

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Anamarija KUCHLER

**DOLOČANJE STRIŽNE TRDNOSTI VEZI MED
KOMPOZITNIMI FASETAMI IN OGRODJEM IZ
KOMPOZITA NA OSNOVI PEEK-A ZA
IZDELAVO ZOBNIH NADOMEŠTKOV**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, junij 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**DOLOČANJE STRIŽNE TRDNOSTI VEZI MED
KOMPOZITNIMI FASETAMI IN OGRODJEM IZ
KOMPOZITA NA OSNOVI PEEK-A ZA
IZDELAVO ZOBNIH NADOMESTKOV**

Magistrsko delo

Študentka: Anamarija KUCHLER
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentorica: red. prof. dr. Majda ŽIGON
Somentor: izr. prof. dr. Mihael BRUNČKO
Somentorica: znan. sod. dr. Klementina PUŠNIK
ČREŠNAR

Slovenj Gradec, junij 2022

IZJAVA

Podpisana Anamarija Kuchler izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom,
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici, red. prof. dr. Majdi Žigon, ter somentorjema, izr. prof. dr. Mihaelu Brunčku in znan. sod. dr. Klementini Pušnik Črešnar, za vso pomoč pri izdelavi magistrskega dela, kolektivu Fakultete za tehnologijo polimerov, predvsem viš. pred. Silvestru Bolki, asist. Teji Pešl in asist. Rebeki Lorber, doc. dr. Tomažu Vuhererju s Fakultete za strojništvo Univerze v Mariboru za prenos znanja in pomoč med preizkušanjem ter viš. pred. Francu Rojku in pred. Petru Bohincu z Zdravstvene fakultete Univerze v Ljubljani za pomoč ter podporo pri izdelavi magistrskega dela.

Poleg tega se najlepše zahvaljujem tudi vsem zobotehnikom, ki so mi pomagali z nasveti in znanjem ter mi omogočili izdelavo preizkušancev v svojih zobnih laboratorijsih. Izpostavila bi Luko Melika iz zognega laboratorija Stojana Melika, Zorana Petrovića iz dentalnega laboratorija Zorana Petrovića, Mateja Kutina iz zobotehničnega laboratorija MK dent ter zobotehnika in zobozdravnika Boštjana Novšaka, dr. stom., iz podjetja Dr. Novšak d.o.o.

Zahvaljujem se podjetjem Bredent GmbH., Interdent d.o.o. in Ivoclar Vivadent za donirani material in pripomočke, ki smo jih potrebovali za pripravo preizkušancev za izvedbo eksperimentalnega dela magistrskega dela. Zahvaljujem se tudi doc. dr. Iztoku Švabu iz podjetja Isokon d.o.o. za pomoč pri izvedbi preizkusa hrapavosti.

Hvaležna sem staršem, bratu, babici in zaročencu, ki so me podpirali čez celoten študij, Klari Gorišek, dipl. lab. zob. prot., za vse nasvete in Boštjanu Novšaku, dr. stom., ki mi je vedno stal ob strani in mi pomagal pri vsaki težavi, ki se je pojavila med izdelavo magistrskega dela.

Zahvala gre tudi vsem ostalim, ki ste mi pomagali pri izdelavi magistrskega dela.

POVZETEK

Določanje strižne trdnosti vezi med kompozitnimi fasetami in ogrodjem iz kompozita na osnovi PEEK-a za izdelavo zobnih nadomestkov

Za izdelavo zobnih nadomestkov lahko uporabljamo veliko različnih materialov. Polimer, ki se uporablja v zobozdravstvu, je tudi poli-eter-eter-keton (PEEK) in njegovi kompoziti. Kompozit na osnovi PEEK z 20 % delci titanovega dioksida (TiO_2) je BioHPP (biocompatible high performance polymer oz. biokompatibilien visoko zmogljiv polimer) in njegova novejša različica, BioHPP plus (oba proizvaja Bredent GmbH). BioHPP smo uporabili v obliki za rezkanje s pomočjo računalniško podprtga oblikovanja in računalniško podprtga konstruiranja (CAD/CAM), medtem ko je bil BioHPP plus v obliki za stiskanje. Za doseganje estetskih zobnih nadomestkov je potrebno na BioHPP in BioHPP plus nanesti fasetirne kompozite. Preizkušance BioHPP smo razdelili v 7 glavnih skupin (neobdelani; peskani s 110 µm Al_2O_3 ; peskani s 110 µm Al_2O_3 in očiščeni v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom; peskani s 110 µm Al_2O_3 in z nanešenim primerjem MKZ primer; peskani s 110 µm Al_2O_3 in z nanešenim adhezivom Visio.link in MKZ primerjem; peskani s 110 µm Al_2O_3 in z nanešenim adhezivom Visio.link ter peskani s 110 µm Al_2O_3 , očiščeni v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom in z nanešenim adhezivom Visio.link), medtem ko smo BioHPP plus razdelili v 6 skupin (nismo vključili neobdelane površine). Nanje smo nanašali tri različne fasetirne kompozite (Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC). Pri tem mora vez med BioHPP in fasetirnimi kompoziti kljubovati strižnim silam v ustni votlini. BioHPP in BioHPP plus smo okarakterizirali z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in dinamično mehansko analizo (DMA). Določili smo tudi hrapavost in omočljivost BioHPP in BioHPP plus na neobdelani površini, peskani površini s 110 µm dialuminijevim trioksidom (Al_2O_3) in polirani površini. S FTIR analizo smo ugotovili, da sta si sestavi BioHPP in BioHPP plus zelo podobni, saj se njuna spektra razlikujeta le v intenziteti nekaterih vrhov. Z DSC analizo smo za BioHPP plus ugotovili nekoliko nižjo temperaturo steklastega prehoda (T_g) in višji temperaturi tališča (T_m) in kristalizacije (T_c). Z DMA analizo smo določili nekoliko nižji modul akumulacije (E') za BioHPP plus, kar nam pove, da je material manj tog kot BioHPP. Hrapavost je bila najvišja pri BioHPP plus na neobdelani površini. Najnižje rezultate hrapavosti smo dobili na polirani površini BioHPP. Rezultati omočljivosti BioHPP in BioHPP plus sledijo trendu, kjer najvišje proste površinske energije dosežemo na peskani površini in najnižje na polirani površini. Najvišjo strižno trdnost smo dosegli na BioHPP preizkušancih z nanosom adheziva Visio.link in kompozitnega sistema Visio.lign. Iz rezultatov sklepamo, da lahko pride pri postopku stiskanja BioHPP plus preizkušancev do mnogih napak in je zato težje doseči željeno strižno trdnost vezi s fasetirnimi kompoziti.

Ključne besede:

BioHPP, BioHPP plus, CAD/CAM rezkanje BioHPP, stiskanje BioHPP plus, fasetirni kompoziti, toplotni prehodi PEEK kompozitov, hrapavost, omočljivost, strižna trdnost.

SUMMARY

Determination of shear bond strength between veneering composite and PEEK composite for the production of dental prostheses

Many materials can be used for the manufacture of dental substitutes. Among newer polymers used in dentistry are also poly-ether-ether-ketone (PEEK) and its composites. An example of a PEEK-based composite with 20% titanium dioxide (TiO_2) as a filler is BioHPP (biocompatible high performance polymer) and its newer version, BioHPP plus (producer Bredent GmbH). BioHPP was used in blanks for computer aided design and computer aided manufacturing (CAD/CAM), while BioHPP plus was used for compression technique. To achieve aesthetic dental substitutes with BioHPP and BioHPP plus, it is necessary to apply veneering composites. BioHPP were divided into 7 main groups (untreated; sandblasted with 110 μm Al_2O_3 ; sandblasted with 110 μm Al_2O_3 and cleaned in an ultrasonic bath with 80 % ethanol; sandblasted with 110 μm Al_2O_3 , primer MKZ primer; sandblasted with 110 μm Al_2O_3 , adhesive Visio.link and primer MKZ primer; sandblasted with 110 μm Al_2O_3 , adhesive Visio.link, and sandblasted with 110 μm Al_2O_3 , cleaned in ultrasonic bath with 80 % ethanol, adhesive Visio.link), while BioHPP plus was divided into 6 groups (untreated surfaces were not included). We veneered them with three different veneering composites (Visio.lign, SR Nexco and VITA VM LC). The bond between both BioHPPs and the veneering composite must defy the shear forces in the oral cavity. BioHPP and BioHPP plus were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). We also determined the roughness and wettability of BioHPP and BioHPP plus on untreated surfaces, sandblasted surfaces with 110 μm aluminium oxide (Al_2O_3) and polished surfaces. The FTIR analysis shows that BioHPP and BioHPP plus compositions are very similar, as their spectra differ only in the intensity of some peaks. DSC analysis reveals slightly lower glass transition temperature (T_g) and higher melting (T_m) and crystallization temperatures (T_c) for BioHPP plus as compared to BioHPP. DMA analysis shows a lower storage modulus (E') of BioHPP plus, which tells us that the material is more elastic than BioHPP. Roughness values were the highest on untreated surface of BioHPP plus. The lowest results were obtained on polished surfaces. The results of wettability show the highest free surface energy on BioHPP and BioHPP plus were on sandblasted surfaces and the lowest on polished surfaces. The highest shear strength was achieved for BioHPP with adhesive Visio.link and veneered with the Visio.lign composite system. From these results it can be inferred that during the compression of BioHPP plus samples many errors can occur and it can be difficult to achieve the desired shear strength between BioHPP plus and veneering composites.

