

УНИВЕРЗИТЕТ „Св. Кирил и Методиј“ – СКОПЈЕ
ОДОНТОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ



Д-р Тамара Баара

ИНЖЕНЕРСТВО НА НАЗНАЧЕНИТЕ ТИПОВИ КАНОНИЧКИ
МО КОМПАКЦИОНАЛНИ ПЛАС-ОПОРНИ ПОМЕНТИ

МАГИСТЕРСКИ РАД

МЕНТОР: Проф. д-р Елена Бета Ѓорѓиевска

2016

УНИВЕРЗИТЕТ „Св.Кирил и Методиј“ – СКОПЈЕ
СТОМАТОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ



Д-р Тамара Баара

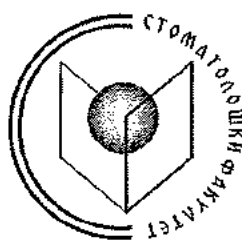
**ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ
ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ**

- МАГИСТЕРСКИ ТРУД -

МЕНТОР: Проф. д-р Елизабета Ѓоргиевска

2016

University „Ss.Cyril and Methodius”- Skopje
Faculty of Dentistry



DR. TAMARA BAARA

**THE INCORPORATION OF DIFERENT TYPES OF NANOPARTICLES INTO
CONVENTIONAL GLASS-IONOMER DENTAL RESTORATIVE CEMENTS**

-Master's Thesis

Supervisor: **Prof. dr. Elizabeta Gjorgievska**

2016

СОДРЖИНА

АПСТРАКТ	4
ABSTRACT	6
I. ВОВЕД	8
II. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД	10
A. Глас-јономер цементи	10
Б. Нанотехнологијата и денталните реставративни материјали	18
III. ЦЕЛИ НА ТРУДОТ	21
IV. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ	22
V. РЕЗУЛТАТИ	32
VI. ДИСКУСИЈА	65
VII. ЗАКЛУЧОЦИ	74
VIII. ЛИСТА НА РЕФЕРЕНЦИ	75

АПСТРАКТ

Вовед: Денес, нанотехнологијата претставува водечка димензија на иднината, процес на создавање и дизајнирање на нови материјали кои навлегуваат во светот на атомите. Со оваа технологија, овозможено е поставување на атомите во посаканата позиција со цел да се постигне ефективна, комплетна контрола на структурата на материјата. Цврстината на реставративниот материјал е еден од критичните показатели при изборот на материјал, со цел истиот да се спротивстави на мастикаторните сили. Слабите механички карактеристики на глас-јономер цементите ја лимитираат нивната употреба, а имајќи ги во предвид нивните позитивни карактеристики како долготрајно испуштање на флуор и воедно превенцијата од секундарен кариес, ги прави актуелен предмет на истражување.

Цели: Целта на оваа студија е да се направи обид тие да се подобрат преку инкорпорирање на 2% во маса на три типа на наночестички TiO_2 (титаниум диоксид), ZrO_2 (цирконииум оксид) и Al_2O_3 (алуминиум оксид) во два типа на конвенционални глас-јономер цемента (3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque и Equia™ Fil).

Материјал и метод: Од двата типа конвенционални ГЈЦ беа припремени вкупно дванаесет групи (контролна и испитувана група), за секој поединечно по шест примероци (подгрупи) поделени на три групи според времето на подготовка на примероците до нивното испитување (Група 1. примероци подготвени 1 ден пред испитување, Група 2. 7 дена пред испитување, Група 3. 21 ден пред испитувањето). Примероците беа поставени во цилиндрични метални модли со внатрешен дијаметар од 4mm и висина од 6mm. Компресивната сила беше испитувана на 48 примероци (по 4 примероци за секоја подгрупа). Примероците беа анализирани со SEM-микрофотографии и квалитативна енергетска анализа со X-зраци (Energy Dispersive Analysis with X-rays).

4 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

Резултати: Разликата која беше регистрирана помеѓу вредностите на компресивната сила кај 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque на контролната и испитуваната подгрупа за Група 1. е статистички сигнификантна за $p < 0.05$, за Група 2. е статистички несигнификантна за $p > 0.05$, за Група 3. е статистички несигнификантна за $p > 0.05$. Разликата која беше регистрирана помеѓу вредностите на компресивната сила кај Equia™ Fil на контролната и испитуваната подгрупа за Група 1. е статистички сигнификантна за $p < 0.05$, за Група 2. е статистички несигнификантна за $p > 0.05$, за Група 3. е статистички несигнификантна за $p > 0.05$. На микрофотографиите кај двата типа на конвенционални ГЈЦ се појавуваат воздушни празнини и се забележуваат порозности на ГЈЦ матрикс, кој настануваат поради инклузија на воздух. На микрофотографиите кај испитуваната (експерименталната) се забележува поинаква микроструктура, кај овие примероци воздушните празнини се намалуваат, а оние кои се појавуваат се поплитки. Микрофотографиите со повисоко зголемување покажуваат дистрибуција на наночестичките во матриксот на ГЈЦ, евидентно е дека наночестичките униформно се распоредени во матриксот и го пополнуваат просторот меѓу честичките од стакло. EDX анализата покажа присуство на елементи типични за ГЈЦ и присуство на елементите применети кај испитуваната група.

Заклучоци: Иако кај модифицираните примероци подготвени еден ден пред испитувањето, компресивната сила е драстично повисока одколку кај немодифицираните цементи, за да по седмиот и дваесет и првиот ден остане на ниво на немодифицираните цементи, сепак постои структурно подобрување кај модифицираните цементи, што упатува дека се потребни дополнителни поопсежни испитувања со кои би се потврдиле предностите на модифицираните материјали.

Клучни зборови: глас-јономер цемент, наночестички, компресивна сила, титаниум диоксид, циркониум оксид, алуминиум оксид

5 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

ABSTRACT

Introduction: Nowadays, nanotechnology is a leading dimension of the future, a process of creation and designing new substances which gradually become a part of the world of atoms. This type of technology enables an appropriate setting of the atoms in a desired position, so as to achieve an effective and overall control of the structure of materials. During the process of choosing the appropriate material, the solidity of the restored material is one of the critical indicators that is supposed to withstand the masticatory forces. Their usage is limited by the poor mechanical characteristics of the glass ionomer cements, but, taking into consideration the positive impact of these cements such as the long-lasting expulsion of fluorine and at the same time, enabling an instant prevention of caries, they automatically become a subject of study and research.

Objectives: The purpose of this study is to try to improve these materials by incorporation of 2wt% of three types of nanoparticles: TiO_2 (Titanium dioxide), ZrO_2 (Zirconium oxide) and Al_2O_3 (Aluminum oxide) incorporated into two types of conventional glass ionomer cements.

Materials and method: A total of twelve groups have been prepared, out of two types of conventional glass ionomer cements, control and analyzed group. For each group separately, the prepared samples (subgroups) were divided into three groups, according to the span of samples' preparation to the span of their analysis. Group 1 – Samples that have been prepared one day before the analysis. Group 2 – Samples that have been prepared seven days before analysis. Group 3 – Samples that have been prepared twenty-one day before analysis. The samples were positioned in cylindrical metal moulds with 4mm, inner diameter and 6mm height. The compressive strength was analyzed on 48 samples (four samples for each subgroup). The samples were analyzed by SEM- microphotographs and Energy Dispersive Analysis with X-rays.

6 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ИОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

Results: The difference registered between the values of the compressive strength at 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque of the controlled and analyzed subgroup for Group 1 is statistically significant for $p < 0.05$. For group 2 is statistically insignificant for $p < 0.05$. The difference registered between the compressive force of Equia™ Fil of the controlled and analyzed subgroup for group 1 is statistically significant for $p < 0.05$, for group 2 is statistically insignificant for $p < 0.05$, for group 3 is statistically insignificant for $p < 0.05$. The microphotographs of the two conventional types of glass ionomer cements show an air gap and a porosity is detected in the matrix of the glass ionomer cements, that appear due to the air inclusion. On the microphotographs of the analyzed (experimental group), a different microstructure is noticed. These samples show a reduction of the air inclusion and at these samples, the air inclusion that appears is shallower than the other ones. The microphotographs with a higher resolution, show a distribution of nanoparticles in the matrix of the glass ionomer cements, it is evident that the nanoparticles are uniformly distributed into the matrix and they fulfill the space between the glass particles. EDX analysis has shown presence of elements typical for glass ionomer cements and presence of elements used for each analyzed group.

Conclusion: Although the samples prepared one day before the testing show significantly higher compressive strength than in the unmodified cements, after the 7th and the 21st day the compressive strength is in the range as with the unmodified ones. Nevertheless, a structural improvement in the modified cements exists, which can be a good starting point for further investigations.

Key words: Glass ionomer cement, nanoparticles, compressive strength, titanium dioxide, zirconium oxide, aluminum oxide.

7 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

I. ВОВЕД

Денес, нанотехнологијата претставува водечка димензија на иднината, процес на создавање и дизајнирање на нови материјали кои навлегуваат во светот на атомите. Со оваа технологија, овозможено е поставување на атомите во посаканата позиција со цел да се постигне ефективна, комплетна контрола на структурата на материјата.

Брзината со која напредува науката, доведе нанотехнологијата во стоматолологијата за кратко време да премине од теоретска основа до нејзина реална примена. Благодарение на тоа, денес секојдневната стоматолошка пракса не може да се замисли без нејзината примена. Сè повеќе се зголемува палетата на современи дентални реставративни материјали, но со тоа се отежнува одлуката за избор на соодветен реставративен материјал при индивидуалниот пристап во секојдневната работа. Големината на кариозната лезија, возраста на пациентот, кариес-ризик профилот, хигиенско-диететските навики, средината, условите, типот на цвакање, естетиката - се само мал дел од водичите врз кои се базира одлуката за избор на реставративен материјал при терапија на денталниот кариес.

Цврстината на реставративниот материјал е еден од критичните показатели при изборот на материјал, со цел истиот да се спротистави на мастикаторните сили.

Вредноста на цврстината на реставративните материјали треба да биде блиску до цврстината на тврдите забни супстанции. Сепак, тоа е само еден од критериумите за избор на соодветен материјал. Материјалите кои во основа поседуваат поголема цврстина, можат подобро да се спротистават на деформации и фрактури, обезбедуваат порамномерна стрес-дистрибуција, се намалува веројатноста на истегнување, обезбедуваат поголема стабилност и поголем клинички успех.

8 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

Во современата стоматолошка пракса се користат различни видови на директни реставративни материјали. При тоа, најчесто користени се композитите и глас-јономер цементите (ГЈЦ), со нивните модификации.

Амалгамот, покрај својата долга клиничка историја иако е ефтин, лесен за употреба и има голема отпорност на механички сили, сепак, можната токсичност и лошата естетика се неговите главни недостатоци.

Композитните смоли се естетски најмногу прифатливи материјали со задоволителни физички својства. Како нивен недостаток се смета високата цена на пазарот и чувствителната техника на врзување при процесот на апликација.

ГЈЦ се со широк спектар на клиничка примена која се должи на можноста и да се менуваат нивните физички својства со промена на хемиската формулација. Значаен бенефит кој го поседуваат ГЈЦ е ослободување на флуорот, што резултира со нивен антикариоген ефект. Останатите позитивни карактеристики се хемиска адхезија за цврстата забна супстанција, биокомпатибилност, низок коефициент на термичка експанзија и стабилност во водена средина. Слабите механички карактеристики на глас-јономер цементите ја лимитираат нивната употреба, а имајќи ги во предвид нивните позитивни карактеристики како долготрајно испуштање на флуор и воедно превенцијата од секундарен кариес, ги прави актуелен предмет на истражување.

Оттука потекна и идејата за актуелното истражување, кое се фокусира на подобрување на својствата на овие материјали со користење на нанотехнологијата.

9 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

II. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД

A. ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

Историски развој

ГЈЦ за првпат се појавиле во доцните 1960ти години како резултат на раните студии на Alan Wilson и Brian Kent во Laboratory of the Government Chemist во Лондон¹. Во 1972 година Wilson и Kent го произведуваат првото стакло со висок процент на флуор². Тие се обиделе да ги комбинираат предноста од ослободување на флуор на силикатното стакло и предноста од биокомпатибилноста и адхезивните својства на поликарбоксилатниот цемент. Резултатот бил цемент наречен ASPA (Alumino-Silicate Polyacrilic Acid), кој воедно е и првиот комерцијален производ достапен на пазарот во САД³. Неговата употреба била лимитирана и бил користен за терапија на цервикален кариес и кај абразија на мали лезии, а поради неговите карактеристики: бавно време на врзување, чувствителност на влага за време на врзувањето, како и многу ниска транспаренција, наоѓа ограничена примена од клиничарите². Подоцна се јавуваат поусовршени облици на ГЈЦ како ASPA II (додаток на тартарна киселина)- Wilson и Crisp, ASPA III (метилалкохол во полиакрилна киселина)- Wilson и Crisp, како и ASPA IV (кополимер од акрилна и итаконична киселина) Wilson и Crisp и Wilson, 1977година^{1,3,4}. Од тогаш, па сè до денес, направени се неколку нивни модификации со цел да се подобрат нивните механички својства, да се прошират индикациите за нивна употреба и да се

зголеми нивната клиничка апликативност^{5,6}. Поради слабите механички својства, ГЈЦ долго се користеле само за антериорни реставрации, но со нивното подобрување почнале да се користат и во постериорната регија⁷. Со напредокот на технологијата и нивното модифицирање, денес, нивната примена станува сè позначајна.

Карактеристики и состав на ГЈЦ

ГЈЦ се хибридни цементи кои се составени од калциум-алуминиум-флуоросиликатни честички од стакло (прав) и 35-65% воден раствор на кополимери на полиакрилната киселина (течност). Прашката компонента ги одредува физичките својства (цврстина, отпорност) и биоактивноста (испуштање на биоактивни јони) на ГЈЦ, додека течната компонента се одликува со биокомпатибилност и атхезија за цврстата забна супстанција⁸.

ГЈЦ - прашокот го сочинуваат калциум-алуминиум-флуоросиликатни честички од стакло. Хемискиот состав на честичките е $\text{SiO}_2\text{-AlO}_3\text{-CaF}_2\text{-AlPO}_4\text{-NaAlF}_6$, суровите материјали со загревање на температури од 1100°C до 1500°C се спојуваат во еднообразно стакло кое потоа се меле до форма на прашок со честички чија што големина се движи од 15 до $50\mu\text{m}$. Во зависност од составот на честичките од стакло, правот може да биде транспарентен (Al_2O_3) или непроѕирен (CaF_2). Рендгенконтрасноста ја обезбедуваат лантанот, стронциумот, бариумот или цинкоксидот, во зависност од составот. Стаклениот прав може да се измеша или стопи (фузија) со метален прав како што се сребро, легури на сребро, злато, платина или паладиум што има за последица зголемување на механичките карактеристики на материјалот^{3,9,10,11}.

ГЈЦ - течноста е воден раствор на кополимери на полиакрилната киселина. Течноста е слабо вискозна со тенденција да премине во гел со текот на времето. За да се спречи формирањето на гел потребна е киселина со ниска молекуларна тежина и голема концентрација, проблемот е решен со помош на кополимер на акрилната киселина. Во повеќето цементи, киселината е во форма на кополимер со итаконична, малеична или трикарбоксилна киселина.

Овие киселини придонесуваат кон зголемување на реактивноста на течноста, намалувајќи ја вискозноста и редуцирајќи ја тенденцијата за премин во гел форма^{3,10,12}.

Ацидо-базната реакција се дефинира како цементно-формирачка реакција, односно како промена на почетната вискозна маса во цврста структура, која што се одвива во клинички прифатливо време, т.е. за неколку минути^{3,4,13,14,21}.

Нивната подготовка е едноставна, по пат на мешање на правот и течноста, при што започнува процес на неутрализација на киселинските групи. При процесот на стврднување, најпрво се ослободуваат јоните на калциум и стронциум од површината и во контакт со синџирите на полиакрилната киселина се добиваат метал-полиакрилатни соли. Во втората фаза настануваат алуминиум-полиакрилатни соли, со што доаѓа до подобрување на физичките својства на материјалот. Конечен резултат е цемент кој се состои од честички стакла, опкружен со матрикс во форма на хидрогел. За цврстата забна супстанција, ГЈЦ се врзува хемиски преку размена на јони и создавање на активен хемиски слој¹⁵.

ГЈЦ-ите моментално се единствениот реставративен материјал кој се темели на воден раствор и има антикариоген ефект^{16,17}. Водата претставува важен фактор во стврднувањето на цементот и размена на јони, а претставува 11% - 24% од волуменот на стврднатиот цемент. Влијанието на водата во цементот се дели на "цврсто врзана", која е составен дел од стврднатиот цемент и "слабо врзана" која може лесно да се раселени од дехидратација. Во почетните фази на врзување, поради високата растворливост на калциум полиакрилатните ланци познато е дека ацидо-базната реакција е чувствителна на вода. Од таа причина при работа со конвенционалните ГЈЦ се препорачува заштита на материјалот со светлополимеризирачка нисковискозна смола или лак во период од 24 часа^{8,18,19}.

Постојат две главни причини кои ги прават ГЈЦ-ите многу популарни. Тоа се: перманентната јонска врска со забната структура, како и нивниот капацитет да ослободуваат флуориди, што ги прави корисни во замената на денгинот кај длабоки кавитети²⁰.

Видови на ГЈЦ

Развојот на ГЈЦ се карактеризира со воведување на широк спектар на материјали; од традиционалните, хемиски врзувачки ГЈЦ од една страна, до композитни смоли модифицирани со компоненти на ГЈЦ.

Поделба според клиничката примена

Основната поделба на глас-јономерите се темели на нивната клиничка примена, при што се поделени во три основни групи (Wilson&McLean 1988)⁹.

Тип 1: цементи за цементирање на фиксно-протетички изработки и ортодонтски брекети;

Тип 2: реставративни ГЈЦ кои ги постигнуваат оптималните физички и механички особини со максимално количество на прав. Оваа група се дели на две подгрупи – реставративни естетски цементи и реставративни зајакнати цементи;

Тип 3: подлоги и лајнери.

Според хемизмот ГЈЦ се делат во пет главни типови²¹:

- Конвенционални глас-јономер цементи;
- ГЈЦ модифицирани со смола;
- Хибридни јономер цементи (познати и како двојно-врзувачки ГЈЦ);
- Тројно врзувачки ГЈЦ;
- ГЈЦ модифицирани, односно зајакнати со метал, т.е. цермети.

Предности на ГЈЦ како реставративен материјал

Нивните главни предности се релативно едноставната употреба, механичко-хемиското врзување за емајлот и дентинот, долготрајното испуштање на флуориди, биокомпатибилноста и приближно истиот коефициент на термичка експанзија како на забните структури, со воедно прифатлив естетски квалитет. Од друга страна, тие покажуваат чувствителност на влага во иницијалната фаза на врзување и релативно слаби физичко-механички својства²².

Ослободувањето на флуоридни јони како една од позначајните карактеристики на ГЈЦ има решавачка улога при нивниот избор во специфични клинички ситуации. За разлика од калциумот и алуминиумот, флуоридите не се составен дел од формирањето на глас-јономерниот матрикс. Главно се наоѓаат во честичките од стакло, а на располагање се за ослободување дури и по дефинитивното стврднување на цементот, без влијание на структурата на истиот. Флуоридите од материјалот се ослободуваат со помош на два механизма. Едниот механизам е краткорочната реакција, која вклучува брзо ослободување на флуоридните јони од надворешната површина на свежо замешаниот ГЈЦ, додека вториот механизам е позначаен и претставува долготрајно испуштање на флуоридните јони од веќе врзаниот цемент, што е основа на долгорочниот антикариоген ефект на ГЈЦ^{23,24,25}.

Ослободениот флуор од матриксот навлегува во околните ткива, но при висока концентрација на јоните на флуор во усната празнина (како на пр. за време на професионалната апликација на флуор или при дневното четкање со пасти за заби со флуор), флуоридните јони можат повторно да се апсорбираат во цементот. Поради тоа ГЈЦ може да се сметаат за резервоари на флуор, кој ја поттикнува реминерализацијата на околните забни структури, има инхибиторно дејство во формирањето на денталниот плак во близина на реставрацијата и дополнително, ја намалува киселоста на денталниот плак, со што се создава неповолна околина за раст и развој на бактериите.

14 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

Многубројната литература укажува да флуоридите го инхибираат и бактерискиот метаболизам кај *Streptococcus mutans*^{26,27,28,29,30,31}.

За да се подобрат физичко-механичките својства користени се повеќе методи со промена на хемискиот состав без влијание на ослободувањето на флуоридни јони. Во неколку студии е утврдено дека конвенционалните глас-јономер цементи имаат поголема способност за ослободувањето на флуоридни јони за разлика од смолесто модифицираните³².

Една од најважните карактеристики на ГЈЦите е нивната способност хемиски да се врзат за цврстата забна супстанција³³. Основниот механизам на полимеризација е ацидо-базната реакција помеѓу кополимерите на полиакрилната киселина и честичките од стакло што доведува до дифузно-базна атхезија помеѓу честичките од стакло и матриксот. Бидејќи ГЈЦ-ите и цврстата забна супстанција се поларни и имаат способност за отпуштање на различни јони, а меѓу нив се јавуваат електростатички сили на привлекување. Хемиското врзување (атхезија) на цементот за цврстата забна супстанција се постигнува така што калциум фосфат полиакрилната кристална структура делува како меѓупростор помеѓу емајлот и дентинот од една страна и врзаниот материјал од друга страна³⁴. Овој процес може да се нарече атхезија базирана на дифузија, а самиот атхезивен слој кој има дебелина од 100 nm може да се нарече слој збогатен со јони-активен хемиски слој³⁴.

Дополнителната стабилност на врската помеѓу ГЈЦ и цврстата забна супстанција ја обезбедува *механичкото врзување* на полимерите во дентинот³⁵. Механички врската се појачува со поголема контактна површина, поголеми пори на супстрат и зголемена кохезивна сила на материјалите, што се постигнува со кондиционирање на цврстата забна супстанција³⁵. Потребата за кондиционирање е позначајна кај ГЈЦ модифицирани со смола, кај кои механичката атхезија и не е така едноставна како кај конвенционалните ГЈЦ³⁶.

