ionomer-lined amalgam restorations. Am J Dent. 1990;3(3):89-93.

102. Meyers IA. Efficiency of glass ionomer cement linings in preventing microleakage under Class V composite resin restorations. Aust Prosthodont J. 1990;4:17-22.

103. Smales RJ, Yip HK. The atraumatic restorative treatment (ART) approach for the management of dental caries. Quintessence Int. 2002;33(6):427-32.

104. Mitra SB. Adhesion to dentin and physical properties of a light-cured glass-ionomer liner/base. J Dent Res. 1991;70:72–4.

105. Palmer G, Anstice HM, Pearson GJ. The effect of curing regime on the release of hydroxethyl methacylate (HEMA) from resin-modified glass-ionomer cements. J Dent. 1999;27:303–11.

106. Hamid A, Hume WR. Diffusion of resin monomers through human carious dentin in vitro. Endod. Dent. Traumatol. 1997;13:1–5.

107. Kan KC, Messer LB, Messer HH. Variability in cytotoxicity and fluoride release of resin-modified glass-ionomer cements. J. Dent. Res. 1997;76:1502–7.

108. Berzins DW, Abey S, Costache MC, Wilkie CA, Roberts HW. Resin-modified glass-ionomer setting reaction competition. J. Dent. Res. 2010;89:82–6.

109. Sidhu SK. Clinical evaluations of resin-modified glass-ionomer restorations. Dent. Mater. 2010;26:7–12.

110. Smales RJ, Wong KC. Two-year clinical performance of a resin-modified glass ionomer sealant. Am. J. Dent. 1999;12:62–4.

111. Pameijer CH. Crown retention with three resin-modified glass ionomer luting cements. J Am Dent Assoc. 2012;143:1218–22.

112. Perondi PR, Oliveira PHC, Cassoni A, Reis AF, Rodrigues JA. Ultimate tensile strength and microhardness of glass ionomer materials. Braz. Dent. Sci. 2014;17:16–22.

113. Powis DR, Folleras T, Merson SA, Wilson AD. Improved adhesion of a glass ionomer cement to dentin and enamel. J. Dent. Res. 1982;61:1416–22.

114. Wilson AD. Alumino-silicate polyacrylic acid cement. Brit. Polym. J. 1974;6:165–79.

115. Hien-Chi N, Mount G, McIntyre J, Tuisuva J, Von Doussa RJ. Chemical exchange between glass-ionomer restorations and residual carious dentine in permanent molars: An in vivo study. J. Dent. 2006;34:608–13.

116. Van Meerbeek B, Yoshida Y, Inoue S, De Munck J, van Landuyt K, Lambrechts P. Glass-ionomer adhesion: The mechanisms at the interface. J Dent. 2006;34:615–7.

117. Tam LE, Chan GP, Yim D. In vitro caries inhibition effects by conventional and resin-modified glass-ionomer restorations. Oper Dent. 1997;22(1):4-14.

118. Forsten L. Fluoride release and uptake by glass ionomers. Scand J Dent Res. 1991;99(3):241-5.

119. De Witte AM, De Maeyer EA, Verbeeck RM, Martens LC. Fluoride release profiles of mature restorative glass ionomer cements after fluoride application. Biomaterials. 2000;21(5):475-82.

120. Bayrak S, Tunc ES, Aksoy A, Ertas E, Guvenc D, Ozer S. Fluoride release and recharge from different materials used as fissure sealants. Eur J Dent. 2010;4(3):245-50.

121. Cildir SK, Sandalli N. Fluoride release/uptake of glass-ionomer cements and polyacid-modified composite resins. Dent Mater J. 2005;24(1):92-7.

122. Nicholson JW, Czarnecka B, Limanowska-Shaw H. The long term interaction of dental cements with lactic acid solutions. J Mater Sci Mater Med. 1999;10:449–52.

