



УНИВЕРЗИТЕТ " Св. КИРИЛ И МЕТОДИЈ "

КЛИНИКА ЗА ДЕТСКА И ПРЕВЕНТИВНА СТОМАТОЛОГИЈА

---

Ѓоргиевска С. Елизабета

ПРОМЕНИ НА СВОЈСТВАТА НА ПОЛИАЦИД-  
МОДИФИЦИРАНИТЕ КОМПОЗИТНИ СМОЛИ (КОМПОМЕРИ )  
ПО СКЛАДИРАЊЕ ВО РАСТВОРИ ОД КИСЕЛИНИ  
IN VITRO СТУДИЈА

/магистерски труд/

Скопје, 2001 година



**УНИВЕРЗИТЕТ " Св КИРИЛ И МЕТОДИЈ "**  
**СТОМАТОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ- СКОПЈЕ**  
**КЛИНИКА ЗА ДЕТСКА И ПРЕВЕНТИВНА СТОМАТОЛОГИЈА**

---

*Ѓоргиевска С. Елизабета*

**ПРОМЕНИ НА СВОЈСТВОТА НА ПОЛИАЦИД-  
МОДИФИЦИРАНИТЕ КОМПОЗИТНИ СМОЛИ (КОМПОМЕРИ )  
ПО СКЛАДИРАЊЕ ВО РАСТВОРИ ОД КИСЕЛИНИ  
- IN VITRO СТУДИЈА -  
/магистерски труд/**

*Скопје, 2001 година*

**На Лиле**

## SUMMARY

This study was performed to examine the interaction of three polyacid-modified composite resins (compomers) with various acidic storage solutions, and also water, over periods of time up to 6 months and they were compared with those of a glass-ionomer and a composite resin.

The study consisted of measurements of the biaxial flexural strength, the pH changes, changes in mass and the appearance of the secondary acid-base reaction.

The biaxial flexure strength was determined and found to be essentially unaffected by the complex chemical interactions with acidic storage solutions. Values obtained for the compomers were lower than those of the composite resin, but above those of the glass-ionomer.

This interaction has been shown to vary in a complex way with length of storage and nature of the acid. Citric acid was found to be the most aggressive storage medium for glass-ionomer cement, and also for the compomers. The pure composite resin, by contrast, was relatively unaffected by all of the acid solutions examined.

FTIR spectroscopy was employed to study the changes in the compomers following storage in the aqueous media, but bands were broad and no detailed assignments could be made about the type of the salts. There were changes in the region of the spectra associated with metal carboxylates, though, and this indicates that the secondary acid-base reaction had occurred following water uptake.

In all acids, the compomers showed a distinct buffering effect *i.e.* they increased the pH towards neutral, as did the glass-ionomer. The extent of the pH changes also varied with duration of storage and nature of the acid.

In conclusion, the previously proven physical and chemical changes following acidic storage confirm compomer's anticariogenic properties.

**Key words:** compomers, acid storage, secondary acid- base reaction, anticariogenic properties

## АБСТРАКТ

Оваа студија е изведена да се утврди интеракцијата на три поли- ацид модифицирани композитни смоли (компомери) со различни киселински раствори за складирање, и исто така дестилирана вода, за различни временски периоди до најмногу 6 месеци и беа споредени со глас- јономер цемент и композитна смола.

Студијата се состоеше од мерење на биаксијалната флексиона сила, промените на pH вредноста, промени во масата и појава на секундарна ацидо- базна реакција.

Беше одредена биаксијалната флексиона сила и беше докажано дека таа е релативно неафецирана од комплексните хемиски интеракции со киселинските раствори за складирање. Вредностите добиени за компомерите беа пониски од оние за композитите, но над оние за глас- јономерите.

Со испитувањето беше покажано дека оваа интеракција варира на комплексен начин со должината на складирањето и природата на киселината. Беше најдено дека лимонската киселина е најагресивен медиум за складирање како за глас- јономер цементот, така и за компомерите. Композитот, пак, наспроти нив, беше релативно незафатен од влијанието на сите медиуми за складирање.

Промените кај компомерите што се јавуваат по складирање во водени раствори беа одредувани со FTIR- спектроскопија, но лентите беа широки и

не можеа да се постават детални одредници за видот на солите. Постоеја промени во спектрите асоцирани со металните карбоксилати, што асоцира дека секундарна ацидо- базна реакција се јавува по складирање во водени раствори.

Кај сите киселини, компомерите покажаа пуферски ефект, т. е. го зголемија нивото на рН кон неутрален, како глас- јономер цементите. Нивото на рН промените зависеше од времето на складирање и природата на киселината.

Заклучно, претходно докажаните физички и хемиски својства по складирање во киселински раствори укажува на *антикариогените својства* на компомерите.

**Клучни зборови:** компомери, складирање во киселини, секундарна ацидо- базна реакција, антикариогени својства

## **СОДРЖИНА**

<b>1. ВОВЕД</b>	<b>2</b>
<b>2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>5</b>
<b>2.1. ИСТОРИСКИ РАЗВОЈ</b>	<b>6</b>
<b>2.2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРА ЗА ТЕСТОТ         НА БИАКСИЈАЛНА ФЛЕКСИОНА СИЛА</b>	<b>10</b>
<b>2.3. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРА ЗА ВОДЕНА         АПСОРПЦИЈА И СЕКУНДАРНА         АЦИДО- БАЗНА РЕАКЦИЈА</b>	<b>12</b>
<b>2.4. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРА ЗА ПРОМЕНИ НА         ВРЕДНОСТА НА pH</b>	<b>17</b>
<b>3. ЦЕЛ НА ТРУДОТ</b>	<b>19</b>
<b>4. МАТЕРИЈАЛ</b>	<b>22</b>
<b>4.1.1. ПОДГОТОВКА НА ПРИМЕРОЦИТЕ</b>	<b>25</b>
<b>4.1.2. СКЛАДИРАЊЕ НА ПРИМЕРОЦИТЕ</b>	<b>25</b>
<b>4.1.3. ПЛАН НА ИЗВЕДУВАЊЕ НА         ИСПИТУВАЊАТА</b>	<b>26</b>
<b>5. МЕТОДИ</b>	<b>27</b>
<b>5.1. ОДРЕДУВАЊЕ НА КОЛИЧЕСТВОТО НА         ПРИМАЊЕ НА ВОДА (ПРОМЕНА НА МАСАТА)</b>	<b>28</b>



5.2. ОДРЕДУВАЊЕ НА ПРОМЕНАТА НА НИВОТО НА рН НА РАСТВОРИТЕ ВО КОИ СЕ СКЛАДИРАНИ ПРИМЕРОЦИТЕ	29
5.3. ИСПИТУВАЊЕ НА БИАКСИЈАЛНАТА ФЛЕКСИОНА СИЛА НА МАТЕРИЈАЛИТЕ	29
5.4. ДЕТЕРМИНИРАЊЕ НА ПОСТОЕЊЕТО НА СЕКУНДАРНА АЦИДО- БАЗНА РЕАКЦИЈА	30
5.5. СТАТИСТИЧКА ОБРАБОТКА И ЕВАЛУАЦИЈА НА ДОБИЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ	32
6. РЕЗУЛТАТИ	33
7. ДИСКУСИЈА	85
8. ЗАКЛУЧОЦИ	98
9. БИБЛИОГРАФИЈА	101

Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

## 1. ВОВЕД

## Промени на својствата на полиацид-модифицираните...

**Д**енталната индустрија во својот континуиран развој оди во правец на рапидно усовршување на перформансите на веќе постоечките реставративни материјали и продуцирање на нови.

**Компомерите или полиацид-модифицираните композити** се едни од поновите и претставуваат синтеза на позитивните својства од глас-јономерите и композитите и даваат можност за полесна апликација и поедноставување на процедурата и времетраењето на работата. При работата со деца тие овозможуваат високо квалитетни реставрации за релативно кус временски период.

**Компомерите** се едно-компонентни, светлосно полимеризирачки композити кои не содржат вода и се состојат од поли-ацид модифицирани диметакрилатни мономери засилени со стронциум или бариум алуминосиликатни стаклени партикли. Во присуство на вода, киселинските групи се очекува да јонизираат и да интерреагираат со базичните компоненти и да продуцираат аналог на глас-јономерно јадро со анти-кариогени својства што се должат на ослободувањето на флуорот<sup>30</sup>.

Глас-јономерите се познати поради тоа што имаат способност да дејствуваат како средства кои се полнат и повторно ослободуваат флуор при професионална апликација на флуориди или при употреба на флуоридни паста за заби<sup>36</sup>. Компомерите предоминантно имаат својства на композити, па сè уште постои дилемата околу ослободување на флуорот од нив. Тоа се базира на реакцијата на неутрализација (во функционалниот дел од молекулата има мало количество на карбоксилни групи) која се одвива извесно време по иницијалното врзување на материјалот, при што се смета дека формирањето на полисолта учествува во овој процес.

## Промени на својствата на полиацид-модифицираните...

Ефектот на неутрализирање на киселините (посебно на млечната) има улога во заштитата од секундарен кариес. Во плунката во нормални околности се наоѓа одредено количество на киселини и со зголемување на нивното ниво (односно намалување на pH) доаѓа до пореметување на рамнотежата на процесите на деминерализација и реминерализација на забните супстанции во корист на деминерализацијата, што е чекор кон појава на кариесот. Од посебно значење е присуството на фосфорната киселина која најчесто доаѓа од храната што се внесува, како и пијалците од типот на Соса-Сола. Таа се среќава во четири облика:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Со пад на pH на плунката, се зголемува нивото на  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , кој има кариоген потенцијал<sup>29</sup>. Во зрелиот плак доаѓа до појава на ефектот на концентрирање на киселите метаболити со помош на фосфорната киселина естерски врзана за екстрацелуларните полисахариди<sup>17</sup>. Млечната и лимонската киселина, покрај внесувањето со храната (пред сè во овошните сокови) се создаваат и како меѓупродукти на разградбата на гликозата во процесот на аеробна гликолиза и во циклусот на лимонска киселина (Кребсов циклус)<sup>2</sup>, и повторно доведуваат до намалување на нивото на pH и суцептибилност кон кариес<sup>17</sup>.

Промените во pH на растворот се придружени со промени во смисла на зголемување на масата на материјалите, односно со апсорпција на вода која ја промовира секундарната ацидо-базна реакција. Сепак, подоцна доаѓа до губење на маса во однос на иницијалните вредности<sup>65</sup>. Интеракцијата во овие материјали е сложена, и ја вклучува апсорпцијата на вода, растворувањето и неутрализацијата<sup>70</sup>.

Поради тоа што компомерите не содржат вода, поставувањето во водена средина има многу важна улога врз механичките способности на овој материјал. Имено, тоа би водело до зголемување на неутрализационата реакција, иако од друга страна не доаѓа до развој на појака структура<sup>65</sup>.

Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

## **2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРА**

## 2. 1. Историски развој

Глас-јономер цементите (ацидо- базни цемента) станаа достапни како резултат на пионерските студии на **Alan Wilson** и **Brian Kent** во *Laboratory of the Government Chemist, London*, во доцните 1960 -ти <sup>21,22,23,24,102,103,104</sup>, а денес се широко прифатени како дентални реставративни материјали<sup>50,72,105</sup>, докажано погодни за реставрација на неретентивни цервикални кавитети и на кавитети на млечните заби <sup>27,33,93</sup>. Оваа нивна употреба се должи главно на нивното својство за ослободување на флуор <sup>20,36,52,86,87,101</sup> и инхибиција на формацијата на секундарен кариес <sup>41,75</sup>. Тоа се цемента што се состојат од базично стакло и кисел полимер и се врзуваат со ацидо- базна реакција меѓу овие две компоненти <sup>59</sup>.

Овие дентални цементите беа добиени по изведувањето на екстензивни студии врз базичната хемиска структура на силикатните цемента <sup>25,96,100,102,103</sup>, со модификација на односот  $Al_2O_3/SiO_2$  во *силикатното стакло*. Тоа не се разградува под дејство на киселина и по третман со киселина растворена во вода ослободува јони кои го формираат цементот, обично  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$ , или поретко  $Sr^{2+}$ ,  $La^{2+}$ , или  $Zn^{2+}$ , во зависност од составот<sup>59,40</sup>. Беа развиени нови, пореактивни стакла со висок степен на флуориди, а клучно беше откривањето на ефектот на тартарната киселина во подобрување на својствата на врзувањето на цементите<sup>104</sup>. Според **Wilson et al.**<sup>104</sup>, односот  $Al_2O_3/SiO_2$  треба да биде 1: 2 или повеќе и содржината на флуор може да биде до 23%. Поновите формулации на стакла содржат повеќе натриум и помалку флуориди. Од скоро се употребуваат стакла што содржат Sr, Ba и Zn<sup>9</sup>.

*Киселиот полимер* е типична поли (акрилна) киселина, но може да се состои од кополимери на акрилната, итаконичната, малеичната и

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

фосфоничната киселина<sup>59,71</sup>. Сепак, главен адитив што се употребува во глас- јономер цементите останува (+) изомерна форма на тартарната киселина. Таа се додава до ниво од 5- 10% со цел да се продолжи времето за манипулација и да ја подобри компресивната моќ. Покрај тоа, се смета дека го прави цементот полесен за мешање поради редуција на нехомогеностите и индиректно ја подобрува површината на примероците<sup>67</sup>.

Во испитувањата<sup>97</sup> кои ги третираат полиалкеноатните цемента кај деца, дојдено е до заклучок дека по отстранувањето на материјалот, дентинот останува здрав, интактен; а, тие пак делуваат и на бактериите во околината преку редуција на популациите на *Streptococcus Mutans* и на *Lactobacillus*. Покрај ова, постои и ефектот на реминерализација за разлика од случаите кога е употребуван амалгамот. Некои испитувања укажуваат дека овие материјали можат да бидат "наполнети" со амбиентални флуориди (како при професионален третман со флуориди), со што може да се дополни флуоридот во материјалот<sup>12,36</sup>.

Останува незаменлива употребата на глас- јономерите во неразвиените средини, при изведбата на АРТ (Атрауматски Реставративен Третман), каде што нема услови за фотополимеризација<sup>11</sup>.

И покрај сите подобрувања, сèуште остануваа два проблеми со глас- јономер цементите: осетливост на влага и недостиг на "командувано врзување"<sup>40</sup>. Во 1980тите беа развиени хибридни материјали во кои водата од составот на глас- јономерниот систем беше заменета со водено- растворливи мономерни системи способни за слободна полимеризација на радикалите. Така, мономерите како хидроксиетил метакрилатот (HEMA) и полиетилен гликол диметакрилат беа употребени со хемиски редокс иницијаторски систем како водород пероксид/ бакарен јон или бензоил пероксид/ сулфинатна сол. Овие материјали имаат двоен механизам на врзување што ја вклучува ацидо- базната реакција на поликиселината со стаклото плус полимеризационата реакција.

Antonucci et al.<sup>3</sup> инкорпорирале водено- растворливи (поли-етилен оксид или гликол, желатин, поливинил алкохол или поливинил пиридин) или компатибилни полимери во глас- јономер цементите самостојно или во

## Промени на својствата на полиацид-модифицираните. . .

комбинација со полимеризирачки системи. Сите овие системи инволвирале формирање на пенетрирачка полимерна мрежа што ја комбинира со ацидо-базната вкрстена реакција на поликиселината од металниот јон со вкрстената полимеризација на мономерниот систем. Овие материјали имале поголема дијаметрална тензиона и компресивна сила.

Подоцнежниот развој е во правец кон твр. **смолесто модифицирани глас-јономери**, кои се светлосно-полимеризирачки и имаат подобрени козметички својства. Тие се со значително подобрени перформанси во споредба со традиционалните глас-јономери<sup>90</sup>.

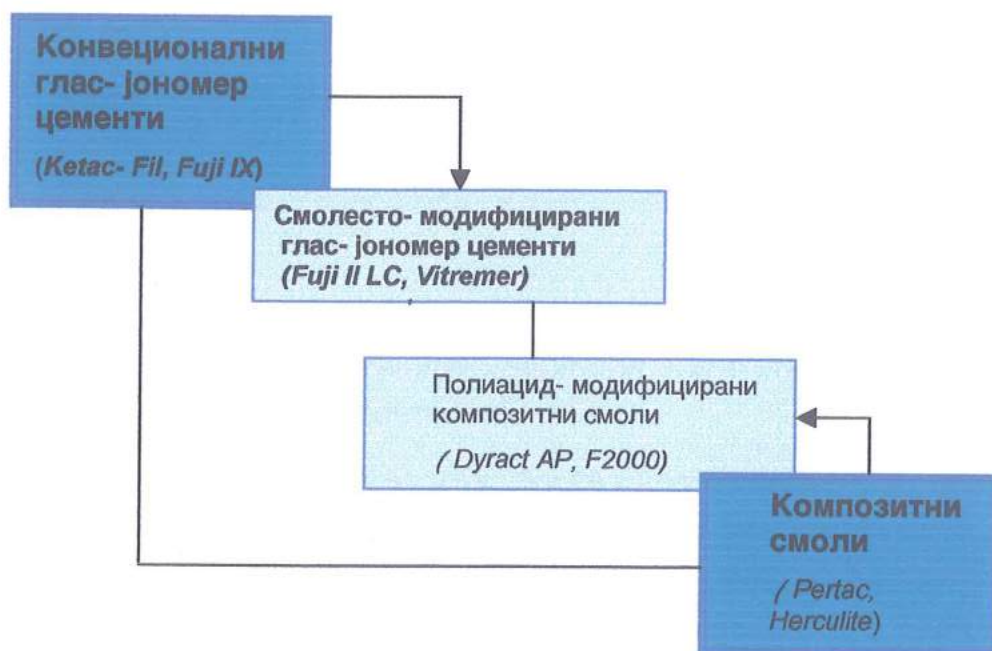
Овие материјали, развиени од **Mitra et al.**<sup>63</sup> се хибридни глас-јономери каде прашокот е составен примарно од радио-опакен флуоро-алумино-силикатен стаклен прашок што содржи фотосензитивна супстанција. Течноста е воден раствор на кополимер на полиакрилна киселина што содржи странични метакрилатни групи заедно со приближно 10% XEMA и фото иницијатор. Врзувањето на смолесто-модифицираните глас-јономер цементи се карактеризира со иницијална ацидо-базна реакција и понатамошна фотополимеризација на смолестиот матрикс по ирадијација со видлива светлина<sup>37</sup>. Врзаните цементи содржат интерпенетрирачка мрежа на поли(XEMA) и полиацидни соли<sup>47</sup>. Сепак, критична е улогата на водата во промовирањето на ацидо-базната реакција, така да кај смолесто-модифицираните глас-јономери таа е на пониско ниво во споредба со конвенционалните глас-јономер цементи<sup>30</sup>.

Поради фактот дека и овој тип на материјали не ја достигнуваат цврстината и отпорноста на композитите, од неодамна е развиен нов тип реставративни материјали, кои ги комбинираат хемиските својства на глас-јономерите и композитите (**Слика 1**). Тие се одликуваат со тоа што содржат материји карактеристични за глас-јономерите (*стронциум или бариум алуминосиликатни стаклени партикли што не се разградуваат под дејство на киселина и киселина растворлива во вода*), но во инсуфициентни количини за да ја промовираат ацидо-базната реакција во темно<sup>59</sup>; и полиацид-модифицирани диметакрилатни мономерни<sup>30</sup>. Се разликуваат од глас-јономер цементите во најмалку два аспекта: прво, стаклените честички се делумно силанизирани за да обезбедат директна врска со смолестиот



## Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

матрикс, и второ, матриксот се создава само со светлосна полимеризација<sup>61</sup>. Овие материјали се врзуваат при изложување на видлива светлина (со бранова должина од 460 - 470 нм) и се познати под името **полиацид-модифицирани композитни смоли (компомери)** <sup>31,55,42</sup>.



**Слика 1.** Глас-јономер- композитен континуум меѓу двата екстрими

Во составот на компомерите не фигурира водата (тие се анхидрозни)<sup>46</sup>, така што реакција на неутрализација може евентуално да се јави само откако водата ќе пенетрира низ полимеричната ковалентна мрежа и ќе формира ковалентни врски<sup>18</sup>, иако и во тој случај реакцијата секако ќе биде лимитирана од ригидноста на материјалот<sup>17</sup>. Процесот на неутрализација кај компомерите е многу важен, бидејќи се смета дека формирањето на полисолите има улога во консекутивното ослободување на флуориди на површината на честичките на стаклениот полнител<sup>18,55</sup>. Иако нивото на ослободување на флуориди е пониско во однос на глас-јономерите, сепак обезбедува значително ниво на кариес инхибиција<sup>62,91</sup>.

Овие материјали обезбедуваат доволна цврстина и отпорност на цвакопритисок, кој е во речиси идентичен со оној на композитните материјали<sup>7</sup>.

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

Најчести индикации за употребата на полиацид- модифицираните композитни смоли се:

- *минималните оклузални кавитети*, каде покажуваат добро ретентивно ниво<sup>19</sup>;
- *сендвич- техниката*, бидејќи се смета дека се симплифицира постапката поради употребата на еден бондинг систем и за компомерот и за композитот<sup>26</sup>. Оваа техника е особено ефикасна кај Класа II на кавитети каде ја подобрува адаптацијата кон дентинот и цервикалниот емајл<sup>14,51,73,54</sup>;
- *рестаурации кои не се под дејство на цвакопритисок*: интерпроксимални антериорни и цервикални кариозни кавитети, каде ретенцијата и естетиката се задоволителни<sup>89</sup>;
- *рестаурации на млечни заби*: тие се одлична замена за амалгамот, кој е неестетски; како и за конвенционалните глас- јономер цемента, кои имаат многу послаба механичка отпорност и поголема растворливост во оралната средина во однос на компомерите<sup>54,73,1</sup>. Овие материјали покажуваат добра адхезивност кон емајлот и дентинот на млечните заби, а адхезијата се подобрува со претходно нагризување на забот<sup>1</sup>;
- *неретенциони цервикални кавитети*: поради потребата од добра ретенција и воспоставување на добра врска на забот со рестауративното средство<sup>32</sup>.

### **2 . 2 . Преглед од литературата за тестот на биаксијална флексиона сила**

Механичката сила е важен фактор што го контролира клиничкиот успех на денталните рестаурации. Екстремно е тешко да се индуцира чист стрес од еден вид на одредено тело. Вообичаено, комплексната дистрибуција на стресот што се индуцирани од компресивни и тензиони притисоци се присутни кај најголем број од примероците во практични услови. Тензионите стресови лесно се одредуваат кај кршливите материјали. Сепак, кршливите

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

материјали се послаби на тензија и тензионите стресови се поголеми од компресионите<sup>8</sup>.

Тестот за одредување на биаксијалната флексиона сила е во последно време сè почесто користен метод за верификација на механичката издржливост на кршливите материјали, пред сè порцеланите<sup>18, 34, 35</sup>, но и на другите дентални реставративни материјали<sup>132</sup>.

Мерењето на силата на кршливите материјали под биаксијални флексиони услови е сигурно, бидејќи максималните тензиони стресови се јавуваат во централниот регион на товарот<sup>61</sup>. Ова овозможува да се тестираат и примероци со оштетувања на површината при што резултатите се независни од нивната состојба<sup>95, 81</sup>. Максималните тензиони стресови се генерираат на површината на примерокот, така да фрактурата обично потекнува од површинските дефекти или пукнатини<sup>34</sup>.

Постојат различни модификации на овој тест:

- прстен на прстен<sup>48</sup>;
- клип на прстен<sup>85</sup>;
- топче на прстен<sup>84</sup>;
- прстен на топче<sup>82</sup>;
- клип на три топчиња<sup>49</sup>.

**Marshall et al.**<sup>56</sup> ја модифицирале равенката за стресот за да ги коригираат геометриските ефекти со што демонстрирале дека стресот добиен со оваа модифицирана равенка за два типа на стакла корелира со вредностите добиени со мерењето на напнатоста.

Анализите на влијанието на хидратацијата на биаксијалната флексиона сила на глас-јономер цементите имплицираат дека силата е зависна од степенот на хидратација, а тој од своја страна зависи од времето поминато од мешањето. Клиничкото значење се состои во тоа дека глас-јономер цементите не треба да се изложуваат на екстринзична вода (т. е. да бидат заштитени од дејството на плунката) барем половина час по апликацијата<sup>81</sup>.

Со цел да се претворат глас-јономерите од претежно кршливи во поеластични материјали, **Poolthong et al.** испитувале цемента во кои биле

## **Промени на својствата на полиацид-модифицираните. . .**

инкорпорирани алуминиумски влакна (за подобрување на флексионите својства) и јаглеродни влакна (за подобрување на јачината и модулот на еластичност). За ваквото испитување неопходен бил метод на тестирање кој нема да зависи од површинските пукнатини и во овој случај е применет биаксијалниот флексионен тест, кој покажал дека овие модифицирани материјали ја достигнале цврстината на денталните композити<sup>74</sup>.

El - Kalla i Garcia - Godoy<sup>31</sup> ги компарирале својствата на компомерите (компресивната сила, биаксијалната флексиона сила, микротврдината и површинската нерамност) со смолесто-модифицираните глас-јономери и композитите. Тие дошле до заклучок дека флексионата сила на компомерите е значително поголема во однос на смолесто-модифицираните глас-јономери, но помала во однос на композитите.

При компарацијата на глас-јономер цементи, компомери и композити со употреба на биаксијален флексионен тест се укажува на фактот дека компомерите покажуваат поголеми сличности со композитите отколку со глас-јономерите, што се должи пред сè на нивниот хемиски состав<sup>39</sup>.

### **2 . 3 . Преглед од литературата за водената апсорпција и секундарната ацидо-базна реакција**

Рестаураивните материјали што се користат во стоматологијата треба да имаат долготрајност и издржливост во условите во оралната шуплина, посебно при контакт со плунката.

Со цел да се верифицира постоењето на хидратацијата, водата во материјалите е класифицирана како <sup>46</sup> "испарлива" и "неиспарлива". Водата што испарува е слабо врзана и може да се отстрани со исушување, додека онаа што испарува не може да се отстрани со исушување на собна температура. Односот меѓу неиспарливата со испарливата вода е познат под името *степен на хидратација*. Присуството на екстинзична вода при

## Промени на својствата на полиацид-модифицираните. . .

врзувањето го зголемува степенот на хидратацијата, а ја редуцира силата на материјалите<sup>81</sup>.

Примањето на течност и растворливоста на овие материјали има големо клиничко значење затоа што примената вода делува како пластификатор и го ослабува материјалот. Нивното понатамошно неконтролирано ширење може да предизвика дополнителен притисок на околното ткиво на забот. Истекување на растворливите компоненти од материјалот може да води кон несакан ткивен одговор и растворување на самиот материјал, растворување на матриксот<sup>46</sup>, што пак ќе води кон деградација на реставрацијата<sup>47</sup>.

Според **Bowen et al.**<sup>13</sup> димензионалните промени поради примањето на водата може да доведат до компензација на иницијалната полимеризациона контракција, што помага во редукација на маргиналниот проток<sup>88</sup>, главно кај композитните смоли, но и кај хемиски врзаните глас-јономери. Поради фактот дека матриксот на хемиски врзаниот глас-јономер формира полимерен комплекс, за очекување е дека хигроскопната експанзија ќе ја намали маргиналната пукнатина, а уште повеќе дека ќе дојде до зголемување на отпорноста, бидејќи процесот на врзување напредува по имерзијата во вода<sup>45</sup>. Додека компензацијата на контракцијата по апликацијата на реставрацијата е пожелна, не е точно познато колкав степен на експанзија е всушност пожелен. Имено, проблемот се состои во тоа дека иако полимеризационата контракција е константна низ целиот материјал, нејзините ефекти се различни зависно од формата на кавитетот. Забележени се случаи каде поради хигроскопната експанзија доаѓа до притисок кој доведува до пукнатина на забот<sup>16</sup>.