Хемиската атхезија за цврстата забна супстанција е од особено значење за атрауматскиот реставративен третман (АРТ), кој претставува пристап со

минимална интервенција каде што декалцифицираното дентално ткиво се отстранува со употреба на мануелни инструменти и кавитетот се реставрира со употреба на ГЈЦ³⁷.

Усната празнина е подложна на широк спектар на температурни промени кои можат да влијаат на цврстата забна супстанција и реставративниот материјал. Неусогласувањата на термичката експанзија и контракција меѓу реставративниот материјал и цврстата забна супстанција резултира со неколку проблеми, вклучувајќи микропропустливост и деформации на реставрацијата³⁸. Коефициентот на термичка експанзија на ГЈЦ е приближен со цврстата забна супстанција^{38,39}.

Во студијата на Yan et al.³⁹, направена е компарација на коефициентот на термичка експанзија на неколку видови реставративни материјали, тие заклучиле дека димензионалните промени на конвенционалните ГЈЦ се минимални во споредба со смолесто модифицираните ГЈЦ и композитните смоли.

ГЈЦ се биокompatibilни материјали кои може безбедно да се користат во терапија на длабоки кавитети (caries profunda). Направени се неколку студии за да се процени биокompatibilноста на ГЈЦ^{40,41,42,43,44,45}.

Резултатите од овие студии покажуваат дека конвенционалните ГЈЦ имаат минимален ефект на пулпалното ткиво. Покрај тоа, поради високата биокompatibilност проширена е употребата на ГЈЦ-ите во медицински цели како коскен цемент⁴⁴.

Недостатоци на ГЈЦ како реставративен материјал

Релативно слабите физичко-механички својства, како ниска отпорност на трошење и ниска фрактурна цврстина, ја лимитира нивната употреба кај области со повисока стрес-дистрибуција како што се класа I и класа II кавитети^{22,46}.

Од друга страна тие покажуваат чувствителност на влажност во иницијалната фаза на врзување²². На вообичаена микроскопска анализа на ГЈЦите, се забележуваат порозности на ГЈЦ матрикс, слични на меурчиња, а настануваат поради инклузија на воздух при процесот на мешање на материјалот. Кога ќе се врзе материјалот, шуплините се заробени во матриксот. Ваквата појава е една од причините за слабата компресивна сила на ГЈЦ и се смета за нивен главен недостаток. Од неодамна е воочено да шуплините се исполнуваат по една година^{47,48,49}. Студијата на Gjorgievska at al.⁵⁰, покажува дека по период од еден месец складирање во водена средина, шуплините се празни, додека по 18 месеци се забележуваат два типа на сферични тела-една, која оградвор има слој сличен на кора и другата која е цврста.

Б. НАНОТЕХНОЛОГИЈАТА И ДЕНТАЛНИТЕ РЕСТАВРАТИВНИ МАТЕРИЈАЛИ

Под поимот **нанотехнологија** се подразбира креирање на функционални материјали, уреди и системи со контролиран облик и големина во ниво на нанометри, со што доаѓа и до појава на нови својства и феномени добиени на тоа ниво⁵¹.

Нанотехнологијата може да се подели на три групи. Во првата група припаѓаат **наноматеријалите**, тоа се едно или повеќекомпонентни материјали, кај кои барем едната компонента е со димензија во распон помеѓу 0,1 и 100 nm. Во оваа група припаѓаат наночестичките, нановлакната, наноцевките, нанокомполитите и наноструктурираните површини. Втората група припаѓа на **наноалатите**: тоа се алати и техники за синтетизирање на наноматеријали, манипулирање со атомите и производство на структура за уреди за мерење и карактеризација на материјалите и уреди на наноскали. Третата група, пак, припаѓа на **наноуредите**, кој ги опфаќа направите со наноголемина, кои се важни во микроелектроника и оптоелектрониката⁵¹.

Нанотехнологијата подлегува на законите на квантната физика, и во тој контекст, се карактеризира со две групи на ефекти: **површински** (со оглед на фактот дека наноматеријалите имаат различен однос волумен/површина во однос на оние со стандардна големина) и **квантни ефекти** (кои доведуваат до разлики во оптичките, механичките и др. својства на материјалите)⁵².

Својствата кои што ги прават наночестичките единствени и заради кои моментално тие побудуваат голем интерес да бидат користени во индустријата и биомедицината, доведуваат истовремено и до загриженост за сигурноста при нивната примена. Наночестичките поради големата површина се многу реактивни и покажуваат биораспределба во одредена средина (на пр. депонирање во белите дробови) или интеракција со белковините. Својствата на наночестичките кои треба да се земат во предвид при проценка на опасноста се:

18 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

големината, формата, агломерациската состојба, разградбата, површинските својства (големина на површината и електричен полнеж)⁵³. При преглед на влијанието на нанотехнологијата на здравјето на живите организми и околината се разликуваат два вида на наноструктури. Во првата група спаѓаат нанокмозитите, наноструктурираните површини и нанокмозитите (електронски, оптички, сензорни) во кој наночестичките се вклучени во материјалот или уредот (*фиксни наночестички*). Во другата група спаѓаат *слободните наночестички* кои се присутни во поединечни фази на производство или се користени како индивидуални наночестички. Може да се каже дека помеѓу научниците постои консензус дека најголем проблем претставуваат изолираните слободни честички, што не значи дека не треба да се биде внимателен и со производите во кои се интегрирани наночестичките⁵³.

Наноматеријалите и нанопроизводите со сиот огромен потенцијал носат нови ризици, па затоа нивното производство и примена бараат проценка на сигурноста и разбирање на влијанието на околината и човечкото здравје. По одредени проценки преку прехранбените производи кој содржат различни адитиви човекот во просек дневно консумира 10^{12} честички со субмикронска големина (примарно титаниум диоксид и алуминосиликати)⁵⁴, додека пак различни наночестички во воздухот во попрометните подрачја може да биде во распон од 5 000 до 3 000 000 честички во cm^3 воздух⁵⁵. За штетните и позитивните влијанија на наночестичките мислењата во јавноста се поделени и потребни се понатамошни истражувања за нивното влијание на човечкото здравје и околината.

Што се однесува до стоматологијата, наночестичките ($<100 \text{ nm}$) се користат примарно во стоматолошките композити многу години наназад. Аморфниот силициум диоксид кој се користи во овие материјали е идентичен со адитиви кои се одобрени да се користат во храната⁵⁶. Наночестичките се генерално во агломерирана форма, силанизирани и врзани во акрилна матрица. Наночестичките во композитните материјали цврсто се вградени, што значи при употреба на нанокмозитите, наночестичките повеќе не се мобилни

19 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

и не можат да се одделат од композитот. Во принцип ова се однесува за сите стоматолошки материјали кои што се користат во секојдневната стоматолошка пракса⁵⁶.

За подобрување на физичко-механичките својства на ГЈЦ досега се користени различни адитиви, како легури на амалгам, прав од нерѓосувачки челик, јаглерод, алуминиумски влакна и хидроксиапатит^{57,58,59}. Во поново време, научниците се обиделе и овде да ја искористат нанотехнологијата, преку додавање на наночестички, како што се титаниум диоксид, наноцевчињата, нанохидроксиапатит и нано-флуороапатит во матрицот на ГЈЦ^{60,61,62,63}.

Со таа цел, направени се истражувања со додавање на титаниум диоксид нано-прав и алуминиум диоксид нанокристален прав⁶⁴. Овие истражувања покажуваат дека компресивната сила е поголема кај цементите со додаток на наночестички. Прелиминарни тестови на компресивна сила се направени со инкорпорирање на флуорохидроксиапатитни нанопартикли и забележано е сигнификантно зголемување на компресивната сила со зголемување на масата на нанопартикли⁶⁵.

Постојат докази за подобрена биокompatibilност на цементите кои содржат циркониум оксидни наночестички⁶⁶. На истата тема направена е студија со додавање 10% на наночестички од титаниум диоксид, алуминиум оксид и циркониум оксид, при што значително повисока компресивна сила е забележана кај ГЈЦ во кои се инкорпорирани 10% титаниум диоксид честички⁶⁷.

III ЦЕЛИ НА ТРУДОТ

Имајќи ги во предвид слабите механички карактеристики на ГЈЦите, основната цел на оваа студија е да се направи обид тие да се подобрат преку инкорпорирање на три типа на наночестички во два различни типови на конвенционални ГЈЦи.

За таа цел се извршени:

- Евакуација и визуелизација на ефектот од инкорпорирањето на наночестичките;
- Проценка на дистрибуцијата на наночестичките во конвенционалните ГЈЦ;
- Одредување на цврстината на ГЈЦ со и без додавање на наночестички;
- Компарација на цврстината на ГЈЦ пред и по додавањето на наночестичките.

21 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

IV МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ

Во оваа студија се користени два типа на конвенционални ГЈЦи: 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque (3M Deutschland GmbH, Neuss-Germany) и Equia™ Fil (GC Europe N.V. Leuven, Belgium) (Табела 1), (Слика 1a, b) и три типа на наночестички: TiO_2 (титаниум диоксид), ZrO_2 (циркониум оксид) и Al_2O_3 (алуминиум оксид) (Nanoshel, India) (Табела 2), (Слика 2⁶⁷).

Табела 1. Користени ГЈЦи во студијата

Тип на ГЈЦ	Производител
3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque	3M Deutschland GmbH, Neuss-Germany
Equia™ Fil	GC Europe N.V. Leuven, Belgium

Табела 2. Наночестички користени во студијата

Тип на наночестички	Димензии	Производител
TiO_2 (титаниум диоксид)	10-25nm	Nanoshel (India)
ZrO_2 (циркониум оксид)	80nm	Nanoshel (India)
Al_2O_3 (алуминиум оксид)	<100nm	Nanoshel (India)

а)



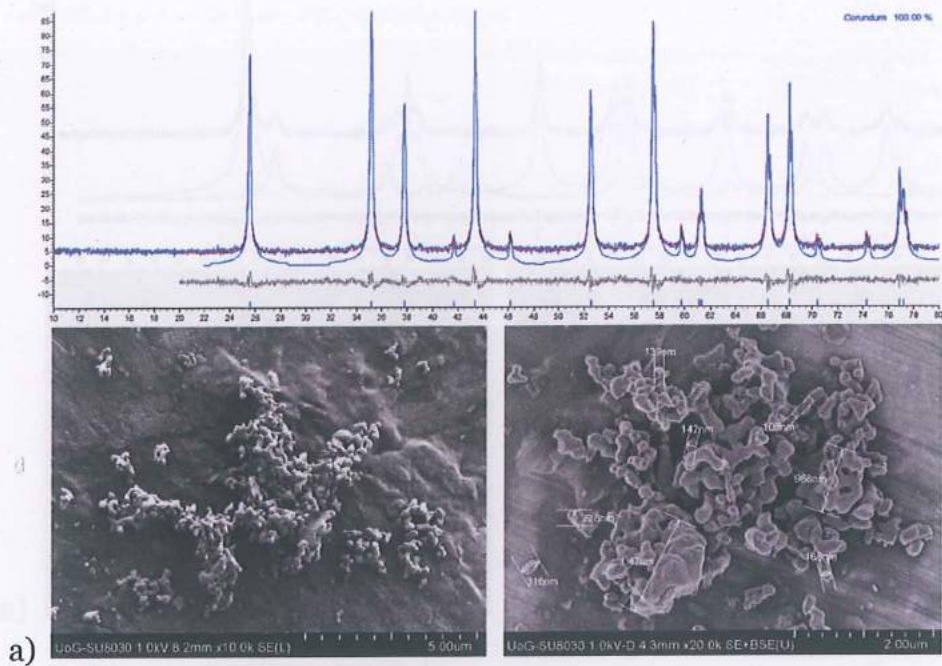
б)



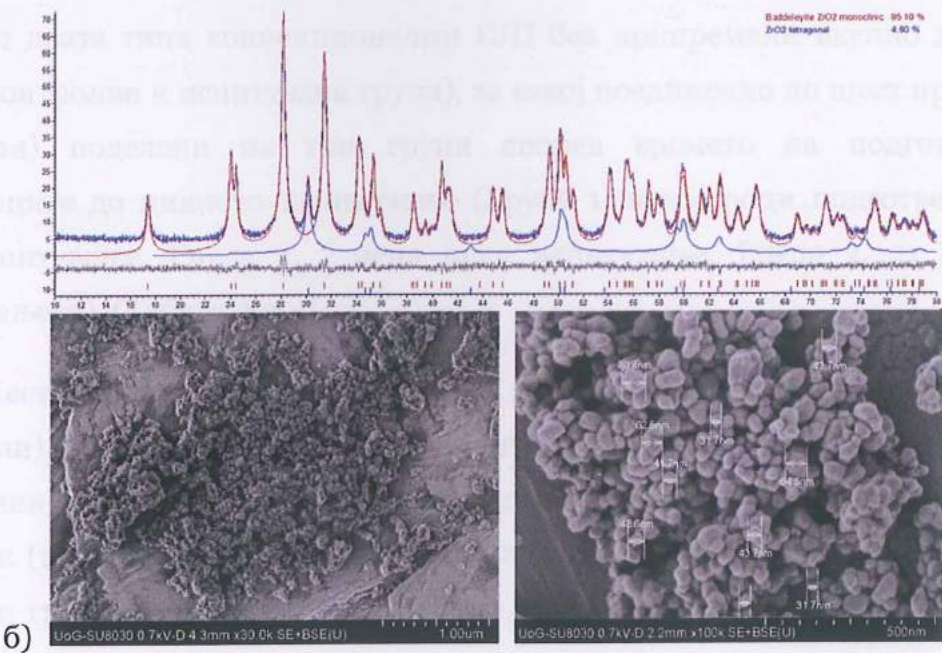
Слика 1. а) 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque (3М Deutschland GmbH, Neuss-Germany); б) Equia™ Fil (GC Europe N.V. Leuven, Belgium)

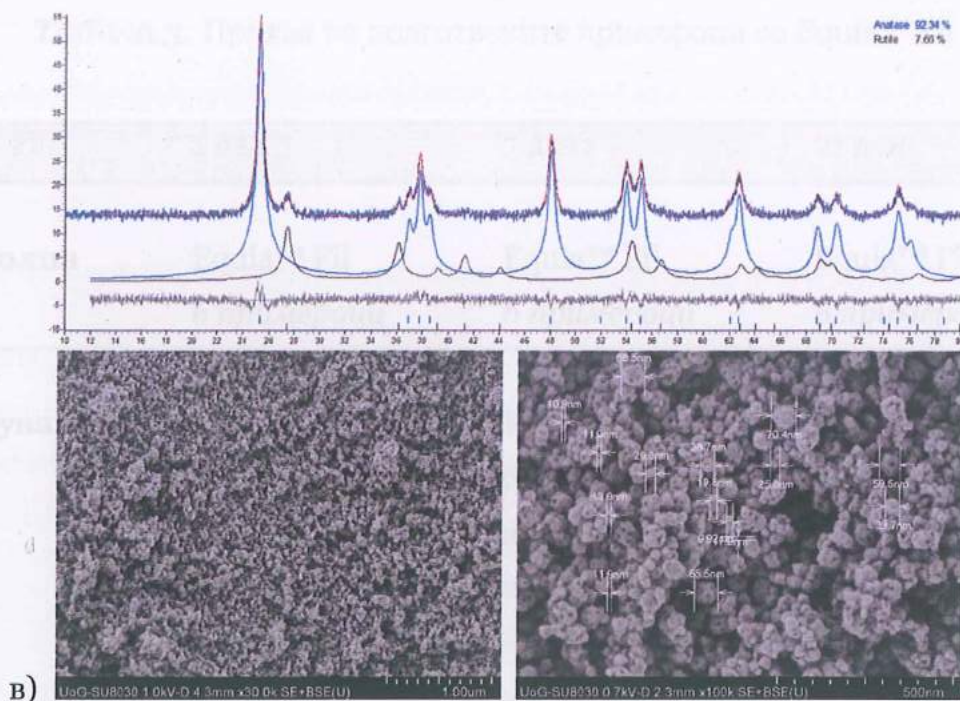
23 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ



Слика 2. Дифракциска слика (а) и SEM слики на (а) и (б) и карактеристики со XRD: а) Al_2O_3 ; б) ZrO_2 ; в) TiO_2 (скалата на десно е со додатоци на цитотекст)





Слика 2. Наночестички употребени во студијата под SEM и карактеризирани со XRD: а) Al_2O_3 , б) ZrO_2 , в) TiO_2 (сликите се преземени со дозвола од авторот⁶⁷)

Подготовка на примероците

Од двата типа конвенционални ГЈЦ беа припремени вкупно дванаесет групи (контролна и испитувана група), за секој поединечно по шест примероци (подгрупи) поделени на три групи според времето на подготовка на примероците до нивното испитување (Група 1. примероци подготвени 1 ден пред испитување, Група 2. 7 дена пред испитување, Група 3. 21 ден пред испитувањето), (Табела 3 и 4).

Шест подгрупи (по три од секој материјал за потребните временски интервали) служеа како контролна група, при што примероците беа подготвени по упатство на производителот, додека во останатите шест подгрупи (по три од секој материјал за потребните временски интервали) беа додадени три типа на наночестички TiO_2 , ZrO_2 и Al_2O_3 , во секој примерок по 2% во маса од секој тип наночестички.

Табела 3. Приказ на подготвените примероци со Equia™ Fil

Equia™ Fil	1 ден	7 дена	21 ден
Контролна група	Equia™ Fil 6 примероци	Equia™ Fil 6 примероци	Equia™ Fil 6 примероци
Испитувана група	Equia™ Fil 6 примероци со инкорпорирање на TiO ₂ , ZrO ₂ и Al ₂ O ₃ по 2% во маса	Equia™ Fil 6 примероци со инкорпорирање на TiO ₂ , ZrO ₂ и Al ₂ O ₃ по 2% во маса	Equia™ Fil 6 примероци со инкорпорирање на TiO ₂ , ZrO ₂ и Al ₂ O ₃ по 2% во маса

Табела 4. Приказ на подготвените примероци со 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque

3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque	1 ден	7 дена	21 ден
Контролна група	3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque 6 примероци	3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque 6 примероци	3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque 6 примероци
Испитувана група	3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque 6 примероци со инкорпорирање на TiO ₂ , ZrO ₂ и Al ₂ O ₃ по 2% во маса	3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque 6 примероци со инкорпорирање на TiO ₂ , ZrO ₂ и Al ₂ O ₃ по 2% во маса	3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque 6 примероци со инкорпорирање на TiO ₂ , ZrO ₂ и Al ₂ O ₃ по 2% во маса

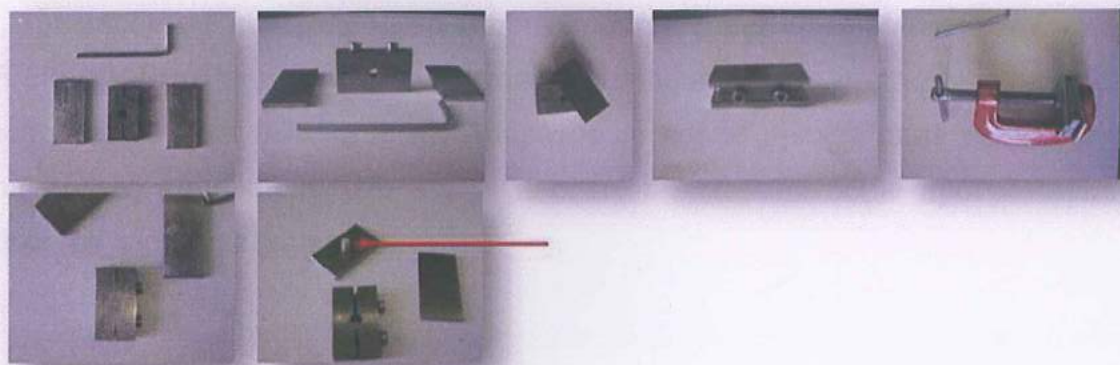
26 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

За подготовка на примероците со 3M ESPE Ketac™ Sem radiopaque ГЈЦ беа користени шпатула, плочка и држач за прав. За припрема на примероците со Equia™ Fil беа користени шпатула, плочка, амалгаматор и метален пиштол (Capsule applier).

Најпрво беше подготвена контролната група од двата типа на ГЈЦ.

Замешаните примероци беа поставени во цилиндрични метални модли со внатрешен дијаметар од 4mm и висина од 6 mm, покриени од двете страни со метални плочки (Слика 3). По врзувањето на примероците истите беа извадени од модлите и ставени во инкубатор на 37°C во времетраење од 1 час.



Слика 3. Цилиндрични метални модли за тестирање на компресивна сила

Постапката беше повторена и за (експерименталната) испитуваната група со тоа што во процесот на мешање беа додадени по 2% во маса од секој тип (TiO_2 , ZrO_2 и Al_2O_3) наночестички.

Секој примерок беше измерен на дигитална аналитичка вага (Mettler-Toledo, LLC1900 Polaris Parkway Columbus, OH) со цел да се одреди точното количество на наночестичките потребни за испитуваната група.

По постапката примероците беа складирани во физиолошки раствор.

За реализирање на зададените цели на магистерскиот труд, подготовката на примероците, експериментите и анализата на резултатите беа изведени во соработка помеѓу:

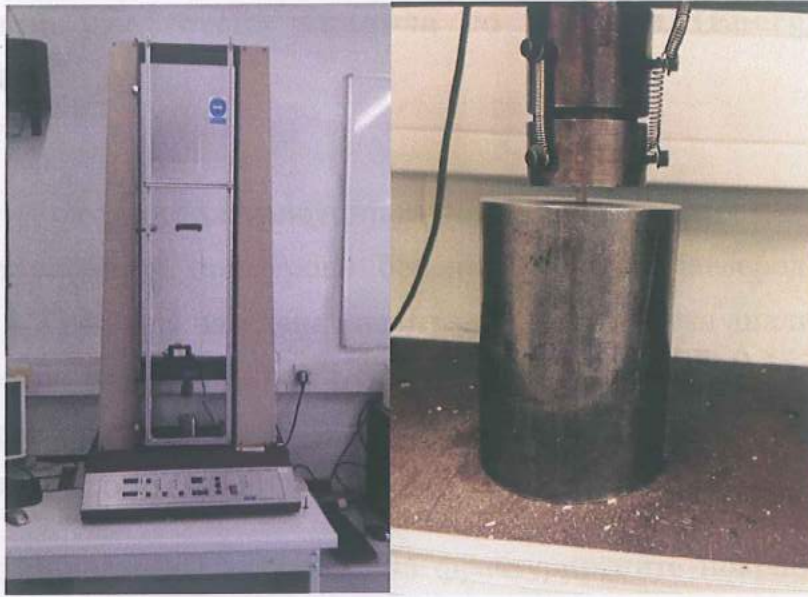
- Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Стоматолошки факултет-Скопје;

- University of Greenwich-Medway Campus, School of Science, Chatam, Kent, UK.

