



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΗΣ**

**Παρασκευή και Αξιολόγηση Σύνθετων
Οδοντιατρικών Υλικών Ρητίνης-Ζεόλιθου
για Εφαρμογές Αναγεννητικής Ιατρικής**

Κόκκορη Αθηνά

Αριθμός Μητρώου: 18388004

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Ευαγγελία Παντατοσάκη, Επίκουρη Καθηγήτρια

Αθήνα, Οκτώβριος 2024

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Ευαγγελία Παντατοσάκη

Επίκουρη Καθηγήτρια,

Τμήμα Μηχανικών

Βιοϊατρικής, Πα.Δ.Α.

Ισίδωρος Ιακωβίδης

Λέκτορας,

Τμήμα Ναυπηγών

Μηχανικών, Πα.Δ.Α.

Ιωάννης Παπαντωνίου

Ακαδημαϊκός Υπότροφος &

Μεταδιδακτορικός Ερευνητής

Τμήμα Ναυπηγών

Μηχανικών, Πα.Δ.Α &

Σχολή Μηχανολόγων

Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

[Υπογραφή]

[Υπογραφή]

[Υπογραφή]

Δήλωση Συγγραφέα Διπλωματικής Εργασίας

Η υπογράφουσα Κόκκορη Αθηνά του Νικολάου, με αριθμό μητρώου 18388004 φοιτήτρια του Τμήματος Μηχανικών Βιοϊατρικής της Σχολής Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του διπλώματός μου».

Ημερομηνία

07/10/2024

Η Δηλούσα



Περίληψη

Η εφαρμογή σύνθετων ρητινών ως εμφράξεις στην αποκατάσταση του οδοντικού ιστού συχνά ακολουθείται από το σχηματισμό μικρορωγμών μεταξύ των ορίων ρητίνης-δοντιού προκαλώντας βακτηριακή ανάπτυξη και πολφική φλεγμονή. Ευρύ ενδιαφέρον έχει εκφραστεί για τα προηγμένα σύνθετα οδοντιατρικά βιοϋλικά που μπορούν να προάγουν τη φυσική διαδικασία ενίσχυσης του οδοντικού ιστού μέσω της δράσης ανόργανων μεταλλικών στοιχείων. Προς την κατεύθυνση αυτή, πολλά υποσχόμενη είναι η διασπορά σωματιδίων φυσικών ζεολιθικών κρυστάλλων στην ρητινώδη μήτρα οδοντιατρικών υλικών. Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν δυνατότητα ανασύστασης του σμάλτου λόγω της αυξημένης ιοντοεναλλακτικής ικανότητάς τους και της απελευθέρωσης μεταλλικών ιόντων από το μικροπορώδες δίκτυό τους. Στην εργασία αυτή παρασκευάστηκε ένα νέο σύνθετο υλικό ρητίνης-ζεόλιθου με ανάμειξη εμπορικά διαθέσιμης οδοντιατρικής ρητίνης με μικροσωματίδια του βιοσυμβατού ζεόλιθου φωγιασίτη X σε διαφορετικές αναλογίες μάζας, ακολουθούμενη από πολυμερισμό με λυχνία LED. Η σταθερότητα της μάζας, η οποία συνίσταται μεταξύ άλλων στην υδατοαπορροφητικότητα και τη διαλυτότητα στο νερό του υλικού, εξετάστηκε με πειράματα εμβάπτισης δοκιμίων ρητίνης-ζεόλιθου σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας 37°C. Επιπλέον, αξιολογήθηκε η σκληρότητα του σύνθετου υλικού μέσω δοκιμής σκληρότητας κατά Vickers, η οποία πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Εργαστήριο Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η υδατοαπορροφητικότητα και η διαλυτότητα των παρασκευασθέντων δοκιμίων ρητίνης-ζεόλιθου αξιολογήθηκαν σε σχέση με την αναλογία μάζας ζεόλιθου:ρητίνης στο σύνθετο υλικό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι παρά την αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας και διαλυτότητας του υλικού με την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε ζεόλιθο, οι τιμές των εν λόγω μεγεθών παρέμειναν κάτω από τα σχετικά όρια για τα οδοντιατρικά υλικά στη βιβλιογραφία, υποδεικνύοντας καλή σταθερότητα μάζας σε υδατικό περιβάλλον για το σύνθετο υλικό. Επιπλέον, οι δοκιμές σκληρομέτρησης έδειξαν στατιστικά σημαντική αύξηση της σκληρότητας του υλικού με την ενσωμάτωση των μικροσωματιδίων του φωγιασίτη στην ρητίνη, καθώς και την στατιστικά μη σημαντική μείωση της σκληρότητας κατόπιν εμβάπτισης στο υδατόλουτρο. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής ανακοινώθηκαν στο 50^ο Ετήσιο Πανελλήνιο Ιατρικό Συνέδριο 2024 και στο 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ιατρικής Φυσικής 2024. Συμπερασματικά, το νέο σύνθετο οδοντιατρικό υλικό ρητίνης-ζεόλιθου το οποίο παρασκευάστηκε στην εργασία αυτή χαρακτηρίζεται από καλή σταθερότητα μάζας σε υδατικό περιβάλλον και βελτιωμένη σκληρότητα σε σχέση με την καθαρή ρητίνη. Τα αποτελέσματα αυτά ενθαρρύνουν την περαιτέρω διερεύνηση των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού ρητίνης-φωγιασίτη για τη χρήση του σε οδοντιατρικές εφαρμογές. Επιπροσθέτως, δεδομένου ότι το ανοιχτό μικροπορώδες δίκτυο του φωγιασίτη και η ιοντοεναλλακτική ικανότητά του μπορούν να προσδώσουν στο υλικό πολυ-λειτουργικότητα και βιοδραστικότητα, ο φωγιασίτης X καθίσταται ένας από τους πιο πολλά υποσχόμενους βιοσυμβατούς ζεόλιθους για τη χρήση του ως ανόργανη ενισχυτική ουσία σε νέα προηγμένα οδοντιατρικά υλικά.

Λέξεις κλειδιά: Βιοϋλικά, Σύνθετα Υλικά, Φωγιασίτης, Ζεόλιθος, Ρητίνες, Σκληρότητα, Αναγεννητική Ιατρική

Abstract

The application of resin composites as fillings in dental tissue restoration is often accompanied by the formation of micro-cracks at the resin–tooth interface causing bacterial growth and pulp infection. A wide interest has risen for novel composite biomaterials which may promote the natural self-healing process of the dental tissue via remineralization. In this direction, the dispersion of natural zeolite crystal microparticles in the resin matrix of dental materials seems a promising route. Zeolites may have the potential to strengthen tooth enamel due to their high ion-exchange ability and the release of metal ions from their microporous network. In this study, a novel resin-zeolite material was prepared by mixing a commercially available dental resin with micro-sized particles of the biocompatible faujasite X zeolite at various mass ratios, followed by LED curing. The mass stability, which involves water sorption and solubility of the composite, was examined via the specimens' incubation in a water bath at a constant temperature of 37°C. In addition, the hardness of the composite material was assessed by Vickers hardness testing, which was performed in collaboration with the Manufacturing Technology Lab of the School of Mechanical Engineering of the National Technical University of Athens. Water sorption and mass solubility of the prepared resin-zeolite specimens were assessed with respect to the zeolite:resin mass ratio of the composite. The results showed that, despite the increase in water sorption and solubility of the composite with increasing zeolite:resin ratio, the values of these properties remained below the corresponding upper limits for dental materials in the literature; thus, indicating good composite stability in aqueous environment. In addition, hardness testing showed the statistically significant increase in hardness upon incorporation of faujasite X microparticles into the resin matrix, and the statistically non-significant decrease in hardness after specimens' immersion in the water bath. The results of this work were announced at the 50th Annual Panhellenic Medical Conference 2024 and at the 2nd Panhellenic Medical Physics Conference 2024. In conclusion, the novel resin-zeolite dental composite prepared in this study is characterized by good mass stability in aqueous environment and improved hardness. These results encourage further investigation of the physicochemical and mechanical properties of the resin-faujasite material for dental applications. Furthermore, given that the open microporous network and ion-exchange ability of faujasite X may endow the material with multi-functionality and bioactivity, faujasite X becomes one of the most promising biocompatible zeolites for its use as an inorganic filler in advanced dental biomaterials.

Keywords: Biomaterial, Composites, Faujasite, Zeolite, Resins, Hardness, Regenerative Medicine

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κυρία Ευαγγελία Παντατοσάκη για την πολύτιμη καθοδήγησή της, το χρόνο αλλά και τις αμέριστες συμβουλές της στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για τη βοήθεια και τις γνώσεις που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου στο Τμήμα Μηχανικών Βιοϊατρικής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής. Εκτιμώ την εμπιστοσύνη και την ενθάρρυνση που μου έδειξε κατά τη διάρκεια αυτού του ταξιδιού.

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή του Τμήματος Ναυπηγών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, κύριο Ισίδωρο Ιακωβίδη, που με την εμπειρία, τις ουσιαστικές συμβουλές και την καθοδήγησή του βοήθησε στη διεξαγωγή της δοκιμής υδατοαπορροφητικότητας των δοκιμίων σύνθετης ρητίνης-ζεόλιθου.

Ευχαριστώ βαθύτατα τον καθηγητή κύριο Δημήτριο Μανωλάκο, ο οποίος κατέστησε δυνατή την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας της διπλωματικής μου εργασίας επιτρέποντάς μου πρόσβαση στο Εργαστήριο Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, αλλά και τον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Ιωάννη Παπαντωνίου, που με την προθυμία και τη συνεχή υποστήριξη του συνέβαλε στην πραγματοποίηση της δοκιμής σκληρότητας κατά Vickers των δοκιμίων σύνθετης ρητίνης. Η συνεργασία μας σε επίπεδο διπλωματικής αποτέλεσε σπουδαία εμπειρία.

Ευχαριστώ την καθηγήτρια μου κυρία Μαρία Καλλέργη όχι μόνο για τις συμβουλές αλλά και για τα ερεθίσματα που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου στο Τμήμα.

Ευχαριστώ, επίσης, τον οδοντίατρο Δημήτριο Τσαφογιάννη και την κυρία Κατερίνα Πατσογιάννη-Βιτζηλαίου, οι οποίοι διέθεσαν τον χρόνο και τα απαραίτητα υλικά για την παρασκευή των καλουπιών σιλικόνης. Η βοήθειά τους ήταν εξαιρετικά σημαντική και δεν μπορώ να τους ευχαριστήσω αρκετά για αυτό.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια και τους φίλους μου που με την αγάπη, την κατανόηση και τη φροντίδα τους όλα αυτά τα χρόνια με ενθαρρύνουν να ξεπερνάω εμπόδια και να εξελίσσομαι. Ευχαριστώ πολύ την αδερφή μου, Δάφνη, που παραμένει ένα αναπόσπαστο κομμάτι της ζωής μου και βρίσκεται δίπλα μου σε κάθε μου βήμα όσο μακριά και αν βρίσκεται.

Περιεχόμενα

1. Σκοπός.....	1
2. Οδοντικός Ιστός.....	2
2.1 Ανατομία Δοντιού	2
2.2 Οδοντικές Επεμβάσεις	3
3. Οδοντικά Βιοϋλικά.....	6
3.1 Ιστορική Αναδρομή	6
3.2 Σύγχρονα Βιοϋλικά στην Οδοντιατρική	8
3.2.1 Μέταλλα.....	9
3.2.2 Πολυμερή	10
3.2.3 Κεραμικά.....	10
3.2.4 Σύνθετα Υλικά.....	11
3.3 Απαιτούμενες Βασικές Ιδιότητες Οδοντιατρικών Υλικών	12
3.3.1 Βιοσυμβατότητα	12
3.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες	12
3.3.3 Υδατοαπορροφητικότητα και Διαλυτότητα	13
3.3.4 Αισθητική.....	14
3.4 Αναγκαιότητα για Νέα Οδοντιατρικά Βιοϋλικά	15
4. Ζεόλιθοι.....	17
4.1 Δομή των Ζεόλιθων	18
4.2 Φωγιασίτης.....	19
4.3 Τύποι Θέσεων Κατιόντων στο Φωγιασίτη.....	21
4.4 Βιοϊατρικές Εφαρμογές Φωγιασίτη.....	23
5. Βιβλιογραφική Επισκόπηση.....	26
5.1 Οδοντικός Ιστός	26
5.2 Ρητίνες	28
5.2.1 Σκληρότητα	28
5.2.2 Υδατοαπορροφητικότητα και Διαλυτότητα	30
5.3 Σύνθετα Υλικά Ρητίνης-Ζεόλιθου.....	31
5.3.1 Αντιμικροβιακή Ιδιότητα	31
5.3.2 Αντοχή στην Κάμψη και Θλίψη.....	32
5.3.3 Βάθος Πολυμερισμού	33
5.3.4 Υδατοαπορροφητικότητα και Διαλυτότητα	34
5.3.5 Σκληρότητα	36

5.4 Σύνθετα Υλικά Υαλοϊονομερούς Κονίας-Ζεόλιθου	38
6. Πειραματικό Μέρος.....	39
6.1 Προετοιμασία Δειγμάτων	39
6.1.1 Διαστάσεις.....	39
6.1.2 Παρασκευή Καλουπιού.....	40
6.1.3 Φωγιασίτης.....	40
6.1.4 Επιλογή Ποσοστού Φωγιασίτη.....	41
6.1.5 Παρασκευή Δειγμάτων	42
6.2 Δοκιμή Υδατοαπορροφητικότητας και Διαλυτότητας.....	43
6.3 Δοκιμή Σκληρότητας κατά Vickers.....	44
6.4 Στατιστική Ανάλυση.....	45
7. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	46
7.1 Δοκιμή Υδατοαπορροφητικότητας και Διαλυτότητας.....	46
7.2 Δοκιμή Σκληρότητας Vickers	51
8. Συμπεράσματα.....	57
Βιβλιογραφία	60

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2-1: Τύποι δοντιών άνω γνάθου. [1].....	2
Εικόνα 2-2: Διάγραμμα νεογλών και μόνιμων δοντιών ανθρώπου. [3].....	3
Εικόνα 2-3: Σφράγισμα αμαλγάματος (αριστερά), χρυσού (κέντρο) και σύνθετης ρητίνης (δεξιά). [5].....	4
Εικόνα 2-4: Στάδια ενδοδοντικής θεραπείας. [6].....	4
Εικόνα 2-5: Στάδια τοποθέτησης οδοντικού εμφυτεύματος.....	5
Εικόνα 3-1: Η στεφάνη του κυνόδοντα σε μασητική όψη. Με κίτρινη διακεκομμένη γραμμή ορίζεται η επιφάνεια που καλύπτεται από κηρήθρα. [9]	6
Εικόνα 3-2: (αριστερά) Δόντια με ημιπολύτιμο λίθο σε κρανίο Μάγια χρονολογούμενο τον 8 ^ο αιώνα μ.Χ.. (δεξιά) Τμήμα της κάτω γνάθου με εμφυτεύματα από κοχύλι, το οποίο εντοπίστηκε στην Ονδούρα. [12].....	7
Εικόνα 3-3: Πρόσθια όψη άνω και κάτω πορσελάνινης οδοντοστοιχίας του 18 ^{ου} αιώνα. [13].....	8
Εικόνα 3-4: Μεταλλοκεραμικές (αριστερά) και ολοκεραμικές (δεξιά) στεφάνες. [21]	10
Εικόνα 3-5: Μέση διάμετρος σωματιδίων ενισχυτικών ουσιών οδοντιατρικών σύνθετων ρητινών.	11
Εικόνα 4-1: Σχηματική αναπαράσταση μερικών δευτερογενών δομικών μονάδων στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων. [29]	18
Εικόνα 4-2: Μοναδιαία κυψελίδα των ζεόλιθων SOD, LTA και FAU όπως σχηματίζονται από τη διαφορετική συνένωση των σοδαλιτών. Στο τετράεδρο, το οποίο αποτελεί την πρωτογενή δομική μονάδα, απεικονίζονται με κόκκινο τα άτομα Ο και με κίτρινο τα τετραεδρικά άτομα Si ή Al.	18
Εικόνα 4-3: Απεικόνιση πορώδους δομής του FAU.	19
Εικόνα 4-4: Αναπαράσταση του ανοιχτού μικροπορώδους δικτύου του FAU. [29].	20
Εικόνα 4-5: Αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας του DAY με απεικόνιση των ατόμων Si σε κίτρινο χρώμα και των ατόμων O σε κόκκινο. [32]	20
Εικόνα 4-6: Απεικόνιση των διαφόρων τύπων ατόμων O (κόκκινο) στη δομή του FAU.	21
Εικόνα 4-7: Απεικόνιση των διαφόρων τύπων θέσεων κατανομής των κατιόντων (μπλε) στη δομή του FAU (αριστερά). Πλήθος διαθέσιμων θέσεων ανά μοναδιαία κυψελίδα (δεξιά).	22
Εικόνα 4-8: Προβολή μοναδιαίας κυψελίδας Φωγασίτη Na ₈₆ X (αριστερά) και Na ₅₆ Y (δεξιά). [32].....	22
Εικόνα 4-9: Έκκριση κολλαγόνου (ροζ χρώμα) μετά από 7 και 21 ημέρες. [35]	23
Εικόνα 4-10: Υψηλής ανθεκτικότητας παθογόνα υπεύθυνα για ενδονοσοκομειακές λοιμώξεις, όπως έχουν αναγνωριστεί από την Εταιρεία Λοιμωδών Νοσημάτων της Αμερικής (IDSA).	24
Εικόνα 6-1: α) Τοποθέτηση των κυλινδρικών δοκιμίων σε πλαστικά δοχεία. β) Καταλύτης (ροζ) και βάση (μπλε) της σιλικόνης Oxasil πριν την ανάμειξη. γ) Πλήρωση των δοχείων με τη σιλικόνη. δ) Αποκάλυψη των καλουπιών ύστερα από αφαίρεση των δοχείων περιμετρικά.	40

Εικόνα 6-2: Δείγμα ρητίνης-13X σε ποσοστό α) 10% wt, β) 20% wt και γ) 15% wt.	41
Εικόνα 6-3: Ρητίνη-13X ποσοστού 13% wt πριν (αριστερά) και μετά τον πολυμερισμό (δεξιά).....	42
Εικόνα 6-4: Ανάμειξη του υλικού σε πορσελάνινη κάψα (αριστερά) και τοποθέτησή του στο καλούπι σιλικόνης με ειδικό οδοντιατρικό εργαλείο (δεξιά).....	43
Εικόνα 6-5: Ρητίνη-13X ανά ποσοστό % wt ύστερα από ολοκλήρωση της ανάμειξης.	43
Εικόνα 6-6: Υδατόλουτρο με θερμική αντίσταση σχήματος M.	44
Εικόνα 6-7: Μικροσκληρόμετρο Vickers του εργαστηρίου Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.	45
Εικόνα 7-1: Λήψεις από το Leica DMR με μεγέθυνση 50X.	46
Εικόνα 7-2: Ανάλυση One-way ANOVA (pvalue < 0.05).....	47
Εικόνα 7-3: Ανάλυση Two-way ANOVA με αλληλεπίδραση για την σκληρότητα Vickers των εμβαπτισμένων και μη εμβαπτισμένων δειγμάτων ρητίνης-13X.....	53

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3-1: Φυσικομηχανικές ιδιότητες οδοντικών υλικών αποκατάστασης, εξαιρουμένων των υαλοϊονομερών κονιών συγκόλλησης βάσει των προδιαγραφών ISO 4049. [22].....	12
Πίνακας 3-2: Μηχανικές ιδιότητες σκληρών οδοντικών ιστών και υλικών αποκατάστασης υπό δοκιμή θλιψης και τιμές σκληρότητας. [23].....	13
Πίνακας 4-1: Επισκόπηση βιοϊατρικών εφαρμογών ζεόλιθου FAU.....	25
Πίνακας 5-1: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση σκληρότητας (HVN) της αδαμαντίνης και της οδοντίνη σύμφωνα με το φορτίο που ασκήθηκε.....	27
Πίνακας 5-2: Τιμές σκληρότητας Vickers διαφόρων ρητινών.....	29
Πίνακας 5-3: Αναστολή ανάπτυξης στελεχών ορισμένων βακτηρίων και ζυμομυκήτων.....	31
Πίνακας 5-4: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση DOC των ρητινών 13X, Ca-13X και HA-13X.....	33
Πίνακας 5-5: DOC συναρτήσει του χρόνου για σκέτη ρητίνη και ρητίνη-ζεόλιθο...	34
Πίνακας 5-6: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση παραμέτρων σταθερότητας μάζας των ρητινών 13X, Ca-13X και HA-13X.....	35
Πίνακας 5-7: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση σκληρότητας Shore D.....	36
Πίνακας 5-8: Σύνοψη αποτελεσμάτων πειραματικών μελετών σύνθετων υλικών ρητίνης-ζεόλιθου.....	37
Πίνακας 6-1: Σύνθετες ρητίνες Valux Plus που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές δοκιμές.....	39
Πίνακας 6-2: Αριθμός δειγμάτων ανά ποσοστό FAU σε κάθε δοκιμή (με κόκκινο εκφράζονται τα δείγματα που πρόκειται να σκληρομετρηθούν μετά την υδατοαπορροφητικότητα).....	40
Πίνακας 6-3: Αριθμός δειγμάτων ανά ποσοστό 13X σε κάθε δοκιμή (με κόκκινο εκφράζονται τα δείγματα που πρόκειται να σκληρομετρηθούν μετά την υδατοαπορροφητικότητα).....	42
Πίνακας 7-1: Μετρούμενη μάζα δειγμάτων μετά την ξήρανση στους 110°C, την τοποθέτησή τους στο υδατόλουτρο στους 37°C και την περαιτέρω ξήρανσής τους στους 37°C μέχρι σταθερούς μάζας.....	47
Πίνακας 7-2: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση παραμέτρων σταθερότητας μάζας ανά ποσοστό 13X. Ίδιο πεζό γράμμα δηλώνει τα ποσοστά 13X που δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους.....	48
Πίνακας 7-3: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση HVN ανά δείγμα εμβαπτισμένης ρητίνης-13X.....	51
Πίνακας 7-4: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση HVN ανά δείγμα μη εμβαπτισμένης ρητίνης-13X.....	52
Πίνακας 7-5: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση HVN ανά ποσοστό 13X στα εμβαπτισμένα και μη εμβαπτισμένα δείγματα. Η παρουσία ίδιου πεζού γράμματος δείχνει ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών.....	54

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 5-1: Μέση τιμή σκληρότητας (HVN) της αδαμαντίνης και της οδοντίνης (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση) σύμφωνα με το φορτίο που ασκήθηκε.	27
Διάγραμμα 5-2: Μέση τιμή σκληρότητας Vickers διαφόρων ρητινών (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση).	30
Διάγραμμα 5-3: Μέση τιμή DOC των ρητινών 13X, Ca-13X και HA-13X (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση).	33
Διάγραμμα 5-4: DOC συναρτήσει του χρόνου για σκέτη ρητίνη και ρητίνη-ζεόλιθο.	34
Διάγραμμα 5-5: Μέση τιμή παραμέτρων σταθερότητας μάζας των ρητινών 13X, Ca-13X και HA-13X (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση).	36
Διάγραμμα 7-1: Μέση τιμή των παραμέτρων σταθερότητας μάζας των ρητινών-13X (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση). Η παρουσία ίδιου πεζού γράμματος δείχνει ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην τιμή των παραμέτρων ανάλογα με το ποσοστό.	48
Διάγραμμα 7-2: Μέση τιμή HVN των ρητινών 13X (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση). Η παρουσία ίδιου πεζού γράμματος δείχνει ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών ανάλογα με τον % wt13X στα εμβαπτισμένα και μη εμβαπτισμένα δείγματα.	54

1. Σκοπός

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η παρασκευή ενός νέου προηγμένου σύνθετου οδοντιατρικού υλικού ρητίνης-ζεόλιθου με ανάμειξη εμπορικά διαθέσιμης οδοντιατρικής ρητίνης με μικροσωματίδια βιοσυμβατού ζεόλιθου φωγιασίτη X σε ποικίλες αναλογίες μάζας, για να μελετηθεί η επίδραση του ζεόλιθου στην υδατοαπορροφητικότητα, τη διαλυτότητα και την σκληρότητα του σύνθετου υλικού.

Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής ανακοινώθηκαν στο 5^ο Ετήσιο Πανελλήνιο Ιατρικό Συνέδριο 2024 και στο 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ιατρικής Φυσικής 2024:

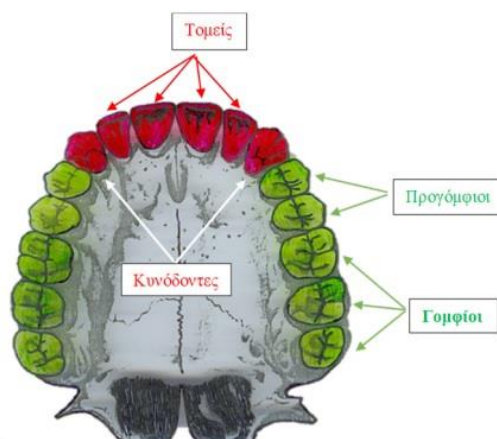
- Α. Κόκκορη, Ε. Παντατοσάκη. *Ζεόλιθος Φωγιασίτης: Από την Πετροχημική Βιομηχανία στις Στοχευμένες Θεραπείες, την Ιστομηχανική και την Αναγεννητική Ιατρική*, 5^ο Ετήσιο Πανελλήνιο Ιατρικό Συνέδριο 2024, 25-27 Απριλίου 2024, Αθήνα.
- Α. Kokkori, E. Pantatosaki, I. Papantoniou, I. Iakovidis, M. Kallergi. *Experimental Study of a Novel Zeolite-Resin Composite Biomaterial toward Dental Tissue Self-Healing Applications*, 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ιατρικής Φυσικής 2024, 4-6 Οκτωβρίου 2024, Αθήνα.

2. Οδοντικός Ιστός

Τα δόντια έχουν πολλαπλή χρησιμότητα, λόγω του ρόλου τους στη μάσηση, την πέψη, την ομιλία και την αισθητική. Καθώς τεμαχίζουν και λειοτριβούν την τροφή συνιστούν βασικά όργανα του πεπτικού συστήματος συμβάλλοντας στην κατάποση και τη βέλτιστη διάσπασή της σε θρεπτικά συστατικά από τον εντερικό σωλήνα. Επιπλέον, συμμετέχουν στη σωστή εκφορά του λόγου και ιδιαίτερα στην άρθρωση των οδοντικών σύμφωνων τ, δ, θ και ντ αλλά και έχουν ουσιαστικό ρόλο στην αισθητική εμφάνιση του χαμόγελου συνεισφέροντας στην κοινωνική αλληλεπίδραση και την αυτοπεποίθηση.

2.1 Ανατομία Δοντιού

Ο μέσος ενήλικας έχει 32 μόνιμα δόντια τα οποία είναι αμφιπλευρικά συμμετρικά στην άνω και κάτω γνάθο της στοματικής κοιλότητας. Κάθε γνάθος αποτελείται από 4 διαφορετικούς τύπους δοντιών, τα οποία όπως παρατηρείται στην **Εικόνα 2-1**, με κατεύθυνση από μπροστά προς τα πίσω είναι οι τομείς ή κοπτήρες, οι κυνόδοντες, οι προγόμφιοι και οι γομφίοι.



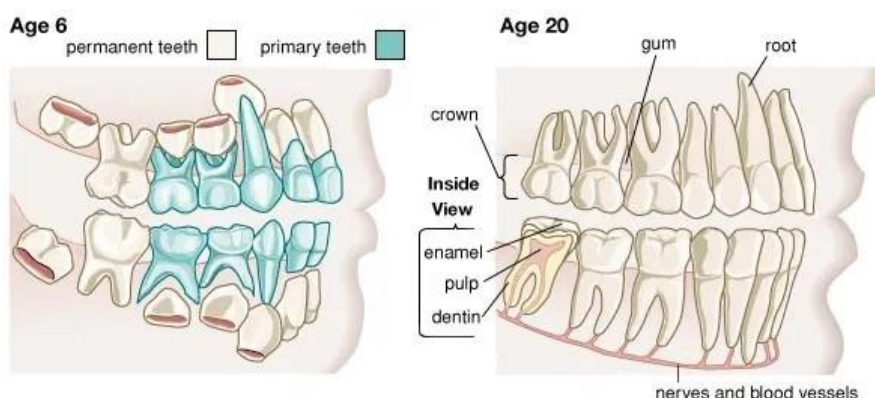
Εικόνα 2-1: Τύποι δοντιών άνω γνάθου. [1]

Μορφολογικά σε κάθε δόντι διακρίνονται δύο τμήματα κυρίως, η μύλη (crown) και η ρίζα (root), ενώ το στενότερο τμήμα του δοντιού που διαχωρίζει τα δύο ονομάζεται αυχέννας (cervix). Η μύλη συνιστά το τμήμα που βρίσκεται μέσα στην στοματική κοιλότητα και εξέχει από τα ούλα και η ρίζα το τμήμα που εμφανίζεται μέσα στο οστό της γνάθου (φατνίο).

Κάθε δόντι αποτελείται από τέσσερις ιστούς, την αδαμαντίνη (enamel), την οδοντίνη (dentin), την οστεΐνη (cementum) και τον πολφό (pulp). Η αδαμαντίνη περιβάλλει τη μύλη με σκοπό να προστατεύει την οδοντίνη από βλαπτικά ερεθίσματα όπως η τερηδόνα, δεν έχει δυνατότητα αναγέννησης και συνιστά τον σκληρότερο ιστό του ανθρώπινου σώματος, λόγω της ελάχιστης (3-4%) σύστασής της σε νερό. Αυτό σε συνδυασμό με το ότι στερείται ελαστικότητας την καθιστά ψαθυρή. Έχει μεγαλύτερη αντοχή σε θλιπτικές δυνάμεις αλλά μικρότερη σε εφελκυστικές. Η οδοντίνη καθορίζει το σχήμα και το μέγεθος του δοντιού, καθώς συνιστά το μεγαλύτερο όγκο του, και

περικλείει τον πολφό, έναν συνδετικό ιστό αποτελούμενο από νεύρα και αγγεία υπεύθυνο για την παραγωγή και θρέψη της. Αν και λιγότερο σκληρή από την αδαμαντίνη, έχει υψηλή ελαστικότητα με δυνατότητα αναγέννησης. Την οδοντίνη στο τμήμα της ρίζας περιβάλλει η οστεΐνη που συγκρατεί και στηρίζει το δόντι στο φατνίο. Σχετικά με τη χημική σύστασή τους, η αδαμαντίνη αποτελείται κατά κύριο λόγο από ανόργανα συστατικά (υδροξυαπατίτη), η οδοντίνη σε ποσοστό 70% περίπου από ανόργανα, 18-20% οργανικά και 10-12% νερό, ενώ η οστεΐνη 65% ανόργανα, 23-25% οργανικά και 10-12% νερό. [1, 2]

Καθώς στον άνθρωπο αναπτύσσονται δύο γενιές δοντιών, τα νεογιλά (primary) και τα μόνιμα δόντια (permanent), υπάρχουν τρεις οδοντοφυΐες, η νεογιλή, η μόνιμη και η μικτή κατά την οποία τα νεογιλά συνυπάρχουν με τα μόνιμα, αφού σταδιακά αντικαθίστανται από αυτά κατά τον 6^ο έως τον 17^ο χρόνο ανάπτυξης. Στην Εικόνα 2-2 αναπαριστάται η οδοντοφυΐα ανθρώπου στην ηλικία των 6 και 20 ετών. Σε αντίθεση με τα μόνιμα, τα νεογιλά είναι 20 στο σύνολο χωρίς προγομφίους και τρίτους γομφίους (φρονιμίτες), μικρότερα σε μέγεθος και με επίσης μικρότερες και λιγότερο ισχυρές ρίζες. Ειδικότερα, η αδαμαντίνη των νεογιλών είναι πιο λευκή, λαμπερή και διαπερατή συγκριτικά με αυτήν των μόνιμων, ενώ τη χαρακτηρίζει και μικρότερο πάχος κατά 0.5-1.0 mm. [1]



Εικόνα 2-2: Διάγραμμα νεογιλών και μόνιμων δοντιών ανθρώπου. [3]

Κατά την οδοντική απόφραξη, δηλαδή όταν τα δόντια της άνω και κάτω γνάθου βρίσκονται σε επαφή, παρατηρούνται μέγιστες δυνάμεις μεταξύ 200 N και 3500 N. Στη μόνιμη οδοντοφυΐα οι μασητικές δυνάμεις είναι περίπου 150 N στους τομείς, 200 N στους κυνόδοντες, 300 N στους προγομφίους και 400-800 N στον πρώτο και δεύτερο γομφίο. Μάλιστα, στα παιδιά κατά την ανάπτυξή τους εντοπίζεται αύξηση των μασητικών δυνάμεων από τα 235 N στα 494 N με μέση ετήσια αύξηση τα 22 N περίπου. [4]

2.2 Οδοντικές Επεμβάσεις

Οι κληρονομικοί και πολλές φορές περιβαλλοντικοί παράγοντες, η κακή στοματική υγιεινή αλλά και η συσσώρευση της τροφής μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στα δόντια και να οδηγήσουν σε οδοντική φθορά και παθολογικά θέματα με τα ούλα.