Keywords:

BioHPP, BioHPP plus, CAD/CAM milling BioHPP, compression BioHPP plus, veneering composites, thermal transitions of PEEK composites, roughness, wettability, shear strength.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Cilji in (hipo)teze ter omejitve magistrskega dela	1
1.2 Metode magistrskega dela	2
2 TEORETIČNI DEL	4
2.1 Polimerni materiali v zobozdravstvu	4
2.1.1 Polimerni kompozitni materiali	5
2.2 Uporaba polimernih materialov in kompozitov v zobozdravstvu	10
2.2.1 Fiksna protetika	11
2.2.2 Snemna protetika	16
2.2.3 Maksilofacialne proteze	17
2.2.4 Ortodontija	17
2.2.5 Endodontija	17
2.2.6 Odtiskovanje in odtisni materiali	18
2.2.7 3D tisk v zobozdravstvu	18
2.2.8 Polietereterketon (PEEK)	19
2.2.9 PEEK z dodatkom keramičnih vlaken (BioHPP)	22
2.3 Vez med PEEK z dodatkom keramičnih vlaken in kompozitnimi prevlekami	23
2.4 Strižna trdnost vezi med PEEK z dodatkom keramičnih vlaken in kompozitnimi fasetami	25
3 EKSPERIMENTALNI DEL	30
3.1 Uporabljeni materiali	30
3.2 Priprava vzorcev	30
3.2.1 Rezkanje in postopki predobdelave preizkušancev iz BioHPP	31
3.2.2 Postopek stiskanja in postopki predobdelave preizkušancev iz BioHPP plus	34
3.2.3 Fasetiranje kompozita	36
3.3 Metode karakterizacije	38
3.3.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR spektroskopija)	38
3.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	39
3.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)	41
3.6 Omočljivost površine	42
3.7 Hrapavost površine	44
3.8 Strižni preizkus	46
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	48
4.1 FTIR analiza	48
4.1.1 FTIR analiza BioHPP in BioHPP plus	48
4.2 DSC analiza	48
4.2.1 Rezultati DSC analize BioHPP	49
4.2.2 Rezultati DSC analize BioHPP plus	50
4.3 Dinamična mehanska analiza (DMA)	51
4.3.1 Rezultati DMA analize BioHPP	51
4.3.2 Rezultati DMA analize BioHPP plus	51

4.4 Rezultati testa hrapavosti površine	52
4.4.1 Rezultati testa hrapavosti BioHPP	52
4.4.2 Rezultati testa hrapavosti BioHPP plus	56
4.5 Rezultati testa omočljivosti površine	57
4.5.1 Rezultati omočljivosti površine BioHPP	57
4.5.2 Rezultati omočljivosti površine BioHPP plus	61
4.6 Rezultati strižnega preizkusa	64
4.6.1 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP s fasetirnim kompozitom Visio.lign, skupine AV, BV, CV, DV, EV, FV in GV	64
4.6.2 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP s fasetirnim kompozitom SR Nexco, skupine AN, BN, CN, DN, EN, FN in GN	69
4.6.3 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP s fasetirnim kompozitom VITA VM LC, skupine AVI, BVI, CVI, DVI, EVI, FVI in GVI	71
4.6.4 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP plus s fasetirnim kompozitom Visio.lign, skupine BV+, CV+, DV+, EV+, FV+ in GV+	73
4.6.5 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP plus s fasetirnim kompozitom SR Nexco, skupine BN+, CN+, DN+, EN+, FN+ in GN+	75
4.6.6 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP plus s fasetirnim kompozitom VITA VM LC, skupine BVI+, CVI+, DVI+, EVI+, FVI+ in GVI+	76
5 SKLEP	79
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	81
SEZNAM SLIK	94
SEZNAM TABEL	95
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	96
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	97
PRILOGE	99
Priloga 1: Postopek izdelave prevleke iz BioHPP in faseto s kompozitnim sistemom Visio.lign	99
Priloga 2: FTIR spekter vzorcev BioHPP in BioHPP plus	104
Priloga 3: DSC termograma preizkušancev BioHPP in BioHPP plus	105
Priloga 4: Graf DMA analize BioHPP in BioHPP plus	107
Priloga 5: Primer rezultata strižne sile, ki se je izrisal v programu Vuhi-stress 2020	108
Priloga 6: Strižne trdnosti za BioHPP in BioHPP plus s kompozitnimi sistemi Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC	109
Priloga 7: Strižni moduli in primerjave strižnih modulov za BioHPP in BioHPP plus s kompozitnimi sistemi Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC	112

1 UVOD

V zobozdravstvu se za izdelavo fiksnih zobnih nadomestkov, ki so cementirani v ustno votlino, ter snemnih zobnih nadomestkov, ki jih lahko snemamo, uporabljajo različni materiali. Pri vsaki oskrbi si želimo funkcionalno estetsko oskrbo, ki bo čim bolj podobna prejšnjemu stanju pacientovih zob. Pri tem moramo stremeti k čim boljši vzpostavitvi stikov med zobjmi (okluzija) in drsnih stikov (artikulacija). Estetiko nadomestka lahko dosežemo tudi z uporabo fasetirnih kompozitnih materialov. Le-ti se uporabljajo za izdelavo faset, ki pokrijejo najpogosteje vidno stran zoba iz estetskih razlogov. Cilj vsakega zobnega nadomestka je tudi zadovoljen pacient. Pri izbiri ustreznega materiala za zobne nadomestke moramo paziti na biokompatibilnost, predelovalne lastnosti, kemijske in fizikalne lastnosti materiala, estetiko, morebitno alergogenost, pomemben pa je tudi vpliv na okolje po končni uporabi materiala oz. pravilno odlaganje odpadnih materialov iz zobozdravstva ter finančne zmožnosti pacienta. Pomembno je, da pri izbiri upoštevamo tudi pH ter nihanje temperature v ustni votlini. Vsak zobozdravnik in izdelovalec (zobotehnik, inženir zobne protetike ali laboratorijski zobi protetik) mora imeti ustrezne certifikate, s katerimi dokaže poreklo in neškodljivost materiala [1-3].

Standardni materiali, kot so zlitine in keramika, imajo svoje dobre lastnosti in pomanjkljivosti. Zlitine, ki se največ uporabljajo v zobozdravstvu, so predvsem zlitine z različno vsebnostjo zlata, kobalt-krom, srebro-paladij in titanove zlitine. Uporabljajo se za ogrodja za zobne prevleke, mostičke ter delne proteze, prav tako pa tudi za nazidke, individualne abutmente ter zobne vsadke. Zlitine nudijo predvsem dobre mehanske lastnosti, saj kljubujejo strižnim silam v ustni votlini, imajo dobro odpornost na korozijo, visoko življenjsko dobo zobnih nadomestkov in se lahko sterilizirajo. Težave, ki se lahko pojavi, so zabarvanje ob dlesni ter krušenje fasetirnega materiala, zato se je razvoj usmeril v keramične materiale (predvsem na osnovi cirkonijeve keramike) oz. v zagotavljanje čim močnejše vezi med ogrodjem in fasetirnim materialom. Cirkonijeva keramika je odličen nadomestek za zlitine, ker nudi visoke optične in mehanske lastnosti, ob tem pa je tudi biokompatibilna. Prav tako je primerna za vse paciente, ki si ne želijo kovinskih zobnih nadomestkov in je odlična zaradi svojih estetskih lastnosti. Tudi cirkonijeva keramika ima svoje slabosti, kot so zlomi ogrođij, abrazija nasprotnih zob (antagonistov), visoka možnost krušenja pri keramičnih nadomestkih ter visoka cena. Tako se je iskanje novih materialov, ki bi zadostili vsem pogojem, usmerilo v polimerne materiale [2, 4].

1.1 Cilji in (hipo)teze ter omejitve magistrskega dela

Glavni cilj dela je bil ugotoviti strižno trdnost vezi med tremi različnimi kompozitnimi fasetami ter osnovnima polimeroma BioHPP in BioHPP plus (biocompatible high performance polymer oz. biokompatibilen visoko zmogljiv polimer). Oba BioHPP imata matrico iz PEEK, razlika je v tem, da je BioHPP PEEK ojačen z 20 % TiO₂, v obliki bloka za rezkanje po sistemu CAD/CAM (računalniško podprto oblikovanje in

računalniško podprt konstruiranje) in BioHPP plus, PEEK ojačen s 24 % anorganskih ojačeval in dodatkom 1 % pigmentov, v obliki za stiskanje. V magistrskem delu smo preizkušance BioHPP obdelali na 7 različnih načinov (neobdelani, peskanje s 110 µm Al₂O₃, peskanje s 110 µm Al₂O₃ in izpostava ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom 5 min, peskanje s 110 µm Al₂O₃ in nanos primerja MKZ primer, peskanje s 110 µm Al₂O₃ in nanos primerja MKZ primer ter adheziva Visio.link, peskanje s 110 µm Al₂O₃ in nanos adheziva Visio.link, peskanje s 110 µm Al₂O₃, izpostava ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom 5 min in nanos adheziva Visio.link), medtem ko smo BioHPP plus predobdelali na 6 različnih načinov - izločili smo prvo skupino: neobdelani.

Sprotni cilji:

- ugotoviti sestavo BioHPP in BioHPP plus z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR),
- določiti temperature steklastega prehoda (T_g), taljenja (T_m) in kristalizacije (T_c) z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC),
- določiti dinamični modul elastičnosti ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') in faktor izgub ali faktor dušenja ($\tan \delta$) z dinamično mehansko analizo (DMA),
- določiti hrapavost obeh materialov in podati aritmetično srednjo hrapavost profila (R_a) po različnih predobdelavah površine,
- določiti omočljivost obeh materialov na podlagi določanja stičnega kota med kapljico vode ali dijodometana in površino preizkušancev po različnih predobdelavah površine,
- izračun strižne trdnosti (σ_s) na podlagi sil ($F_{strižna}$), pridobljenih s strižnim preizkusom, izvedenim na napravi Smitweld model 2002.

Predpostavljamo:

- najboljše rezultate bodo dosegli preizkušanci iz BioHPP plus, ki bodo peskani in bodo imeli nanešena adheziv Visio.link in primer MKZ primer ter faseto iz kompozita na osnovi akrilatnih oligomerov,
- ocenujemo, da bo strižna trdnost vezi v vsakem primeru višja od najnižje dovoljene strižne trdnosti po ISO 10477, 5 MPa,
- strižne trdnosti preizkušancev iz BioHPP plus bodo višje kot pri preizkušancih iz BioHPP.

1.2 Metode magistrskega dela

V času priprave magistrskega dela smo:

- zbirali, pregledali in študirali literaturo s področja PEEK, ojačenega z vlakni TiO₂, in kompozitnih prevlek,
- izvedli meritve s FTIR spektroskopijo, DSC in DMA, test omočljivosti in hrapavosti materialov BioHPP in BioHPP plus,
- izvedli strižni preizkus vezi med BioHPP in BioHPP plus ter tremi kompozitnimi fasetami in dvema adhezivoma.