123. Yli-Urpo H, Vallittu PK, Närhi TO, Forsback AP, Väkiparta M. Release of silica, calcium, phosphorus, and fluoride from glass ionomer cement containing bioactive glass. J Biomater Appl. 2004;19(1):5-20.

124. Osinaga PW, Grande RH, Ballester RY, Simionato MR, Delgado Rodrigues CR, Muench A. Zinc sulfate addition to glass-ionomer-based cements: influence on physical and antibacterial properties, zinc and fluoride release. Dent Mater. 2003;19(3):212-7.

125. Mazzaoui SA, Burrow MF, Tyas MJ, Dashper SG, Eakins D, Reynolds EC. Incorporation of casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate into a glass-ionomer cement. J Dent Res. 2003;82(11):914-8.

126. Lucas ME, Arita K, Nishino M. Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. Biomaterials. 2003;24(21):3787-94.

127. Hayacibara MF, Ambrozano GM, Cury JA. Simultaneous release of fluoride and aluminum from dental materials in various immersion media. Oper Dent. 2004;29(1):16-22.

128. Marshall SJ, Bayne SC, Baier R, Tomsia AP, Marshall GW. A review of adhesion science. Dent Mater. 2010;26(2):11-6.

129. Bedran-Russo A, Leme-Kraus AA, Vidal CMP, Teixeira EC. An Overview of Dental Adhesive Systems and the Dynamic Tooth-Adhesive Interface. Dent Clin North Am. 2017;61(4):713-31.

130. Van Landuyt KL, Snauwaert J, De munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. Biomaterials. 2007;28:3757–85.

131. Sofan E, Sofan A, Palaia G, Tenore G, Romeo U, Migliau G. Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type. Ann Stomatol (Roma). 2017;8(1):1-17.

132. Buonocore M, Wileman W, Brudevold F. A report on a risen composition capable of bonding to human dentin surfaces. J Dent Res. 1956;35:846–51.

133. Kugel G, Ferrari M. The science of bonding: from first to sixth generation. JADA. 2000;13:20–5.

134. Alex G. Adhesive considerations in the placement of direct composite restorations. Compend. 2008;1(1):20–5.

135. Sheets JL, Wilcox CW, Barkmeier WW, Nunn ME. The effect of phosphoric acid pre-etching and thermocycling on self-etching adhesive enamel bonding. J Prosthet Dent. 2012;107(2):102-8.

136. Lührs AK, Guhr S, Schilke R, Borchers L, Geurtsen W, Günay H. Shear bond strength of self-etch adhesives to enamel with additional phosphoric acid etching. Oper Dent. 2008;33(2):155-62.

137. Szesz A, Parreiras S, Reis A, Loguercio A. Selective enamel etching in cervical lesions for self-etch adhesives: A systematic review and meta-analysis. J Dent. 2016;53:1-11.

138. Mozner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. Dent Mater. 2005;21:895–910.

139. Tay FR, Pashly DH. Have dentin adhesives become too hydrophilic. Can Dent Assoc. 2003;69:726–31.

140. Yaseen SM, Subba Reddy VV. Comparative evaluation of shear bond strength of two self-etching adhesive(sixth and seventh generation)on dentin of primary and permanent teeth: An in vitro study. J Indian Soc Pedod Prev Dent. 2009;27(1):33–8.

141. Pashley DH, Tay FR. Aggressiveness of contemporary self-etching adhesives. Part II: Etching effects on ungroud enamel. Dent Master. 2001;17(5):430–44.

142. Başaran G, Ozer T, Devecioğlu Kama J. Comparison of a recently developed nanofiller self-etching primer adhesive with other self-etching primers and conventional acid etching. Eur J Orthod. 2009;31(3):271–75.

143. Joseph P, Yadav C, Satheesh K, Rahna R. Comparative evaluation of the bonding efficacy of sixth, seventh and eight generation bonding agents: An in vitro study. Int Res J Pharm. 2013;4(9):143–7.

144. Kasraei SH, Atai M, Khamverdi Z, Khalegh Nejad S. Effect of nanofiller addition to an experimental dentin adhesive on microtensile bond strength to human dentin. J Dent (Tehran) 2009;6(2):91–6.