Одредување на компресивна сила

Примероците подготвени во модли во согласност со Британскиот стандард (BS 6039:1981; 6 mm in height x 4 mm in diameter)⁶⁸, беа подложени на тест за компресивна сила (Слика 4, 5). Апаратот со кој се правеа овие испитувања е Tinius Olsen Hounsfield, UK, кој за нашите примероци беше програмиран да работи со следните карактеристики:

- опфат на оптоварување до 5000N
- поместување 2мм
- брзина 1мм/мин
- висина 6мм
- протегаче 10
- период 1мм/мин
- преоптоварување 0



Слика 4, 5 Апарат за тестирање на компресивна сила

Скенинг Електронски Микроскоп SEM (Scanning Electron Microscopy)

По тестирањето на компресивната сила, фрактурираните примероци од контролната и испитуваната група беа фиксирани во специјални држачи со помош на кондуктивен јаглороден цемент (Leit-C conductive carbon cement, Neubauer Chemikalien). Во следниот чекор примероците беа ставени во апарат за испарување со висок вакуум (Model 306, Edwards Co., UK).

Фрактурираните површини беа набљудувани под Скенинг Електронски Микроскоп (Field-emission gun scanning electron microscope, FEG-SEM Hitachi SU 8030, Japan) со следните параметри: 10KV забрзување на напон, 5-6мм работна далечина и зголемување од 1000x, 5000x, 10 000x, 30 000 и 50 000x.

Квалитативна енергетска анализа со X-зраци (Energy Dispersive Analysis with X-rays)

За да се одреди дистрибуцијата на наночестичките на испитуваната група, фрактурираните примероци беа прекриени со јаглерод (Model S105, Edwards Co., UK) и беше изведена квалитативна енергетска анализа со X-зраци (EDX) со Thermo Noran (USA) NSS System 7 опремен со Ultra Dry детектор, со следните параметри: 15KV забрзување на напон и зголемување од 10 000x, 15 000x, 20 000x и 30 000x.

Квалитативната EDX анализа на фрактурираните површини имаше за цел да го одреди елементалното ниво (%) на јаглерод (C), водород (O), натриум (Na), алуминиум (Al), силициум (Si), флуор (F), фосфати (P), калциум (Ca), титаниум (Ti), циркониум (Zr) и лантан (La).

Статистичка анализа

Статистичката анализа беше изработена во статистичките програми STATISTICA 7.1 и SPSS20.0. Собраните податоци беа обработени со помош на следните статистички методи:

- стандардни дескриптивни и аналитички биваријатни и мултиваријатни методи;
- нумеричките серии беа анализирани со мерки на централна тенденција и со мерки на дисперзија на податоците. Кај нумеричките серии кај кои не постоеше отстапување од нормалната дистрибуција, сигнификантноста на разликата беше тестирана со Student-ов t – тест. Кај оние кај кои постоеше отстапување од нормалната дистрибуција, сигнификантноста на разликата меѓу две нумерички варијабли беше тестирана со Mann-Whitney U тест;
- статистичката сигнификантност на разликите меѓу повеќе од три нумерички варијабли беше анализирана со ANOVA тест, во случај каде што постоеше сигнификантна разлика, беше користен Post hoc тест-Tukey HSD тест;
- За CI (confidence интервал \pm 95% CI) беше дефинирана статистичката значајност за ниво на грешка помало од 0,05 (p).

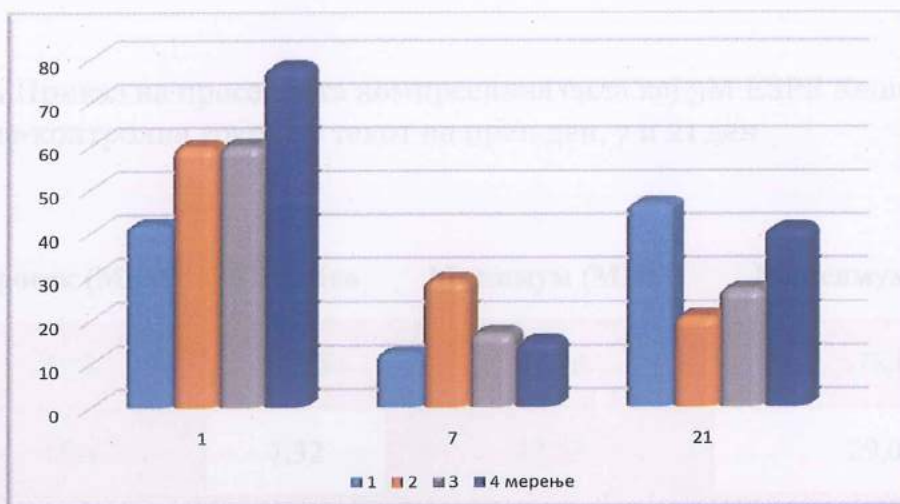
V. РЕЗУЛТАТИ

Резултати од одредувањето на компресивната сила

Табела 5. Приказ на просечната компресивна сила во текот на четирите мерења на 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque-контролна група (Група 1. примероци подготвени 1 ден пред испитување, Група 2. 7 дена пред испитување, Група 3. 21 ден пред испитувањето)

Мерења	Компресивна сила МПа	Компресивна сила МПа	Компресивна сила МПа
	1 ден	7 дена	21 ден
1	41.8	12.5	46.6
2	59.7	29.1	20.7
3	59.9	16.9	26.9
4	78.0	15.1	41.0

Мерењето на компресивната сила на 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque-контролна група во текот на сите три мерења при што достигнува вредности минимум во 12.5 МПа, а на второто мерење, а на третото мерење, а на четвртото мерење достигнува вредност од 46.6 МПа во првото мерење (Табела 5, Графикон 4).



Графикон 1. Приказ на просечната компресивна сила во текот на четирите мерења на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque-контролна група (Група 1. примероци подготвени 1 ден пред испитување, Група 2. 7 дена пред испитување, Група 3. 21 ден пред испитувањето).

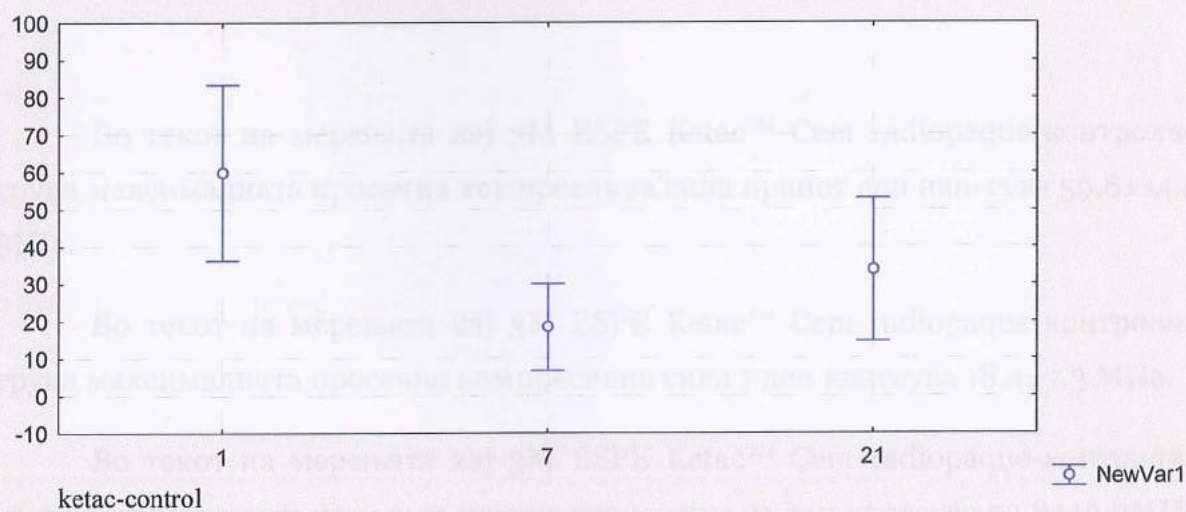
Мерењето на компресивната сила кај 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque-контролна група во текот на првиот ден варира при што достигнува вредности минимум 41.8МПа, за во четвртото мерење да достигне највисока вредност од 78.0МПа.

Мерењето на компресивната сила кај 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque-контролна група во текот на 7 ден варира при што достигнува вредности минимум 12.5МПа во првото мерење, за да во второто мерење достигне највисока вредност од 29.1МПа.

Мерењето на компресивната сила кај 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque-контролна група во текот на 21 ден варира при што достигнува вредности минимум 20.7МПа, а во второто мерење, за да достигне највисока вредност од 46.6МПа во првото мерење (Табела 5, Графикон 1).

Табела 6. Приказ на просечната компресивна сила кај 3M ESPE Ketac™ Сем radiopaque-контролна група во текот на први ден, 7 и 21 ден

ден	Просек (МПа)	Стд. Дев	Минимум (МПа)	Максимум (МПа)
1	59,8	14,78	41,78	78,0
7	18,4	7,32	12,53	29,05
21	33,8	12,03	20,69	46,55



Графикон 2. Приказ на просечната компресивна сила кај 3M ESPE Ketac™ Сем radiopaque-контролна група во текот на први ден, 7 и 21 ден

34 Т. Баара

Табела 7. Приказ на Analysis of Variance-тест

<i>ketac-control</i>	SS	df	MS	SS	df	MS	F	p
Comp. Strength MPa	3511,181	2	1755,591	1251,128	9	139,0142	12,62886	0,002442

Табела 8. Приказ на Tukey HSD тест-Компресивна сила МПа

	{1}	{2}	{3}
1 {1}		0,002123	0,029803
7 {2}	0,002123		0,210382
21 {3}	0,029803	0,210382	

Во текот на мерењата кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-контролна група максималната просечна компресивна сила првиот ден изнесува 59.8 ± 14.8 МПа.

Во текот на мерењата кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-контролна група максималната просечна компресивна сила 7 ден изнесува 18.4 ± 7.3 МПа.

Во текот на мерењата кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-контролна група максималната просечна компресивна сила 21 ден изнесува 33.8 ± 12.0 МПа (Табела 7, Графикон 2).

Според ANOVA тестот разликата помеѓу мерењата за 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-контролна група е статистички значајна за $p < 0.05$ (**0.002442**) (табела 7). Според Post hoc тест-Tukey HSD тест за 3М ESPE Ketac™ Сем

radiopaque-контролна група е сигнификантен помеѓу првиот и седмиот ден и првиот и 21 ден за $p < 0.05$ ($p = 0.002123$, $p = 0.029803$) (Табела 8).

Мерењето на компресивната сила кај 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque-испитувана група во текот на првиот ден варира при што достигнува вредности минимум 77.7МПа во првото мерење, за во второто мерење да достигне највисока вредност од 94.7МПа.

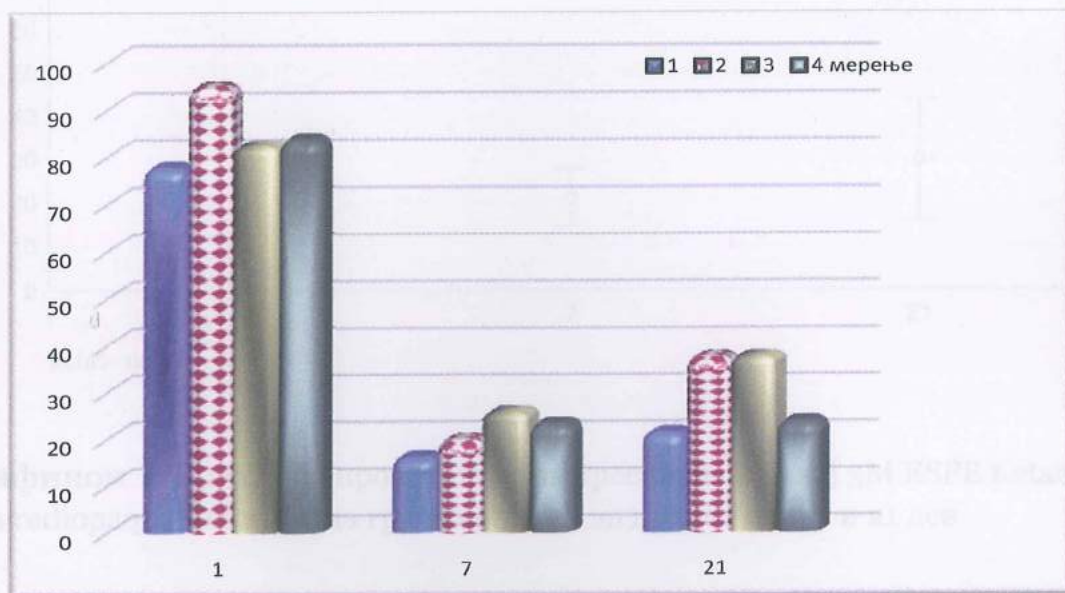
Мерењето на компресивната сила кај 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque-испитувана група во текот на 7 ден варира при што достигнува вредности минимум 16.1МПа во првото мерење, за во третото мерење да достигне највисока вредност од 25.8МПа.

Мерењето на компресивната сила кај 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque-испитувана група во текот на 21 ден варира при што достигнува вредности минимум 21.3МПа во првото мерење, за во третото мерење да достигне највисока вредност од 37.6МПа (Табела 9 и Графикон 3).

Графикон 3. Приказ на просечната компресивна сила во текот на четирите мерења кај 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque-испитувана група во текот на првиот ден, 7 и 21 ден

Табела 9. Приказ на просечната компресивна сила во текот на четирите мерења кај 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque-испитувана група во текот на првиот ден, 7 и 21 ден

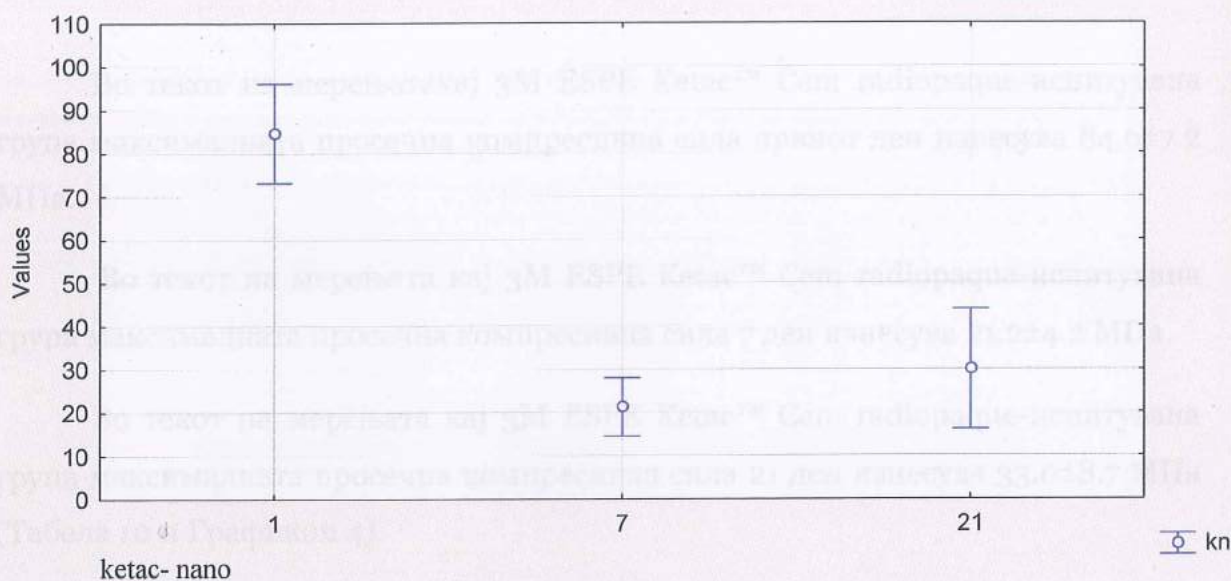
мерења	Компресивна сила	Компресивна сила	Компресивна сила
	МПа 1ден	МПа 7дена	МПа 21ден
1	77,7	16,1	21,3
2	94,7	19,8	37,4
3	82,4	25,8	37,6
4	83,6	23,3	23,7



Графикон 3. Приказ на просечната компресивна сила во текот на четирите мерења кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-испитувана група во текот на првиот ден, 7 и 21 ден

Табела 10. Приказ на просечната компресивна сила кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-испитувана група во текот на првиот ден, 7 и 21 ден

ден	Просек (МПа)	Стд. Дев	Минимум (МПа)	Максимум (МПа)
1	84,6	7,19	77,7	94,7 а
7	21,2	4,23	16,11	25,83
21	30,0	8,72	21,29	37,57



Графикон 4. Приказ на просечната компресивна сила кај 3M ESPE Ketac™ Сем radiopaque-испитувана група во текот на првиот ден, 7 и 21 ден

Табела 11. Приказ на Analysis of Variance - тест

ketac- nano	SS	df	MS	SS	df	MS	F	p
Comp. Strength MPa	9431,378	2	4715,689	437,4797	9	48,60885	97,01297	0,000001

Табела 12. Приказ на Tukey HSD- Компресивна сила МПа

	{1}	{2}	{3}
1 {1}		0,000183	0,000184
7 {2}	0,000183		0,232155
21 {3}	0,000184	0,232155	

Во текот на мерењата кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-испитувана група максималната просечна компресивна сила првиот ден изнесува 84.6 ± 7.2 МПа.

Во текот на мерењата кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-испитувана група максималната просечна компресивна сила 7 ден изнесува 21.2 ± 4.2 МПа.

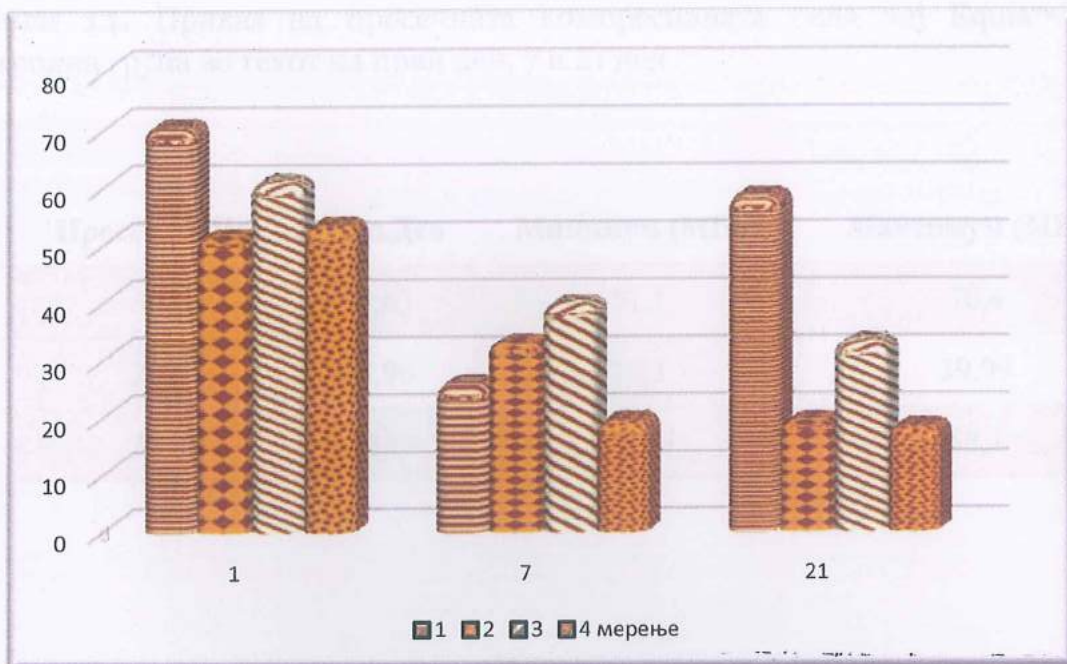
Во текот на мерењата кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-испитувана група максималната просечна компресивна сила 21 ден изнесува 33.0 ± 8.7 МПа (Табела 10 и Графикон 4).

Според ANOVA тестот разликата помеѓу мерењата кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-испитувана група компресивната сила е статистички значајна за $p < 0.05$ (**0.000001**) (Табела 11).

Според Post hoc тест- Tukey HSD тест кај 3М ESPE Ketac™ Сем radiopaque-испитувана група е сигнификантен помеѓу првиот и 7 ден и првиот и 21 ден за $p < 0.05$ ($p = 0,000183$, $p = 0,000184$) (Табела 12).