Τότε ο οδοντίατρος καλείται να επέμβει, ανάλογα με την ιδιαιτερότητα του περιστατικού, ώστε να αποτρέψει την εξέλιξη της βλάβης και να εξασφαλίσει την ακεραιότητα του οδοντικού ιστού.

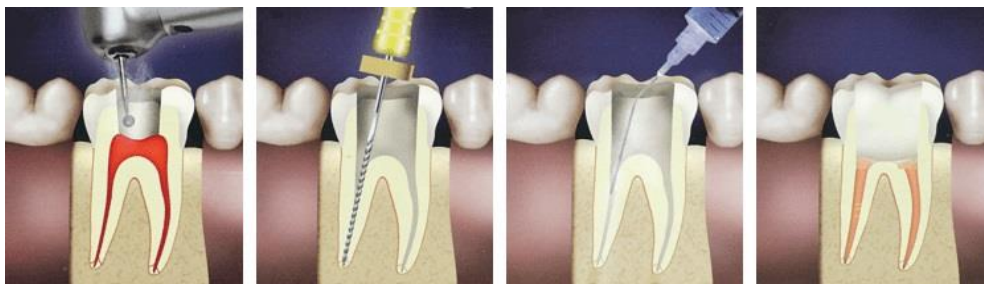
Ο καθαρισμός των δοντιών στοχεύει στην αφαίρεση της συσσωρευμένης πέτρας αλλά και της οδοντικής μικροβιακής πλάκας από την επιφάνεια των δοντιών και των ούλων για τη βελτίωση και διατήρηση της στοματικής υγείας. Τη μικροβιακή πλάκα απαρτίζουν μικρόβια, υπολείμματα τροφών (κυρίως υδατάνθρακες) και διάφορα συστατικά του σάλιου, τα οποία αν δεν απομακρυνθούν επιτυχώς θα οδηγήσουν σε τερηδόνα. Το αποτέλεσμα τότε θα είναι η σταδιακή και μη αναστρέψιμη χημική αποσύνθεση οδοντικού ιστού που ξεκινά από την αδαμαντίνη και μπορεί να φτάσει μέχρι τον πολφό προσβάλλοντας το οδοντικό νεύρο και προκαλώντας φλεγμονή.

Αν ο οδοντίατρος κρίνει ότι οι φθορές που έχει προκαλέσει η τερηδόνα μπορούν να αποκατασταθούν άμεσα, θα αντιμετωπίσει το πρόβλημα με έμφραξη (σφράγισμα). Κατά αυτόν τον τρόπο, θα αφαιρέσει αρχικά το κατεστραμμένο τμήμα του δοντιού, θα καθαρίσει την περιοχή και θα εμφράξει την κοιλότητα που έχει δημιουργηθεί με αμάλαμα, χρυσό ή σύνθετη ρητίνη, όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 2-3**.



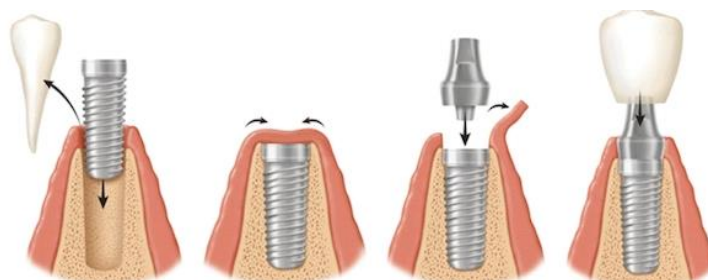
Εικόνα 2-3: Σφράγισμα αμαλγάματος (αριστερά), χρυσού (κέντρο) και σύνθετης ρητίνης (δεξιά). [5]

Στην περίπτωση πολφικής φλεγμονής που προσβάλλει το νεύρο, λόγω τερηδόνας ή οδοντικού κατάγματος, ακολουθείται ενδοδοντική θεραπεία (απονεύρωση) για τη διατήρηση του δοντιού, τα στάδια της οποίας αναπαριστώνται στην **Εικόνα 2-4**. Αρχικά αφαιρούνται ο μολυσμένος πολφός και τα υπολείμματά του, έπειτα καθαρίζεται και απολυμαίνεται η πολφική κοιλότητα και τέλος γίνεται έμφραξη της με βιολογικά συμβατό υλικό. Αν η φλεγμονή δεν αντιμετωπιστεί εγκαίρως προκαλείται τοπική συσσώρευση πύου δημιουργώντας απόστημα, το οποίο μπορεί να καταλήξει σε απώλεια του δοντιού. Η αντιμετώπισή του γίνεται χειρουργικά με ακρορριζεκτομή απομακρύνοντας τον μολυσμένο ιστό και αφαιρώντας 3 mm της άκρης της ρίζας όπου εμπεριέχονται συνήθως τα πιο πολλά μικρόβια. [6]



Εικόνα 2-4: Στάδια ενδοδοντικής θεραπείας. [6]

Αν υπάρχει κίνδυνος μόλυνσης, όπως από έγκλειστους φρονιμίτες, ή χαρακτηρίζεται απαραίτητη η απομάκρυνση δοντιού για την πραγματοποίηση θεραπείας, όπως στην τοποθέτηση γέφυρας, πραγματοποιείται εξαγωγή του δοντιού. Ο χειρουργός οδοντίατρος αφαιρεί ολόκληρο το δόντι ή ρίζα του φατνίου αλλά μόνο όταν κρίνεται ως ύστατη λύση. Τότε η αντικατάσταση του εξαγόμενου δοντιού γίνεται με οδοντικό εμφύτευμα καθαρού τιτανίου, κράματος τιτανίου ή ζirkονίας που τοποθετείται χειρουργικά στο φατνίο. Η διαδικασία στηρίζεται στην οστεοενσωμάτωση του εμφυτεύματος σε περίοδο 3-6 μηνών, στο πέρας της οποίας τοποθετείται προσθετικό κολόβωμα για τη σύνδεση του εμφυτεύματος με το τεχνητό δόντι. Όλα τα παραπάνω απεικονίζονται στην **Εικόνα 2-5**.



Εικόνα 2-5: Στάδια τοποθέτησης οδοντικού εμφυτεύματος.

Συνηθισμένη επέμβαση συνιστούν και οι όψεις ρητίνης, οι οποίες είναι λεπτές επικαλύψεις σύνθετης ρητίνης που τοποθετούνται στο μπροστινό μέρος των δοντιών, για να αντιμετωπιστούν θέματα που αφορούν στο σχήμα, το χρώμα ή τη σύγκλιση των δοντιών.

Επιπλέον, το μασελάκι και τα σιδεράκια χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση του ακατάλληλου δαγκώματος που εμποδίζει την ομιλία και τη μάσηση ή και επηρεάζει την αισθητική εμφάνιση του προσώπου. Αναφορικά με το πρώτο, ο ορθοδοντικός λαμβάνει αποτύπωμα των δοντιών του ασθενούς με ειδική πάστα που δρα σαν εκμαγείο, για να κατασκευάσει εξατομικευμένο μασελάκι. Καθώς η θεραπεία αυτή εφαρμόζεται κυρίως σε παιδιά με μικτή οδοντοφυΐα, είναι πιθανό να χρειαστεί να κατασκευαστούν περισσότερα του ενός. Από την άλλη, τα σιδεράκια εφαρμόζονται σε εφήβους, όταν έχουν ανατείλει όλα τα μόνιμα δόντια. Συνιστώνται από μικρά μεταλλικά άγκιστρα τοποθετημένα στην μπροστινή επιφάνεια των δοντιών, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ειδικό οδοντιατρικό σύρμα και ελαστικές ή μεταλλικές προσδέσεις, ώστε να ασκείται ήπια, διαρκής και σταθερή πίεση.

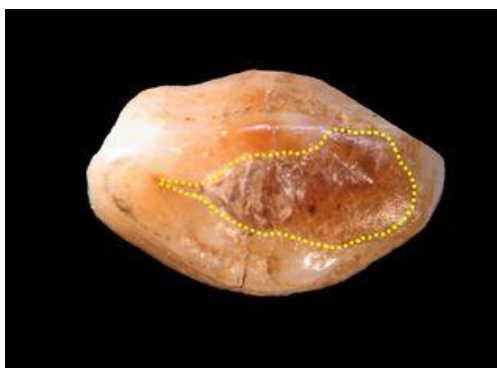
3. Οδοντικά Βιοϋλικά

3.1 Ιστορική Αναδρομή

Στοιχεία που χρονολογούνται έως και δεκάδες χιλιάδες έτη πριν δείχνουν την προσπάθεια των ανθρώπων να προετοιμάσουν και να εμφράξουν οδοντικές κοιλότητες με ποικίλα υλικά αλλά και να αντικαταστήσουν τα χαμένα δόντια, ώστε να αντιμετωπιστούν διάφορα οδοντικά προβλήματα.

Συγκεκριμένα, στην περιοχή του Riparo Fredian στην Τοσκάνη της Ιταλίας βρέθηκαν οι πρώτες ενδείξεις ύπαρξης οδοντικών εμφράξεων σε ανθρώπινα λείψανα. Δημοσίευση του 2017 καταγράφει ότι οι κεντρικοί κοπήρες ηλικίας 13000 ετών παρουσίαζαν τρύπες που φέρουν μικρά οριζόντια σημάδια, τα οποία καταδεικνύουν την προθανάτια χρήση εργαλείου διάτρησης για την αφαίρεση μολυσμένου ιστού. Επιπλέον, αν και το υλικό οδοντικής έμφραξης δεν υπάρχει πια, στα τοιχώματα της πολφικής κοιλότητας εντοπίστηκαν ίχνη σύνθετου υλικού αποτελούμενου από μια φυσική ουσία που μοιάζει με πισσάσφαλτο (bitumen) και οργανικές ίνες [7]. Μάλιστα, σε ασσυριακή πλάκα της 2^{ης} χιλιετίας π.Χ. αναγράφεται η αποτελεσματική βιοδραστική ιδιότητα της πισσασφάλτου και συστήνεται η εφαρμογή της σε σηπτικό δόντι. [8]

Το 2012 ανακαλύφθηκε σε μια σπηλιά στη βόρεια Ίστρια της Σλοβενίας ανθρώπινο λείψανο κάτω γνάθου ηλικίας 6500 ετών, του οποίου ο αριστερός κυνόδοντας έφερε ρωγμή με ίχνη έμφραξης από κηρήθρα, η οποία φαίνεται στην **Εικόνα 3-1**. Δεδομένου ότι υπήρχε εκτεθειμένη οδοντίνη και σε άλλα δόντια χωρίς όμως την εφαρμογή κηρήθρας, πιστεύεται ότι σκοπός ήταν η μείωση της οδοντικής ευαισθησίας και του πόνου. Ωστόσο, δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί, αν η διαδικασία έμφραξης πραγματοποιήθηκε προθανάτια ή μεταθανάτια. [9]



Εικόνα 3-1: Η στεφάνη του κυνόδοντα σε μασητική όψη. Με κίτρινη διακεκομμένη γραμμή ορίζεται η επιφάνεια που καλύπτεται από κηρήθρα. [9]

Την περίοδο της Κλασικής Εποχής κατά τον 5^ο αιώνα π.Χ. περιγράφεται στα «Άπαντα του Ιπποκράτη» η πρώτη προσπάθεια αντικατάστασης των χαμένων φυσικών δοντιών με τεχνητά κατασκευασμένα από κόκαλο ή ελεφαντόδοντο και στερεωμένα στη γνάθο με σύρμα χρυσού ή μεταξίου. Τον 4^ο αιώνα π.Χ. ο Αριστοτέλης, επίσης, γράφει για τη θεραπεία της τερηδόνας, την εξαγωγή δοντιού με

λαβίδα και την σταθεροποίηση των χαλαρών δοντιών με σύρμα. Τον 1^ο αιώνα μ.Χ. ο Ρωμαίος συγγραφέας Αύλος Κορνήλιος Κέλσος εξηγεί στο ιατρικό του έργο «De Medicina» την σταθεροποίηση των χαλαρών δοντιών και την αλλογενή αντικατάστασή τους χωρίς να αναφέρεται η επιτυχία της θεραπείας. Τον 2^ο αιώνα μ.Χ. οι Ετρούσκοι χρησιμοποιούσαν ήδη τον χρυσό ως υλικό κατασκευής στεφανών και γεφυρών με ζωικά ή ανθρώπινα δόντια, η εφαρμογή του οποίου άρχισε να εντοπίζεται στα οδοντικά σφραγίσματα τον 18^ο αιώνα στην Ευρώπη. [10]

Κατά τη δυναστεία των Τανγκ στην Κίνα περιγράφεται η πρώτη χρήση σφραγίσματος αμαλγάματος ως κράμα από κασσίτερο και ασημί στα αρχαία ιατρικά κείμενα του Su Kung το 659. Η ακριβής σύνθεση του κράματος δημοσιεύτηκε γραπτώς από τον Liu Wentai το 1505 και ανέφερε την προσθήκη υδραργύρου. Δεκαετίες μετά, το 1826 στη Γαλλία ο M. Traveau περιέγραψε τη σύνθεση αμαλγάματος αναμειγνύοντας ασημένια νομίσματα με υδράργυρο. Το 1833 οι αδερφοί Crawcours εισήγαγαν το αμάλγαμα ως υλικό έμφραξης στις ΗΠΑ όμως η χρήση του απαγορεύτηκε από την Αμερικανική Εταιρεία Χειρουργών Οδοντιάτρων (American Society of Dental Surgeons), επειδή επέφερε κίνδυνο στην ανθρώπινη υγεία. Μετά τη διάλυσή της το 1856 και την ίδρυση του Αμερικάνικου Οδοντιατρικού Συλλόγου (American Dental Association) το 1859, το αμάλγαμα άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως. [11, 12]

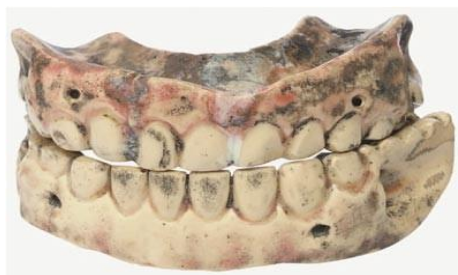
Αξίζει να σημειωθεί ότι οι Μάγια, ένας πολιτισμός με αναπτυγμένες οδοντιατρικές τεχνικές, χρησιμοποιούσαν ποικιλία ορυκτών ως οδοντικά ένθετα πιθανόν για αισθητικό σκοπό. Με έναν χάλκινο σωλήνα μικρής διαμέτρου άνοιγαν μια τρύπα στο σμάλτο των μπροστινών συνήθως δοντιών και τοποθετούσαν λαξευμένα ένθετα κατασκευασμένα από σερπεντίνη, νεφρίτη και κινναβαρίτη. Στην **Εικόνα 3-2** απεικονίζεται το τμήμα της γνάθου από κρανίο Μάγια. [12]

Ακόμη, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τη δεκαετία του 1930, ανακαλύφθηκε στην Ονδούρα ανθρώπινη κάτω γνάθος με τρία οδοντικά εμφυτεύματα από τμήματα κοχυλιού σε σχήμα δοντιού. Το οστό που χρονολογήθηκε τον 6^ο αιώνα μ.Χ. παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3-2** και παρουσίασε οστική ανάπλαση γύρω από τα εμφυτεύματα αλλά και σχηματισμό πέτρας οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για ένα από τα πρώτα λειτουργικά εμφυτεύματα. [12]



Εικόνα 3-2: (αριστερά) Δόντια με ημιπολύτιμο λίθο σε κρανίο Μάγια χρονολογούμενο τον 8^ο αιώνα μ.Χ.. (δεξιά) Τμήμα της κάτω γνάθου με εμφυτεύματα από κοχύλι, το οποίο εντοπίστηκε στην Ονδούρα. [12]

Τον 18^ο αιώνα ο Pierre Fauchard άρχισε να μελετά την πορσελάνη, ώστε να μιμηθεί τη φυσική γυαλάδα και το χρώμα των δοντιών. Έπειτα, ο Nicolas Dubois de Chémant κατοχύρωσε την πρώτη πατέντα για τα δόντια πορσελάνης. Στην **Εικόνα 3-3** παρουσιάζεται μια πλήρης πορσελάνηνη οδοντοστοιχία της συγκεκριμένης περιόδου, ειδικά διαμορφωμένη για το άτομο που τη χρησιμοποιούσε. [13] Στη συνέχεια, ο Giuseppangelo Fonzi εφηύρε ορυκτά δόντια από συστατικά που έφεραν καολινίτη, ανάμεσα τους ο αργιλώδης πηλός, το Si, το ZnO και το TiO₂, για να δημιουργήσει διάφορες αποχρώσεις. Με αυτόν τον τρόπο, χρησιμοποιώντας διαφορετικά οξείδια μετάλλων και προσαρμόζοντας την αναλογία τους έγινε ο πρώτος που απέκτησε 26 διαφορετικές αποχρώσεις και κυρίως τη «διαφανή» που κατέστησε εφικτή την παρόμοια εμφάνιση των τεχνητών δοντιών με αυτή των φυσικών. [12]



Εικόνα 3-3: Πρόσθια όψη άνω και κάτω πορσελάνηνης οδοντοστοιχίας του 18^{ου} αιώνα. [13]

Τεκμηριωμένα το πρώτο ενδοστικό μεταλλικό εμφύτευμα εφευρέθηκε το 1809 από τον J. Maggiolo και περιελάμβανε την εισαγωγή χρυσού σωλήνα στο φατνίο πρόσφατα εξαγόμενου δοντιού, ωστόσο η μέθοδος απέτυχε λόγω ουλικής φλεγμονής. Όμοια εφαρμόστηκαν σωλήνες πορσελάνης, ασημιού και ιριδίου αλλά χωρίς μεγάλη επιτυχία. Έναν αιώνα μετά, το 1931, ο Alvin Strock εφάρμοσε επιτυχώς εμφύτευμα οδοντικής βίδας από κράμα Co-Cr-Mo (βιτάλλιο) και ύστερα από την εμφάνιση οστικής ανάπλασης γύρω του, τοποθέτησε στεφάνη πορσελάνης πάνω του. Η επιτυχής τοποθέτηση των ενδοστικών εμφυτευμάτων θεμελιώθηκε το 1947 με την ενδοφατνιακή εμφύτευση κούφιας σπειροειδούς βίδας ανοξειδωτου χάλυβα ή σύρματος τανταλίου από τον Manlio Formiggini και ολοκληρώθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1970, όταν ο Per-Ingvar Brånemark που αναγνωρίζεται ως ο πατέρας της σύγχρονης οδοντικής εμφυτευματολογίας ανέπτυξε οδοντικά εμφυτεύματα βίδας τιτανίου με μικρά σπειρώματα που επέτρεπαν την άρτια οστεοενσωμάτωση. [12]

3.2 Σύγχρονα Βιοϋλικά στην Οδοντιατρική

Τα οδοντικά βιοϋλικά ταξινομούνται τυπικά σε 4 κατηγορίες – τα μέταλλα, τα πολυμερή, τα κεραμικά και τα σύνθετα υλικά – που διαφέρουν ως προς την πυκνότητα, τη διαφάνεια, την εφαρμογή και το κόστος τους, μεταξύ άλλων. Προϋποθέσεις, όπως η αισθητική, η απαιτούμενη σκληρότητα και η οστεοενσωμάτωση καθορίζουν την επιλογή της κατάλληλης κατηγορίας για την επίτευξη του πιο φυσικού αποτελέσματος στον ασθενή.

3.2.1 Μέταλλα

Τα μέταλλα και τα κράματα χρησιμοποιούνται ευρέως στις οδοντικές εμφράξεις, τις αποκαταστάσεις και τα εμφυτεύματα. Αν και αισθητικά είναι οπτικά διακριτά στα δόντια, χαρακτηρίζονται από σκληρότητα και αντοχή στο χρόνο. Μάλιστα, λόγω ελατότητας και ολκιμότητας παρουσιάζουν πλαστική συμπεριφορά κάνοντας δυνατή την κατεργασία τους.

Τα σφραγίσματα αμαλγάματος αποτελούν μείγμα κράματος Cu, Ag, Sn και μερικές φορές σωματιδίων Zn με Hg. Είναι ανθεκτικά στη φθορά με μεγάλη διάρκεια ζωής και πολύ οικονομικά αλλά έχουν μη φυσικό χρώμα που τα καθιστά μη κατάλληλα για εφαρμογή σε μπροστινά δόντια. [4] Ακόμη, διάφορες μελέτες αμφισβητούν την ασφάλειά τους ως προς την υγεία του ασθενούς και του οδοντιάτρου, λόγω της τοξικότητάς τους. [14-16] Ειδικότερα, έχει παρατηρηθεί συσχέτισή τους με την περιοδοντίτιδα και με υψηλότερο κίνδυνο εμφάνισης της νόσου του Αλτσχάιμερ και του Πάρκινσον. [17-19]

Τα αμαλγάματα, σήμερα, έχουν σχεδόν αντικατασταθεί από τις σύνθετες ρητίνες, οι οποίες υπερτερούν αισθητικά, λόγω χρώματος, και χαρακτηρίζονται από παρόμοια αντοχή. Μάλιστα, μελέτη έδειξε ότι οι αποκαταστάσεις σύνθετης ρητίνης έχουν σημαντικά καλύτερη απόδοση από εκείνες του αμαλγάματος ύστερα από 12 χρόνια *in situ*. [20] Ωστόσο, δε συνιστούν το κατάλληλο υλικό για ένα εκτεταμένο σφράγισμα, επειδή φθείρονται με το χρόνο και χρωματίζονται από τον καπνό και τα ροφήματα όπως το τσάι και ο καφές. Εν αντιθέσει, τα σφραγίσματα οδοντικού χρυσού (Au) είναι τα πιο δαπανηρά αλλά διακρίνονται από υψηλή μακροβιότητα και βιοσυμβατότητα.

Τα ευγενή μέταλλα χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή στην οξειδωση και τη διάβρωση κατά την έκθεσή τους στον αέρα και το στοματικό περιβάλλον. Ωστόσο, το υψηλό κόστος του χρυσού οδήγησε στην ανάγκη εναλλακτικής θεραπείας του μεγαλύτερου μέρους του πληθυσμού και την ανάπτυξη των κραμάτων βασικών μετάλλων (Ni-Cr, Co-Cr και ανοξειδώτου χάλυβα). Βάσει της εκατοστιαίας κατά βάρος περιεκτικότητάς τους σε ευγενή μέταλλα τα κράματα μετάλλων για κινητή και ακίνητη οδοντική προσθετική εργασία διακρίνονται σε υψηλής αξίας ($\geq 60\%$ wt και ειδικά $\geq 40\%$ wt Au), πολύτιμα ($\geq 25\%$ wt) και βασικά ($< 25\%$ wt). [4]

Η κατασκευή των προσωρινών οδοντικών στεφανών γίνεται από ανοξειδωτο χάλυβα, υλικό με υψηλό όριο διαρροής και αντοχής στην κόπωση, χαρακτηριστικά που τον καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογή σε περιοχή έντονης μηχανική φόρτισης. Ιδιαίτερα στην ορθοδοντική χρησιμοποιείται στην κατασκευή του ορθοδοντικού σύρματος για τη μετακίνηση των δοντιών. Από την άλλη, όσον αφορά στα οδοντικά εμφυτεύματα καθώς υποβάλλονται σε μακροχρόνια μηχανική καταπόνηση, χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους Ti ή κράμα Ti-Ta, λόγω υψηλής βιοσυμβατότητας, αντοχής στη διάβρωση και επιτυχημένης οστεοενσωμάτωσης στη γνάθο. [4]

3.2.2 Πολυμερή

Τα πολυμερή είναι χαμηλής σκληρότητας και εξαιρετικά διαμορφώσιμα, για αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως στην επανορθωτική οδοντιατρική ως υλικά βάσης στην κατασκευή ολικής ή μερικής οδοντοστοιχίας, εμφυτεύματα γναθοπροσωπικής προσθετικής, κονίες συγκόλλησης, εμφρακτικά υλικά οπών και σχισμών αλλά και ως δίσκοι αποτυπώματος. Οι περισσότερες βάσεις οδοντοστοιχίας κατασκευάζονται πλέον από θερμοπλαστικό πολύ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA), μια σκόνη στερεάς μορφής, υψηλής διαφάνειας που μπορεί να προσαρμοστεί σε ευρύ φάσμα χρωμάτων και ειδικές χρωστικές για πολυμερή υλικά. Αυτά τα υλικά χαρακτηρίζονται από υψηλή αισθητική, χαμηλό κόστος, χαμηλή διαλυτότητα και εύκολο χειρισμό. Αν και θραύση είναι δυνατό να παρατηρηθεί, συμβαίνει κυρίως λόγω απροσεξίας ή λανθασμένης χρήσης και όχι λόγω μασητικής καταπόνησης. [4]

3.2.3 Κεραμικά

Τα κεραμικά είναι στερεά άμορφα ή μερικώς κρυσταλλικά ανόργανα υλικά που μπορεί να περιλαμβάνουν μεταλλικά ή μη μεταλλικά στοιχεία. Λόγω των ισχυρών ιοντικών ή ομοιοπολικών δεσμών στη δομή τους εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα καθιστώντας τα άκαμπτα και ψαθυρά. Ακόμη, χαρακτηρίζονται, από υψηλή αντοχή στη θλίψη αλλά μικρή στον εφελκυσμό, καθώς δεν εμφανίζουν πλαστική παραμόρφωση. [4]

Η οδοντιατρική πορσελάνη συνιστάται από υαλώδη πυριτική μήτρα με διασκορπισμένα ορυκτά κρυσταλλικά άλατα (χαλαζίας) και περιέχει μικρή ποσότητα μεταλλικών οξειδίων (Co, Fe, Cr) που λειτουργεί σαν χρωστική για την προσαρμογή του χρώματος σε αυτό των φυσικών δοντιών [4]. Κατά αυτόν τον τρόπο, χρησιμοποιείται στην κατασκευή έμμεσων αισθητικών αποκαταστάσεων (όψεων και ένθετων ή επένθετων), τεχνητών δοντιών μερικής ή ολικής οδοντοστοιχίας, καθώς και στην επικάλυψη μεταλλικών σκελετών, όπως στην περίπτωση των ακίνητων προσθετικών εργασιών, στις οποίες περιλαμβάνονται οι μεταλλοκεραμικές στεφάνες και γέφυρες. Ωστόσο, επειδή ο μεταλλικός σκελετός χρειάζεται να επικαλύπτεται με αδιαφανή πορσελάνη, η οποία χαρακτηρίζεται από έντονη αδιαφάνεια και ανακλαστικότητα, εμποδίζεται η απόδοση της φυσικής απόχρωσης του δοντιού. Λύση σε αυτό το θέμα έφερε η ανάπτυξη των ολοκεραμικών συστημάτων από βιοϋλικά, όπως η αλουμίνα και η ζirkονία, χωρίς την ανάγκη κατασκευής μεταλλικού σκελετού συνδυάζοντας τη βιοσυμβατότητα με την αισθητική απόδοση. [21]

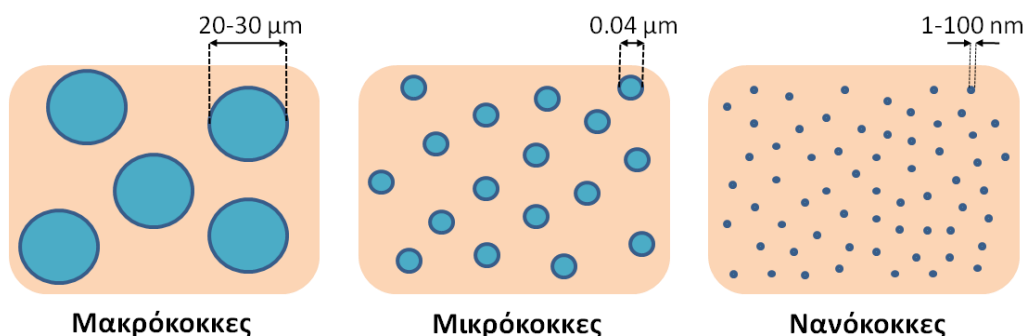


Εικόνα 3-4: Μεταλλοκεραμικές (αριστερά) και ολοκεραμικές (δεξιά) στεφάνες. [21]

3.2.4 Σύνθετα Υλικά

Τα σύνθετα υλικά αποτελούν συνδυασμό δύο ή περισσότερων κατηγοριών. Στην οδοντιατρική το πιο κοινό συνιστά συνδυασμό πολυμερικής ρητινώδους μήτρας και κεραμικού. Γενικά, αυτά τα πολυμερικά σύνθετα υλικά είναι εξαιρετικά διαμορφώσιμα, εφαρμόζονται στην αποκατάσταση των σκληρών ιστών και αναφέρονται ως «σύνθετες ρητίνες». Αποτελούνται από τρία βασικά μέρη, την πολυμερική ρητινώδη μήτρα (οργανική φάση), την πληρωτική-ενισχυτική ουσία (ανόργανη φάση) για τη βελτίωση των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων και το συζευκτικό μέσο που συνδέει τα δύο πρώτα. Στις σύγχρονες σύνθετες ρητίνες η μήτρα προκύπτει από τον πολυμερισμό ελεύθερων ριζών διμεθακρυλικών εστέρων (μονομερή), όπως ο γλυκιδυλικός μεθακρυλικός εστέρας της δισφαινόλης Α (Bis-GMA), ο αιθυλικός μεθακρυλικός εστέρας της δισφαινόλης Α (Bis-EMA), η διμεθακρυλική ουρεθάνη (UDMA), ο διμεθακρυλικός εστέρας της τριαιθυλικής γλυκόλης (TEGDMA) και η διμεθακρυλική δεκανδιόλη (D₃MA). [4]

Σύμφωνα με το μέγεθος των σωματιδίων ενισχυτικής ουσίας οι σύνθετες ρητίνες ταξινομούνται σε μακρόκοκκες (macrofilled), μικρόκοκκες (microfilled), νανόκοκκες (nanofilled), μικρο-υβριδικές (microhybrid) και νανο-υβριδικές (nanohybrid). Στην **Εικόνα 3-5** αναπαριστάται η μέση διάμετρος των σωματιδίων ενισχυτικών ουσιών στις μακρόκοκκες, τις μικρόκοκκες και τις νανόκοκκες σύνθετες ρητίνες.



Εικόνα 3-5: Μέση διάμετρος σωματιδίων ενισχυτικών ουσιών οδοντιατρικών σύνθετων ρητινών.

Η ανάπτυξη των νανόκοκκων ρητινών στηρίζεται στην εφαρμογή της νανοτεχνολογίας. Τα νανοσωματίδια της ενισχυτικής ουσίας με μέση διάμετρο από 20 έως 75 nm μπορούν να συνενώνονται, ώστε να σχηματίζουν νανοσυσσωματώματα (nanoclusters) μέσης διαμέτρου 0.6 μm. Αυτός ο συνδυασμός νανοσωματιδίων διαφορετικού μεγέθους επιδεικνύει εξαιρετικές ρεολογικές ιδιότητες. Μάλιστα, καθώς το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι αρκετά μικρότερο από το μήκος κύματος του ορατού φωτός (400-800 nm), το φως μπορεί να διέρχεται απευθείας από το υλικό υποδεικνύοντας υψηλή ημιδιαφάνεια. Κατά αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η διαμόρφωση μεγάλου εύρους αποχρώσεων και αδιαφάνειας, ανάλογα με την επιθυμητή αισθητική αποκατάσταση. [4]

3.3 Απαιτούμενες Βασικές Ιδιότητες Οδοντιατρικών Υλικών

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό τα οδοντικά υλικά να εμφανίζουν συγκεκριμένες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες σχετίζονται με τη μάζηση αλλά και τις συνήθειες που μπορεί να έχει ο ασθενής και κρίνονται απαραίτητες για την εφαρμογή τους στο στοματικό περιβάλλον. Στον **Πίνακα 3-1** αναφέρονται ορισμένες από αυτές.

	Υλικά αποκατάστασης		
	Κλάση I	Κλάση II	Κλάση III
Χρόνος εργασίας (sec)	≥ 90	-	≥ 90
Χρόνος πολυμερισμού (min)	≤ 5	-	≤ 10
Βάθος πολυμερισμού* (mm)	-	1 (αδιαφανή) 1.5 (άλλα)	-
Υδατοαπορροφητικότητα (μg/mm³)	≤ 40		
Διαλυτότητα (μg/mm³)	≤ 7.5		
Αντοχή στην κάμψη (MPa)	Τύπος 1	80	80 ^α 100 ^β
	Τύπος 2	50	50 ^α

* Η τιμή δεν πρέπει να είναι μικρότερη περισσότερο από 0.5 mm από την τιμή του κατασκευαστή.

^α Ομάδα 1: ενδοστοματικός πολυμερισμός

^β Ομάδα 2: εξωστοματικός πολυμερισμός

Πίνακας 3-1: Φυσικομηχανικές ιδιότητες οδοντικών υλικών αποκατάστασης, εξαιρουμένων των υαλοϊονομερών κονιών συγκόλλησης βάσει των προδιαγραφών ISO 4049. [22]

3.3.1 Βιοσυμβατότητα

Επειδή τα οδοντιατρικά υλικά έρχονται σε άμεση επαφή με τον στοματικό βλεννογόνο, τον σκληρό οδοντικό ιστό, τον πολφό και το περιοδόντιο, κρίνεται αναγκαίο να παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό βιοσυμβατότητας. Το βιοϋλικό χρειάζεται να επιτελεί τον σκοπό για τον οποίο έχει σχεδιαστεί ελαχιστοποιώντας την εμφάνιση οποιασδήποτε ανεπιθύμητης και μη ανεκτής αντίδρασης από τον βιολογικό οργανισμό. Συγκεκριμένα για την επίτευξη της βιοσυμβατότητας είναι σημαντικό να ελαχιστοποιηθούν κι αν είναι δυνατό να μηδενιστούν παράγοντες του υλικού που μπορεί να είναι υπεύθυνοι για την ενεργοποίηση του ανοσολογικού μηχανισμού λόγω πρόκλησης υπερευαισθησίας, αλλεργικής αντίδρασης, φλεγμονής, τραύματος ή ακόμα και καρκινογένεσης.