145. Karami Nogourani M, Javadi Nejad SH, Homayunzadeh M. Sealant Microleakage in Saliva-Contaminated Enamel: Comparison between three adhesive systems. J Dent Sch. 2010;27(4):197–204.

146. De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, et al. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. J Dent Res. 2005;84:118–32.

147. Gwinnett AJ, Matsui A. A study of enamel adhesives. The physical relationship between enamel and adhesive. Arch Oral Biol. 1967;12:1615–20.

148. Van Meerbeek B, De Munck J, Mattar D, Van Landuyt K, Lambrechts P. Microtensile bond strengths of an etch and rinse and self-etch adhesive to enamel and dentin as a function of surface treatment. Oper Dent. 2003;28:647–60.

149. De Munck J, Vargas M, Iracki J, Van Landuyt K, Poitevin A, Lambrechts P, Van Meerbeek B. One-day bonding effectiveness of new self-etch adhesives to burcut enamel and dentin. Oper Dent. 2005;30(1):39–49.

150. Peumans M, De Munck J, Van Landuyt KL, Poitevin A, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Eight-year clinical evalution of a two-step self-etch adhesive with and without selective enamel etching. Dent Mater. 2010;26:1176–84.

151. Hanabusa M, Mine A, Kuboki T, Momoi Y, Van Ende A, Van Meerbeek B, De Munck J. Bonding effectiveness of a new "multi-mode" adhesive to enamel and dentine. J Dent. 2012;40(6):475–84.

152. Perdigao J, Sezinando A, Monteiro PC. Laboratory bonding ability of a multi-purpose dentin adhesive. Amer J Dent. 2012;25(3):153–8.

153. Linčir I i sur. Farmakologija za stomatologe. Zagreb: Medicinska naklada; 2011. 417 p.

154. Buzalaf MAR. Fluoride and the Oral environment. Basel: Karger; 2011. 178 p.

155. Singh KA, Spencer AJ, Brennan DS. Effects of water fluoride exposure at crown completion and maturation on caries of permanent first molars. Caries Res.2007;41(1):34-42.

156. Mascarenhas AK, Scott T. Does exposure to fluoridated water during the crown completion and maturation phases of permanent first molars decrease pit and fissure caries? J Evid Based Dent Pract. 2008;8(1):17-8.

157. Rølla G. On the role of calcium fluoride in the cariostatic mechanism of fluoride. Acta Odontol Scand. 1988;46(6):341-5.

158. Gerth HU, Dammaschke T, Schäfer E, Züchner H. A three layer structure model of fluoridated enamel containing CaF2, Ca(OH)2 and FAp. Dent Mater. 2007;23(12):1521-8.

159. Buzalaf MAR, Pessan JP, Honório HM, Ten Cate JM. Mechanisms of action of fluoride for caries control. Monogr Oral Sci. 2011;22:97-114.

160. Arends J, Christoffersen J: Nature and role of loosely bound fluoride in dental caries. J Dent Res 1990;69: 601– 5.

161. Featherstone JD: Prevention and reversal of dental caries: role of low level fluoride. Community Dent Oral Epidemiol 1999;27:31– 40.

162. Featherstone JD, Glena R, Shariati M, Shields CP: Dependence of in vitro demineralization of apatite and remineralization of dental enamel on fluoride concentration. J Dent Res 1990;69:620– 5.

163. Ten Cate JM, Featherstone JD: Mechanistic aspects of the interactions between fluoride and dental enamel. Crit Rev Oral Biol Med 1991;2:283– 96.

164. Ten Cate JM, Larsen MJ, Pearce EIF, Fejerskov O: Chemical interactions between the tooth and oral fluids; in Fejerskov O, Kidd E: Dental Caries the Disease and Its Clinical Management. Oxford, Blackwell Munksgaard, 2008, 209–31.