Табела 13. Приказ на просечната компресивната сила во текот на четирите мерења кај Equia™ Fil-контролна група во текот на први ден, 7 и 21 ден

мерења	Компресивна сила МПа		
	1 ден	7 дена	21 ден
1	70,4	25,7	58,3
2	51,5	33,0	19,3
3	61,2	40,0	33,2
4	53,3	19,3	18,1



Графикон 5. Приказ на просечната компресивната сила во текот на четирите мерења кај Equia™ Fil-контролна група во текот на први ден, 7 и 21 ден

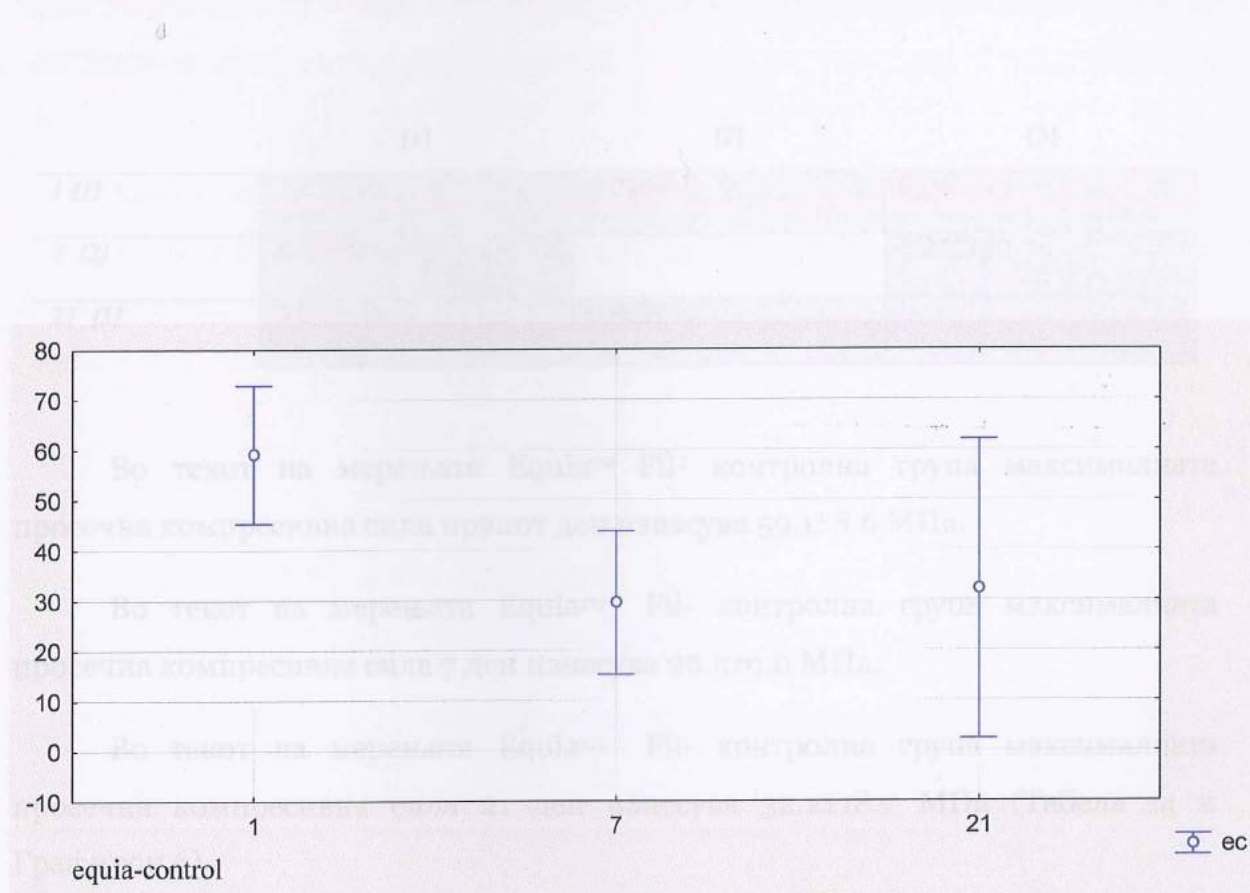
Мерењето на компресивната сила кај Equia™ Fil-контролна група во текот на првиот ден варира при што достигнува вредности од минимум 51.5МПа во второто мерење, за во првото мерење да достигне највисока вредност од 70.4МПа.

Мерењето на компресивната сила кај Equia™ Fil-контролна група во текот на 7 ден варира при што достигнува вредности минимум 19.3МПа во четвртото мерење, за во третото мерење да достигне највисока вредност од 30.0МПа.

Мерењето на компресивната сила кај Equia™ Fil-контролна група во текот на 21 ден варира при што достигнува вредности од минимум 18.1МПа во четвртото мерење, до највисока вредност од 58.3МПа во првото мерење (Табела 13 и Графикон 5).

Табела 14. Приказ на просечната компресивната сила кај Equia™ Fil-контролна група во текот на први ден, 7 и 21 ден

ден	Просек (МПа)	Стд.Дев	Минимум (МПа)	Максимум (МПа)
1	59,1	8,63	51,5	70,4
7	29,5	8,96	19,3	39,99
21	32,2	18,69	18,06	58,3



Графикон 6. Приказ на просечната компресивната сила кај Equia™ Fil-контролна група во текот на први ден, 7 и 21 ден

Табела 15. Приказ на Analysis of Variance тест

Equia™ Fil- контролна група	SS	d f	MS	SS	d f	MS	F	p
Компресивна сила МПа	2142,10 4	2	1071,05 2	1513,31 4	9	168,146 0	6,36977 2	0,01890 0

Табела 16. Приказ на Tukey HSD- Компресивна сила МПа

	{1}	{2}	{3}
1 {1}		0,025445	0,040343
7 {2}	0,025445		0,952750
21 {3}	0,040343	0,952750	

Во текот на мерењата Equia™ Fil- контролна група максималната просечна компресивна сила првиот ден изнесува 59.1 ± 8.6 МПа.

Во текот на мерењата Equia™ Fil- контролна група максималната просечна компресивна сила 7 ден изнесува 29.5 ± 9.0 МПа.

Во текот на мерењата Equia™ Fil- контролна група максималната просечна компресивна сила 21 ден изнесува 32.2 ± 18.7 МПа (Табела 14 и Графикон 6).

Според ANOVA тестот разликата помеѓу мерењата за Equia™ Fil- контролна група компресивната сила е статистички значајна за $p < 0.05$ (0.018900) (Табела 15).

Според post hoc тест- Tukey HSD тест за Equia™ Fil-контролна група е сигнификантен помеѓу првиот и 7 ден и првиот и 21 ден за $p < 0.05$ ($p=0,025445$, $p=0,040343$) (Табела 16).

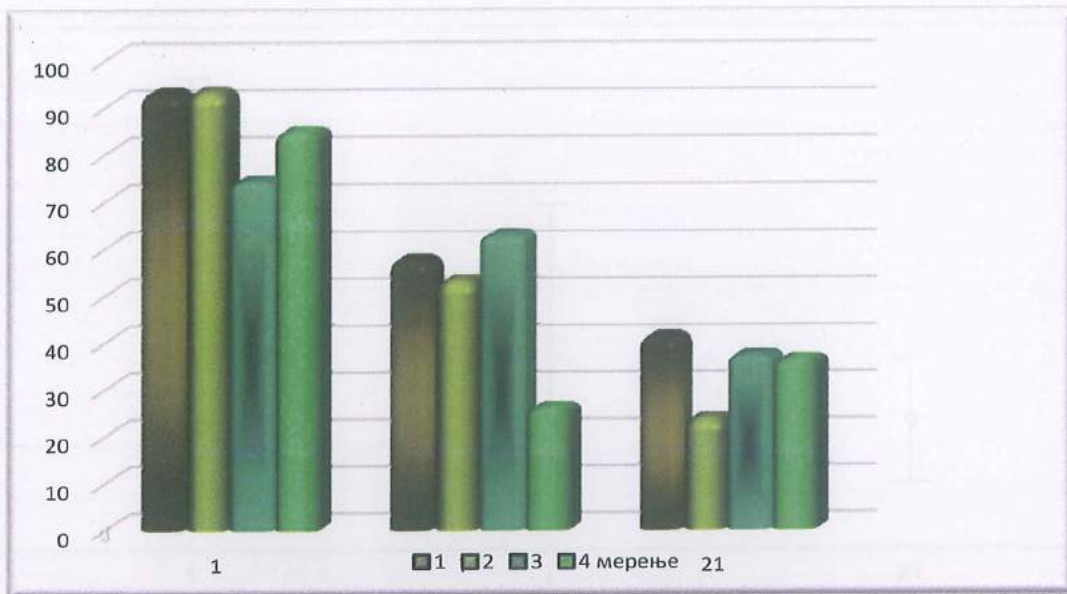
Мерењето на компресивната сила кај Equia™ Fil- испитувана група во текот на првиот ден варира при што достигнува вредности од минимум 74.4МПа во третото мерење, за во второто мерење да достигне највисока вредност од 93.1МПа.

Мерењето на компресивната сила кај Equia™ Fil-испитувана група во текот на 7 ден варира при што достигнува вредности од минимум 26.1МПа во четвртото мерење, за во третото мерење да достигне највисока вредност од 62.9 МПа.

Мерењето на компресивната сила кај Equia™ Fil-испитувана група во текот на 21 ден варира при што достигнува вредности минимум 23.7МПа во второ мерење, за да во првото мерење достигна највисока вредност од 41.0МПа (Табела 17 и Графикон 7).

Табела 17. Приказ на просечната компресивната сила во текот на четирите мерења кај Equia™ Fil-испитувана група во текот на први ден, 7 и 21 ден

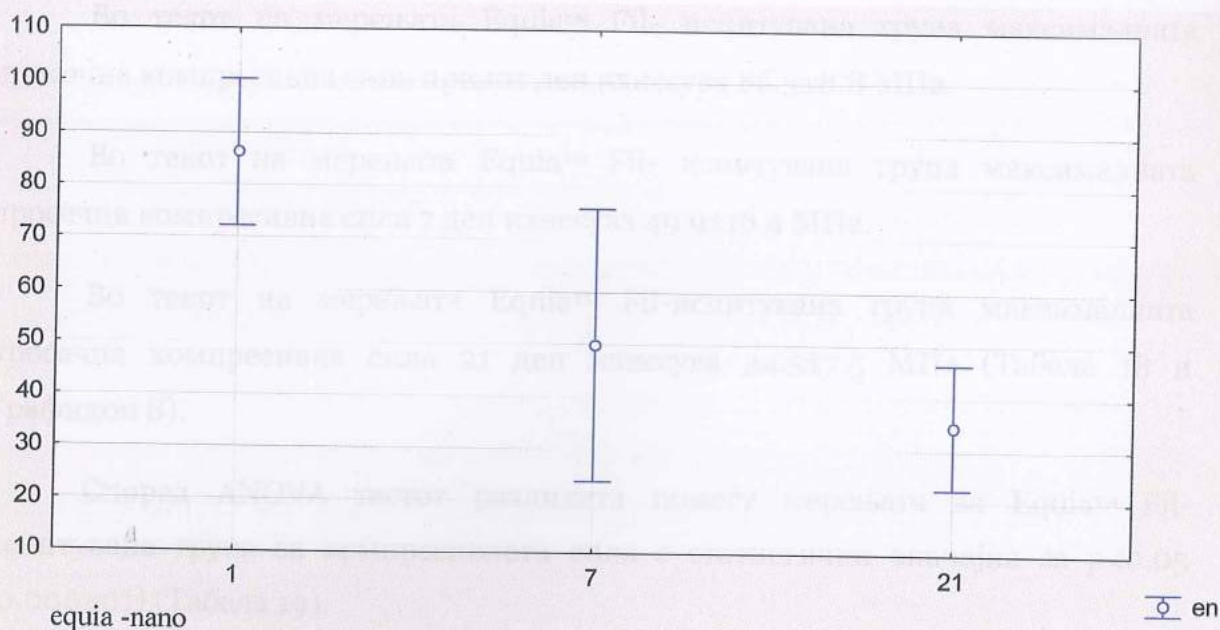
Мерења	Компресивна сила МПа		
	1ден	7дена	21ден
1	92,9	57,5	41,0
2	93,1	53,1	23,7
3	74,4	62,9	37,2
4	84,8	26,1	36,2



Графикон 7. Приказ на просечната компресивната сила во текот на четирите мерења кај Equia™ Fil-испитувана група во текот на први ден, 7 и 21 ден

Табела 18. Приказ на просечната компресивната сила кај Equia™ Fil-испитувана група во текот на први ден, 7 и 21 ден

ден	Просек (МПа)	Стд.Дев	Минимум (МПа)	Максимум (МПа)
1	86,3	8,82	74,4	93,1
7	49,9	16,37	26,07	62,87
21	34,5	7,51	23,68	40,98



Графикон 8. Приказ на просечната компресивната сила во текот на четирите мерења кај Equia™ Fil-испитувана група во текот на први ден, 7 и 21 ден

Табела 19. Приказ на Analysis of Variance - тест

equia -nano	SS	df	MS	SS	df	MS	F	p
Comp. Strength MPa	5658,186	2	2829,093	1207,025	9	134,1138	21,09471	0,00040

Табела 20. Приказ на Tukey HSD – компресивна сила МПа

	{1}	{2}	{3}
1 {1}		0,004241	0,000524
7 {2}	0,004241		0,200806
21 {3}	0,000524	0,200806	

Во текот на мерењата Equia™ Fil- испитувана група максималната просечна компресивна сила првиот ден изнесува 86.3 ± 8.8 МПа.

Во текот на мерењата Equia™ Fil- испитувана група максималната просечна компресивна сила 7 ден изнесува 49.9 ± 16.4 МПа.

Во текот на мерењата Equia™ Fil-испитувана група максималната просечна компресивна сила 21 ден изнесува 34.5 ± 7.5 МПа (Табела 18 и Графикон 8).

Според ANOVA тестот разликата помеѓу мерењата за Equia™ Fil-испитувана група за компресивната сила е статистички значајна за $p < 0.05$ (**0.000401**) (Табела 19).

Според Post hoc тест- Tukey HSD тест за Equia™ Fil-испитувана група е сигнификантен помеѓу првиот и 7 ден и првиот и 21 ден за $p < 0.05$ ($p = 0,004241$, $p = 0,000524$) (Табела 20).

Табела 21. Приказ на Mann-Whitney Uтест

а. 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque

	Rank Sum	Rank Sum	U	Z	p-level
<i>ketac control vs ketac nano 1</i>	11,00000	25,00000	1,000000	-2,02073	0,043309
<i>ketac control vs ketac nano 7</i>	15,00000	21,00000	5,000000	-0,86603	0,386477
<i>ketac control vs ketac nano 21</i>	20,00000	16,00000	6,000000	0,57735	0,563703

б. Equia™ Fil

	Rank Sum	Rank Sum	U	Z	p-level
<i>equia control vs equia nano 1</i>	10,00000	26,00000	0,000000	-2,30940	0,020922
<i>equia control vs equia nano 7</i>	12,00000	24,00000	2,000000	-1,73205	0,083265
<i>equia control vs equia -nano 21</i>	15,00000	21,00000	5,000000	-0,86603	0,386477

Разликата која беше регистрирана помеѓу вредностите на компресивната сила кај 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque контролна и испитувана група е статистички сигнификантен за $p < 0.05$ ($p = 0.043309$).

Разликата која беше регистрирана помеѓу вредностите на компресивната сила кај 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque контролна и испитувана група седми ден е статистички несигнификантна за $p > 0.05$ ($p = 0.386477$).

Разликата која беше регистрирана помеѓу вредностите на компресивната сила кај 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque контролна и испитувана група 21 ден е статистички несигнификантна за $p > 0.05$ ($p = 0.563703$).

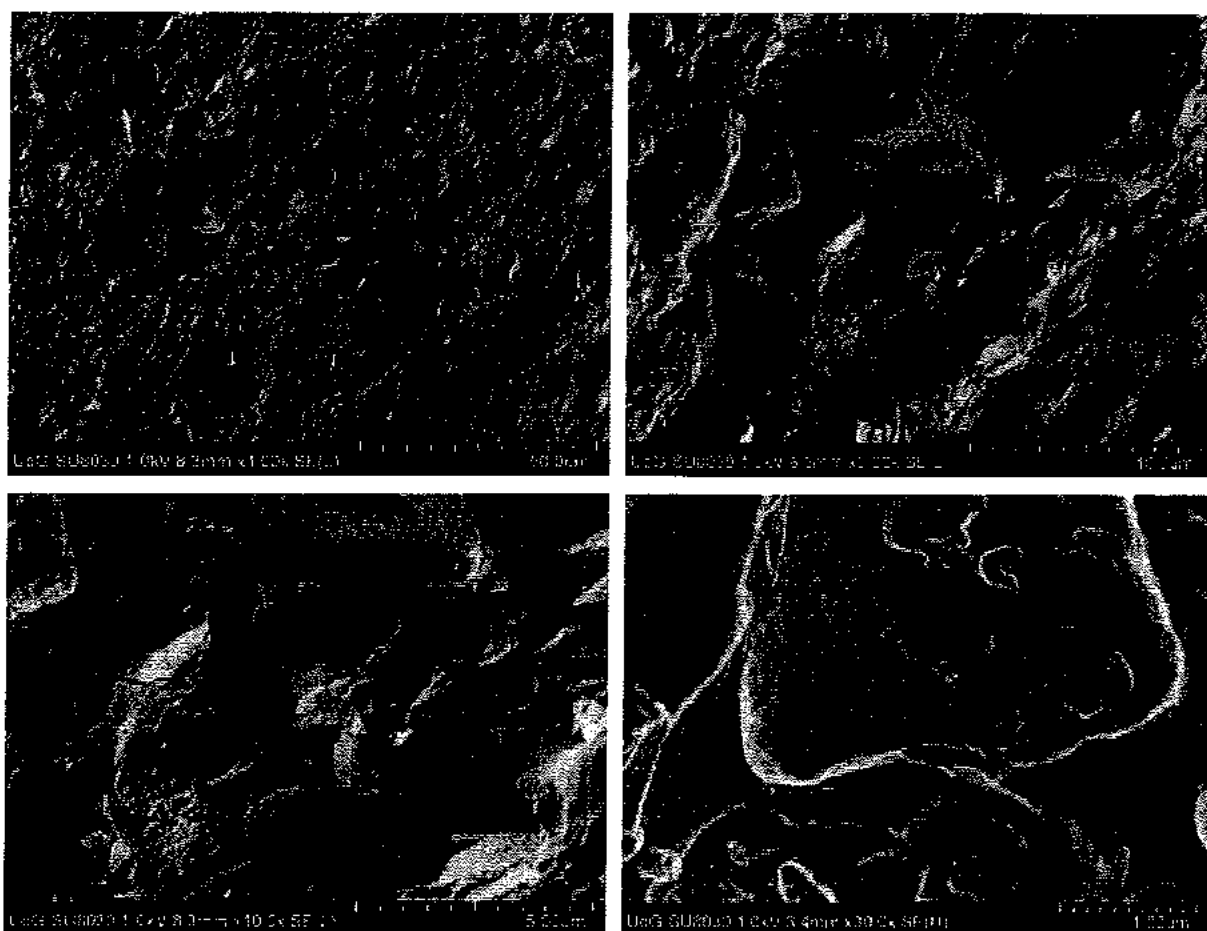
Разликата која беше регистрирана помеѓу вредностите на компресивната сила кај Equia™ Fil контролна и испитувана група прв ден е статистички сигнификантен за $p < 0.05$ ($p = 0.020922$).

Разликата која беше регистрирана помеѓу вредностите на компресивната сила кај Equia™ Fil контролна и испитувана 7 ден е статистички несигнификантен за $p > 0.05$ ($p = 0.083265$).

Разликата која беше регистрирана помеѓу вредностите на компресивната сила кај Equia™ Fil контролна и испитувана 21 ден е статистички несигнификантен за $p > 0.05$ ($p = 0.386477$) (Табела 21б).

Резултати од Скенинг Електронски Микроскоп SEM (Scanning Electron Microscopy)

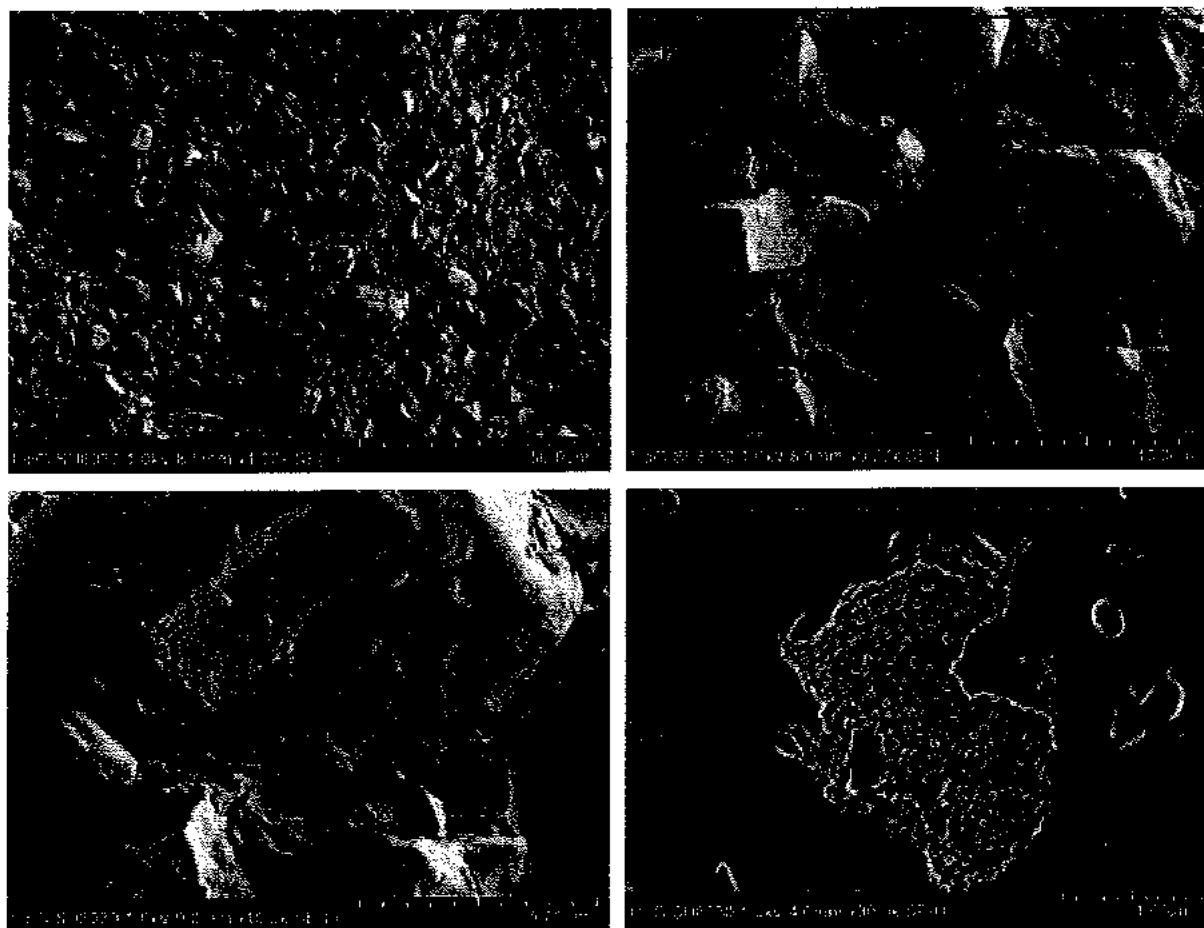
Резултатите од претходно наведените испитувања се претставени преку репрезентативни микрофотографии, додека редоследот на микрофотографиите (SEM-испитувања) ќе биде според испитуваните групи.