3.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες

Ο ρόλος της αδαμαντίνης είναι το άλεσμα της τροφής και η προστασία της οδοντίνης, καθώς χαρακτηρίζεται από μεγάλη σκληρότητα και άρα αντοχή στη φθορά. Ως αποτέλεσμα, το υλικό αποκατάστασής της χρειάζεται να έχει σκληρότητα όμοια ή μικρότερη από τη δική της, ώστε να μη δημιουργήσει κάποιο κάταγμα στον φυσικό σκληρό οδοντικό ιστό κατά τη μάζηση. Από την άλλη, καθώς ρόλος της οδοντίνης

είναι να απορροφά τις μασητικές δυνάμεις, λόγω υψηλότερης ελαστικότητας, το υλικό αποκατάστασής της χρειάζεται να διακρίνεται από τιμές μέγιστης τάσης, μέγιστης παραμόρφωσης αλλά και μέτρου ελαστικότητας σε θλίψη τουλάχιστον ίσες ή κατά προτίμηση μεγαλύτερες από τη δική της. [23]

Στον Πίνακα 3-2 παρουσιάζονται τα προαναφερθέντα μεγέθη των σκληρών οδοντικών ιστών και υλικών αποκατάστασης υπό δοκιμή θλίψης. Η μέγιστη τάση και παραμόρφωση λήφθηκαν στο όριο διαρροής και αναφέρεται ότι η σκληρότητα Vickers στηρίχτηκε στη βιβλιογραφία. Το αμάλαμα, ο χρυσός και η ρητίνη έχουν χαμηλότερη τιμή σκληρότητας από την αδαμαντίνη, ενώ ο χρυσός και η ρητίνη εμφανίζουν μεγαλύτερη μέγιστη τάση και παραμόρφωση από την οδοντίνη. [23]

	Μέγιστη τάση (MPa)	Μέγιστη παραμόρφωση (%)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Σκληρότητα Vickers
Αδαμαντίνη	62.2±23.8	4.5±0.8	1.3±0.3	274.8±18.1
Οδοντίνη	193.7±30.6	11.9±0.1	1.7±0.3	65.6±3.9
Αμάλαμα	115.0±40.6	7.8±0.5	1.4±0.5	90
Οδοντιατρικό κεραμικό	55.0±24.8	4.0±0.1	1.5±0.6	420
Οδοντιατρικός χρυσός	291.2±45.3	12.7±0.8	2.3±0.3	130-135
Μικρο-υβριδική ρητίνη	274.6±52.2	32.8±0.5	0.8±0.9	86.3-124.2
Ζιρκονία	2206.0±522.9	63.5±14.0	3.9±0.2	1250
Κράμα Τιτανίου	953.4±132.1	45.3±7.4	2.2±0.3	349

Πίνακας 3-2: Μηχανικές ιδιότητες σκληρών οδοντικών ιστών και υλικών αποκατάστασης υπό δοκιμή θλίψης και τιμές σκληρότητας. [23]

3.3.3 Υδατοαπορροφητικότητα και Διαλυτότητα

Η ρητινώδης μήτρα της σύνθετης ρητίνης τείνει σε προσρόφιση ύδατος και διάλυση, όταν βρεθεί σε υδατικό ή οργανικό διαλύτη. Προκειμένου όμως ένα οδοντικό υλικό να μη μεταβάλλεται ως προς τις διαστάσεις του και να μην απελευθερώνει τοξικές ουσίες μετά την τοποθέτησή του στο στοματικό περιβάλλον, χρειάζεται να έχει χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα και διαλυτότητα.

Η προσρόφιση ύδατος επηρεάζεται από την υδροφιλικότητα της ρητινώδους μήτρας αλλά και εξαρτάται από το κλάσμα όγκου του πολυμερούς. Καθώς τα μόρια νερού εισχωρούν στο σημείο σύνδεσης οργανικής μήτρας και ενισχυτικών ουσιών, σχηματίζουν δεσμό με τις υδροξυλομάδες ή τις εστερομάδες υποβαθμίζοντας τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Οι υβριδικές ρητίνες έχουν μικρότερο κλάσμα όγκου, χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη υδατοαπορροφητικότητα (5-17 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) σε σύγκριση με τις μικρόκοκκες (26-30 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) και παρουσιάζουν μικρότερη υγροσκοπική διαστολή, όταν εκτίθενται σε περιβάλλον υγρασίας. Κατά τη μελέτη της

υγροσκοπικής διαστολής μετά το πέρας 15 min από τον αρχικό πολυμερισμό, οι περισσότερες σύνθετες ρητίνες εμφανίζουν το μεγαλύτερο ποσοστό διαστολής στις 4 ημέρες, ενώ απαιτούνται 7 ημέρες, για να φτάσουν σε ισορροπία (equilibrium). Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 4049:2019 Dentistry – Polymer-Based Restorative Materials η υδατοαπορροφητικότητα των πολυμερικών υλικών για οδοντιατρικές αποκαταστάσεις πρέπει να είναι μικρότερη από $40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. [4]

Η διαλυτότητα ενισχύεται λόγω του ατελούς πολυμερισμού, ο οποίος οφείλεται σε ανεπαρκή ένταση ή διάρκεια ακτινοβόλησης και κατ' επέκταση μειωμένη διεισδυτική ικανότητα και βάθος πολυμερισμού. Στις σύνθετες ρητίνες κυμαίνεται μεταξύ $0.25-2.5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ και έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση οργανικών και ανόργανων συστατικών, όπως των μορίων Bis-GMA, TEGDMA και των ιόντων ενισχυτικών ουσιών. Για παράδειγμα, αναφέρεται ότι κατά την αποθήκευση σύνθετων μικρο-υβριδικών ρητινών στο νερό παρατηρείται υψηλή απελευθέρωση ιόντων Si ($15-17 \mu\text{g}/\text{ml}$) τον πρώτο μήνα. Επιπλέον, κλινικά μπορεί να προκαλέσει τη μεταβολή των διαστάσεων του υλικού και τον πρώιμο αποχρωματισμό του. Επομένως, κατά το πρότυπο ISO 4049 η διαλυτότητα των σύνθετων ρητινών πρέπει να είναι μικρότερη από $7.5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. [4]

3.3.4 Αισθητική

Τα βιοϋλικά χρειάζεται εκτός από λειτουργικό ρόλο να έχουν και αισθητικό, δηλαδή να χαρακτηρίζονται από φυσική εμφάνιση η οποία ταιριάζει με τον σκληρό οδοντικό ιστό ή τους μαλακούς ιστούς του στόματος. Αναφορικά με τις σύνθετες ρητίνες οι παράμετροι που επηρεάζουν την αισθητική τους απόδοση είναι το χρώμα και η διαφάνεια.

Καθώς τα μονομερή των ρητινών είναι άχρωμα και διαυγή, το χρώμα καθορίζεται κυρίως από τις ανόργανες ενισχυτικές ουσίες και ενσωματωμένες χρωστικές και η διαφάνεια από τη διάθλαση του φωτός, λόγω του μεγέθους των ενισχυτικών ουσιών. Όσο πιο μικρό είναι το μέγεθός τους τόσο πιο πολύ περιορίζεται η διάθλαση μέσα στη μάζα του υλικού αυξάνοντας τη διαφάνειά του. Μάλιστα, το σχήμα των ενισχυτικών ουσιών καθορίζει και τη χρωματική απόδοση, αφού αυτές με σφαιρικό σχήμα, λόγω μεγαλύτερης ανάκλασης φωτός, παρουσιάζουν πιο κόκκινη και μπλε απόχρωση συγκριτικά με του μη σφαιρικού σχήματος που παρουσιάζουν πιο κίτρινη και πράσινη. [24]

Ωστόσο, αν και η διαφάνεια είναι αυτή που προσδίδει τον αναγκαίο «χαμαιλιοντισμό» – φαινόμενο κατά το οποίο η αποκατάσταση προσλαμβάνει τα χρωματικά χαρακτηριστικά των παρακείμενων σκληρών οδοντικών ιστών –, είναι σημαντικό να υπάρχει και αδιαφάνεια. Διαφορετικά, η αποκατάσταση θα ξεχωρίζει ως μη φυσική και η εμφάνισή της θα ορίζεται χρωματικά από το υπόστρωμα των τοιχωμάτων της κοιλότητας. [25]

Επιπλέον, η φυσική εμφάνιση ενός βιοϋλικού σχετίζεται άμεσα με τη χρωματική σταθερότητά του. Ο αποχρωματισμός της σύνθετης ρητίνης έγκειται σε ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες που σχετίζονται αντίστοιχα με τη χημική της σύνθεση και την προσρόφηση χρωστικών. Η προσρόφηση ύδατος προκαλεί μια χρωματική μεταβολή προς το μπλε αλλά και μείωση της αδιαφάνειας εξαιτίας της διεύρυνσης του πολυμερικού δικτύου των δεσμών και της μεταβολής του δείκτη διάθλασης. Παρόλα αυτά, οι ρητίνες που περιλαμβάνουν συνδυασμό μονομερών Bis-GMA και UDMA αντιστέκονται στον αποχρωματισμό συγκριτικά με αυτές που περιλαμβάνουν μόνο το πρώτο μονομερές. [25]

Η χρωματική σταθερότητα έχει μελετηθεί με την τεχνική της επιταχυνόμενης γήρανσης σε ειδικό θάλαμο, ο οποίος εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία και θερμοκρασία ύψους 70°C, και με εμφύσηση σε χρωστικές, όπως τα παντζάρια, το κόκκινο κρασί, ο καφές και το τσάι. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, οι ρητίνες είναι ανθεκτικές στη μεταβολή χρώματος ύστερα από επιταχυνόμενη γήρανση (450 KJ/m²) αλλά ευαίσθητες στη χρώση (χυμός/τσάι). Ωστόσο, η προσρόφηση χρωστικών προερχόμενες από την τροφή και το ποτό είναι δυνατό να απομακρυνθεί με λείανση και στίλβωση της προσθετικής αποκατάστασης από τον οδοντίατρο. [26]

3.4 Αναγκαιότητα για Νέα Οδοντιατρικά Βιοϋλικά

Η αστοχία της σύνθετης ρητίνης οφείλεται στη φθορά λόγω της ίδιας της φύσης του υλικού και των μηχανισμών αποτριβής, κόπωσης και διάβρωσης. Σχετικά με την αποτριβή, η απομάκρυνση του στερεού υλικού από την επιφάνεια της ρητίνης συμβαίνει εξαιτίας ολίσθησης άλλου υλικού μεγαλύτερης σκληρότητας. Από την άλλη, η κόπωση προκύπτει κατά την τριβή μεταξύ δύο επιφανειών υπό συνθήκες επαναληπτικής φόρτισης προκαλώντας πλαστική παραμόρφωση και κατ' επέκταση ανάπτυξη ρωγμών. Τέλος, η διάβρωση εμφανίζεται, όταν η ρητινώδης μήτρα, οι ενισχυτικές ουσίες και το συζευκτικό μέσο αποδομούνται από χημικές ουσίες που εντοπίζονται στο ποτό, την τροφή και τα σωματικά υγρά, όπως το σάλιο. [26]

Σημαντικό πρόβλημα, ακόμη, συνιστά και η συστολή πολυμερισμού (polymerization shrinkage). Κατά τον πολυμερισμό επέρχεται συρρίκνωση και ογκομετρική μείωση του υλικού, οι οποίες οφείλονται σε θερμική και κυρίως χημική συστολή. Η θερμική συμβαίνει, καθώς η αντίδραση πολυμερισμού αποτελεί εξώθερμη διαδικασία οδηγώντας σε συστολή, όταν το υλικό έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Η χημική αποδίδεται στη μείωση του χώρου ανάμεσα στα μόρια, λόγω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών προκαλώντας μείωση της απόστασης μεταξύ των μονομερών. Κατά αυτόν τον τρόπο, αναπτύσσονται εντός της μάζας του υλικού συστολικές τάσεις των 13-17 MN, οι οποίες μεταφέρονται ανομοιογενώς στον συγκολλητικό παράγοντα δημιουργώντας μικροκενά που ευνοούν την ανάπτυξη μετεμφρακτικής ευαισθησίας. [26]

Επιπλέον, οι οδοντικές εμφράξεις που έχουν αποκολληθεί από τον οδοντικό ιστό, έχουν φθαρεί ή φέρουν μικρορωγμές συμβάλλουν στη βακτηριακή ανάπτυξη. Μεταξύ των ορίων δοντιού και αποκατάστασης αλλά και ειδικά στην περίπτωση κατάγματος της έμφραξης είναι δυνατό να συσσωρευτούν υπολείμματα τροφής και βακτήρια ευνοώντας τη δημιουργία βιοφίλμ και άρα την εμφάνιση δευτερογενούς τερηδόνας (επανατερηδονισμός) γύρω ή κάτω από την αποκατάσταση. Αν το πρόβλημα δε διαγνωσθεί και δεν αντιμετωπιστεί εγκαίρως, η τερηδόνα θα εξελιχθεί σε μόλυνση του οδοντικού πολφού προκαλώντας απόστημα. Τότε ο οδοντίατρος θα προχωρήσει στην εφαρμογή ενδοδοντικής θεραπείας ή σε εξαγωγή του δοντιού.

Τα οδοντικά βιοϋλικά δεν επιδρούν αρνητικά στον οδοντικό ιστό αλλά και δε συμβάλλουν στην ανάπτυξή του, καθώς η λειτουργία τους σχετίζεται με την αντικατάσταση ή την έμφραξη του ιστού. Επομένως, απαιτείται αρχικά η εφαρμογή υλικών ικανών να αποτρέψουν τη δημιουργία βιοφίλμ, τα οποία θα έχουν υψηλότερη μηχανική και βιοχημική αντοχή στο περιβάλλον της στοματικής κοιλότητας και θα χαρακτηρίζονται από βελτιωμένες ή τουλάχιστον ίσες μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με την αδαμαντίνη και την οδοντίνη του φυσικού δοντιού. Παράλληλα, η μελέτη και ανάπτυξη νέων προηγμένων βιοϋλικών που στηρίζονται όχι μόνο στη βιοσυμβατότητα αλλά και στη βιοδραστικότητα μπορεί να συνεισφέρει ενεργά στην οδοντική και ιστική αναγέννηση και να βελτιώσει την οστική δομή και αντοχή.

4. Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά κρυσταλλικά υλικά τα οποία απαντώνται στη φύση αλλά συντίθενται και στο εργαστήριο. Αποτελούνται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς μεταξύ των οξυγόνων δημιουργώντας ποικίλα πορώδη δίκτυα με κλωβούς και κανάλια διαστάσεων της τάξης των νανομέτρων. Καθώς το μέγεθος των πόρων επιτρέπει ή αποτρέπει την είσοδο μικρών μορίων ή ιόντων στο πλέγμα τους ανάλογα με το σχήμα και το μοριακό μέγεθος των τελευταίων, οι ζεόλιθοι αναφέρονται και ως μοριακά κόσκινα. [27, 28] Μέχρι σήμερα η Διεθνής Ένωση για τους Ζεόλιθους (International Zeolite Association, IZA) απαριθμεί 256 διαφορετικά δομικά ζεολιθικά πλέγματα, στο καθένα από τα οποία αντιστοιχεί μια κωδική ονομασία τριών γραμμάτων. [29]

Οι ζεόλιθοι είναι αρνητικά φορτισμένοι, λόγω της παρουσίας των ατόμων Al στη δομή τους. Καθώς τα άτομα Si είναι τετρασθενή και τα άτομα Al τρισθενή, τα τετράεδρα SiO_4 είναι ηλεκτρικά ουδέτερα, ενώ τα AlO_4 αρνητικά φορτισμένα. Το φορτίο αυτό εξισορροπείται από μονοσθενή ή δισθενή μεταλλικά κατιόντα, όπως Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ μεταξύ άλλων. Κατά τη διευθέτηση των ατόμων στη δομή, τα άτομα Al εναλλάσσονται με τα Si ακολουθώντας τον κανόνα του Lowenstein που απαγορεύει την παρουσία δεσμών Al-O-Al στο πλέγμα, λόγω της δημιουργίας απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ ομώνυμων φορτίων. [27, 28]

Η χημική σύνθεση του ένυδρου ζεόλιθου εκφράζεται με τον παρακάτω τύπο:



όπου M είναι το πρόσθετο κατιόν με φορτίο n, x και y είναι οι μοριακές συγκεντρώσεις των τετραέδρων και m το πλήθος των μορίων H_2O .

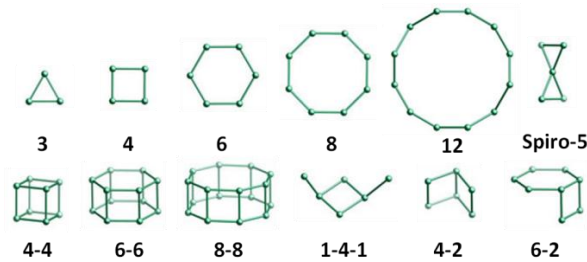
Ο λόγος y/x, δηλαδή ο λόγος των ατόμων Si προς των ατόμων Al, δεν είναι ποτέ μικρότερος του 1. [27] Μάλιστα, επηρεάζει σημαντικά ιδιότητες του ζεόλιθου όπως η αγωγιμότητα και η υδροφιλικότητα. Η μείωση του λόγου Si/Al, λόγω αύξησης των ατόμων Al και δημιουργίας πλεονάζοντος φορτίου οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των κατιόντων της δομής και άρα αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας.

Λόγω του μεγέθους των πόρων τους και της ιοντοεναλλακτικής ιδιότητάς τους οι ζεόλιθοι εμφανίζουν πληθώρα εφαρμογών και δυνατοτήτων στη βιομηχανία, τη γεωργία και τη βιοϊατρική. Η προσρόφηση ατόμων ή μορίων στην εσωτερική αλλά και εξωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου εξαρτάται τόσο από τις διαστάσεις τους όσο και από το μέγεθος των πόρων του ζεόλιθου. Έπειτα, η απομάκρυνση αυτών των προσροφημένων ατόμων ή μορίων καθίσταται δυνατή αυξάνοντας τη θερμοκρασία, μειώνοντας την πίεση ή με αντικατάστασή τους. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην πετροχημική βιομηχανία, για το διαχωρισμό ρευστών σε διεργασίες καθαρισμού των υδάτων και του εδάφους, ακόμη και από πυρηνικά απόβλητα, για την αποθήκευση ενέργειας σε συστήματα θέρμανσης-ψύξης μέσω της εκρόφησης υγρασίας και ως υποκατάστατα μαλακτικών στη βιομηχανία

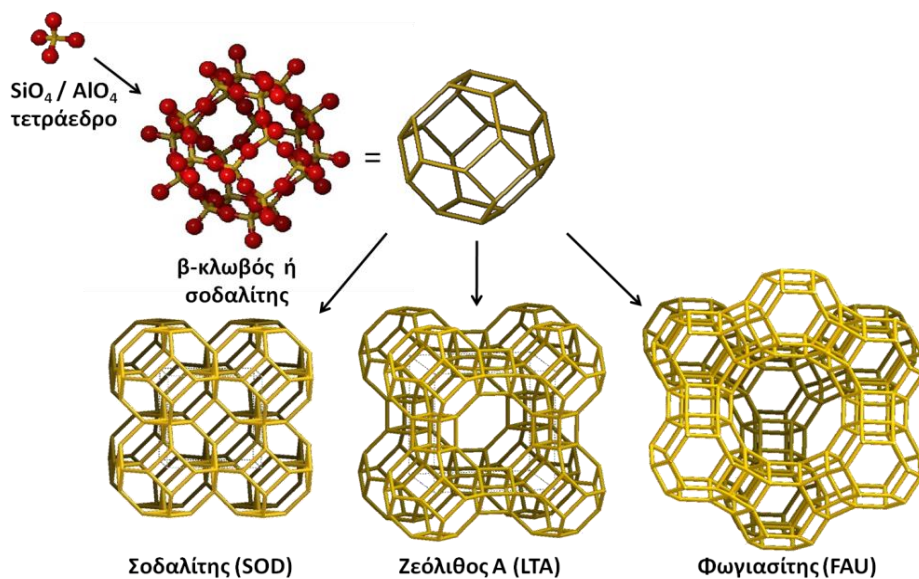
απορρυπαντικών μέσω της ιοντοεναλλαγής των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} του νερού με τα κατιόντα Na^+ (αποσκλήρυντικά νερού). [28]

4.1 Δομή των Ζεόλιθων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά κρυσταλλικά υλικά. Το κρυσταλλικό τους πλέγμα δομείται από τις πρωτογενείς δομικές μονάδες των τετραέδρων SiO_4 και AlO_4 που στη συνέχεια ενώνονται και σχηματίζουν τις δευτερογενείς δομικές μονάδες, ορισμένες από τις οποίες απεικονίζονται στην **Εικόνα 4-1** και μπορεί να διαθέτουν έως και 16 T-άτομα (τετραεδρικά άτομα Si ή Al). Οι τελευταίες συνενώνονται σε πολύεδρα, διπλούς δακτυλίους και άλλους πολύπλοκους σχηματισμούς για το σχηματισμό κλωβών στην κρυσταλλική δομή. Ένα από αυτά τα πολύεδρα που αποτελεί χαρακτηριστική δομική μονάδα των ζεολιθικών κρυσταλλικών πλεγμάτων και ουσιαστικά καθορίζει τον σχηματισμό τους είναι ο β-κλωβός ή σοδαλίτης (δεκατετράεδρο τύπου I). Το πολύεδρο αυτό συνιστάται από οκτώ δακτυλίους των έξι και έξι δακτυλίους των τεσσάρων T-ατόμων. [30, 31]



Εικόνα 4-1: Σχηματική αναπαράσταση μερικών δευτερογενών δομικών μονάδων στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων. [29]

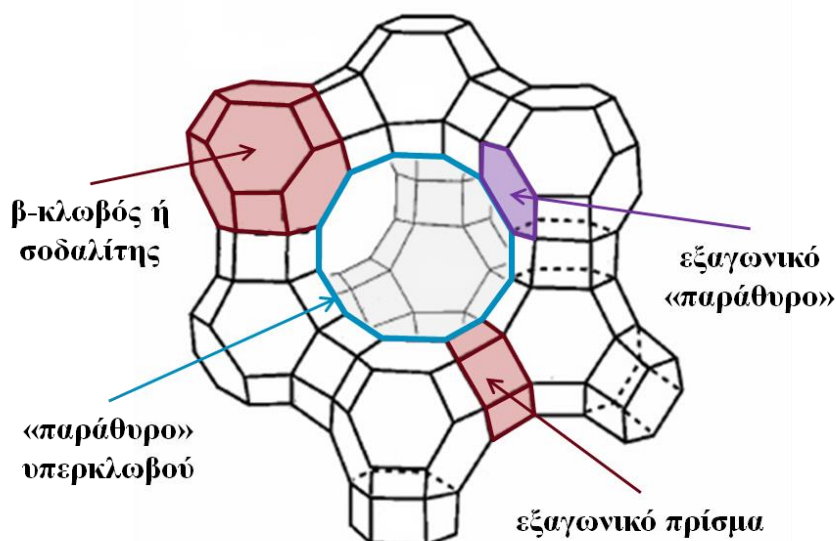


Εικόνα 4-2: Μοναδιαία κυψελίδα των ζεόλιθων SOD, LTA και FAU όπως σχηματίζονται από τη διαφορετική συνένωση των σοδαλιτών. Στο τετράεδρο, το οποίο αποτελεί την πρωτογενή δομική μονάδα, απεικονίζονται με κόκκινο τα άτομα O και με κίτρινο τα τετραεδρικά άτομα Si ή Al.

4.2 Φωγιασίτης

Ο ζεόλιθος Φωγιασίτης (Faujasite, FAU) αποτελεί ένα φυσικό κρυσταλλικό υλικό το οποίο ανακαλύφθηκε το 1842 στη Γερμανία. Παραδοσιακά χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την καταλυτική πυρόλυση του πετρελαίου, ενώ τα τελευταία χρόνια μελετάται ως βιοϋλικό για τη χρήση του στην ιατρική και βιοϊατρική μηχανική. [30, 31]

Στην **Εικόνα 4-3** απεικονίζεται η δομή του FAU, στην οποία εμφανίζονται τρία διαφορετικά πολύεδρα, το οκτάεδρο, ο σοδαλίτης και το εικοσιεξάεδρο τύπου II που όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια οριοθετείται από τη διάταξη των άλλων δύο στο χώρο. Το οκτάεδρο ή εξαγωνικό πρίσμα συνιστάται από δύο δακτυλίους των έξι T-ατόμων και έξι δακτυλίους των τεσσάρων, ενώ το εικοσιεξάεδρο από τέσσερις δακτυλίους των δώδεκα T-ατόμων, τέσσερις δακτυλίους των έξι και δεκαοκτώ δακτυλίους των τεσσάρων και καλείται α-κλωβός ή υπερκλωβός. [30, 31]

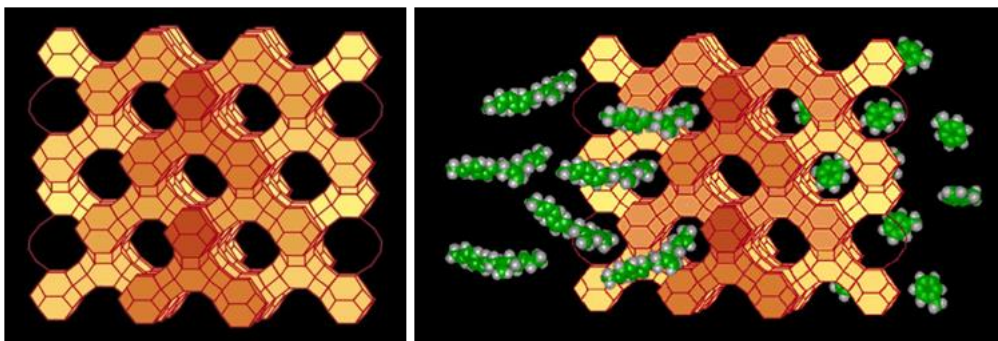


Εικόνα 4-3: Απεικόνιση πορώδους δομής του FAU.

Στη μοναδιαία κυψελίδα του περιλαμβάνονται συνολικά δεκαέξι εξαγωνικά πρίσματα, οκτώ σοδαλίτες και οκτώ υπερκλωβοί. Κάθε σοδαλίτης συνδέεται με άλλους τέσσερις γειτονικούς σοδαλίτες διαμέσου τεσσάρων εξαγωνικών πρισμάτων ανοίγματος 0.22 nm. Καθώς οι σοδαλίτες διατάσσονται στο χώρο με αυτόν τον τρόπο προσεγγίζουν τη διάταξη των ατόμων στο διαμάντι και σχηματίζουν τους υπερκλωβούς διαμέτρου 1.25 nm περίπου, οι οποίοι παρουσιάζουν σχεδόν σφαιρική συμμετρία. Κάθε υπερκλωβός συνδέεται με άλλους τέσσερις μέσω «παραθύρων», δηλαδή ανοιγμάτων, διαμέτρου 0.74 nm δημιουργώντας έναν ανοιχτό διάυλο (πορώδες δίκτυο) που παρουσιάζει τη συμμετρία της διάταξης των δεσμών στο διαμάντι. [29-31]

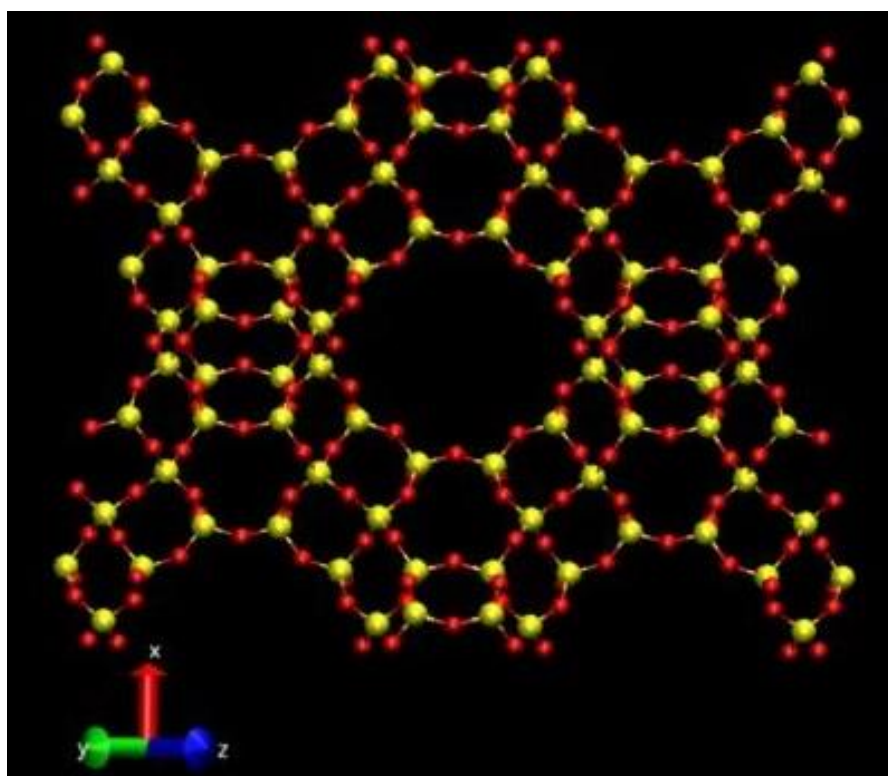
Το ανοιχτό μικροπορώδες δίκτυο του FAU περιέχει ελεύθερα ιόντα Na^+ , τα οποία δύνανται να ιοντοεναλλαχθούν με άλλα μεταλλικά κατιόντα, και παρουσιάζει προσβάσιμο όγκο 27.42% επιτρέποντας την προσρόφηση και διάχυση πλήθους

βιοδραστικών ουσιών. Αυτό το ανοιχτό μικροπορώδες δίκτυο αναπαριστάται παρακάτω στην **Εικόνα 4-4**. [29-31]



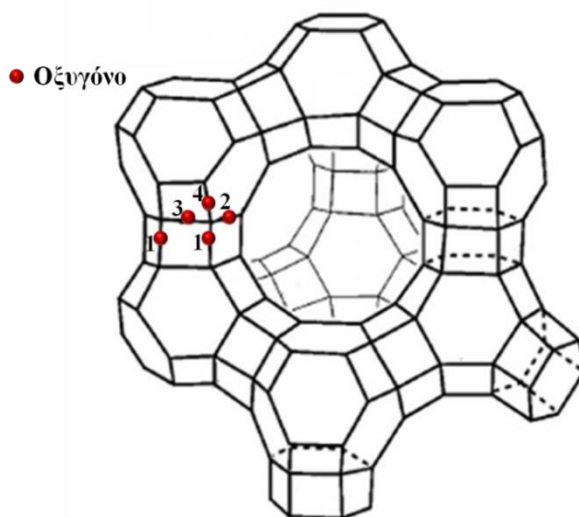
Εικόνα 4-4: Αναπαράσταση του ανοιχτού μικροπορώδους δικτύου του FAU. [29]

Η χημική σύσταση του άνυδρου FAU ορίζεται ως $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{192-x}\text{O}_{384}$, με $0 \leq x \leq 96$. Μάλιστα, ανάλογα με το πλήθος των ατόμων Al στον κρύσταλλο, ο FAU διακρίνεται στον συνθετικό ζεόλιθο X και τον συνθετικό Y. Ο ζεόλιθος X περιλαμβάνει από 77 έως 96 άτομα Al στη μοναδιαία κυψελίδα του, ενώ ο Y λιγότερα από 77. Κατά αυτόν τον τρόπο, όταν ο λόγος Si/Al παρουσιάζει εύρος τιμής μεταξύ 1 και 1.5 ο FAU συμβολίζεται ως NaX, ενώ όταν έχει τιμή μεγαλύτερη του 1.5 ως NaY. Στην περίπτωση που $x = 0$, συμβολίζεται ως DAY (De-Aluminated Y) και αποτελεί την απλή πυριτική σύνθεσή του, απουσία ιόντων Na^+ , όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4-5**. Ακόμη, όταν ο λόγος Si/Al ισούται της μονάδος, τα άτομα Si εναλλάσσονται με τα Al ακολουθώντας τον κανόνα του Lowenstein που απαγορεύει την παρουσία δεσμών Al-O-Al στο πλέγμα. [30, 31]



Εικόνα 4-5: Αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας του DAY με απεικόνιση των ατόμων Si σε κίτρινο χρώμα και των ατόμων O σε κόκκινο. [32]

Τα άτομα Ο στον κρύσταλλο διακρίνονται σε τέσσερις διαφορετικούς τύπους σύμφωνα με τον πολυεδρικό δακτύλιο στον οποίο εμπίπτουν. Κατά αυτόν τον τρόπο, όπως παρατηρείται στην **Εικόνα 4-6**, χαρακτηρίζονται ως Ο(1) αν ενώνουν τους εξαγωνικούς δακτυλίους στο εξαγωνικό πρίσμα, ως Ο(2) αν εμπίπτουν στον εξαγωνικό δακτύλιο του υπερκλωβού αλλά και του πρίσματος, ως Ο(3) και Ο(4) αν εμπίπτουν αποκλειστικά στον εξαγωνικό δακτύλιο του εξαγωνικού πρίσματος και του υπερκλωβού, αντίστοιχα. [30, 31]



Εικόνα 4-6: Απεικόνιση των διαφόρων τύπων ατόμων Ο (κόκκινο) στη δομή του FAU.