Количеството на вода што се апсорбира се смета дека е под контрола на дифузијата. Постојат бројни фактори кои го детерминираат дифузиониот коефициент на полимеричниот материјал:

- хидрофилноста на смолата;
- волуменот на смолата што го формира матриксот;
- природата на полнителот меѓу смолата и честичките на полнителот;

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

- површината изложена на водена средина;
- степенот на конверзија, структурата и густината на полимеричната мрежа и
- присуството на воздух во матриксот<sup>46</sup>.

Хигроскопната експанзија ослободува од интерни стресови предизвикани од полимеризационата контракција што се јавува за време на реакцијата на врзување на материјалите базирани на смола<sup>3</sup>.

Кога полимеричен материјал се става во воден медиум, се случуваат две работи: (i) апсорпција на вода и (ii) растворање на водено растворливите супстанции, како што се олигомерите и иницијаторските резидуи. *Водата може да е поврзана и искористена за секундарна ацидо-базна реакција (реакција на неутрализација) меѓу карбоксилните киселински групи на молекулите на смолата и стаклениот полнител кој има својство да испушта јони*<sup>65</sup>.

**Berg**<sup>16</sup> наоѓа дека реакцијата на неутрализација се случува само по поставувањето на реставрацијата и откако ќе се апсорбира вода од плунката на површината на реставрацијата. Во присуство на вода од околината, киселинските функционални групи што се припоени кон мономерната единица се дел од полимеризираниот материјал и може да реагираат со стаклото (базата) и да иницираат ацидо-базна реакција, при што како резултат на оваа реакција, се ослободуваат флуориди<sup>46</sup>.

Ацидо-базната реакција е во почетокот инхибирана од отсуството на вода во формулацијата на материјалот, а потоа по апсорпцијата на вода реакцијата е ограничена од ригидноста на материјалот. Примероците кои биле складирани на суво покажале појаки механички својства од оние кои биле складирани во водена средина<sup>17</sup>.

Во испитувањата извршени од **Meyer et al.**<sup>61</sup> се доаѓа до сознание дека најмногу вода примаат смолесто-модифицираните глас-јономери; помалку од нив конвенционалните глас-јономери; а најмалку компомерите. Водата има различни ефекти врз испитуваните материјали, пред сè, предизвикува отекување на материјалите. Кај смолесто- модифицираните глас- јономер

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

цементи тој процент е најголем поради тоа што содржи синџири на полиХЕМА, кои се хидрофилни, така да се однесува како хидрогел. И конвенционалните глас- јономер цементи исто така апсорбираат релативно големо количество на вода, иако тие не отекуваат толку многу како претходните. Низ компомерите водата дифундира многу споро, поради што се очекува и хигроскопната експанзија да продолжи долгорочно<sup>61</sup>.

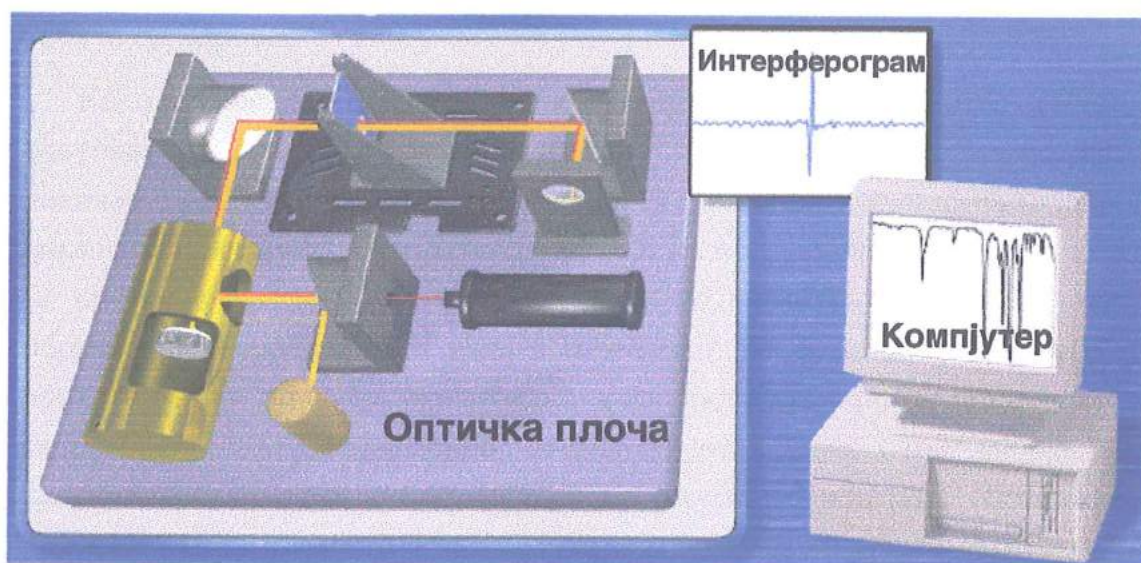
Во развојот и подобрувањето на материјалите, потребни се методи кои ќе ги проценат факторите што го контролираат нивото и проширеноста на ацидо- базната и полимеризациона реакција во услови кога материјалите се во стврдната состојба. Класичните методи за мерење на силите, тврдината и сл. можат да дадат само квалитативни податоци за хемиските фактори, а не можат квантитативно да ги одредат реакциите што се одвиваат во одреден момент.

За испитување на постоењето на ацидо- база (неутрализациона) реакција сè повеќе се користат спектроскопските методи. Најчесто користени спектроскопски методи се: конвенционалната дисперзивна инфрацрвена спектроскопија, а во поново време FTIR-спектроскопијата (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)- техника со поголема сензитивност од претходната<sup>84,78,44</sup>, Raman спектроскопија<sup>107</sup>, фотоакустичната спектроскопија<sup>76</sup>.

Конвенционалната спектроскопија бара подолго време да се снимат спектарот, па може да се користи само кај потполно стврднати цементи. За разлика од неа, FTIR- спектроскопијата има време на скенирање од 0, 2 секунди, па може да се снимат спектрите на цементите додека се стврднуваат<sup>25, 67</sup>. Инфрацрвените спектроскопски студии на глас-јономер цементите покажуваат дека во иницијалните фази на неутрализационата реакција се формираат калциумови соли, а подоцна алуминиумови. По финалната реакција има приближно еднакво количество на двата типа на соли<sup>25</sup>. Со инфрацрвена спектроскопија се добиваат широки апсорпциски платоа што се должи на водата (1634 и 3270  $\text{cm}^{-1}$ ), што делумно ги преклопува карактеристичните врвови на полиакрилната киселина кај глас-јономер цементите и смолестите мономери кај смолесто- модифицираните глас- јономер цементи<sup>107</sup>.

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

Спектроскопските студии помагаат во откривање на хемиските својства на поединечни материјали. Спектрите добиени со FTIR- спектроскопија на компомерите укажуваат дека по складирање во вода доаѓа до поместување на комплексниот естерски врв од  $1725\text{ cm}^{-1}$  кон  $1712\text{ cm}^{-1}$  поради потрошувачката на нејонизираните карбоксилни групи од јонизацијата на водата. Регионот околу  $1642\text{ cm}^{-1}$  е проширен поради површински апсорбираната вода, додека зголемена апсорбанција се среќава во регионот од  $1600 - 1500\text{ cm}^{-1}$  поради формирањето на карбоксилатни соли. Послабата отпорност на компомерите кон силите на цвакопритисокот во споредба со композитите може да се објасни со развојот на површинска обвивка богата со карбоксилатни соли (кои се резултат на секундарната ацидо - базна реакција) по складирање во вода<sup>58</sup>.



**Слика 2. ФТИР- спектроскоп со неговите основни компоненти: оптичка плоча и компјутер**



Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

## 2. 4 . Преглед од литературата за промените во вредноста на рН на растворите

Пред шеесеттина години **Stephan**<sup>85</sup> дошол до заклучок дека кариесот резултира од пролонгираното изложување на забните супстанции на рН вредност под критичната која изнесува 5, 5. Подоцна е пронајдено дека активен кариес среќаваме во услови на рН од  $4, 9 \pm 0, 2$  во оралната средина и дека се стопира кога ќе дојде до вредноста од  $5, 7 \pm 0, 5$ <sup>43</sup>.

Глас-јономерното јадро на компомерите е составено од континуиран матрикс што се состои од соли формирани во процесот на неутрализација, со дисконтинуирана фаза на полнителот диспергиран во него.

Полнителот од своја страна се состои од значително количество на база која нема стапено во хемиска реакција, која може да ја неутрализира локално присутната киселина. Освен покачувањето на вредноста на рН која го стопира кариесот, ова може да претставува дополнителен механизам за заштита на забите од кариес<sup>68</sup>.

Како секоја сол, глас- полиалкеноатните (јономерните) цемента се осетливи на ерозија во кисели услови<sup>57,80,92</sup>. Сепак, серии на истражувања покажале дека отпорноста кон кисела рН зависи од времето на мешањето на цементот, времетраењето на експозиција на еродирачкиот медиум, како и рН на еродирачкиот медиум. Овие цемента се резистентни кон рН нивоа што нормално се среќаваат *in vivo*, а почнуваат да еродираат на нивоа кои го претставуваат долниот екстрем на физиолошката норма, така што постои резистенција кон ерозија во оралната средина. Оваа резистенција може да биде компромитирана ако не се одржува адекватна контрола на влажноста за време на поставувањето и веднаш по поставувањето (првите 30тина минути) и ако пациентот го подложува материјалот на регуларно перорално внесување на хранливи материји со низок рН<sup>94</sup>.

Пуферскиот ефект се јавува поради ерозијата на материјалот што води кон рапидно формирање на локална течност во вид на филм на површината на примерокот чиј ацидитет е сличен на оној кај стопираниот кариес<sup>64</sup>.

Промената на рН вредноста на средината во која се наоѓаат од страна на ацидо- базните цемента се јавува без разлика дали иницијалната вредност е

## Промени на својствата на полиацид-модифицираните. . .

кисела, слабо алкална или речиси неутрална. Освен во млечна киселина, овие промени не се асоцирани со значителни промени во масата на примероците, значи дека постои суптилна рамнотежа меѓу растворливите и нерастворливите реакциони продукти и степенот на хидратацијата. Глас-јономер цементите покажуваат иницијално зголемување на масата со подоцнежна редукција. Оваа отпорност на глас-јономерите може да укажува дека тие можат да влијаат на локалната рН вредност <sup>66</sup>.

Во други студии се истакнува дека кога ацидо-базните цемента се изложуваат на раствор од млечна киселина, доаѓа до покачување на нивото на рН на растворот и до губење од масата на примерокот <sup>67,69</sup>.

Кога поли-ацид модифицирани композити ќе се постават во раствор од млечна киселина, млечната киселина ќе реагира со базичниот стаклен полнител и ќе формира мешавина од калциум и алуминиум лактати <sup>70</sup>. Сите испитувани компомери имаат способност да го зголемуваат нивото на рН на млечната киселина во која се складираат, но тој ефект се намалува со текот на времето <sup>38,70</sup>.

Структурата на компомерите се дезинтегрира на ниска рН вредност, што се должи на појачаната хидролитичка деградација што се јавува на допирната површина меѓу матриксот и полнителот. Покрај стаклениот полнител кој може да ослободува флуор <sup>53,60,77,79,83</sup>, извор може да биде и смолестиот матрикс. Ослободувањето на флуор се зголемува при низок рН и при зголемување на хидролитичките ензими во плунката <sup>37</sup>.

Во усната празнина се јавуваат најчесто органски киселини (млечна и лимонска киселина) и потекнуваат главно од активноста на бактериите. Нискиот рН асоциран со овие киселини го зголемува нивото на ослободување на флуор, способноста за создавање на комплекси на анјонот од овие органски киселини исто така придонесува за ослободување на флуор<sup>55</sup>.

Ben - Amar *et al.* <sup>10</sup> ја испитувале промената на рН на површината на реставрациите и дошле до заклучок дека постои значително зголемување на површинскиот рН и дека одложувањето на светлосната полимеризација влијае незначително на намалувањето на ацидитетот.

Промени на својствата на полиацид-модифицираните. . .

### **3. ЦЕЛ НА ТРУДОТ**

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

**Е**ден од основните предуслови при добивањето на нови, поусовршени материјали е нивната биокompatибилност, односно максималната сродност со средината во која ќе бидат поставени, во овој случај оралната празнина.

*Компомерите се едни од поновите (посовршени) материјали кои наоѓаат примена во детската стоматологија. Имајќи го во предвид овој факт, си поставивме за цел да проучиме некои нивни својства- значајни за клиничката пракса.*

Во таа смисла ќе извршиме:

- одредување на *биаксијалната флексиона сила на компомерите*, која би ни укажала на промена на својствата на испитуваните материјали по складирање во даден раствор;
- одредување на *промените во масата на примероците* поради апсорпција на вода што резултира со редукција на полимеризационата контракција и маргиналниот проток од една страна и истовремено е промотор на одвивање на ацидо- базна реакција;

## Промени на својствата на полиацид-модифицираните. . .

- откривање на присуството на *секундарна ацидо-базна (неутрализациона) реакција*, значајна поради ефектот на ослободување на јони, пред сè на флуор и потенцирање на антикариогените својства на компомерите;
- одредување на *промените во нивото на рН на растворите* во кои се складирани примероците и утврдување на процесот на неутрализација на киселините во усната шуплина, кој е уште еден фактор во редуцијата на кариесот;
- компарација на вредностите за дадените параметри меѓу различните типови на компомери, како и споредба на компомерите со глас - јономерите и композитите.

Промени на својствата на полиацид-модифицираните. . .

## 4. МАТЕРИЈАЛ

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

**В**о испитувањата беа користени 3 вида на поли- ацид модифицирани композитни смоли- компомери:

*Dyract AP ;*

*Compoglass F ;*

*F 2000.*

Како контрола ни послужија по еден глас-јономер цемент (*Aqua Cem*) и еден композит (*XRV Herculite Prodigy*).

Материјалите и нивниот состав се прикажани во **Табела 1.**

Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

Табела 1. Материјали користени во студијата

материјал и производител	тип	состав
<b>Dyract AP</b> (Dentsly De Trey , Konst: Deutschland)	Полиацид-модифициран комполит (компомер)	Полимеризирачки смоли , ТЦБ смола, стронциум- флуоро силикатно стакло, стронциум флуорид, фото иницијатори , стабилизатори
<b>Compoglass F</b> (Ivoclar -Vivadent , Schaan , Liechtenstein)	Полиацид-модифициран комполит (компомер)	Уретан - диметакрилат, тетраетилен - гликол диметакрилат, циклоалифатичен дикарбоксиле кисел диметакрилат, итербиум три - флуорид, Ба- флуоросиликатно стакло, сфероиден мешан ок катализатори, стабилизат пигменти
<b>F 2000</b> (3M , St . Paul , USA)	Полиацид-модифициран комполит (компомер)	ЦДМА олигомер, ГДМА, флуоро- алумино- силикатно стакло, фото- иницијатори, стабилизатори
<b>Aqua Cem</b> (Dentsply De Trey , Konst: Deutschland )	Глас-јономер цемент	Ца- На- флуоро- фосфоро- алуминиум силикат, полиакрилна киселина, тартарна киселина, жолт железен оксид
<b>XRV Herculite Prodigy</b> ( Kerr , Orange , USA )	Комполит	79% неоргански полнител со големина на честички од 0.6 микрони, композитна смола



## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

### 4.1.1. Подготовка на примероците

Беа изработени 480 дискоидни примероци; по 96 од секој поединечен материјал (24 за секој временски интервал). Примероците беа со пречник од 12,8 мм и со дебелина од 1 мм. Материјалите беа поставени во метални модли, покриени со целулоидна фолија и стегнати меѓу две метални плочки со помош на стеги.

Глас-јономер цементот беа мешани во сооднос прашок: течност 2:1.

Компомерите и композитот беа полимеризирани со помош на лампа за фотополимеризација со сина светлина со бранова должина од 460- 470 нм и времетраење од 40 секунди од секоја страна на модлата.

Глас-јономер цементот се стврдуваа на собна температура во времетраење од 1 час.

### 4.1.2. Складирање на примероците

#### а) Раствори во кои беа складирани примероците

За складирање на примероците од поединечните материјали (96) , беа користени следниве раствори:

- фосфорна киселина со концентрација 20 ммол / дм<sup>3</sup>;
- лимонска киселина со концентрација 20 ммол / дм<sup>3</sup>;
- млечна киселина со концентрација 20 ммол / дм<sup>3</sup>;
- дестилирана вода (контрола).

Примероците од секој поединечен материјал беа складирани посебно во 3 мл. од секој од наведените раствори ( по 6 во секој тип на раствор).

## **Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .**

### *б) Времетраење на складирањето*

Примероците беа складирани во течности, а тестирањето беше вршено по изминување на следниве временски интервали :

- 1 ден;
- 1 недела;
- 1 месец;
- 6 месеци.

За секој временски период беа изработени по 120 примероци и тоа по 24 од секој поединечен материјал.

### **4 . 1 . 3 . План за изведување на испитувањата**

Планираните испитувања беа реализирани на Одделот за Дентални Биоматеријали при King's College London;

- Испитувањата беа изведувани во следните временски интервали: по 1 ден, по 1 недела, по 1 месец и по 6 месеци;
- Секој примерок беше тестиран за одредување на следните параметри:
  - тест на биаксијална флексиона сила ;
  - промена на масата (примање на вода);
  - промена на нивото на рН на солуцијата во која е складиран;
  - појава на секундарна ацидо- базна реакција.

Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

## 5. МЕТОДИ

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

**В**о реализацијата на претходно поставените цели ги користевме следните методи:

### **5 . 1 . Одредување на количеството на примање на вода (промена во масата)**

Оваа постапка се состои во мерење на масата на секој примерок пред и по одредениот временски период на складирање во растворите.

Примероците беа мерени пред да се стават во течноста и по вадењето од неа (претходно се сушат со лабораториска апсорбирачка хартија). Мерењата беа вршатени со помош на лабораториска вага од типот **METTLER® AT 250** со точност од 0. 0001 г. Целта на оваа процедура е да се определи разликата во масата, т. е. примањето на вода во примероците што би укажало на постоење на секундарна ацидо-базна реакција.

### **5.2 Одредување на промената на нивото на рН на растворите во кои се складирани примероците**

По изминувањето на секој од предвидените временски интервали се мери нивото на рН на растворите со помош на дигитален рН-метар (*Whatmann® PHA 2000*) со стаклена електрода кој претходно е калибриран со стандардни пуфери со рН 7.0 и рН 4.0. Како контролна вредност ни служеше вредноста на рН на растворите измерена веднаш по подготовката на истите.

### **5.3 Испитување на биаксијалната флексиона сила на материјалите**

За одредување на биаксијалната флексиона сила ја користевме универзалната машина за тестирање (*Instron Universal Testing Machine Model 1193, Instron Corp., Canton, USA*). Од можните опции за биаксијално флексионо тестирање се послуживме со методот "клип на прстен", кој се состои од поставување на примерокот на цилиндричен прстен со дијаметар компатибилен со дијаметарот на примерокот и оптоварување со клип кој се движи со брзина на главата на клипот од 0.05 mm / min.

Постапката опфаќа:

- одредување на точните димензии на секој примерок со нониус со точност од 0.01 cm.;
- изведување на тестот со графичко бележење на добиените резултати ;
- пресметување на вредноста на биаксијалната флексиона сила.

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

Формулата која е биде употребена е равенката развиена од страна на **Shetty et al.**<sup>82</sup>, каде што напнатоста при кршењето може да се искаже како:

$$\sigma = AP/t^2$$

$$A=3/(4\pi) [2(1+\nu) \ln(a/r_o^*) + (1-\nu) \{(2a^2 - r_o^{*2})/2b^2\} + 1+\nu]$$

каде што:

P- аплициран товар при кршење;

$\sigma$  - коефициент на Poisson ( вредноста е 0. 35 за сите тестирани материјали);

a -радиусот на потпорниот круг;

b - радиусот на дискоидниот примерок;

t - дебелина на дискоидниот примерок;

$r_o^*$  - радиус на топчето употребено за оптоварување - за мали вредности на  $r_o^*$ , како оние во оваа студија:

$r_o^* = (1.6 r_o^2 + t^2)^{1/2} - 0.675 t$ , каде  $r_o$  е еквивалентен радиус на контактот меѓу топчето и дискоидниот примерок, при што оптоварувањето може да се смета униформно.

### 5 . 4 Детерминирање на постоењето на секундарна ацидо-базна (неутрализациона) реакција

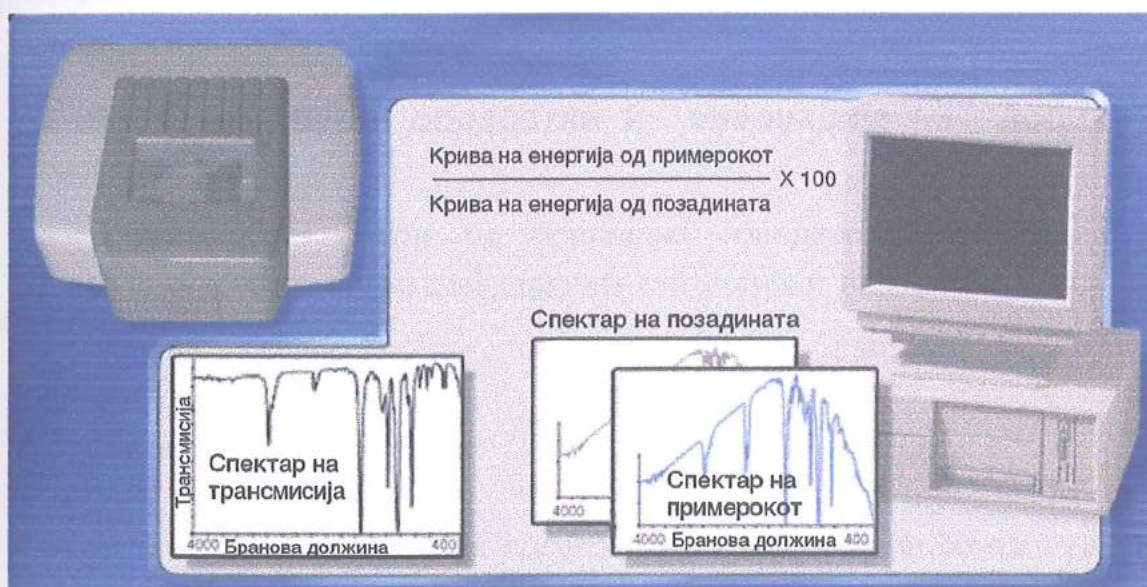
Утврдувањето на постоењето на секундарната ацидо-базна реакција го извршивме со анализа на спектарот на примероците добиен со FTIR спектроскопија (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

Основата на методата се состои во фактот дека молекулите што го сочинуваат материјалот се составени од атоми кои вибрираат. Интензитетот на вибрацијата се зголемува со апсорбирањето на инфрацрвена радијација, додека пак, секоја фреквенција на инфрацрвена радијација обезбедува прецизно количество на енергија.

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

Секоја хемиска врска има потреба од одредено количество на енергија за да вибрира. Радијацијата се апсорбира од молекулата *само ако* фреквенцијата на радијацијата обезбедува прецизно количество потребно од една од врските во молекулата. Силните вибрации апсорбираат повеќе енергија и продуцираат поголеми врвови во спектарот.

**ФТИР- спектроскопот** е составен од *оптичка плоча и компјутер*. Оптичката плоча го мери интензитетот на специјално кодираниот инфрацрвен зрак кога тој ќе мине низ примерокот. Како резултат се добива сигнал, тнр. *интерферограм*, кој содржи информации за сите фреквенции присутни во зракот. Компјутерот го чита сигналот, употребува формула за Fourier- ова трансформација за да го декодира интензитетот на секоја фреквенција и го претвора во *спектар*.



**Слика3. Добивање на ФТИР- спектар на примерокот**

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

Процедурата се состоеше од:

- подготовка на примероците (примероци кои беа складирани во претходно споменатите течности беа исушени и претворени во прашок);
- собирање на позадинскиот спектар;
- собирање на спектарот на претходно споменатите примероци.

Како контрола ни послужија спектрите добиени од примероци веднаш по полимеризацијата, кои не беа поставени во течен медиум.

Во анализата на спектарот обрнавме внимание на присуството на карбоксилатните соли ( $COOM$ ) кои настануваат со ацидо-базна реакција при водена јонизација на нејонизираните карбоксилати со базичните честички на компонентите на полнителот и односот  $COOM/COOH$  кој е резултат на хигроскопната експанзија .

### 5. 5 . Статистичка обработка и евалуација на добиените резултати

Добиените резултати од претходно изведените испитувања беа анализирани со помош на стандардните статистички параметри:

- средна вредност;
- проценти;
- стандардна девијација;

За подетална анализа на податоците се послужиравме со едно-насочна анализа на варијанса (*One way analysis of variance - ANOVA*) дополнета со *Student-Newmann-Keuls* -овиот тест .

За статистички сигнификантни се сметани оние резултати со  $p < 0, 05$  .

Статистичката обработка е изведена на персонален сметач , со помош на статистичкиот софтвер *SigmaStat 2. 0*.

Добиените податоци се прикажани табеларно и графички.



Промени на својствата на полиацид-модифицираните . . .

## 6. РЕЗУЛТАТИ

Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

Табела 2. Биаксијална флексиона сила кај материјалите по складирање од 1 ден

материјал	BFS	No.	Min.	Max.	X	SD
Dyract AP	Фосфорна киселина	6	45.727	132.373	104.306	33.165
	Лимонска киселина	6	97.579	148.408	120.992	17.189
	Млечна киселина	6	120.232	163.587	131.321	18.545
	Дестилирана вода	6	86.875	129.293	107.628	17.392
Compoglass F	Фосфорна киселина	6	106.270	164.305	125.608	21.074
	Лимонска киселина	6	94.675	151.501	115.541	26.223
	Млечна киселина	6	93.030	167.279	125.547	27.556
	Дестилирана вода	6	104.289	162.275	131.379	24.454
F 2000	Фосфорна киселина	6	90.339	126.981	107.048	19.858
	Лимонска киселина	6	103.386	120.562	111.558	8.151
	Млечна киселина	6	63.670	118.358	92.905	20.974
	Дестилирана вода	6	91.097	125.782	112.032	12.445
AquaCem	Фосфорна киселина	6	19.039	26.196	22.240	2.510
	Лимонска киселина	6	23.756	37.486	29.394	5.532
	Млечна киселина	6	22.063	35.886	29.183	5.575
	Дестилирана вода	6	21.275	30.927	26.687	4.427
Herculite	Фосфорна киселина	6	118.310	193.332	168.677	30.460
	Лимонска киселина	6	107.265	185.225	159.270	30.952
	Млечна киселина	6	137.125	196.570	175.092	22.898
	Дестилирана вода	6	158.416	215.972	188.395	23.669

**В**редностите за биаксијалната флексиона сила за материјалите кои се складирали за времетраење од 1 ден се внесени во Табела 2. Од добиените резултати може да се заклучи дека компонерите имаат поблиска вредност ( Dyract AP со  $X=104.306-107.628$  MPa, Compoglass F со  $X=125.547-131.379$  MPa, F2000 со  $X=92.905-112.032$  MPa за различните раствори во кои се складирали) на биаксијалната флексиона сила со онаа на композитите ( $X=159.270-188.395$  MPa за различните течности), односно постои статистички сигнификантна разлика ( $p<0.005$ ).

За разлика од нив, вредностите на биаксијалната флексиона сила кај глас- јономер цементот што го употребивме студијата по еднодневно складирање во киселински раствори, се покажа многу помала ( $X=22.240-29.394$  MPa) во однос на претходните две групи материјали (постои висока статистички сигнификантна разлика, т. е.  $p<0.01$ ). Тоа укажува на фактот дека глас- јономер цементите имаат многу помала отпорност кон силите на цвакопритисокот споредено со композитните смоли и поли- ацид модифицираните композити.

Резултатите што ги добивме по ова испитување, не покажуваат статистички сигнификантна разлика ни во однос на јачината на биаксијалната флексиона сила на поединечните материјали во различни киселински раствори (освен Dyract AP складиран во вода со Dyract AP складиран во млечна киселина и Aqua Cem во трите тестирани киселини).

Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

**Табела 3. Биаксијална флексиона сила кај материјалите по складирање од 1 недела**

материјал	BFS	No.	Min.	Max.	X	SD
Dyract AP	Фосфорна киселина	6	113.455	182.167	145.997	27.304
	Лимонска киселина	6	90.445	178.015	116.862	33.891
	Млечна киселина	6	103.160	161.373	127.573	22.568
	Дестилирана вода	6	109.259	169.436	141.832	29.119
Compoglass F	Фосфорна киселина	6	73.092	149.858	135.069	24.285
	Лимонска киселина	6	66.953	111.998	119.411	12.715
	Млечна киселина	6	84.514	154.900	127.578	22.572
	Дестилирана вода	6	91.375	217.593	133.670	49.092
F 2000	Фосфорна киселина	6	69.331	105.600	96.948	10.077
	Лимонска киселина	6	77.504	119.886	104.218	15.731
	Млечна киселина	6	63.670	118.358	99.493	19.254
	Дестилирана вода	6	91.097	125.782	104.889	13.777
AquaCem	Фосфорна киселина	6	19.039	26.196	18.889	2.529
	Лимонска киселина	6	23.756	37.486	24.870	6.087
	Млечна киселина	6	22.063	35.886	33.655	10.770
	Дестилирана вода	6	21.275	31.387	51.144	5.269
Herculite	Фосфорна киселина	6	118.310	193.332	172.071	22.759
	Лимонска киселина	6	107.265	185.255	143.690	32.985
	Млечна киселина	6	137.125	196.570	174.773	26.940
	Дестилирана вода	6	158.467	216.034	173.594	39.509

## Промени на својствата на полиацид-модифицираните . . .

Вредностите за биаксијалната флексиона сила по складирање од 1 недела се изложени во **Табела 3**. Нивото на силата која ја добивме е слична со оние вредности по складирањето од 1 ден. За Dyract AP најниска вредност на силата има по складирањето во лимонска киселина ( $X = 116.862$  Мпа), а највисока по складирање во фосфорна киселина ( $X = 145.997$  Мпа). Резултатите за Compoglass F се најниски по чувањето на примероците во лимонска киселина ( $X = 119.411$  Мпа), а највисоки во фосфорна киселина ( $X = 135.069$  Мпа); додека кај F2000 складирањето во фосфорна киселина негативно делува на силата и има најмала вредност ( $X = 96.948$  Мпа), за разлика од складирањето во вода кое дава највисоки вредности за биаксијалната флексиона сила ( $X = 104.889$  Мпа). Овие вредности се слабо сигнификантно различни ( $p < 0.05$ ) од вредностите на силата кај Herculite (од  $X = 143.696$  Мпа во лимонска киселина до  $X = 174.773$  Мпа во млечна киселина).

Глас-јономер цементот Aqua Cem повторно покажа значајно помали вредности ( $p < 0.001$ ) во однос на другите испитувани материјали, така што вредностите што ги добивме се движеа од 18.889 Мпа по складирање во фосфорна киселина до 33.655 Мпа во млечна киселина. Исто така, резултатите за Aqua Cem беа разнородни во зависност од растворите ( $p < 0.05$ ).

Во **Табела 4**, се прикажани вредностите за биаксијалната флексиона сила по складирање од 1 месец. Повторно вредностите на силата кај компомерите (за Dyract AP  $X = 96.101 - 109.637$  МПа, за Compoglass F  $X = 99.013 - 112.239$  МПа и за F2000  $X = 82.320 - 93.385$  МПа) се лесно статистички различни ( $p < 0.05$ ) со оние на композитот ( $X = 133.330 - 212.405$  Мпа).

Aqua Cem го продолжува трендот на слаба отпорност при биаксијално флексионо тестирање, па повторно вредностите се движат многу подолу ( $p < 0.01$ ) од претходните материјали, т. е.  $X = 12.389 - 25.680$  МПа.

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

Во однос на медиумот во кој се складирали не постоеја разлики во добиените резултати , освен Dyract AP во лимонска киселина споредено со млечна киселина ( $p < 0.01$ ) и дестилирана вода ( $p < 0.05$ ) и Herculite во сите три киселини.

Во **Табела 5.** се дадени податоците за вредностите добиени при биаксијалното флексионо тестирање на дискоидните примероци направени од испитуваните материјали, а складирали во водени раствори на наведените киселини во времетраење од 6 месеци. Тие ги потврдуваат претходните наоди кои беа добиени со пократкотрајно складирање на примероците. Имено, вредностите на биаксијалната флексиона сила на компомерите се движат во рамките од 105.331- 131.321 МПа за Dyract AP, 102.524- 117.913 МПа за Compoglass F, до 82.047- 96.704 МПа за F 2000 (вредностите добиени за F 2000 се најмали споредени со другите компомери, и се разликуваат сигнификантно од нив , со тоа што разликата со Dyract AP во сите три киселини е лесно статистички значајна  $p < 0.05$ , а со Compoglass F во фосфорна киселина е високо статистички значајна  $p < 0.01$ ).

Композитот (Herculite) повторно покажува најголема отпорност кон биаксијално флексионо оптоварување, а вредностите на притисокот кој треба да се употреби за да настане фрактура на примерокот се движат од 139.226- 154.174 МПа. Истовремено, глас- јономер цементот Aqua Cem покажува најмала отпорност и добиените вредности се несигнификантно различни за поединечните раствори, а се движат од 37. 323- 47.664 МПа.

Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

Табела 4. Биаксијална флексиона сила кај материјалите по складирање од 1 месец

материјал	BFS	No.	Min.	Max.	X	SD
Dyract AP	Фосфорна киселина	6	57.229	132.450	97.758	28.015
	Лимонска киселина	6	63.097	116.408	96.101	2.992
	Млечна киселина	6	88.961	122.941	109.637	2.023
	Дестилирана вода	6	61.052	121.148	103.564	3.706
Compoglass F	Фосфорна киселина	6	73.092	125.400	99.013	20.398
	Лимонска киселина	6	77.714	119.818	100.207	15.389
	Млечна киселина	6	90.358	123.190	104.391	12.445
	Дестилирана вода	6	95.675	121.190	112.239	8.837
F 2000	Фосфорна киселина	6	68.833	108.954	93.385	14.640
	Лимонска киселина	6	79.728	97.799	87.460	10.136
	Млечна киселина	6	58.820	98.878	82.320	15.081
	Дестилирана вода	6	79.868	103.268	89.648	8.188
AquaCem	Фосфорна киселина	6	8.821	15.221	12.389	2.143
	Лимонска киселина	6	8.034	22.881	14.738	5.389
	Млечна киселина	6	9.721	68.870	25.680	22.253
	Дестилирана вода	6	8.230	67.890	22.861	22.877
Herculite	Фосфорна киселина	6	67.609	216.021	133.330	55.347
	Лимонска киселина	6	104.640	214.235	150.216	46.238
	Млечна киселина	6	136.257	229.913	166.577	50.703
	Дестилирана вода	6	186.857	244.654	212.405	21.318

Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

Табела 5. Биаксијална флексиона сила кај материјалите по складирање од 6 месеци

материјал	BFS	No.	Min.	Max.	X	SD
Dyract AP	Фосфорна киселина	6	82.062	121.770	107.531	20.760
	Лимонска киселина	6	104.293	154.444	127.369	19.053
	Млечна киселина	6	59.822	148.715	131.321	18.545
	Дестилирана вода	6	61.594	127.202	105.331	23.430
Compoglass F	Фосфорна киселина	6	111.885	124.743	117.913	5.689
	Лимонска киселина	6	100.389	131.170	117.214	13.145
	Млечна киселина	6	79.219	121.871	108.188	16.737
	Дестилирана вода	6	69.529	135.799	102.524	23.687
F 2000	Фосфорна киселина	6	74.612	101.021	84.916	9.065
	Лимонска киселина	6	78.421	104.112	88.095	10.357
	Млечна киселина	6	86.875	115.004	96.704	9.828
	Дестилирана вода	6	58.803	95.837	82.047	13.620
AquaCem	Фосфорна киселина	6	36.512	69.873	47.664	11.676
	Лимонска киселина	6	29.220	54.184	38.338	8.745
	Млечна киселина	6	21.504	47.259	37.323	9.055
	Дестилирана вода	6	33.677	47.356	41.568	5.454
Herculite	Фосфорна киселина	6	126.947	166.167	154.174	15.168
	Лимонска киселина	6	92.628	179.541	139.226	31.003
	Млечна киселина	6	94.717	208.675	145.517	43.786
	Дестилирана вода	6	105.475	176.361	143.269	27.492



Промени на својствата на полиацид- модифицираните ...

Табела 6.Компарација на биаксијална флексиона сила меѓу испитуваните материјали по складирање од 1 ден

	DyractAP (SD)	Compogl.F (SD)	F2000 (SD)	Aqua Cem(SD)	Herculite (SD)
Фосфорна киселина	104.306 (33.165)	125.608 (21.074)	107.048 (19.858)	22.240 (2.510)	168.677 (30.460)
Лимонска киселина	120.992 (17.189)	115.541 (26.223)	111.558 (8.151)	29.394 (5.532)	159.270 (30.952)
Млечна киселина	131.321 (18.545)	125.547 (27.556)	92.905 (20.974)	29.183 (5.575)	175.092 (22.898)
Дестилирана вода	107.628 (17.392)	131.379 (24.454)	112.032 (12.445)	26.687 (4.427)	188.395 (23.669)

Податоците во Табела 6. служат за компаративно согледување на вредностите добиени со биаксијалното флексионо тестирање по еднодневно складирање на примероците. Тука постои несигнификантна разлика меѓу вредностите за биаксијалната флексиона сила на поединечните поли- ацид модифицирани композити (компомери), освен F2000 складиран во млечна киселина, кој статистички се разликува од Dyract AP и Compoglass F во истиот медиум ( $p < 0.05$ ). Композитот, како што претходно уочивме, има највисоки вредности, кои се движат до 188.395 MPa; а глас- јономер цементот - најниски- 22.240 MPa.

Табела 7.Компарација на биаксијална флексиона сила меѓу испитуваните материјали по складирање од 1 недела

	DyractAP (SD)	Compogl.F (SD)	F2000 (SD)	Aqua Cem(SD)	Herculite (SD)
Фосфорна киселина	145.997 (27.304)	135.069 (24.285)	96.948 (10.077)	18.889 (2.529)	172.071 (22.759)
Лимонска киселина	116.862 (33.891)	119.411 (12.715)	104.218 (15.731)	24.870 (6.087)	143.690 (32.985)
Млечна киселина	127.573 (22.568)	127.578 (22.572)	99.493 (19.254)	33.655 (10.770)	174.773 (26.940)
Дестилирана вода	141.832* (29.119)	133.670 (49.092)	104.889 (13.777)	51.144 (5.269)	173.594 (39.509)

\* статистичка сигнификантност обележена со ѕвездичка

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

По еднонеделно складирање (Табела 7.), вредностите добиени за компомерите повторно се движат во претходно опишаните рамки. Иако F2000 повторно покажува најмали вредности ( од 96.948 МПа по складирање во фосфорна киселина до 104.889 МПа по складирање во дестилирана вода) и тие вредности се сигнификантно различни во однос на Dyract AP во фосфорна, млечна киселина и дестилирана вода и Compoglass F во фосфорна киселина. Композитот покажува највисока вредност (143.690- 174.773МПа), глас- јономер цементот најниска (18.889- 51.144 МПа).

Во однос на складирањето на материјалите во различни раствори, а споредени со добиените резултати од претходните мерења, статистички сигнификантна разлика ( $p < 0.05$ ) постои меѓу примероците на Dyract AP и Aqua Cem кои беа складирани во фосфорна киселина и во дестилирана вода.

Складирањето од 1 месец (Табела 8.) дава значајни промени на материјалите на примероците на Dyract AP кои се складирани лимонска и млечна киселина, на примероците на F 2000 кои се складирани во лимонска киселина и во дестилирана вода ( $p < 0.05$ ) и на примероците на Aqua Cem кои се складирани во фосфорна и лимонска киселина ( $p < 0.01$ ). Имено вредностите на биаксијалната флексиона сила се движат од 97.758- 109.637 МПа за Dyract AP, 99.013- 112.239 МПа за Compoglass F и 82.320- 93.385 МПа за F 2000.

Композитот Herculite покажа вредности од 133.330 МПа до 212.405 МПа, со што повторно покажа најголема отпорност, а глас- јономерот Aqua Cem најмала отпорност (12.389- 25.680 МПа). Добиените резултати не се значајно различни од претходните.

Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

**Табела 8.** Компарација на биаксијална флексиона сила меѓу испитуваните материјали по складирање од 1 месец

	DyractAP (SD)	Compogl.F (SD)	F2000 (SD)	Aqua Cem(SD)	Herculite (SD)
Фосфорна киселина	97.758 (28.015)	99.013 (20.398)	93.385 (14.640)	12.389* (2.143)	133.330 (55.347)
Лимонска киселина	96.101* (2.992)	100.207 (15.389)	87.460* (10.136)	14.738* (5.389)	150.216 (46.238)
Млечна киселина	109.637* (2.023)	104.391 (12.445)	82.320 (15.081)	25.680 (22.253)	166.577 (50.703)
Дестилирана вода	103.564 (3.706)	112.239 (8.837)	89.648* (8.188)	22.861 (22.877)	212.405 (21.318)

\* статистичка сигнфикантност обележена со ѕвездичка

Слични резултати добивме и по 6- месечно складирање на примероците (Табела 9). Вредностите добиени за компомерите се движеа во средината (Dyract AP со X= 105.331- 131.321 МПа, Compoglass F со X= 102.524- 117.913 МПа, F 2000 со X= 82.047- 96.704 МПа), меѓу вредностите за композитот Herculite (139.226- 154.174 МПа) како највисоки и глас- јономер цементот Aqua Cem (37.323- 47.664 МПа) како најниски.

Статистички сигнификантна беше разликата во вредностите за биаксијалната флексиона сила на примероците направени од Dyract AP складирани во воден раствор на фосфорна киселина и дестилирана вода ( $p < 0.05$ ), потоа на примероците од F 2000 ( $p < 0.05$ ) складирани во воден раствор на фосфорна, лимонска киселина и дестилирана вода, Aqua Cem ( $p < 0.01$ ) во фосфорна киселина и дестилирана вода и Herculite ( $p < 0.05$ ) во дестилирана вода.

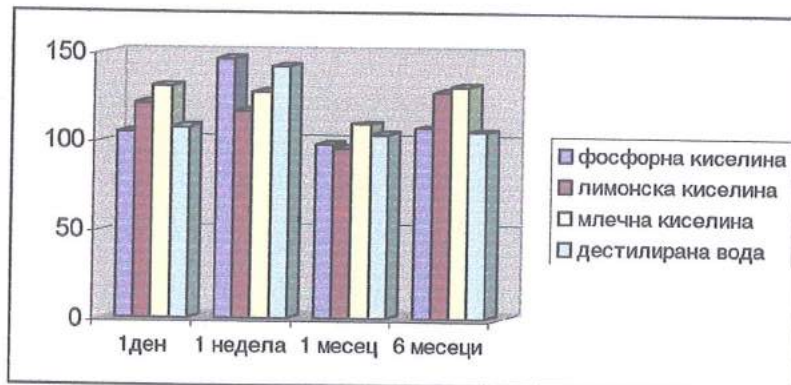
**Табела 9.** Компарација на биаксијална флексиона сила меѓу испитуваните материјали по складирање од 6 месеци

	DyractAP (SD)	Compogl.F (SD)	F2000 (SD)	Aqua Cem(SD)	Herculite (SD)
Фосфорна киселина	107.531 (20.760)	99.063 (48.638)	84.916* (9.065)	47.664* (11.676)	154.174 (15.168)
Лимонска киселина	127.369 (19.053)	117.214 (13.145)	88.095* (10.357)	38.338 (8.745)	139.226 (31.003)
Млечна киселина	131.321 (18.545)	108.188 (16.737)	96.704 (9.828)	37.323 (9.055)	145.517 (43.786)
Дестилирана вода	105.331 (23.430)	102.524 (23.687)	82.047* (13.620)	41.568* (5.454)	143.269* (27.492)

\* статистичка сигнфикантност обележена со ѕвездичка

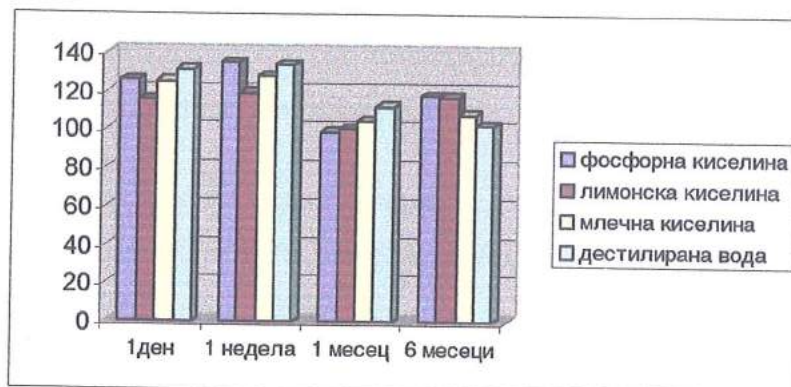
## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

Во **График 1.** се опишани промените на вредностите на биаксијалната флексиона сила кај Dyract AP во функција на времето. Вредноста на силата по складирање во фосфорна киселина покажува статистички сигнификантни разлики ( $p < 0.05$ ), односно по 1 недела доаѓа до нејзино покачување, а потоа по 1 и 6 месеци до намалување на вредноста и враќање на почетното ниво.



**График 1.** Компарација на вредностите за биаксијална флексиона сила кај Dyract AP според времетраењето на складирањето

Вредностите добиени со испитувањето на примероците на Comroglass F за тестот на биаксијална флексиона сила (**График 2.**) не се разликуваат сигнификантно во однос на временските периоди на складирањето, како и во однос на течностите во кои се складираани.



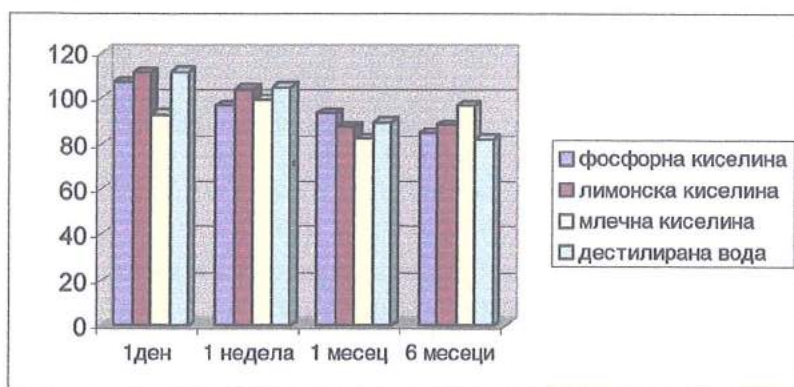
**График 2.** Компарација на вредностите за биаксијална флексиона сила кај Comroglass F според времетраењето на складирањето

Во **График 3.** се прикажани вредностите на биаксијалната флексиона сила кај F 2000. Резултатите покажуваат дека доаѓа до сигнификантно

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните . . .

намалување на вредностите на силата по складирање во фосфорна и лимонска киселина до крајот на првиот месец ( $p < 0.05$ ), а потоа вреќање на почетните вредности. Исто така, сигнификантно намалување на вредностите има и кај дестилираната вода ( $p < 0.05$ ).

Примероците складирани во лимонска киселина по 1 месец и по повторната контрола по 6 месеци покажуваат сигнификантно намалување на добиените вредности.



**График 3.** Компарација на вредностите за биаксијална флексиона сила кај F 2000 според времетраењето на складирањето

За анализирање на податоците добиени за глас- јономер цементот Aqua Set е даден **График 4**. Тој укажува дека при складирањето во фосфорна киселина по една недела доаѓа до лесно сигнификантно намалување на вредностите за биаксијалната флексиона сила ( $p < 0.05$ ), додека по 6 месец, нејзината вредност високо сигнификантно се зголемува ( $p < 0.01$ ).

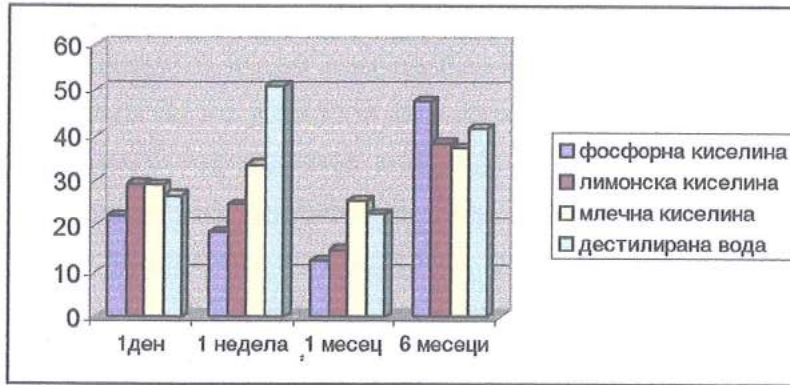
Кај лимонската киселина во почетокот доаѓа до силносигнификантно намалување на вредноста на силата ( $p < 0.01$ ), а потоа до нејзино високо сигнификантно покачување ( $p < 0.01$ ).

Примероците складирани во млечна киселина не покажуваат статистички сигнификантни промени.

Дестилираната вода доведува до неправилности во јачината на силата кои се статистички значајни. Имено, по 1 недела доаѓа до покачување на вредностите на биаксијалната флексиона сила ( $p < 0.01$ ), за по 1 месец да

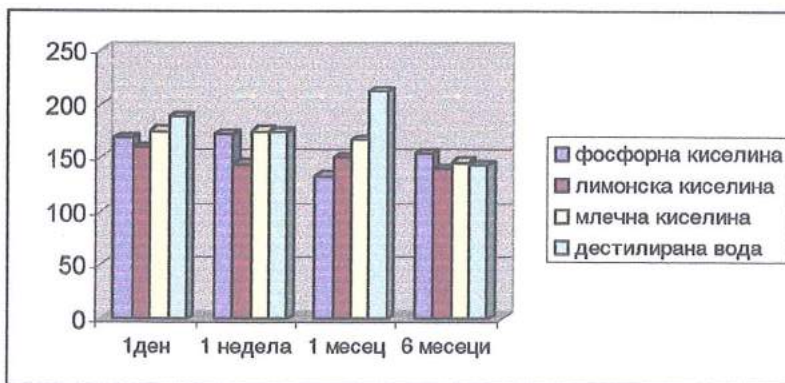
## Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

дојде до нејзино намалување ( $p < 0.05$ ), а по 6 месеци- до нејзино повторно растење ( $p < 0.01$ ).



**График 4.** Компарација на вредностите за биаксијална флексиона сила кај Aqua Cem според времетраењето на складирањето

Кај Herculite не се случуваат значајни разлики во биаксијалната флексиона сила (График 5.), без разлика на растворот за складирање на примероците. Единствена статистички сигнификантна промена ( $p < 0.05$ ) е онаа при складирањето во дестилирана вода, кога по 1 месец доаѓа до покачување на вредностите, за да по 6 месеци повторно почнат да се намалуваат.



**График 5.** Компарација на вредностите за биаксијална флексиона сила кај Herculite според времетраењето на складирањето

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

Како што укажуваат и претходните студии <sup>101,108,45</sup>, механичката сила на компомерите не се менува значајно во однос на времето. Не се смени ниту силата на композитот, иако имаше зголемување кај глас-јономерот. Помеѓу тестираните материјали, композитот (Herculite) имаше најголема биаксијална флексиона сила (133- 212 МПа во зависност од времето на складирање) во споредба со вредностите од 82- 133 МПа за компомерите и 14- 51 МПа за глас- јономер цементот (Aqua Cem). Тоа е доказ дека компомерите се вистински хибрид од композитните смоли и глас- јономер цемента, дури и во нивните механички својства, иако е очигледно дека тие се поблиски до композитите отколку до глас-јономерите.

**Промената во масата на примероците** по складирање од 1 ден е прикажана во **Табела 10**. Тие се статистички сигнификантно различни ( $p < 0.05$ ) за сите материјали и сите раствори (освен Compoglass F, F 2000, Aqua Cem и Herculite во дестилирана вода). Резултатите укажуваат дека кај компомерите, генерално доаѓа до губење на маса, што најверојатно се должи на растворување на солубилните супстанции од нивниот состав; освен примероците складирани во вода кои незначително ја менуваат масата.

Највеќе изгубија во маса примероците кои беа складирани во лимонска киселина- Dyract AP со  $-0.0024\text{g}(-0.8560\%)$ , Compoglass F со  $-0.0031\text{g}(-1.0966\%)$ , F 2000 со  $-0.0017\text{g}(-0.5687\%)$ ; а најмалку оние во млечна киселина- Dyract AP изгуби  $-0.0003\text{g}(-0.1333\%)$ , Compoglass F изгуби  $-0.0019\text{g}(-0.6562\%)$  и F 2000 изгуби  $-0.0006\text{g}(-0.2104\%)$ .

Глас- јономер цементот Aqua Cem почнува да прима вода по складирање во сите раствори, а најмногу прима по складирањето во фосфорна киселина:  $0.0069\text{g}(0.0007\%)$ . Губење на маса се јавува само по чување во лимонска киселина:  $-0.0058\text{g}(-2.7814\%)$ , која делува ерозивно на глас- јономерот.

Кај композитот нема значајни промени во масата, општо постои зголемување, највеќе во вода  $0.0009\text{g}(0.3272\%)$ ; освен во фосфорна киселина, каде доаѓа до губење на маса од  $-0.0001\text{g}(-0.9183\%)$ .