165. Ten Cate JM, Damen JJ, Buijs MJ. Inhibition of dentin demineralization by fluoride in vitro. Caries Res. 1998;32(2):141-7.

166. Marquis RE. Antimicrobial actions of fluoride for oral bacteria. Can J Microbiol. 1995;41(11):955-64.

167. Marquis RE, Clock SA, Mota-Meira M. Fluoride and organic weak acids as modulators of microbial physiology. FEMS Microbiol Rev. 2003;26(5):493-510.

168. Van Loveren C. Antimicrobial activity of fluoride and its in vivo importance: identification of research questions. Caries Res. 2001;35 Suppl 1:65-70.

169. Koo H. Strategies to enhance the biological effects of fluoride on dental biofilms. Adv Dent Res. 2008;20(1):17-21.

170. Spajic J, Par M, Milat O, Demoli N, Bjelovucic R, Prskalo K. Effects of Curing Modes on the Microhardness of Resin-modified Glass Ionomer Cements. Acta Stomatol Croat. 2019;53(1):37-46.

171. Spajić J, Prskalo K, Šariri K, Par M, Pandurić V, Demoli N. Dimensional Changes of Glass Ionomers and a Giomer during the Setting Time. Acta Stomatol Croat. 2018;52(4):298-306.

172. Creanor SL, Carruthers LM, Saunders WP, Strang R, Foye RH. Fluoride uptake and release characteristics of glass ionomer cements. Caries Res. 1994;28(5):322-8.

173. Forsten L. Short- and long-term fluoride release from glass ionomers and other fluoride-containing filling materials in vitro. Scand J Dent Res. 1990;98(2):179-85.

174. Colceriu Burtea L, Prejmerean C, Prodan D, et al. New Pre-reacted Glass Containing Dental Composites (giomers) with Improved Fluoride Release and Biocompatibility. Materials (Basel). 2019;12(23):4021.

175. De Moor RJ, Verbeeck RM, De Maeyer EA. Fluoride release profiles of restorative glass ionomer formulations. Dent Mater 1996;12:88–95.

176. Freedman R, Diefenderfer KE. Effects of daily fluoride exposures on fluoride release by glass ionomer-based restoratives. Oper Dent. 2003;28(2):178-85.

177. Hörsted-Bindslev P, Larsen MJ. Release of fluoride from conventional and metal-reinforced glass-ionomer cements. Scand J Dent Res. 1990;98(5):451-5.

178. Attar N, Onen A. Fluoride release and uptake characteristics of aesthetic restorative materials. J Oral Rehabil. 2002;29(8):791-8.

179. Kucukyilmaz E, Savas S, Kavrik F, Yasa B, Botsali MS. Fluoride release/recharging ability and bond strength of glass ionomer cements to sound and caries-affected dentin. Niger J Clin Pract. 2017;20(2):226-34.

180. Neelakantan P, John S, Anand S, Sureshbabu N, Subbarao C. Fluoride release from a new glass-ionomer cement. Oper Dent. 2011;36(1):80-5.

181. Gupta N, Jaiswal S, Nikhil V, Gupta S, Jha P, Bansal P. Comparison of fluoride ion release and alkalizing potential of a new bulk-fill alkasite. J Conserv Dent. 2019;22(3):296-99.

182. Gandolfi MG, Chersoni S, Acquaviva GL, Piana G, Prati C, Mongiorgi R. Fluoride release and absorption at different pH from glass-ionomer cements. Dent Mater. 2006;22(5):441-9.

183. Ruengrungsom C, Burrow MF, Parashos P, Palamara JEA. Evaluation of F, Ca, and P release and microhardness of eleven ion-leaching restorative materials and the recharge efficacy using a new Ca/P containing fluoride varnish. J Dent. 2020;102:103474.

184. Panpisut P, Toneluck A. Monomer conversion, dimensional stability, biaxial flexural strength, and fluoride release of resin-based restorative material containing alkaline fillers. Dent Mater J. 2020;39(4):608-15.