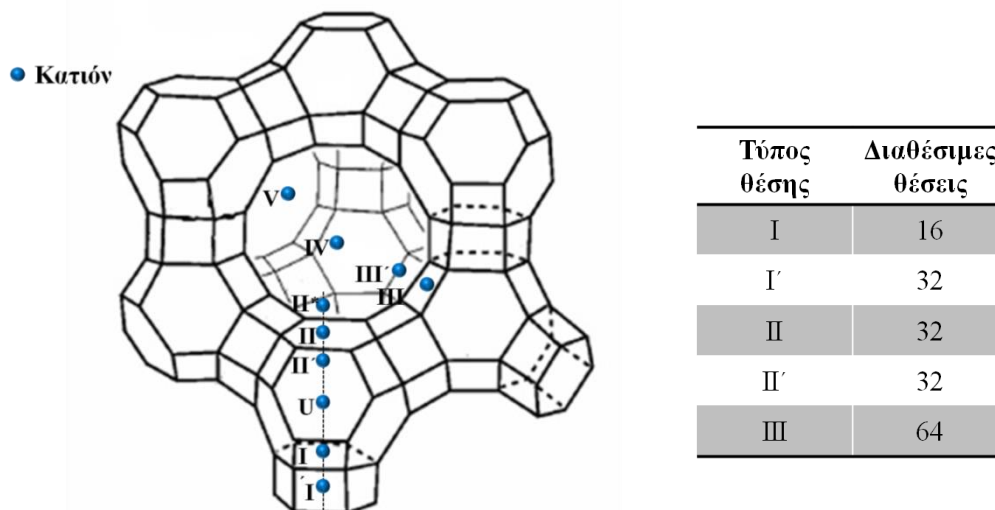
4.3 Τύποι Θέσεων Κατιόντων στο Φωγιασίτη

Από τον χημικό τύπο του FAU γίνεται κατανοητό ότι το πλήθος των ατόμων Al επιβάλλει ισάξιο πλήθος ατόμων Na. Κάθε άτομο Al που αντικαθιστά ένα άτομο Si στο ζεολιθικό πλέγμα δημιουργεί πλεονάζον ηλεκτρικό φορτίο που εξισορροπείται από την παρουσία ενός ιόντος Na^+ . Αυτά τα επιπλέον κατιόντα κατανέμονται σε συγκεκριμένου τύπου θέσεις. Μάλιστα, επειδή το συνολικό πλήθος τους στη δομή είναι μικρότερο από το συνολικό πλήθος των διατιθέμενων θέσεων, παρουσιάζεται μερική κατάληψη ορισμένων ή όλων των διαφορετικών τύπου θέσεων. Υπογραμμίζεται όμως ότι ο μηχανισμός κατανομής είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος, αφού εξαρτάται από παράγοντες όπως η φύση και το πλήθος των κατιόντων, η γειτνίαση με τα άτομα Si, Al και O, η θερμοκρασία και η παρουσία ροφημένων μορίων H_2O αλλά και πολικών (αμμωνία) ή μεγάλων μορίων (υδρογονάνθρακες). [30, 31]

Τα κατιόντα κατανέμονται, κυρίως, σε πέντε συγκεκριμένου τύπου θέσεις στον κρύσταλλο του FAU. Ειδικότερα, αναφέρεται ότι οι θέσεις τύπου I εντοπίζονται στο κέντρο των εξαγωνικών πρισμάτων και οι I' εντός των σοδαλιτών στην πλευρά των εξαμελών δακτυλίων απέναντι από τις I. Όμοια, οι II βρίσκονται στο κέντρο των εξαγωνικών «παραθύρων», όπου οι εξαμελείς δακτύλιοι ενώνουν τους υπερκλωβούς με τους σοδαλίτες, και οι II' κοντά στο εξαγωνικό «πανάθυρο» εντός του σοδαλίτη,

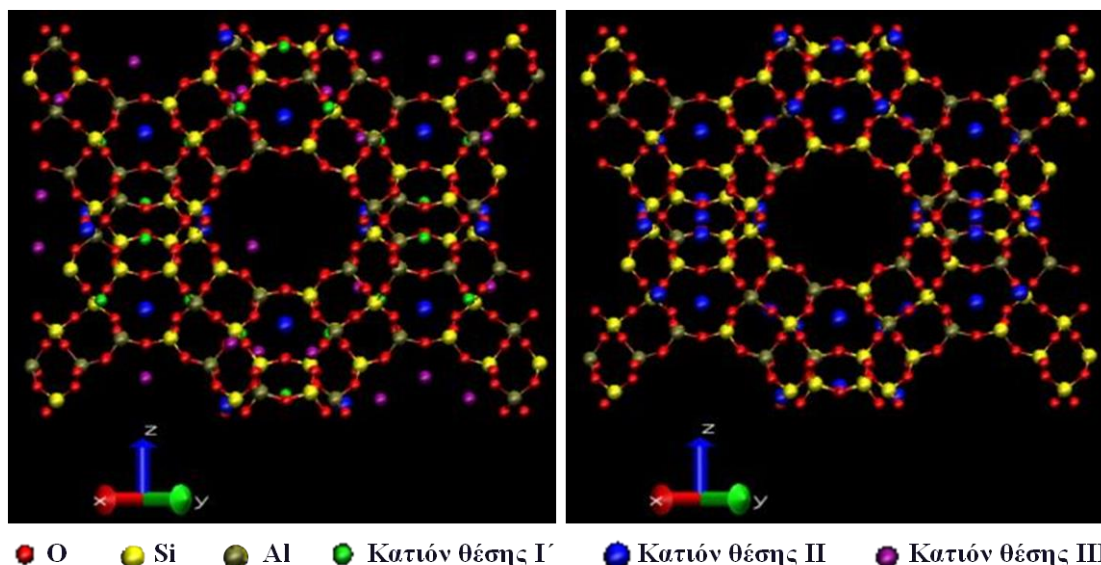
ενώ οι III στο κέντρο των τετραμελών δακτυλίων που βρίσκονται ανάμεσα σε δύο άλλους τετραμελείς δακτυλίους, εντός του υπερκλωβού. [30, 31]

Άλλου τύπου θέσεις στη δομή του FAU είναι οι II* εντός του υπερκλωβού κοντά στο εξαγωνικό «παράθυρο», οι III' κοντά στις III, οι IV στο κέντρο του υπερκλωβού, οι V εντός του δωδεκαμελούς δακτυλίου και οι U στο κέντρο του σοδαλίτη. Στην **Εικόνα 4-7** αναπαριστώνται όλοι οι προαναφερθέντες τύποι θέσεων κατανομής των κατιόντων και απαριθμείται το πλήθος τους ανά μοναδιαία κυψελίδα. [30, 31]



Εικόνα 4-7: Απεικόνιση των διαφόρων τύπων θέσεων κατανομής των κατιόντων (μπλε) στη δομή του FAU (αριστερά). Πλήθος διαθέσιμων θέσεων ανά μοναδιαία κυψελίδα (δεξιά).

Παρακάτω στην **Εικόνα 4-8** αναπαριστώνται οι μοναδιαίες κυψελίδες ζεολιθών X και Y. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άτομα Al αυξάνει την ανάγκη ισοστάθμισης φορτίου στο ζεολιθικό πλέγμα του X, αυξάνοντας κατά αυτόν τον τρόπο την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και καλύπτοντας μεγαλύτερο πλήθος διαφορετικού τύπου θέσεων.



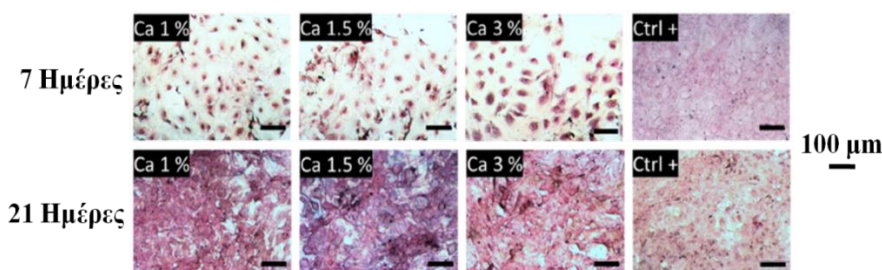
Εικόνα 4-8: Προβολή μοναδιαίας κυψελίδας Φωγιασίτη Na_{86}X (αριστερά) και Na_{56}Y (δεξιά). [32]

4.4 Βιοϊατρικές Εφαρμογές Φωγιασίτη

Οι ζεόλιθοι είναι εν γένει βιοσυμβατοί κρύσταλλοι που παρουσιάζουν πολλές δυνατότητες στον τομέα της βιοϊατρικής. Ωστόσο, ο ακριβής μηχανισμός της κυτταροτοξικότητας που ενδεχομένως επιδεικνύουν χαρακτηρίζεται ακόμα ασαφής. Η μελέτη διαφόρων ζεόλιθων δείχνει ότι η τοξικότητά τους εξαρτάται άμεσα από τη σύνθεση, το σχήμα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων του κρυστάλλου. Συγκεκριμένα, ζεόλιθοι απλής πυριτικής σύνθεσης παρουσιάζουν μη-τοξικότητα, ενώ το πλήθος των ατόμων Al στο ζεολιθικό κρυσταλλικό πλέγμα φαίνεται να σχετίζεται μη γραμμικά με το βαθμό τοξικότητάς τους. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια σφαιρικής μορφολογίας εμφανίζουν μικρότερη τοξικότητα από τα κυβικής, ενώ η μείωση του μεγέθους τους οδηγεί σε αυξανόμενη τοξικότητα. Εντούτοις, καθώς χαρακτηρίζονται από μικρότερη τοξικότητα από άλλα νανοϋλικά, μπορούν να καλύψουν ένα ευρύ φάσμα βιοϊατρικών εφαρμογών. [33]

Ο FAU μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή ικριωμάτων για ιστομηχανική και αρτηριοπλαστική χωρίς να προκαλεί φλεγμονώδη απόκριση. Η ενσωμάτωση σωματιδίων ζεόλιθου Y σε οστικό ικρίωμα ενθαρρύνει τον πολλαπλασιασμό των ινοβλαστών και των μεσεγχυματικών βλαστοκυττάρων του μυελού των οστών, καθώς και τη διαφοροποίηση των τελευταίων προς οστεοβλάστες επάγοντας τη σύνθεση νέου οστικού ιστού. [28] Η ενσωμάτωση αυτών των σωματιδίων και σε ικρίωματα αγγειακών υποκατάστατων είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, αφού επιταχύνει τη διαδικασία της αιμόστασης μέσω ρόφησης νερού στους πόρους του ζεόλιθου και αυξάνει σημαντικά τον πολλαπλασιασμό των λείων μυϊκών κυττάρων. [34] Επιπλέον, τα σωματίδια του ζεόλιθου λειτουργούν ως δεξαμενή οξυγόνου και απελευθερώνουν ελεγχόμενα οξυγόνο στα κύτταρα ενισχύοντας την ανάπλαση νέου υγιούς ιστού.

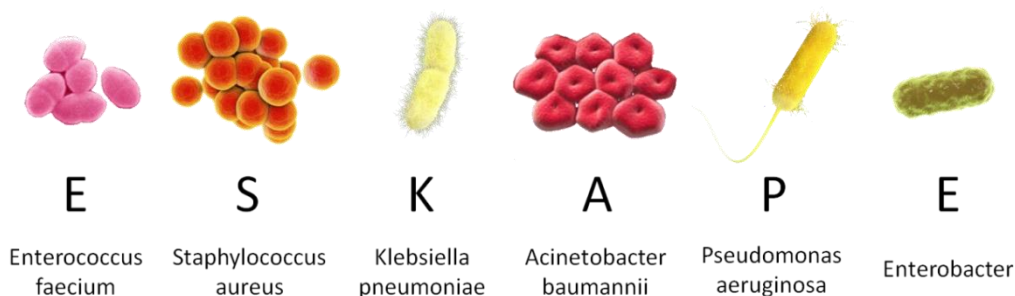
Η απελευθέρωση βιοδραστικών κατιόντων από το πορώδες δίκτυο του FAU είναι δυνατό να προάγει την οστεογένεση και την ανασύσταση του οδοντικού ιστού. Η σταδιακή απελευθέρωση ιόντων Ca^{2+} από ζεόλιθο Y σε πρώιμα οστεοβλαστικά κύτταρα έχει οστεοεπαγωγική δράση, εφόσον εγείρει την κυτταρική εξάπλωση και την έκκριση κολλαγόνου μέσω ινοβλαστών, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4-9**. [35] Ακόμη, η ενσωμάτωση σωματιδίων ζεόλιθου X σε σύνθετη ρητίνη οδοντικής αποκατάστασης μπορεί να οδηγήσει σε ανασύσταση του σκληρού οδοντικού ιστού, καθώς παρατηρείται απελευθέρωση των ιόντων Ca^{2+} σε συνθήκες που προσομοιάζουν στο περιβάλλον της στοματικής κοιλότητας χωρίς να επηρεάζονται σημαντικά φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες του υλικού αποκατάστασης [36].



Εικόνα 4-9: Έκκριση κολλαγόνου (ροζ χρώμα) μετά από 7 και 21 ημέρες. [35]

Οι ζεόλιθοι μελετώνται, επίσης, για τη θεραπευτική χορήγηση αντιφλεγμονωδών και αντικαρκινικών φαρμάκων και τη μεταφορά νουκλεϊκών οξέων σε κύτταρα. Η απορρόφηση βιοδραστικών ουσιών που χορηγούνται από το στόμα περιορίζεται συχνά από τις ίδιες τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Η χαμηλή υδατοδιαλυτότητα που μπορεί να επιδεικνύουν οι βιοδραστικές ουσίες οδηγεί σε ανεπαρκή διάλυση στην γαστρεντερική οδό με αποτέλεσμα τη χαμηλή εντερική διαπερατότητα, τη χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα στο αίμα και την ανάγκη χορήγησης υψηλότερης δόσης. Η ενθυλάκωση βιοδραστικών ουσιών στον FAU έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά ότι μπορεί τόσο να αυξήσει την υδατοδιαλυτότητα των ουσιών όσο και να βελτιώσει τη βιοδιαθεσιμότητά τους με ελεγχόμενη σταδιακή αποδέσμευση. [37-39] Επιπρόσθετα, ο ζεόλιθος L (LTL), αναφέρεται ότι έχει χρησιμοποιηθεί στη μεταφορά ολιγοπεπτιδίων σε ζωντανά κύτταρα. [40] Καθώς ο FAU μπορεί να διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη, είναι δυνητικός φορέας επιφανειακά ροφημένων μορίων DNA και RNA.

Εκτός από τις εφαρμογές στην ιστομηχανική και αναγεννητική ιατρική και τις στοχευμένες θεραπείες ο FAU έχει υψηλές δυνατότητες σε πλήθος άλλων εφαρμογών. Η σταδιακή ελεγχόμενη απελευθέρωση μεταλλικών όντων Ag^+ ή και Zn^{2+} που έχουν ιοντοεναλλαχθεί στη δομή του αναστέλλει τη μικροβιακή ανάπτυξη. [41] Η κολλοειδής μορφή του Cu-FAU φαίνεται να αντιμετωπίζει αποτελεσματικά τα παθογόνα ESKAPE και δύναται να εφαρμοστεί στην απολύμανση επιφανειών σε χώρους υγειονομικής περίθαλψης. [42] Αυτά τα παθογόνα αναφέρονται στην **Εικόνα 4-10** και έχουν αναγνωριστεί από την Εταιρεία Λοιμωδών Νοσημάτων της Αμερικής (Infectious Diseases Society of America, IDSA) ως τα κύρια υπαίτια για την ανάπτυξη ενδοσκοκομειακών λοιμώξεων. [43]



Εικόνα 4-10: Υψηλής ανθεκτικότητας παθογόνα υπεύθυνα για ενδοσκοκομειακές λοιμώξεις, όπως έχουν αναγνωριστεί από την Εταιρεία Λοιμωδών Νοσημάτων της Αμερικής (IDSA).

Ακόμη, ο FAU εμφανίζει αντιοξειδωτική δράση περιορίζοντας την επίδραση των Δραστικών Ριζών Οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), ύστερα από χημική μεταβολή τους σε H_2O μέσα στο πλέγμα του. [44] Αποτελεί δυνητικό φορέα Gd, το οποίο είναι ιδιαίτερα τοξικό στην ελεύθερη μορφή του, για χρήση στην Τομογραφία Μαγνητικού Συντονισμού (Magnetic Resonance Imaging, MRI) ως ασφαλές και αποδοτικό σκιαγραφικό [27]. Ενώ επιπλέον, συνιστά και μια πιο εύκολη, γρήγορη και φθηνότερη εναλλακτική στο διαχωρισμό των κυττάρων, λόγω εκλεκτικής προσρόφησής τους εξαρτώμενης από το pH του διαλύματος. [45]

Όλες οι παραπάνω βιοϊατρικές εφαρμογές του FAU συνοψίζονται στον **Πίνακα 4-1**.

ΙΣΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ & ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΙΚΗ ΙΑΤΡΙΚΗ

- Ικρίωμα για την αποθήκευση και ελεγχόμενη παροχή O_2 για την ανάπτυξη των ιστών.
- Επιτάχυνση της αιμόστασης μέσω ρόφησης νερού στους πόρους του.
- Προαγωγή της οστεογένεσης και ανασύστασης του οδοντικού ιστού μέσω απελευθέρωσης Ca^{2+} από το πορώδες δίκτυό του.

ΣΤΟΧΕΥΜΕΝΕΣ ΘΕΡΑΠΕΙΕΣ

- Ρόφηση, αποθήκευση και ελεγχόμενη σταδιακή αποδέσμευση βιοδραστικών ουσιών από το πορώδες δίκτυό του:
 - Δαναζόλη (ενδομητρίωση)
 - Επιγαλλοκατεχίνη (καρκίνος, οστεοπόρωση)
 - Μερκαπτοπουρίνη (συστηματικός ερυθρηματώδης λύκος, λευχαιμία, ρευματοειδής αρθρίτιδα, νόσος του Crohn)
- Πιθανή χρήση ως φορέα επιφανειακά ροφημένων DNA και RNA, καθώς μπορεί να διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη.

ΛΟΙΠΕΣ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

- Αντιμικροβιακή δράση μέσω συνεχούς απελευθέρωσης Ag^+ , Zn^{2+} και Cu^{2+} για την αναστολή ανάπτυξης μικροβίων και την αντιμετώπιση παθογόνων σε ενδονοσοκομειακές λοιμώξεις (ESKAPE pathogens).
- Αντιοξειδωτική δράση με χημική μεταβολή των ROS σε H_2O .
- Φορέας Gd^{3+} για χρήση ως σκιαγραφικό σε MRI.
- Εκλεκτική προσρόφηση μικροοργανισμών και κυττάρων.

Πίνακας 4-1: Επισκόπηση βιοϊατρικών εφαρμογών ζεόλιθου FAU.

5. Βιβλιογραφική Επισκόπηση

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε αποτελέσματα πειραματικών μελετών σχετικά με τις φυσικομηχανικές ιδιότητες του οδοντικού ιστού, των ρητινών αποκατάστασης και των νέων σύνθετων υλικών ρητίνης-ζεόλιθου.

5.1 Οδοντικός Ιστός

Η διαφορά χημικής σύστασης ανάμεσα στην αδαμαντίνη και την οδοντίνη έχει ως αποτέλεσμα οι ιστοί αυτοί να εμφανίζουν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αδαμαντίνη είναι πιο σκληρή από την οδοντίνη, λόγω υψηλότερης σύστασης σε ανόργανα συστατικά και μικρότερης σύστασης σε νερό. Προκειμένου να εξεταστεί η σκληρότητα των οδοντικών ιστών, μελετήθηκαν άρθρα που διέφεραν ως προς το εφαρμοζόμενο φορτίο στα δείγματα δοκιμής. Όλα τα δείγματα προέρχονταν από υγιή ανθρώπινα δόντια και η μέτρηση της σκληρότητας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Vickers. [46-49]

Η μέθοδος σκληρότητας κατά Vickers περιλαμβάνει διεισδυτή πυραμοειδούς διαμαντιού επίπεδης γωνίας 136° με εφαρμοζόμενο δοκιμαστικό φορτίο μεταξύ 1 gf και 100 kgf για 10-15 sec. Η σκληρότητα υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$HVN = 1.854 \cdot F/d^2 \quad (5-1)$$

όπου HVN είναι η μετρούμενη σκληρότητα Vickers σε kgf/mm², F το ασκούμενο φορτίο σε kgf και d η μέση τιμή των διαγωνίων αποτυπώματος σε mm όπως μετρήθηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο του σκληρόμετρου. Σε συσκευές που δεν καθίσταται δυνατή η αυτόματη ανάγνωση του αποτυπώματος, το αποτέλεσμα επηρεάζεται άμεσα από την ανάγνωση του χειριστή του. [50]

Κατά αυτόν τον τρόπο, αναφέρεται:

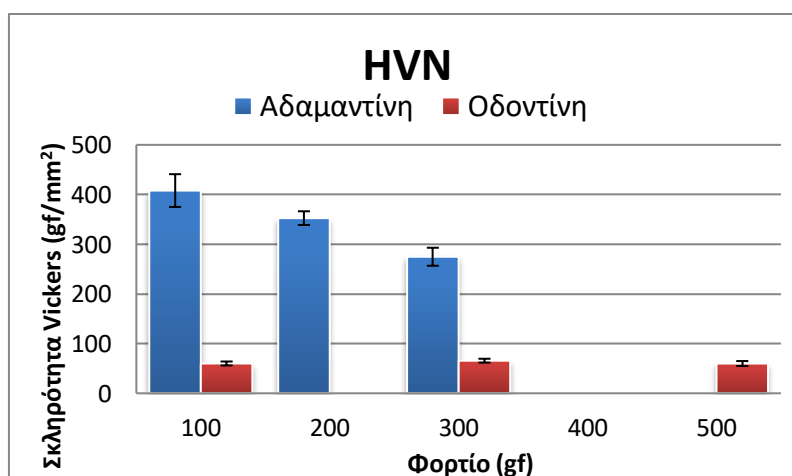
- η χύτευση δειγμάτων τριών δοντιών σε εποξική ρητίνη και έπειτα η στίλβωσή τους για τη δημιουργία λείας επίπεδης επιφάνειας. Συνολικά λήφθηκαν είκοσι δύο μετρήσεις με μικροσκληρόμετρο Durimet (Leitz GmbH, Βέτσλαρ, Γερμανία) εφαρμόζοντας φορτίο 100 gf χωρίς να αναφέρεται ο χρόνος διείσδυσης της ακίδας στο υλικό. [46]
- η λήψη δειγμάτων σκληρού οδοντικού ιστού από τη διατομή εξαγόμενου κυνόδοντα της κάτω γνάθου, ύστερα από χύτευση με εποξική ρητίνη και υγρή στίλβωση (wet-sand polishing). Για κάθε ιστό πραγματοποιήθηκαν τέσσερις μετρήσεις με τυπικό μικροσκληρόμετρο Vickers (HM, Mitutoyo, Ιαπωνία) διαθέσιμου εύρους δυνάμεων από 25 gf έως 1 kgf εφαρμόζοντας φορτίο 300 gf χωρίς να αναφέρεται ο χρόνος διείσδυσης της ακίδας στο υλικό. [47]

- ο διαχωρισμός στέμματος από τη ρίζα προγομφίου για τη λήψη δειγμάτων αδαμαντίνης και στίλβωση με μη φθοριούχο πάστα, κατόπιν αφαίρεσης πιθανής πέτρας και πλάκας. Συνολικά έγιναν τρεις μετρήσεις σε κάθε δείγμα με μικροσκληρόμετρο Vickers (Model HVS-50, Laizhou Huayin Testing Instrument, Κίνα) εφαρμόζοντας φορτίο 200 gf για 10 sec. Αναφέρεται ότι κάθε αποτύπωμα απείχε 0.5 mm από τις υπόλοιπες. [48]
- η λήψη δειγμάτων οδοντίνης από φρονιμίτες χωρίς τερηδόνα και μικρορωγμές. Υπό προσομοίωση πολφικής πίεσης το στέμμα των δειγμάτων λειάνθηκε και χαράχτηκε με οξύ για 15 sec. Μετά το πέρας 24 h ακολούθησε η πλύση τους με ιονισμένο νερό και η κοπή τους από επιμεταλλωμένο πριόνι με επίστρωση διαμαντιών (Kejing, Κίνα) για τη δημιουργία δειγμάτων διαμέτρου 6.5 ± 0.5 mm και πάχους 1 ± 0.1 mm. Αφού πλύθηκαν με αποσταγμένο νερό και στέγνωσαν, πραγματοποιήθηκαν πέντε μετρήσεις σε κάθε δείγμα με σκληρόμετρο Vickers (HVM-G20ST, SHIMADZU, Ιαπωνία) εφαρμόζοντας φορτίο 500 gf για 10 sec. Αναφέρεται ότι κάθε αποτύπωμα απείχε 0.1 mm από τα υπόλοιπα. [49]

Όλα τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν από τις διαγώνιους, όπως μετρήθηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο του σκληρόμετρου που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα σκληρότητας της αδαμαντίνης και της οδοντίνης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5-1** και το **Διάγραμμα 5-1**. Παρατηρώντας τα γίνεται εύκολα αντιληπτή η διαφορά στην σκληρότητα μεταξύ των ιστών, καθώς η αδαμαντίνη είναι τουλάχιστον 4 φορές σκληρότερη από την οδοντίνη.

	Φορτίο (gf)			
	100	200	300	500
Σκληρότητα αδαμαντίνης (HVN)	408±33	352.5±13.8	274.8±18.1	-
Σκληρότητα οδοντίνης (HVN)	60±4	-	65.6±3.9	59.9±5

Πίνακας 5-1: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση σκληρότητας (HVN) της αδαμαντίνης και της οδοντίνης σύμφωνα με το φορτίο που ασκήθηκε.



Διάγραμμα 5-1: Μέση τιμή σκληρότητας (HVN) της αδαμαντίνης και της οδοντίνης (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση) σύμφωνα με το φορτίο που ασκήθηκε.

5.2 Ρητίνες

5.2.1 Σκληρότητα

Στα άρθρα που μελετήθηκαν για την εκτίμηση της σκληρότητας Vickers των οδοντιατρικών ρητινών η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε με παρόμοιο τρόπο. [51-57] Πρώτα, χρησιμοποιήθηκαν καλούπια τα οποία καλύφθηκαν με πολυεστερικό φύλλο τύπου mylar πριν και μετά την πλήρωση, ώστε το οξυγόνο να μην επηρεάσει τον πολυμερισμό της επιφάνειας του υλικού, ενώ από πάνω τοποθετήθηκε υπό πίεση αντικειμενοφόρος πλάκα για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας.

Εν συνεχεία, περιγράφονται μερικά από αυτά:

- Αξιολογήθηκε η σκληρότητα Vickers σύνθετων ρητινών εμβαπτισμένες σε όξινο αναψυκτικό για την εκτίμηση πιθανότητας βακτηριακού αποικισμού τους. Αφού κάθε δείγμα φωτοπολυμερίστηκε σε καλούπι ανοξείδωτου χάλυβα διαμέτρου 7 mm και πάχους 4 mm με LED Celalux 2 (VOCO, Κουξχάφεν, Γερμανία) έντασης ακτινοβολίας 1000 mW/cm² για 20 sec, αφαιρέθηκε από το καλούπι χωρίς να υποστεί στίλβωση και αποθηκεύτηκε για 48 h σε απόλυτο σκοτάδι, σε θερμοκρασία 37°C και υγρασία 100%. Έπειτα, τα δείγματα χωρίστηκαν σε 3 ομάδες. Η πρώτη αποθηκεύτηκε σε νερό (έλεγχος-control), ενώ οι υπόλοιπες σε όξινο αναψυκτικό σε θερμοκρασία δωματίου για 1 και 7 ημέρες, αντίστοιχα. Κάθε δείγμα σκληρομετρήθηκε κατά Vickers (Isoscan HV2, LTF Spa, Αντενιάτε, Μπέργκαμο, Ιταλία) εφαρμόζοντας φορτίο 200 gf για 15 sec σε 3 επαναλήψεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική μείωση στην σκληρότητα των υλικών μετά την 1η (p < 0.05) και 7η μέρα (p < 0.001). Αν και όλα τα δείγματα εμφάνισαν επαρκές βάθος πολυμερισμού, η έκθεση στο όξινο περιβάλλον και η επακόλουθη μείωση της σκληρότητας μπορεί να προκαλέσουν δευτερογενή τερηδόνα. [51]
- Για την μελέτη σκληρότητας σύνθετων bulk-fill ρητινών φωτοπολυμερίστηκαν δείγματα σε καλούπι ανοξείδωτου χάλυβα διαμέτρου 10 mm και πάχους 2 mm με LED (DemiUltra, Kerr Dental, Όραντζ, Καλιφόρνια, ΗΠΑ) έντασης ακτινοβολίας 1000 mW/cm² για 20 sec. Έπειτα, χωρίστηκαν σε 4 ομάδες και αποθηκεύτηκαν σε αποσταγμένο νερό (control), τσάι, καφέ και χυμό μούρων όγκου 1 L για 90 ημέρες. Η αποθήκευση έγινε σε επωαστήρα θερμοκρασίας 37°C και τα διαλύματα αντικαθιστούνταν με νέα κάθε 2 βδομάδες. Η σκληρομέτρηση Vickers έγινε με κατάλληλη συσκευή (Wilson Hardness, Illinois Tool Works Test and Measurement, Σαγκάη, Κίνα) εφαρμόζοντας φορτίο 510 gf για 20 sec σε 3 επαναλήψεις πριν και μετά την εμβάπτιση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επίδραση του διαλύματος και του χρόνου δεν ήταν στατιστικά σημαντική (p > 0.05). [52]
- Φωτοπολυμερίστηκαν δείγματα σύνθετων bulk-fill ρητινών σε λευκά καλούπια από πολυοξυμεθυλένιο (POM) 2 mm x 2 mm x 18 mm από την πάνω και την κάτω πλευρά με μπλε LED LCU (Bluphase Style, Ivoclar Vivadent, Σάαν,

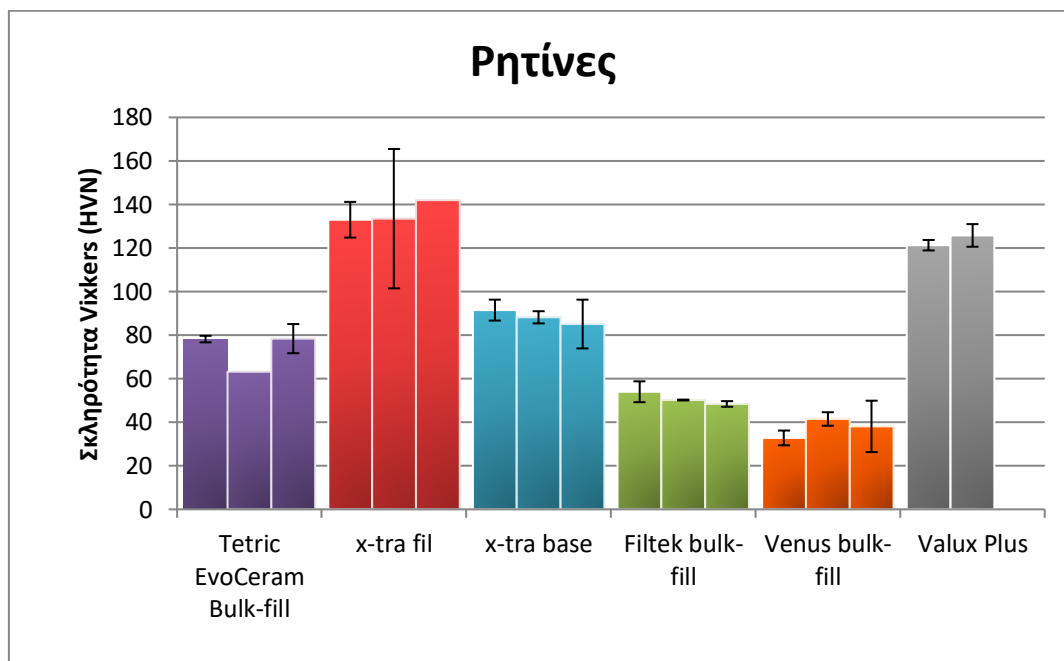
Λίχτενσταϊν) έντασης ακτινοβολίας 1200 mW/cm² για 20 sec. Αμέσως μόλις τα δείγματα αφαιρέθηκαν από το καλούπι, αποθηκεύτηκαν για 24 h σε αποσταγμένο νερό στους 37°C. Στη συνέχεια, η επιφάνεια που πολυμερίστηκε πρώτη λειάνθηκε υπό συνεχή παροχή νερού με γυαλόχαρτο SiC μεγέθους λειαντικών κόκκων p1200, p2500, p4000 και στίλβώθηκε με κόκκους διαμαντιού διαμέτρου 1 μm (EXAKT 400CS Micro Grinding System, EXAKT Technologies Inc., Οκλαχόμα, ΗΠΑ). Η σκληρομέτρηση Vickers έγινε με κατάλληλη συσκευή (FISCHERSCOPE HM2000, Helmut Fischer, Ζιντελφίνγκεν, Γερμανία) εφαρμόζοντας αρχικά φορτίο 0.04 gf και αυξάνοντας το έως τα 100 gf με σταθερή ταχύτητα σε χρόνο 20 sec σε 6 επαναλήψεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποσότητα της ενισχυτικής ουσίας είναι αυτή που επηρεάζει σημαντικά την σκληρότητα του υλικού, καθώς ρητίνες με μεγαλύτερο ποσοστό εμφάνισαν μεγαλύτερη σκληρότητα από ρητίνες με μικρότερο. [53]

Στον Πίνακα 5-2 παρουσιάζονται ορισμένες σύνθετες ρητίνες που μελετήθηκαν στη βιβλιογραφία ως προς την σκληρότητά τους.