Na Fakulteti za tehnologijo polimerov (FTPO) smo izvedli meritve s FTIR spektroskopijo na FTIR inštrumentu Perkin Elmer, Spectrum 65, DSC analizo na inštrumentu Mettler Toledo, DSC 2 in DMA analizo na inštrumentu Perkin Elmer, DMA 8000. Strižni preizkus smo izvedli na inštrumentu Smitweld model 2002 na Fakulteti za strojništvo Univerze v Mariboru. Prav tako smo tam izvedli test omočljivosti na inštrumentu Goniometer OCA 35. Analizo hrapavosti smo izvedli v podjetju Isokon d.o.o. na inštrumentu Mitutoyo SJ-210.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Polimerni materiali v zozdravstvu

Polimeri so makromolekule, ki so sestavljene iz velikega števila istovrstnih ponavljajočih se (monomernih, strukturnih) enot. Nastanejo pri reakciji polimerizacije, pri kateri se monomeri (molekule s funkcionalnimi skupinami ali dvojnimi/trojnimi vezmi, z nizko molsko maso) povežejo s kovalentnimi vezmi v polimerne verige. Poznamo verižno polimerizacijo (polimerizacija s prostimi radikali, kationska, anionska in koordinativna polimerizacija) in stopenjsko polimerizacijo. Težava, ki se pojavlja pri polimerizacijah, so skrčki, ki nastajajo zaradi pretvorbe van der Waalsovih vezi med monomeri v kovalentne vezi v molekuli polimera [5-14].

Glede na vrsto uporabljenih monomerov poznamo homopolimere in kopolimere. Polimeri, ki imajo kot gradnike iste vrste monomerov, so homopolimeri, medtem ko so polimeri, ki imajo kot gradnike različne vrste monomerov, kopolimeri. Po obliki polimere razvrstimo v linearne in razvezjene polimere. Glede na urejenost polimernih verig ločimo amorfne polimere z neurejeno strukturo in delno kristalinične polimere, katerih struktura je delno amorfna (neurejena) in delno kristalinična (urejena). Večina polimerov je delno kristaliničnih. Kristalizacija poteka pri temperaturi pod tališčem s formiranjem jeder (nukleacija) in nato z rastjo kristalov. Hitro ohlajanje povzroči nastanek pretežno amorfnega polimera, ker verige nimajo dovolj časa za ureditev v lamele in nato v sferulite, kakor pri počasnem ohlajanju [6, 7, 11-14].

Polimeri so naravni ali sintetični. Danes je večina polimerov pridobljenih sintetično. Polimeri se glede obnašanja pri povišanih temperaturah delijo na [6, 8, 12]:

- plastomere (termoplaste),
- duromere (duroplaste),
- elastomere.

Pri duromerih in elastomerih poteče zamreženje, ki je ireverzibilna kemijska reakcija. Molekule se pri tem popolnoma zamrežijo (duromeri) ali le delno zamrežijo (elastomeri). Pri termoplastih poteče pri segrevanju in ohlajanju reverzibilna sprememba lastnosti, saj šibke fizikalne sile (Van der Waalseve interakcije – Keesomove, Debyeve in Londonske interakcije, ionske in vodikove vezi) pri segrevanju popustijo, pri ohlajanju pa se spet vzpostavijo. Primer termoplastičnega materiala je npr. PEEK [5, 6, 8, 11-14].

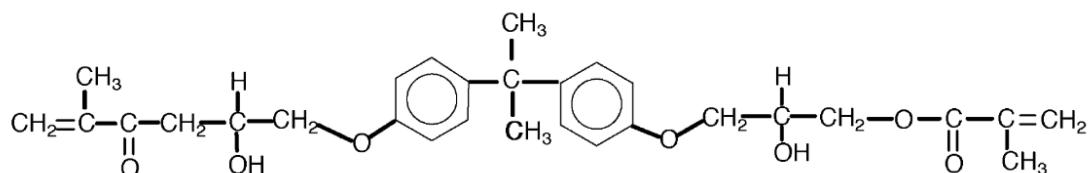
Lastnosti polimerov so soodvisne z vrsto polimerizacije, dolžino verige, zamreženjem idr. V zozdravstvu nas zanimajo predvsem mehanske lastnosti, viskoelastičnost in plastičnost, reološke lastnosti, ki nam povedo njihovo sposobnost tečenja, lastnosti materiala ob spremembah temperature in raztapljanje materiala v slini.

2.1.1 Polimerni kompozitni materiali

Polimerni materiali velikokrat ne zadostujejo pogoju, ki jih narekujejo sile v ustni votlini. Zaradi tega se je razvoj modernih materialov v 1970-ih letih usmeril v polimerne kompozite. Kompoziti so sodobni materiali, sestavljeni iz dveh ali več kemijsko različnih materialov na makroskopskem nivoju. Izkazujejo lastnosti vseh faz in nudijo boljše končne lastnosti materiala. Na razpolago so v različnih barvah. Pri kompozitnih materialih je pomembna vrsta polimerne matrice ter vrsta in delež polnila ali ojačevala [1, 5, 15, 16].

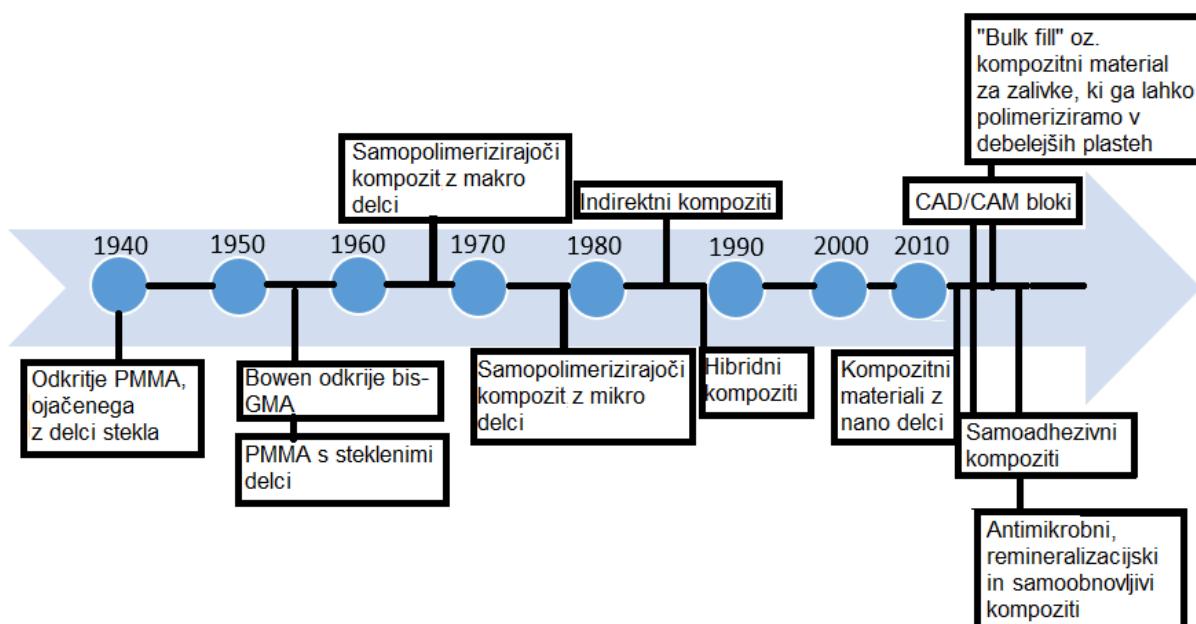
Začetek razvoja modernih kompozitov sega v leto 1843, ko je Reitenbacher sintetiziral akrilno kislino, ki je v polimerni obliki prisotna v vsakem polimernem materialu za izdelavo snemnih zobnih nadomestkov. Predtem so večinoma uporabljali vulkanizirano gumo. Prvi kompozit barve zoba je bil izdelan iz aluminij-fluoro-silikatnega stekla in fosforne kisline. Material je bil krhek s slabimi mehanskimi lastnostmi, zato je bila njegova življenjska doba zelo kratka. Kasneje so predstavili polimerne kompozite v barvi zoba na osnovi polimetilmetakrilata (PMMA). Težava slednjih je bila predvsem sprememba barve in veliki skrčki pri polimerizaciji. Za izboljšanje mehanskih lastnosti in estetike so začeli kot polnila uporabljati silikatne delce. PMMA kompoziti s silikatnimi delci so imeli velike polimerizacijske skrčke, kar je vodilo do povečane robne zapore in s tem nastanka zobne gnilobe ob nadomestkih, imeli so slabo odpornost na obrabo, pojavilo se je ločevanje med matrico in ojačevalom in težko so tvorili vez s sklenino in z dentinom. Prvi zapisi o dentalnem kompozitu segajo v leto 1951, ko sta ga Knock in Glenn poimenovala keramično-polimerni kompozit, polnjen z anorganskimi delci, kar je vodilo do manjših skrčkov. Matrica in ojačevalo nista bila dobro povezana, kar je vodilo do obrab in razbarvanj. Težava se je pojavljala tudi pri poliranju površine [6, 15, 17-22].

Kasnejše pomembno odkritje dr. Rafaela L. Bowena (1956) je difunkcionalni monomer 2,2-bis-(4-(2-hidroksi-3-metakrioloksi propoksi) fenil) propan ali bisfenol A-glicidil-dimetakrilat (bis-GMA), poznan kot Bowenova smola, ki je doprinesel k razvoju modernega kompozita v zobozdravstvu (slika 1). Predtem so namesto dimetakrilatov uporabljali izocianate ali epokside, pri katerih je bila polimerizacija zelo počasna. Prav tako je dr. Rafael L. Bowen leta 1962 odkril, da se matrica (bis-GMA) in ojačevalo (delci silicijevega dioksida) povežejo s pomočjo kompatibilizatorjev, kot je npr. tris(2-metoksietoksi)vinilsilan. Prvi komercialno dostopni kompozitni material na osnovi bis-GMA, na razpolago v dveh pastah, je bil predstavljen leta 1964. Težava bis-GMA je njegova viskoznost, zato so ga začeli večinoma nadomeščati s trietilenglikol-dimetakrilatom (TEGDMA) [8, 15, 16, 23-25].



Slika 1: Strukturna formula molekule bis-GMA [18]

Nato so za zmanjšanje viskoznosti začeli dodajati še metilmetakrilat (MMA), etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ter uretan-dimetakrilat (UDMA). Vsi imajo sposobnost zamreževanja, kar daje kompozitom boljše fizikalne lastnosti. Velik vpliv na končne lastnosti ima tudi velikost delcev ojačevala, ki se je skozi leta manjšala od makro do nano velikosti. Prednosti manjšanja delcev ojačevala so predvsem boljša sposobnost poliranja, boljša estetika in manjši polimerizacijski skrčki. Zgodovinski trak je prikazan na sliki 2 [15, 19, 24].