Табела 10. Промена на масата кај материјалите по складирање од 1 ден

материјал	к- на	N	min	max	X		%	
					X	SD	%	SD
Dyragt AP	Фосф. к- на	6	-0.0022	-0.0016	-0.0019	0.0006	-0.6833	0.2581
	Лимон. к- на	6	-0.0039	-0.0017	-0.0024	0.0008	-0.8560	0.2904
	Млечна к- на	6	-0.0008	0.0000	-0.0003	0.0002	-0.1333	0.2904
	Дестил. вода	6	0.0002	0.0011	0.0006	0.0003	0.1333	0.1121
Compoglass F	Фосф. к- на	6	-0.0030	-0.0023	-0.0026	0.0002	-0.9437	0.1284
	Лимон. к- на	6	-0.0034	-0.0029	-0.0031	0.0001	-1.0966	0.1150
	Млечна к- на	6	-0.0015	-0.0025	-0.0019	0.0003	-0.6562	0.1480
	Дестил. вода	6	-0.0004	0.0002	-0.0001	0.0002	-0.0397	0.0833
F2000	Фосф. к- на	6	-0.0013	-0.0004	-0.0007	0.0003	-0.2260	0.1109
	Лимон. к- на	6	-0.0030	-0.0013	-0.0017	0.0006	-0.5687	0.2237
	Млечна к- на	6	-0.0010	-0.0002	-0.0006	0.0002	-0.2104	0.0831
	Дестил. вода	6	-0.0004	0.0005	0.0001	0.0003	0.0582	0.1250
AquaCem	Фосф. к- на	6	0.0057	0.0086	0.0069	0.0010	0.0007	0.7079
	Лимон. к- на	6	-0.0101	-0.0047	-0.0058	0.0036	-2.7814	1.6786
	Млечна к- на	6	0.0018	0.0082	0.0038	0.0022	1.6698	1.0934
	Дестил. вода	6	-0.0005	0.0036	0.0007	0.0019	0.3339	0.8681
Herculite	Фосф. к- на	6	-0.0005	0.0025	-0.0001	0.0025	0.0538	0.9183
	Лимон. к- на	6	0.0003	0.0009	0.0006	0.0002	0.2249	0.0872
	Млечна к- на	6	-0.0001	0.0016	0.0007	0.0005	0.2626	0.1962
	Дестил. вода	6	0.0008	0.0015	0.0009	0.0003	0.3272	0.1166

**Табела 11.** Промена на масата кај материјалите по складирање од 1 недела

материјал	к- на	N	min	max	X		%	
					X	SD	%	SD
Dyract AP	Фосф. к- на	6	-0.0011	-0.0002	-0.0007	0.0003	0.0014	0.0006
	Лимон. к- на	6	-0.0037	-0.0030	-0.0033	0.0003	0.0014	0.0006
	Млечна к- на	6	0.0000	0.0003	0.0001	0.0001	0.0422	0.0414
	Дестил. вода	6	0.0003	0.0022	0.0014	0.0006	0.5142	0.2291
Compoglass F	Фосф. к- на	6	-0.0007	-0.0002	-0.0004	0.0001	-0.1474	0.0576
	Лимон. к- на	6	-0.0026	-0.0015	-0.0023	0.0004	-0.7947	0.1334
	Млечна к- на	6	-0.0004	0.0002	-0.0001	0.0002	-0.0010	0.1004
	Дестил. вода	6	0.0012	0.0018	0.0014	0.0002	0.5046	0.0878
F2000	Фосф. к- на	6	0.0002	0.0018	0.0011	0.0005	0.3751	0.1881
	Лимон. к- на	6	-0.0023	-0.0002	-0.0015	0.0007	-0.4863	0.2535
	Млечна к- на	6	0.0013	0.0024	0.0017	0.0004	0.5745	0.1368
	Дестил. вода	6	0.0031	0.0039	0.0034	0.0003	1.1245	0.1028
AquaCem	Фосф. к- на	6	-0.0043	0.0037	0.0020	0.0031	0.9306	1.4642
	Лимон. к- на	6	-0.0097	-0.0020	-0.0065	0.0033	-3.1362	1.5684
	Млечна к- на	6	0.0069	0.0087	0.0081	0.0010	4.3392	0.5336
	Дестил. вода	6	0.0067	0.0085	0.0074	0.0007	3.6682	0.4229
Herculite	Фосф. к- на	6	0.0010	0.0017	0.0012	0.0002	0.4553	0.0002
	Лимон. к- на	6	0.0006	0.0017	0.0010	0.0003	0.3738	0.1366
	Млечна к- на	6	0.0002	0.0007	0.0004	0.0001	0.3738	0.1366
	Дестил. вода	6	0.0007	0.0014	0.0009	0.0002	0.3284	0.0830

Во **Табела 11.** се прикажани вредностите за промена на масата на примероците по складирање од 1 недела. Компомерите најмногу маса добиваат по складирање во дестилирана вода, т. е. Dyract AP со 0.0014g(0.5142%), Compoglass F со 0.0014g(0.5046%) и F 2000 со 0.0034g(1.1245%); додека најмногу губат по складирање во лимонска киселина: Dyract AP губи -0.0033g(-0.0014%), Compoglass F губи -0.0023g (-0.7947%) и F 2000 губи -0.0015g(-0.4863%).

Aqua Cem ја зголемува масата на примероците по складирање во сите течности, најмногу во млечна киселина 0.0081g(4.3392%). Од маса губи само по складирање во лимонска киселина -0.0065g(-3.1362%), исто како во претходното испитување.

Што се однесува до композитот, кај него се забележува зголемување на масата на примероците во сите раствори, а највеќе во фосфорна киселина 0.0012g (0.4553%).

Меѓу сите материјали и сите медиуми во кои се складирали постои статистички сигнификантна разлика ( $p < 0.05$ ), освен меѓу Dyract AP складирали во млечна киселина и дестилирана вода и меѓу F 2000, Aqua Cem и Herculite складирали во фосфорна киселина.

Промените во масата на примероците по едномесечно складирање се опишани во **Табела 12.** Поли- ацид модифицирани композити (компомери) добиваат во маса во сите раствори (освен во лимонска киселина, каде што губат). Најмногу маса добиваат во дестилирана вода: Dyract AP добива 0.0029g(1.0010%), Compoglass F добива 0.0035g(0.1581%) и F 2000 добива 0.0032g(1.0293%). Лимонската киселина се јавува како ерозивен медиум за компомерите, па тие губат од масата и тоа: Dyract AP со -0.0025g (-0.9816%), Compoglass F со -0.0016g(0.5098%) и F 2000 со -0.0039 g(-1.2310%). Меѓу нив статистички сигнификантни разлики има само меѓу Dyract AP и Compoglass F

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

во млечна киселина и Compoglass F и F 2000 во фосфорна киселина и дестилирана вода.

Aqua Sem спротивно од претходното испитување, почнува да губи во масата во сите раствори, освен во дестилирана вода (каде добива во просек 0.0005g или 0.2883%). Сепак, повторно најголем губиток во масата на примероците се забележува кај лимонската киселина -0.0124g (-8.2300%). Статистички сигнификантни разлики ( $p < 0.05$ ) има при компарацијата со сите материјали во сите раствори, освен со Dyract AP во фосфорна и млечна киселина, F 2000 во млечна киселина и Herculite во дестилирана вода. Разликите при складирањето во лимонска киселина се високо сигнификантни ( $p < 0.01$ ).

Herculite, пак, ја зголемува масата по складирање во сите раствори, во просек од 0.0009- 0.0011g(0.3411- 0.4281%). При споредбата со компомерите, силна статистичка разлика има меѓу оние примероци поставени во лимонска киселина и дестилирана вода ( $p < 0.01$ ).

Табела 12. Промена на масата кај материјалите по складирање од 1 месец

материјал	к- на	N	min	max	X		%	
					X	SD	%	SD
Dyract AP	Фосф. к- на	6	-0.0001	0.0008	0.0005	0.0007	0.1945	0.2704
	Лимон. к- на	6	-0.0035	-0.0019	-0.0025	0.0005	-0.8916	0.1794
	Млечна к- на	6	0.0000	0.0019	0.0011	0.0008	0.2526	0.2610
	Дестил. вода	6	0.0022	0.0036	0.0029	0.0005	1.0010	0.2104
Compoglass F	Фосф. к- на	6	0.0009	0.0023	0.0014	0.0005	0.4566	0.1758
	Лимон. к- на	6	-0.0026	-0.0010	-0.0016	0.0005	-0.5098	0.1940
	Млечна к- на	6	0.0010	0.0020	0.0015	0.0004	0.4971	0.1499
	Дестил. вода	6	0.0032	0.0039	0.0035	0.0003	1.1581	0.0986
F2000	Фосф. к- на	6	0.0004	0.0022	0.0014	0.0007	0.4435	0.2190
	Лимон. к- на	6	-0.0058	-0.0026	-0.0039	0.0014	-1.2310	0.4196
	Млечна к- на	6	-0.0013	0.0023	0.0004	0.0011	0.1276	0.3520
	Дестил. вода	6	0.0018	0.0041	0.0032	0.0009	1.0293	0.3078
AquaCem	Фосф. к- на	6	-0.0035	0.0024	-0.0012	0.0024	-0.7999	1.5561
	Лимон. к- на	6	-0.0174	-0.0095	-0.0124	0.0026	-8.2300	1.1063
	Млечна к- на	6	-0.0530	0.0170	-0.0016	0.0029	-1.0119	1.7501
	Дестил. вода	6	-0.0017	0.0028	0.0005	0.0019	0.2883	1.2542
Herculite	Фосф. к- на	6	0.0006	0.0014	0.0010	0.0002	0.3369	0.0773
	Лимон. к- на	6	0.0006	0.0012	0.0009	0.0002	0.3411	0.0755
	Млечна к- на	6	0.0008	0.0016	0.0011	0.0002	0.4281	0.1128
	Дестил. вода	6	0.0006	0.0012	0.0009	0.0005	0.3495	0.1935

**Табела 13.** Промена на масата кај материјалите по складирање од 6 месеци

материјал	к- на	N	min	max	X		%	
					X	SD	%	SD
Dyract AP	Фосф. к- на	6	0.014	0.0032	0.0023	0.0007	0.8740	0.2479
	Лимон. к- на	6	-0.0026	-0.0002	-0.0016	0.0008	-0.6077	0.3152
	Млечна к- на	6	0.0002	0.0039	0.0027	0.0034	1.2489	1.4337
	Дестил. вода	6	-0.0051	0.0042	0.0018	0.0037	0.6934	1.3094
Compoglass F	Фосф. к- на	6	0.0018	0.0203	0.0053	0.0073	1.9948	2.8873
	Лимон. к- на	6	-0.0004	-0.0021	0.0014	0.0015	-0.1534	0.2762
	Млечна к- на	6	0.0006	0.0028	0.0015	0.0017	0.5257	0.5995
	Дестил. вода	6	-0.0094	0.0083	0.0026	0.0061	0.9186	2.0965
F2000	Фосф. к- на	6	0.0023	0.0047	0.0033	0.0009	1.1236	0.2783
	Лимон. к- на	6	-0.0019	-0.0010	-0.0012	0.0007	-0.4076	0.2594
	Млечна к- на	6	0.0019	0.0034	-0.0012	0.0007	0.6236	0.5164
	Дестил. вода	6	0.0035	0.0049	-0.0012	0.0007	1.3895	0.0935
AquaCem	Фосф. к- на	6	0.0083	0.0116	0.0100	0.0012	4.6971	0.5385
	Лимон. к- на	6	-0.1180	-0.0023	-0.0050	0.0036	-2.5553	1.8163
	Млечна к- на	6	0.0081	0.0111	0.0090	0.0012	4.4177	0.3896
	Дестил. вода	6	0.0078	0.0111	0.0088	0.0088	4.1654	0.4756
Herculite	Фосф. к- на	6	0.0014	0.0017	0.0015	0.0001	0.0015	0.0001
	Лимон. к- на	6	0.0022	0.0032	0.0025	0.0004	0.0025	0.0004
	Млечна к- на	6	0.0016	0.0038	0.0025	0.0007	0.0025	0.0007
	Дестил. вода	6	0.0016	0.0026	0.0020	0.0004	0.0020	0.0004

Резултатите од бмесечното испитување на промените во масата се дадени во **Табела 13**. Dyract AP добива на маса во сите раствори (најмногу во млечна киселина, каде добива 0.0027g или 1.2489%), освен во раствор на лимонска киселина, каде губи -0.0016g или -0.6077%. Compoglass F ја зголемува масата во сите раствори, а најмногу во фосфорна киселина: 0.0053g(1.9948%). Наспроти нив, F 2000 губи од масата во сите раствори (-0.0012g), со исклучок на растворот на фосфорна киселина, каде што складираните примероци добиваат во маса (0.0033g или 1.1236%). Во ова испитување, меѓу компомерите статистички сигнификантни разлики има само примероците Dyract AP и Compoglass F складирани во лимонска киселина и Compoglass F и F 2000 складирани во лимонска и млечна киселина ( $p < 0.05$ ).

AquaSem ја зголемува масата во сите раствори, освен во лимонска киселина, каде губи во просек -0.0050g или -2.5553%. Статистички значајни разлики има при споредбата со Dyract AP и Herculite складирани во трите киселини ( $p < 0.05$ ) и со Compoglass F во лимонска и млечна киселина. Врз Herculite- от дури и лимонската киселина не може да изврши ерозија, така што во растворите ја зголемува својата маса од 0.0015- 0.0020g. Тој дава високо статистички значајни разлики ( $p < 0.01$ ) во сите раствори компариран со F 2000, а слабо значајна разлика ( $p < 0.05$ ) има при споредбата со примероците на Dyract AP потопени во фосфорна и лимонска киселина.

**Табела 14** е компаративен приказ на вредностите добиени при мерење на масата на примероците по еднодневно потопување во раствори. Притоа, компомерите генерално губат од масата на примероците, освен оние на Dyract AP и F 2000 кои се складирани во дестилирана вода. За разлика од нив, Aqua Sem и Herculite добиваат во маса. На Aqua Sem ерозивно делува само лимонската киселина, која доведува до губење на маса од примероците.

По еднонеделно складирање (Табела 15.) доаѓа до понатамошни промени во масата на примероците. Кај Dyract AP настанува статистички сигнификантно губање на маса ( $p < 0.05$ ) по складирање во сите четири различни течности. Compoglass F покажува статистички високо сигнификантни промени ( $p < 0.01$ ) кај сите раствори, со тоа што во фосфорна и лимонска киселина губи од масата, а во млечна киселина и дестилирана вода добива. Промените кај F 2000 се исто така високо статистички сигнификантни ( $p < 0.01$ ), со исклучок на примероците чувани во лимонска киселина кои не покажуваат разлика со оние од едnodневното мерење. Aqua Sem и Herculite го продолжуваат трендот на примање вода од растворите и со тоа ја зголемуваат својата маса. Исклучок од ова прави Aqua Sem складиран во лимонска киселина, која иако нема статистички значајна разлика од претходното мерење, сепак продолжува со губењето на масата. Најерозивно од сите раствори делува лимонската киселина, која доведува до губење на маса од сите материјали, а најнеутрални се млечната киселина и дестилираната вода. Кај фосфорната киселина ерозивниот ефект се јавува само кај компомерите и е појак по првиот ден, а потоа се намалува.



Табела 14. Компарација меѓу испитуваните материјали во однос на промената на масата по интервал од 1 ден

	DYRACT AP		COMPOGLASS F		F2000		AQUA CEM		HERCULITE	
	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)
Фосфорна киселина	-0.0019 (0.0006)	-0.6833 (0.2581)	-0.0026 (0.0002)	-0.9437 (0.1284)	-0.0007 (0.0003)	-0.2260 (0.1109)	0.0069 (0.0010)	0.0007 (0.7079)	-0.0001 (0.0025)	0.0538 (0.9183)
Лимонска киселина	-0.0024 (0.0008)	-0.8560 (0.2904)	-0.0031 (0.0001)	-1.0966 (0.1150)	-0.0017 (0.0006)	-0.5687 (0.2237)	-0.0058 (0.0036)	-2.7814 (1.6786)	0.0006 (0.0002)	0.2249 (0.0872)
Млечна киселина	-0.0003 (0.0002)	-0.1333 (0.2904)	-0.0019 (0.0003)	-0.6562 (0.1480)	-0.0006 (0.0002)	-0.2104 (0.0831)	0.0038 (0.0022)	1.6698 (1.0934)	0.0007 (0.0005)	0.2626 (0.1962)
Дестилирана вода	0.0006 (0.0003)	-0.1333 (0.1121)	-0.0001 (0.0002)	-0.0397 (0.0833)	0.0001 (0.0003)	0.0582 (0.1250)	0.0007 (0.0019)	0.3339 (0.8681)	0.0009 (0.0003)	0.3272 (0.1166)

Табела 15. Компарација меѓу испитуваните материјали во однос на промената на масата по интервал од 1 недела (\*статистичка сигнификантност означена со ѕвездичка)

	DYRACT AP		COMPOGLASS F		F2000		AQUA CEM		HERCULITE	
	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)
Фосфорна киселина	-0.0007* (0.0003)	0.0014 (0.0006)	-0.0004* (0.0001)	-0.1474 (0.0576)	0.0011* (0.0005)	0.3751 (0.1881)	0.0020* (0.0031)	0.9306 (1.4642)	0.0012 (0.0002)	0.4553 (0.0002)
Лимонска киселина	-0.0033* (0.0003)	0.0014 (0.0006)	-0.0023* (0.0004)	-0.7947 (0.1334)	-0.0015 (0.0007)	-0.4863 (0.2535)	-0.0065 (0.0033)	-3.1362 (1.5684)	0.0010* (0.0003)	0.3738 (0.1366)
Млечна киселина	0.0001* (0.0001)	0.0422 (0.0414)	-0.0001* (0.0002)	-0.0010 (0.1004)	0.0017* (0.0004)	0.5745 (0.1368)	0.0081* (0.0010)	4.3392 (0.5336)	0.0004 (0.0001)	0.3738 (0.1366)
Дестилирана вода	0.0014* (0.0006)	0.5142 (0.2291)	0.0014* (0.0002)	0.5046 (0.0878)	0.0034* (0.0003)	1.1245 (0.1028)	0.0074* (0.0007)	3.6682 (0.4229)	0.0009 (0.0002)	0.3284 (0.0830)

Табела 16. Компарација меѓу испитуваните материјали во однос на промената на масата по интервал од 1 месец (\*статистичка сигнификантност означена со ѕвездичка)

	DYRACT AP		COMPOGLASS F		F2000		AQUA CEM		HERCULITE	
	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)
Фосфорна киселина	0.0005*	0.1945 (0.2704)	0.0014*	0.4566 (0.1758)	0.0014*	0.4435 (0.2190)	-0.0012*	-0.7999 (1.5561)	0.0010	0.3369 (0.0773)
Лимонска киселина	-0.0025 (0.0005)	-0.8916 (0.1794)	-0.0016*	-0.5098 (0.1940)	-0.0039*	-1.2310 (0.4196)	-0.0124*	-8.2300 (1.1063)	0.0009*	0.3411 (0.0755)
Млечна киселина	0.0011*	0.2526 (0.2610)	0.0015*	0.4971 (0.1499)	0.0004 (0.0011)	0.1276 (0.3520)	-0.0016*	-1.0119 (1.7501)	0.0011	0.4281 (0.1128)
Дестилирана вода	0.0029*	1.0010 (0.2104)	0.0035*	1.1581 (0.0986)	0.0032*	1.0293 (0.3078)	0.0005 (0.0019)	0.2883 (1.2542)	0.0009	0.3495 (0.1935)

Табела 17. Компарација меѓу испитуваните материјали во однос на промената на масата по интервал од 6 месеци(\*статистичка сигнификантност означена со ѕвездичка)

	DYRACT AP		COMPOGLASS F		F2000		AQUA CEM		HERCULITE	
	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)	X(SD)	%(SD)
Фосфорна киселина	0.0023*	0.8740 (0.2479)	0.0053*	1.9948 (2.8873)	0.0033*	1.1236 (0.2783)	0.0100*	4.6971 (0.5385)	0.0015	0.5746 (0.0542)
Лимонска киселина	-0.0016 (0.0008)	-0.6077 (0.3152)	0.0014*	-0.1534 (0.2762)	-0.0012 (0.0007)	-0.4076 (0.2594)	-0.0050 (0.0036)	-2.5553 (1.8163)	0.0025*	0.9534 (0.1532)
Млечна киселина	0.0027 (0.0034)	1.2489 (1.4337)	0.0015*	0.5257 (0.5995)	-0.0012 (0.0007)	0.6236 (0.5164)	0.0090*	4.4177 (0.3896)	0.0025*	0.9334 (0.2854)
Дестилирана вода	0.0018 (0.0037)	0.6934 (1.3094)	0.0026 (0.0061)	0.9186 (2.0965)	-0.0012*	1.3895 (0.0935)	0.0088 (0.0088)	4.1654 (0.4756)	0.0020*	0.7828 (0.1431)

Во **Табела 16**, се прикажани резултатите за промена на масата по едномесечното складирање на примероците. Компомерите добиваат во маса во сите раствори, со исклучок на лимонската киселина, која продолжува со ерозивното дејство на примероците. Промените за Compoglass F во сите раствори и за Dyract AP и F 2000 во фосфорна киселина и дестилирана вода се високо статистички сигнификантни ( $p < 0.01$ ), а лесно статистички сигнификантни ( $p < 0.05$ ) за Dyract AP во млечна киселина и F 2000 во лимонска киселина. Aqua Sem почнува да губи од масата (статистички сигнификантно со  $p < 0.05$ ) во сите раствори освен во дестилирана вода. Herculite не покажува статистички сигнификантна промена во масата на примероците со исклучок на оние во лимонска киселина ( $p < 0.05$ ).

Компаративен приказ на податоците за промена на масата по потопување на примероците за 6 месеци е даден во **Табела 17**. Промените на масата на примероците складирани во фосфорна киселина се статистички значајни ( $p < 0.05$ ) за сите материјали освен за Herculite. Кај лимонската киселина сите материјали продолжуваат со губењето на масата, со исклучок на Compoglass F и Herculite кои високо статистички значајно ( $p < 0.01$ ) ја зголемуваат масата. Во млечна киселина и дестилираната вода материјалите по чување од 6 месеци продолжуваат со зголемување на масата, со исклучок на F 2000 кој губи од масата. Статистички сигнификантни промени ( $p < 0.05$ ) има кај Compoglass F, Aqua Sem и Herculite поставени во млечна киселина и кај F 2000 и Herculite во дестилирана вода.

На **График 6**, е прикажана промената на масата кај примероците на Dyract AP складирани во посочените раствори, а во функција на времето. Примероците складирани во фосфорна киселина по иницијалното зголемување на масата, започнуваат да ја намалуваат (статистички високо сигнификантно со  $p < 0.01$ ) својата маса до еквилибриумот при мерењето по 1 месец, а потоа повторно покажуваат покачување во масата (високо статистички сигнификантно при  $p < 0.01$ ).

Примероците на Dyract AP складирани во млечна киселина и дестилирана вода слично се однесуваат. Имено тие статистички значајно

### Промени на својствата на полиацид-модифицираните...

( $p < 0.05$ ) ја зголемуваат својата маса до првата недела. По едномесечното мерење утврдивме дека дојде до повторно намалување (статистички значајно при  $p < 0.05$ ) на масата со што доаѓаат во рамнотежа процесите на примање вода и растворување на растворливите супстанции, а по 6 месеци дојде до повторно сигнификантно ( $p < 0.05$ ) зголемување на масата на примероците.

Во лимонска киселина постои континуирано статистички значајно ( $p < 0.05$ ) губење на масата на Dyract AP, а најзначајно ( $p < 0.01$ ) е губењето по 1 месец, по што повторно почнуваат примероците да ја зголемуваат масата иако сèуште не можат да ја достигнат иницијалната вредност.

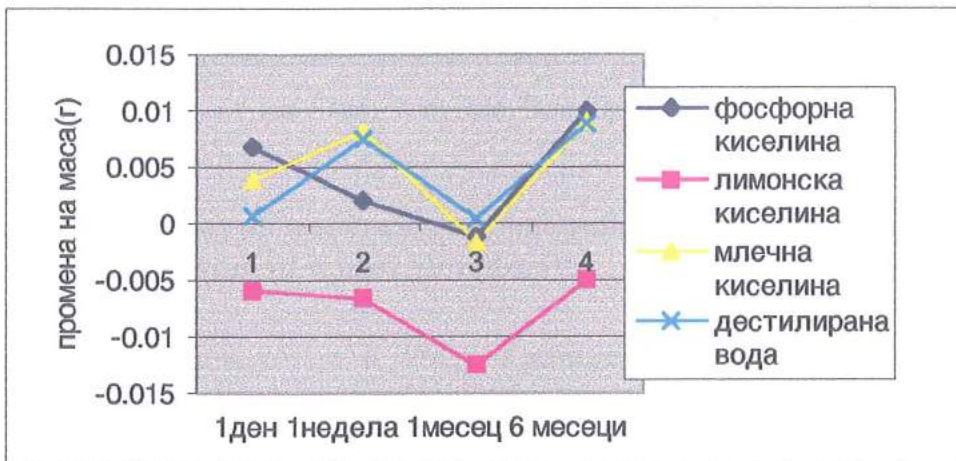


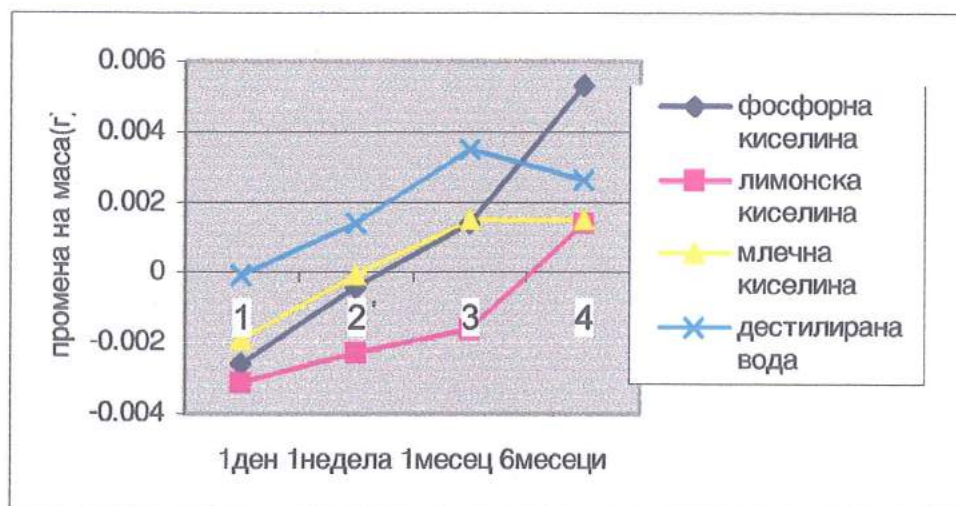
График 6. Промена на масата кај Dyract AP складиран во различни раствори во однос на времето

Примероците изработени од Compoglass F (График 7.) покажуваат високо статистички сигнификантни промени ( $p < 0.01$ ) при сите мерења. Оние потопени во фосфорна киселина од почетното губење на маса, почнуваат да ја зголемуваат.

Примероците поставени во млечна киселина и дестилирана вода слично се однесуваат, така што по почетното губење (млечна киселина) или непроменетост на масата по 1 ден, доведуваат до нејзино зголемување по 1 месец, за по 6 месеци да останат на нивото од претходното мерење.

## Промени на својствата на полиацид- модифицираните. . .

Лимонската киселина предизвикува иницијално губење на маса, но потоа постои статистички високо сигнификантно ( $p < 0.01$ ) зголемување на масата на примероците.



**График 7. Промена на масата кај Comroglass F складиран во различни раствори во однос на времето**

Врз примероците на F 2000 (График 8.), фосфорната киселина предизвикува високо статистички значајни промени ( $p < 0.01$ ) во масата. Почетното губење на масата, по една недела се заменува со зголемување на масата на примероците кое продолжува и по шестмесечното испитување.

Млечната киселина и дестилираната вода, по почетното зголемување на масата (високо статистички значајно,  $p < 0.01$ ), доведуваат до нејзино континуирано намалување ( $p < 0.05$ ).

Примероците потопени во лимонска киселина за време на сите мерења покажуваат губење на маса, при што по 1 месец таа вредност е статистички сигнификантно пониска ( $p < 0.05$ ), а потоа почнува да се враќа на почетната вредност.

Кај примероците на Aqua Set (График 9) по почетното зголемување на масата кај примероците складирани во фосфорна киселина по еднодневното тестирање, при наредните две тестирања доаѓа до високо статистички значајно намалување на масата ( $p < 0.01$ ), за

Промени на својствата на полиацид- модифицираните...

при шестмесечното тестирање да дојде до високо статистички значајно зголемување на масата на примероците ( $p < 0.01$ ).