Слика 6. Микрофотографии на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque-контролна група (без наночестички), еден ден пред испитување со зголемување: а) 1000x, б) 5000x, в) 10000x, г) 30000x

48 Т. Баара

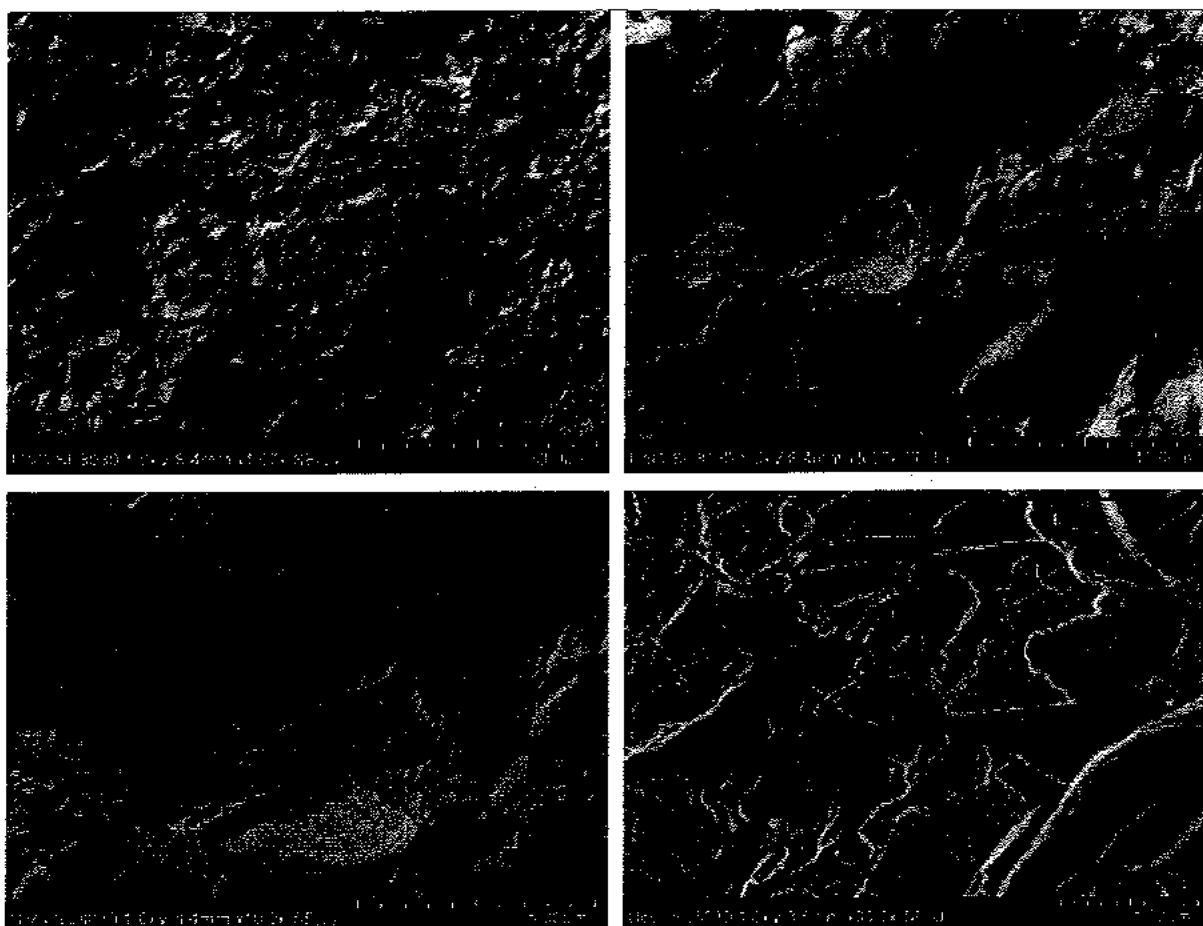
ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ



Слика 7. Микрофотографии на 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque-контролна група (без наночестички), седум дена пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б) 5000x, в) 10000x, г) 30000x

49 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

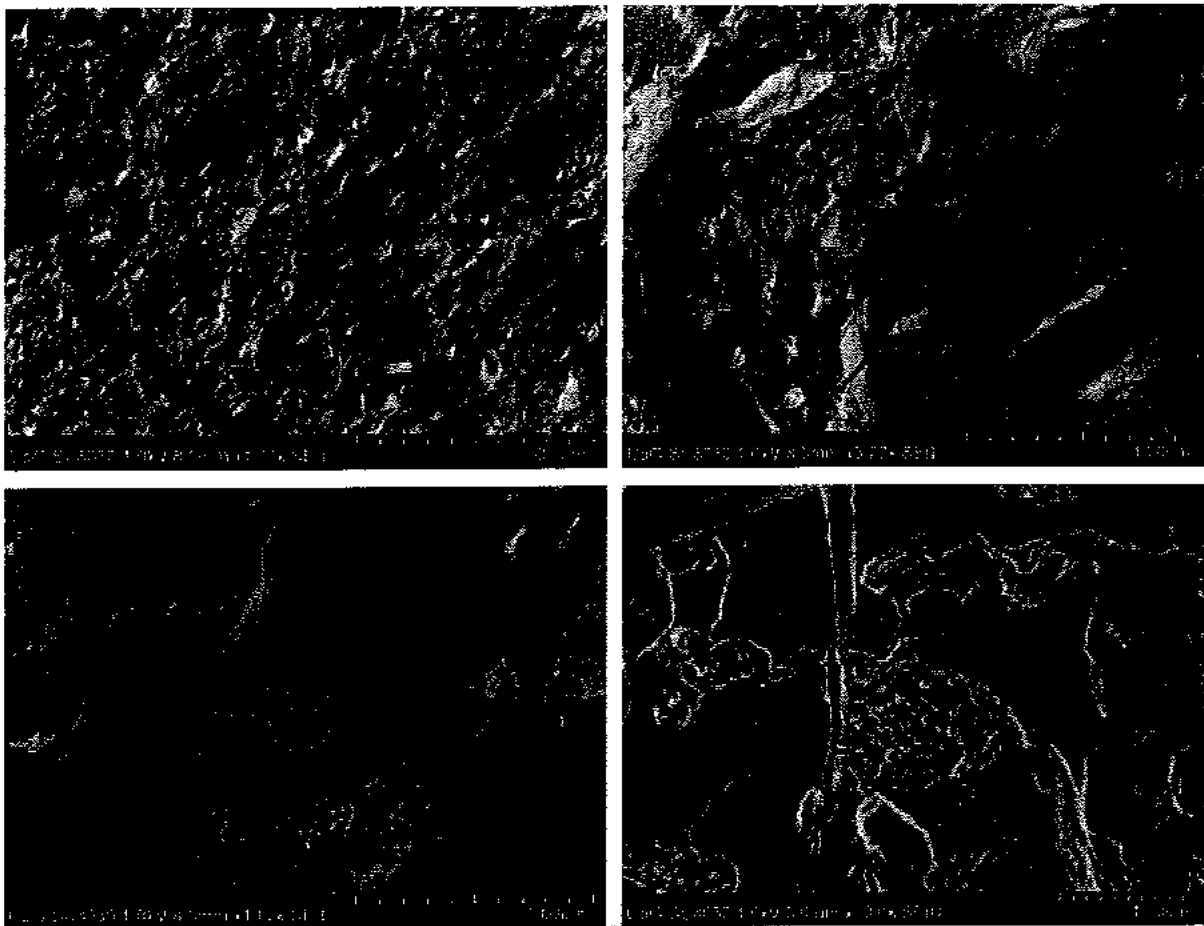


Слика 8. Микрофотографии на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque-контролна група (без наночестички), 21 ден пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б) 5000x, в) 10000x, г) 30000x

На фрактурираните површини кај немодифицираниот цемент на микрофотографиите со помала магнификација (сл.6а, 7а, 8а) се забележува присуство на бројни пукнатини и воздушни празнини, микрофотографиите со повисоко зголемување (сл.6, 7, 8b, c, d) укажуваат на присуство на пори, честички од стакло и матрицот на цементот.

50 Т. Баара

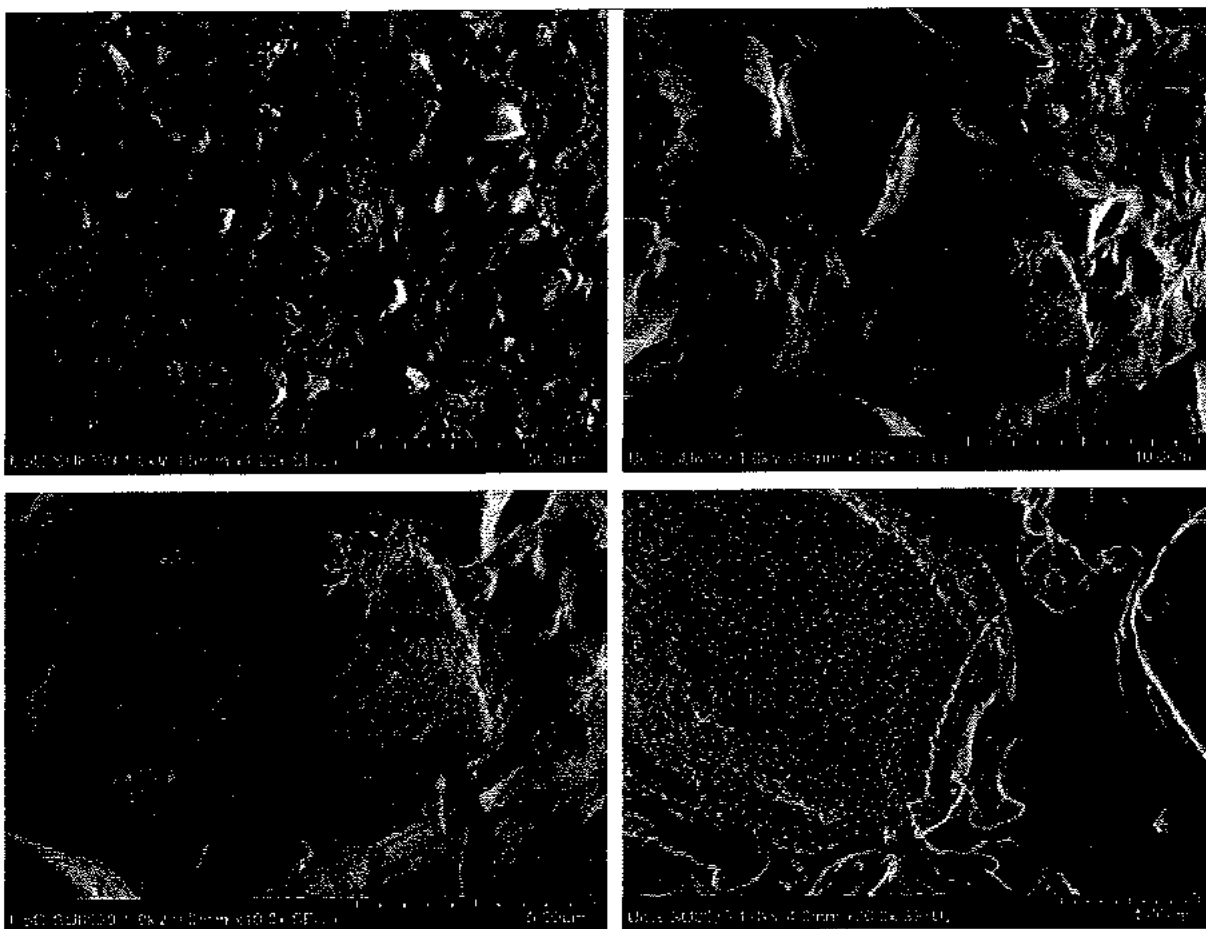
ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ



Слика 9. Микрофотографии на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque-испитувана група (со додавање на наночестички), еден ден пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б) 5000x, в) 10000x, г) 30000x

51 Т. Баара

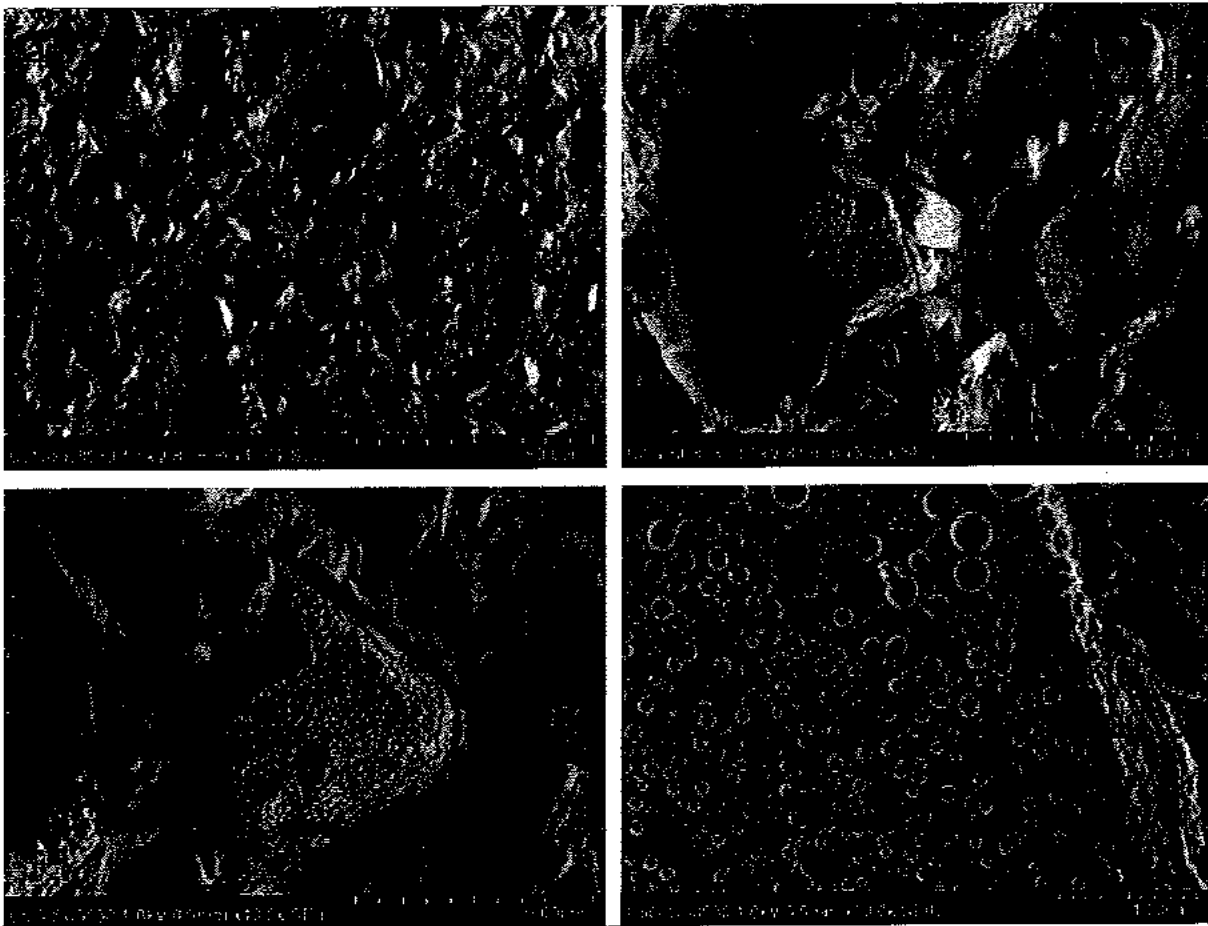
ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ



Слика 10. Микрофотографии на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque-испитувана група (со додавање на наночестички), 7 дена пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б) 5000x, в) 10000x, г) 30000x

52 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

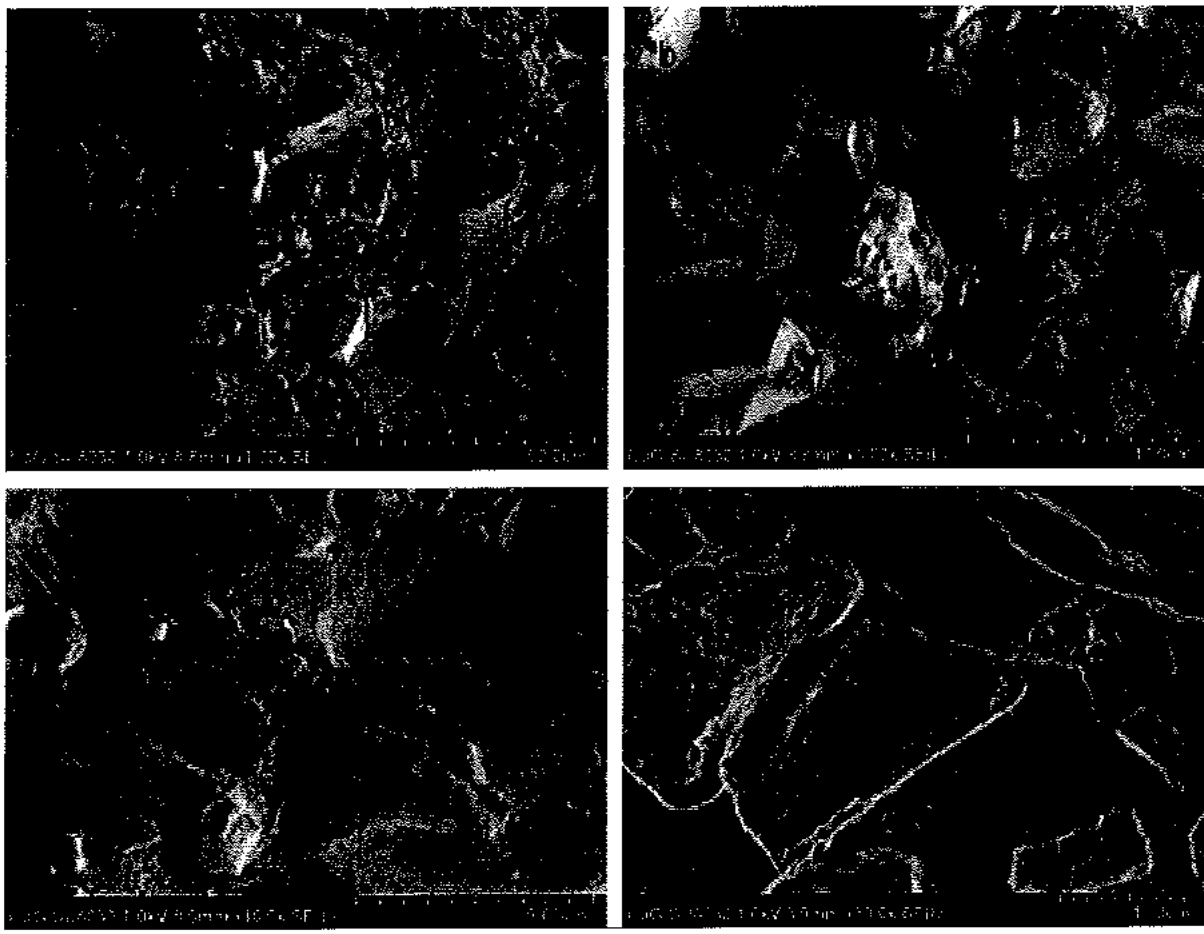


Слика 11. Микрофотографии на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque-испитувана група (со додавање на наночестички), 21 ден пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б) 5000x, в) 10000x, г) 30000x

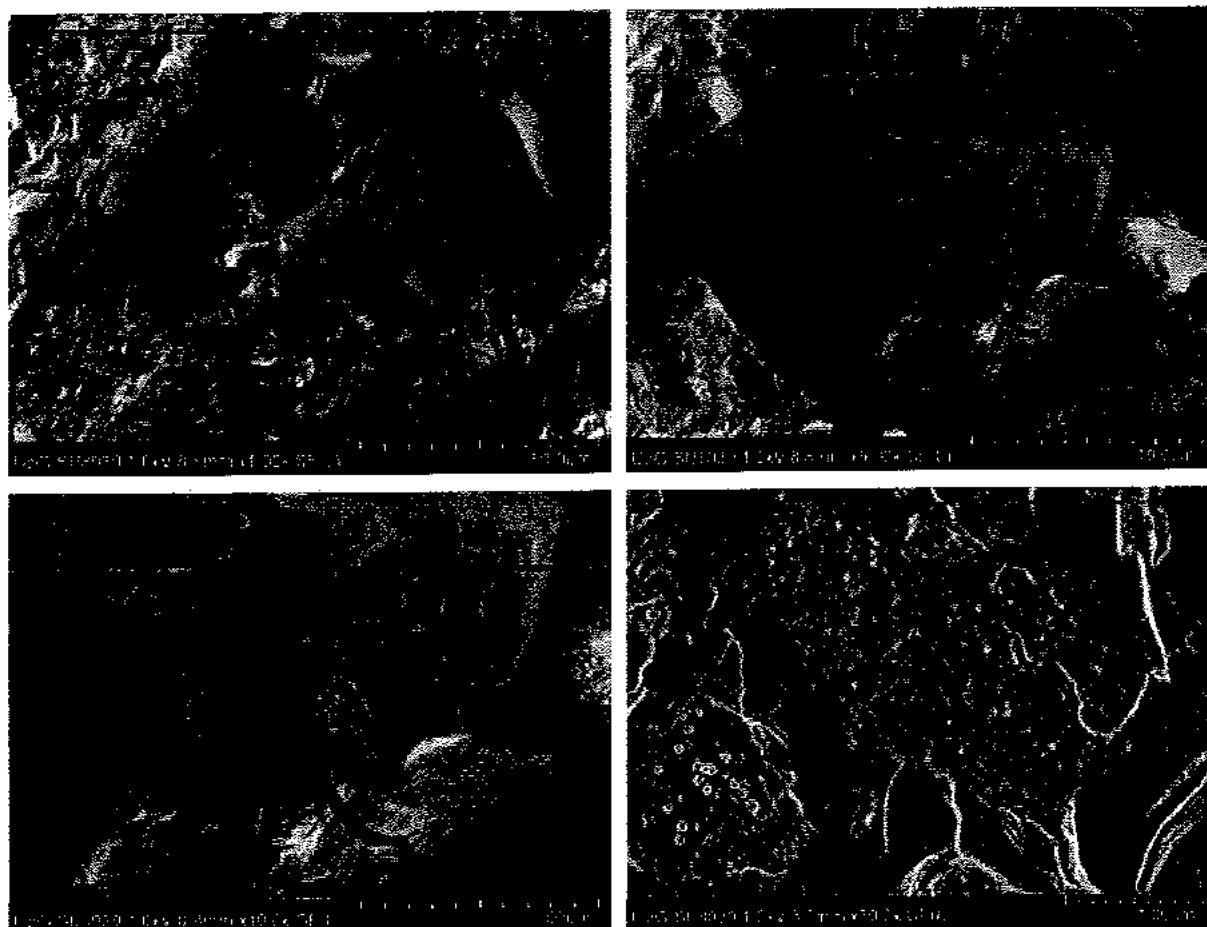
На фрактурираните површини кај модифицираниот цемент се забележува значително различна структура, на микрофотографиите со помало зголемување (сл.9а, 10а, 11а) појавата на воздушните празнини е намалена, присутните пукнатини се поплитки за разлика од оние кај немодифицираниот цемент, на микрофотографиите со повисоко зголемување (сл.9, 10, 11b, c, d) се забележува униформната дистрибуција на наночестичките во матриксот од цементот.