Slika 2: Razvoj kompozitnih materialov od leta 1940 do danes [16, 21, 26]

Zaradi skrčkov in slabših odpornosti na obrabo kompozitnih materialov, ki se uporabljajo neposredno v ustni votlini, se za večje nadomestke v nevidnem sektorju uporabljajo posredni laboratorijski kompozitni materiali. Laboratorijske kompozitne materiale lahko nanašamo na različne materiale ogrodij, kot so zlitine, drugi polimeri ali kompoziti in keramike. Nudijo višje stopnje polimerizacije, višjo gostoto, boljše mehanske lastnosti in odpornost na obrabo, ker polimerizirajo dlje časa in na različne načine (svetlobno, toplotno itd.) [19, 27, 28].

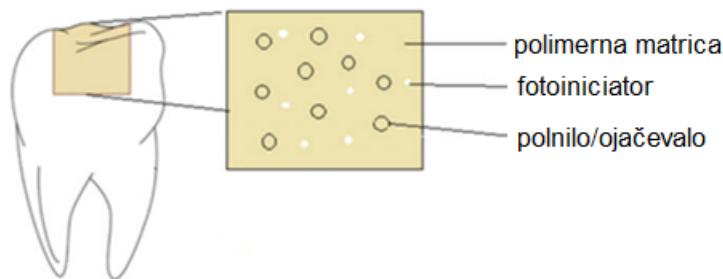
Trenutno najnovejši so nanokompozitni in nanohibridni kompozitni materiali. Tudi v nanokompozitih se lahko delci nanovelikosti (10^{-9} m) povezujejo v grozde in zato ne

dosegajo boljših mehanskih lastnosti kot kompoziti z mikrodelci ali hibridni kompozitni materiali. Nanohibridni kompozitni materiali, ki vsebujejo poleg nanodelcev tudi večje delce, dosežejo večjo trdnost, boljšo odpornost na obrabo in imajo boljšo polirno sposobnost kot kompoziti z delci večjih velikosti [9, 19, 27].

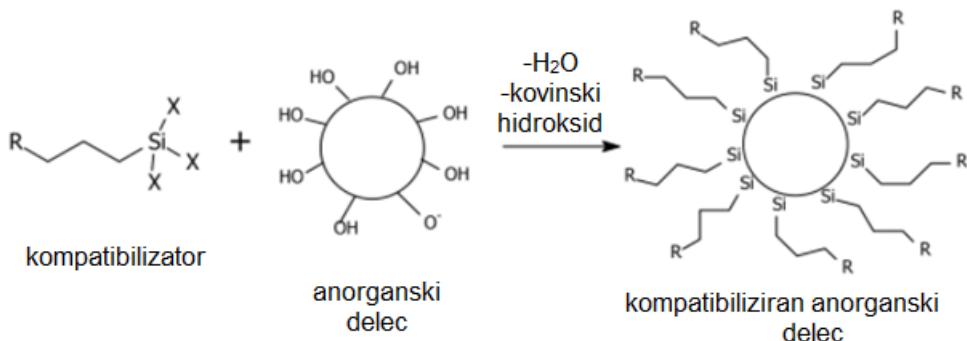
Sestava kompozitov

Kompozitni materiali (slika 3) so sestavljeni iz [1, 2, 5, 6, 16, 17, 21, 24, 29, 30]:

- matrice (organska faza): monomerji so npr. bis-GMA, UDMA, EGDMA in TEGDMA,
- aditivov: npr. (foto)iniciatorji, koiniciatorji, aktivatorji, kot so terciarni amini in 2,3-bornandion, inhibitorji za preprečevanje prezgodnje polimerizacije (fenolni derivati) ter pigmenti, kot so npr. anorganski oksidi,
- polnil in ojačeval (anorganske faze): lahko so v obliki vlaken in delcev, kot so: sintrani silicijevi dioksidi, stekleni delci, kalcijevi, natrijevi in fosforjevi oksidi,
- kompatibilizatorjev (dodatek za boljšo povezavo matrice in polnila/ojačevala), največkrat γ -metakriloksipropil-trimetoksi-silan (MPS); primer je prikaz na sliki 4 [9, 16].



Slika 3: Sestavni deli kompozita [9]



Slika 4: Primer vezi kompatibilizatorja in anorganskega delca [9, 31]

Razvrstitev kompozitnih materialov

Kompozitne materiale lahko razvrstimo na več načinov. Glede na vrsto matrice jih delimo v tri skupine [5, 21, 32, 33]:

- kovinske kompozite, ki imajo kovinsko matrico in keramično polnilo (npr. kompoziti z aluminijevo matrico, kompoziti z magnezijevo matrico, kompoziti s titanovo matrico in kompoziti z bakreno matrico),
- keramične kompozite, ki imajo keramično matrico in keramično polnilo (npr. Si-C/Si-C kompoziti, C-C kompoziti itd.),
- polimerne kompozite, ki imajo polimerno matrico in keramično polnilo (npr. kompoziti z matrico iz PEEK itd.).

V zobni protetiki se uporabljajo polimerni kompoziti (polymer matrix composites, PMC), ki so sestavljeni iz različnih monomernih molekul, npr. bis-GMA, UDMA in TEGDMA ter ojačeval, npr. SiO_2 ter kovinski oksidi (barijevi, stroncijevi, cinkovi in aluminijevi oksidi) [5, 21, 34].

Kompozite lahko razvrstimo tudi na podlagi načina poteka verižne polimerizacije na [1, 2, 5, 16, 21, 35]:

- toplotno,
- hladno,
- svetlobno,
- hladno in svetlobno (dvojno) polimerizirajoče.

Nekateri avtorji kompozitne materiale razvrstijo tudi glede na polimerizacijo v dušikovi atmosferi, počasno polimerizacijo, polimerizacijo z rentgenskimi žarki in polimerizacijo v prisotnosti anorganskih vlaken oz. ojačeval [21, 28].

Kako bo potekala polimerizacija, je odvisno od vrste iniciatorja. Za polimerizacijo pod vplivom toplove in za hladno polimerizacijo se običajno uporablja iniciator dibenzoil peroksid (BPO) in koiniciator terciarni amin, ki se aktivirata pri povišani temperaturi in tlaku. Iniciatorji za polimerizacijo pod vplivom svetlobe so v obliki diketonov, največkrat se uporabljajo bornan-2,3-dion in koiniciatorji terciarni amini, ki jih aktivira modra svetloba, da razpadajo na radikale. Za svetlobno polimerizirajoče kompozite so lahko iniciatorji in koiniciatorji pripravljeni skupaj v eni pasti, saj je za potek polimerizacije potrebna svetloba (med 450 in 475 nm), medtem ko so iniciatorji za polimerizacijo pod vplivom toplove in hladno polimerizacijo pripravljeni v dveh pastah. Pri svetlobno polimerizirajočih je pomembno, da svetloba povzroči segrevanje materiala in sproži polimerizacijo. Zaželeno je, da je stopnja polimerizacije čim višja. Proses polimerizacije se začne že pod vplivom vidne svetlobe, kar skrajša delovni čas. Bornan-2,3-dion je rumene barve, kar lahko slabo vpliva na končno barvo kompozita. Zato se namesto bornan-2,3-diona lahko dodajata fenil-propandion in difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin oksid (TPO). Stopnja polimerizacije je pri vseh sistemih odvisna od koncentracije iniciatorja in amina. V primeru, ko polimerizacija ni popolna, kar se zgodi zaradi prisotnosti kisika, lahko pride do sproščanja nezreagiranih monomerov v okolico in

privede do alergijskih ali drugih reakcij v telesu. Prav tako so še vedno težava razpoke zaradi skrčkov pri polimerizaciji, ki jih adhezivi ne morejo preprečiti. Volumski skrček dimetakrilatov je med 2,6 % in 7,1 %. Poznamo tudi dualno polimerizacijo, kjer material, ki je običajno sestavljen iz dveh komponent (v obliki past), vsebuje bornan-2,3-dion in terciarne amine za svetlobno polimerizacijo ter aminski iniciator, ki sproži polimerizacijo [8, 16, 18, 24, 35].

Pomembna razvrstitev kompozitnih materialov je tudi glede na velikost anorganskih delcev oz. polnil/ojačeval [1, 15, 16, 21, 29, 36]:

- nano (5-10 nm),
- mikro (0,04-0,4 µm; 20-40 µm; 0,01-0,1 µm),
- makro (0,1-100 µm),
- hibridna (8-30 µm; 0,6-1 mm).

Zadnji se lahko razvrščajo še naprej na mikrohibridne (0,7-3,6 µm) in nanohibridne (5-100 nm) kompozitne materiale [1, 16, 21, 29, 37].

Polnila so delci, ki jih pridobijo z brušenjem silicijevega dioksida, stekla, borovih silikatov ali keramike. Ti delci so izredno pomembni, ker vplivajo na zmanjšanje polimerizacijskega skrčka ter ojačajo polimer. Polnila in ojačevala so lahko v obliki kosmičev, vlaken, lističev in delcev [16, 30].

Mikropolnjeni kompozitni materiali so se razvili s ciljem, da bi kompozitom izboljšali polirne in estetske lastnosti. Z dodajanjem mikrodelcev od 20 do 60 prostorninskih % se je zelo povečala viskoznost kompozita. Poznamo tudi tekoče mikropolnjene kompozitne materiale, pri katerih je vsebnost polnila nizka ali pa jim dodajo površinsko aktivna sredstva [15, 16].

V zozdravstvu se največ uporablja hibridni kompozitni materiali, ki imajo delce mikro in nano velikosti, s čimer izboljšamo mehanske in polirne lastnosti. Najnovejša skupina hibridnih kompozitnih materialov vsebuje tudi delce nano velikosti (15-50 nm), ki imajo mehanske lastnosti podobne konvencionalnim kompozitnim materialom, medtem ko imajo polirne lastnosti podobne mikrohibridnim kompozitnim materialom ter trdost in odpornost na obrabo podobno hibridnim kompozitom [9, 16, 18, 19, 27].