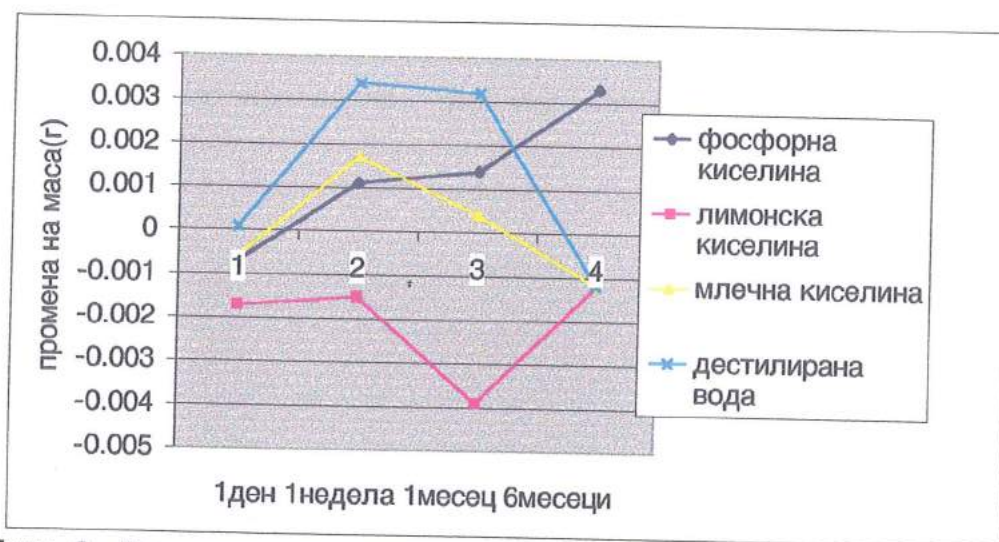


График 8. Промена на масата кај F 2000 складиран во различни раствори во однос на времето

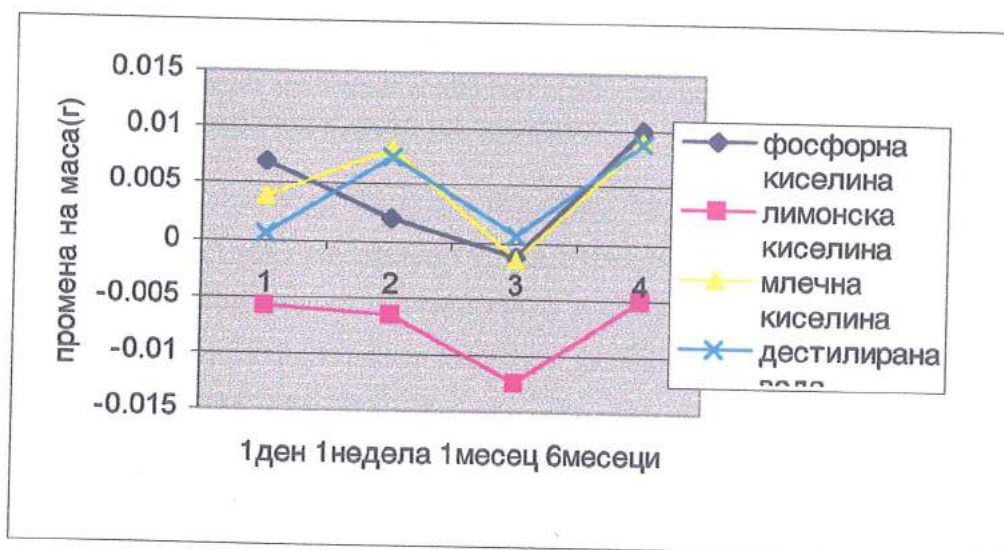


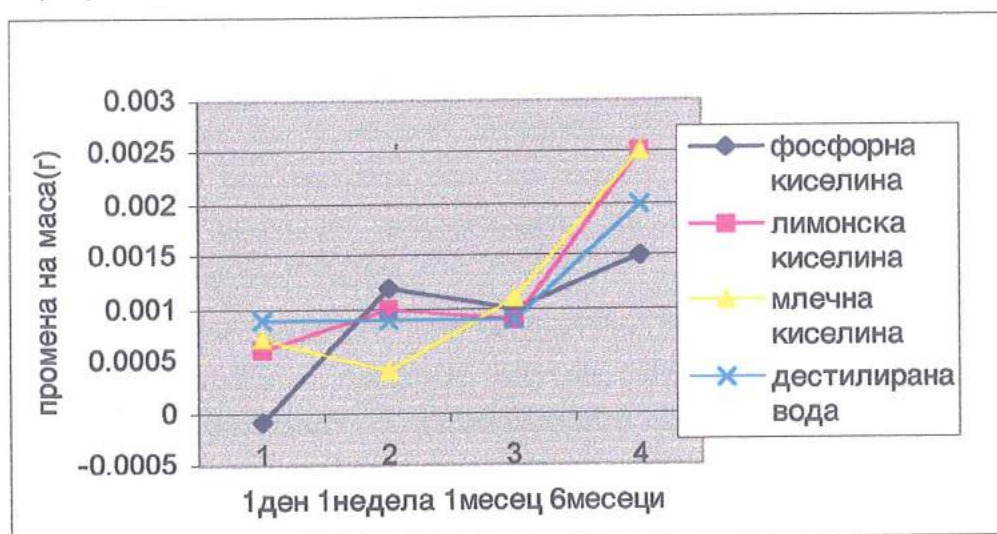
График 9. Промена на масата кај Aqua Set складиран во различни раствори во однос на времето

Лимонската киселина доведува до постојано намалување на масата на примероците, при што тоа е статистички најзначајно по 1 месец

### Промени на својствата на полиацид- модифицираните . . .

( $p < 0.01$ ), за потоа да доведе до високо статистички значајно покачување ( $p < 0.01$ ) на масата, иако не ја достигнува почетната вредност.

Млечната киселина и дестилираната вода доведуваат до почетно зголемување на масата на примероците ( $p < 0.05$ ), за по 1 месец да настане еквилибрање на вредностите. По 6 месеци настанува високо статистички сигнификантно ( $p < 0.01$ ) покачување на масата на примероците.



**График 10.** Промена на масата кај Herculite складиран во различни раствори во однос на времето

Кај примероците од Herculite (График 10) по почетното губење на маса кај сите раствори настанува урамнотежување на масата по 1 месец. По 6 месечното мерење на примероците дојдовме до заклучок дека сите покажуваат високо статистички значајно ( $p < 0.01$ ) зголемување на масата во однос на почетните вредности.

Генерално, кај компомерите и композитот постои иницијално губење на масата кое потоа се неутрализира со примањето на вода, при што доаѓа до зголемување на масата. Кај глас- јономер цементот, пак, постои почетно зголемување на масата, да по 1 месец почне да се намалува, а по 6 месеци се враќа на почетната вредност.

Лимонската киселина е најерозивен медиум и предизвикува најголемо губење на маса, додека млечната киселина е најнеутрална заедно со дестилираната вода.

Анализата на графициите добиени со *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)* ја извршивме со цел да се добијат сознанија за појавата на **секундарна ацидо- базна реакција кај компомерите**.

При компарацијата на графициите добиени од трите испитувани компомерни материјали (Dyract AP, Compoglass F, F 2000) веднаш по полимеризацијата (**График 11, 13, 15**) со оние по складирање во водени раствори на фосфорна, лимонска, млечна киселина и дестилирана вода во времетраење од 6 месеци (**График 12, 14, 16**), иследувањето го насочивме кон параметрите кои се важни за појавата на секундарна ацидо- базна реакција: апсорпцијата на вода и формирањето на карбоксилатни соли (COOM).

Притоа, во графициите кои се добиени веднаш по полимеризацијата (**График 11, 13, 15**) врвовите кои се забележуваат во пределот на  $1740\text{cm}^{-1}$  се однесуваат на *нејонизираните карбоксилни (C=O структурите на COOH)*, додека оние во пределот од околу  $1638\text{cm}^{-1}$  се резултат на присуството на *несатурирани C=C врски на метакрилатите*.

По складирањето од 6 месеци (**График 12, 14, 16**), настануваат одредени промени во спектарот добиен со ФТИР- спектроскопија. Иако не потполно јасни поради проширените ленти во региите од наш интерес, сепак, може да се уочат промени кои позитивно ја детерминираат појавата на секундарна ацидо- базна реакција. Станува збор за проширување во пределот околу  $1642\text{cm}^{-1}$ , што се јавува *поради површински апсорбираната вода* и присуството на врвови во пределот меѓу  $1500\text{--}1600\text{cm}^{-1}$  кои одговараат на формирање на *карбоксилатни соли (COOM)*. Во регионот околу  $1700\text{cm}^{-1}$  постои уште еден врв кој одговара на *нераагираните карбоксилни*. Ова доведува до **поместување на односот COOH/ COOM во корист на COOM (металните карбоксилатни соли)**, кои се формираат по складирањето во водени раствори.

Како споредба ги користевме графициите добиени со ФТИР- спектроскопија на глас- јономер цементот Aqua Cem (**График 17, 18**) и композитот Herculite (**График 19, 20**).



Кај глас-јономерот (**График 17**) постојат нејонизирани карбоксилни (врвовите кои се забележуваат во пределот на  $1740\text{cm}^{-1}$ ), додека по складирањето (**График 18**), исто како и кај компомерите доаѓа до апсорпција на вода (проширување во пределот околу  $1642\text{cm}^{-1}$ ) и формирање на метални карбоксилатни соли (врвови во пределот меѓу  $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ ).

Кај композитот не настануваат некои значајни промени со потопувањето во раствори во смисла на апсорпција на вода. Исто така, поради отсуството на карбоксилни остатоци во неговата формулација, нема формирање на метални карбоксилати. Заради тоа, по полимеризацијата (**График 19**), во регионот од наш интерес се забележуваат врвовите кои одговараат на несатурираните  $\text{C}=\text{C}$  врски на метакрилатите (во регионот околу  $1638\text{cm}^{-1}$ ) и нереагираните групи (околу  $1700\text{cm}^{-1}$ ), а не настанува промена во овие делови и по период од 6 месеци (**График 20**).

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

**Промените на рН на растворите** во кои се складирани примероците по еднодневно чување во нив е прикажано во **Табела 18**.

Dyract AP најниска промена на рН покажува во растворот на фосфорна киселина, со 0.6 рН единици, а највисока во растворот на млечна киселина и во дестилирана вода со покачување од 1.03 рН единици. Истите промени се забележуваат и кај Compoglass F со најниска рН промена во фосфорна киселина (0.76 единици), а највисока кај млечната киселина и дестилираната вода со 1.1 рН единици.

F 2000 и Aqua Cem покажуваат најмала промена со складирањето во дестилирана вода (намалување на рН вредноста за 0.29 рН единици), а најголема во млечна киселина (0.94 единици за F 2000 и 1.89 за Aqua Cem).

Кај Herculite, пак, промената е исто така најмала кај дестилираната вода (намалување за 0.27 единици), но е најголема кај фосфорната киселина (0.24 рН единици).

При споредбата на промените на рН кај различните материјали складирани во истиот раствор, дојдовме до заклучок дека постои високо сигнификантна разлика ( $p < 0.01$ ) меѓу сите добиени вредности, со исклучок на споредувањето на Compoglass F и F 2000 во лимонска киселина и Compoglass F и Herculite во дестилирана вода.

**Табела 19** е приказ на вредностите за промената на вредноста на рН што ги добивме по еднеделното потопување на материјалите во претходно утврдените раствори. Во овој случај сите компомери покажаа најниска промена на рН вредноста во дестилирана вода (Dyract AP од 0.5 единици, Compoglass F од 0.1 единица, F 2000 од 0.02 единици), а највисока во млечна киселина (Dyract AP со 1.29 единици, Compoglass F со 1.27 единици, F 2000 со 1.38 единици). За разлика од нив, глас- јономерот и композитот највисока промена во рН вредноста достигнаа по потопувањето во фосфорна киселина (Aqua Cem со 2.86 единици и Herculite со 0.5 единици), додека најниската вредност ја добивме повторно од оние примероци потопени во дестилирана вода.