185. Tiskaya M, Al-Eesa NA, Wong FSL, Hill RG. Characterization of the bioactivity of two commercial composites. Dent Mater. 2019;35(12):1757-68.

186. Williams JA, Billington RW, Pearson GJ. A long term study of fluoride release from metal-containing conventional and resin-modified glass-ionomer cements. J Oral Rehabil. 2001;28(1):41-7.

187. Arends J, Dijkman GE, Dijkman AG. Review of fluoride release and secondary caries reduction by fluoridating composites. Adv Dent Res. 1995;9:367–76.

188. Yap AU, Tham SY, Zhu LY, Lee HK. Short-term fluoride release from various aesthetic restorative materials. Oper Dent. 2002;27(3):259-65.

189. Dasgupta S, Saraswathi MV, Somayaji K, Pentapati KC, Shetty P. Comparative evaluation of fluoride release and recharge potential of novel and traditional fluoride-releasing restorative materials: An in vitro study. J Conserv Dent. 2018;21(6):622-26.

190. Itota T, Carrick TE, Rusby S, Al-Naimi OT, Yoshiyama M, McCabe JF. Determination of fluoride ions released from resin-based dental materials using ion-selective electrode and ion chromatograph. J Dent. 2004;32(2):117-22.

191. Ito S, Hashimoto M, Wadgaonkar B, Svizero N, Carvalho RM, Yiu C et al. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. Biomaterials. 2005;26(33):6449-59.

192. Tay FR, Pashley DH, Suh B, Carvalho R, Miller M. Single-step, self-etch adhesives behave as permeable membranes after polymerization. Part I. Bond strength and morphologic evidence. Am J Dent. 2004;17(4):271–8.

193. Feitosa VP, Leme AA, Sauro S, Correr-Sobrinho L, Watson TF, Sinhoreti MA, Correr AB. Hydrolytic degradation of the resin-dentine interface induced by the simulated pulpal pressure, direct and indirect water ageing. J Dent. 2012;40(12):1134-43.

194. Yiu CK, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MR, Tay FR. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. Biomaterials. 2004;25(26):5789-96.

195. Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. J Dent 2002;30:371–82.

196. Tay FR, Pashley DH. Water treeing—a potential mechanism for degradation of dentin adhesives. Am J Dent 2003;16:6–12.

197. Tay FR, Pashley DH, Yoshiyama M. Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives. J Dent Res 2002;81:472–6.

198. Tay FR, Hashimoto M, Pashley DH, Peters MC, Lai SC, Yiu CK, Cheong C. Aging affects two modes of nanoleakage expression in bonded dentin. J Dent Res 2003;82:537–41.

199. Kuraray [Internet]. Okayama: Kuraray Noritake Dental Inc; 2017. CLEARFIL UNIVERSAL BOND Quick: SDS USA; 2017 [cited 2020 May 3]; [about 9 p.]. Available from: https://kuraraydental.com/wp-content/uploads/sds/chairside/usa/clearfil-universal-bond-quick-sds-usa.pdf.

200. GC [Internet]. Alsip: GC America Inc; 2015. Safety data sheet Gaenial Bond; 2015 [cited 2020 May 3]; [about 11 p.]. Available from: https://www.gcamerica.com/downloads/SDS_US/SDS_G-aenial%20Bond.pdf.

201. Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. Crit Rev Oral Biol Med. 2001;12:136–51.

202. Frassetto A, Breschi L, Turco G, Marchesi G, Di Lenarda R, Tay FR, Pashley DH, Cadenaro M. Mechanisms of degradation of the hybrid layer in adhesive dentistry and therapeutic agents to improve bond durability--A literature review. Dent Mater. 2016;32(2):41-53.

203. Tjäderhane L. Dentin bonding: can we make it last? Oper Dent. 2015 Jan-Feb;40(1):4-18.

204. Unemori M, Matsuya Y, Matsuya S, Akashi A, Akamine A. Water absorption of poly(methyl methacrylate) containing 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride. Biomaterials. 2003;24(8):1381-7.