Kompoziti z majhnimi delci (mikro in nano velikosti) ojačevala v visokih koncentracijah (cca 60 %), ki se dobro vežejo z matrico, ter razdaljo med delci vsaj 0,1-0,2 µm, izkazujejo dobro odpornost na obrabo. Mikropolnjeni kompoziti omogočajo boljše sposobnosti poliranja [24, 38].

Lahko jih razvrstimo tudi glede na način obdelave [16]:

- fasetiranje/slojenje,
- stiskanje,
- CAD/CAM bloki.

Pri fasetiranju je način izdelave enak kot pri direktnih kompozitnih materialih, razlika je le v tem, da se nanašajo na model oz. na ogrodje namesto na zob.

Stiskanje je postopek, ki se izvede v posebni peči, ki je namenjena za stiskanje kompozitnih materialov v obliki granulata ali bloka za stiskanje.

CAD/CAM sistem omogoča izdelavo homogenega materiala, z malo napakami ter z zelo visokimi vsebnostmi polnila, kar je nemogoče doseči z direktnimi kompozitnimi materiali. Prav tako je prednost barvna stabilnost in zmanjšanje izločanja nezreagiranega monomera. Prvi CAD/CAM diskki so bili večinoma iz ojačenega ali neojačenega PMMA. Sedanji CAD/CAM diskki večinoma ne vsebujejo bis-GMA, lahko pa se izdelajo iz različnih materialov, ki so ojačeni s polnili. CAD/CAM kompozitni diskki so že polimerizirani, nekateri pa po rezkanju potrebujejo še dodatno obdelavo.

Polimerni diskki so lahko alternativa keramičnim nadomestkom, saj imajo boljšo odpornost na zlom, so bolj elastični in manj obrabljajo površino antagonistov, tj. nasprotnih zob. Prednost polimernih diskov pred konvencionalnimi načini so predvsem boljše mehanske lastnosti ter odpornost na obrabo. Diski izdelajo iz granulata, ki ga ekstrudirajo z dodatkom anorganskih delcev. Nato ekstrudirani material stiskajo pri določeni temperaturi in tlaku. Primer takega kompozitnega materiala je PEEK s TiO₂ vlakni. CAD/CAM diskki so lahko izdelani z veliko vsebnostjo dispergiranih delcev ali s polimernimi delci, infiltriranimi v keramično matrico (PICN) [16, 24, 39-46].

2.2 Uporaba polimernih materialov in kompozitov v zobozdravstvu

Za nadomeščanje izgubljenih zob in zobnih struktur se dandanes vedno več uporablja polimerne materiale. Prednost polimernih kompozitnih materialov je, da se lahko vežejo en na drugega ali celo na druge materiale. Večina jih je na osnovi metakrilata [19].

V zobozdravstvu se polimerni materiali in kompoziti uporabljajo za [6, 19]:

- fiksno in snemno protetiko: baze in zobje, luske, funkcijске žlice, odtisni materiali, materiali za baze totalnih protez, začasne prevleke, cementi, nadgradnje za zobne vsadke in maksilofacialne proteze,
- splošno zobozdravstvo: snovi, ki se spajajo z dentinom, zalivke, cementi, zapore, fasete/luske,
- ortodontijo: breketi/nosilci, cement, ki pričvrsti brekete in distančniki,
- endodontijo: gutaperča, ki zamaši koreninske kanale ter gumijasta opna,
- pripomočke pri delu: posode za mešanje mavca/alginata, lopatke in ščitniki za zobe, pri pacientih, ki škripajo z zobmi (bruksiste), športnike, za aplikacijo medikamentov ali proti smrčanju.

2.2.1 Fiksna protetika

Prevleke in mostički

Prevleke se lahko izdelajo iz različnih materialov. Po klasifikaciji javne agencije za zdravila in medicinske pripomočke (JAZMP) [47] spadajo v razred II-a oz. medicinske pripomočke z višjo stopnjo tveganja za uporabnika (zobna krona, narejena po meri, keramična; zobna krona, narejena po meri, kovinska; zobna krona, narejena po meri, kovinska/iz polimerov; zobna krona, narejena po meri, kovinska/keramična; zobna krona, narejena po meri, na osnovi polimerov; zobni mostiček, narejen po meri, vezan; zobni mostiček, narejen po meri, kovinski – polimerni; zobni mostiček, narejen po meri, kovinski – keramični; zobni mostiček, narejen po meri, na osnovi polimerov; zobni mostiček, narejen po meri, keramični). Polimerne materiale uporabljamo predvsem za izdelavo provizoričnih prevlek, ki so lahko konfekcijsko izdelane ali jih izdelamo za prehodno obdobje, medtem ko pacient čaka na končni izdelek. Za trajne fiksne prevleke lahko uporabljamo različne materiale [19, 47].

Prve prevleke so bile kovinske, predvsem iz zlatih zlitin. Zlitine, ki se uporabljajo v zobozdravstvu, morajo biti biokompatibilne, tj. združljive z obzobnim tkivom, med katere sodijo kobalt kromove (Co-Cr), srebro paladijeve (Ag-Pd), zlitine z različno vsebnostjo zlata in druge zlitine. Nanje se lahko iz estetskih razlogov nanaša fasetirni porcelan ali kompozit. Začetki razvoja modernih mostičkov segajo v konec 19. stoletja, ko so izdelali prvi inlej mostiček. Inlej mostiček je mostiček, ki ima na nosilnih zobeh nadomestek, ki ne pokriva vrškov zoba (le fisurni sistem), med njima pa se nahaja člen, ki nadomešča izgubljeni zob. Na splošno so zobni mostički fiksni nadomestki, ki nadomeščajo enega ali več manjkajočih zob. Sestavljeni so iz vsaj dveh prevlek in vmesnih členov, ki nadomeščajo izgubljene zobe [48, 49].

V začetku 20. stoletja so začeli z nanašanjem fasetirnega porcelana in kompozita na površino zlitin, kar je bistveno pripomoglo k estetiki, vendar pa je razlika v termičnem raztezku zlitine in porcelana vodila v krušenje porcelana. To so rešili z uporabo porcelana in kovin s podobnim koeficientom temperaturnega raztezka. Danes v primeru, da pacienti želijo brezkovinske konstrukcije, lahko izdelamo tudi prevleke samo iz keramike [48].

Lahko izdelamo tudi fiksne nadomestke iz PEEK. Slednji nudijo boljšo biokompatibilnost s človeškim tkivom kot kovinski fiksni nadomestki. Za dosego estetskih zahtev nanje nanesemo fasetirne kompozite. Nadomestki iz PEEK ne korodirajo in se ne razapljujo v vodi/slini. Prednost je, da jih lahko pri zlomu preprosto popravimo v ustih [50].

Zobni vsadki

Pregled zgodovine kaže, da so za zobne vsadke uporabljali raznovrstne materiale, od zlata, slonove kosti, koral, kroma, kobalta, iridija in platine. Znanost modernih vsadkov

se je hitro razvijala od leta 1952, ko je prof. Branemark razvil obliko navojev iz čistega titana, ki so se dobro vezali s kostnim tkivom. Z zobnimi vsadki so želeli nadomestiti prostor, ki so ga nekdaj zavzemali zobje [51, 52].

Zobni vsadki so sestavljeni iz treh delov: kostni del, nadgradnja in protetična nadgradnja v obliki prevlek ali mostičkov.

Za vsadke se uporablja naslednji materiali [53]:

- zlitine,
- keramika,
- polimeri.

Za kostni del zognega vsadka se uporablja predvsem titan in njegove zlitine, katerih prednosti so biokompatibilnost, dobre mehanske lastnosti in odpornost na korozijo. Težava titana je, da ima modul elastičnosti 10-krat višji kot kost, kar lahko vodi do preobremenitve in izgube kosti, estetika v vidnem območju ter možnosti tvorjenja galvanskega člena z drugimi kovinami v ustni votlini. Zato se je razvoj usmeril v keramične in polimerne vsadke [50, 54].

Zobni vsadki se lahko izdelujejo tudi iz sintetičnih, z vlakni ojačenih polimerov, ki so zanimivi tudi zaradi nizke cene. Tudi PEEK, ki je bioinerten in biokompatibilen material, se uporablja kot nadomestek titana. Zaradi modula elastičnosti (3 – 4 GPa), ki je bližji kostnemu modulu (18 – 30 GPa), je manjši prenos sil na kost. Nizek modul elastičnosti omogoča manjše sile na ostalo zobje, kar jim podaljša življenjsko dobo. PEEK so kot vsadek prvič uporabili leta 1998 in bi lahko nadomestil zbrane vsadke iz cirkonijeve keramike. Ker je PEEK hidrofoben material, lahko pride do težav pri osteointegraciji, ker se proteini vanj ne absorbirajo in ni adhezije na kostne celice. Na PEEK se zato za boljšo osteointegracijo nanaša bioaktivne materiale, kot je npr. hidroksiapatit [4, 29, 50, 55].

Začetki moderne znanosti o zobnih vsadkih segajo v leto 1969, ko so uporabili prvi polimerni vsadek iz PMMA. PMMA zobni vsadki ob segrevanju nad 100 °C začnejo sproščati monomer MMA, imajo slabše mehanske lastnosti kot titanovi vsadki, se težko sterilizirajo in pojavi se elektrostatika na površini, a se enostavno predelujejo, so izolatorji, so odporni na biodegradacijo in nudijo zadovoljivo estetiko. Na splošno imajo polimerni materiali nizko trdnost in modul elastičnosti ter znatne raztezke ob deformacijah. Uporabljajo se v porozni ali trdni obliki [56-58].

Nadgradnje se namestijo na kostni del zognega vsadka in so lahko iz titana, nerjavnega jekla, zlata, cirkonijeve keramike ali iz PEEK ter kompozita BioHPP. Pri izbiri materiala za nadgradnje je pomembno, da pomislimo na možnost galvanskega člena [59].

PEEK je v zadnjih letih priljubljen material za nadgradnje. Lahko je bež ali bele barve, zaradi česar zadostuje pogoju estetike. Prednost PEEK je, da je odporen na termično

razgradnjo do 575–580 °C, organske snovi in vlažna okolja ter zdrži sile žvečenja (tudi do 1200 N). Ima podoben odziv na mehka tkiva kot titan in je prva izbira za začasne nadgradnje. Lahko se ga uporablja kot ogrodje za nadgradnje na vsadkih ter se nanj namesti luske iz PMMA. Možen material za nadgradnje je tudi BioHPP, ki je PEEK z ojačevalom (20 % TiO₂), ki ima izboljšane lastnosti v primerjavi s PEEK [50, 59-62].