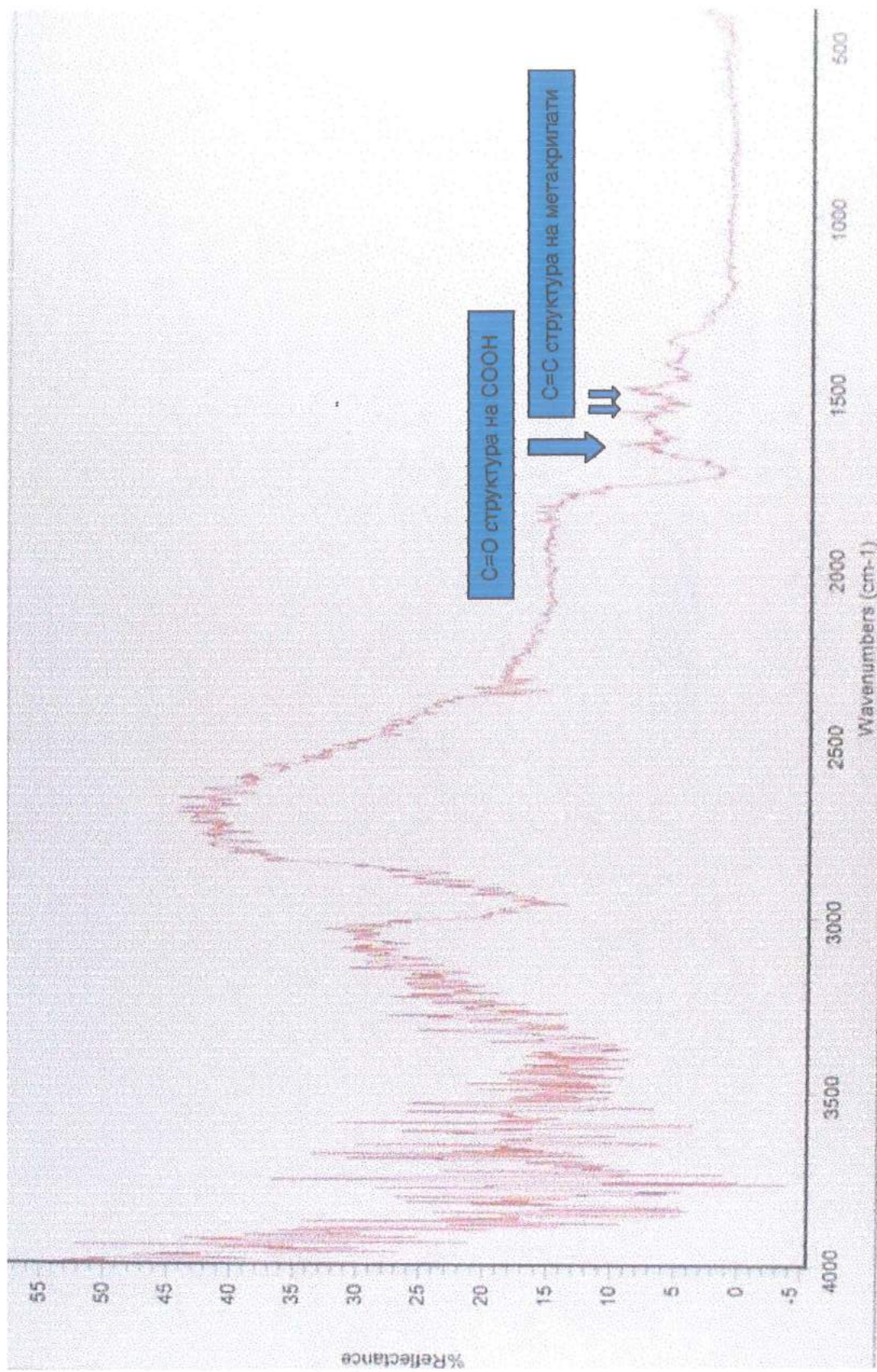


График 11. ФТИР- приказ на примерок на Дугаст АР веднаш по полимеризација

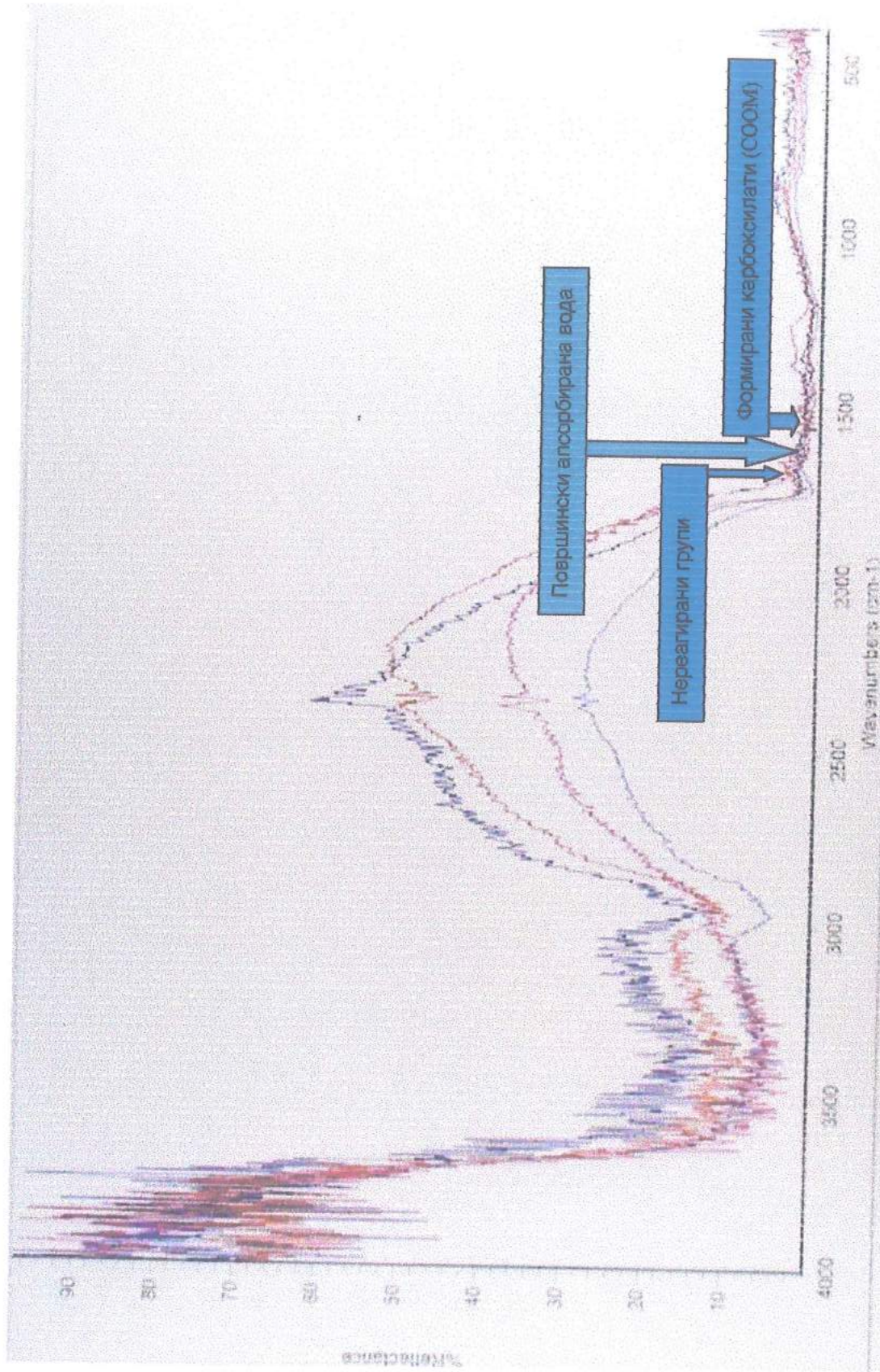


График 12. ФТИР-приказ на примероци на Дугаст АР по складирање од 6 месеци

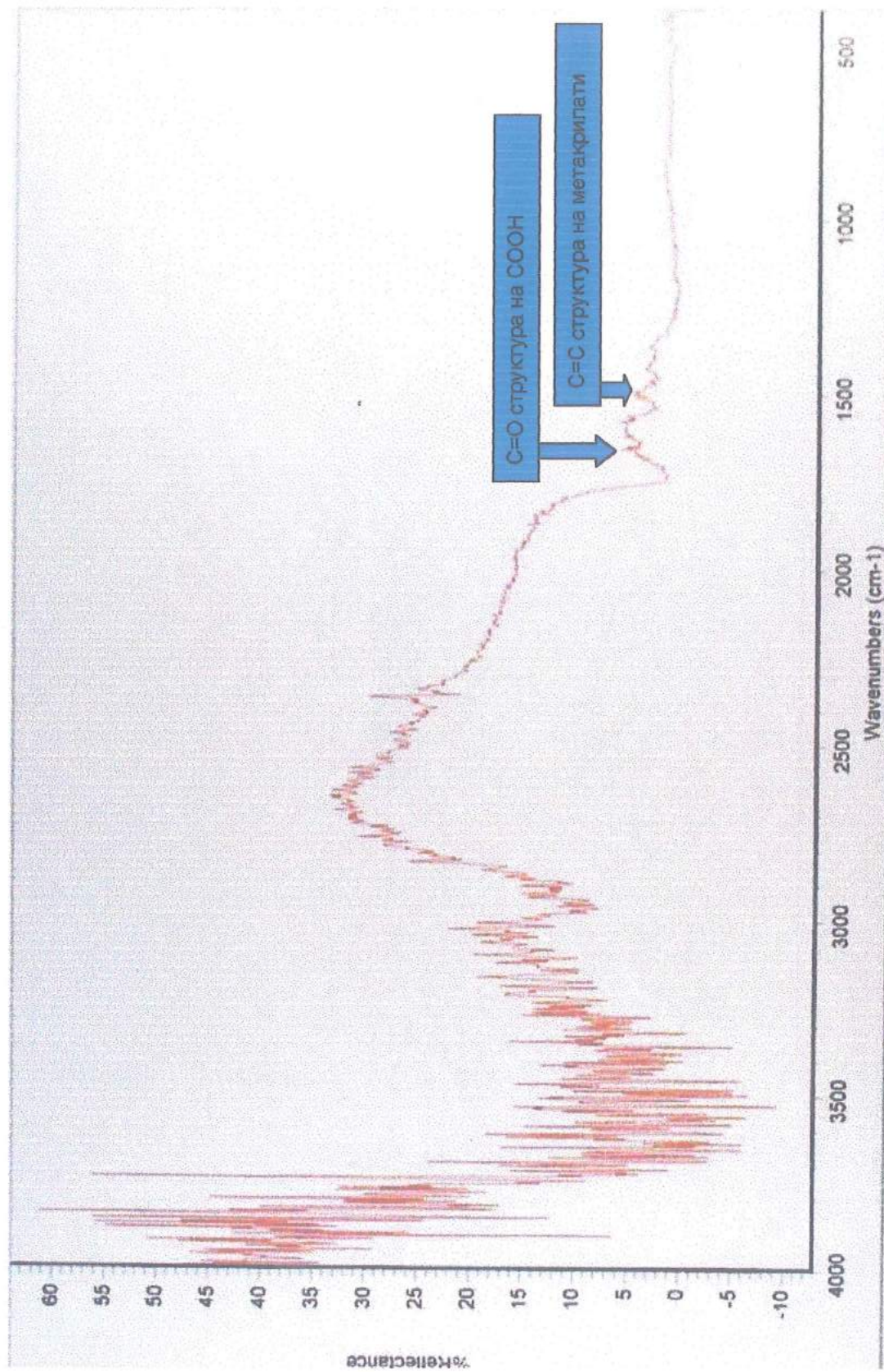


График 13. ФТИР- приказ на примерок на Comproglass F веднаш по полимеризација

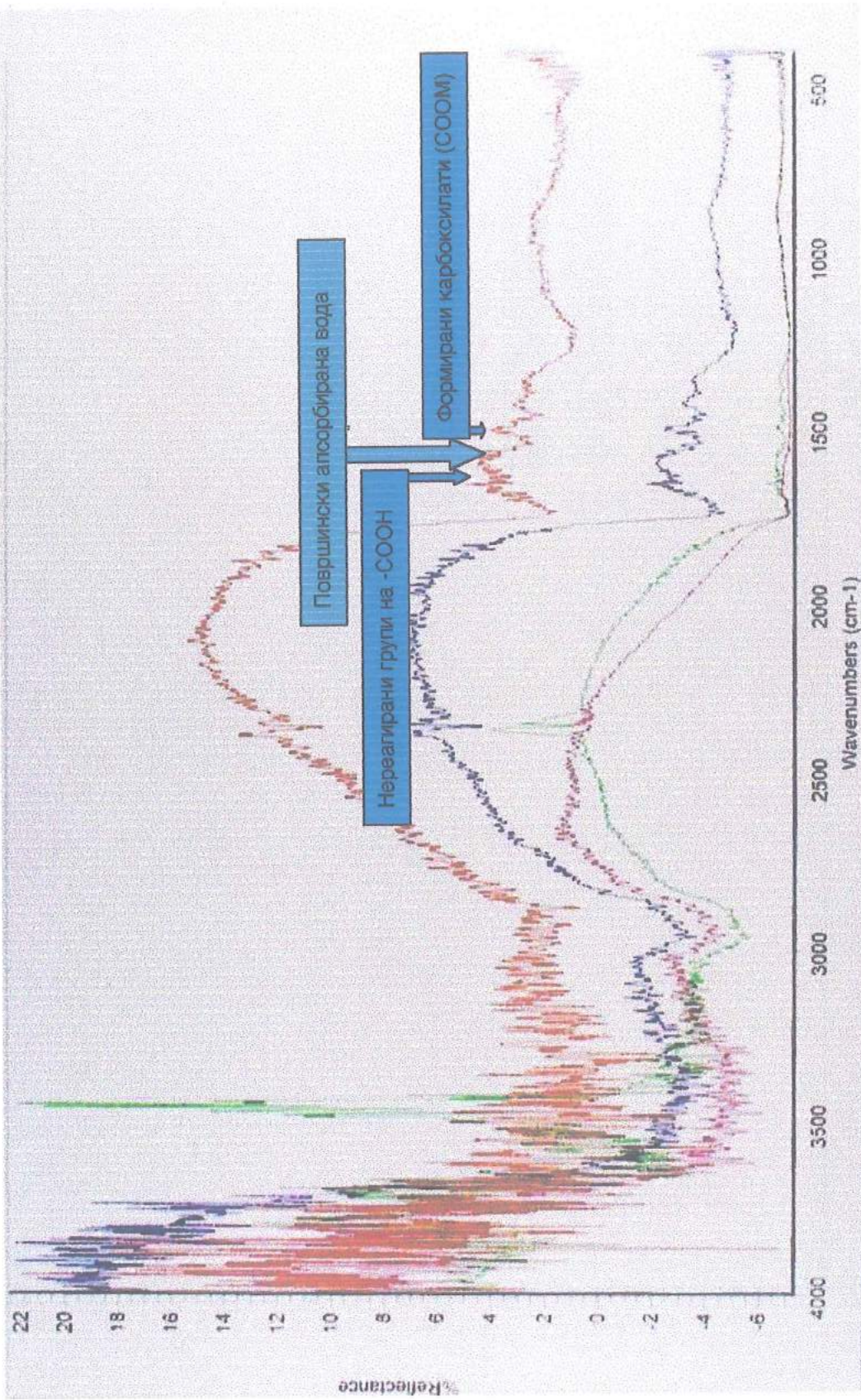


График 14. ФТИР-приказ на примероци на Comproglas F по складирање од 6 месеци

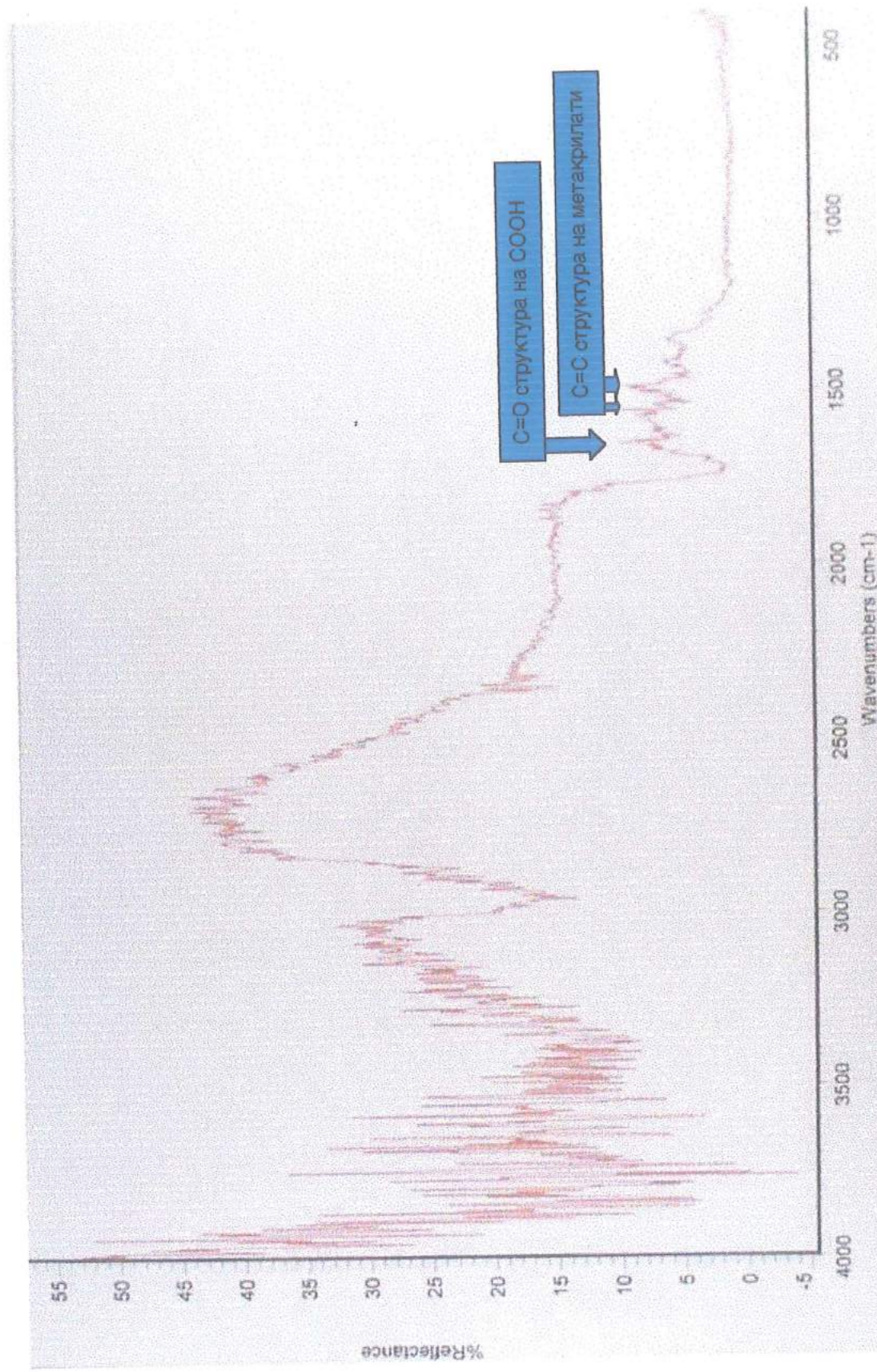


График 15. ФТИР- приказ на примерок на F 2000 веднаш по полимеризација

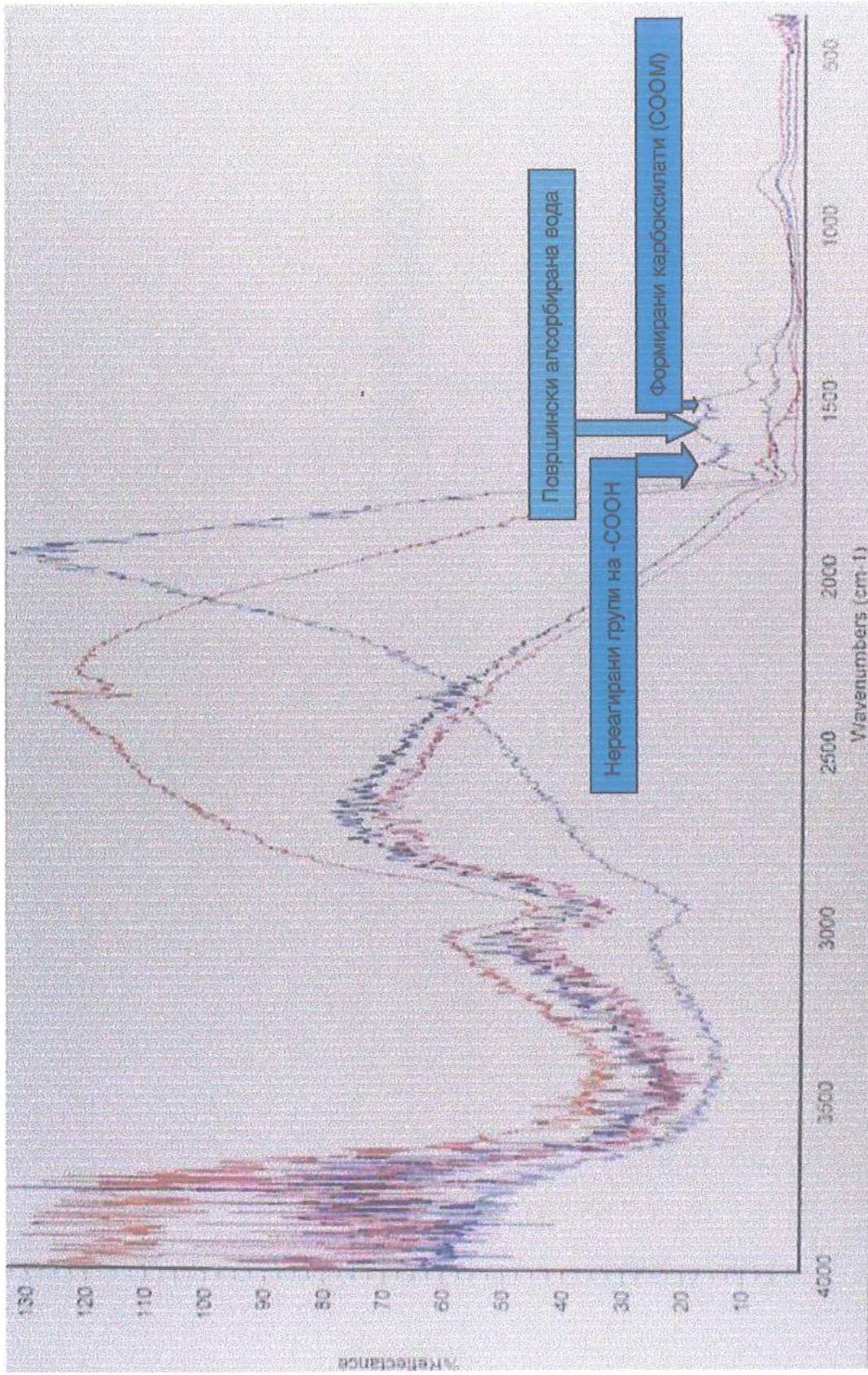


График 16. ФТИР-приказ на примероци на F2000 по складирање од 6 месеци



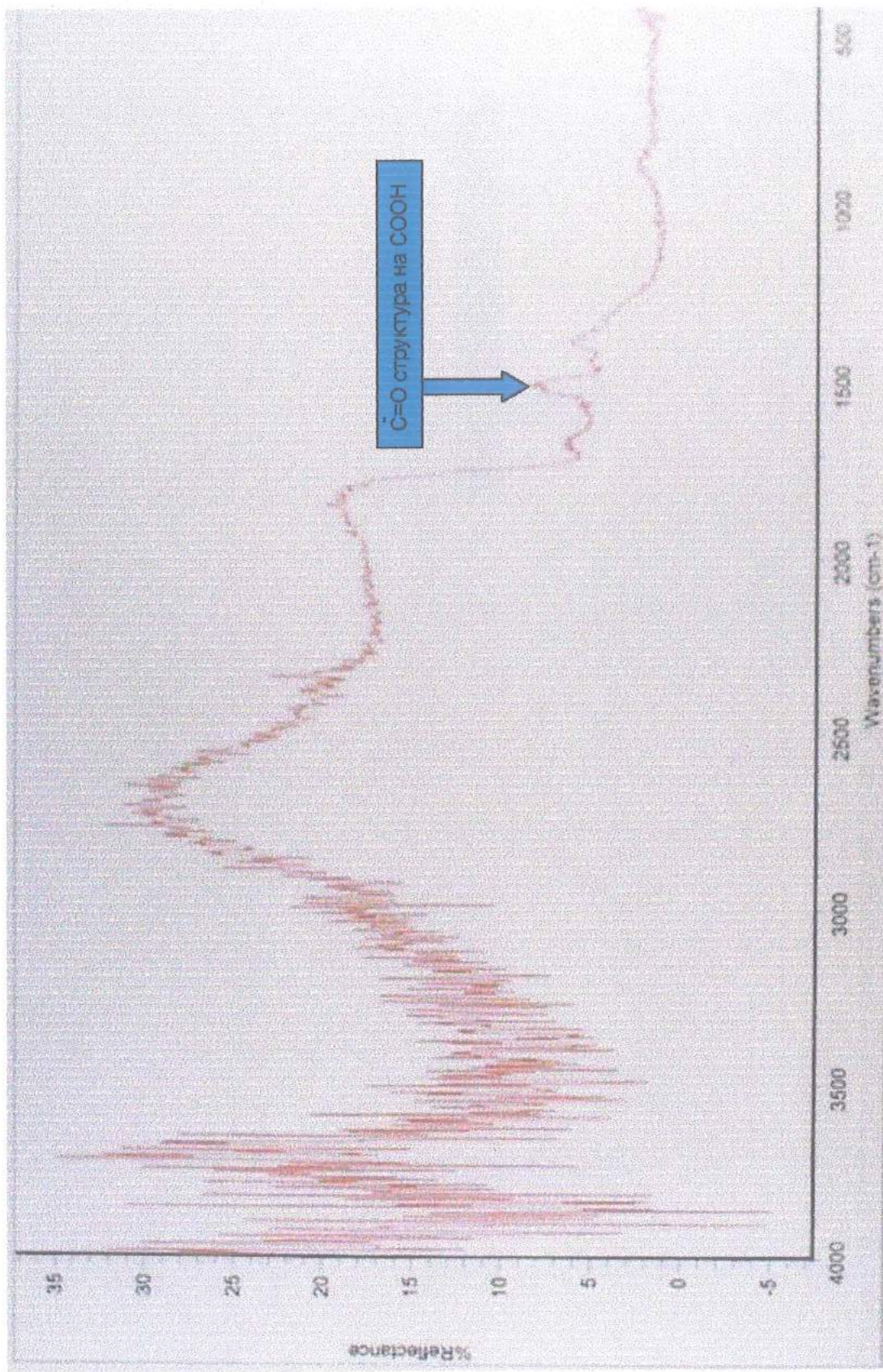


График 17. ФТИР- приказ на примерок на Aqua Set веднаш по неутрализација

Промени на својствата на полиамид- модифицираните...

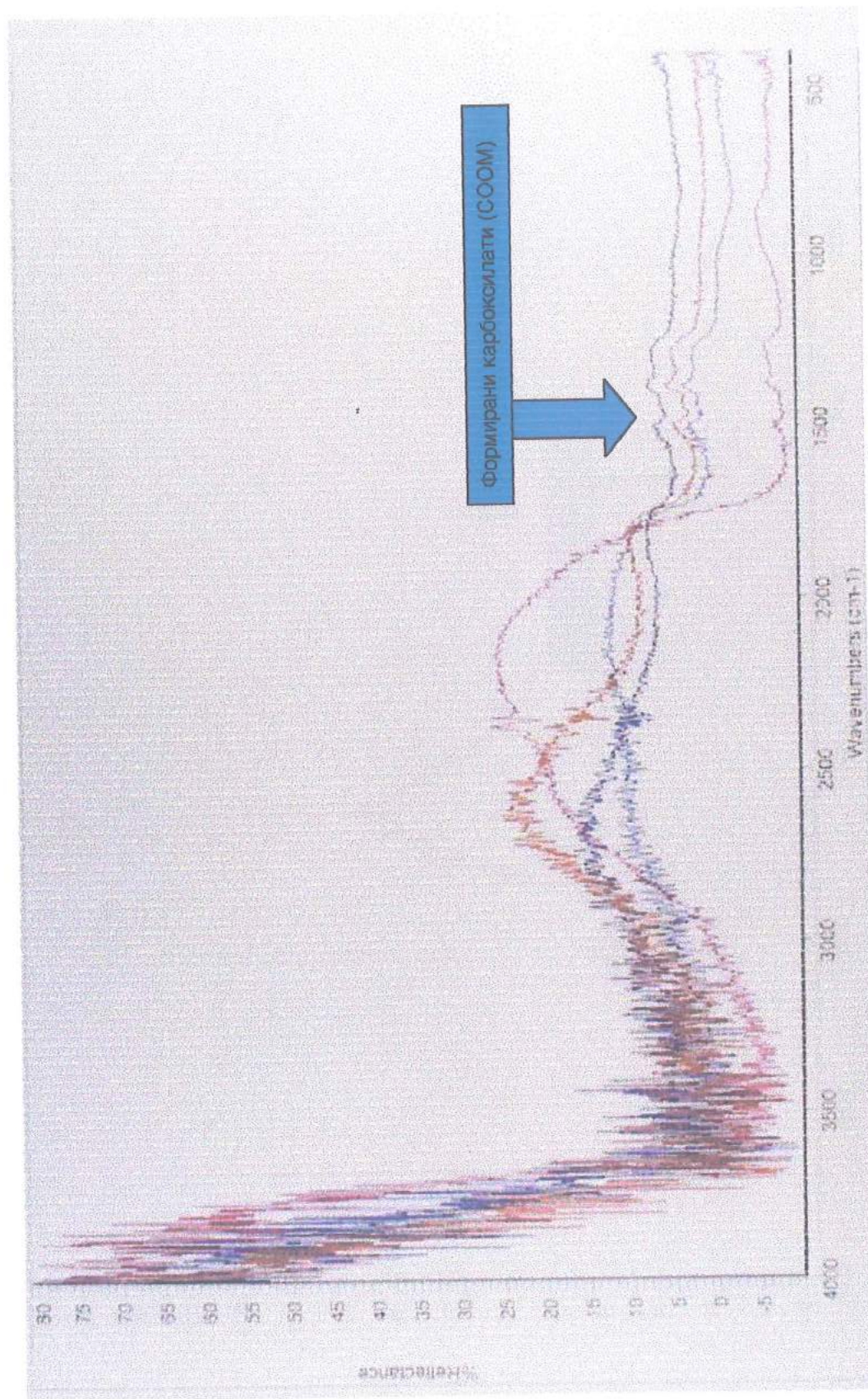


График 18. ФТИР-приказ на примероци на Аџа Сем по складирање од 6 месеци

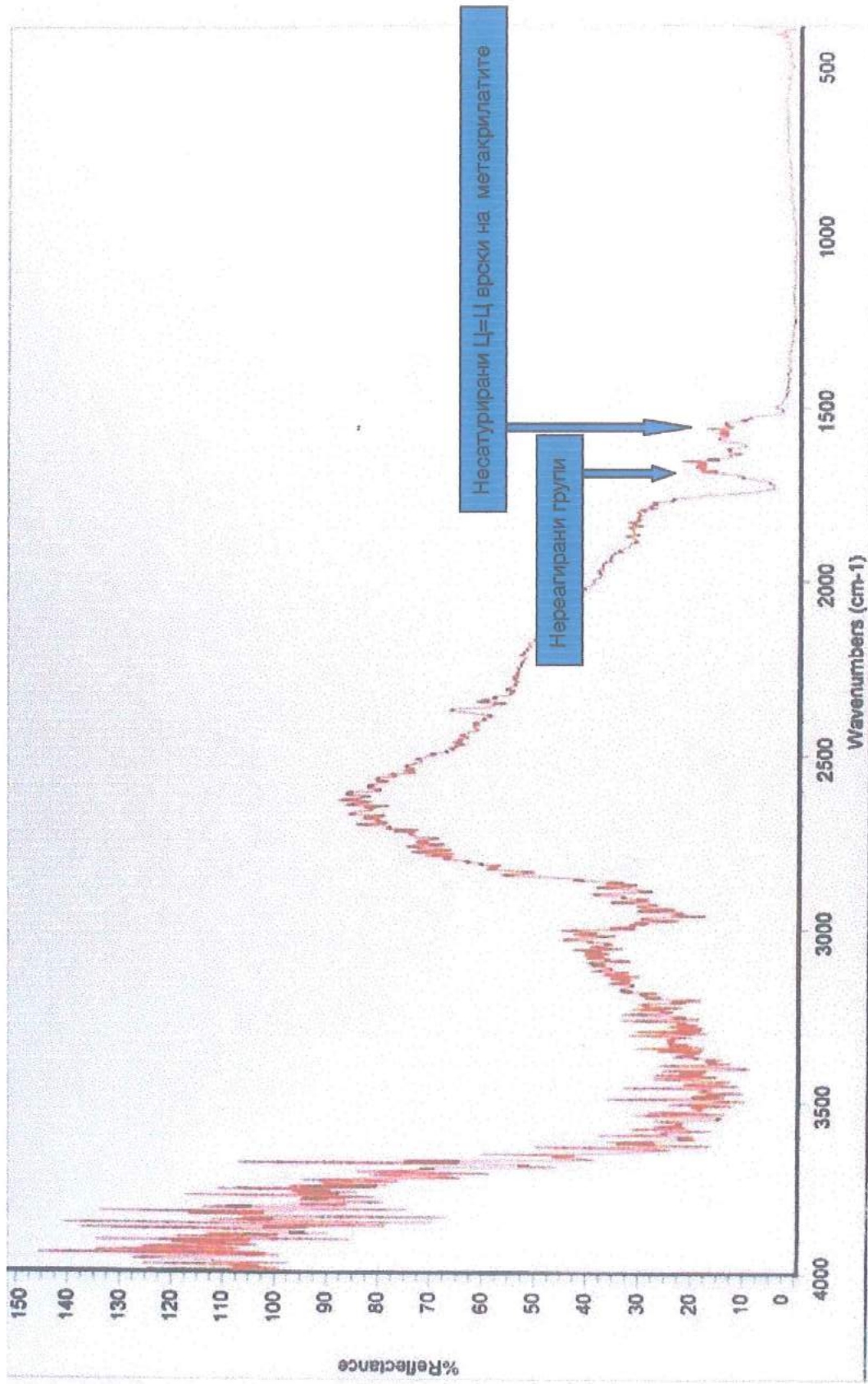


График 19. ФТИР- приказ на примерок на Hergulite веднаш по полимеризација

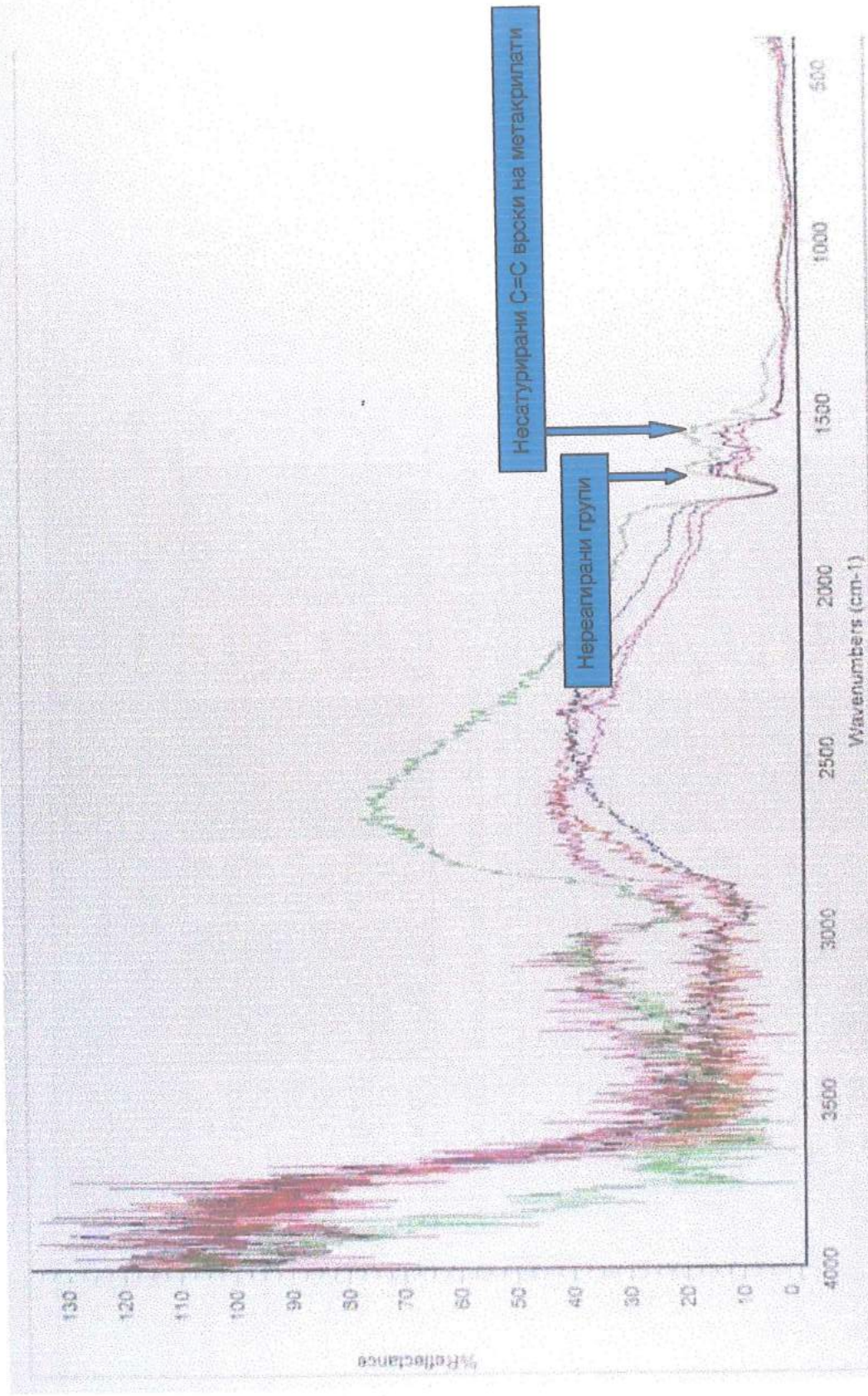


График 20. ФТИР-приказ на примероци на Hergulite по складирање од 6 месеци

Табела 18. Споредба на иницијалните вредности на рН кај испитуваните материјали со вредностите по складирање од 1 ден

	Dyract AP (SD)		Compglass F (SD)		F2000 (SD)		AquaCem (SD)		Herculite (SD)	
	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)
Фосфорна к- на 2.11	2.71 (0.10)	0.60 (0.10)	2.88 (0.05)	0.76 (0.05)	2.47 (0.04)	0.36 (0.04)	3.86 (0.04)	1.75 (0.09)	2.35 (0.12)	0.24 (0.12)
Лимонска к- на 2.50	3.33 (0.06)	0.83 (0.05)	3.27 (0.03)	0.79 (0.02)	3.166 (0.14)	0.66 (0.14)	4.25 (0.14)	1.75 (0.09)	2.35 (0.12)	0.06 (0.07)
Млечна к- на 2.71	3.74 (0.03)	1.03 (0.03)	3.81 (0.04)	1.10 (0.04)	3.16 (0.14)	0.94 (0.04)	4.60 (0.05)	1.89 (0.71)	2.84 (0.04)	0.13 (0.03)
Дестил. вода 6.70	7.73 (0.03)	1.03 (0.03)	6.33 (0.07)	1.10 (0.04)	6.41 (0.14)	-0.29 (0.06)	6.41 (0.06)	-0.29 (0.71)	6.43 (0.88)	-0.27 (0.88)

Табела 19. Споредба на иницијалните вредности на рН кај испитуваните материјали со вредностите по складирање од 1 недела (\*статистичка сигнификантност)

	Dyract AP (SD)		Compglass F (SD)		F2000 (SD)		AquaCem (SD)		Herculite (SD)	
	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)
Фосфорна к- на 2.11	2.96 (0.06)	0.85* (0.06)	3.00 (0.01)	0.89* (0.01)	2.98 (0.11)	0.87* (0.05)	4.97 (0.08)	2.86* (0.08)	2.61 (0.04)	0.50* (0.24)
Лимонска к- на 2.50	3.69 (0.03)	1.19* (0.03)	3.58 (0.03)	1.08* (0.04)	3.58 (0.05)	1.08* (0.05)	3.58 (0.21)	2.44* (0.21)	2.61 (0.12)	0.11* (0.12)
Млечна к- на 2.71	4.00 (0.07)	1.29* (0.07)	3.99 (0.03)	1.27* (0.09)	4.09 (0.04)	1.38 (0.04)	5.11 (0.10)	2.40* (0.10)	2.70 (0.06)	0.06* (0.06)
Дестил. вода 6.70	7.20 (0.37)	0.50* (0.37)	6.79 (0.09)	0.10* (0.09)	6.72 (0.042)	0.02* (0.04)	7.21 (0.09)	0.51* (0.09)	6.76 (0.55)	0.06 (0.55)

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

При компарацијата на различните материјали, а потопени во соодветните раствори, дојдовме до заклучок дека сите статистички високо сигнификантно ( $p < 0.01$ ) се разликуваат, со исклучок на сите материјали компомерите споредени меѓу себе, а потопени во дестилирана вода; компомерите меѓу себе, потопени во раствор од фосфорна киселина; како и глас- јономер цементот потопен во раствор на лимонска киселина и дестилирана вода, а спореден со компомерите.

Споредено со претходното мерење по еднодневното складирање, статистички високо сигнификантни ( $p < 0.01$ ) беа сите добиени резултати, со исклучок на вредностите добиени од примероците на Herculite потопени во дестилирана вода.

Резултатите за промена на pH на растворите по едномесечно потопување во раствори се прикажани во **Табела 20**.

Најниските вредности се добиени со потопување на материјалите во дестилирана вода (од -1.85 единици за Dyract AP, -1.25 единици за Compoglas F, -0.82 единици за F 2000, -0.08 за Aqua Cem и -1.31 единица за Herculite). За Compoglass F и F 2000 највисоки вредности се добиени со потопувањето во млечна киселина (Compoglass F има 1.02 и F 2000 има 2.05 единици промена).

Кај останатите материјали најголема вредност има промената на pH во растворот на лимонска киселина, па кај Herculite иако таа промена е во смисла на намалување на pH вредноста (-0.26 pH единици), сепак е поголема од оние во другите раствори.

Споредувано во однос на растворите во кои се складираани, сите вредности се високо статистички значајни ( $p < 0.01$ ), освен компомерите потопени во фосфорна киселина, сите материјали освен Dyract AP во дестилирана вода, како и меѓу Dyract AP и Compoglass F во млечна киселина и F 2000 и Compoglass F во лимонска киселина.

Во однос на претходното испитување, постојат статистички високо значајни разлики ( $p < 0.01$ ) во најголемиот дел од примероците. Слабо

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

статистички значајна разлика се забележува кај Dyract AP поставен во раствор на фосфорна киселина и кај Herculite поставен во дестилирана вода. Не постои статистичка значајност кај Dyract AP и Compoglass F складирани во млечна киселина, Dyract AP во дестилирана вода и Compoglass F во фосфорна киселина.

**Табела 21.** ги прикажува добиените резултати за промена на pH вредностите по бмесечно потопување на дискоидните примероци изработени од испитуваните материјали во дадените раствори.

И овојпат, како и претходните, дестилираната вода доведува до најмали промени на pH вредностите, од намалување кај Dyract AP за 1.85 единици до слабо зголемување од 1.77 кај F 2000. Најголеми промени има по складирањето во млечна киселина, за сите материјали, освен за Dyract AP, кој најголема промена на вредноста на pH има по потопувањето во лимонска киселина (1.10 единици).

Сите раствори даваат статистички високо сигнификантни промени ( $p < 0.01$ ) во однос на сите испитувани материјали, освен Dyract AP и Compoglass F потопени во раствори од млечна киселина и дестилирана вода и F 2000 спореден со Aqua Sem поставен во раствор од лимонска киселина.

При компарацијата на овие резултати со претходните мерења, може да се заклучи дека постои јака статистичка значајност ( $p < 0.01$ ) кај сите материјали и при поставувањето во сите четири раствори, со исклучок на Herculite поставен во фосфорна киселина и дестилирана вода каде разликата е слабо значајна ( $p < 0.05$ ).