205. Malacarne J, Carvalho RM, de Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR, Yiu CK, Carrilho MR. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. Dent Mater. 2006;22(10):973-80.

206. Spencer P, Wang Y. Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions. J Biomed Mater Res. 2002;62(3):447-56.

207. Oguri M, Yoshida Y, Yoshihara K, et al. Effects of functional monomers and photo-initiators on the degree of conversion of a dental adhesive. Acta Biomater. 2012;8(5):1928-34.

208. Wang Y, Spencer P, Yao X, Ye Q. Effect of coinitiator and water on the photoreactivity and photopolymerization of HEMA/camphoquinone-based reactant mixtures. J Biomed Mater Res A. 2006;78(4):721-8.

209. Ye Q, Park J, Topp E, Spencer P. Effect of photoinitiators on the in vitro performance of a dentin adhesive exposed to simulated oral environment. Dent Mater. 2009;25(4):452-8.

210. Cadenaro M, Antoniolli F, Sauro S, et al. Degree of conversion and permeability of dental adhesives. Eur J Oral Sci. 2005;113(6):525-30.

211. Bowen WH. The Stephan Curve revisited. Odontology. 2013;101(1):2-8.

212. Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. J Dent Res. 2002;81(2):114-8.

213. Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Yoshida Y, Van Meerbeek B. Etching Efficacy of Self-Etching Functional Monomers. J Dent Res. 2018;97(9):1010-6.

214. Yoshida Y, Yoshihara K, Nagaoka N, et al. Self-assembled Nano-layering at the Adhesive interface. J Dent Res. 2012;91(4):376-81.

215. Teshima I. Degradation of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate. J Dent Res. 2010;89(11):1281-6.

216. Bapna MS, Gadia CM, Drummond JL. Effects of aging and cyclic loading on the mechanical properties of glass ionomer cements. Eur J Oral Sci. 2002;110(4):330-4.

217. Hickel R, Manhart J, García-Godoy F. Clinical results and new developments of direct posterior restorations. Am J Dent. 2000;13(Spec No):41D-54D.

218. Wang XY, Yap AU, Ngo HC, Chung SM. Environmental degradation of glass-ionomer cements: a depth-sensing microindentation study. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2007;82(1):1-6.

219. Karantakis P, Helvatjoglou-Antoniades M, Theodoridou-Pahini S, Papadogiannis Y. Fluoride release from three glass ionomers, a compomer, and a composite resin in water, artificial saliva, and lactic acid. Oper Dent. 2000;25(1):20-5.

220. Attin T, Buchalla W, Siewert C, Hellwig E. Fluoride release/uptake of polyacid-modified resin composites (compomers) in neutral and acidic buffer solutions. J Oral Rehabil. 1999;26(5):388-93.

221. Carey CM, Spencer M, Gove RJ, Eichmiller FC. Fluoride release from a resin-modified glass-ionomer cement in a continuous-flow system. Effect of pH. J Dent Res. 2003;82(10):829-32.

222. Alshali RZ, Salim NA, Satterthwaite JD, Silikas N. Long-term sorption and solubility of bulk-fill and conventional resin-composites in water and artificial saliva. J Dent. 2015;43(12):1511-8.

223. Oysaed H, Ruyter IE. Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. J Dent Res. 1986;65(11):1315-8.

224. Mortier E, Gerdolle DA, Jacquot B, Panighi MM. Importance of water sorption and solubility studies for couple bonding agent--resin-based filling material. Oper Dent. 2004;29(6):669-76.

225. 3M [Internet]. Minneapolis:3M; 1998. Filtek ™ Z250 Universal Restorative System; 1998 [cited 2020 Dec 29]; [about 32 p.]. Available from: https://multimedia.3m.com/mws/media/78343O/3m-filtek-z250-universal-restorative-technical-product-profile.pdf.