Ρητίνη	Κατασκευαστής	Τύπος	Χημική σύνθεση	Σκληρότητα Vickers (HVN)
Tetric EvoCeram bulk-fill	Ivoclar Vivadent, Σάαν, Λίχτενσταϊν	Νανο-υβριδική	<i>Ρητινώδης μήτρα:</i> Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA	78.2±1.5 [53]
			<i>Ενισχυτικές ουσίες:</i> Ba-Al-Sιγαλί, YbF ₃ , σφαιρικό μικτό οξείδιο	63.2 [58]
			79-81% wt, 60-61% vol [58]	78.4±6.7 [55]
x-trafil	VOCO, Κουξχάφεν, Γερμανία	Μικρο-υβριδική	<i>Ρητινώδης μήτρα:</i> Bis-GMA, UDMA, TEGDMA <i>Ενισχυτικές ουσίες:</i> Ba-Al-Si, καπνός Si, χρωστικές 86% wt, 70.1% vol [51]	133.0±8.2 [53] 133.5±32.0 [55] 142.0 [59]
x-tra base	VOCO, Κουξχάφεν, Γερμανία	Μικρο-υβριδική	<i>Ρητινώδης μήτρα:</i> Bis-GMA,UDMA <i>Ενισχυτικές ουσίες:</i> Ba-B-Al-Si γυαλί 75% wt, 60% vol [54]	91.5±4.8 [54] 88.2±2.8 [53] 85.1±11.2 [55]
Filtek Bulk-fill	3M ESPE, Σαιντ Πωλ, Μινεσότα, ΗΠΑ	Νανο-υβριδική	<i>Ρητινώδης μήτρα:</i> Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, Procrylat <i>Ενισχυτικές ουσίες:</i> Zr/Si, YbF ₃ 64.5% wt, 42.5% vol [60]	54.0±4.8 [52] 50.2±0.2 [53] 48.4±1.3 [55]
Venus Bulk-fill	Heraeus Kulzer, Χάναου, Γερμανία	Νανο-υβριδική	<i>Ρητινώδης μήτρα:</i> UDMA, EBADMA <i>Ενισχυτικές ουσίες:</i> Ba-Al-F-Si γυαλί, YbF ₃ , Si 65% wt, 38% vol [60]	32.8±3.4 [54] 41.5±3.1 [53] 38.1±11.8 [55]
Valux Plus	3M ESPE, Σαιντ Πωλ, Μινεσότα, ΗΠΑ	Μικρο-υβριδική	<i>Ρητινώδης μήτρα:</i> Bis-GMA, TEGDMA <i>Ενισχυτικές ουσίες:</i> Zr/Si 85% wt, 66% vol	121.3±2.4 [56] 125.8±5.2 [57]
EBADMA: αιθοξυλιωμένη διμεθακρυλική δισφαινόλη A				

Πίνακας 5-2: Τιμές σκληρότητας Vickers διαφόρων ρητινών.

Στο **Διάγραμμα 5-2** γίνεται εμφανές ότι η ρητίνη «x-trafil» είναι πιο σκληρή συγκριτικά με τις υπόλοιπες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η σκληρότητα εξαρτάται από τον τύπο ρητίνης, καθώς θεωρητικά η ενισχυτική ουσία αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού και, άρα, την σκληρότητά του. Γίνεται κατανοητό, επομένως, ότι η παρουσία περισσότερης ποσότητας ενισχυτικής ουσίας (86% wt στην περίπτωση της x-trafil) καθιστά μια ρητίνη πιο σκληρή.



Διάγραμμα 5-2: Μέση τιμή σκληρότητας Vickers διαφόρων ρητινών (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση).

5.2.2 Υδατοαπορροφητικότητα και Διαλυτότητα

Στη βιβλιογραφία η αξιολόγηση της υδατοαπορροφητικότητας και διαλυτότητας διαφόρων σύνθετων ρητινών έχει μελετηθεί ύστερα από εμβάπτιση σε αποσταγμένο νερό και τεχνητό σάλιο για έναν χρόνο. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε φωτοπολυμερισμός δειγμάτων για 20 sec με LED (Elipar™, 3M ESPE, ΗΠΑ) έντασης ακτινοβολίας 1200 mW/cm^2 σε χάλκινα καλούπια διαμέτρου 15 mm και πάχους 1 mm, σύμφωνα με το ISO 4049:2009, καλυμμένα και από τις δύο πλευρές με πλαστικό φύλλο πολυεστέρα (PET) και αντικειμενοφόρο πλάκα. Αφού ακολούθησε διαδικασία ξήρανσης, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά γυάλινα φιαλίδια με 10 ml αποσταγμένου νερού και 10 ml τεχνητού σάλιου, αντίστοιχα, και ζυγίστηκαν ανά διαφορετικές περιόδους σε διάστημα ενός χρόνου. Τα μέσα εμβάπτισης αντικαθιστούνταν μεταξύ των μετρήσεων, ώστε να μην υπάρξει κάποια αλλαγή στο pH που θα επηρέαζε τη διάχυση ή και τη διαλυτότητα. [61]

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αναφορικά με την υδατοαπορροφητικότητα το αποσταγμένο νερό και το τεχνητό σάλιο είναι γενικά συγκρίσιμα μέσα εμβάπτισης, ενώ αυτό που ουσιαστικά επηρεάζει την υδατοαπορροφητικότητα και διαλυτότητα των σύνθετων ρητινών σε ένα μέσο εμβάπτισης είναι η υδροφοβικότητα και το

ποσοστό ενισχυτικής ουσίας της μήτρας. Ρητίνες με πολυμερή μήτρα Bis-EMA ή και UDMA χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη υδροφοβικότητα και άρα αντοχή στην υδατοαπορροφητικότητα και διαλυτότητα σε σύγκριση με μια μήτρα Bis-GMA, ενώ το ποσοστό ενισχυτικής ουσίας εμφανίζει αρνητική συσχέτιση με την υδατοαπορροφητικότητα του υλικού. [61]

Μάλιστα, ερευνητικά άρθρα αναφέρουν ότι η υδατοαπορροφητικότητα σε νερό σύμφωνα με τη ρητινώδη μήτρα ακολουθεί την εξής σειρά «TEGDMA > Bis-GMA > UDMA > Bis-EMA > D3MA». Η πολύ υψηλή υδατοαπορροφητικότητα της TEGDMA οφείλεται στις υδρόφιλες χημικές ομάδες του δικτύου της, λόγω σχηματισμού ισχυρών δεσμών H⁺ με το νερό. Η Bis-GMA και UDMA περιλαμβάνουν υδροξυλομάδες (-OH) και ομάδες ουρεθάνης (-NHCOO-), οι οποίες σχηματίζουν ισχυρότερους δεσμούς H⁺ από ό, τι οι αιθερομάδες (-O-) στην Bis-EMA, ενώ η D3MA χαρακτηρίζεται από την παρουσία των υδρόφοβων ομάδων CH₃-[CH₂]₉-. Η διαλυτότητα, από την άλλη, εξαρτάται άμεσα από το βαθμό μετατροπής (degree of conversion) του πολυμερούς, δηλαδή τη μετατροπή των διπλών δεσμών άνθρακα σε απλούς. Ειδικότερα, η αυξημένη διαλυτότητα οφείλεται σε μείωση του βαθμού μετατροπής. [62, 63]

5.3 Σύνθετα Υλικά Ρητίνης-Ζεόλιθου

5.3.1 Αντιμικροβιακή Ιδιότητα

Η ενσωμάτωση σωματιδίων ζεόλιθου, τα οποία περιείχαν ιόντα Ag⁺ ή Ag⁺-Zn²⁺, ως ενισχυτική ουσία σε μήτρα φωτοπολυμεριζώμενης ακρυλικής ρητίνης παρουσίασε καλύτερο επίπεδο αναστολής ανάπτυξης βακτηρίων σε σχέση με δείγματα που δεν περιείχαν ζεόλιθο. [41, 64, 65] Αυτό υποστηρίζεται και από τη μελέτη των ζεόλιθων NaY, NaX, AgY και AgX κατά την οποία η αναστολή ανάπτυξης ορισμένων βακτηρίων και ζυμομυκήτων φάνηκε να οφείλεται στην αντιμικροβιακή ιδιότητα του Ag. [66] Ωστόσο, το επίπεδο αναστολής φαίνεται να μην εξαρτάται από την ποσότητα του ζεόλιθου στο υλικό πέραν ενός ποσοστού, καθώς η προσθήκη έστω και 5% wt ζεόλιθου ήταν αρκετή, ώστε να ανασταλεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. [41, 65]

Βακτήρια	Streptococcus mitis	✓
	Streptococcus mutans	✓
	Streptococcus salivarius	✗
	Streptococcus sanguis	✗
	Escherichiacoli	✓
	Bacillus subtilis	✓
	Fusobacteriumnucleatum	✓
Ζυμομύκητες	Saccharomyces cerevisiae	✓
	Candida albicans	✓

Πίνακας 5-3: Αναστολή ανάπτυξης στελεχών ορισμένων βακτηρίων και ζυμομυκήτων.

5.3.2 Αντοχή στην Κάμψη και Θλίψη

Μετά τη διασπορά ζεόλιθου Ag-FAU 2% wt σε ακρυλική ρητίνη παρατηρήθηκε μείωση της αντοχής κάμψης σε σχέση με τα δείγματα ελέγχου. [64] Όμοια, η ανάμειξη σκόνης ζεόλιθου Ag-Zn σε σκόνη ακρυλικών ρητινών πολυμερισμένων θερμικά και με μικροκύματα σε ποσοστά 2.5% wt, 5% wt, 7.5% wt και 10% wt οδήγησε σε σημαντική μείωση της αντοχής κάμψης. [65] Και στις δύο περιπτώσεις όμως για τα δείγματα με ποσοστό ζεόλιθου ίσο ή μικρότερο του 5% wt τα αποτελέσματα παρέμεναν σύμφωνα με τα πρότυπα ISO 20795-1:2013 Dentistry-Base polymers και ISO 1567-Denture Base Polymer (αποσυρμένο), αντίστοιχα, κατά το οποίο η αντοχή κάμψης του ακρυλικού βάσης οδοντοστοιχίας δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 65 MPa. [64, 65]

Επιπλέον, σε δύο άλλα άρθρα, στα οποία προετοιμάστηκαν δείγματα σύνθετου υλικού αποτελούμενου από 55% wt οργανική μήτρα και 45% wt ζεόλιθο τύπου A ή X ως ενισχυτική ουσία, μελετήθηκαν η αντοχή κάμψης και θλίψης. Ειδικότερα, ως ενισχυτική ουσία εφαρμόστηκαν ξεχωριστά οι ζεόλιθοι A, Ca-A, 13X, Ca-13X και HA-13X, ενώ στη συνέχεια έγινε εμποτισμός κάποιων δειγμάτων με μεθακρυλικό οξύ (A-MA, Ca-MA, Ca-13X-MA) και σιλανοποίηση άλλων (13X-sil, Ca-13X-sil, HA-13X-sil). Η ιοντοεναλλαγή με ιόντα Ca πραγματοποιήθηκε αναμειγνύοντας 5 g ζεόλιθου σε 250 ml υδατικού διαλύματος CaCl_2 0.5 M και τοποθετώντας τον ζεόλιθο σε νέο διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης, ύστερα από το φιλτράρισμά του. Αν και η ανάμειξη έγινε και στις δύο περιπτώσεις σε θερμοκρασία δωματίου, στη μία διήρκησε 2 h, ενώ στην άλλη 24 h. Αφού, η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές και ο ζεόλιθος εκπλύθηκε με αποσταγμένο νερό άλλες τρεις, ξηράνθηκε σε φούρνο στους 100°C για 24 h. Επίσης, βυθίστηκαν 5 g Ca-13X σε διάλυμα $\text{CaCl}_2/\text{Tris-HCl}$ 0,2 M (με pH 7.4) όγκου 100 ml για μισή ώρα. Τότε, αφού ο ζεόλιθος φιλτραρίστηκε και εκπλύθηκε με αποσταγμένο νερό, βυθίστηκε σε 100 ml διαλύματος Na_2HPO_4 0.12 M για άλλη μισή ώρα. Η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε πέντε φορές. [36, 67]

Σχετικά με την κάμψη, το ISO 4049:2019 ορίζει ως κρίσιμες τιμές στα υλικά αποκατάστασης με βάση τα πολυμερή τα 80 και 50 MPa για αυτά που εφαρμόζονται στις οπίσθιες και πρόσθιες αποκαταστάσεις δοντιών, αντίστοιχα. Κατά αυτόν τον τρόπο, παρατηρήθηκε ότι κανένα από τα δείγματα δεν έφτασε τα 80 MPa, ενώ όλα εκτός των 13X και HA-13X ξεπέρασαν τα 50 MPa. Επιπλέον, ο εμποτισμός με μεθακρυλικό οξύ μείωσε στατιστικά σημαντικά την αντοχή των δειγμάτων στην κάμψη. Όσον αφορά στη θλίψη, η μέση τιμή δύναμης στη γνάθο κατά τη μάσηση της τροφής αναφέρεται ότι κυμαίνεται μεταξύ 100 N και 150 N. Αν και το μεθακρυλικό οξύ επηρέασε αρνητικά και την αντοχή στη θλίψη, όλα τα δείγματα καταγράφηκε ότι ξεπέρασαν τα όρια τιμών καθιστώντας τα κατάλληλα για χρήση σε οδοντική αποκατάσταση. Μάλιστα, αξίζει να σημειωθεί ότι το υλικό με ζεόλιθο Ca-13X εμφάνισε την υψηλότερη τιμή αντοχής στην θλίψη, πιθανότατα λόγω χαμηλότερης περιεκτικότητας κατά όγκο σε ενισχυτική ουσία. [36, 67]

5.3.3 Βάθος Πολυμερισμού

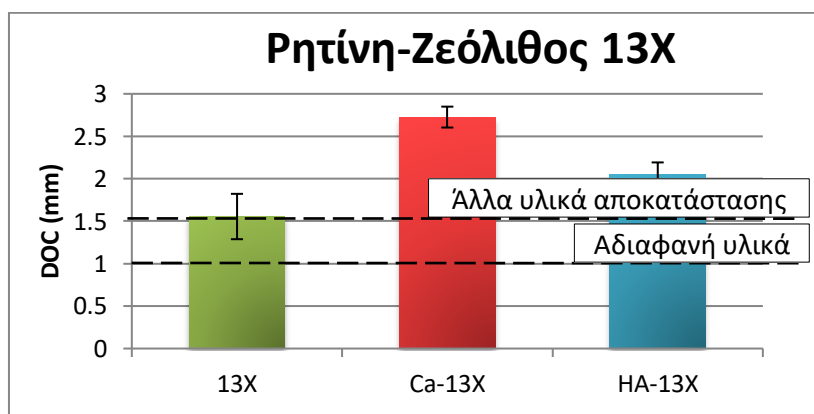
Επιπλέον, στα δύο προηγούμενα άρθρα εξετάστηκε και το βάθος πολυμερισμού (Depth of Cure, DOC) του υλικού σύμφωνα με το ISO 4049:2019. Τα δείγματα πολυμερίστηκαν μόνο από τη μία πλευρά για 20 sec με λαμπτήρα οδοντικού πολυμερισμού LED (DB-685, Coxo) έντασης ακτινοβολίας 1200 mW/cm² σε καλούπια σιλικόνης ή πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) διαμέτρου 4 mm και πάχους 8 mm καλυμμένα και από τις δύο πλευρές με πλαστικό φύλλο PET. Αμέσως μετά έγινε χειροκίνητη απόξεση με σπάτουλα από την άλλη πλευρά και μέτρηση του πάχους με ηλεκτρονικό παχύμετρο σε τέσσερα σημεία. Για κάθε υλικό έγιναν τουλάχιστον τρεις επαναλήψεις και το DOC υπολογίστηκε ως η τιμή του πάχους δια του δύο. [36, 67]

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δείγματα με ζεόλιθο τύπου 13X εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές DOC συγκριτικά με του A. Ακόμη, ο εμποτισμός με μεθακρυλικό οξύ βελτίωσε το DOC σε όλα τα δείγματα με A και με Ca-13X, ενώ η σιλανοποίηση επίσης βελτίωσε τις τιμές του. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι μετά τη σιλανοποίηση μειώθηκε η περιεκτικότητα κατά όγκο της ενισχυτικής ουσίας και άρα, καθώς αυξήθηκε η σκέδαση του φωτός, αυξήθηκε και το DOC. Γενικά, σε κάθε περίπτωση όλα τα δείγματα πληρούσαν τις δύο κρίσιμες τιμές που ορίζει αυτό το πρότυπο για αδιαφανή (opaque) και άλλα υλικά αποκατάστασης (διαφανή) με βάση τα πολυμερή, 1 mm και 1.5 mm αντίστοιχα. [36, 67]

Στον Πίνακα 5-4 και το Διάγραμμα 5-3 παρουσιάζονται η μέση τιμή και τυπική απόκλιση του DOC για τα δείγματα ρητινών με 13X, Ca-13X και HA-13X [36], οι οποίες λήφθηκαν με χρήση της διαδικτυακής εφαρμογής «PlotDigitizer».

	13X	Ca-13X	HA-13X
DOC (mm)	1.555 ± 0.267	2.726 ± 0.123	2.055 ± 0.137

Πίνακας 5-4: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση DOC των ρητινών 13X, Ca-13X και HA-13X.



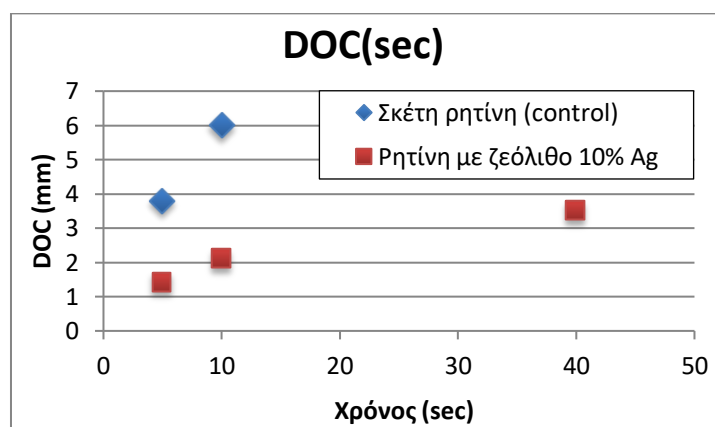
Διάγραμμα 5-3: Μέση τιμή DOC των ρητινών 13X, Ca-13X και HA-13X (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση).

Σε μία άλλη περίπτωση, εξετάστηκε το DOC ρητίνης που χρησιμοποιείται στην εκτύπωση 3D οδοντιατρικών οδηγών για τοποθέτηση εμφυτευμάτων (Surgical Guide

VI) και της ίδιας ρητίνης αναμειγμένης με ζεόλιθο 10% wt Ag. Κατά το ISO 4049:2019 αντικειμενοφόρος πλάκα τοποθετήθηκε σε επίπεδη επιφάνεια και καλύφτηκε με φύλλο mylar. Πάνω τοποθετήθηκε κυλινδρικό καλούπι διαμέτρου 12 mm που πληρώθηκε με ρητίνη και καλύφτηκε, επίσης, με φύλλο mylar και αντικειμενοφόρο πλάκα. Τα δείγματα πολυμερίστηκαν με VALO Grand LED έντασης ακτινοβολίας 1000 mW/cm² για 5, 10 και 40 sec και ακολούθησε η διαδικασία μέτρησης του DOC. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αναμειγμένη με ζεόλιθο ρητίνη παρουσίασε μειωμένο DOC συγκριτικά με την σκέτη, ενώ χρειάστηκε τον οκταπλάσιο περίπου χρόνο, για να πολυμεριστεί σε συγκρίσιμο βαθμό. [68]

Χρόνος (sec)	DOC (mm)	
	Σκέτη ρητίνη (control)	Ρητίνη με ζεόλιθο 10% Ag
5	3.8	1.4
10	6	2.1
40	-	3.5

Πίνακας 5-5: DOC συναρτήσεϊ του χρόνου για σκέτη ρητίνη και ρητίνη-ζεόλιθο.



Διάγραμμα 5-4: DOC συναρτήσεϊ του χρόνου για σκέτη ρητίνη και ρητίνη-ζεόλιθο.

5.3.4 Υδατοαπορροφητικότητα και Διαλυτότητα

Επιπλέον, έχουν εξεταστεί η υδατοαπορροφητικότητα, η διαλυτότητα και κατ' επέκταση η «σταθερότητα μάζας» αυτών των σύνθετων υλικών, δηλαδή η σταθερότητά τους σε συνθήκες προσομοίωσης του στοματικού περιβάλλοντος. Η διαδικασία στηρίχτηκε στην εργασία των Karabela και Sideridou [69], οι οποίες προσδιόρισαν την σταθερότητα μάζας σύμφωνα με την ADA No. 27 (American Dental Association), που είναι παρόμοια με το ISO 4049:1988 για υλικά έμφραξης με βάση την ρητίνη, πραγματοποιώντας ξήρανση στους 37°C και εμβάπτιση των δειγμάτων σε νερό ή διάλυμα αιθανόλης-νερού για 30 ημέρες στους 37±1°C.

Κατά αυτόν τον τρόπο, πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός δειγμάτων διαμέτρου 15 mm και πάχους 1 mm και από τις δύο πλευρές για 20 sec και τοποθέτησή τους σε φούρνο ξήρανσης στους 36.6°C παρουσία ξηραντικού παράγοντα. Έπειτα, τα δείγματα ζυγίζονταν κάθε 24 h μέχρι την σταθεροποίηση της μάζας τους, ώστε να

μην εντοπίζεται μεταβολή μεγαλύτερη του 0.1 mg (m_1). Ακολούθησε η εμβάπτιση τους σε 30 ml υδατικού διαλύματος 0.9% vol NaCl (φυσιολογικού ορού) στους 36.6°C για 14 μέρες και επιφανειακή ξήρανσή τους για την απομάκρυνση του προσροφημένου διαλύτη (m_2). Τέλος, ακολούθησε περαιτέρω ξήρανση στους 36.6°C παρουσία ξηραντικού παράγοντα και μέτρηση κάθε 24 h (± 0.1 mg) έως ότου ληφθεί σταθερή μάζα (m_3) με την όλη διαδικασία να επαναλαμβάνεται 3 φορές για κάθε υλικό. Τα υλικά εξετάστηκαν βάσει των παραμέτρων της αύξησης μάζας (WI), της εκρόφησης διαλύματος (LD), της διαλυτότητας (SL) και της υδατοαπορροφητικότητας (SP) τους που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις [36, 67]:

$$WI (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (5-2)$$

$$LD (\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \cdot 100 \quad (5-3)$$

$$SL (\%) = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \cdot 100 \quad (5-4)$$

$$SP (\%) = WI + SL \quad (5-5)$$

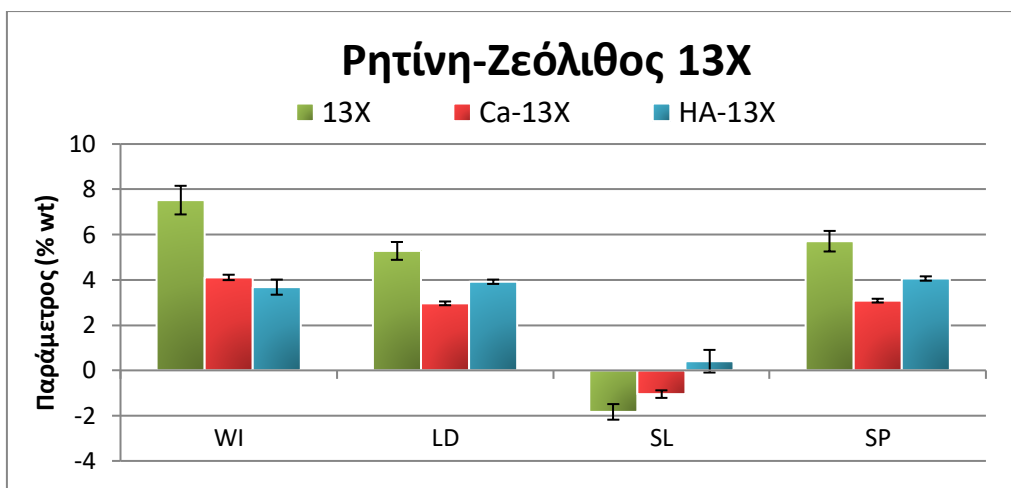
Σημειώνεται ότι η «σταθερότητα μάζας» αναφέρεται στην τάση των υλικών να διατηρούν τις τιμές των παραπάνω παραμέτρων κοντά στο μηδέν.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δείγματα με ζεόλιθο 13X εμφάνισαν πιο χαμηλές τιμές παραμέτρων από του Α μετά την εμβάπτιση στο υδατικό διάλυμα παρουσιάζοντας, επομένως, υψηλότερη σταθερότητα μάζας. Μάλιστα, παρατηρήθηκε ισχυρή αρνητική συσχέτιση των παραμέτρων LD, SL και SP με το DOC, δεδομένου ότι τα δείγματα που έφεραν την υψηλότερη τιμή DOC εμφάνισαν και τη μεγαλύτερη σταθερότητα μάζας. Από την άλλη, ο εμποτισμός με μεθακρυλικό οξύ, λόγω υδροφιλικότητας, αύξησε την υδροφιλική συμπεριφορά του τελικού δείγματος μειώνοντας σημαντικά την σταθερότητα μάζας του και κάνοντας το περισσότερο διαλυτό, ενώ η σιλιανοποίηση μετά την τροποποίηση επιφάνειας που επέφερε στο δείγμα το έκανε πιο υδρόφοβο αυξάνοντας την σταθερότητά του.

Στον Πίνακα 5-6 και το Διάγραμμα 5-5 παρουσιάζονται η μέση τιμή και τυπική απόκλιση των παραμέτρων σταθερότητας μάζας για τα δείγματα ρητινών με 13X, Ca-13X και HA-13X [36], οι οποίες επίσης λήφθηκαν με χρήση της διαδικτυακής εφαρμογής «PlotDigitizer».

	13X	Ca-13X	HA-13X
WI (%)	7.522 ± 0.632	4.107 ± 0.119	3.678 ± 0.334
LD (%)	5.278 ± 0.394	2.961 ± 0.083	3.916 ± 0.096
SL (%)	-1.833 ± 0.345	-1.048 ± 0.167	0.405 ± 0.50
SP (%)	5.707 ± 0.454	3.081 ± 0.084	4.059 ± 0.096

Πίνακας 5-6: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση παραμέτρων σταθερότητας μάζας των ρητινών 13X, Ca-13X και HA-13X.



Διάγραμμα 5-5: Μέση τιμή παραμέτρων σταθερότητας μάζας των ρητινών 13X, Ca-13X και HA-13X (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση).

5.3.5 Σκληρότητα

Σε άρθρο του 2022 εξετάστηκε η επίδραση του ζεόλιθου Ag-Zn τύπου A ως προς την σκληρότητα των ρητινών βάσης οδοντοστοιχίας. Κατά αυτόν τον τρόπο, για την προετοιμασία του ζεόλιθου διαλύθηκαν 5 g οξικού ψευδαργύρου ($Zn(CH_3CO_2)_2$) και 0.5 g οξικού αργύρου ($AgC_2H_3O_2$) σε 100 g απιονισμένου νερού προσθέτοντας 10 g ζεόλιθου 4A στο τελικό διάλυμα. Έπειτα από συνεχή ανάμειξη για 150 min, φιλτράρισμα και ξήρανση στους $110^\circ C$ συλλέχθηκε η ξηρή σκόνη του ζεόλιθου. [70]

Η σκόνη ζεόλιθου Ag-Zn προστέθηκε σε σκόνη ρητίνης θερμού (Veracril Termopolimerizable, New Stetic S.A., Κολομβία) και ψυχρού πολυμερισμού (Veracril Autopolimerizable, New Stetic S.A., Κολομβία) σε αναλογίες 0% (control), 0.50% wt και 0.75% wt, αντίστοιχα. Η ρητίνη θερμού πολυμερισμού προγραμματίστηκε να πολυμεριστεί στους $100^\circ C$ για 8 h, ενώ η ρητίνη ψυχρού πολυμερίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Συνολικά παρασκευάστηκαν 60 δείγματα (10 για κάθε πειραματική ομάδα) διαμέτρου 40 mm και πάχους 2 mm, τα οποία αφού πολυμερίστηκαν αποθηκεύτηκαν για 24 h στο νερό. [70]

Η δοκιμή σκληρότητας έγινε με σκληρόμετρο Shore, το οποίο χρησιμοποιείται σε πολυμερή, κατά την κλίμακα D. Υπάρχουν συνολικά 12 κλίμακες που διαφέρουν ως προς τη μορφή του διεισδυτή. Η D είναι η πιο κατάλληλη για τη μέτρηση σκληρότερων πλαστικών. Τα αποτελέσματα, έδειξαν ότι και για τα δύο είδη ρητίνης η σκληρότητα βελτιώθηκε στατιστικά σημαντικά με την προσθήκη του ζεόλιθου. [70]

Ρητίνη	%	Shore D
Θερμού πολυμερισμού	0	74.30 ± 2.163
	0.50	82.78 ± 0.3701
	0.75	79.20 ± 0.7842
Ψυχρού πολυμερισμού	0	70.17 ± 0.5049
	0.50	75.48 ± 2.08
	0.75	76.18 ± 2.195

Πίνακας 5-7: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση σκληρότητας Shore D.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΡΗΤΙΝΗΣ-ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΙΚΗΣ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

Τα παραπάνω σχετικά με τους ζεόλιθους Ag-Zn, Ag-FAU, Ag και 13X συνοψίζονται στον **Πίνακα 5-8**.

Ρητίνη	Ζεόλιθος	Διαστάσεις (mm)	Πολυμερισμός	Πρότυπο	Εξέταση	Αποτελέσματα	Πηγή
Με βάση την ακρυλική ουρεθάνη 40% wt	0, 5, 10, 20 & 30% wt Ag-Zn	4 x 4 x 1	Ορατό φως	-	Αντιμικροβιακή ιδιότητα	Η προσθήκη έσω και 5% wt ήταν αρκετή για αναστολή της ανάπτυξης των μικροοργανισμών.	[41]
Ακρυλική μεθακρυλικού μεθυλεστέρα	0, 2% wt Ag-FAU	10 x 50 x 2	Θερμικά: 95°C, 9 h	-	Αντιμικροβιακή ιδιότητα, Αντοχή στην κάμψη	Αναστολή ανάπτυξης μικροοργανισμών. Μείωση της αντοχής στην κάμψη (εντός ορίων).	[64]
Ακρυλική πολυμεριζόμενη θερμικά και με μικροκόμματα	0, 2.5, 5, 7.5 & 10% wt Ag-Zn	8 x 10 x 4	Θερμικά, Με μικροκόμματα	ISO 178:2003	Αντοχή στην κάμψη	Μείωση με την προσθήκη: 5% wt στις πολ/νες με μικροκόμματα & 2.5% wt στις θερμικά πολ/νες (εντός ορίων).	[65]
Σύνθετη με 55% wt οργανική μήτρα από Bis-GMA, TEDGMA	45% wt 13X	25 x 2 x 2	1200 mW/cm ² για 20 sec από κάθε πλευρά	ISO 4049	Αντοχή στην κάμψη	Εκτός ορίων. < 50 Mpa	[36]
		διάμετρος: 4, πάχος: 4	1200 mW/cm ² για 20 sec από κάθε πλευρά	-	Αντοχή στη θλίψη	Εντός ορίων.	
		διάμετρος: 4, πάχος: 8	1200 mW/cm ² για 20 sec από τη μία πλευρά	ISO 4049	DOC	Εντός ορίων.	
		διάμετρος: 15, πάχος: 1	1200 mW/cm ² για 20 sec από κάθε πλευρά	Στηρίχτηκαν στο ADA No. 27	Υδατοαπ/ότητα, Διαλυτότητα	Μικρότερη σταθερότητα μάζας.	
Εκτόπωσης 3D οδηγών από μεθακρυλικά μονομερή	0, 10% wt Ag	διάμετρος: 12	1000 mW/cm ² για 5, 10 και 40 sec	ISO 4049	DOC	Μείωση.	[68]
Θερμού και Ψυχρού πολυμερισμού	0, 0.5 & 7.5% wt Ag-Zn	διάμετρος: 40, πάχος: 2	Θερμού: 100°C, 8 h Ψυχρού: 25°C	-	Σκληρότητα Shore D	Στατιστικά σημαντική αύξηση.	[70]

Πίνακας 5-8: Σύνοψη αποτελεσμάτων πειραματικών μελετών σύνθετων υλικών ρητίνης-ζεόλιθου.