Табела20. Споредба на иницијалните вредности на рН кај испитуваните материјали со вредностите по складирање од 1 месец (\* статистичка сигнификантност)

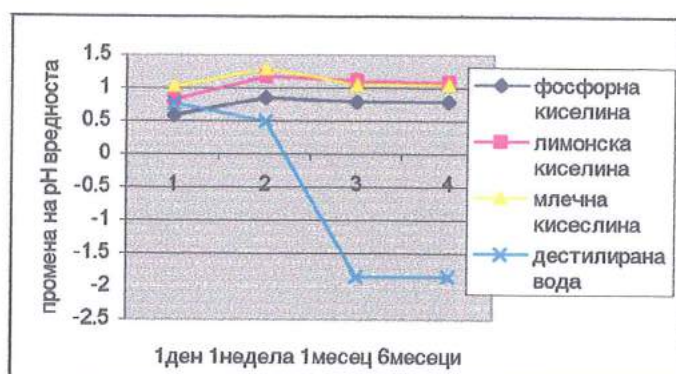
	Dyract AP (SD)		Comproglass F (SD)		F2000 (SD)		AquaCem (SD)		Herculite (SD)	
	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)
Фосфорна к- на 2.11	2.90 (0.03)	0.79* (0.03)	2.865 (0.14)	0.75* (0.14)	2.77 (0.15)	0.66* (0.15)	4.89 (0.56)	2.78* (0.56)	1.71 (0.11)	-0.39* (0.11)
Лимонска к- на 2.50	3.61 (0.10)	1.11* (0.10)	3.43 (0.07)	0.93* (0.07)	3.95 (0.19)	1.45* (0.19)	5.49 (0.10)	2.99* (0.10)	1.71 (0.11)	-0.50 (0.03)
Млечна к- на 2.71	3.77 (0.09)	1.06* (0.09)	3.74 (0.10)	1.02* (0.10)	4.76 (0.15)	2.05* (0.15)	5.64 (0.42)	2.93* (0.42)	2.45 (0.03)	-0.26* (0.03)
Дестил. вода 6.70	4.85 (0.09)	-1.85* (0.17)	5.45 (0.27)	-1.25* (0.27)	5.87 (0.23)	-0.82* (0.23)	5.64 (0.42)	-0.08* (0.11)	5.39 (0.45)	-1.31* (0.45)

Табела21. Споредба на иницијалните вредности на рН кај испитуваните материјали со вредностите по складирање од 6 месеци (\* статистичка сигнификантност)

	Dyract AP (SD)		Comproglass F (SD)		F2000 (SD)		AquaCem (SD)		Herculite (SD)	
	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)	X (SD)	X промена (SD)
Фосфорна к- на 2.11	3.18 (0.03)	0.79* (0.02)	3.43 (0.08)	1.32* (0.08)	4.88 (0.03)	2.77* (0.14)	5.90 (0.06)	3.79* (0.06)	2.53 (0.07)	-0.39 (0.11)
Лимонска к- на 2.50	4.43 (0.09)	1.10* (0.09)	4.18 (0.13)	1.68* (0.13)	6.45 (0.04)	3.95* (0.18)	5.66 (0.13)	3.16* (0.13)	2.91 (0.05)	-0.50* (0.03)
Млечна к- на 2.71	4.72 (0.16)	1.06* (0.08)	4.64 (0.15)	1.93* (0.14)	7.47 (0.08)	4.76* (0.15)	6.59 (0.05)	3.88* (0.02)	3.45 (0.14)	-0.26* (0.02)
Дестил. вода 6.70	6.72 (0.07)	-1.85 (0.17)	6.80 (0.06)	0.10* (0.06)	8.47 (0.06)	1.77* (0.23)	7.27 (0.05)	3.88* (0.02)	7.84 (0.14)	-1.31* (0.44)

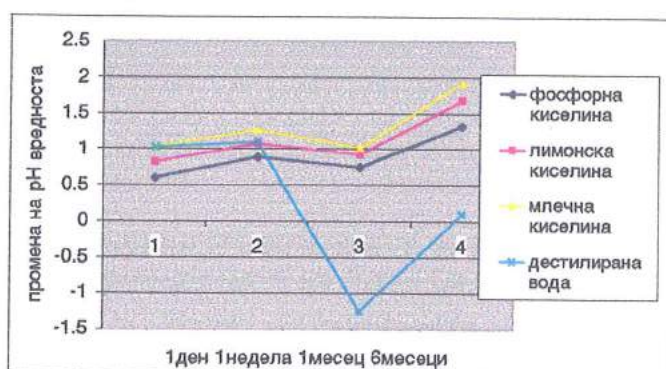


## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .



**График 21.** Промена на вредноста на pH на киселинските раствори по складирање на примероци на Dyract AP

На **График 21.** се дадени вредностите за промена на pH вредностите кај различните водени раствори на киселините во кои се поставени примероците на Dyract AP. По 1неделно складирање постои високо статистички значајно зголемување на нивото на pH кај сите испитувани раствори, кое понатаму (по 1месец и 6 месеци) останува во истите рамки; со исклучок на примероците на Dyract AP складирани во дестилирана вода, каде постои високо сигнификантно намалување ( $p < 0.01$ ) на вредноста на pH на растворот.

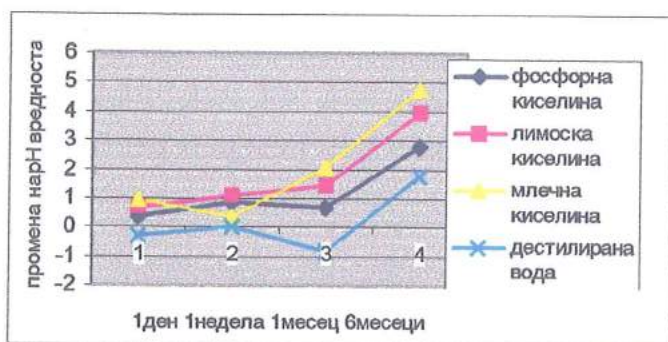


**График 22.** Промена на вредноста на pH на киселинските раствори по складирање на примероци на Comroglass F

Сличен наод постои и кај Comroglass F (**График 22.**). Тука по статистички високо сигнификантното зголемување ( $p < 0.01$ ) на pH по првата недела, доаѓа до понатамошно значајно зголемување на pH на растворите од

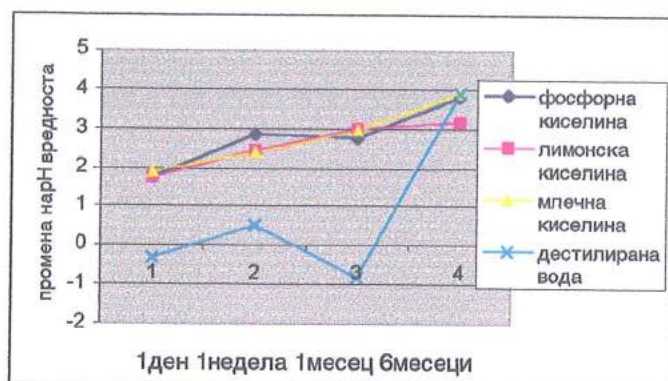
## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните . . .

киселини ( $p < 0.01$ ), додека кај дестилираната вода настанува значаен пад на нивото на рН ( $p < 0.01$ ) дури и под почетното .



**График 23.** Промена на вредноста на рН на киселинските раствори по складирање на примероци на F 2000

Растворите во кои се потопени примероци на F 2000 (График 23.) покажуваат константно високо сигнификантно зголемување ( $p < 0.01$ ) на рН вредноста.



**График 24.** Промена на рН вредноста на киселинските раствори по складирање на примероците на Aqua Сем

График 24. е одраз на промените на рН кај растворите во кои е складиран Aqua Сем. Кај киселинските раствори постои константно високо статистички значајно ( $p < 0.01$ ) зголемување на рН вредноста. За разлика од нив, дестилираната вода покажува иницијално намалување на рН нивото, со лесна елевација по 1 неделната контрола, да по 6 месеци повторно пројави високо статистички сигнификантно зголемување на рН вредноста ( $p < 0.01$ ).

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните . . .

Herculite (График 25.) со поставувањето во киселинските раствори доведува до лесно иницијално покачување на рН вредноста ( $p < 0.05$ ), за по 1месечната и 6месечната контрола да доведе до спуштање на нивото на рН на растворите. Кај дестилираната вода нема значајни промени во првата недела, а по 1месец доаѓа до значајна деклинација на нивото ( $p < 0.01$ ), која се одржува на истата вредност и по 6 месеци.

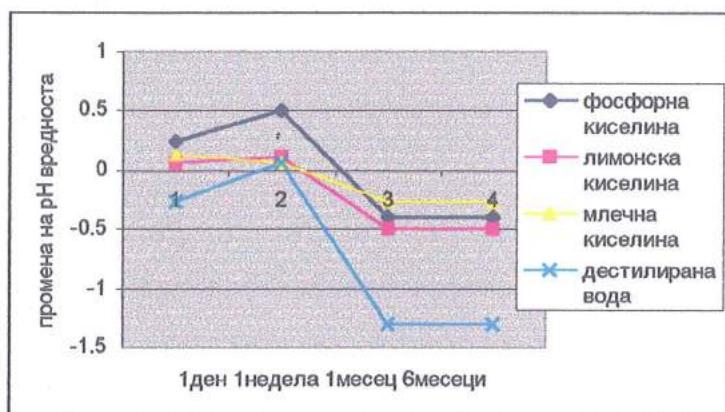


График 25. Промена на рН вредноста на киселинските раствори по складирање на примероците на Herculite

Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

## 7. ДИСКУСИЈА

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните . .

Од воведувањето на глас- јономер (глас- полиалкеноатни) цемента во денталната професија пред околу 30-тина години, направени се многу чекори тие да се усовршат и нивните перформанси да ги задоволат стандардите кои ги барат стоматолошките материјали.

Во првите фази на развојот, голем исчекор е направен во однос на механизмите на врзување, со додавање на *тартарна киселина* во составот на цементите (Wilson et al.)<sup>104</sup>. Со вклучувањето на *пореактивни поликиселини* (на пр. кополимери на акрилна и малеинска киселина), со *претретман на стаклените површини* и со *модифициран состав на стаклото* настана понатамошно подобрување на овие материјали.

Додавањето на елементите како што се лантанот и стронциумот доведоа до создавање на радио- опакни цемента, а *додавањето на метали* (како што е среброто) резултираше со твр. *црмети*, каде металниот дел може до одреден степен да го апсорбира механичкиот стрес и на тој начин да се редуцира кртоста на цементниот систем<sup>40</sup>.

Но, и покрај сите подобрувања, проблемите од типот на чувствителност на влажност и недостиг на командувано врзување, водеа кон напори за комбинирање на глас- јономер цементите со композитните материјали.

Од хемиска гледна точка, постојат два правци кон овие твр. *хибридни материјали*. Првиот е адаптирање на смолестиот матрикс во матриксот на глас- јономер цементот, така што двата различни механизми на врзување ќе водат кон интерпенетрирачка мрежа; додека вториот е парцијално модифицирање на поли- киселината со додавање на полимеризирачки групи (на пр. со естерификација на 2- НЕМА), додека останатите карбоксилни групи треба да овозможат ацидо- базна реакција со стаклото<sup>40</sup>.

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните . . .

Поедноставено, чистите глас- јономер цементи и композити можат да се опишат во тнр. **глас- јономер- композитен континуум меѓу двата екстреми**. Меѓу двете основни групи на материјали лежат **смолесто-модифицираните глас- јономер** (кои се поблизу до глас- јономерите) и **поли-ацид модифицираните композити (компомери)** (со состав поблизок до композитите)<sup>16</sup>.

Целта на комбинирањето на глас- јономер цементите и композитите е добивање материјал кој ќе биде максимално биокомпатибилен, а во исто време ќе ги поседува позитивните својства од двете основни групи материјали. Компомерите се создадени за да ја добијат добрата естетика и механичка отпорност од композитите, но и антикариогените својства од глас-јономерите.

Оттука потекна и идејата за споредба на особините на компомерите кои се директно и/ или индиректно важни во клиничката пракса со особините на материјалите од кои базично потекнуваат (композитите и глас-јономерите). Споредбата беше направена во однос на механичката отпорност, промената на масата на испитуваните примероци (односно количеството на вода што го примаат примероците по потопување во воден раствор), промената на вредноста на рН на средината (нејзиното неутрализирање), како и појавата на секундарната ацидо- базна реакција. Беа испитани 288 примероци на компомери и споредени со 96 примероци на глас- јономер цемент и исто толку примероци на композит, во временски период од 6 месеци.

Покрај водената средина во оралната празнина; постојат бројни фактори како што е *исклата рН вредност* што се должи на кариогените микроорганизми или киселата храна, *јонскиот состав и јонската јачина* на плунката или *хидролитичките ензимите* кои можат да влијаат на квалитетот и квантитетот на супстанциите ослободени од реставративниот материјал, како и на неговите физички или механички карактеристики.

За да се земе во предвид претходно наведеното, примероците беа поставени во четири, клинички релевантни раствори: *фосфорна киселина* (како модел при употреба на големи количества Соса- Cola™), *лимонска киселина* (која одговара на употребата на овошни сокови), *млечна киселина* (модел на активен кариес) и *дестилирана вода* (контрола).

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните . . .

За компарација на механичките својства беше изведено тестирање на материјалите со помош на тестот на **биаксијална флексиона сила** .

Овој метод е првенствено воведен за тестирање на кршливите материјали <sup>4</sup>, пред сè на порцеланите <sup>18, 34,35</sup>, но беше сугериран и како корисен метод за тестирање на другите реставративни материјали <sup>8,81</sup>. Мерењето на силата на овие материјали под биаксијални флексиони услови е сигурно, бидејќи максималните тензиони стресови се јавуваат во централниот регион на оптоварување и се елиминираат сите неправилности на краевите<sup>60</sup>.

Механичката сила на компомерите не се промени значајно во однос на времето. Не се смени ниту силата на композитот, иако имаше зголемување кај глас- јономерот, и тоа беше порапидно во вода отколку во другите раствори. Помеѓу тестираните материјали, композитот имаше најголема биаксијална флексиона сила (133- 212 МПа во зависност од времето на складирање) , во споредба со вредностите од 82- 133 МПа за компомерите и 14- 51 МПа за глас- јономер цементот. Тоа е доказ дека *компомерите се вистински хибрид од композитните смоли и глас- јономер цемента*, дури и во нивните механички својства, иако е очигледно дека тие се поблиски до композитите отколку до глас- јономерите.

Резултатите за биаксијалната флексиона сила не покажаа јасни трендови во зависност од времето или медиумот во кој беа складирани, и во основа не беа под влијание на условите во кои беа складирани, иако резултатите за компомерите беа нешто пониски отколку за композитот и меѓу композитот и глас- јономер цементот.

Нашите резултати корелираат со резултатите на **El- Kalla et al.**<sup>31</sup> кој исто така нашол дека компомерите имаат незначително пониска биаксијална флексиона сила во однос на композитите, а повисока од смолесто- модифицираните глас- јономери.

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

Слични резултати добиле и **Cattani Lorente et al.**<sup>17</sup> кои укажуваат дека компомерите не ја менуваат вредноста на биаксијалната флексиона сила со текот на времето.

**Meyer et al.**<sup>61</sup>, во согласност со нашите наоди, вели дека однесувањето на компомерите *in vitro* е незначително инфериорно во однос на композитите, и затоа се бара рестрикција на употребата на места каде не се изложени на оклузален стрес.

Нашите резултати, исто така кореспондираат со оние што ги добиле **Attin et al.**<sup>6</sup> Имено, во нивната студија со компарацијата меѓу глас- јономер цемента, смолесто- модифицирани глас- јономер и полиацид-модифицирани композити, дошле до заклучок дека компомерите покажуваат слични, но инфериорни својства со композитите, додека силата на глас- јономер цементите е значајно помала во однос на претходните.

Резултатите што ги добивме се со големи амплитуди и појава на високи вредности на стандардната девијација. Објаснувањето може да лежи во фактот дека варијабилната сила на компомерот зависи од степенот до кој материјалот е модифициран со композитни или со полиацидни компоненти. Ако произведувачот во процесот на производство замени само мал процент на карбоксилните киселински групи на полиакрилната киселина со метакрилатни групи, тоа ќе резултира со мало количество на ковалентно (комполитно) поврзување во полимеризацијата. Ваквиот материјал ќе се состои од матрикс што во најголем дел содржи јонско поврзување и ќе покаже својства слични на традиционалните глас- јономер. Ако голем процент од карбоксилните групи се заменат со метил- метакрилатни групи, материјалот ќе се полимеризира главно како композит со формирање на слободни радикали и понатамошно вкрстено поврзување со формирање на ковалентни врски<sup>31</sup>. **Dyract AP**<sup>28</sup> содржи светлосно- полимеризирачки **UDMA** смоли и **TCB** смола (составена од бифункционални мономерии што содржат истовремено две карбоксилни групи и две двојни врски), **Compoglass F** содржи **bis- GMA** со други диметакрилати, а пак **F 2000** содржи **CDMA** олигомер и **GDMA**. Додавањето на овие смоли можеби е причината што нивното однесување е блиско на композитите.



## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

Појавата на ацидо- базна реакција кај компомерите како резултат на *складирање во водени раствори* во претходно објавените истражувања (**Cattani-Lorente et al.**) покажала дека нема ефект<sup>17</sup>, или дека има негативен ефект на силата (**Nicholson et al.**)<sup>65</sup> Во оваа студија тие укажуваат дека ниеден компомер не станува појак во влажна средина, значи неутрализацијата активирана со вода не доведува до појака структура, иако во оваа студија не ја споредуваат силата на примероците кои се складирани во суви и во влажни услови. Нашиот наод дека примероците го задржуваат истото ниво на сила без разлика на времетраењето на изложување на кисели раствори е слично со претходните наоди (**Meyer et al, Nicholson et al., El- Kalla et al.**)<sup>61,65,31</sup>.

Кај *глас- јономер цементите* силата зависи од повеќе фактори, како што се големината на стаклените честички, односот меѓу прашокот и течноста, присуството на екстринзична вода или исушување итн.

Нашите резултати се совпаѓаат со наодите на **Shen & Grimaudo**<sup>81</sup>, кои наоѓаат дека додека со текот на времето структурата на глас- јономер цементите се зајакнува и се добива појака отпорност кон силите по подолг временски период. Глас- јономер цементите се чувствителни на присуство на вода во првите 30- тина минути, така што со изложувањето на екстринзична вода во тој период нивната структура станува послаба.

Во студијата на **Williams et al.** се вели дека некои глас- јономер цемента се поотпорни дури и од амалгот- поради што можат да се користат за постериорни реставрации (на пр. Fuji II) и дека нивната сила континуирано се зголемува<sup>98</sup>.

Друга нивна студија<sup>99</sup>, пак е спротивна од нашите наоди. Во нивното испитување е докажано дека силата се одржува на одредено ниво по 65 дена, а потоа сигнификантно се намалува.

**Промената на масата** на компомерите, при складирање во водени раствори е важна од најмалку два аспекти:

- а) *компензација на полимеризационата контракција* на материјалот и

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

- б) појавата на *секундарната ацидо- базна реакција*, неопходна за одвивање на процесот на ослободување на флуор на површината на честичките на стаклениот наполнител.

Компомерите се анхидрозни во времето на стврднувањето, но кога ќе се изложат на влажната орална средина, се очекува водата да дифундира од средината кон материјалот пред да започне процесот на растворање на стаклените партикли и ослободувањето на флуор. Во идеален случај, флуоридните јони би требало споро да "истекуваат" од структурата со дифузија, иако поголемо количество на флуориди би можело да се добие со поголемо растворување на материјалот<sup>12</sup>. Сепак, по подолго време на растворање и дезинтеграција, би дошло до промени во физичките и механичките својства.

Кај глас- јономерите, водата што е во нивниот состав служи како медиум за реакцијата на врзување, ја дисоцира киселината, ги растворува јоните и ги хидратизира карбоксилните соли. Внатрешната или надворешната вода дозволува и дифузија на јоните кон површината на реставрацијата.

При тестирањето за **промена на масата**, сите полиацид-модифицирани композити покажаа слично однесување во однос на промената на масата на примероците. По иницијалната загуба на маса по првото тестирање, дојде до зголемување на масата во сите раствори, освен во лимонската киселина, каде загубата се движеше и до 1.23% како што е примерот со F 2000. Добивката во маса, пак беше најголема кај оние примероци кои беа чувани во дестилирана вода - до 1.39%. Глас- јономер цементот Aqua Set покажа најголеми загуби во лимонската киселина - до 8.23%, а нето добивка во маса во однос на фосфорната и млечната киселина - до 4.70%. Композитот Herculite континуирано ја зголемуваше масата, и тоа највеќе во дестилирана вода.

Ова испитување покажа дека **лимонската киселина** е посебно агресивна супстанција кон испитуваните материјали. Оваа добивка во маса најверојатно се должи на примањето на вода што не е надминато од загубата на материјалот што се должи на *ерозијата*. Исто така, тоа може да

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните . . .

вклучува депонирање на нерастворливи соли во површинскиот слој, посебно во случај со фосфорната киселина- наталожување на калциум фосфати за кои се знае дека се во основа нерастворливи.

Нашите резултати се налик на оние кои ги добиваат **Jedynakiewicz et al.**<sup>46</sup>, кои по 2 месечна имерзија во вода добиле вредностите за промена на масата што се движат од 2.45% за Compoglass F, 1.5% за Dyract AP и 1.69% за F 2000.

**Meyer et al.**<sup>61</sup>нашле дека нема значајни разлики во примената вода меѓу различните компомери, но дека примаат помалку вода од смолесто-модифицираните глас- јономер цемента (кои се однесуваат како хидрогел). Исто така, количествата на примена вода по 1 ден се различни од оние по 1 недела, што во целост ги потврдува нашите наоди.

Заради потврда на резултатите што ги добивме, може да се посочи и истражувањето на **Nicholson et al.**<sup>65</sup>, кои наоѓаат дека во чиста вода настанува зголемување на масата на компомерите, што укажува дека постои иреверзибилно примање на вода што ја надминува секоја загуба која се должи на растворување. Количеството на примена вода, пак според нив, зависи од јонската сила на медиумот.

**Irie & Nakai**<sup>46</sup> забележуваат зголемување на масата на примероците, што го поврзуваат со хигроскопната експанзија. Поради хидрофилната природа на материјалите од типот на глас- јономер цемента, се препорачува полнењето на кавитети да се одвива во две фази: а) поставување на лајнер или подлога; и б) поставување на полнењето.

Методите на вибрационата спектроскопија, во конкретниот случај ФТИР- спектроскопијата (**Fourier Transform Infrared Spectroscopy**), која ние ја искористивме за утврдување на присуството на поликарбоксилатни соли во полиацид- модифицираните композити по складирање во водени раствори, укажуваат како на квантитативните, така и на квалитативните моменти во структурата на одредена материја. Таа, исто така е корисна за одредување на разликите меѓу различните формулации на материјали<sup>67</sup>.

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

Во претходно анализираното испитување за промена на масата, зголемувањето на масата сугерира дека, кај сите материјали, постои примање на вода, кое што кај компомерите, (поради нивната претходно опишана хемиска структура), може да ја промовира **секундарната (одложена) ацидо- базна реакција**. Нејзин резултат е создавањето на поликарбоксилатни соли и консекутивното ослободување на флуориди. (како на пр. алуминиум полиакрилатот што се добива е комплексен поликарбоксилат од  $Al^{3+}$  јони кој инкорпорира флуориди и врзана вода).

Оваа претпоставка е во основа потврдена со резултатите од FTIR-спектроскопските испитувања. Иако деталите околу типот на формираните карбоксилатни соли се некомплетни, поради проширувањето на лентите во регионот што е од наш интерес ( $1500-1650\text{ cm}^{-1}$ ), сепак детерминирањето на присуство на солите е од најголемо значење за нас.

Резултатите на **Crisp et al.**<sup>25</sup>, **Young et al.**<sup>107</sup>, **Eliades et al.**<sup>30</sup> ги потврдуваат нашите констатации. Според **Crisp et al.**<sup>25</sup>, апсорпцијата околу  $1560\text{ cm}^{-1}$  доаѓа од C-O формата на карбоксилатните соли на поликиселината. Водената лента се наоѓа на околу  $1640\text{ cm}^{-1}$  и делумно се препокрива со претходната. Во регијата околу  $1540\text{ cm}^{-1}$  се калциум или натриум карбоксилати, а околу  $1600\text{ cm}^{-1}$  е алуминиум полиакрилат. Неутрализацијата теоретски продолжува сè додека постојат слободни COOH групи.

Формирањето на полиакрилни соли се смета дека бара вода со цел да ги сатурира непополнетите координациони места (**Young et al.**)<sup>107</sup>. Вода, исто така е потребна за хидратирање на реактивното стакло, или за асоцирање во полианјонските синџири. Спектарот кој го добиле укажува дека околу  $1740\text{ cm}^{-1}$  постојат C=O мономери, околу  $1620\text{ cm}^{-1}$  алуминиум полиакрилати, а околу  $1700\text{ cm}^{-1}$  нереагирани киселински групи.

**Eliades et al.**<sup>30</sup> нашле дека регионот околу  $1642\text{ cm}^{-1}$  е проширен поради површински апсорбираната вода. Поради формирањето на

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

карбоксилати, постои зголемена апсорбанција во регионот  $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ . Тие тоа го сметаат за доказ за појавата на *секундарна ацидо- базна реакција* со водена јонизација на нејонизираните карбоксилати и формирање на карбоксилатни соли со базичните компоненти на стаклениот полнител.

**Промената на рН вредноста на растворите** во кои се складираани примероците е исто така важно својство кое композитите го добиваат поради присуството на глас- јономерната структура во својата формула. Постојат два механизми на заштита со кои глас- јономерите се способни да го заштитат забот од напад на киселини:

а) *ослободување на флуориди*, што се зголемува при низок рН, поради *ерозивната загуба на материјал*- органските киселини ги напаѓаат глас- јономерите главно во матриксот, а не во стаклените партикли. Ерозијата се јавува поради поместување на полиакрилната киселина од нејзините калциумови и алуминиумови полисоли и замена со млечна киселина. Формираниот *калциум лактат* е растворлив во вода и затоа доаѓа до ерозија. Структурата на полиацид- модифицираните композити на низок рН (интраорално, тие вредности се забележуваат кај метаболички активен плак) се дезинтегрира поради засилената хидролитичка деградација што се јавува на допирната површина меѓу матриксот и полнителот<sup>37</sup>.

б) *пуферски ефект*- влијанието во стопирањето на кариесот се состои во пуферирањето на млечната киселина, која е главна киселина која се среќава кај активниот кариес. Својството на глас- јономерите да пуферираат раствори е познато и се базира на фактот дека тие се состојат од калциум полиакрилат и нереагирана полиакрилна киселина. Оваа комбинација на слаба киселина и нејзината сол се класичен пар што создаваат *хемиски пуфер*. Таквите пуфери имаат способност да ја менуваат рН вредноста на дадената киселина, движејќи го кон постабилна вредност која е поблиску до неутралната во однос на оригиналната киселина<sup>64</sup>. Локалниот раствор кој се

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

формира има ацидитет близок до стопираниот кариес , односно рН на која не може да се јави понатамошна деминерализација.

Нашето испитување покажа дека компомерите ја зголемуваат рН вредноста на киселинските раствори во кои се чуваат. Тоа зголемување беше континуирано, иако по 1 месец дојде до аномалија во резултатите за примероците складирани во дестилирана вода со пад на вредноста на рН за околу 1 единица. Зголемувањето на рН вредноста најсилно беше изразено кај примероците складирани во млечна киселина, при што кај F 2000 дојде до покачување дури од 4.76 единици по изминување на временскиот период од 6 месеци.

Глас- јономерот Aqua Set покажа, како што очекувавме, значајно ниво на киселинска неутрализација, и тоа повторно највеќе во млечна киселина. Композитот не доведува до еквивалентни, значајни промени во вредностите на рН на растворите во кои е складиран.

Пронајдовме дека компомерите се однесуваат слично како глас- јономерите и го зголемуваат нивото на рН на растворите во кои се складирани, иако помалку од рН промената на примероците од глас- јономер цемент. Овој ефект беше поголем со зголемувањето на времетраењето на складирањето.