226. Sideridou ID, Achilias DS, Karabela MM. Sorption kinetics of ethanol/water solution by dimethacrylate-based dental resins and resin composites. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2007;81(1):207-18.

227. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. Biomaterials. 2003;24(4):655-65.

228. Alshali RZ, Salim NA, Sung R, Satterthwaite JD, Silikas N. Qualitative and quantitative characterization of monomers of uncured bulk-fill and conventional resin-composites using liquid chromatography/mass spectrometry. Dent Mater. 2015;31(6):711-20.

229. Ortengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. J Oral Rehabil. 2001;28(12):1106-15.

230. da Silva EM, Almeida GS, Poskus LT, Guimarães JG. Relationship between the degree of conversion, solubility and salivary sorption of a hybrid and a nanofilled resin composite. J Appl Oral Sci. 2008;16(2):161-6.

231. Söderholm KJ, Yang MC, Garcea I. Filler particle leachability of experimental dental composites. Eur J Oral Sci. 2000;108(6):555-60.

232. Van Landuyt KL, Nawrot T, Geebelen B, De Munck J, Snauwaert J, Yoshihara K, Scheers H, Godderis L, Hoet P, Van Meerbeek B. How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach. Dent Mater. 2011;27(8):723-47.

233. Gonçalves L, Filho JD, Guimarães JG, Poskus LT, Silva EM. Solubility, salivary sorption and degree of conversion of dimethacrylate-based polymeric matrixes. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2008;85(2):320-5.

234. Nalçaci A, Ulusoy N, Atakol O. Time-based elution of TEGDMA and BisGMA from resin composite cured with LED, QTH and high-intensity QTH lights. Oper Dent. 2006;31(2):197-203.

235. Vaubert VM, Moon PC, Love BJ. Extractable free monomers from self-cured dental sealants resulting from dispensing errors. J Biomed Mater Res. 1999;48(1):5-8.

236. Gonulol N, Ozer S, Sen Tunc E. Water Sorption, Solubility, and Color Stability of Giomer Restoratives. J Esthet Restor Dent. 2015;27(5):300-6.

237. McCabe JF, Rusby S. Water absorption, dimensional change and radial pressure in resin matrix dental restorative materials. Biomaterials. 2004;25(18):4001-7.

238. Nicholson JW. Maturation processes in glass-ionomer dental cements. Acta Biomater Odontol Scand 2018;4:63-71.

239. Ilie N. Maturation of restorative glass ionomers with simplified application procedure. J Dent 2018;79:46-52.

240. Zoergiebel J, Ilie N. Evaluation of a conventional glass ionomer cement with new zinc formulation: effect of coating, aging and storage agents. Clin Oral Investig. 2013;17(2):619-26.

241. Ilie N. Maturation of restorative glass ionomers with simplified application procedure. J Dent. 2018;79:46-52.

242. Diem VT, Tyas MJ, Ngo HC, Phuong LH, Khanh ND. The effect of a nano-filled resin coating on the 3-year clinical performance of a conventional high-viscosity glass-ionomer cement. Clin Oral Investig 2014;18:753-9.

243. Lohbauer U, Krämer N, Siedschlag G, Schubert EW, Lauerer B, Müller FA, *et al.* Strength and wear resistance of a dental glass-ionomer cement with a novel nanofilled resin coating. Am J Dent 2011;24:124-8.

244. Bonifácio CC, Werner A, Kleverlaan CJ. Coating glass-ionomer cements with a nanofilled resin. Acta Odontol Scand 2012;70:471-7.

245. Bagheri R, Palamara J, Mese A, Manton DJ. Effect of a self-adhesive coating on the load-bearing capacity of tooth-coloured restorative materials. Aust Dent J 2017;62:71-8.

246. Bagheri R, Taha NA, Azar MR, Burrow MF. Effect of G-Coat Plus on the mechanical properties of glass-ionomer cements. Aust Dent J 2013;58:448-53.

247. Ugurlu M. How do the surface coating and one-year water aging affect the properties of fluoride-releasing restorative materials? Niger J Clin Pract. 2020;23(5):720-28.