5.4 Σύνθετα Υλικά Υαλοϊονομερούς Κονίας-Ζεόλιθου

Στη βιβλιογραφία διερευνάται η τροποποίηση ενός άλλου οδοντικού υλικού με ζεόλιθο ως προς τη βελτίωση των αντιμικροβιακών και μηχανικών του ιδιοτήτων. Η υαλοϊονομερής κονία (Glass Ionomer Cement, GIC), όπως και η σύνθετη ρητίνη, χρησιμοποιείται συχνά στην αισθητική αποκατάσταση. Σημαντικότερα πλεονεκτήματά της αποτελούν η απελευθέρωση φθορίου για την αναστολή ανάπτυξης βακτηρίων, η χημική της πρόσφυση στον οδοντικό ιστό που εξασφαλίζει την οριακή σφράγιση και η υψηλή βιοσυμβατότητά της. Ωστόσο, καθώς μετά την πήξη της χαρακτηρίζεται από χαμηλή αντιμικροβιακή δράση αλλά και μηχανική αντοχή, μελετάται η ενσωμάτωση σε αυτήν ζεόλιθου με ιόντα Ag. [71-73]

Κατά αυτόν τον τρόπο, έγινε ενσωμάτωση Ag-FAU σε GIC σε ποσοστό 1% wt, 2% wt και 5% wt. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη του ζεόλιθου όχι μόνο βελτίωσε την αντιμικροβιακή δράση και τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού (θλίψη και κάμψη) αλλά και μείωσε την υδατοαπορροφητικότητα και διαλυτότητα στα δείγματα που περιείχαν ποσοστό έως και 2% wt [73]. Για τον υπολογισμό της υδατοαπορροφητικότητας και διαλυτότητας πραγματοποιήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 4.3.4 με διαφορά ότι αφού καταγράφηκε η m_1 των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε παχύμετρο για τη μέτρηση της διαμέτρου και του ύψους τους, ώστε να προσδιοριστεί ο όγκος τους (V), πριν την εμβάπτισή τους σε νερό για 7 ημέρες στους 37°C. Οι παράμετροι τότε υπολογίστηκαν με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$SP = \frac{m_2 - m_3}{V} \quad (5-6)$$

$$SL = \frac{m_1 - m_3}{V} \quad (5-7)$$

Τα αποτελέσματα υδατοαπορροφητικότητας και διαλυτότητας ήταν μικρότερα από 40 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ και 7.5 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, αντίστοιχα και άρα ήταν σύμφωνα με το ISO 4049.

Όμοια σε μια άλλη μελέτη η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου (CPT) σε GIC ενισχυμένη με Ag σε ποσοστό έως και 4% wt δεν επηρέασε σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού όμως η διαλυτότητα εμφάνισε στατιστικά σημαντική αύξηση σε ποσοστό 2% wt έως 4% wt. Οι μελετητές, επομένως, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση του CPT σε ποσοστό από 0.5% wt έως 1% wt θα είναι ιδανική, για να διατηρήσει το υλικό επαρκή σκληρότητα και αντοχή στην κάμψη χωρίς να αυξηθούν σημαντικά η υδατοαπορροφητικότητα και διαλυτότητά του. [74]

6. Πειραματικό Μέρος

6.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

6.1.1 Διαστάσεις

Για την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μικρο-υβριδική σύνθετη ρητίνη Valux Plus (3M ESPE, Σαιντ Πωλ, Μινεσότα, ΗΠΑ), η οποία είναι ενισχυμένη με Zr/Si (μεγέθους μορίων 3.5-0.01 μm) κατά 66% vol και διατίθεται σε σύριγγα των 4 g.

Απόχρωση	REF	LOT	Κατάσταση	Ημερομηνία Λήξης
A2	5540A2	N875935	σφραγισμένη	έχει παρέλθει
A3	5540A3	N876687	σφραγισμένη	έχει παρέλθει
A3	5540A3	N876687	ανοιγμένη	έχει παρέλθει

Πίνακας 6-1: Σύνθετες ρητίνες Valux Plus που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές δοκιμές.

Αρχικά, μελετήθηκε ο αριθμός των δειγμάτων που δύναται να παρασκευαστεί σύμφωνα με τις προβλεπόμενες διαστάσεις κατά το πρότυπο ASTM D570-98 Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. [75] Λαμβάνοντας υπόψη ότι η πυκνότητα της Valux Plus ορίζεται ως 2.1 g/cm³ [76] και ότι για κυλινδρικά δείγματα αναφέρονται ως τιμή ύψους και διαμέτρου τα 25.4 cm, οι διαστάσεις μειώθηκαν στα 6 mm x 6 mm (κατά 4 περίπου φορές), λόγω περιορισμού του διαθέσιμου υλικού. Ακολουθεί η μεθοδολογία υπολογισμού του αριθμού δειγμάτων ανά σύριγγα, όπου r η ακτίνα του δείγματος και h το ύψος του:

$$\text{Όγκος δείγματος δοκιμής: } V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (6-1)$$

$$V = \pi \cdot (3 \text{ mm})^2 \cdot 6 \text{ mm} \cong 169.646 \text{ mm}^3$$

$$\text{Μάζα δείγματος δοκιμής: } m = \rho \cdot V \quad (6-2)$$

$$m = 2.1 \frac{\text{g}}{10^3 \text{ mm}^3} \cdot 169.646 \text{ mm}^3 \cong 0.356 \text{ g}$$

$$\text{Αριθμός δειγμάτων ανά σύριγγα: } \frac{4 \text{ g}}{m} = \frac{4 \text{ g}}{0.356 \text{ g}} \cong 11.2$$

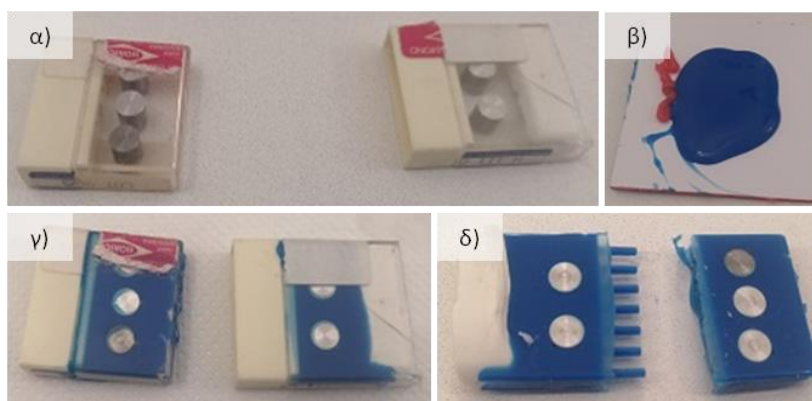
Θεωρώντας 10 δείγματα ανά σύριγγα υπολογίστηκε, όπως παρουσιάζεται στον **Πίνακα 6-2**, η παρασκευή 30 δειγμάτων, 15 για τη δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας και 15 για την σκληρότητας με 3 δείγματα ανά ποσοστό σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D570- 98.

Δοκιμή	Έλεγχος (σκέτη ρητίνη- control)	Ποσοστά ζεόλιθου				N
		1°	2°	3°	4°	
Υδατοαπορροφητικότητα	3	3	3	3	3	15
Σκληρότητας	3	3	3	3	3	15
Σκληρότητας ύστερα από εμβάπτιση	3	3	3	3	3	15
Σύνολο δειγμάτων (N)						30

Πίνακας 6-2: Αριθμός δειγμάτων ανά ποσοστό FAU σε κάθε δοκιμή (με κόκκινο εκφράζονται τα δείγματα που πρόκειται να σκληρομετρηθούν μετά την υδατοαπορροφητικότητα).

6.1.2 Παρασκευή Καλουπιού

Για την παρασκευή των καλουπιών, η οποία πραγματοποιήθηκε σε οδοντιατρείο, χρησιμοποιήθηκαν δύο μικρά πλαστικά δοχεία ύψους εσοχής 6 mm, στα οποία τοποθετήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου 6 mm και ύψους 6 mm με λαβίδα. Για την αποτύπωση εφαρμόστηκε με σύριγγα η λεπτόρρευστη σιλικόνη Oxasil very light flow (Heraeus Kulzer, Αθήνα, Ελλάδα). Η συγκεκριμένη σιλικόνη διακρίνεται από χρόνο ανάμειξης 30 sec, χρόνο εργασίας 90 sec και χρόνο πολυμερισμού 4 min. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η επάρκεια χρόνου για τη μεταφορά της μέσα στη σύριγγα με χρήση σπάτουλας και την πλήρωση των δοχείων πριν τον πολυμερισμό της, χρησιμοποιήθηκε μικρή ποσότητα καταλύτη, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6-1β**. Αφού τα δοχεία σφραγίστηκαν με καπάκι και γάζα, κόπηκαν με οδοντιατρικό τροχό στα άκρα τους ύστερα από 5 min για την αποκάλυψη των καλουπιών.



Εικόνα 6-1: α) Τοποθέτηση των κυλινδρικών δοκιμίων σε πλαστικά δοχεία. β) Καταλύτης (ροζ) και βάση (μπλε) της σιλικόνης Oxasil πριν την ανάμειξη. γ) Πλήρωση των δοχείων με τη σιλικόνη. δ) Αποκάλυψη των καλουπιών ύστερα από αφαίρεση των δοχείων περιμετρικά.

6.1.3 Φωγιασίτης

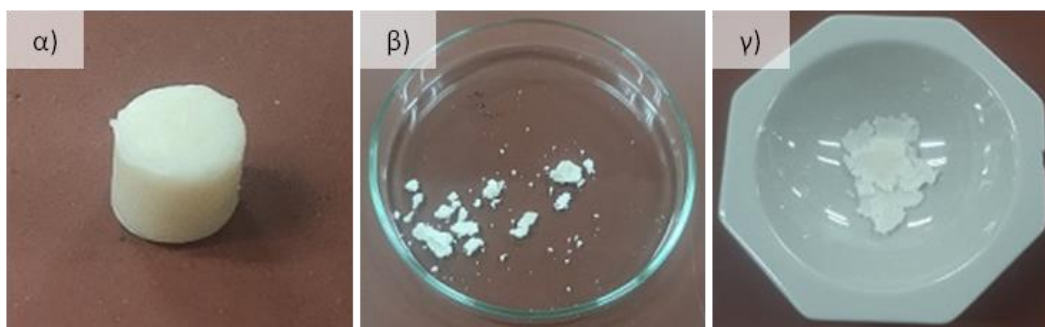
Χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος φωγιασίτης (13X) χημικής σύνθεσης $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ σε μορφή λευκής κόνεως μέσου μεγέθους μικροσωματιδίων 2 μm , ο οποίος διατίθεται από την εταιρεία Sigma-Aldrich (Ντάρμστατ, Γερμανία).

6.1.4 Επιλογή Ποσοστού Φωγιασίτη

Για τον προσδιορισμό του % wt ποσοστού ζεόλιθου:ρητίνης πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα αναμειγνύοντας ζεόλιθο με τη νανο-υβριδική ρητίνη Filtek Z550 (3M ESPE, Σαιντ Πωλ, Μινεσότα, ΗΠΑ) ίδιας πυκνότητας, 2.1 g/cm^3 , με τη Valux Plus. [77] Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία παρασκευής πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και αφέθηκαν να στεγνώσουν.

Η ρητίνη αναμείχθηκε με ζεόλιθο 13X σε ποσοστό 10% wt για 10 min σε τρυβλίο Petri φορώντας γάντι, καθώς με σπάτουλα ήταν δύσκολο να πραγματοποιηθεί ομογενοποίηση. Ακολουθώντας την διαδικασία που περιγράφεται στη βιβλιογραφία, τοποθετήθηκε σε επίπεδη επιφάνεια γυαλί διαστάσεων $76 \text{ mm} \times 26 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ και καλύφτηκε με φύλλο mylar, ώστε να μην κολλήσει η ρητίνη σε αυτό. Πάνω τοποθετήθηκε το καλούπι που πληρώθηκε με το αναμειγμένο υλικό ρητίνης-13X με τη βοήθεια ειδικού οδοντιατρικού εργαλείου δύο άκρων, πεπλατυσμένου και κυλινδρικού με διάμετρο 2 mm. Αφού το καλούπι καλύφτηκε, επίσης, με φύλλο mylar και γυαλί, του ασκήθηκε πίεση για 10 sec για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια, το δείγμα πολυμερίστηκε σε απόσταση 0.5 cm από τη συσκευή φωτοπολυμερισμού Excelled Curing Light (Jovident, Ντουισμπούργκ, Γερμανία), η οποία εκπέμπει σε εύρος μήκους κύματος 430-485 nm (μπλε φως) με ένταση ακτινοβολίας 1100 mW/cm^2 , για 20 sec από την κάθε πλευρά και αφαιρέθηκε από το καλούπι. Κατόπιν, παρατήρησής του στο στερεοσκόπιο SZR Series (Optika Microscopes, Ποντεράνικα, Ιταλία), εντοπίστηκε η ύπαρξη μικροϊνών που μεταφέρθηκαν από τα ρούχα στο γάντι και έτσι στο τελικό υλικό. Για να αποφευχθεί αυτό σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό αποφασίστηκε η ανάμειξη των δειγμάτων να γίνεται πλέον σε πορσελάνινη κάψα με γουδοχέρι σε χρονικό διάστημα 20 min για βέλτιστη ομογενοποίηση.

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για την παρασκευή δείγματος ρητίνης-13X σε ποσοστό 20% wt όμως ομογενοποίηση ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθεί, διότι το υλικό εμφανίστηκε κοκκώδες και εύθρυπτο. Προκειμένου να βρεθεί το μέγιστο ποσοστό που μπορεί ο 13X να αναμειχθεί στην ρητίνη ακολούθησε η παρασκευή με ποσοστό 15% wt αλλά ακόμα και μετά από 20 min το υλικό παρέμενε στη μορφή λεπτών φύλλων που δεν κολλούσαν μεταξύ τους.



Εικόνα 6-2: Δείγμα ρητίνης-13X σε ποσοστό α) 10% wt, β) 20% wt και γ) 15% wt.

Σε συνέχεια των ανωτέρω προκαταρκτικών πειραμάτων ανάμειξης, τα επόμενα πειράματα έγιναν με τη Valux Plus. Παρασκευάστηκε δείγμα σύνθετου υλικού με ποσοστό 15% wt 13X. Και σε αυτήν την περίπτωση ο 13X δεν γινόταν να αναμειχθεί πλήρως με τη ρητίνη και το υλικό στο σύνολό του παρουσιάστηκε εύθρυπτο. Ακολούθως, όπως παρατηρείται στην **Εικόνα 6-3**, μειώνοντας το ποσοστό στο 13% wt προέκυψε ότι το υλικό εμφάνισε μια πιο ενιαία μορφή αλλά θραυόταν κατά τη μεταφορά του στο καλούπι χάνοντας κάθε φορά λίγη από τη μάζα του. Παρόλο που το δείγμα πολυμερίστηκε παρουσίασε ακανόνιστα όρια με εμφανείς ρωγμές στην άνω επιφάνεια και περιμετρικά.



Εικόνα 6-3: Ρητίνη-13X ποσοστού 13% wt πριν (αριστερά) και μετά τον πολυμερισμό (δεξιά).

Για την καλύτερη μελέτη του υλικού ρητίνης-13X προστέθηκε και 5^ο ποσοστό ανάμειξης μειώνοντας τον αριθμό των δειγμάτων ανά ποσοστό από 3 σε 2.

Δοκιμή	Ποσοστά 13X (%wt)						N
	0 (control)	2.5	5	7.5	10	12.5	
Υδατοαπορροφητικότητα	2	2	2	2	2	2	12
Σκληρότητας	2	2	2	2	2	2	12
Σκληρότητας ύστερα από εμβάπτιση	2	2	2	2	2	2	12
Σύνολο δειγμάτων (N)							24

Πίνακας 6-3: Αριθμός δειγμάτων ανά ποσοστό 13X σε κάθε δοκιμή (με κόκκινο εκφράζονται τα δείγματα που πρόκειται να σκληρομετρηθούν μετά την υδατοαπορροφητικότητα).

6.1.5 Παρασκευή Δειγμάτων

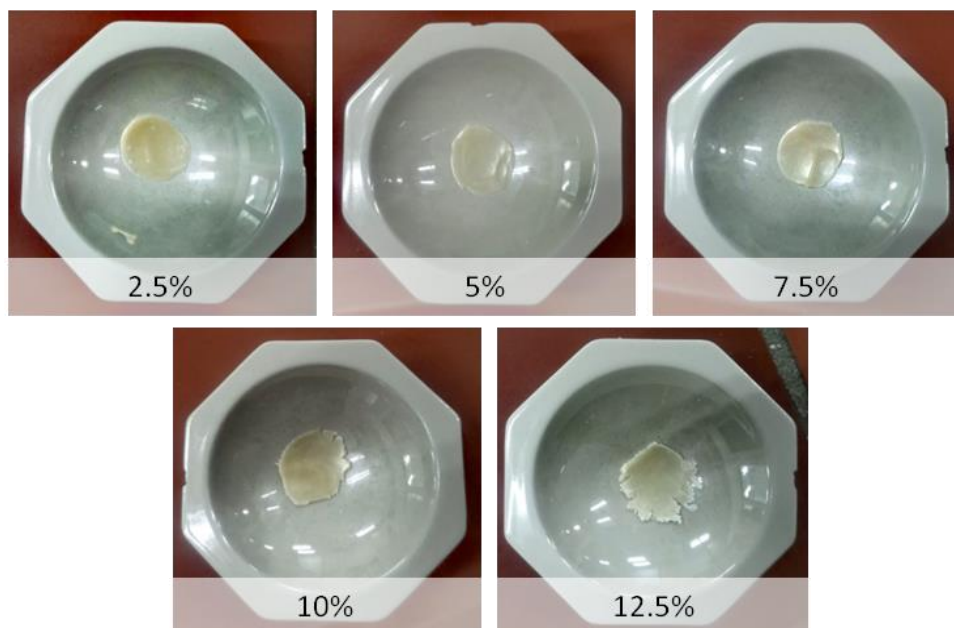
Αν και η θεωρητική μάζα του δείγματος ρητίνης υπολογίστηκε ως 0.356 g, πειραματικά παρατηρήθηκε μια μικρή «υπερχείλιση» υλικού έξω από το καλούπι. Για καλύτερη προσέγγιση της μάζας πρώτα πληρώθηκε το καλούπι και έπειτα ζυγίστηκε με αναλυτικό ζυγό (Precisa 92SM-202A, Ζυρίχη, Ελβετία). Τα δείγματα μετρήθηκαν ως 0.3458 g και 0.3462 g και με το μέσο όρο αυτών (0.4360 g) υπολογίστηκαν η % wt μάζα του FAU και της Valux Plus.

Η παρασκευή των τελικών δειγμάτων έγινε όπως περιγράφηκε στο Υποκεφάλαιο 6.1.4. με μόνη διαφορά ότι τα δείγματα πολυμερίστηκαν για 40 sec από κάθε πλευρά σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Στην **Εικόνα 6-4** φαίνεται η ανάμειξη

του υλικού και η τοποθέτησή του στο καλούπι με χρήση του ειδικού οδοντιατρικού εργαλείου, ενώ στην **Εικόνα 6-5** παρουσιάζεται το σύνθετο υλικό ρητίνης-13X ανά ποσοστό % wt μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας ανάμειξης.



Εικόνα 6-4: Ανάμειξη του υλικού σε πορσελάνινη κάψα (αριστερά) και τοποθέτησή του στο καλούπι σιλκόνης με ειδικό οδοντιατρικό εργαλείο (δεξιά).



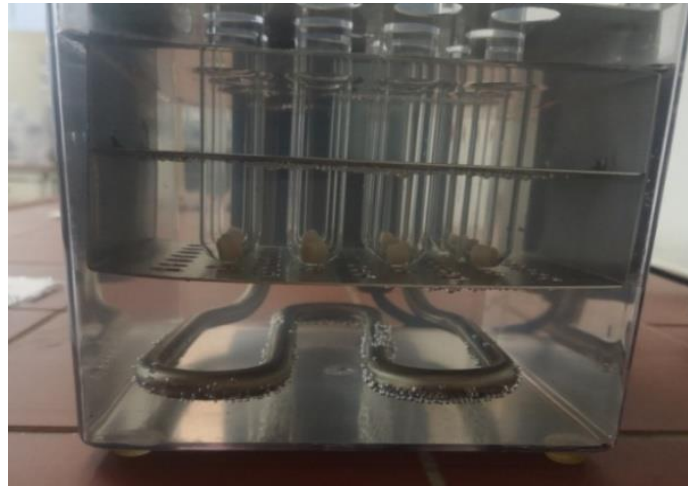
Εικόνα 6-5: Ρητίνη-13X ανά ποσοστό % wt ύστερα από ολοκλήρωση της ανάμειξης.

6.2 Δοκιμή Υδατοαπορροφητικότητας και Διαλυτότητας

Πρώτα πραγματοποιήθηκε έκπλυση των 12 δειγμάτων για 3 min σε απιονισμένο νερό με σκοπό την απομάκρυνση ουσιών που μπορεί να υπήρχαν στην επιφάνειά τους. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο ξήρανσης DHG-9025 (Wincom Company Ltd, Τσανγκά, Χουνάν, Κίνα) μέσα σε ποτήρια ζέσεως στους 110°C για 1 h, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D570-98, σε λειτουργία φυσικής κυκλοφορίας αέρα και όχι

εξαναγκασμένης. Αφού τα δείγματα επανήλθαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζυγίστηκαν δύο φορές και η διαδικασία επαναλήφθηκε καταγράφοντας τη μάζα τους ως m_1 .

Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο υδατόλουτρο 313511 (Διερευνητική Μάθηση Α.Ε., Αθήνα, Ελλάδα) εντός δοκιμαστικών σωλήνων με 20 ml απιονισμένο νερό για 15 ημέρες στους 37°C. Μετά το πέρας των 15 ημερών τα δείγματα ξηράνθηκαν επιφανειακά για την απομάκρυνση του προσροφημένου απιονισμένου νερού, ζυγίστηκαν δύο φορές (m_2) και τοποθετήθηκαν στο φούρνο ξήρασης στους 37°C μέχρι σταθεροποίησής της (± 1 mg) μάζας (m_3). Αξίζει να αναφερθεί ότι μετά το πέρας 48 h η μάζα είχε σταθεροποιηθεί. Για τον προσδιορισμό της υδατοαπορροφητικότητας και διαλυτότητας χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις 5-2 έως 5-5.



Εικόνα 6-6: Υδατόλουτρο με θερμική αντίσταση σχήματος Μ.

6.3 Δοκιμή Σκληρότητας κατά Vickers

Η σκληρότητα κάθε δείγματος μετρήθηκε στην άνω και κάτω επιφάνεια χρησιμοποιώντας το μικροσκληρόμετρο Vickers, Instron Wolpert GmbH V-testor 4021 (Λουντβιγκσχάφεν, Γερμανία), του Εργαστηρίου Τεχνολογίας των Κατεργασιών (Manufacturing Technology) της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, το οποίο παρουσιάζεται στην **Εικόνα 6-7**. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 αποτυπώματα από τον ίδιο χειριστή εφαρμόζοντας φορτίο 3 kgf με σταθερό χρόνο 15 sec. Η απόσταση μεταξύ γειτονικών αποτυπωμάτων ή αποτυπώματος-επιφανειακής ατέλειας ήταν τουλάχιστον διπλάσια του μεγέθους τους για την ελαχιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Η τιμή των διαγωνίων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου (Zeiss, Δυτική Γερμανία) στο μικροσκληρόμετρο και η σκληρότητα Vickers (HVN) κάθε δείγματος υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο 5-1 ως η μέση τιμή των 4 μετρήσεων. Μετά την σκληρομέτρηση τα δείγματα παρατηρήθηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο (Leica DMR, Leica Mikroskopie & Systeme, Βέτσλαρ, Γερμανία).



Εικόνα 6-7: Μικροσκληρόμετρο Vickers του εργαστηρίου Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π..

Λόγω του μεγάλου αριθμού δειγμάτων, προς διευκόλυνση της διαδικασίας σκληρομέτρησης, κάθε δείγμα έλαβε μια κωδική ονομασία που αποτελείται από τον αριθμό 1 ή 2, για το πρώτο ή δεύτερο δείγμα ανά ποσοστό, ακολουθούμενο από το γράμμα Α, Β, Γ, Δ, Ε ή ΣΤ, αν πρόκειται για το ποσοστό 0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10% ή 12.5% αντίστοιχα.. Επιπλέον, για τα εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό δείγματα που είχαν ήδη τοποθετηθεί στο υδατόλουτρο προστέθηκε στο τέλος το γράμμα Υ.

6.4 Στατιστική Ανάλυση

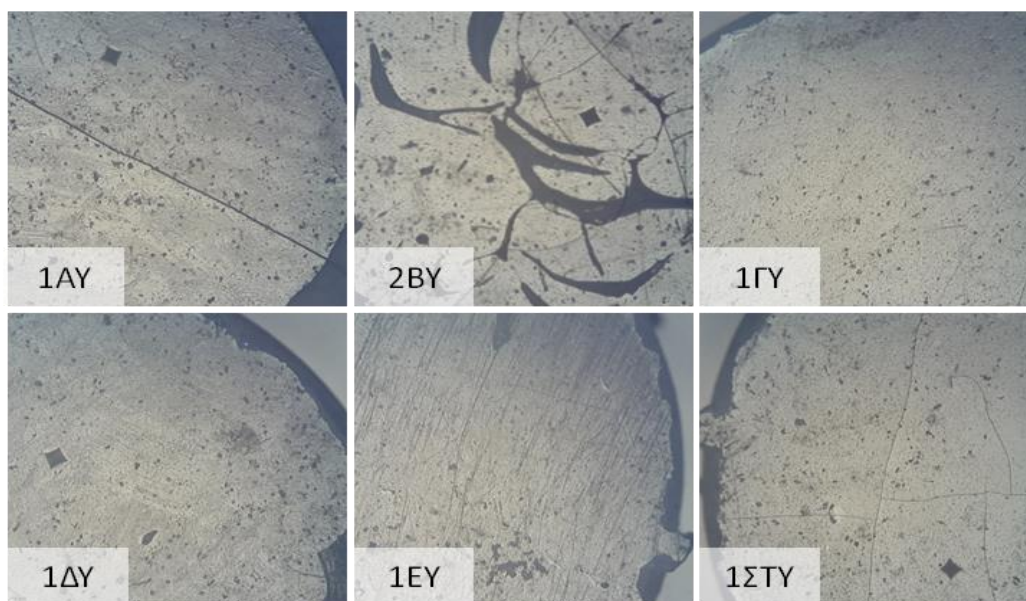
Για τη διερεύνηση στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των δειγμάτων ρητίνης-13X εφαρμόστηκε μέσω του προγράμματος Microsoft Office Excel 2007 Ανάλυση Διασποράς για Έναν Παράγοντα (One-way Analysis of Variance, ANOVA) στη δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας-διαλυτότητας και για Δύο Παράγοντες με αλληλεπίδραση (Two-way ANOVA with Replication) στη δοκιμή σκληρότητας Vickers, λόγω και της παραμέτρου εμβάπτισης δειγμάτων σε απιονισμένο νερό. Το επίπεδο σημαντικότητας ορίστηκε σε κάθε περίπτωση ως $p \leq 0.05$ (πιθανότητα λάθους). Ακόμη, έγινε εφαρμογή του post-hoc ελέγχου Tukey's Honest Significant Difference (HSD), για να διερευνηθεί ποιες από τις τιμές των παραμέτρων σταθερότητας μάζας και σκληρότητας κατά Vickers δεν εμφάνιζαν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους.

7. Αποτελέσματα και Συζήτηση

7.1 Δοκιμή Υδατοαπορροφητικότητας και Διαλυτότητας

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αφού τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο ξήρανσης στους 110°C, κάποια από αυτά φάνηκε να είχαν σχετικά αλλοιωθεί, καθώς παρουσίασαν ρωγμές στην επιφάνειά τους. Συγκεκριμένα, αυτά τα δείγματα έμοιαζαν σχετικά ψημένα και παρατηρήθηκε ότι ήταν όσα βρίσκονταν κοντά στα τοιχώματα του φούρνου ξήρανσης στο πίσω μέρος του. Πρόκειται για τα 1AY, 2AY, 1BY, 2BY, 1ΣΤ και 2ΣΤΥ τα οποία εμφάνισαν ένα ελαφρώς πιο σκούρο χρώμα συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Μάλιστα, στα τέσσερα πρώτα εντοπίστηκε ότι οι ρωγμές δεν εκτείνονταν μόνο στην άνω και κάτω επιφάνεια αλλά και κατά μήκος του ύψους τους. Το γεγονός ότι ο φούρνος ξήρανσης επιλέχθηκε να λειτουργήσει σε φυσική κυκλοφορία αέρα και όχι εξαναγκασμένη ενδεχομένως να επηρέασε αρνητικά τη διαδικασία και να συντέλεσε στην αλλοίωση των δειγμάτων.

Παρακάτω στην **Εικόνα 7-1** παρατίθενται λήψεις από το μικροσκόπιο, στις οποίες είναι ορατές μία μεγάλη ρωγμή στο 1AY και πολλές ρωγμές στα 2BY και 1ΣΤΥ, ενώ το 2BY έχει και αρκετές επιφανειακές ατέλειες που συνέβησαν κατά τον πολυμερισμό. Αντιθέτως, τα 1ΓΥ, 1ΔΥ και 1ΕΥ δεν παρουσιάζουν κάποια ρωγμή.



Εικόνα 7-1: Λήψεις από το Leica DMR με μεγέθυνση 50X.

Στον **Πίνακα 7-1** καταγράφονται οι μετρούμενες τιμές μάζας ξήρανσης (m_1), ξηράς επιφανείας (m_2) και ξήρανσης μέχρι σταθερούς μάζας ύστερα από εμβάπτιση στο υδατόλουτρο (m_3) ανά δείγμα. Σε όλα ισχύει $m_1 < m_2 > m_3$. Η αύξηση της μάζας μετά την εμβάπτιση στο υδατόλουτρο ($m_2 > m_1$) υποδηλώνει ότι το δείγμα έχει ροφήσει νερό. Η μείωση της μάζας ύστερα από ξήρανση μέχρι σταθερούς μάζας κατόπιν εμβάπτισης ($m_3 < m_2$) δείχνει ότι υλικό είτε από την ρητίνη είτε από τον 13X ενδέχεται να έχει διαλυθεί μέσα στο υδατικό διάλυμα μετά την εμβάπτιση σε αυτό μειώνοντας τη μάζα του δείγματος.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΡΗΤΙΝΗΣ-ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΙΚΗΣ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

Δείγμα	m ₁ (g)		m ₂ (g)		m ₃ (g)	
	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση
1AY	0.3418	0.3417	0.3452	0.3452	0.3439	0.3437
2AY	0.3366	0.3369	0.3432	0.3435	0.3381	0.3381
1BY	0.3404	0.3410	0.3484	0.3481	0.3424	0.3425
2BY	0.3464	0.3468	0.3521	0.3521	0.3490	0.3491
1FY	0.3451	0.3448	0.3485	0.3486	0.3471	0.3473
2FY	0.3454	0.3457	0.3593	0.3592	0.3484	0.3482
1ΔY	0.3461	0.3458	0.3490	0.3493	0.3481	0.3480
2ΔY	0.3445	0.3439	0.3474	0.3476	0.3458	0.3458
1EY	0.3479	0.3472	0.3520	0.3519	0.3501	0.3500
2EY	0.3475	0.3470	0.3515	0.3513	0.3495	0.3494
1ΣTY	0.3473	0.3470	0.3526	0.3527	0.3506	0.3503
2ΣTY	0.3485	0.3488	0.3546	0.3546	0.3525	0.3522

Πίνακας 7-1: Μετρούμενη μάζα δειγμάτων μετά την ξήρανση στους 110°C, την τοποθέτησή τους στο υδατόλουτρο στους 37°C και την περαιτέρω ξήρανσή τους στους 37°C μέχρι σταθερούς μάζας.

Τα αποτελέσματα της One-way ANOVA, όπως λήφθηκαν από το Microsoft Office Excel, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 7-2**. Ως SS αναφέρεται το άθροισμα τετραγώνων, df οι βαθμοί ελευθερίας, MS το μέσο τετράγωνο ίσο με SS/df και F το στατιστικό κριτήριο ίσο με MS(Between Groups)/MS(Within Groups). Επειδή σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει ότι $p_{value} < 0.05$ ($F > F_{crit}$), απορρίπτεται η μηδενική υπόθεση (H_0) και άρα υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) μεταξύ των ποσοστών 13X.