53 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ



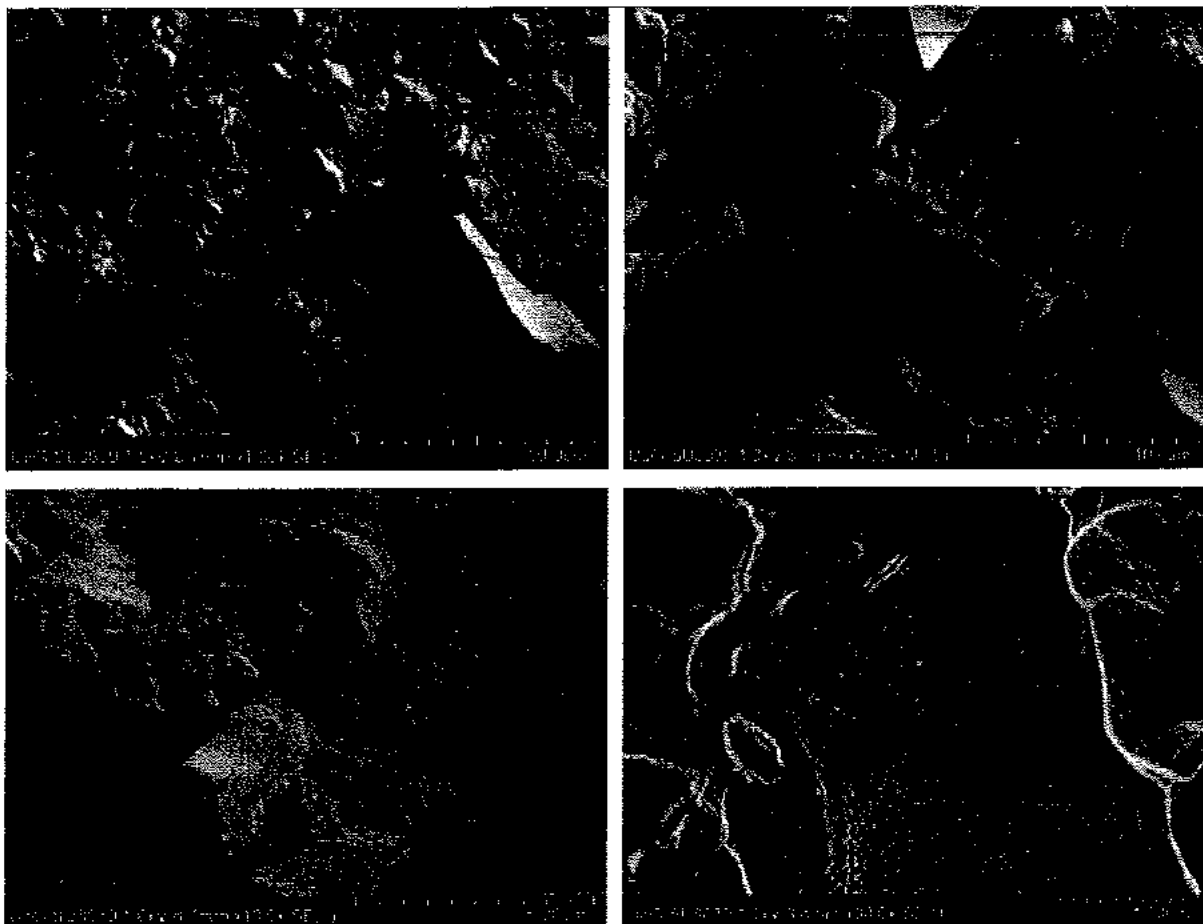
Слика 12. Микрофотографи на Equia™ Fil- контролна група (без наночестички), еден ден пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б)5000x, в)10000x, г)30000x



Слика 13. Микрофотографи на Equia™ Fil- контролна група (без наночестички), седум дена пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б) 5000x, в) 10000x, г) 30000x

55 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

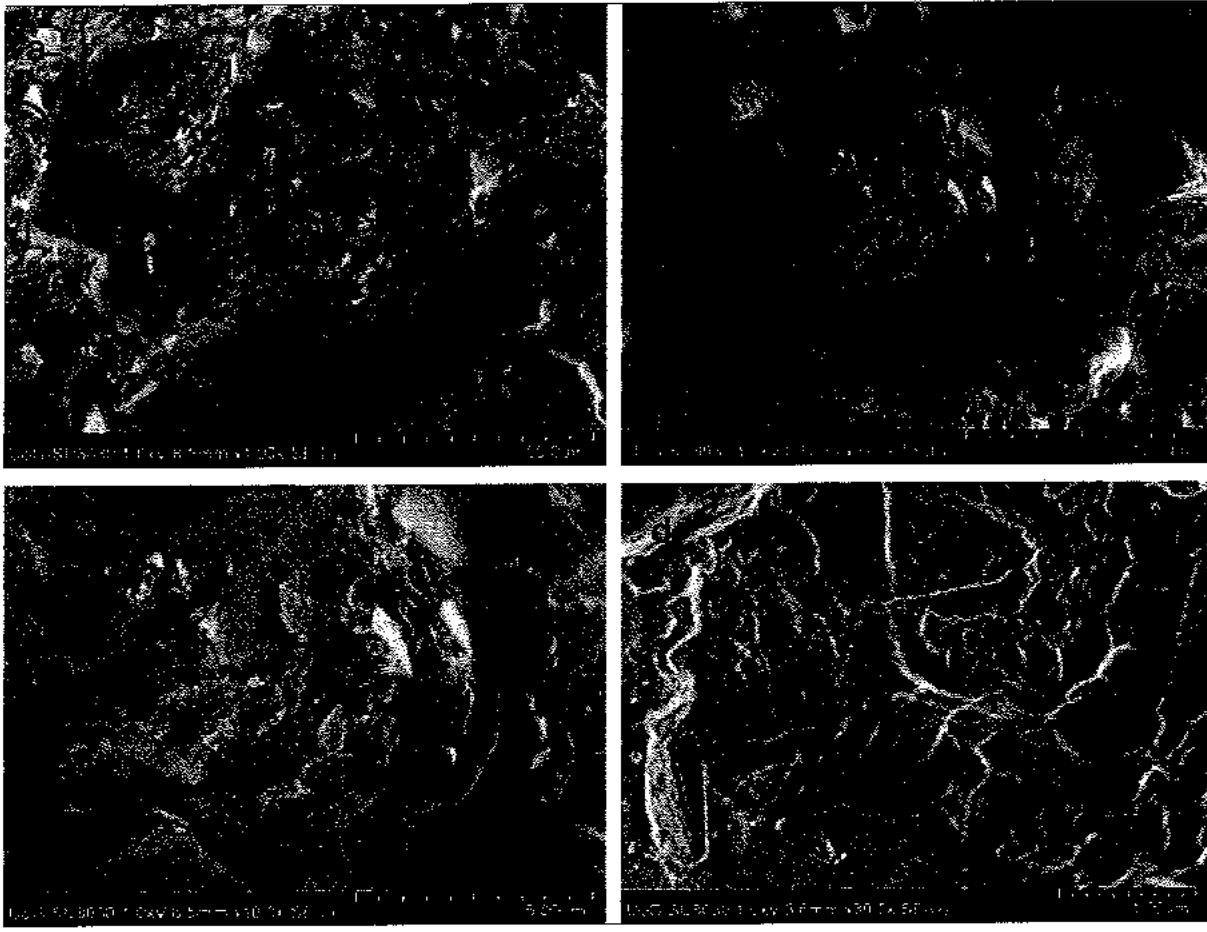


Слика 14. Микрофотографии на Equia™ Fil- контролна група (без наночестички), 21 ден пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б) 5000x, в) 10000x, г) 30000x

На фрактурираните површини кај немодифицираниот цемент на микрофотографиите со помало зголемување (сл.12а, 13а, 14а) се забележува присуство на бројни пукнатини и воздушни празнини, микрофотографиите со повисоко зголемување (сл.12, 13, 14b, c, d) укажуваат на присуство на пори, честички од стакло и матриксот на цементот.

56 Т. Баара

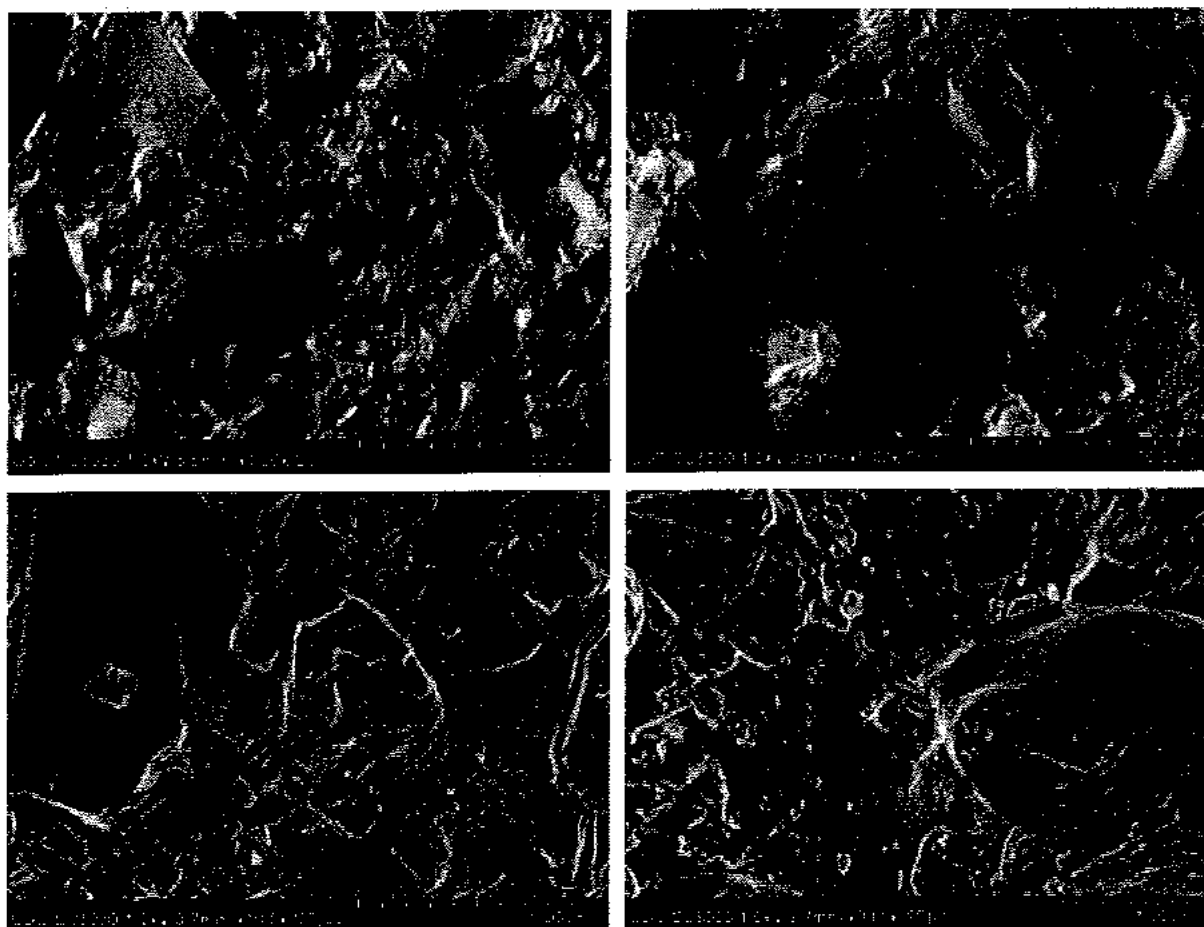
ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ



Слика 15. Микрофотографии на Equia™ Fil-испитувана група (со додавање на наночестички), еден ден пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б)10 000x, в)30 000x, г)50 000x

57 Т. Баара

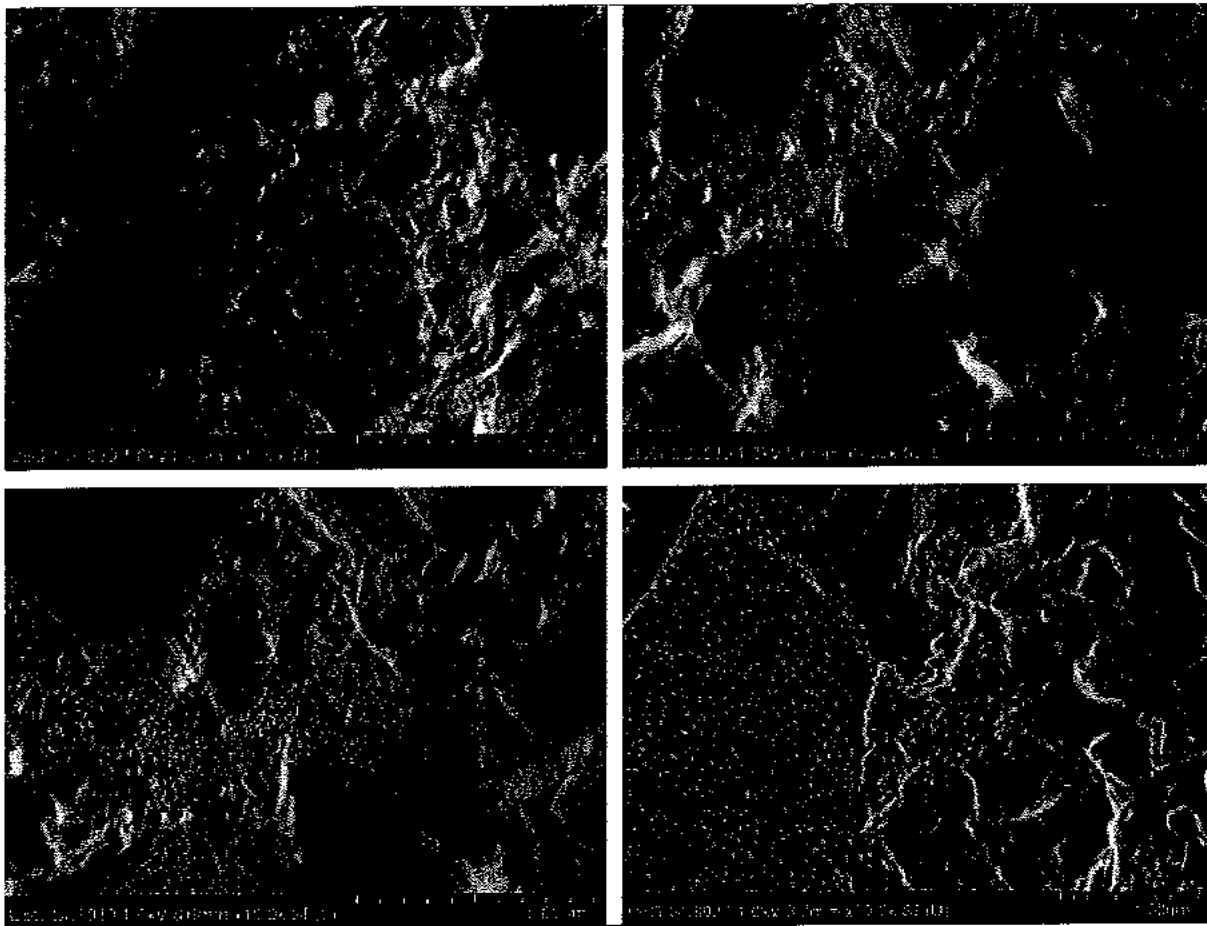
ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ



Слика 16. Микрофотографи на Equia™ Fil-испитувана група (со додавање на наночестички), седум дена пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б) 5 000x, в) 10 000x, г) 30 000x

58 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ



Слика 17. Микрофотографии на Equia™ Fil-испитувана група (со додавање на наночестички), 21 ден пред испитување со зголемувања: а) 1000x, б) 5 000x, в) 10 000x, г) 30 000x

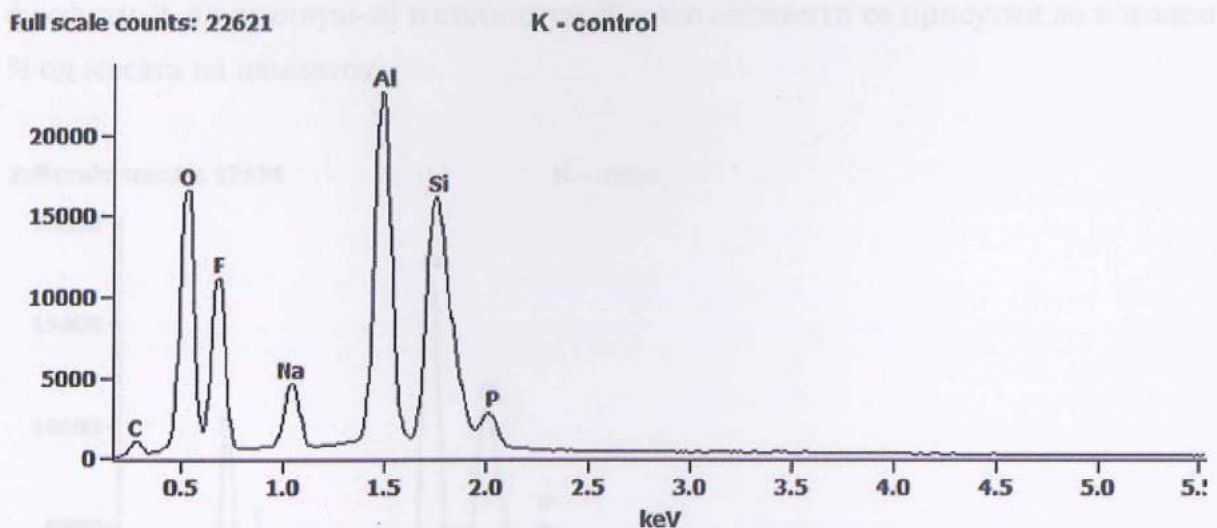
На фрактурираните површини кај модифицираниот цемент се забележува значително различна структура, на микрофотографиите со помала магнификација (сл.15а, 16а, 17а) појавата на воздушните празнини е намалена, пукнатините кои се воочуваат се поплитки за разлика од кај немодифицираниот цемент, на микрофотографиите со повисока магнификација (сл.15, 16, 17b, c, d) се забележува дистрибуцијата на наночестичките во матриксот од цементот.

Квалитативна енергетска анализа со X-зраци (Energy Dispersive Analysis with X-rays)

Во овој дел од резултатите за двата типа ГЈЦ со и без додадени наночестички направена беше квалитативна EDX анализа на одредена селектирана површина во самиот цемент за да се одреди какви елементи се во составот на материјалите.

Графикон 9. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque ГЈЦ.

На графикон 9 и 10 се забележува присуство на типични елементи во ГЈЦ 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque, а некои од елементите се присутни во составот на цементот.



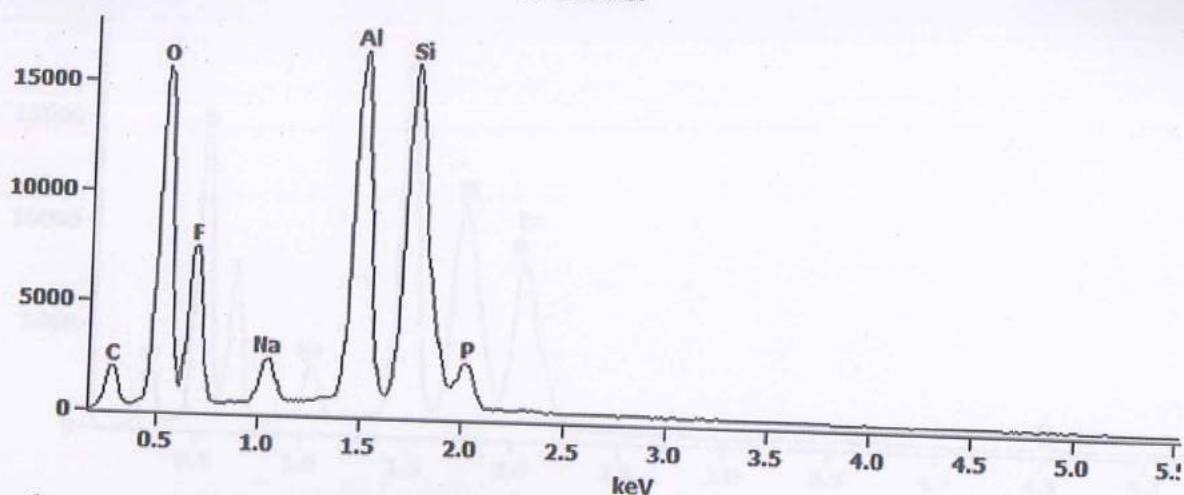
Графикон 9. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque ГЈЦ

Графикон 10. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque ГЈЦ со додадени 2% wt masa Al_2O_3 , ZnO , и TiO_2 наночестички.