248. Dressano D, Salvador MV, Oliveira MT, Marchi GM, Fronza BM, Hadis M, Palin WM, Lima AF. Chemistry of novel and contemporary resin-based dental adhesives. J Mech Behav Biomed Mater. 2020;110:103875.

249. Van Landuyt KL, Snauwaert J, Peumans M, De Munck J, Lambrechts P, Van Meerbeek B. The role of HEMA in one-step self-etch adhesives. Dent Mater. 2008;24(10):1412-9.

250. Münchow EA, Zanchi CH, Ogliari FA, Silva MG, de Oliveira IR, Piva E. Replacing HEMA with alternative dimethacrylates in dental adhesive systems: evaluation of polymerization kinetics and physicochemical properties. J Adhes Dent. 2014;16(3):221-8.

251. Ye Q, Spencer P, Wang Y, Misra A. Relationship of solvent to the photopolymerization process, properties, and structure in model dentin adhesives. J Biomed Mater Res A. 2007;80(2):342-50.

252. Cadenaro M, Breschi L, Rueggeberg FA, Suchko M, Grodin E, Agee K, Di Lenarda R, Tay FR, Pashley DH. Effects of residual ethanol on the rate and degree of conversion of five experimental resins. Dent Mater. 2009;25(5):621-8.

253. Malacarne-Zanon J, Pashley DH, Agee KA, Foulger S, Alves MC, Breschi L, Cadenaro M, Garcia FP, Carrilho MR. Effects of ethanol addition on the water sorption/solubility and percent conversion of comonomers in model dental adhesives. Dent Mater. 2009;25(10):1275-84.

8. ŽIVOTOPIS

Životopis

Katarina Kelić rođena je 23. 12. 1988. u Zagrebu. Osnovnu školu završava u Zaprešiću, a X. gimnaziju u Zagrebu 2007. godine. Iste godine upisuje Integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij Dentalna medicina na Stomatološkom fakultetu u Zagrebu.

Tijekom studija dobila je tri različite stipendije uključujući i Sveučilišnu stipendiju za darovite studente.

Tijekom studija bila je demonstrator iz predmeta Endodoncija i restaurativna stomatologija.

Akademske godine 2010./2011. dobila je Rektorovu nagradu za rad „Usporedba učinkovitosti radiometara u mjerenju intenziteta fotopolimerizacijskih uređaja“, pod mentorstvom prof. dr. sc. Zrinke Tarle.

Diplomirala je 2013. godine s prosjekom 4,7. Godine 2014. završava pripravnički staž u Privatnoj stomatološkoj ordinaciji Balenović te se kasnije zapošljava u Privatnoj poliklinici Krhen. U ožujku 2017. godine počinje sa specijalizacijom iz Dječje i preventivne stomatologije za potrebe Stomatološke poliklinike Zagreb te je završava u travnju 2020.

Popis radova

1. Marović D, Matić S, **Kelić K**, Klarić E, Rakić M, Tarle Z. Time dependent accuracy of dental radiometers. Acta Clin Croat. 2013;52(2):173-80.

2. **Kelić K**, Matić S, Marović D, Klarić E, Tarle Z. Microhardness of Bulk-Fill Composite Materials. Acta Clin Croat. 2016;55(4):607-14.

3. **Kelić K**, Par M, Peroš K, Šutej I, Tarle Z. Fluoride-Releasing Restorative Materials: The Effect of a Resinous Coat on Ion Release. Acta Stomatol Croat. 2020;54(4):371-81.

Sažeci sa skupova

1. **Perić K**, Peroš K, Tarle Z. Fluoride release and pH change of immersion medium during immersion of bioactive dental materials. Acta Stomatol Croat. 2019;53(1):92.

2. **Perić K**, Peroš K, Par M, Tarle Z. Fluoride release and pH changes of aqueous medium during immersion of bioactive dental materials. Acta Stomatol Croat. 2020;54(1):103.