Zobne zalivke, inleji, onleji, overleji, pinleji in zobne luske

Zobne zalivke so vse direktne restavracije v ustni votlini, ki se razdelijo glede na velikost na inlej, onlej, overlaj ali pinlej. Kot prevleke tudi zobne zalivke, inleji, onleji, overleji, pinleji in zobne luske spadajo po JAZMP [47] v II-a razred medicinskih pripomočkov (zobna plomba, keramična; zobna plomba, na osnovi polimerov; zobna plomba, zlata; zobni vršek, trajni; zobni vršek, začasni). Inleji so tisti, ki prekrivajo samo dele zoba (fisurni sistem), onleji prekrivajo tudi en ali dva vrška, medtem ko overleji prekrivajo vse vrške, pinleji pa so onleji ojačeni z zatički. Amalgamske zalivke so bile 150 let najbolj uporabljeni material za zobne zalivke. Ker amalgamske zalivke vsebujejo živo srebro in so zaradi njegove toksičnosti manj primerne za uporabo, so se namesto amalgama začeli uporabljati polimerni kompoziti [1, 47, 63-67].

Na začetku so kot material za zobne zalivke uporabljali steklaste ionomere, ki so služili kot preventivne zalivke. Vsebujejo namreč fluoride, ki omogočajo ponovno remineralizacijo zoba. Težava steklastih ionomerov so njihove slabe mehanske lastnosti, kot so nizka odpornost na zlom, trdnost in odpornost na obrabo. Zaradi slabih mehanskih lastnosti in navzemanja vlage steklastih ionomerov so razvili polikislinsko modificirane steklaste ionomere (v nadaljevanju kompomere), ki počasi sproščajo fluoride in polimerizirajo pod ultravijolično (UV) lučjo. Sledila je uvedba giomerov. Giomeri so kompozitni materiali, ki vsebujejo tako kot kompomeri steklaste ionomere ter še dodatno delce zreagiranega fluoro-aluminijevo-silikatnega stekla in poliakrilne kisline v bis-GMA matrici. Njihova prednost je, da izločajo več fluoridov kot kompoziti in kompomeri, a manj kot steklasti ionomeri [15, 64, 68-71].

Težavi kompozitnih zalivk sta predvsem sproščanje nezreagiranih monomerov v okolico in vsebnost bisfenola A (BPA), ki je poznan hormonski motilec. Za preprečevanje izločanja monomerov so leta 1998 razvili tako imenovane ormocere (kratica za Organic Modified Ceramics), ki so sestavljeni iz treh komponent: organski del, ki ga predstavlja polimer, anorganski del, ki ga predstavljajo predvsem stekleni in keramični delci, ter polisiloksani [64, 72, 73].

BPA (slika 5) se lahko izloča zaradi degradacije polimerov ter sil žvečenja in termičnih sprememb med hranjenjem. BPA se izloča le pri kompozitnih materialih, ki imajo v organski fazi monomer bisfenol A, kot npr. bisfenol A dimetakrilat (bis-DMA) (slika 5). Zaradi izločanja BPA so proizvajalci začeli uporabljati monomere, kot sta TEGDMA in UDMA, ki ne vsebujeja BPA. Poleg omenjenih je lahko težava tudi slojevito nanašanje kompozitnega materiala, kar lahko vodi v slabše lastnosti kompozita [64, 74].



Slika 5: Strukturna formula BPA in bis-DMA [58]

Težava je tudi vdor bakterij pod zalivko zaradi polimerizacijskih skrčkov in posledično nastanek zobne gnilobe. Za zmanjšanje skrčkov so poleg dodatka manjših delcev, ki so dandanes že v nano velikosti, uporabili tudi druge monomere, kot je siloran (ciklični siloksan z etilen oksidom). Mehanske lastnosti so se bistveno izboljšale z dodatkom nano hidroksiapatita [1, 16, 72, 75].

Kot polnilo se lahko uporablja tudi predpolimerni kompoziti. To so polimeri s polnilom velikosti 30 - 65 µm. Predpolimerni kompozit zdrobimo in dodamo v kompozit kot polnilo [16, 76].

Pri zobnih zalivkah, ki jih zobozdravnik izdela v ustni votlini, je želja, da je globina polimerizacije čim večja. Zato so uvedli tako imenovane »bulk fill« kompozite (razlaga na sliki 2 na strani 6), ki imajo globino polimerizacije med 4 - 10 mm, kar je bistveno več od predhodnikov (do 2 mm) [16, 77].

Poznamo tudi »pametne« kompozitne materiale za zalivke, ki vsebujejo aktivne snovi in se odzovejo na okoliške dražljaje, kot so sprememba sile, pH in temperatura. Bioaktivni kompozitni materiali vsebujejo kalcijeve hidroksiapatite (CaP), ki spodbujajo nastajanje hidroksiapatita v okolini zalivke, a se s sproščanjem hidroksiapatita iz kompozita zmanjša njihova trdnost. Lahko delujejo tudi antibakterijsko, z dodatkom fluorida, srebra, hitozana, ekstrakta zelenega čaja, triklozana, klorheksidina ali cinkovega oksida. Samoobnovljivi kompozitni materiali vsebujejo kapsule z raztopino monomerov in iniciatorjev, ki pod tlakom počijo in sprostijo vsebino v okolico, kjer monomerji polimerizirajo [16].

Prvi laboratorijski kompoziti za izdelavo inlejev, onlejev in overlejev v nevidnem sektorju so se pojavili na trgu v osemdesetih letih 20. stoletja. Prednost indirektnih inlejev, onlejev in overlejev je bila višja stopnja polimerizacije in manjši skrčki. Na podlagi odtisa, ki ga izdela zobozdravnik, izdelovalec izlije delovni model iz mavca ali model natisne s tridimenzionalnim (3D) tiskalnikom. Nadomestek se nato lahko izdela iz kompozitnega materiala, ki se ga kasneje cementira v ustno votlini [1, 19, 28, 63].

Cementi

Za cementiranje se uporablja več različnih cementov, vsak ima svoje prednosti in pomanjkljivosti. Najbolj znani so cink-fosfatni, siliko-fosfatni, cinkoksid-evgenolni,

smolni, polikarboksilatni in steklasti ionomerni cementi. Večina cementov je dvokomponentnih. Dostopni so v različnih oblikah, tj. kot dve pasti ali kot prah in tekočina. Nekateri cementi imajo kariostatičen učinek (zavirajo nastanek zobne gnilobe), ker vsebujejo fluoride [1, 64].

Cementi so kompozitni materiali in delujejo kot lepilo med zobmi in zbnimi nadomestki. Za učinkovito interakcijo in zagotavljanje vezi z npr. dentinom morajo imeti majhno topnost v slini in izkazati dobro omočljivost. Vez je večinoma mikromehanska, kar pomeni, da omogoča sidranje polimernih verig cementa na dentin, sklenino itd. na mikro nivoju zaradi hrapavosti površine, lahko pa je vez tudi kemijska. Prvi cementi so bili silikatni [1, 64].

Trenutno se največ uporablja adhezivni cementi na osnovi silikatov in fosfatov ter preprostih metakrilatov. Imajo slabo kemijsko adhezijo, a nudijo dovolj močno mikromehansko adhezijo. Predvsem so cementi pomembni za vez med dentinom in zbnimi nadomestki iz porcelana in zlitin [64].

Adhezivi

Adhezivi se uporablja od leta 1949 za vez med zbnimi nadomestki in dentinom ali sklenino ter med kompoziti in drugimi materiali, kot so kovine in keramika. Adhezive lahko sestavljajo hidrofilni monomerji (primerji) in hidrofobni monomerji, iniciatorji, inhibitorji in včasih tudi polnila. Zaradi nizke viskoznosti adhezivi prodrejo v osnovni material (sklenina, dentin, keramika, zlita, polimer itd.) in ustvarijo mikromehansko vez ali pa tvorijo kemijsko vez z materiali. Adhezive uporabljamo za izboljšanje vezi med dentinom, sklenino, kovino, keramiko in drugimi ogrodnimi materiali ter cementi ali fasetirnimi kompoziti [15, 29, 78].

Dentin in sklenino je potrebno pred nanosom nadomestkov ustrezeno pripraviti, da se bo tvorila kemijska ali mikromehanska vez. To storimo z jedkanjem površine in nanosom primerjev ter ustreznih adhezivov. Za dentinski del uporabljamo adhezivne sisteme na osnovi bis-GMA, ki lahko prodre po jedkanju v dentinske tubule, medtem ko za sklenino uporabljamo adhezive s hidroksiapatitom. Poznamo tudi adhezive, ki združujejo vse lastnosti, od jedkanja, primerja in končne zmožnosti tvorjenja vezi ter samojedkalne adhezivne sisteme brez topila [64, 78-80].

Na zlitine se za izboljšanje vezi s kompozitnimi materiali nanašajo različni adhezivni premazi glede na njihovo plemenitost. V primeru žlahtne zlitine se nanašajo adhezivi, ki vsebujejo monomer z žveplom. Tak monomer je 6-(4-vinilbenzil-n-propil)amino-1,3,5-triazin-2,4-ditol (VBATDT). Pri tem se metakrilatni del veže s kompozitom in žveplov del z zlitino. Za nežlahtne kovine, ki na površini tvorijo oksidno plast, ne moremo uporabljati adhezivov, ki vsebujejo monomere z žveplom. Zanje potrebujemo kisle monomere, kot je 10-metakriloiloksidesil dihidrogenfosfat (MDP), ki se lahko veže s kovinskimi oksidi na površini nežlahtnih kovin. Kompozitni del se veže na dvojne vezi

MDP, medtem ko se fosforni del MDP veže na okside, ki nastanejo na površini nežlahtne kovine [21, 81, 82].

Za keramiko se uporabljajo silikatni adhezivi. Obstajajo tudi adhezivni materiali na osnovi MMA (npr. Visio.link), ki so primerni za vez med polimernimi materiali, kot sta PMMA ali PEEK, s kompozitno faseto [22, 45, 83-87].