60 Т. Баара

Full scale counts: 16595

K - control

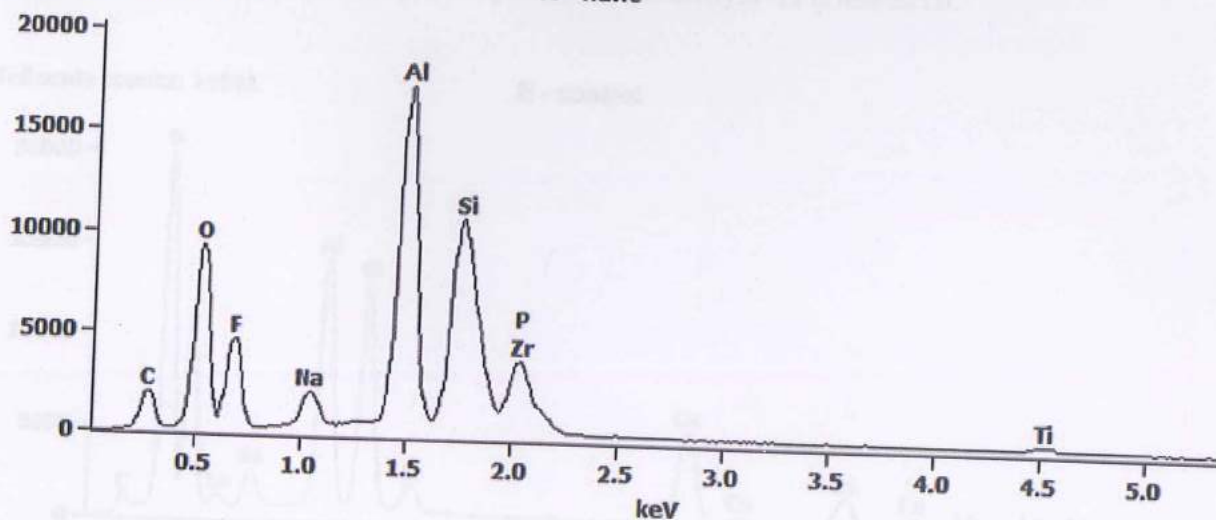


Графикон 10. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque ГЈЦ.

На графикон 9 и 10 се забележува присуство на типични елементи во ГЈЦ 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque, флуор-F кој е карактеристичен за ГЈЦ, фосфати-P, алуминиум-Al и силициум-Si како елементи се присутни во поголем % од масата на цементот.

Full scale counts: 17424

K - nano



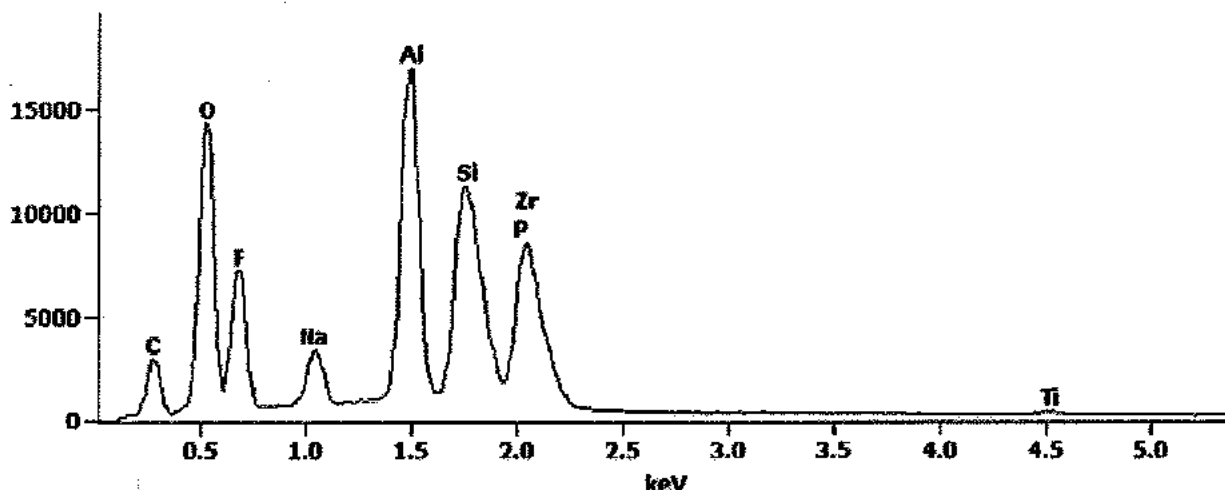
Графикон 11. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque ГЈЦ со додадени 2% во маса Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2 наночестички.

61 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

Full scale counts: 16873

K - nano

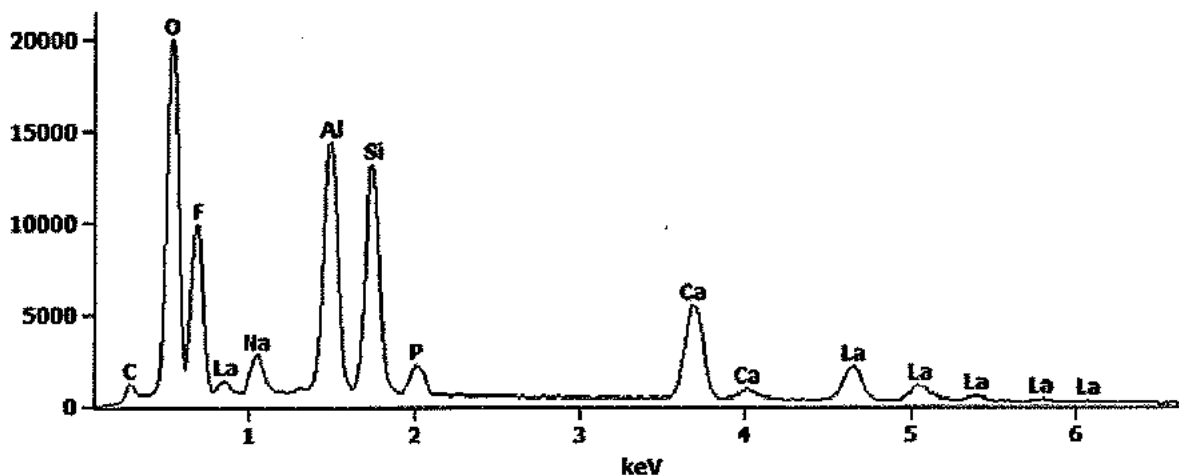


Графикон 12. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque ГЈЦ со додадени 2% во маса Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2 наночестички.

На графикон 11 и 12 кај модифицираниот ГЈЦ 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque се забележува присуството на типични елементи, алуминиум-Al и силициум-Si како елементи се присутни во поголем % од масата на цементот, флуор-F кој е карактеристичен за ГЈЦ и фосфати- P, кај модифицираните цемента се појавуваат и циркониум- Zr и титаниум-Ti елементи.

Full scale counts: 19921

E - control



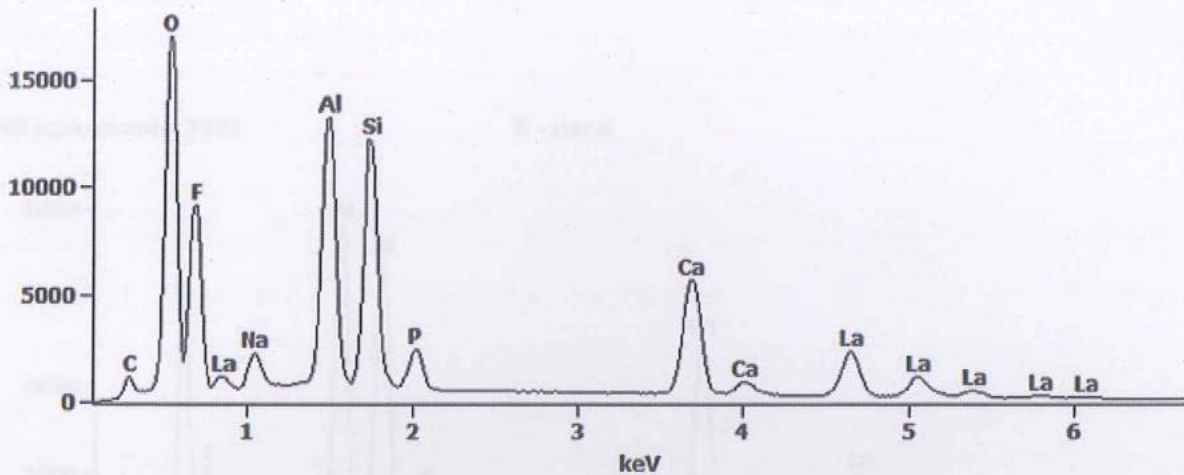
Графикон 13. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на Equia™ Fil ГЈЦ.

62 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

Full scale counts: 16974

E - control

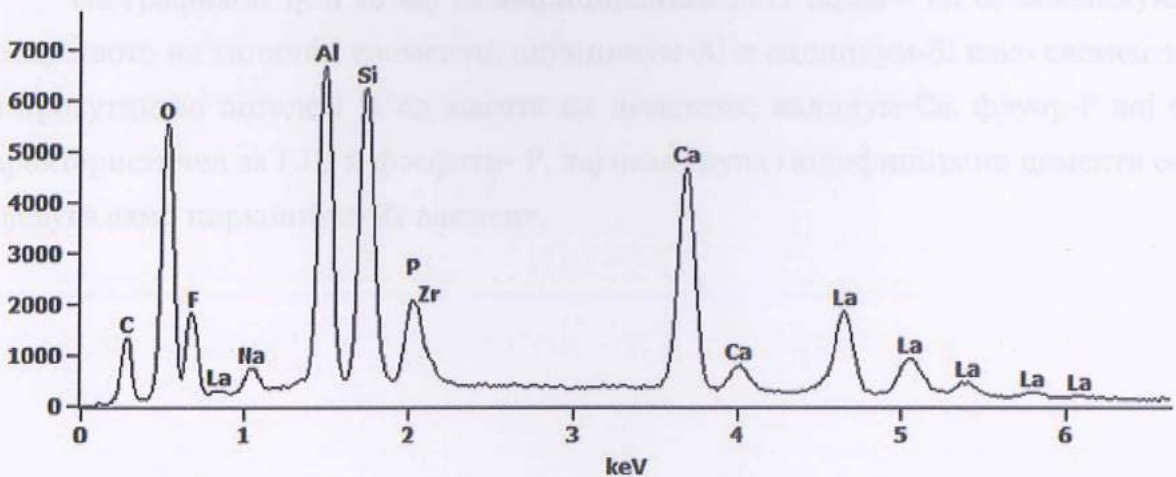


Графикон 14. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на Equia™ Fil ГЈЦ.

На графикон 13 и 14 се забележува присуство на типични елементи во ГЈЦ Equia™ Fil, флуор-F кој е карактеристичен за ГЈЦ, фосфати-P, калциум-Ca, алуминиум-Al и силициум-Si како елементи се присутни во поголем % од масата на цементот.

Full scale counts: 6636

E - nano



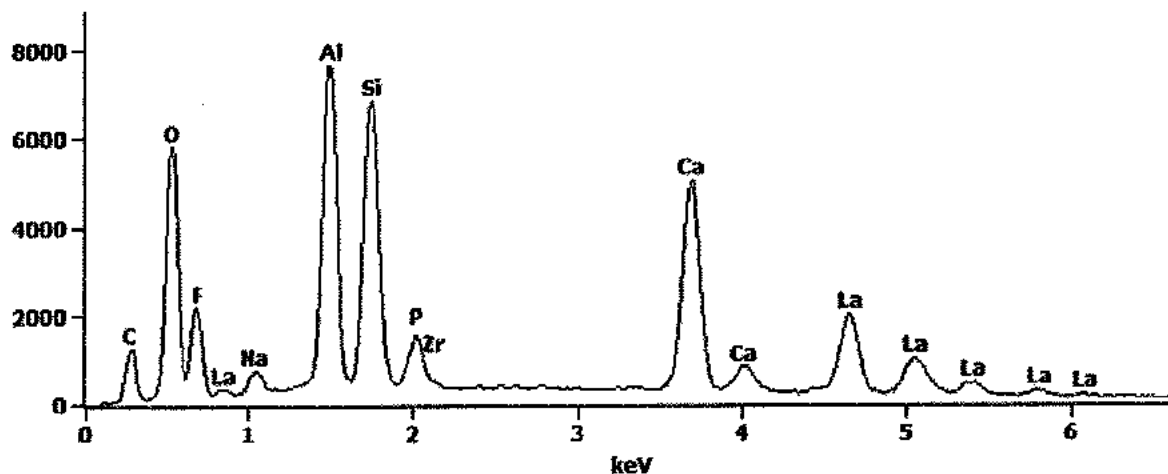
Графикон 15. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на Equia™ Fil ГЈЦ со додадени 2% во маса Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2 наночестички.

63 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

Full scale counts: 7622

E - nano



Графикон 16. Приказ на елементите пронајдени во селектираната површина на Equia™ Fil ГЈЦ со додадени 2% во маса Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2 наночестички.

На графикон 15 и 16 кај модифицираниот ГЈЦ Equia™ Fil се забележува присуството на типични елементи, алуминиум-Al и силициум-Si како елементи се присутни во поголем % од масата на цементот, калциум-Ca, флуор-F кој е карактеристичен за ГЈЦ и фосфати-P, кај оваа група модифицирани цементи се појавува само циркониум-Zr елемент.

VI. ДИСКУСИЈА

На годишен состанок на Американското Здружение на физичари 1959 година, физичарот и нобеловец Ричард Филипс Фајнман (Richard Phillips Feynman), предизвикал огромно внимание во јавноста со неговата револуционерна изјава „Има доволно простор на дното“. Говорејќи на темата нанотехнологија и можностите во иднина да се направат материјали и уреди на атомско или молекуларно ниво, влијаел во зачнувањето на иновативен начин на размислување на човековата свест. Предложил постоечките машини да прават мали алати со кои би се создавале уште помали машини и алати сè до молекуларно ниво. Тој посочил дека со создавањето на таквите наномашини, нанороботи и наноуреди, подоцна би можеле да се користат за развивање на широк спектар атомски прецизни микроскопски инструменти и алати за производство. Своето историско предавање Фајнман го затворил велејќи „Тоа е развоен пат кој не може да се избегне“^{69,70}.

Нанотехнологијата нуди широк спектар на иновации и подобрувања во превенцијата, дијагностиката и терапијата на заболените дентални структури и потпорните ткива. Оваа технологија во стоматологијата се применува во повеќе области, почнувајќи од ткивниот инжинеринг и истражувањата на матичните клетки, имплантите, пасти за превенција на кариес, сè до средствата за реставрација на кавитети.

Постојат два методи/постапки со кои нанотехнологијата создава структури: "Top down" или "Bottom up". Традиционалната постапка за производство на мали честички се одликува со мелење на големи парчиња стакло, кварц или керамика—пристап "Top down", односно намалување на големината на постоечките структури до ниво на нано. За производство на честички помали од 100nm, претходната метода е заменета со директна молекуларна синтеза и поврзување која се остварува со хемиски процеси-

65 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

пристап "Bottom up", односно манипулирање со индивидуални атоми и молекули во наноструктури^{71,72}.

Во областа на реставративната стоматологија, постојаниот развој на нанотехнологијата придонесе и кон подобрување на карактеристиките на композитните материјали. Во споредба со композитните материјали полнети со микрочестички, нанополнетите системи покажуваат подобри физички особини, вклучувајќи поголема компресивна сила, тензиона сила, отпорност на истегнување и трошење⁷². Освен тоа, естетските својства на наноматеријалите се многу подобри во однос на претходните производи, првенствено поради оптичките својства на наночестичките, но и поради подобрениот потенцијал за финална обработка и подолго зачувување на исполираната површина⁷².

Денес, секојдневната стоматолошка пракса не може да се замисли без нанокмпозитите. Но, се прават и особени напори за развивање на нови типови на ГЈЦ, со цел да се подобрат нивните механички својства.

Слабите механички карактеристики на ГЈЦ-те ја лимитираат нивната употреба, а имајќи ги во предвид нивните позитивни карактеристики како долготрајното испуштање на флуор и воедно превенција од секундарен кариес, хемиска адхезија за цврстата забна супстанција, биокомпатибилност, низок коефициент на термичка експанзија и стабилност во водена средина, ги прави актуелен предмет на истражување.

Слабата компресивна сила на ГЈЦ-те се припишува на појавата на порозности во ГЈЦ матриксот, слични на меурчиња кои настануваат поради инклузија на воздух при процесот на мешање на материјалот. Од неодамна е воочено дека шуплините се исполнуваат по една година^{47,48,49}.

Студијата на Gjorgievska et al.⁵⁰, покажува дека по период од еден месец складирање во водена средина, шуплините се празни, додека по 18 месеци се забележуваат два типа на сферични тела-една, која оградвор има слој сличен на кора и другата која е цврста.

Во нашата студија беа инкорпорирани по 2% во маса од три типа на наночестички Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 во два типа конвенционални ГЈЦ. Тие се избрани бидејќи се познати по нивната релативна ниска токсичност кога се присутни во дентални реставративни материјали (Semyari et al.⁶⁶, Schubert et al.⁷³).

Компресивната сила е многу важен индикатор за однесувањето на денталните реставративни материјали во однос на мастикацијата⁷⁴. Тестот на компресивна сила овозможува утврдување на механичките својства на различни материјали и најчесто се користи при тестирањето на кршливи материјали како ГЈЦ⁷⁴. Анализата на компресивната сила, тензионата сила и микроцврстината се од суштинско значење за потврдување и споредување на механичките особини на различни материјали. За да се разберат подобро механичките својства на ГЈЦ-те тестот на компресивна сила е најчесто користен метод.

Во одредувањето на компресивната сила, две аксијални сили се нанесуваат на материјалот во спротивни насоки, при што неговите молекуларни компоненти се донесуваат поблиску една до друга⁷⁵.

За извршување на овие студии, донесени се стандарди и спецификации за стоматолошки материјали, инструменти и стоматолошка опрема. Постојат повеќе валидни стандарди за одредување на компресивната сила на ГЈЦ. Еден од нив е ANSI/ADA спецификацијата бр.661 (1987)⁷⁶, според која за одредување на компресивната сила се припремаат примероци со димензии 12 mm висина и 6 mm дијаметар.

Друга спецификација е онаа што е во согласност со Британскиот стандард (BS 6039:1981)⁶⁸ (според кој беа подготвени и примероците во нашата студија) и ISO спецификацијата⁷⁷ каде димензиите на примероците се дефинираат со 6 mm висина и 4 mm дијаметар. Во согласност на двата теста, беше опсервирано дека 24-часовен период на складирање на примероците е

најприфатлив, со оглед на тоа што најголемиот број на овие материјали ја постигнуваат цврстината во рамките на тој период^{68,77}.

Williams и Billington⁷ следејќи ја ISO спецификацијата ја анализираат силата на компресија на ГЈЦ-те во периоди од 30 мин, 1 час и 24 часа. Истите истражувачи говорат дека во период од 24 часа до 4 месеци, некои материјали, особено оние базирани на полиакрилната киселина покажуваат благо зголемување на цврстината, додека пак цементите базирани на кополимери на полиакрилната киселина, прво ја зголемуваат цврстината, но, подоцна доаѓа до влошување⁷.

Mallman et al.⁷⁸ во нивната студија за компарација на компресивната сила на конвенционален и смолесто модифициран ГЈЦ ги користат двата стандарди^{76,77} за одредување на компресивната сила. Одредувањето на силата на компресијата зависи и од големината на примероците, примероците со помала димензија покажувале вредности на силата на компресија за околу 85% од онаа на примероците со поголема димензија. Техниката на манипулација со ГЈЦ е многу чувствителна и претставува важен фактор, со оглед на тоа што примероците се мешаат рачно, приготвувањето на поголеми примероци е комплициран процес кој може да доведе до грешки. Поради тоа овие автори за испитувањето на механичките својства на ГЈЦ сугерираат употреба на помали примероци во согласност со ISO спецификацијата.^{77,78}

Во нашата студија во текот на мерењата разликата која се регистрира помеѓу вредностите на компресивната сила кај 3M ESPE Ketac[™] Cem radiopaque контролна и испитувана група кај групата подготвена еден ден пред испитувањето компресивната сила е статистички сигнификантна за $p < 0.05$, 7 ден е статистички несигнификантен за $p > 0.05$, 21 ден е статистички несигнификантна за $p > 0.05$ (Табела 21a).

Во текот на мерењата разликата која беше регистрирана помеѓу вредностите на компресивната сила кај Equia[™] Fil контролна и испитувана група кај групата подготвена еден ден пред испитувањето, компресивната сила е

статистички сигнификантна за $p < 0.05$, 7 ден е статистички несигнификантен за $p > 0.05$, 21 ден е статистички несигнификантна за $p > 0.05$ (Табела 21б).

Во оваа студија кај двата типа конвенционални ГЈЦ со додавање по 2% во маса TiO_2 , ZrO_2 и Al_2O_3 наночестички, модифицираните примероци подготвени еден ден пред испитувањето на компресивната сила покажаа статистички сигнификантна разлика односно зголемување на компресивната сила во однос на групите без додавање на наночестички. По една недела складирање на примероците доаѓа до намалување на компресивната сила и одржување на нивото во текот на 21от ден. Иако во *in vitro* услови доаѓа до намалување на компресивната сила по една недела складирање и одржување на нивото во текот на 21 ден во клинички услови по апликацијата на ГЈЦ за постигнување на релативна стабилност се (премачкуваат) заштитуваат со заштитен лак кој ги нуди секој производител, на тој начин се спречува губитокот на вода на цементот која е потребна за стабилизација и потполно врзување. Сепак од микроскопските анализи евидентни се подобрувањата на структурата и физичките особини на модифицираните цемента. Резултатите од компресивната сила покажуваат дека наночестичките немаат негативен ефект врз механичкиот интегритет на цементите.

Микроскопските наоди во оваа студија кај двата типа конвенционални ГЈЦ покажуваат присуство на воздушни празни и бројни пукнатини во матриксот на цементите. Примероците кои содржат 2% во маса Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2 наночестички имаат значително различна микроструктура од немодифицираниот цемент. Појавата на воздушни празнини е намалена, а пукнатините кои се појавуваат се поплитки за разлика од оние кај немодифицираните цемента, на микрофотографиите со повисоко зголемување кај модифицираните цемента се забележува дистрибуцијата на наночестичките во матриксот од цементот.