ANOVA (WI)						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	2,75449	5	0,550898	6,710093	0,001082	2,772853
Within Groups	1,477798	18	0,0821			
Total	4,232288	23				

ANOVA (LD)						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	2,645808	5	0,529162	4,803399	0,005782	2,772853
Within Groups	1,982952	18	0,110164			
Total	4,628761	23				

ANOVA (SL)						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,663729	5	0,132746	10,32105	8,58E-05	2,772853
Within Groups	0,23151	18	0,012862			
Total	0,895238	23				

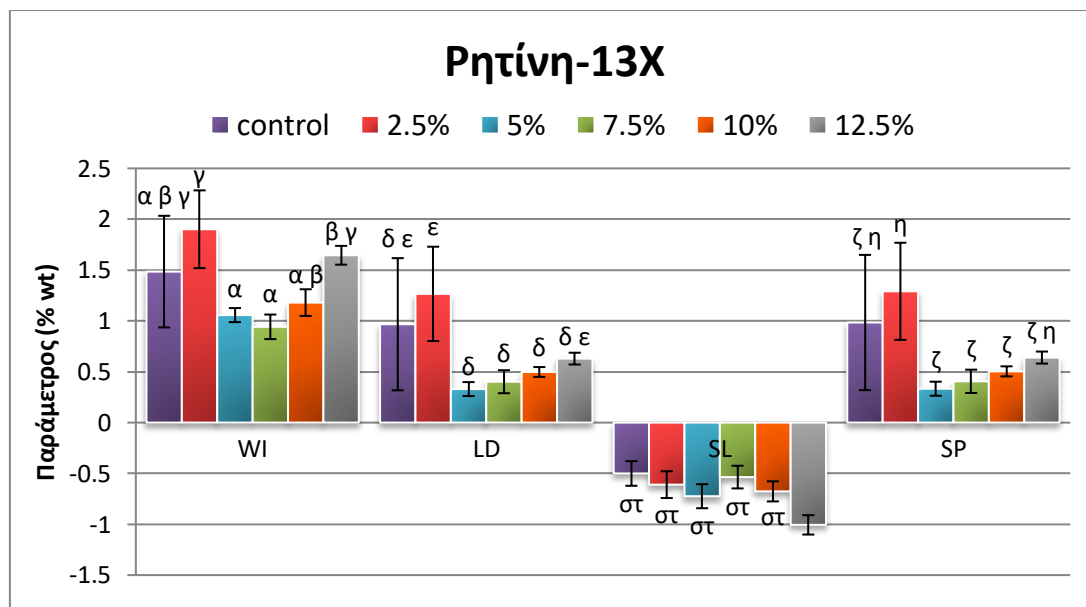
ANOVA (SP)						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	2,773219	5	0,554644	4,794458	0,005832	2,772853
Within Groups	2,082318	18	0,115684			
Total	4,855537	23				

Εικόνα 7-2: Ανάλυση One-way ANOVA ($p_{value} < 0.05$).

Η μέση τιμή και τυπική απόκλιση των παραμέτρων σταθερότητας μάζας ανά 13X (% wt) καταγράφονται στον **Πίνακα 7-2** και παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 7-1**. Με ίδιο πεζό γράμμα σημειώνεται ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών. Για παράδειγμα η σημειολογία «α β γ» που σημειώνεται στο control δηλώνει ότι τα δείγματα με 0% wt 13X δε διαφέρουν στατιστικά σημαντικά από τα ποσοστά που σημειώνονται με α, β ή γ αναφορικά με την παράμετρο WI. Άρα, μπορούμε να πούμε ότι το control δε διαφέρει σημαντικά από 2.5% wt και 5% wt αλλά το 2.5% wt (συστάδα γ') διαφέρει σημαντικά από το 5% wt (συστάδα α'). Όμοια στην παράμετρο LD το ποσοστό 2.5% wt (συστάδα ε') δε διαφέρει σημαντικά από το control και το ποσοστό 12.5% wt (συστάδα δε').

13X (% wt)	WI (%)	LD (%)	SL (%)	SP (%)
control	1.4847 ± 0.5489 ^{αβγ}	0.9673 ± 0.65002 ^{δε}	-0.5004 ± 0.1211 ^{στ}	0.9843 ± 0.665 ^{ζη}
2.5	1.9015 ± 0.3824 ^γ	1.2658 ± 0.4639 ^ε	-0.6103 ± 0.1317 ^{στ}	1.2912 ± 0.4775 ^η
5	1.0572 ± 0.0692 ^α	0.3297 ± 0.0686 ^δ	-0.7241 ± 0.118 ^{στ}	0.3331 ± 0.0692 ^ζ
7.5	0.9419 ± 0.1207 ^α	0.4021 ± 0.1133 ^δ	-0.536 ± 0.1114 ^{στ}	0.406 ± 0.1146 ^ζ
10	1.1802 ± 0.1312 ^{αβ}	0.4978 ± 0.0485 ^δ	-0.6765 ± 0.0988 ^{στ}	0.5037 ± 0.0496 ^ζ
12.5	1.6455 ± 0.0923 ^{βγ}	0.6292 ± 0.058 ^{δε}	-1.006 ± 0.0953	0.6395 ± 0.0591 ^{ζη}

Πίνακας 7-2: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση παραμέτρων σταθερότητας μάζας ανά ποσοστό 13X. Ίδιο πεζό γράμμα δηλώνει τα ποσοστά 13X που δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους.



Διάγραμμα 7-1: Μέση τιμή των παραμέτρων σταθερότητας μάζας των ρητινών-13X (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση). Η παρουσία ίδιου πεζού γράμματος δείχνει ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην τιμή των παραμέτρων ανάλογα με το ποσοστό.

Η παράμετρος WI ουσιαστικά υποδηλώνει το ροφημένο στο δείγμα – και εντός των μικροπόρων του 13X – διάλυμα, ενώ η LD την εκρόφιση του διαλύματος αυτού, καθώς τα μόριά του μεταβαίνουν σε αέρια φάση υπό μορφή υδρατμών με την άνοδο της θερμοκρασίας στο φούρνο ξήρανσης. Από την άλλη, η SL υποδηλώνει ότι πιθανώς να έχει διαλυθεί εντός του διαλύματος υλικό προερχόμενο είτε από την

ρητίνη είτε από τον 13X κατά την εμφύσηση σε αυτό, δηλαδή να έχουν διαλυθεί από το δείγμα ουσίες. Επιπλέον, καθώς η SP που αποτελεί το άθροισμα των WI και SL έχει θετικές τιμές γίνεται αντιληπτό ότι η ρόφηση υπερσχύει της διάλυσης.

Οι τιμές αυτών των παραμέτρων χρειάζεται να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες, ώστε το σύνθετο υλικό να μην απορροφά πάρα πολύ νερό ή άλλες ουσίες που μπορεί να είναι διαλυμένες σε αυτό αλλά και να μη διαλύεται μάζα του στην στοματική κοιλότητα. Επίσης, η απορρόφηση ύδατος που εντοπίζεται στην τροφή ή το ποτό μπορεί να προκαλέσει τη χρώση της ρητίνης αλλοιώνοντας τη φυσική εμφάνιση του δοντιού. Στη βιβλιογραφία η υδατοαπορροφητικότητα σύνθετων υλικών ρητίνης μετά από εμφύσηση σε υδατικό διάλυμα είναι στο επίπεδο μερικών ποσοστιαίων μονάδων (%). [78] Στο **Διάγραμμα 7-1** όλες οι τιμές των παραμέτρων σταθερότητας μάζας δεν υπερβαίνουν το 2% wt. Σε πρόσφατη μελέτη που μελετά την σταθερότητα μάζας ενός σύνθετου υλικού ζεόλιθου φωγιασίτη σε ρητίνη με οργανική φάση Bis-GMA και TEGDMA τα αντίστοιχα ποσοστά για την αύξηση μάζας του σύνθετου υλικού, την εκρόφηση διαλύματος, της διαλυτότητας του υλικού και της υδατοαπορροφητικότητας εμφανίζουν πολλαπλάσιες τιμές σε σχέση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. [36] Αυτό υποδεικνύει μεγαλύτερη σταθερότητα για το υλικό 13X-ρητίνη Valux Plus της εργασίας αυτής σε σχέση με το σύνθετο υλικό φωγιασίτη-ρητίνη της βιβλιογραφίας.

Αναφορικά με την παράμετρο WI, παρατηρείται ότι το 2.5% wt (1.9015%) έχει απορροφήσει περισσότερο νερό από τα 5% wt (1.0572%), 7.5% wt (0.9419%), 10% wt (1.1802%), ακόμα και 12.5% wt (1.6455%) παρόλο που περιλαμβάνει μικρότερο ποσοστό 13X. Μια πιθανή εξήγηση έγκειται στη διαφορετική ομογενοποίηση των δειγμάτων, δηλαδή στη διασπορά των μικροσωματιδίων του 13X στον όγκο της ρητίνης. Παρόλο που το ίδιο πρωτόκολλο εφαρμόστηκε σε όλα τα δείγματα και οπτικά μπορεί να φαινόταν ότι ήταν ομογενοποιημένα, δεν γίνεται αυτό να κριθεί με ασφάλεια. Μάλιστα, για τα 7.5% wt, 10% wt και 12.5% wt δείγματα η ανάμειξη ήταν πιο δύσκολη και εξαντλητική ως διαδικασία, καθώς το υλικό φάνηκε να γίνεται όλο και πιο σκληρό. Κατά αυτόν τον τρόπο, ανάλογα με το αν ο 13X βρισκόταν συγκεντρωμένος στο κέντρο της ρητίνης ή πιο κοντά στην επιφάνειά του πριν τον πολυμερισμό μπορεί να απορρόφησε διαφορετική ποσότητα ύδατος κατά την εμφύσηση των δειγμάτων. Η παρουσία του 13X στο κέντρο της ρητίνης μπορεί να τον κατέστησε λιγότερο προσβάσιμο στο διάλυμα δυσκολεύοντας την απορρόφηση νερού από το ζεόλιθο 13X, ο οποίος απορροφά μεγάλη ποσότητα ύδατος, συγκεκριμένα 14% wt. [79]

Επιπλέον, όπως σχολιάστηκε τα δείγματα control, 2.5% wt και 12.5% wt παρουσίασαν αλλοιώσεις μετά την ξήρανση στους 110°C εμφανίζοντας ρωγμές, ίσως και εσωτερικούς πόρους-κενούς χώρους οι οποίοι δεν είναι εμφανείς. Οπότε, υπάρχει το ενδεχόμενο να απορροφήθηκε περισσότερο νερό εντός τους. Εκτός αυτού, είναι σημαντικό να σχολιαστεί ότι στις παραμέτρους WI, LD και SP τα ποσοστά control και 2.5% wt έχουν αρκετά μεγαλύτερη τυπική απόκλιση συγκριτικά με άλλα ποσοστά, κατά πάσα πιθανότητα λόγω των αλλοιώσεων που έχουν υποστεί από το

φούρνο ξήρανσης μειώνοντας ως αποτέλεσμα την ακρίβεια των μετρήσεών τους. Συγκεκριμένα, στην WI έχουν τυπική απόκλιση 0.5489% και 0.3824% αντίστοιχα, στην LD 0.65002% και 0.4639% και στην SP 0.665% και 0.4775%. Αν, λοιπόν, απομονωθούν τα πρώτα δύο ποσοστά ζεόλιθου και παρατηρηθούν τα υπόλοιπα φαίνεται τόσο η WI όσο και η LD να έχουν αυξητική τάση με την αύξηση του ποσοστού 13X. Σχετικά με την WI τα 5% wt, 7.5% wt και 10% wt ταξινομούνται στη συστάδα α' και άρα δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) μεταξύ τους, παράλληλα στη β' ανήκουν τα 10% wt και 12.5% wt, ενώ στην LD ανήκουν όλα στην δ'. Εντούτοις, αν συγκριθεί το control μόνο με το 2.5% wt πάλι παρατηρείται μια μικρή αύξηση στην τιμή των παραμέτρων, ακόμα κι αν ανήκουν στην ίδια συστάδα.

Αναφορικά με την SL, αν δε ληφθεί υπόψη το 7.5% wt, το οποίο δεν έχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) από τα άλλα (συστάδα στ'), γίνεται κατανοητό ότι η ρητίνη-13X έχει την τάση να γίνεται πιο ευδιάλυτη αυξάνοντας την περιεκτικότητα του 13X. Συγκρίνοντας το control με το 12.5% wt είναι εμφανές ότι παρουσία 13X υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά και ενισχύεται η διαλυτότητα του υλικού κατά δύο φορές μέσα στο νερό. Με το συγκεκριμένο πείραμα όμως δεν είναι εφικτό να αποφασιστεί, αν αυτό το υλικό προέρχεται από την ρητινώδη μήτρα, τον 13X ή και τα δύο, οπότε, αυτό είναι κάτι που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Επίσης, ενδέχεται τα ενσωματωμένα σωματίδια 13X στην ρητίνη να την καθιστούν λιγότερο συμπαγή και άρα ευδιάλυτη. Στην **Εικόνα 6-5** για τα δύο μεγαλύτερα ποσοστά η ρητίνη διακρίνεται να έχει ακανόνιστα όρια και μοιάζει να έχει «σπάσει» περιμετρικά, ενώ στην **Εικόνα 6-2β** όπου έγινε προσπάθεια ανάμειξης της με 20% wt 13X το υλικό παρουσιάστηκε κοκκώδες και εύθρυπτο. Είναι πιθανό, επομένως, αυξάνοντας το ποσοστό του 13X η ρητινώδης μήτρα να γίνεται πιο ευάλωτη στην υδατοδιαλυτότητα και αυτό να φαίνεται και οπτικά.

Η σταθερότητα της μάζας του υλικού μπορεί να προσδιοριστεί με την SP ως μια πιο γενική παράμετρο, δεδομένου ότι συνιστά άθροισμα των WI και SL. Απομονώνοντας κι εδώ τα control και 2.5% wt παρατηρείται αυξητική τάση της παραμέτρου με στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) μεταξύ των μικρότερων ποσοστών και του 12.5% wt. Σε κάθε περίπτωση οι θετικές τιμές της SP σε σύγκριση με της SL αποτελούν σημαντική ένδειξη ότι η ρόφηση υπερισχύει της διάλυσης υλικού. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η υγροσκοπική διαστολή της σύνθετης ρητίνης που προκαλείται από την WI δύναται να ισοσταθμίσει την ογκομετρική μείωση λόγω συστολής πολυμερισμού αλλά αυτό δεν γίνεται να θεωρηθεί απόλυτο. [36] Το σάλιο ως βιολογικό υγρό συνεισφέρει στην εφύγραση της στοματικής κοιλότητας δημιουργώντας τις κατάλληλες συνθήκες για την πιθανή υδρόλυση της ρητίνης και άρα την απώλεια υλικού αλλά και την κατάποσή του από τον οργανισμό. Καθώς όμως τα συγκεκριμένα πολυμερή δεν είναι βιοαπορροφήσιμα και μπορεί να προκαλέσουν διάφορες αντιδράσεις στο σώμα όπως συστηματική φλεγμονή, είναι κρίσιμο τα υλικά να μη διαλύονται και η SL να έχει όσο το δυνατό μικρότερη τιμή προσεγγίζοντας το μηδέν.

7.2 Δοκιμή Σκληρότητας Vickers

Στον Πίνακα 7-3 παρατίθενται οι μετρούμενες d_1 και d_2 , καθώς και η υπολογιζόμενη μέση HVN ανά δείγμα εμβαπτισμένης ρητίνης-13X.

Δείγμα	Διαγώνιος d_1 (mm)	Διαγώνιος d_2 (mm)	Μέση Διαγών. d (mm)	HVN (kgf/mm ²)	Μέση HVN (kgf/mm ²)
1AY	0.219	0.218	0.2185	116.501	117.171 ± 0.514
	0.218	0.217	0.2175	117.574	
	0.216	0.219	0.2175	117.574	
	0.218	0.218	0.218	117.036	
2AY	0.219	0.222	0.2205	114.397	114.920 ± 0.741
	0.218	0.220	0.219	115.968	
	0.219	0.221	0.220	114.918	
	0.220	0.221	0.2205	114.397	
1BY	0.224	0.224	0.224	110.849	110.483 ± 0.839
	0.225	0.226	0.2255	109.379	
	0.225	0.224	0.2245	110.357	
	0.224	0.223	0.2235	111.346	
2BY	0.220	0.218	0.219	115.969	116.695 ± 3.547
	0.219	0.216	0.2175	117.574	
	0.214	0.215	0.2145	120.886	
	0.223	0.222	0.2225	112.349	
1GY	0.218	0.217	0.2175	117.574	119.096 ± 2.079
	0.217	0.219	0.218	117.036	
	0.213	0.216	0.2145	120.886	
	0.214	0.215	0.2145	120.886	
2GY	0.217	0.219	0.218	117.036	117.985 ± 0.93
	0.219	0.216	0.2175	117.574	
	0.219	0.219	0.219	118.117	
	0.214	0.215	0.2145	119.213	
1AY	0.213	0.213	0.213	122.595	121.753 ± 1.937
	0.215	0.217	0.216	119.213	
	0.212	0.212	0.212	123.754	
	0.214	0.214	0.214	121.452	
2AY	0.212	0.213	0.2125	123.1722	122.316 ± 1.365
	0.214	0.214	0.214	121.452	
	0.213	0.211	0.212	123.754	
	0.214	0.215	0.2145	120.886	
1EY	0.211	0.212	0.2115	124.339	124.931 ± 0.341
	0.211	0.211	0.211	124.929	
	0.212	0.210	0.211	124.929	
	0.212	0.211	0.2115	124.339	
2EY	0.212	0.214	0.213	122.595	123.761 ± 1.267
	0.210	0.211	0.2105	125.524	
	0.212	0.212	0.212	123.754	
	0.213	0.212	0.2125	123.172	
1ΣTY	0.210	0.210	0.210	126.122	127.797 ± 1.259
	0.209	0.208	0.2085	127.944	
	0.208	0.207	0.2075	129.179	
	0.208	0.209	0.2085	127.944	
2ΣTY	0.211	0.209	0.210	126.122	126.879 ± 0.764
	0.209	0.210	0.2095	126.725	
	0.208	0.209	0.2085	127.944	
	0.210	0.209	0.2095	126.725	

Πίνακας 7-3: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση HVN ανά δείγμα εμβαπτισμένης ρητίνης-13X.

Στον **Πίνακα 7-4** παρατίθενται οι μετρούμενες d_1 και d_2 , καθώς και η υπολογιζόμενη μέση HVN ανά δείγμα μη εμβαπτισμένης ρητίνης-13X.

Δείγμα	Διαγώνιος d_1 (mm)	Διαγώνιος d_2 (mm)	Μέση Διαγών. d (mm)	HVN (kgf/mm ²)	Μέση HVN (kgf/mm ²)
1A	0.218	0.218	0.218	117.036	118.807 ± 1.209
	0.216	0.215	0.2155	119.767	
	0.217	0.215	0.216	119.213	
	0.215	0.217	0.216	119.213	
2A	0.217	0.216	0.2165	118.663	118.666 ± 0.772
	0.218	0.217	0.2175	117.574	
	0.216	0.216	0.216	119.213	
	0.217	0.215	0.216	119.213	
1B	0.215	0.216	0.2155	119.767	119.768 ± 0.454
	0.216	0.215	0.2155	119.767	
	0.215	0.217	0.216	119.213	
	0.214	0.216	0.215	120.324	
2B	0.216	0.214	0.215	120.324	119.499 ± 1.459
	0.215	0.214	0.2145	120.886	
	0.216	0.216	0.216	119.213	
	0.218	0.217	0.2175	117.574	
1Γ	0.213	0.213	0.213	122.595	121.744 ± 1.356
	0.213	0.212	0.2125	123.172	
	0.214	0.215	0.2145	120.886	
	0.216	0.214	0.215	120.324	
2Γ	0.214	0.212	0.213	122.595	120.895 ± 1.384
	0.215	0.216	0.2155	119.767	
	0.216	0.215	0.2155	119.767	
	0.215	0.213	0.214	121.452	
1Δ	0.210	0.209	0.2095	126.725	125.246 ± 2.087
	0.209	0.209	0.209	127.332	
	0.213	0.212	0.2125	123.172	
	0.212	0.212	0.212	123.754	
2Δ	0.209	0.209	0.209	127.332	125.120 ± 3.065
	0.208	0.209	0.2085	127.944	
	0.212	0.212	0.212	123.754	
	0.214	0.214	0.214	121.452	
1Ε	0.209	0.210	0.2095	126.725	126.429 ± 1.158
	0.210	0.211	0.2105	125.524	
	0.211	0.210	0.2105	125.524	
	0.208	0.209	0.2085	127.944	
2Ε	0.208	0.209	0.2085	127.944	126.731 ± 1.104
	0.210	0.210	0.210	126.122	
	0.209	0.209	0.209	127.332	
	0.210	0.211	0.2105	125.524	
1ΣΤ	0.206	0.205	0.2055	131.707	130.460 ± 2.463
	0.205	0.204	0.2045	132.998	
	0.210	0.208	0.209	127.332	
	0.207	0.207	0.207	129.805	
2ΣΤ	0.207	0.207	0.207	129.805	129.366 ± 1.361
	0.205	0.206	0.2055	131.707	
	0.207	0.208	0.2075	129.179	
	0.208	0.208	0.208	128.559	

Πίνακας 7-4: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση HVN ανά δείγμα μη εμβαπτισμένης ρητίνης-13X.

Συγκρίνοντας τον **Πίνακα 7-3** με τον **Πίνακα 7-4** παρατηρείται ότι όλα τα μη εμβαπτισμένα δείγματα έχουν υψηλότερη μέση τιμή HVN από τα εμβαπτισμένα.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΡΗΤΙΝΗΣ-ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΙΚΗΣ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

Τα αποτελέσματα της Two-way ANOVA, όπως λήφθηκαν από το Microsoft Office Excel, παρουσιάζονται παρακάτω στην **Εικόνα 7-3**. Ως Condition αναφέρεται η κατάσταση εμβάπτισης και μη εμβάπτισης των δειγμάτων, ως Concentration τα διαφορετικά ποσοστά 13X και ως Interaction η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραμέτρων.

Anova: Two-Factor With Replication

SUMMARY	0	2.5	5	7.5	10	12.5	Total
<i>Εμβάπτιση</i>							
Count	8	8	8	8	8	8	48
Sum	928,365	908,7118	948,3218	976,2774	993,5843	1018,706	5773,966
Average	116,0456	113,589	118,5402	122,0347	124,198	127,3383	120,291
Variance	1,796722	16,71848	2,575994	2,49731	0,955607	1,171315	26,63421
<i>Μη εμβάπτιση</i>							
Count	8	8	8	8	8	8	48
Sum	949,8915	957,0689	970,5576	1001,465	1012,639	1041,092	5932,715
Average	118,7364	119,6336	121,3197	125,1832	126,5799	130,1365	123,5982
Variance	0,888387	1,021923	1,814631	5,898301	1,122998	3,514704	18,92362
<i>Total</i>							
Count	16	16	16	16	16	16	
Sum	1878,256	1865,781	1918,879	1977,743	2006,224	2059,798	
Average	117,391	116,6113	119,93	123,6089	125,389	128,7374	
Variance	3,183856	18,02223	4,109096	6,561416	2,482897	4,274794	
ANOVA							
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit	
Condition	262,5098	1	262,5098	78,79949	1,05E-13	3,954568	
Concentration	1824,213	5	364,8427	109,5175	2,76E-35	2,323126	
Interaction	37,16993	5	7,433986	2,231514	0,058551	2,323126	
Within	279,8346	84	3,331364				
Total	2403,728	95					

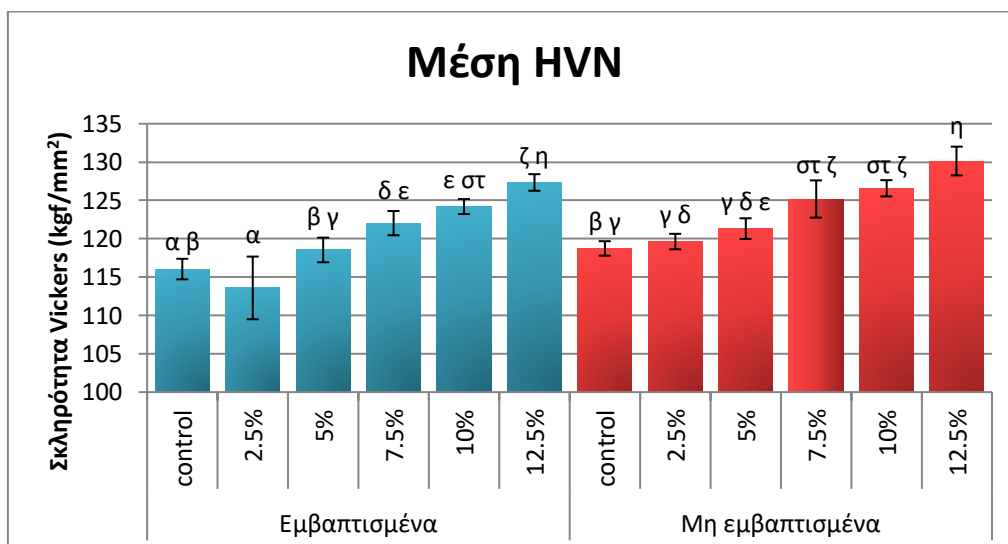
Εικόνα 7-3: Ανάλυση Two-way ANOVA με αλληλεπίδραση για την σκληρότητα Vickers των εμβαπτισμένων και μη εμβαπτισμένων δειγμάτων ρητίνης-13X.

Παρατηρείται ότι για το Condition και το Concentration ισχύει ότι $p_{\text{value}} < 0.05$ ($F > F_{\text{crit}}$), ενώ για το Interaction $p_{\text{value}} > 0.05$ ($F < F_{\text{crit}}$). Ως αποτέλεσμα, η Two-way ANOVA δείχνει ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών σκληρότητας, ανάλογα με το αν τα δείγματα έχουν εμβαπτιστεί ή όχι στο νερό. Υπάρχει, επίσης, στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών σκληρότητας, ανάλογα με το % wt ποσοστό του ζεόλιθου στα δείγματα. Τέλος, δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ της εμβάπτισης και του ποσοστού του ζεόλιθου και άρα ισχύει, πρώτον, ότι το ποσοστό συγκέντρωσης του ζεόλιθου δεν επηρεάζει τον τρόπο που η εμβάπτιση θα επηρεάσει την σκληρότητα και, δεύτερον, ότι η εμβάπτιση δεν επηρεάζει τον τρόπο που το ποσοστό συγκέντρωσης του ζεόλιθου θα επηρεάσει την σκληρότητα.

Η μέση τιμή και τυπική απόκλιση των εμβαπτισμένων και μη εμβαπτισμένων δειγμάτων ανά % wt ποσοστό 13X καταγράφονται στον **Πίνακα 7-5** και παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 7-2**.

HVN (kgf/mm ²)		
13X (%)	Εμβαπτισμένα	Μη εμβαπτισμένα
control	116.046 ± 1.34 ^{αβ}	118.736 ± 0.943 ^{βγ}
2.5	113.589 ± 4.089 ^α	119.634 ± 1.011 ^{γδ}
5	118.54 ± 1.605 ^{βγ}	121.32 ± 1.347 ^{γδε}
7.5	122.035 ± 1.58 ^{δε}	125.183 ± 2.429 ^{στζ}
10	124.198 ± 0.978 ^{εστ}	126.58 ± 1.06 ^{στζ}
12.5	127.338 ± 1.082 ^{ζη}	130.136 ± 1.875 ^η

Πίνακας 7-5: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση HVN ανά ποσοστό 13X στα εμβαπτισμένα και μη εμβαπτισμένα δείγματα. Η παρουσία ίδιου πεζού γράμματος δείχνει ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών



Διάγραμμα 7-2: Μέση τιμή HVN των ρητινών 13X (οι γραμμές σφαλμάτων εκφράζουν την τυπική απόκλιση). Η παρουσία ίδιου πεζού γράμματος δείχνει ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών ανάλογα με τον % wt 13X στα εμβαπτισμένα και μη εμβαπτισμένα δείγματα.

Η σκληρότητα είναι μια μηχανική ιδιότητα που παρουσιάζει την αντίσταση του υλικού να χαραχθεί από άλλο μεγαλύτερης σκληρότητας. Στη βιβλιογραφία η τιμή σκληρότητας Vickers της Valux Plus έχει εκτιμηθεί ως ίση με 121.3 ± 2.4 HVN και 125.8 ± 5.2 HVN. [55, 56] Στο πείραμα της παρούσας εργασίας η μέση σκληρότητα της μη εμβαπτισμένης καθαρής ρητίνης υπολογίστηκε ως 118.736 ± 0.943 HVN.

Όσον αφορά στα εμβαπτισμένα δείγματα, παρατηρείται ότι γενικά η σκληρότητα παρουσιάζει αυξητική τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας του 13X. Μόνο στο 2.5% wt εντοπίζεται μείωσή της (113.589 ± 4.089 HVN), ωστόσο σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει σχεδόν τετραπλάσια τυπική απόκλιση συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές υποδηλώνοντας πολλά τυχαία σφάλματα. Το δείγμα 2BY – με μέση σκληρότητα 116.695 ± 3.547 HVN – φαίνεται στην **Εικόνα 7-1** ότι έχει πολλές

επιφανειακές ατέλειες, οι οποίες προκλήθηκαν κατά τον πολυμερισμό του. Λόγω του μεγέθους αυτών των ατελειών, ήταν δύσκολη η λήψη αποτυπώματος σε τουλάχιστον διπλάσια απόσταση από αυτές μεγιστοποιώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατέλειας-αποτυπώματος. Το 1BY παρουσίασε αρκετά μικρότερη σκληρότητα, 110.483 ± 0.839 HVN, πιθανόν συσχετισμένη με την πρώτη ξήρανση που είχε προηγηθεί στο φούρνο προκαλώντας αλλοιώσεις.

Παρατηρώντας το **Διάγραμμα 7-2** γίνεται αντιληπτό ότι το εμβαπτισμένο control (συστάδα αβ') δε διαφέρει στατιστικά σημαντικά ($p > 0.05$) από το 2.5% wt (συστάδα α') και 5% wt (συστάδα β') αλλά διαφέρει από τα υπόλοιπα ποσοστά. Από την άλλη, τα 7.5% wt και 10% wt ανήκουν στη συστάδα ε' όμως διαφέρουν στατιστικά σημαντικά ($p < 0.05$) από το μεγαλύτερο ποσοστό 12.5% wt (συστάδα ζη'). Όμοια, και στα μη εμβαπτισμένα δείγματα η σκληρότητα παρουσιάζει αυξητική τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας του 13X. Και σε αυτήν την περίπτωση το control δε διαφέρει στατιστικά σημαντικά από το 2.5% wt και 5% wt, καθώς ταξινομούνται όλα στη συστάδα γ'. Επίσης, τα 7.5% wt και 10% wt ανήκουν στη συστάδα στζ' όμως και τα δύο διαφέρουν στατιστικά σημαντικά από το 12.5% wt (συστάδα η'). Ειδικότερα, τόσο στα η παρουσία 7.5% wt 13X στην ρητίνη είναι αρκετή, για να βελτιώσει την σκληρότητά της κατά 5% περίπου σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, ενώ η παρουσία 12.5% wt 13X τη βελτιώνει ακόμα περισσότερο, κατά 10% περίπου.

Συγκρίνοντας το κάθε ποσοστό στα εμβαπτισμένα και μη εμβαπτισμένα δείγματα διακρίνεται γενικά ότι όλα τα μη εμβαπτισμένα δείγματα έχουν υψηλότερη μέση τιμή HVN σε σχέση με τα εμβαπτισμένα στο απιονισμένο νερό. Αυτό ήταν αναμενόμενο να συμβεί, δεδομένου ότι το υδατικό διάλυμα εισχωρεί στην οργανική φάση και υδρολύει τις πολυμερικές αλυσίδες. Στα περισσότερα δείγματα – εξαιρουμένων του 2.5% wt και 7.5% wt – η μείωση αυτή δεν είναι στατιστικά σημαντική ($p > 0.05$). Στην περίπτωση των δειγμάτων με ποσοστό ζεόλιθου 2.5% wt αυτή η σημαντική μείωση μπορεί να οφείλεται στην παρουσία των επιφανειακών ατελειών, ενώ στα δείγματα με ποσοστό ζεόλιθου 7.5% wt η μείωση ενδεχομένως να οφείλεται στον χειριστή.

Η σκληρότητα εξαρτάται από τον τύπο επιφάνειας της ρητίνης. Η σκληρομετρούμενη επιφάνεια χρειάζεται να είναι επίπεδη και καλά λειασμένη, ώστε να εξασφαλίζονται σαφή όρια αποτυπώματος. Στην περίπτωση επαφής του διεσδυτή με κορυφή ανώμαλης επιφάνειας δημιουργείται μη ομοιόμορφη επαφή με το υλικό, η οποία αυξάνει την τάση στο σημείο επαφής παραμορφώνοντας το υλικό σε μεγαλύτερο βάθος σε σχετικά χαμηλά φορτία. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αποτύπωμα μεγαλύτερου βάθους διείδυσης και, άρα, σε μεγαλύτερο μήκος των διαγωνίων του αποτυπώματος υπολογίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο, μικρότερη σκληρότητα. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν φύλλα mylar για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας, ωστόσο είναι πιθανό η εναπόθεση σκόνης μεταξύ της επιφάνειας ρητίνης και του φύλλου mylar να σχημάτισε μικρές αυλακώσεις.

Επίσης, σημειώνεται πως, δεδομένου ότι το μικροσκληρόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα δε διέθετε αυτόματη ανάγνωση του αποτυπώματος, ο χειριστής μέτρησε τις διαγώνιους σε κάθε αποτύπωμα χειροκίνητα. Η εμπλοκή του ανθρώπινου παράγοντα-χειριστή μπορεί να οδηγήσει σε τυχαία σφάλματα κατά τη μέτρηση.