2.2.2 Snemna protetika

Prvi kompozit za imitacijo dlesni v zobozdravstvu je baziral na vulkanizirani gumi in celuloidu. Taka proteza je bila fleksibilna, enostavna za izdelavo in estetsko zadovoljiva. Težava je bila, da se je celuloid s časom zaradi bakterij obarval in prevzel neprijeten vonj [8, 19].

Materiala za izdelavo totalnih protez sta bila na začetku celuloza in naravna guma. S procesom vulkanizacije so se lastnosti naravne gume bistveno izboljšale. Tako je nastal vulkanit, ki so ga uporabili za bazo proteze. Težava je bila barva vulkanita, saj je sive barve, z dodatkom pigmentov pa so se materialu poslabšale lastnosti, kot so trdnost in enostavno preoblikovanje. Poleg vulkanita so za baze protez kasneje začeli uporabljati tudi celuloid. Oba materiala sta imela boljše lastnosti kot kost, slonovina in keramika, ki so se predtem uporabljale za baze protez [8].

Material, ki se še danes uporablja za totalne proteze, delne proteze, reparatione protez, adhezive, ortodontske aparate in provizorije, je PMMA. Snemna proteza spada po JAZMP [47] v razred I medicinskih pripomočkov oz. medicinski pripomočki z nizkim tveganjem za uporabnika (snemljiva zobna proteza; zobna proteza, celotna spodnja; zobna proteza; celotna zgornja). Slabost je, da se nezreagirani monomer MMA, ki ostane v materialu po nepopolni polimerizaciji, sprošča in pacientu lahko povzroči vnetne reakcije. Včasih so ga uporabljali za inleje, prevleke in fiksne mostičke [24, 29, 47, 88, 89].

Polimerizacijo PMMA lahko vodimo pri temperaturah do 65 °C (hladno polimerizirani PMMA) ali pri povišanih temperaturah nad 65 °C (toplo polimerizirani PMMA). Toplo polimerizirani PMMA zaradi višjih temperatur polimerizacije vsebuje manj nezreagiranega monomera. Bazo proteze iz PMMA lahko izdelamo po več različnih postopkih, npr. po postopku stiskanja, z injekcijskim stiskanjem ali po postopku ulivanja hladno polimerizirajočega PMMA, izdelava snemnih protez z zamreževanjem s pomočjo mikrovalovnih žarkov in izdelava totalne proteze s pomočjo CAD/CAM [2, 8, 19, 24, 29, 41, 90, 91].

Zaradi možnih alergenih lastnosti zaradi nezreagiranega MMA so začeli iskati in testirati nove materiale, ki bi jih lahko uporabili za izdelavo snemnih protez. Prav tako so žeeli, da so proteze manj rigidne in lažje nosljive. Tako so začeli izdelovati totalne proteze iz poliamida (PA), predvsem PA 12, in polioksimetilena (POM), ki sta termoplastična materiala z elastičnimi lastnostmi [54, 92-96].

Kot ogrodje in za zapone za delne proteze se uporablja tudi PEEK in BioHPP. Za baze protez se lahko uporablja tudi inženirski termoplastični material polietersulfon (PES) [97-99].

2.2.3 Maksilofacialne proteze

Maksilofacialne proteze služijo kot nadomestek pri večjih defektih kosti in tkiv za vzpostavitev žvečenja, požiranja in govora, ki nastanejo zaradi travmatskih, operativnih ali rakavih obolenj in infekcij. Nekateri defekti so tako veliki, da je potrebno izdelati tudi rekonstrukcije kosti. Materiali za maksilofacialne proteze so: lateks (za začasne rekonstrukcije), silikoni, poliuretani itd. Tudi PEEK se lahko uporablja kot material za maksilofacialne proteze [4, 90].

2.2.4 Ortodontija

Ortodontske žice so večinoma iz nikelj titanovih (Ni-Ti) in Co-Cr zlitin. Zaradi alergenih lastnosti, težav pri magnetni resonanci, ker lahko vsebujejo sledi železa (Fe) in želje po brezkovinskih restavracijah, se je razvoj usmeril v uporabo inženirskih polimernih materialov, kot so PEEK, PES in polivinilidenfluorid (PVDF). PEEK ima visoko natezno in upogibno trdnost, a za dosego enakih mehanskih lastnosti, kot jih nudijo kovinske žice, morajo biti polimerne žice vsaj dvakrat debelejše od kovinskih. PEEK se je izkazal za zadovoljiv material, ker zdrži enake obremenitve kot Ni-Ti žice in nudi dobre estetske lastnosti [50, 97].

2.2.5 Endodontija

Endodontija je veja zobozdravstva, ki se ukvarja z zdravljenjem zobnih korenin. V zadnji fazi korenino tesno zapolnijo, največkrat z gutaperčo, s srebrom ali silikonskimi polnili ter na vrhu namestijo zalivko iz kompozitnega materiala. Materiali za polnitev pulpnih kanalov morajo biti biokompatibilni, ne smejo biti vodotopni in se morajo dobro prilegati kanalu, da preprečijo vstop bakterijam [64].

V 18. stoletju so začeli uporabljati zatičke in zlate nazidke. Postopek je povzročal vnetja, ker zobe prej niso bili endodontsko oskrbljeni. Endodontsko zdravljenje s polnitvijo z gutaperčo se je pojavilo šele konec 19. stoletja. Gutaperča je naraven material, trans-1,4-poliiizopren, ki je izomer naravnega kavčuka (cis-1,4-poliiizopren), od katerega se razlikuje po večji trdoti oz. manjši elastičnosti. Gutaperča izkazuje termoplastične lastnosti, se lahko segreva in preoblikuje ter ob ohlajanju ohranja obliko. Zatički za rekonstrukcijo so lahko iz zlitin, keramike in polimerov. Težava keramičnih zatičkov in zatičkov iz zlitin je lomljivost zaradi modula elastičnosti, ki je višji od dentinskega. Kompozitni zatički imajo matrico iz bis-GMA ali epoksi smole in ojačevalo iz silicijevega dioksida (SiO_2) ali ogljikovih vlaken. Modul elastičnosti imajo podoben dentinskemu in so estetsko zadovoljivi [8, 48, 100].

2.2.6 Odtiskovanje in odtisni materiali

V zobozdravstvu poznamo dve možnosti odtiskovanja in sicer digitalno odtiskovanje z ustreznimi intraoralnimi skenerji in odtiskovanje z odtisnimi materiali. Izdelovalci odtise, ki jih naredi zobozdravnik, uporabijo za izdelavo delovnega modela. Odtisne materiale najprej pripravijo po navodilih proizvajalca, postavijo na odtisno žlico in v primerni obliki vstavijo v ustno votlino. Strujejo se s kemijsko reakcijo [24].

Hidrokoloide uporabljamо kot zgoščevala ali želirna sredstva. So rastlinskega, živalskega, mikrobnega in morskega izvora. V zobozdravstvu in kulinariki so znani predvsem alginati. To so polisaharidi, ki se nahajajo v morski travi. Imajo termično reverzibilne lastnosti gela in so tekoči do 50 °C. V ustni votlini so konsistentni. Kemijsko so to alginatne kisline in anorganske soli, ki so lahko topne ali netopne v vodi.

Poleg hidrokoloidov se uporabljamо tudi elastomerni odtisni materiali, ki izkazujejo bolj natančne sposobnosti odtiskovanja kot hidrokoloidi. To so kondenzacijski in adicijski silikoni, katerih prednost je, da se ne skrčijo in nimajo neprijetnega vonja. Polietri nudijo natančne odtisne sposobnosti, vendar so manj hidrofobni kot polisulfidi, a imajo višjo trdnost in se zato odtisi lahko zlomijo. Polisulfidni odtisni materiali se manj uporabljamо zaradi slabega okusa in barve [24].

2.2.7 3D tisk v zobozdravstvu

Tridimenzionalni (3D) tisk je aditivni (dodajalni) tehnološki postopek, pri katerem material nanašamo po plasteh na podlago. V zobozdravstvu uporabljamо 3D tisk za izdelavo kirurških vodil za vstavitev vsadkov, ogrodja za delne proteze in prevleke za nadaljnje ulivanje v zlitine ali končne prevleke, za začasne prevleke, mostičke, inleje, onleje in zobne luske, totalne proteze, delovne modele, ortodontske aparate, okluzijske opornice za bruksiste, zobne vsadke, maksilofacialne vsadke, odtisne žlice in umetno dlesen. Poznamo več tehnologij 3D tiskanja, ki se uporabljamо v zobozdravstvu: selektivno lasersko sintranje (SLS), stereolitografija (SLA), digitalno svetlobno procesiranje (DLP), selektivno lasersko taljenje (SLM) in brizganje materiala (MJ). Polimerne materiale se uporabljamо le pri tehnologijah SLA, DLP in pri brizganju materiala (material jetting, MJ). Razlika med SLA in DLP tehnologijo je v svetlobnem viru, medtem ko pri MJ fotopolimerizirajočo smolo brizgamo na podlago po plasteh, ki polimerizirajo z UV svetlobo. Kot polimerni material se pri 3D tisku uporabljamо fotopolimerizirajoče smole, ki so običajno sestavljenе iz treh komponent [101-103]:

- fotoiniciatorja, ki absorbira svetlobo,
- funkcionalnih oligomerov ali polimernih veziv, ki gradijo glavno verigo polimerne mreže,
- mono ali/in večfunkcionalnih monomerov, ki delujejo kot reaktivna razredčila.

Lastnosti končnih produktov so odvisne od monomerov in oligomerov, ki so lahko alifatski ali aromatski, etri, estri in uretani. Alifatske verige so primerne za pripravo

elastomerov, medtem ko so aromatske verige primerne za izdelavo trdnih in togih materialov. Osnova smol so predvsem akrilati, metakrilati, epoksi ali mešanice le teh, ki imajo lahko različne gradnike glavne verige. V zozdravstvu razdelimo materiale za SLA, DLP in MJ tehnologije v dve skupini, in sicer glede na kemijsko sestavo:

- fotopolimerizirajoče smole na osnovi metakrilata in akrilatnih smol,
- fotopolimerizirajoče smole na osnovi dimetakrilatov ali smol, kot sta bis-GMA in uretan dimetakrilat.

Pomembno je, da fotopolimerizirajoče smole, ki jih uporabljamo v zozdravstvu, ne povzročajo vnetnih reakcij in ustrezajo standardom, kot npr. standardom mednarodne organizacije za standardizacijo (ISO): ISO 10993-1:2018, ISO 7405:2009/(R)2015, ISO 18562-1:2017, ISO 9001:2015 [101-103].