На квалитативната EDX анализа кај ГЈЦ 3M ESPE Ketac™ Cem radiopaque се забележува присуство на типични елементи. Флуор-F кој е карактеристичен

за ГЈЦ, фосфати-Р, алуминиум-Аl и силициум-Si како елементи се присутни во поголем % од масата на цементот, кај модифицираниот ГЈЦ 3М ESPE Ketac™ Cem radiopaque покрај присуството на типични елементи се појавуваат и циркониум- Zr и титаниум-Ti елементи. На квалитативната EDX анализа присуство на типични елементи се забележува и кај ГЈЦ Equia™ Fil, односно флуор-F кој е карактеристичен за ГЈЦ, фосфати-Р, калциум-Ca, алуминиум-Аl и силициум-Si како елементи се присутни во поголем % од масата на цементот, додека кај модифицираниот Equia™ Fil покрај присуството на типични елементи се забележува и циркониум- Zr како елемент додека за титаниумот-Ti како елемент поради неговата мала димензија 10-25nm беше потребен дополнителен позадински метод.

За подобрување на физичко-механичките својства на ГЈЦ досега се користени различни адитиви, како легури на амалгам, прав од нерѓосувачки челик, јаглерод, алуминиумски влакна и хидроксиапатит^{57,58,59}. Во поново време, научниците се обиделе и овде да ја искористат нанотехнологијата, преку додавање на наночестички, како што се титаниум диоксид наноцевчињата, нанохидроксиапатит и нано-флуороапатит во матриксот на ГЈЦ^{60,61,62,63}.

Направени се само неколку студии со цел да се испитаат својствата на денталните цемента со инкорпорирање на различни типови на наночестички.

Во студијата на Prentice LH et al 2006, додале YbF₃ (итребиум флуорид) и BaSO₄ (бариум сулфат) наночестички тежински по 1, 2, 5, 10, 15 и 25% во конвенционален ГЈЦ. Бил анализиран ефектот од YbF₃ и BaSO₄ наночестичките на силата и реактивноста на ГЈЦ. Во нивната студија биле испитани времето за манипулација, времето на врзување, компресивната сила и цврстината на површината. Со додавање на YbF₃ и BaSO₄ наночестичките значително била подобрена компресивната сила на испитуваните ГЈЦ⁷⁹.

Во студијата на Gjorgievska et al. се додавани по 10% во маса наночестички TiO₂, ZrO₂ и Al₂O₃, при што значително повисока компресивна

сила е забележана кај ГЈЦ во кои се инкорпорирани 10% титаниум диоксид честички⁶⁷.

Elaska et al. 2011, во нивната студија додале тежински по 3, 5 и 7% TiO_2 наночестички во конвенционален ГЈЦ. Компресивната сила значително била подобрена кај испитуваните групи со додадени по 3 и 7% во маса TiO_2 наночестички, додека кај испитуваната група со додадени по 5% во маса немало сигнификантна разлика⁶⁰.

Khademolhosseini et al. 2012, ги анализирале зајакнатите ГЈЦ со TiO_2 и Al_2O_3 наночестички. Компресивната сила, тензионата сила и микроцврстината биле утврдени. Со додавање на тежински по 1% TiO_2 немало сигнификантна разлика, до зголемување на компресивната сила дошло со додавање на тежински по 3 и 5% TiO_2 , помала компресивна сила се појавила кај испитуваната група со додадени тежински по 10% TiO_2 . Дијаметралната тензиона сила била највисока кај групата со 5% тежински TiO_2 ⁶⁴.

Прелиминарни тестови на компресивна сила се направени со инкорпорирање на флуорохидроксиапатитни нанопартикли и забележано е сигнификантно зголемување на компресивната сила со зголемување на масата на нанопартикли⁶⁵.

Во студијата на Semyari et al. постојат докази за подобрена биокомпатибилност на цементите кои содржат циркониум оксидни наночестички⁶⁶.

Направени се неколку студии со додавање на антиминобни соединенија во конвенционални ГЈЦ. Во студијата на Dimkov et al. во два типа конвенционални ГЈЦ се додавани по 1, 2 и 3% антиминобни соединенија Benzalkonium Chloride и Cetylpyridinium Chloride, била анализирана компресивната сила и времето на врзување. Воглавно, силата на компресија опаѓа со зголемување на концентрацијата на антиминобните соединенија, освен кај комбинацијата ChemFlex+ Benzalkonium Chloride. Комбинациите со

Benzalkonium Chloride, покажале просечно поголема сила на компресија во однос на комбинациите со Cetylpyridinium Chloride⁸⁰.

Sri Chandana et al.⁸¹ во нивната студија додавале Ciprofloxacin, Cefuroxime и Metrogyl од 50 и 100мг и Ceftrimide од 100 и 200мг во ковенционален ГЈЦ (Fuji IX) и била анализирана компресивната сила, резултатите од оваа in vitro студија покажале дека со додавање на антимикробни соединенија доаѓа до намалување на компресивната сила кај испитуваните групи.

Еден од најголемите светски експерти во истражувањето на денталните реставративни материјали Carela L. Davidson⁸², во ГЈЦ гледа одличен дентален материјал со голема перспектива и вели:

- Од социоекономски причини директните реставративни техники се поприматливи од индиректните.
- Интересот за амалгамот бледнее.
- Композитните смоли се материјали кои не простуваат, влезени се во фаза на "преразвиеност" и сè уште се далеку од совршенство.
- Недостатоците на поединечните материјали се редовно зголемени со нивната висока софистицирана техника.
- Глас-јономерните цементи и нивната техника на апликација сè уште имаат простор за напредок.
- Глас-јономерните цементи се материјали кои опростуваат, се биоактивни и интелегентни.
- Глас-јономерните цементи имаат огромен потенцијал да станат прв избор за директен реставративен материјал.

Иако се мал број на студии кои се обиделе со инкорпорирање на наночестички да ги подобрат физичко-механичките особини на ГЈЦи, не можејќи да се направи компарација на нашата студија со останатите студии поради различната концентрација и тип на наночестички, сепак сите студии

72 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

говорот кон подобрување на структура на модифицираните цементи, а со додавање на повисок % во маса на наночестички и кон подобрување на компресивната сила. Потребни се дополнителни испитувања за да се одреди точниот % во маса на наночестички, како и дополнителни испитувања во клинички услови, бидејќи без разлика колку и да е реплицирана оралната средина, во *in vitro* услови, сепак тоа тешко се постигнува.

VI. ЗАКЛУЧОЦИ

Имајќи ги во предвид ограничувањата на *in vitro* студиите, а преку анализа на резултатите кои ги добивме во нашите испитувања, можеме да заклучиме дека:

- Со инкорпорирање на 2% во маса TiO_2 , ZrO_2 и Al_2O_3 наночестички во конвенционалните ГЈЦи користени во оваа студија доаѓа до подобрување на структурата кај модифицираните цемента, појавата на воздушни празнини е намалена, а пукнатините кои се појавуваат се поплитки за разлика од оние кај немодифицираните цемента;
- EDX анализата покажа рамномерна дистрибуција на наночестичките кај модифицираните цемента во матриксот на цементот и елементи типични за конвенционалните ГЈЦи;
- Модифицираните примероци подготвени еден ден пред тестирањето на компресивната сила покажаа драстично повисока компресивна сила во однос на немодифицираните цемента, додека подоцна по седмиот и дваесет и првиот ден компресивната сила е во ниво на немодифицираниот цемент;
- Примероците со додаток на наночестички подготвени еден ден пред тестирањето се со повисока компресивна сила во однос на немодифицираните цемента, додека подоцна по седмиот и дваесет и првиот ден се во исто ниво.

VII. ЛИСТА НА РЕФЕРЕНЦИ

1. Nicholson JW. Chemistry of glass-ionomer cements: a review *Biomaterials* 1998; 19:485-494.
2. Wilson AD, Kent BE. A new translucent cement for dentistry. The GIC. *Br Dent J* 1972;132(4):133-135.
3. McLean JW, Nicholson JW, Wilson AD. Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials. *Quintessence Int* 1994;25(9):587-589.
4. Berg JH. The continuum of restorative materials in pediatric dentistry- a review for the clinician *Pediatric Dentistry* 1998; 20(2): 93-100.
5. Gerdullo ML, Nakamura SCB, Suga RS, Navarro MFL. Resistência à compressão e à tração diametral de cimentos de ionômero de vidro indicados para cimentação. *Rev OdontolUniv São Paulo*. 1995;9(1):17-22.
6. Pimenta LAF, Lovadino JR, Giannini M. Resistência ao Cisalhamento de Dois Materiais Híbridos em Esmalte. *Rev Assoc Paul Cir Dent*. 1997;51(6):587-90.
7. Williams JA, Billington RW. Changes in compressive strength of glass ionomer restorative materials with respect to time periods of 24 h to 4 months. *J Oral Rehabil*. 1991;18(2):163-8.
8. Sutalo J. Patologija I terapija tvrdih zubnih tkiva. U: Materijala za ispune kaviteta 1994;321-327.
9. Wilson AD, McLean JW. Glass ionomer cement, Chicago: Quintessence Publishing Co. Inc., Chicago 1988; 38.
10. Schmitt W, Purrmann R, Jochum P, Zahler WD, Grimm-Lrnz R. Mixing liquid for silicate cements. U. S. Patent no. 3, 906, 998, 1976.
11. McLean JW, Gasser O. Powdered dental material and process for the preparation thereof. U. S. Patent no. 4, 527, 979, 1985.
12. Crisp S, Ferner AJ, Lewis BG, Wilson AD. Properties of improved GIC formulations. *J Dent* 1975;3(3):125-30.

75 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

13. Croll TP, Nicholson JW. Glass ionomer cements in pediatric dentistry: review of the literature. *Pediatr Dent*. 2002; 24(5): 423-429.
14. Culbertson BM. Glass-ionomer dental restoratives. *Prog Polym Sci* 2001;26:577-604.
15. Berg JH. glass ionomer cements. *Pediatr Dent* 2002;24:430-8.
16. Ngo HC, Mount G, McIntyre J, et al. Chemical exchange between glass-ionomer restorations and residual carious dentine in permanent molars: an in vivo study. *J Dent* 2006;34:608-13.
17. Smales RJ, Ngo HC, Yip KH, et al. Clinical effects of glass ionomer restorations on residual carious dentin in primary molars. *Am J Dent* 2005;18:188-93.
18. Kovarik RE, Haubenreich JE, Gore D. Glass ionomer cements: a review of composition, chemistry, and biocompatibility as a dental and medical implant material. *J Long Term Eff Med Implants* 2005;15:655-71.
19. Wilder AD Jr, Swift EJ Jr, Thompson JY, McDougal RA. Effect of finishing technique on the microleakage and surface texture of resin modified glass ionomer restorative materials. *J Dent* 2000;28:367-73.
20. Mazzaoui SA, Burrow MF, Tays MJ. Fluoride release from glass ionomer cements and resin composites coated with a dentin adhesive. *Dent Mater*. 2000;16:166-171.
21. Mount G. *Atlas of Glass-Ionomer Cements A Clinician's Guide. A Clinician's Guide*, London, Martin Dunitz,1944.
22. Craig RG. *Restorative Dental Materials*, ed 12. Mosby Elsevier Health Science Publications, 2006: 484-497.
23. Habitovic-Kofman S, Koch G. Fluoride release from glass ionomer cement in vivo and in vitro. *Swed Dent J*. 1991;15:253-8.
24. Bayrak S, Tunc ES, Aksoy A, Ertas E, Guvenc D, Ozer S. Fluoride release and recharge from different materials used as fissure sealants. *Eur J Dent*;4(3):245-50.
25. Hallgren A, Oliveby A, Twetman S. Fluoride concentration in plaque adjacent to orthodontic appliances retained with GIC. *Caries Res* 1993;27(1):51-4.

76 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

26. Habitovic-Kofman S, Suljak JP, Koch G. Remineralization of natural carious lesion with a glass ionomer cement. *Swed Dent J.* 1977;21:11-7.
27. Forss H, Jokinen J, Spets-Happonen S, Seppa L, Luoma H. Fluoride and mutans streptococci in plaque grown on glass ionomer and composite. *Caries Res.* 1991;25(6):454-8.
28. Kotsanos N. An intraoral study of caries induced on enamel in contact with fluoride-releasing restorative materials. *Caries Res* 2001;35(3):200-4.
29. Ostrom CA, Koulourides T, Retief DH, Bradley EL. Enamel fluoride uptake and acid resistance in subjects with high and low experimental cariogenicity. *J Dent Res* 1984;63(2):133-6.
30. Tyas MJ. Cariostatic effect of GIC: a five-year clinical study. *Aust Dent J* 1991;36(3):236-9.
31. Yamamoto K, Arai K, Fukazawa K, et al. Effect of plaque fluoride released from a GIC on enamel remineralization in situ. *Caries Res* 2005;39(2):157-60.
32. Tam LE, Chan GP, Yim D. In vitro caries inhibition effects by conventional and resin-modified glass-ionomer restorations. *Oper Dent* 1997;22(1):4-14.
33. Wittewer C, Downes S, Devlin AJ, Hatton PV, Brook IM. Release of serum proteins and dye from glass-ionomer (polyalkenoate) and acrylic cements: a pilot study. *J Mater Sci Med.* 1994; 5: 711-4.
34. Lin A, McIntyre NS, Davidson RD. Studies on the adhesion of glass-ionomer cements to dentin. *J Dent Res.* 1992 ; 71(11): 1836-41.
35. Powis DR, Follerås T, Merson SA, Wilson AD. Improved adhesion of a glass ionomer cement to dentin and enamel. *J Dent Res.* 1982; 61(12): 1416-22.
36. McCabe JF. Resin-modified glass-ionomers. *Biomaterials* 1998; 19: 521-7.
37. Frencken JE, Pilot T, Songpaisan J, Phantumuanit P. Atraumatic restorative treatment (ART) : rationale, technique, and development. *J Public Health Dent* 1996;56:135-140.
38. Le SY, Chiang HC, Huang HM, et al. Thermo-debonding mechanisms in dentin bonding systems using finite element analysis. *Biomaterials* 2001;22(2):113-23.

77 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ЈОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

39. Yan Z, Sidhu SK, Carrick TE, McCabe JF. Response to thermal stimuli of GICs. *Dent Mater* 2007;23(5):597-600.
40. Hatton PV, Hurrell-Gillingham K, Brook IM. Biocompatibility of glass-ionomer bone cements. *J Dent* 2006;34(8):598-601.
41. Modena KC, Casas-Apayco LC, Atta MT, et al. Cytotoxicity and biocompatibility of direct and indirect pulp capping materials. *J Appl Oral Sci* 2009;17(6):544-54.
42. Sidhu SK, Schmalz G. The biocompatibility of GIC materials. A status report for the American Journal of Dentistry. *Am J Dent* 2001;14(6):387-96.
43. Stanley HR. Local and systemic responses to dental composites and glass ionomers. *Adv Dent Res* 1992;6:55-64.
44. Six N, Lasfargues JJ, Goldberg M. In vivo study of the pulp reaction to Fuji IX, a GIC. *J Dent* 2000;28(6):413-22.
45. de Souza Costa CA, Hebling J, Garcia-Godoy F, Hanks CT. In vitro cytotoxicity of five GICs. *Biomaterials* 2003;24(21):3853-8.
46. Cattani-Lorente MA, Godin C, Meyer JM. Mechanical behavior of GICs affected by long-term storage in water. *Dent Mater* 1994;10(1):37-44.
47. Ausiello P, Apicella A, Davidson CL. Effect of adhesive layer properties on stress distribution in composite restorations--a 3D finite element analysis. *Dent Mater*. 2002;18(4):295-303.
48. Tay FR, Carvalho RM, Pashley DH. Water movement across bonded dentin--too much of a good thing. *J Appl Oral Sci*. 2004;12(sp. issue):12-25.
49. Yiu CK, Tay FR, King NM, Pashley DH, Sidhu SK, Neo JC et al. Interaction of glass-ionomer cements with moist dentin. *J Dent Res*. 2004;83(4):283-9.
50. Gjorgievska, E., Nicholson, J.W., Iljovska, S. & Slipper, T.J. (2008) A preliminary study of the water movement across dentin bonded to glass-ionomer cements. *Acta Stomatol Croat* 42,326-334.
51. Borm PJA. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Particle and Fibre Toxicology*. 2006; 3: 1-35.
52. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev*. 2006; 35:583-592

78 Т. Баара

53. Warhei DB. Health effects related to nanoparticle exposures: Environmental health and safety considerations for assessing hazards and risks. *Pharmacology & Therapeutics*. 2008; 120(1): 35-42.
54. Lomer MCE, Thompson RPH, Powell JJ. Fine and ultrafine particles of the diet: influence on the mucosal immune response and association with Crohn's disease. *Proceedings of the Nutrition Society*. 2002;61;123-130.
55. Utell MJ, Frampton MW. Acute health effects of ambient air pollution: The ultrafine particle hypothesis. *J Aerosol Med*. 2000;13:355-359.
56. Candulor. The Swiss Art of Prosthetics. www.candulor.com.
57. GuYW, Yap AUJ, Cheang P, Khor KA. Zirconia-glass ionomer cement—a potential substitute for Miracle Mix. *Scripta Mater*. 2005; 52: 113-116.
58. Kawano F, Kon M, Kobayashi M, Miyai K. Reinforcement effect of short glass fibers with (CaOP(2)O(5)SiO(2)Al(2)O(3)) glass on strength of glassionomercement. *J Dent*. 2001, 29: 377-380.
59. Xu HHK, EichmillerFC, Antonucci JM, Schumacher GE, Ives LK. Dental resin composites containing ceramic whiskers and precured glass ionomer particles. *Dent Mater*. 2000; 16: 356-363.
60. Elsaka SE, Hamouda IM, Swain MV. Titanium dioxide nanoparticles addition to a conventional glass-ionomer restorative: Influence on physical and antibacterial properties. *J Dent*. 2011, 39: 589-598.
61. Khaled SMZ, Miron RJ, Hamilton DW, Charpentier PA, Rizkalla AS. Reinforcement of resin based cement with titania nanotubes. *Dent Mater*. 2010; 26: 169-178.
62. Xia Y, Zhang F, Xie H, Gu N. Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites. *J Dent*. 2008; 36: 450-455.
63. Moshaverinia A, Ansari S, MovasaghiZ, Billington RW, Darr JA, RehmanIU. Modification of conventional glass-ionomer cements with N-vinylpyrrolidone containing polyacids, nano-hydroxy and fluoroapatite to improve mechanical properties. *Dent Mater*. 2008; 24: 1381-1390.
64. Khademolhosseini MR, Barounian MH, Eskandari A, Aminzare M, Zahedi AM, Ghahremani D. Development of New Al₂O₃/TiO₂ Reinforced Glass-

- Ionomer Cements (GICs) Nano-Composites. *J Basic Appl Sci Res.* 2012; 2(8)7526-7529.
65. Roche KJ, Kenneth T. Stanton Improving mechanical properties of glass ionomer cements with uorhydroxyapatite nanoparticles. School of Mechanical and Materials Engineering, University College Dublin, Beleld, Dublin 4, Ireland.
 66. Semyari H, Sattari M, Atai M, Pournasir, M. The effect of nanozirconia mixed with glass-ionomer on proliferation of epithelial cells and adhesive molecules. *J Periodontal Implant Dent.* 2011;3,63-68.
 67. Gjorgievska E , Van Tendeloo G, Nicholson JW, Coleman NJ, Slipper IJ, Booth S. The incorporation of nanoparticles into conventional glass-ionomer dental restorative cements. *Microsc. Microanal.* 2015, 21(2):392-406.
 68. Dental Standards Committee, BS 6039:1981. British Standard Specification for Dental Glass Ionomer Cements, British Standard Institution; 1981.
 69. Freitas RA Jr. Nanotechnology, nanomedicine and nanosurgery. *Int J Surg.* 2005; 3:243-6.
 70. Gupta J. Nanotechnology applications in medicine and dentistry. *J Investig Clin Dent.* 2011; 2:81-8.
 71. Whitesides GM, Christopher LJ. The art of building small. *Sci Am* 2001;285:38-47.
 72. Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *JADA.* 2003; 134:1382-90.
 73. Schubert D, Dargusch R, Raitano J, Chan SW. Cerium and yttrium oxide nanoparticles are neuroprotective. *Biochem Biophys Res Comm.* 2006; 342, 86-91.
 74. Naasan MA, Watson TF. Conventional glass ionomers as posterior restorations. A status report for the American Journal of Dentistry. *Am J Dent* 1998; 11: 36-45.
 75. Wang L, D'alpino PHP, Lopes GL, Pereira JC. Mechanical properties of dental restorative materials: relative contribution of laboratory tests. *J Appl Oral Sci* 2003; 11: 162-7.

80 Т. Баара

ИНКОРПОРИРАЊЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВИ НАНОПАРТИКЛИ ВО КОНВЕНЦИОНАЛНИ
ГЛАС-ИОНОМЕР ЦЕМЕНТИ

76. ANSI/ADA Specification No. 66 for Dental Glass Ionomer Cement (1987).
77. International Organization for Standardization. ISO 7489. Dental glass polyalkenoate cements. Geneva; 1986.
78. Mallmann A, Ataide JCO, Amoedo R, Rocha PV, Jacques LB. Compressive strength of glass ionomer cements using different specimen dimensions. Braz Oral Res. 2007; 21(3).
79. Prentice LH, Tyas MJ, Burrow MF. The effect of Ytterbium fluoride and Barium sulphate nanoparticles on the reactivity and strength of a glass-ionomer cement. Dental Materials. 2006; 22:746-751.
80. Dimkov A, Nicholson JW, Gjorgievska E, Booth S. Compressive strength and setting time determination of glass-ionomer cements incorporated with Cetylpyridinium Chloride and Benzalkonium Chloride. Contributions, Sec. Biol. Med. Sci., MASA, XXXIII, 1, p. 243-263 (2012) ISSN 0351-3254 UDC: 616.314-74:615.46.
81. Sri Chandana P, Munaga S, Narender Reddy M, Devabhaktuni D, Lakshmi Swathi C. Evaluation of Compressive Strength for a Combination of Glass Ionomer Cement and Antibiotics. J Orofac Res. 2013;3(4):245-248.
82. Davidson CL. Advances in glass-ionomer cements. J Appl Oral Sci. 2006; 14: 3-9.