8. Συμπεράσματα

Η εφαρμογή των οδοντιατρικών ρητινών σε οδοντικές αποκαταστάσεις και εμφράξεις στηρίζεται στην υψηλή βιοσυμβατότητα και λειτουργικότητά τους στην στοματική κοιλότητα. Παρά το γεγονός ότι οι ρητίνες μπορούν να υποκαταστήσουν τον οδοντικό ιστό, δε συμβάλουν ενεργά στην ενίσχυσή του για τη βελτίωση της οστικής δομής και αντοχής. Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νέα σύνθετα υλικά ρητίνης-ζεόλιθου με ανάμειξη της εμπορικά διαθέσιμης μικρο-υβριδικής ρητίνης Valux Plus με μικροσωματίδια του βιοσυμβατού ζεόλιθου φωγιασίτη 13X σε ποικίλες αναλογίες μάζας, για να μελετηθεί η επίδραση του ζεόλιθου στην υδατοαπορροφητικότητα, τη διαλυτότητα και την σκληρότητα του σύνθετου υλικού. Για τον σκοπό αυτό έγινε εμβάπτιση των δειγμάτων για 15 ημέρες σε υδατικό διάλυμα απιονισμένου νερού σταθερής θερμοκρασίας 37°C και σκληρομέτρηση κατά Vickers με εφαρμογή φορτίου 3 kgf σε σταθερό χρόνο 15 sec.

Ο φωγιασίτης αποτελεί ένα φυσικό μικροπορώδες κρυσταλλικό υλικό το οποίο παραδοσιακά χρησιμοποιείται στην πετροχημική βιομηχανία για την καταλυτική πυρόλυση του πετρελαίου, ενώ τα τελευταία χρόνια μελετάται για τη χρήση του ως βιοϋλικό στην ιατρική και βιοϊατρική μηχανική. Η μικροπορώδης δομή του περιλαμβάνει έναν ανοιχτό δίαυλο (πορώδες δίκτυο) που περιέχει ελεύθερα ιόντα Na^+ , τα οποία δύνανται να ιοντοεναλλαχθούν με ιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} ή Ag^+ . Αυτό το ανοιχτό μικροπορώδες δίκτυο αποτελεί βασικό δομικό χαρακτηριστικό και επιτρέπει την προσρόφηση και τη διάχυση πλήθους βιοδραστικών ουσιών για εφαρμογές σε στοχευμένες θεραπείες, την ιστομηχανική, την αναγεννητική ιατρική και την *in vitro* διαγνωστική.

Τα οδοντικά βιοϋλικά χρειάζεται να έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά για την εφαρμογή τους στην στοματική κοιλότητα. Τα υλικά αποκατάστασης της αδαμαντίνης είναι σημαντικό να έχουν σκληρότητα όμοια ή μικρότερη της, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία κατάγματος στον φυσικό σκληρό οδοντικό ιστό κατά τη μάσηση. Η πολυμερική μήτρα της σύνθετης ρητίνης είναι σημαντικό να έχει και χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα και διαλυτότητα, ώστε να μην επηρεάζονται οι μηχανικές της ιδιότητες και να μην απελευθερώνονται τοξικές ουσίες στον οργανισμό, όταν βρεθεί σε υδατικό ή οργανικό διαλύτη. Επιπλέον, απαιτείται εκτός από λειτουργικό ρόλο να δίνουν και καλό αισθητικό αποτέλεσμα. Η φυσική εμφάνιση των οδοντικών υλικών στηρίζεται στη χρωματική απόδοση και σταθερότητα αλλά και τη διαφάνεια, οι οποίες επηρεάζονται από την προσρόφηση ύδατος και ποικίλων ουσιών.

Στη συγκεκριμένη εργασία το μέγιστο ποσοστό μάζας φωγιασίτη με το οποίο αναμείχθηκε η μικρο-υβριδική ρητίνη ήταν το 12.5% wt. Η παρασκευή λειτουργικών δειγμάτων σε ποσοστό μεγαλύτερο αυτού δεν ευοδώθηκε, αφού το υλικό γινόταν κοκκώδες και εύθρυπτο. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν αξιολογήθηκαν ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε φωγιασίτη, control (0% wt), 2.5% wt, 5% wt, 7.5% wt, 10% wt και 12.5% wt ως προς την υδατοαπορροφητικότητά τους, τη

διαλυτότητα του υλικού σε απιονισμένο νερό και την σκληρότητα κατά Vickers του υλικού.

Οι τέσσερις παράμετροι που αφορούν στην αύξηση μάζας, την εκρόφιση διαλύματος, τη διαλυτότητα υλικού και την υδατοαπορροφητικότητα μελετήθηκαν, για να αξιολογηθεί η σταθερότητα μάζας του υλικού. Και στις τέσσερις παραμέτρους φάνηκε να υπάρχει αυξητική τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας του ζεόλιθου στην ρητίνη. Συγκεκριμένα, αυτή η αύξηση είναι στατιστικά σημαντική ($p < 0.05$) στα δοκίμια με ποσοστό 12.5% wt φωγιασίτη. Αυτό σημαίνει ότι το ποσοστό 12.5% wt έχει μεγαλύτερη υδατοαπορροφητικότητα και διαλυτότητα στο νερό, κάτι το οποίο δε είναι επιθυμητό για τα οδοντιατρικά υλικά. Εντούτοις, οι τιμές παρέμειναν κάτω από την τιμή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για σύνθετο υλικό ρητίνης-ζεόλιθου.

Η σκληρότητα Vickers παρουσίασε αυξητική τάση με την αύξηση της μάζας του ζεόλιθου στην ρητίνη. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλα τα μη εμβαπτισμένα δείγματα είχαν υψηλότερη μέση τιμή σκληρότητας από τα εμβαπτισμένα στο νερό χωρίς όμως να υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) σε γενικές γραμμές. Ειδικότερα, η ενσωμάτωση του φωγιασίτη σε ποσοστό 7.5% wt στη σύνθετη ρητίνη ήταν αρκετή, για να βελτιώσει την σκληρότητα του υλικού σε στατιστικά σημαντικό επίπεδο. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του υλικού σε φωγιασίτη (12.5% wt) βελτίωσε την σκληρότητα του υλικού ακόμη περισσότερο.

Τα δείγματα με ποσοστό 7.5% wt φωγιασίτη δείχνουν πολύ καλύτερη συμπεριφορά στα πειράματα για την σταθερότητα της μάζας, καθώς εμφανίζουν μειωμένες τιμές υδατοαπορροφητικότητας και διαλυτότητας σε σύγκριση με τα 12.5% wt που φαίνεται να προσροφούν περισσότερο νερό και να χάνουν περισσότερο υλικό στο υδατικό διάλυμα. Αντιθέτως ως προς την σκληρότητα, τα δείγματα με ποσοστό 12.5% wt παρουσιάζουν καλύτερο αποτέλεσμα, γιατί εμφανίζουν αύξηση σκληρότητας Vickers κατά 10% σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, σε σύγκριση με του 7.5% wt που εμφανίζουν αύξηση 5%. Λαμβάνοντας υπόψη και τα πειράματα υδατοαπορροφητικότητας και διαλυτότητας αλλά και τα πειράματα σκληρότητας μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι τα δείγματα με 7.5% wt φωγιασίτη επιδεικνύουν τη βέλτιστη συμπεριφορά, δηλαδή μικρές τιμές υδατοαπορροφητικότητας και διαλυτότητας του υλικού και μεγάλες τιμές σκληρότητας Vickers.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το νέο σύνθετο οδοντιατρικό υλικό ρητίνης-ζεόλιθου που παρασκευάστηκε στην εργασία αυτή χαρακτηρίζεται από καλή σταθερότητα μάζας, λόγω χαμηλής υδατοαπορροφητικότητας και διαλυτότητας, αλλά και βελτιωμένη σκληρότητα Vickers. Τα αποτελέσματα αυτά ενθαρρύνουν την περαιτέρω διερεύνηση των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων του προηγμένου σύνθετου υλικού ρητίνης-φωγιασίτη. Συγκεκριμένα, είναι πολύ σημαντικό να δημιουργηθεί ένα ολοκληρωμένο πρωτόκολλο για τη βέλτιστη ομογενοποίηση του ζεόλιθου με την ρητίνη, καθώς και να εξεταστεί η ανάμειξη του φωγιασίτη και με

άλλους τύπους ρητίνης που διαφέρουν ως προς την οργανική μήτρα, το μέγεθος και το είδος των σωματιδίων ενισχυτικών ουσιών. Σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού θα έχει ενδιαφέρον η επέκταση της μελέτης της σταθερότητας μάζας και με την εμφάνιση του υλικού σε όξινα και βασικά διαλύματα, ενώ ως προς τις μηχανικές ιδιότητες χρειάζεται να διερευνηθεί και η επίδοση του υλικού σε δοκιμές κάμψης και θλίψης.

Επιπροσθέτως, δεδομένου ότι το ανοιχτό μικροπορώδες δίκτυο του φωγιασίτη και η ιοντοεναλλακτική του ικανότητα μπορούν να προσδώσουν στο υλικό πολυλειτουργικότητα και βιοδραστικότητα είναι απαραίτητο να μελετηθεί η απελευθέρωση ιόντων Ca^{2+} και Ag^+ στο μικροπεριβάλλον του οδοντικού ιστού, τα οποία προάγουν την ανασύσταση του οδοντικού ιστού και παρέχουν αντιμικροβιακή προστασία, αντιστοίχως.

Βιβλιογραφία

1. Γαλιατσάτος, Α.Α. (2015). *Εγχειρίδιον εργαστηριακών ασκήσεων οδοντικής μορφολογίας*, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, p.12-22, 96. Available at: <https://repository.kallipos.gr/handle/11419/969>. [Accessed 28 June 2023]
2. Ραχιώτης, Χ. και Βουγιουκλάκης, Γ. (2015). *Οδοντική τερηδόνα*, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, p.16-34. Available at: <https://repository.kallipos.gr/handle/11419/4062>. [Accessed 28 June 2023]
3. Britannica (2019). Tooth | anatomy. In: *Encyclopædia Britannica*. Available at: <https://www.britannica.com/science/tooth-anatomy>. [Accessed 28 June 2023]
4. Sakaguchi R.L. and Powers J.M. (2012) *Craig's Restorative Dental Materials*, 13th ed., St. Louis: Elsevier, p.34, 135-143, 254. Available at: [https://rlmc.edu.pk/themes/images/gallery/library/books/dental/\[Ronald L. Saka guchi DDS PhD, John M. Powers PhD\] \(BookFi\).pdf](https://rlmc.edu.pk/themes/images/gallery/library/books/dental/[Ronald L. Saka guchi DDS PhD, John M. Powers PhD] (BookFi).pdf).
5. Colgate (n.d.). *Όλα όσα πρέπει να γνωρίζετε για τα σφραγίσματα δοντιών*. Available at: <https://www.colgate.com.gr/oral-health/articles/what-is-a-filling>. [Accessed 6 July 2023]
6. Ελληνική Ενδοδοντική Εταιρεία (2018). *Τι είναι η ενδοδοντική θεραπεία;*. Available at: <https://www.endodontics.gr/%CF%84%CE%B9-%CE%B5%CE%AF%CE%BD%CE%B1%CE%B9-%CE%B7-%CE%B5%CE%BD%CE%B4%CE%BF%CE%B4%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE-%CE%B8%CE%B5%CF%81%CE%B1%CF%80%CE%B5%CE%AF%CE%B1-2-0/>. [Accessed 6 July 2023]
7. Oxilia, G., Fiorillo, F., Boschin, F., Boaretto, E., Apicella, S.A., Matteucci, C., Panetta, D., Pistocchi, R., Guerrini, F., Margherita, C., Andretta, M., Sorrentino, R., Boschian, G., Arrighi, S., Dori, I., Mancuso, G., Crezzini, J., Riga, A., Serrangeli, M.C. and Vazzana, A. (2017). 'The dawn of dentistry in the late upper Paleolithic: An early case of pathological intervention at Riparo Fredian'. *American Journal of Physical Anthropology*, 163(3), p.446–461. doi:<https://doi.org/10.1002/ajpa.23216>.
8. Marin, E., Boschetto, F. and Pezzotti, G. (2020). 'Biomaterials and biocompatibility: An historical overview'. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 108(8), p.1617–1633. doi:<https://doi.org/10.1002/jbm.a.36930>.
9. Bernardini, F., Tuniz, C., Coppa, A., Mancini, L., Dreossi, D., Eichert, D., Turco, G., Biasotto, M., Terrasi, F., De Cesare, N., Hua, Q. and Levchenko, V. (2012). 'Beeswax as dental filling on a neolithic human tooth'. *PloS one*, 7(9), p.e44904. doi:<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0044904>.

10. American Dental Association (2019). *History of Dentistry*. Available at: <https://www.ada.org/en/member-center/ada-library/dental-history>. [Accessed 13 July 2023]
11. Bharti, R., Wadhvani, K., Tikku, A. and Chandra, A. (2010). ‘Dental amalgam: An update’. *Journal of Conservative Dentistry*, 13(4), p.204.
doi:<https://doi.org/10.4103/0972-0707.73380>.
12. Heimann, R.B. (2020). *Materials for Medical Application*, Berlin: Walter de Gruyter, p.50-53. Available at: [https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=uOn4DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=Heimann,+R.B.+\(2020\).+Materials+for+Medical+Application&ots=BLFPNtaCMJ&sig=MB5XKU67Gvt9oWHLmzxtl5Jftfs&redir_esc=y#v=onepage&q=Heimann%2C%20R.B.%20\(2020\).%20Materials%20for%20Medical%20Application&f=false](https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=uOn4DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=Heimann,+R.B.+(2020).+Materials+for+Medical+Application&ots=BLFPNtaCMJ&sig=MB5XKU67Gvt9oWHLmzxtl5Jftfs&redir_esc=y#v=onepage&q=Heimann%2C%20R.B.%20(2020).%20Materials%20for%20Medical%20Application&f=false). [Accessed 14 July 2023]
13. Powers, N. (2006). ‘Archaeological evidence for dental innovation: an eighteenth century porcelain dental prosthesis belonging to Archbishop Arthur Richard Dillon’. *British Dental Journal*, 201(7), p.459–463.
doi:<https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4814117>.
14. Ritchie, K.A., Burke, F.J.T., Gilmour, W.H., Macdonald, E.B., Dale, I.M., Hamilton, R.M., McGowan, D.A., Binnie, V., Collington, D. and Hammersley, R. (2004). ‘Mercury vapour levels in dental practices and body mercury levels of dentists and controls’. *British Dental Journal*, 197(10), p.625–632.
doi:<https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4811831>.
15. Farahat, S., Rashed, L., Zawilla, N. and Farouk, S. (2009). ‘Effect of occupational exposure to elemental mercury in the amalgam on thymulin hormone production among dental staff’. *Toxicology and Industrial Health*, 25(3), p.159–167. doi:<https://doi.org/10.1177/0748233709105270>.
16. Bates, M.N. (2004). ‘Health effects of dental amalgam exposure: a retrospective cohort study’. *International Journal of Epidemiology*, 33(4), p.894–902.
doi:<https://doi.org/10.1093/ije/dyh164>.
17. Han, D.-H., Lim, S.-Y., Sun, B.-C., Janket, S.-J., Kim, J.-B., Paik, D.-I., Paek, D. and Kim, H.-D. (2009). ‘Mercury exposure and periodontitis among a Korean population: the Shiwaha-Banwol environmental health study’. *Journal of Periodontology*, 80(12), p.1928–1936.
doi:<https://doi.org/10.1902/jop.2009.090293>.
18. Sun, Y.-H., Nfor, O.N., Huang, J.-Y. and Liaw, Y.-P. (2015). Association between dental amalgam fillings and Alzheimer’s disease: a population-based cross-sectional study in Taiwan. *Alzheimer’s Research & Therapy*, 7(1).
doi:<https://doi.org/10.1186/s13195-015-0150-1>.

19. Hsu, Y.-C., Chang, C.-W., Lee, H.-L., Chuang, C.-C., Chiu, H.-C., Li, W.-Y., Horng, J.-T. and Fu, E. (2016). ‘Association between History of Dental Amalgam Fillings and Risk of Parkinson’s Disease: A Population-Based Retrospective Cohort Study in Taiwan’. *PLOS ONE*, 11(12), p.e0166552. doi:<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0166552>.
20. Opdam, N.J.M., Bronkhorst, E.M., Loomans, B.A.C. and Huysmans, M.-C. .D.N.J.M. (2010). ‘12-year Survival of Composite vs. Amalgam Restorations’. *Journal of Dental Research*, 89(10), p.1063–1067. doi:<https://doi.org/10.1177/0022034510376071>.
21. Γαλιατσάτος, Α. και Προμπονάς, Α. (2015). *Βασικές αρχές οδοντικής αισθητικής-χρώμα και χαρακτηριστικά*, Κάλλιπος, Άνοιχτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, p.97–104. Available at: <https://repository.kallipos.gr/handle/11419/980>. [Accessed 11 August 2023]
22. International Organization for Standardization (2019). *Dentistry – Polymer-based restorative materials*, ISO 4049:2019 (Standard Preview). Available at: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/67596/66dff80a23e94f87844dd3990fe7f440/ISO-4049-2019.pdf>. [Accessed 11 August 2023]
23. Chun, K.J. and Lee, J.Y. (2014). ‘Comparative study of mechanical properties of dental restorative materials and dental hard tissues in compressive loads’. *Journal of Dental Biomechanics*, 5(0). doi:<https://doi.org/10.1177/1758736014555246>.
24. Arikawa, H., Kanie, T., Fujii, K., Takahashi, H. and Ban, S. (2007). ‘Effect of Filler Properties in Composite Resins on Light Transmittance Characteristics and Color’. *Dental Materials Journal*, 26(1), p.38–44. doi:<https://doi.org/10.4012/dmj.26.38>.
25. Μουρουζής, Π.Γ. (2012). *Συμβατότητα του χρώματος πρόσθιων δοντιών και σύνθετων ρητινών πρόσθιων αποκαταστάσεων με το χρωματολόγιο της VITA* Διπλωματική διατριβή, Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. doi:<https://doi.org/10.26262/heal.auth.ir.131142>.
26. Μπακοπούλου, Α. (2007). *Μελέτη της επίδρασης πολυμερών οδοντιατρικών αποκαταστατικών βιοϋλικών σε βασικές κυτταρικές λειτουργίες* Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. doi:<https://doi.org/10.12681/eadd/19025>.
27. Derakhshankhah, H., Jafari, S., Sarvari, S., Barzegari, E., Moakedi, F., Ghorbani, M., Shiri Varnamkhashti, B., Jaymand, M., Izadi, Z. and Tayebi, L. (2020). ‘Biomedical Applications of Zeolitic Nanoparticles, with an Emphasis on Medical Interventions’. *International Journal of Nanomedicine*, Volume 15, p.363–386. doi:<https://doi.org/10.2147/ijn.s234573>.

28. Bacakova, L., Vandrovцова, M., Korova, I. and Jirka, I. (2018). ‘Applications of zeolites in biotechnology and medicine - a review’. *Biomaterials Science*, 6(5), p.974–989. doi:<https://doi.org/10.1039/c8bm00028j>.
29. International Zeolite Association. (2017). ‘Database of Zeolite Structures’, IZA, Available at: <https://www.iza-structure.org/databases/>.
30. Pantatosaki, E., Papadopoulos G.K., Jovic, H. and Theodorou, D.N. (2008) ‘Combined Atomistic Simulation and Quasielastic Neutron Scattering Study of the Low - Temperature Dynamics of Hydrogen and Deuterium Confined in NaX Zeolite’. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(37), p.11708-11715. doi:<https://doi.org/10.1021/jp8018342>.
31. Kowalczyk, P., Terzyk, A.P., Gauden, P.A., Furmaniak, S., Pantatosaki, E. and Papadopoulos, G. K. (2015) ‘Intrinsic D2/H2 Selectivity of NaX Zeolite: Interplay between Adsorption and Kinetic Factors’. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(27), p. 15373-15380. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03913>.
32. Παντατοσάκη Ε. (2007). Προσομοίωση διεργασιών ρόφησης αερίων σε νανοπορώδη υλικά Διδακτορική διατριβή, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. doi:<https://doi.org/10.12681/eadd/16275>.
33. Kihara, T., Zhang, Y., Hu, Y., Mao, Q., Tang, Y. and Miyake, J. (2011). ‘Effect of composition, morphology and size of nanozeolite on its in vitro cytotoxicity’. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 111(6), p.725–730. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2011.01.017>.
34. Seifu, D.G., Isimjan, T.T. and Mequanint, K. (2011). ‘Tissue engineering scaffolds containing embedded fluorinated-zeolite oxygen vectors’. *Acta Biomaterialia*, 7(10), p.3670–3678. doi:<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.010>.
35. Lutzweiler, G., Zhang, Y., Gens, F., Echalar, A., Ladam, G., Hochart, H., Janicot, T., Mofaddel, N. and Louis, B. (2022). ‘Deciphering the role of faujasite-type zeolites as a cation delivery platform to sustain the functions of MC3T3-E1 pre-osteoblastic cells’. *Materials advances*, 3(23), p.8616–8628. doi:<https://doi.org/10.1039/d2ma00768a>.
36. Buchwald, Z., Sandomierski, M. and Voelkel, A. (2020). ‘Calcium-Rich 13X Zeolite as a Filler with Remineralizing Potential for Dental Composites’. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 6(7), p.3843–3854. doi:<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00450>.
37. Kontogiannidou, E., Karavasili, C., Kouskoura, M.G., Filippousi, M., Van Tendeloo, G., Andreadis, I.I., Eleftheriadis, G. K., Kontopoulou, I.,

- Markopoulou, C.K., Bouropoulos, N. and Fatouros, D.G. (2019). 'In vitro and ex vivo assessment of microporous Faujasite zeolite (NaX-FAU) as a carrier for the oral delivery of danazol'. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 51, p.177–184. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.02.036>.
38. Sandomierski, M., Chojnacka, M., Ratajczak, M. and Voelkel, A. (2023). 'Zeolites with Divalent Ions as Carriers in the Delivery of Epigallocatechin Gallate'. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 9(9), p.5322–5331. doi:<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.3c00599>.
39. Jakubowski, M., Kucinska, M., Ratajczak, M., Pokora, M., Murias, M., Voelkel, A. and Sandomierski, M. (2022). 'Zinc forms of faujasite zeolites as a drug delivery system for 6-mercaptopurine'. *Microporous and Mesoporous Materials*, 343, p.112194–112194. doi:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112194>.
40. Lülfi, H., Bertucci, A., Septiadi, D., Corradini, R. and De Cola, L. (2014). 'Multifunctional Inorganic Nanocontainers for DNA and Drug Delivery into Living Cells'. *Chemistry - A European Journal*, 20(35), p.10900–10904. doi:<https://doi.org/10.1002/chem.201403232>.
41. Hotta, M., Nakajima, H., Yamamoto, K. and Aono, M. (1998). 'Antibacterial temporary filling materials: the effect of adding various ratios of Ag-Zn-Zeolite'. *Journal of Oral Rehabilitation*, 25(7), p.485–489. doi:<https://doi.org/10.1046/j.1365-2842.1998.00265.x>.
42. Redfern, J., Goldyn, K., Verran, J., Retoux, R., Tosheva, L. and Mintova, S. (2017). 'Application of Cu-FAU nanozeolites for decontamination of surfaces soiled with the ESKAPE pathogens'. *Microporous and Mesoporous Materials*, 253, p.233–238. doi:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.046>.
43. Rice, L.B. (2008). 'Federal Funding for the Study of Antimicrobial Resistance in Nosocomial Pathogens: No ESKAPE'. *The Journal of Infectious Diseases*, 197(8), p.1079–1081. doi:<https://doi.org/10.1086/533452>.
44. Pellegrino, P., Mallet, B., Delliaux, S., Jammes, Y., Guieu, R. and Schäf, O. (2011). 'Zeolites are effective ROS-scavengers in vitro'. *Biochemical and biophysical research communications*, 410(3), p.478–483. doi:<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2011.06.002>.
45. Kubota, M., Nakabayashi, T., Matsumoto, Y., Shiomi, T., Yamada, Y., Ino, K., Yamanokuchi, Y., Matsui, M., Tsunoda, T., Mizukami, F. and Sakaguchi, K. (2008). 'Selective adsorption of bacterial cells onto zeolites'. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 64(1), p.88–97. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.01.012>.

46. Willems, G., Lambrechts, P., Braem, M., Celis, J. P. and Vanherle, G. (1992). ‘A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics’, *Dental Materials*, 8(5), p.310–319.
doi:[https://doi.org/10.1016/0109-5641\(92\)90106-m](https://doi.org/10.1016/0109-5641(92)90106-m).
47. Chun, K., Choi, H. and Lee, J. (2014). ‘Comparison of mechanical property and role between enamel and dentin in the human teeth’. *Journal of Dental Biomechanics*, 5(0). doi:<https://doi.org/10.1177/1758736014520809>.
48. Montasser, M.A., El-Wassefy, N.A. and Taha, M. (2015). ‘In vitro study of the potential protection of sound enamel against demineralization’. *Progress in Orthodontics*, 16(1). doi:<https://doi.org/10.1186/s40510-015-0080-2>.
49. Ding, J., Zhu, X., Lin, Q., Lin, L., Yang, Z. and Zhu, S. (2023). ‘Effects of Arginine-calcium carbonate pretreatment on the remineralizing and bonding performance of phosphorylated dentin’. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 140, p.105718.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.105718>.
50. Ilie, N., Hilton, T.J., Heintze, S.D., Hickel, R., Watts, D.C., Silikas, N., Stansbury, J.W., Cadenaro, M. and Ferracane, J.L. (2017). ‘Academy of Dental Materials guidance—Resin composites: Part I—Mechanical properties’. *Dental Materials*, 33(8), p.880–894. doi:<https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.04.013>.
51. Colombo, M., Gallo, S., Poggio, C., Ricaldone, V., Arciola, C.R. and Scribante, A. (2020). ‘New Resin-Based Bulk-Fill Composites: in vitro Evaluation of Micro-Hardness and Depth of Cure as Infection Risk Indexes’. *Materials*, 13(6), p.1308. doi:<https://doi.org/10.3390/ma13061308>.
52. Bahbishi, N., Mzain, W., Badeeb, B. and Nassar, H.M. (2020). ‘Color Stability and Micro-Hardness of Bulk-Fill Composite Materials after Exposure to Common Beverages’. *Materials*, 13(3). doi:<https://doi.org/10.3390/ma13030787>.
53. Ilie, N. (2022). ‘Resin-Based Bulk-Fill Composites: Tried and Tested, New Trends, and Evaluation Compared to Human Dentin’. *Materials*, 15(22), p.8095, doi:<https://doi.org/10.3390/ma15228095>.
54. Comba, A., Scotti, N., Maravić, T., Mazzoni, A., Carossa, M., Breschi, L. and Cadenaro, M. (2020). ‘Vickers Hardness and Shrinkage Stress Evaluation of Low and High Viscosity Bulk-Fill Resin Composite’. *Polymers*, 12(7), p.1477. doi:<https://doi.org/10.3390/polym12071477>.
55. Ilie, N., Bucuta, S. and Draenert, M. (2013). ‘Bulk-fill Resin-based Composites: An In Vitro Assessment of Their Mechanical Performance’. *Operative Dentistry*, 38(6), p.618–625. doi:<https://doi.org/10.2341/12-395-1>.

56. Tighiceanu, C., Bulai, E.R., Iatcu, O.C., Dulucianu, C. and Nemtoi, A. (2023). ‘Effect of Vegetable Juices on Properties of Two Resin Composites Used for Dental Caries Management’. *Medicina*, 59(4), p.774.
doi:<https://doi.org/10.3390/medicina59040774>.
57. AlQahtani, M.Q. (2013). ‘The Effect of a 10% Carbamide Peroxide Bleaching Agent on the Microhardness of Four Types of Direct Resin-based Restorative Materials’. *Operative Dentistry*, 38(3), p.316–323. doi:<https://doi.org/10.2341/12-224-1>.
58. Todd, J.C. and Wanner, M. (2014). *Scientific Documentation Tetric EvoCeram® Bulk Fill. Ivoclar Vivadent*, p.6, 7, 16. Available at:
https://ivodent.hu/docs/806_0a368498f3ebcecebb683ff7b1b79319.pdf.
[Accessed 13 June 2023]
59. VOCO The Dentalists (2023). *Dental Catalog, VOCO*, p.32. Available at:
<https://www.voco.dental/portaldata/1/Resources/e-paper/dental-programme/us/offline/download.pdf>. [Accessed 13 June 2023]
60. 3M ESPE Dental Products (2012). *Competitive Product Comparison*, 3M ESPE. Available at: https://multimedia.3m.com/mws/media/7902170/filtek-bulk-fill-venus-bulk-fill-competitive-comparison.pdf?&fn=filtek_bf_flow_venus_bf_cpc.pdf. [Accessed 13 June 2023]
61. Alshali, R.Z., Salim, N.A., Satterthwaite, J.D. and Silikas, N. (2015). ‘Long-term sorption and solubility of bulk-fill and conventional resin-composites in water and artificial saliva’. *Journal of Dentistry*, 43(12), p.1511–1518.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.10.001>.
62. Sideridou, I.D., Karabela, M.M. and Vouvoudi, E.C. (2008). ‘Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol’. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 24(8), p.1131–1136.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.12.009>.
63. Sideridou, I., Tserki, V. and Papanastasiou, G. (2003). ‘Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins’. *Biomaterials*, 24(4), p.655–665. doi:[https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(02\)00380-0](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00380-0).
64. Malic, S., Rai, S., Redfern, J., Pritchett, J., Liauw, C.M., Verran, J. and Tosheva, L. (2019). ‘Zeolite-embedded silver extends antimicrobial activity of dental acrylics’. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 173, p.52–57.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.09.043>.

65. Casemiro, L.A., Martins, C.H.G., Pires-de-Souza, F. de C.P. and Panzeri, H. (2008). ‘Antimicrobial and mechanical properties of acrylic resins with incorporated silver-zinc zeolite - part I’. *Gerodontology*, 25(3), p.187–194. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1741-2358.2007.00198.x>.
66. Ferreira, L., Fonseca, A.M., Botelho, G., Almeida-Aguiar, C. and Neves, I.C. (2012). ‘Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver’. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, p.126–132. doi:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.006>.
67. Sandomierski, M., Buchwald, Z., Koczorowski, W. and Voelkel, A. (2020). ‘Calcium forms of zeolites A and X as fillers in dental restorative materials with remineralizing potential’. *Microporous and Mesoporous Materials*, 294, p.109899. doi:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109899>.
68. Pacho, M.O., Deeney, D., Johnson, E.A., Bravo, B.N., Patel, K., Latta, M.A., Belshan, M.A. and Gross, S. M. (2022). ‘Characterization of Ag-Ion Releasing Zeolite Filled 3D Printed Resins’. *Journal of Functional Biomaterials*, 14(1), p.7. doi:<https://doi.org/10.3390/jfb14010007>.
69. Karabela, M.M. and Sideridou, I.D. (2008). ‘Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites’. *Dental Materials*, 24(12), p.1631–1639. doi:<https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.02.021>.
70. Aljafery, A.M., Al-Jubouri, O.M., Wally, Z.J., Almusawi, R.M., Abdulrudha, N.H. and Haider, J. (2022). ‘The Effects of Incorporating Ag-Zn Zeolite on the Surface Roughness and Hardness of Heat and Cold Cure Acrylic Resins’. *Journal of Composites Science*, 6(3), p.85. doi:<https://doi.org/10.3390/jcs6030085>.
71. Murugan, R., Yazid, F., Nasruddin, N.S. and Anuar, N.N.M. (2021). ‘Effects of Nanohydroxyapatite Incorporation into Glass Ionomer Cement (GIC)’. *Minerals*, 12(1), p.9. doi:<https://doi.org/10.3390/min12010009>.
72. Hoshika, S., Ting, S., Ahmed, Z., Chen, F., Toida, Y., Sakaguchi, N., Van Meerbeek, B., Sano, H. and Sidhu, S.K. (2021). ‘Effect of conditioning and 1 year aging on the bond strength and interfacial morphology of glass-ionomer cement bonded to dentin’. *Dental Materials*, 37(1), p.106–112. doi:<https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.10.016>.
73. Ge, X.K., Lung, Y.C., Lam, Y.W., Chu, H. and Yu, O.Y. (2023). ‘A novel glass ionomer cement with silver zeolite for restorative dentistry’. *Journal of Dentistry*, 133, p.104524. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2023.104524>.
74. Lang, S., Hao, J., Mante, F., Pavelic, K. and Ozer, F. (2022). ‘The effect of zeolite incorporation on the physical properties of silver-reinforced glass ionomer

cement'. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 33(4).
doi:<https://doi.org/10.1007/s10856-022-06659-2>.

75. ASTM (2022). *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics D570-22*. West Conshohocken: ASTM International
76. 3M ESPE (2023) *Valux Plus Restorative (5540) Safety Data Sheet*. Available at: https://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?SSSSSuUn_zu8100xl8_1m821nv70k17zHvu9lxtD7SSSSSS--. [Accessed 18 October 2023]
77. 3M ESPE (2023) *Filtek Z550 Nano Hybrid Universal Restorative Safety Data Sheet*.
78. Ferracane, J.L. (2006). 'Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks'. *Dental Materials*, 22(3), p.211–222.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.05.005>.
79. Yan, T.S., Li, T.X., Xu, J.X. and Wang, R.Z. (2019). 'Water sorption properties, diffusion and kinetics of zeolite NaX modified by ion-exchange and salt impregnation'. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 139, p.990–999.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.05.080>.