Нашите резултати ги потврдуваат претходните наоди од повеќе студии на **Nicholson et al.**<sup>66,68,70</sup>, дека компомерите се способни за пуферирање на водени раствори на киселини, со што го подигнуваат нивниот рН од кисел до блиску до неутралност , повеќе од композитите, а помалку од глас- јономер цементите.

Слични резултати можеме да сретнеме и во испитувањата на **Ben-Amar et al.**<sup>10</sup>, кои наоѓаат дека глас- јономерите ги зголемуваат вредностите на рН на растворите за складирање.

Обемот на рН промените варира со природата на киселината, што укажува на тоа дека интеракциите на киселините не се едноставни, туку

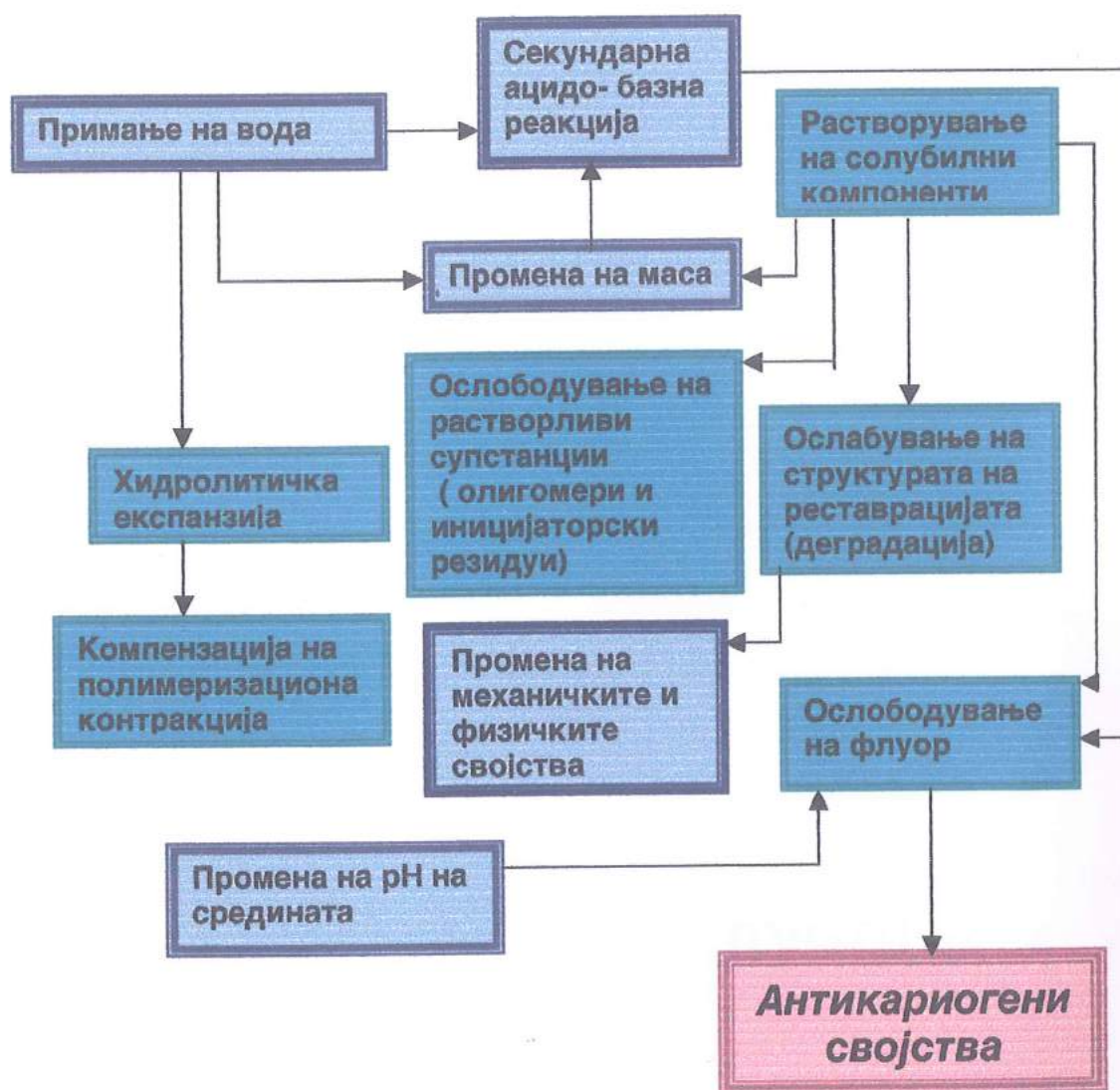
## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

повеќе варираат со структурните карактеристики на киселинската молекула отколку со нивниот кисел карактер.

Резултатите од студијата што ја спроведовме со цел да се истражат некои од својствата на компомерите, како материјали кои се синтеза на глас- јономери и композити, ни укажаа дека интеракциите на овие материјали во водени медиуми (неутрални или кисели), се многу комплексни, и вклучуваат примање на вода, растворување на растворливите супстанции (олигомери и иницијаторски резидуи) и исто така неутрализација<sup>31,65, 70</sup>. Констатиравме дека развојот на силата, проценета преку биаксијалната флексија во основа не е погодена од овие комплексни интеракции со киселинските раствори за складирање.

Она што се случува во овие материјали при потопување во водени раствори на киселини, а што произлезе од нашите испитувања, е сублимирано на **Слика 4**.

Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .



Слика 4. Интеракции кои се одвиваат во компомерите по потопување во водени раствори на киселини



Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

## 8. ЗАКЛУЧОЦИ

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

**И**нтеракцијата на компомерите со кисели раствори за складирање е комплексна функција од времето на складирање и природата на киселината. Врз основа на резултатите што ги добивме од испитувањата, можат да се извлечат следниве заклучоци:

1. Механичката отпорност на материјалите не се намалува по подолготрајно киселинско влијание (времетраењето на складирањето на компомерите не доведува до значајни промени на вредностите на силата);
2. Материјалите не ја менуваат својата механичка отпорност (изразена преку биаксијалната флексија) во зависност од медиумот во кој се наоѓаат;
3. Компомерите ја зголемуваат својата маса во сите раствори, освен во лимонска киселина (која се покажа како најерозивен медиум);
4. Промената на масата резултира со апсорпција на вода и појава на секундарна ацидо- базна реакција (односно формирање на поликарбоксилати и следствено ослободување на флуориди);

## Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

5. Компомерите, исто како и глас- јономер цементите доведуваат до зголемување на рН вредноста на растворите во кои се складираани (посебно на млечната киселина), што укажува на стопирање на активниот кариес *in vivo*;
6. Ефектот на неутрализација на киселините кај компомерите е долгорочен, иако се редуцира со текот на времето;
7. Компомерите иако не се разликуваат значајно меѓу себе, сепак според нивните својства покажуваат дека се вистински хибриди меѓу глас- јономер цементите и композитите, иако сепак се поблиски до композитите;
8. Земајќи ги во предвид сите претходно утврдени својства на компомерите кои укажуваат на нивниот антикариоген потенцијал, овие материјали примарно се индицирани за употреба при третманот на пациенти во детска возраст

Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

## 9. БИБЛИОГРАФИЈА

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

1. **Anderson – Wenckert, I. E., Folkersson, U. H., Van Dijken, W. V.** Durability of a poly – acid modified composite resin ( compomer ) in primary molars *Acta Odontologica Scandinavica* 1997; 55 : 255 – 260
2. **Andjic, J.** Osnovi oralne biohemije i fiziologije *Naucna Knjiga Beograd* 1990; Gl . 27 : 259 – 298
3. **Antonucci I. M., McKinney, J. E., Stansbury, J. W.** Resin- modified glass-ionomer cements *US Patent Applications* 160.856.1988
4. **ASTM, F 394 – 78** Standard test method for biaxial flexural strength (modulus of rupture) of ceramic substrates; 1991 424 – 428
5. **Asmussen, E. , Jorgensen, K. D .** A microscopic investigation of the adaptation of some plastic filling materials to dental cavity walls *Acta Odontologica Scandinavica* 1972; 30: 3 – 21
6. **Attin ,T., Buchalla ,W., Kielbassa , A. M., Helwig, E.** Curing shrinkage and volumetric changes of resin - modified glass – ionomer restorative materials *Dental Materials* 1995; 11: 359- 362
7. **Attin, T., Vatachi, M., Hellwig, E.** Properties of resin – modified glass – ionomer restorative materials and two polyacid – modified resin composite materials *Quintessence International* 1996; 27: 203
8. **Ban, S., Anusavice, K. J.** Influence of test method on failure stress of brittle dental materials *Journal of Dental Research* 1990; 6 : 1791 - 1799

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

9. **Barry , T. J., Clinton, D. J., Wilson, A. D.** The structure of a glass – ionomer cement and its relationship to the setting process *Journal of Dental Research* 1979; 58: 1072 – 1079
  
10. **Ben- Amar, A. , Liberman, R. , Apatowski, U. , Pilo, R.** pH - changes of glass - ionomer lining materials at various time intervals *Journal of Oral Rehabilitation* 1999; 11: 847 – 842
  
11. **Berg, J. H.** The continuum of restorative materials in pediatric dentistry - a review for the clinician *Pediatric Dentistry* 1998; 20: 93 – 100
  
12. **Bertacchini, S. M., Abate, P. F., Blank, A., Baglieto, M. F., Macchi, R. L.** Solubility and fluoride release in ionomers and compomers *Quintessence International* 1999; 30: 193 – 197
  
13. **Bowen, R. L., Rapson, J. E., Dickson, G.** Hardening shrinkage and hygroscopic expansion of composite resins *Journal of Dental Research* 1982; 61; 654 - 658
  
14. **Bouschlicher, M. R., Cobb, D. S., Boyer, D. B.** Radiopacity of compomers , flowable and conventional resin composites for posterior restorations *Operative Dentistry* 1999; 24: 20 -25
  
15. **Braden, M.** Water absorption characteristics of dental microfine composite filling materials . Proprietary materials *Biomaterials* 1984; 5: 373 –375

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

16. **Berg, J. H.** The continuum of restorative materials in paediatric dentistry – A review for the clinician *Paediatric Dentistry* 1998; 20: 93 – 100
17. **Cattani - Lorente, M. A., Dupuis, V., Moya, F., Payan, J., Meyer, J. M.** Comparative study of the physical properties of a polyacid - modified composite resin and a resin - modified glass - ionomer cement *Dental Materials* 1999; 15: 21 – 32
18. **Cattel, M. J., Knowles, J. C., Clarke, R. L. , Lynch, E.** The biaxial flexural strength of two pressable ceramic systems *Journal fo Dentistry* 1999 ; 27 (3): 183 – 196
19. **Cehreli, Z. C., Altay, N.** Three years clinical evaluation of a polyacid – modified resin composite in minimally invasive occlusal cavities *Journal of Dentistry* 2000; 28: 117 – 122
20. **Cranfield, M., Kuhn A. T., Winter, G.** Factors relating to the rate of fluoride – ion release from glass – ionomer cement *Journal of Dentistry* 1982; 10 : 333 – 341
21. **Crisp, S., Lewis, B. G., Wilson, A. D.** Characterisation of glass – ionomer cements 1 . Long term hardness and compressive strength *Journal of Dentistry* 1976 b; 4: 162 – 166
22. **Crisp, S., Lewis, B. G., Wilson, A. D.** Characterisation of glass – ionomer cements 2 . Effect of powder : liquid ratio on the physical properties *Journal of Dentistry* 1976 c; 4: 162 – 166

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните . . .**

23. **Crisp, S., Lewis, B. G., Wilson, A. D.**, Characterisation of glass – ionomer cements 3 . effect of polyacid concentration on the physical properties *Journal of Dentistry* 1977; 5: 51- 56
24. **Crisp, S., Lewis, B. G., Wilson, A. D.** Characterisation of glass – ionomer cements 6 . A study of erosion and water absorption in both neutral and acidic media *Journal of Dentistry* 1980; 8: 68 – 74
25. **Crisp, S., Pringuer, M. A., Wardleworth, D., Wilson, A. D.** Reactions in glass - ionomer cements : An infrared spectroscopic study *Journal of Dental Research* 1974; 53: 1414 – 1419
26. **Dietrich, Th., Kraemer, M., Losche, G. M., Roulet, J. – F.** Marginal integrity of large compomer Class II restorations with cervical margins in dentine *Journal of Dentistry* 2000: 28 (6): 399 – 406
27. **Donly , K . J .** Dental materials in paediatric dentistry *Current Science* 1991; 1 (5) : 554
28. **De Trey Dentsply** Dyract : a single - component compomer . The technology behind it ., *Hamm Moor Lane ,Weybridge , Surrey , UK*
29. **Edgar, W. M., O' Mullane, D. M.** Saliva and Oral Health *British Dental Association London* 1996 ; Ch . 3 , 6
30. **Eliades, G., Kakaboura, A , Palaghias, G.** Acid - base reaction and fluoride release in visible light - cured compomer restoratives *Dental Materials* 1998 ; 14 : 57 – 63



**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

31. **El- Kalla, I. H., Garcia- Godoy, F.** Mechanical Properties of glass - ionomer restorative materials *Operative Dentistry* 1999 ; 24 : 2 - 8
32. **El - Kala, I. H., Garcia - Godoy, F.** Compomer ' s adaptation to Class I and V cavities in permanent teeth *Journal of Dentistry for Children* 2000; 67 ( 1 ) : 29 - 36
33. **Espelid, I., Tveit, A. B., Tornes, K. H., Alvheim, H .** Clinical behaviour of glass - ionomer restorations in primary teeth *Journal of Dentistry*1999; 27 (6); 437 - 442
34. **Fleming, G. J. P., Shaini, F. J., Marquis, P. M.** An assessment of the influence of mixing induced variability on the biaxial flexure strength of dentine porcelain discs and the implications for laboratory testing of porcelain specimens *Dental Materials* 2000 ; 16 : 114 - 119
35. **Fleming, G. J. P., Shelton, R. M., Marquis, P. M.** The influence of clinically induced variability on the biaxial fracture strength of aluminous core porcelain discs *Journal of Dentistry* 1999 ; 27 : 587 - 594
36. **Forsten, L.** Fluoride release and uptake by glass - ionomers *Scandinavian Journal of Dental Research* 1991 ; 99 : 241 - 245
37. **Geurtsen, W., Leyhausen, G., Garcia - Godoy, F.** Effect of storage media on the fluoride release and surface microhardness of four polyacid - modified composite resins (" compomers ") *Dental Materials* 1999; 15 :196 -201

Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .

38. Gjorgievska E., Nicholson, J.W., Bajraktarova, B., Mc Kenzie, M.A., Sotirovska- Ivkovska, A. Effects of storage in acidic solutions on water uptake and the pH of polyacid- modified composite resins ("compomers") *BaSS2001; Abstr. No. O35, p 18*
39. Gjorgievska, E., Nicholson, J. W., Bajraktarova, B., McKenzie, M. A. Biaxial flexural strength after storage of polyacid- modified composite resins in acidic solutions *TDA Istanbul 2001; page 218*
40. Guggenberger, R., May, R., Stefan, K.P. New trends in glass- ionomer chemistry *Biomaterials 1998; 19: 479-483*
41. Hicks, M. J., Flaitz, C. M., Silverstone, L. M. Secondary caries formation in vitro around glass – ionomer cements *Quintessence International 1986; 17: 527 – 532*
42. Hamid, A., Okamoto, A., Iwaku, M., Hume, W. R. Component release from light – activated glass –ionomer and compomer cements *Journal of Oral Rehabilitation 1998; 25: 94 – 99*
43. Hoyo, S., Takahashi, N., Yamada, T. Acid profile of carious dentin *Journal of Dental Research 1991 ; 70 : 182 – 186*
44. Ignjatovic, N., Savic, V., Najman, S., Plavsic, M., Uskokovic, D. A study of Hap/ PLLA composite as a substitute for bone powder , using FT- IR spectroscopy *Biomaterials 2001; 22: 571- 575*

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

45. Irie, M., Nakai, H. Effect of immersion in water on linear expansion and strength of three base – liner materials *Dental Materials Journal* 1995; 18 (1): 108 – 115
46. Jedynekiewicz, N. M., Matin, N. Expansion behaviour of compomer restoratives *Biomaterials* 2001; 22: 734- 748
47. Kanchanasita, W., Pearson, G. J., Antice, H. M. Water – sorption characteristics of resin – modified glass – ionomer cements *Biomaterials* 1997; 18: 691
48. Kao, R., Perrone, N., Capps, W. Large deflection solution of the coaxial-ring- circular- glass- plate- flexure problem *Journal of American Ceramic Society* 1971; 54: 566- 571
49. Kirstein, A. F., Wooley, R. M. Symmetrical bending of thin circular elastic plates of equally placed spaced point supports *Journal of Research of National Bureau of Standards* 1967 ; 71( C ) :1 - 10
50. Leinfelder , K. F., Lemons, I. E. Cements. Classification of cements. *Clinical Restorative Materials and Techniques* 1988;Ch. 3: pp. 91 – 114
51. Lindberg, A., Van Dijken, J. W. V., Horstedt, P. Interfacial adaptation of a Class II polyacid– modified resin composite/ resin composite laminate restoration in vivo *Acta Odontologica Scandinavica* 2000; 58: 77 – 84
52. Lee, S.- Y., Dong, D.- R., Huang, H.- M., Shih, Y.- H. Fluoride ion diffusion from a glass– ionomer cement *Journal of Oral Rehabilitation* 2000; 27: 576 – 586

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

53. **Maldonado, A., Swartz, M. L., Phillips, R. W.** An in vitro study of certain properties of glass – ionomer cements *Journal of American Dental Association* 1978; 9 : 785 – 791
54. **Marks, L. A. M., Van Amerongen, W. E., Kreulen, C. M., Martens, L. C.** Conservative interproximal box – only polyacid modified composite restorations in primary molars , twelve – month clinical results *Journal of Dentistry for Children* 1999; january – february : 23 – 29
55. **Marks, L. A. M., Verbeeck, R. M. H., De Maeyer, E. A. P., Martens, L. C.** Effects of a neutral citrate solution on the fluoride release of resin- modified glass- ionomer and polyacid- modified composite resin cements *Biomaterials* 2001; 21: 2011- 2016
56. **Marshall, D. B.** An improved biaxial flexure test for ceramics *American Ceramic Society Bulletin* 1980; 59: 551 – 553
57. **Matsuya, S.** Erosion process of a glass- ionomer cement in organic acids *Dental Materials Journal* 1984; 3: 210- 219
58. **McKinney, K. R., Herbert, C. M.** Effect of surface finish on structural ceramic failure *Journal of American Ceramic Society* 1970; 5 : 513 – 516
59. **McLean, J. W., Nicholson, J. W., Wilson, A. D.** Proposed nomenclature for GIC and related materials *Quintessence International* 1994 ; 25 : 587 – 589
60. **Meryon, S. D., Smith, A. J.** A comparison fo fluoride release from three glass- ionomer cements and a polycarboxylate cement *International Endodontic Journal* 1984 ; 17 : 16 – 24
61. **Meyer, J. M., Cattani- Lorente, M. A., Dupuis, V.** Compomers: between glass- ionomer and composites *Biomaterials* 1998; 19: 529- 539

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

62. Millar, B. J., Abiden, F., Nicholson, J. W. In vitro caries inhibition by polyacid – modified composite resins (“compomers”) *Journal of Dental Research* 1998; 26: 133 – 136
63. Mitra, S. B., Kedrowski, B. L. Long – term mechanical properties of glass – ionomer cements *Dental Materials* 1994; 10 : 78 – 82
64. Nicholson, J.W., Aggarwal, A., Czarnecka, B., Limanowska- Shaw, H. The rate of change of pH of lactic acid exposed to glass- ionomer cements *Biomaterials* 2001; 21: 1989- 1993
65. Nicholson, J. W., Al Saarheed, M. Changes on storage of polyacid - modified composite resins *Journal of Oral Rehabilitation* 1998 ; 28 : 616
66. Nicholson, J. W., Amiri, M. A. The interaction of dental cements with aqueous solutions of varying pH *Journal of Material Science: Materials in Medicine* 1998; 9: 549 – 554
67. Nicholson, J. W., Brookman, P. J., Lacy, O. M., Wilson, A. D. Fourier Transform Infrared Spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass - ionomer dental cements *Journal of Dental Research* 1988 ; 67 : 1451 – 1454
68. Nicholson, J. W., Czarnecka, B., Limanowska- Shaw, H. A preliminary study of the effect of glass - ionomer and related dental cements on the pH of lactic acid storage solutions *Biomaterials* 1999 ; 20 : 155 – 158

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

69. **Nicholson, J. W., Czarnecka, B., Limanowska- Shaw, H.** The long- term interaction of dental cements with lactic acid solutions *Journal of Material Science : Materials in Medicine* 1999 ; 10 : 449 – 452
70. **Nicholson, J. W., Millar, B. J., Czarnecka, B., Limanowska- Shaw, H.** Storage of polyacid - modified resin composite ("compomers") in lactic acid solution *Dental Materials* 1999 ; 15 : 413 – 416
71. **Nicholson, J. W., Abiden, F.** Changes in compressive strength on ageing in glass– polyalkenoate (glass – ionomer) cements prepared from acrylic/ maleic acid copolymers *Biomaterials* 1997; 18 : 59 – 62
72. **Oilo, G.** Characterization of glass – ionomer filling materials *Dental Materials* 1981; 4: 129 – 133
73. **Papagiannopoulos, L., Kakaboura, A., Pantaleon, F., Kavvadia, K.** Clinical evaluation of a polyacid – modified resin composite ("compomer") in Class II restorations in primary teeth : a two – year follow – up study *Paediatric Dentistry* 1999; 21 (4 ): 231 - 234
74. **Poolthong, S., Moori, T . Swain, M. V.** A comparison of the mechanical properties of three glass – ionomer cements *Dental Materials Journal* 1994; 13 (2): 220 – 227
75. **Randall, R.C., Wilson, N.H.F.** Glass –ionomer restoratives: a systematic review of a secondary caries treatment effect *Journal of Dental Research* 1999; 78(2): 628- 636
76. **Renzo, M., Ellis, T. H., Sacher, E., Stangel, I.** A photoacoustic FTIRS study of the chemical modifications of human dentin surfaces: demineralization *Biomaterials* 2001; 22: 787- 792

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

77. **Retief, D. H., Bradley, E. L., Denton, I.C., Switzer, P.** Enamel and cementum fluoride uptake from a glass- ionomer cement *Caries Reserch* 1984; 18: 250- 257
78. **Rey , C., Shimizu, M., Collins, B., Glimcher, M.J.** Resolution- enhanced FT- IR spectroscopy study of the enviroment of phosphate ion in the early deposits of a solid phase of calcium phosphate in bone and enamel and their evolution with age *Calcified tissue International* 1991; 49: 383- 388
79. **Rippa, L.W.** Dental materials related to prevention- Fluoride incorporation in dental materials: reaction paper *Advances in Dental Research* 1991; 5: 56- 59
80. **Setchell, D.J., Teo, C. K., Kuhn, A.T.** The relative solubilities of four modern glass- ionomer cements *British Dental Journal* 1985; 158: 220- 222
81. **Shen, C., Grimaudo,N.** Effect of hydrogenation on the biaxial flexural strength of a glass- ionomer cement *Dental Materials* 1994;10: 190- 195
82. **Shetty, D. K., Rosenfield, A. R., Duckworth, W. H., Held, P. R.** A biaxial flexure test for evaluating ceramic strength *Journal of American Ceramic Society* 1983 ; 66 : 36 – 42
83. **Shimoke, H., Komatsu, H., Matsui, J.** Fluoride contents in human enamel after removal of the applied glass- ionomer cement *Journal of Dental Research* 1987; 6b, Special Issue 131, Abstr. No. 196

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

84. **Skoog, D. A., West, D. M.** Principles of Instrumental Analysis Tokyo : Holt - Saunders Japan Ltd . 1980 , Ch . 8
85. **Stephan, R. M.** Changes in the hydrogen - ion concentration on tooth surfaces and in carious lesions *Journal of American Dental Association* 1940 ; 27: 718 – 723
86. **Swartz , M. L., Phillips, R. W. Clark, H. E.** Long time fluoride release from glass- ionomer cement *Journal of Dental Research* 1984; 63, 158- 160
87. **Tay, W. M., Braden, M.** Fluoride ion difusion from polyalkenoate (glass- ionomer) cements *Biomaterials* 1988; 9: 454- 456
88. **Torstenson, B., Braunstrom, M.** Contraction gap under composite resin restorations : effect of hygrosopic expansion and thermall stress *Operative Dentistry* 1988 ; 13 : 24 – 31
89. **Tyas, M. J.** Clinical evaluation of a polyacid- modified resin composite ("compomer") *Operative Dentistry* 1998; 23:77- 80
90. **Uno, S., Finger, W. S., Fritz, U.** Long - time mechanical characteristics of resin - modified glass ionomer restorative materials *Dental Materials* 1996 ; 12 : 64 – 69



**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

91. Verbeck, R. M. H., De Maeyer, E. A. P., Marks, L.A.M. The fluoride release rprocess of glass- ionomer cements vs. resin- modified cements and polyacid- modified composite resin *Biomaterials* 1998; 19: 509- 519
  
92. Walls, A. W. G., Mc Cabe, J.F., Murray, J. J. An erosion test for dental cements *Journal of Dental Research* 1985; 64: 1100- 1104
  
93. Walls, A. W. G., Murray, J. J., Mc Cabe, J.F. The use of glass- ionomer cements in deciduous dentition *British Dental Journal* 1988; 165: 13- 17
  
94. Walls, A. W. G., Mc Cabe, J.F., Murray, J. J. The effect of variation in pH of the eroding solution upon the erosion resistance of glass- polyalkenoate (ionomer) cement *British Dental Journal* 1988; 164: 141- 144
  
95. Wachtman, J. B. Jr., Capps, W., Mandel, J. Biaxial flexure test for ceramic substrates *Journal od Materials* 1972 ; 7 : 188 - 194
  
96. Wasson, E. A., Nicholson, J. W. New aspects of the setting of the glass- ionomer cements *Journal of Dental Research* 1993; 72: 481- 483
  
97. Whitters, C. J. Dental materials: 1997 literature review *Journal of Dentistry* 1999; 27(6): 401- 435

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните . . .**

98. **Williams, J. A., Billington, R. W.** Increase in compressive strength of glass- ionomers with respect to time: a guide to their use in the posterior deciduous dentition *Journal of Oral Rehabilitation* 1989; 16: 475- 479
99. **Williams, J. A., Billington, R. W.** Increase in compressive strength of glass- ionomer cements with respect to time periods of 1 day to 4 months *Journal of Oral Rehabilitation* 1991; 18: 163- 168
100. **Wilson, A. D.** Glass- ionomer cement- origins, development and future *Clinical Materials* 1991; 7: 275- 282
101. **Wilson, A. D., Groffman, D. M., Ruhu, A. T.** The release of fluoride and other chemical species from a glass- ionomer cement *Biomaterials* 1985; 6; 431- 433
102. **Wilson, A. D., Kent, B. E.** The glass - ionomer cement: a new translucent dental filling material *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 1971 ; 21 : 313
103. **Wilson, A. D., Kent, B. E.** A new translucent cement in dentistry *British Dental Journal* 1972; 132: 133 - 135
104. **Wilson, A. D., McLean, J. W.** Clinical uses: glass - ionomer cements  
*Chicago : Quintessence Publishing* 1988 ; 131 – 139
105. **Wilson, A. D., Nicholson, J. W.** Acid- base cements : their biomedical and industrial applications *Cambridge : Cambridge University Press* 1993 : 90 – 175

**Промени на својствата на поли- ацид модифицираните. . .**

**106. Wilson, A. D., Paddon, J. M. Crisp, S.** The hydration of dental cements  
*Journal of Dental Research* 1979; 58: 1065- 1071

**107. Young, A. M., Sherpa, A., Pearson, G., Schottlander, B., Waters, D.N.**  
Use of Raman spectroscopy in the characterisation of the acid- base  
reaction in glass- ionomer cements *Biomaterials* 2000; 21: 1971- 1979