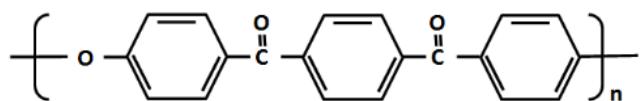
Za 3D tisk se lahko uporabi tudi PEEK po tehnologiji ciljnega nalaganja (fused deposition modelling – FDM). Predvsem se ga uporablja za izdelavo zobnih vsadkov, ogrodij za delne proteze, fiksne nadomestke in nadgradnje pri vsadkih [104, 105].

2.2.8 Polietereterketon (PEEK)

Sestava PEEK

Zaradi veliko kriterijev, ki jih dosedaj uporabljeni materiali še vedno ne dosegajo v celoti, se razvoj novih, boljših materialov še vedno nadaljuje. Na splošno kovinske materiale zamenjuje skupina obetavnih visoko zmogljivih organskih – polimernih materialov s splošnim imenom poli(aril-eter-keton) (PAEK). Med njimi se veliko uporablja PEEK, ki dosega veliko željenih lastnosti, nujnih za uporabo v ustni votlini. PEEK je delno kristaliničen, policikličen in aromatičen material in je predstavnik termoplastičnih inženirskega materialov z linearno strukturo in zelo nizko gostoto (1,3 g/m³) [2, 6, 29, 39, 42, 54, 85, 88, 98, 106-115].

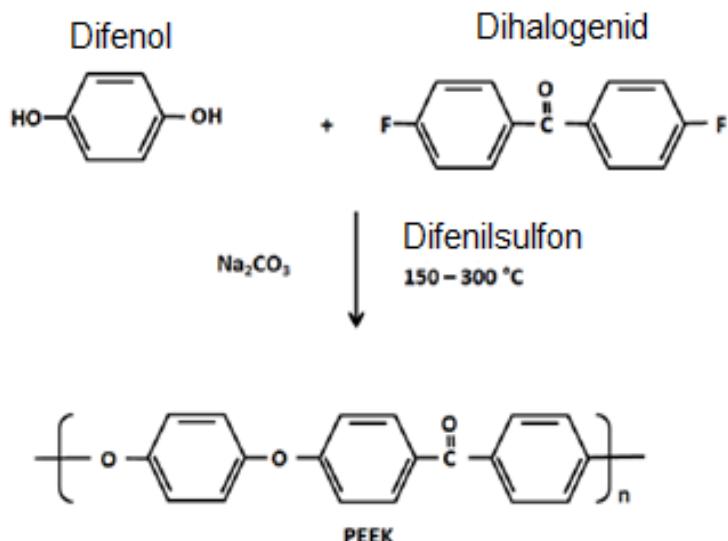
Med PAEK sodijo polimeri, kot so PEEK, poli(eter-keton) (PEK), poli(eter-eter-eter-keton) (PEEEK), poli(eter-eter-keton-keton) (PEEKK), poli(ether-keton-ether-keton-keton) (PEKEKK) in poli-ether-keton-keton (PEKK), slika 6. V zozdravstvu sta v uporabi samo PEEK in PEKK [2, 50, 116].



Slika 6: Strukturna formula PEKK [2]

PAEK polimeri so visoko zmogljivi polimeri (high performance polymers – HPP), sestavljeni iz aromatskih benzenskih skupin, ki so povezane z etrskimi in ketonskimi skupinami. PEEK je bil prvič sintetiziran leta 1978, 1980 pa se je začela njegova komercialna uporaba. Sinteza PEEK poteka na dva načina: z nukleofilno ali elektrofilno

substitucijo. PEEK za medicinsko uporabo se sintetizira zgolj z nukleofilnim postopkom (slika 7). Pri elektrofilnem postopku namreč nastane PEEK v obliki gela. Nukleofilna reakcija običajno poteče pri $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ med 4,4-difluorobenzofenonom in dinatrijevo soljo hidrokinona v mediju, kot je difenil sulfon. Med polimerizacijo ne pride do skrčkov [2, 4, 7, 29, 50, 54, 86, 87, 98, 113, 117-119].



Slika 7: Nukleofilna substitucija sinteze PEEK [2]

PEEK je predstavnik PAEK in ima odlične biološke, fizikalne, kemijske in mehanske lastnosti. Izkazuje izjemno visoke temperaturne odpornosti, dobro odpornost na korozijo, kemijske vplive in UV svetlobo. Prednost PEEK je tudi, da je primeren za računalniško tomografijo (CT) in magnetno resonanco (MRI). Zaradi kemijske strukture in odpornosti na visoke temperature se PEEK lahko sterilizira, pri čemer se lastnosti materiala ne poslabšajo. Njegova natezna trdnost je med $140 - 170\text{ MPa}$, temperatura tališča pa okoli $340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stopnja kristaliničnosti PEEK je lahko med nekaj odstotki do 40 %, običajno je med 30 – 40 %. Termična degradacija se začne nad $326\text{ }^{\circ}\text{C}$. Da se degradaciji izognemo, se material lahko uporablja pod in nad T_g ($143\text{ }^{\circ}\text{C}$) ter pod T_m ($343\text{ }^{\circ}\text{C}$). Izkazuje kompatibilnost z ojačevali, kot je npr. titanov dioksid. Uporablja se v avtomobilski, letalski in vesoljski industriji. V medicini se lahko uporablja za umetne kosti kot tudi za ortopediske, zobne in hrbtenične vsadke. Izboljšanje tehnologije predelave in obdelave površine omogoča tudi lažjo in pogostejo uporabo v zdravstvu za ogrodja, mostičke, baze protez, teleskope, začasne prevleke in začasne ali trajne nazidke za zobne vsadke. Poleg tega je prednost PEEK pred kovinskimi nadomestki tudi njegova barva. V primerjavi z ostalimi polimeri, ki se uporabljajo v zdravstvu (PMMA), ne izloča dražečih in nevarnih monomerov. Iz PEEK lahko izdelamo CAD/CAM diske, ki imajo manjše deformacije in višjo odpornost na zlom kot konvencionalni kompozitni materiali. Na molekularnem nivoju je PEEK sestavljen iz aromatskih fenil-1,4 obročev, ki se povežejo s ketonskimi in etrskimi skupinami. Proses kristalizacije, morfologija kristalov in termične lastnosti PEEK so zelo podobne lastnostim polietilentereftalata (PET) [2, 6, 7, 29, 39, 42-45, 50, 55, 85, 87, 98, 99, 106, 108, 109, 111, 115-129].

Zaradi dobrih mehanskih in predelovalnih lastnosti je PEEK postal eden vodilnih materialov za uporabo v fiksni in snemni protetiki. Na področjih, kjer je potrebno izpolniti visoke estetske zahteve, PEEK fasetiramo s kompoziti, ki imajo še boljše estetske lastnosti in še nižjo prosojnost. Površina PEEK je hidrofobna, kontaktni kot je med $80^\circ - 90^\circ$. Površinska energija materiala je med 42 in 48 mJ/m². Ker je površina PEEK hidrofobna, jo je potrebno pred nanašanjem materiala na ogrodje za dosego ponaredka zoba oz. pred fasetiranjem ustrezno obdelati, da se izognemo krušenju kompozitne fasete. Predpriprava je potrebna tudi pred nanosom cementa. Vez med PEEK in cementi ni močna, zato velikokrat pride do izpada nadomestkov. Prednost PEEK pred drugimi polimernimi materiali, ki se jih uporablja v zobozdravstvu, je, da so konstrukcije lahko tanke in kljub temu dosežejo željeno trdnost [42, 50, 55, 84, 106, 108, 116, 122, 129].

PEEK se lahko predeluje z različnimi postopki: s stiskanjem, ekstruzijo, kompresijskim brizganjem, praškovnim oplaščenjem in rezkanjem. Za medicinsko uporabo je na trgu na razpolago v treh oblikah [44, 87]:

- granulat za stiskanje,
- bloki za stiskanje,
- diski za rezkanje s pomočjo CAD/CAM.

Stiskanje PEEK-a je postopek, ki se izvede v posebni peči, ki je namenjena za stiskanje BioHPP in BioHPP plus (for2press). Izdelovalci vsujejo granulat ali vstavijo blok v napravo, ki je predhodno segreta ter potisne material v predhodno izdelan kalup s pomočjo voščene konstrukcije [44].

Rezkanje poteka s CAD/CAM postopkom. Za rezkanje se uporablja bloke, ki se jih v tovarni izdela po postopku stiskanja pri standardni temperaturi, času in tlaku. PEEK nudi pri rezkanju dobre mehanske lastnosti in postopek ni časovno zamuden. Zobni nadomestki, izdelani s CAD/CAM sistemom, imajo manjše deformacije in višje odpornosti na zlom kot stiskani [44, 85, 106].

Razvrstitev PEEK

PEEK lahko uporabljamo kot neojačeni material, na splošno poznamo pa tudi več kompozitov na osnovi PEEK [4, 123]:

- PEEK z dodatkom ogljikovih vlaken se uporablja za zobne in druge vsadke ter za kolenske skele,
- PEEK z dodatkom steklenih vlaken se zaradi stabilnosti pri visokih temperaturah uporablja v letalski industriji,
- bioaktivni PEEK ima izboljšane mehanske in biološke lastnosti; dodatki so predvsem hidroksiapatit, titanov dioksid, kalcijev silikat in stroncijev ter nano fluoridni hidroksiapatit; prednost za uporabo v medicini je, da je bioaktivien in vpliva na hitrejšo rast kostne mase okoli zognega vsadka,

- PEEK neprepusten za rentgenske žarke, je PEEK z dodatkom barijevega sulfata; uporablja se predvsem za hrbtenične vsadke,
- PEEK z dodatkom keramičnih (TiO_2) vlaken ali delcev; porablja se predvsem za zobno protetiko zaradi dobrih mehanskih lastnosti in manj zahtevne predelave; prav tako nudi tudi dobre estetske lastnosti; fina granulacija omogoča dobro poliranje, kar posledično onemogoča nabiranje zobnih oblog na končnih izdelkih; prav tako je možnost spremembe barve med uporabo nizka [4, 86, 125].

2.2.9 PEEK z dodatkom keramičnih vlaken (BioHPP)

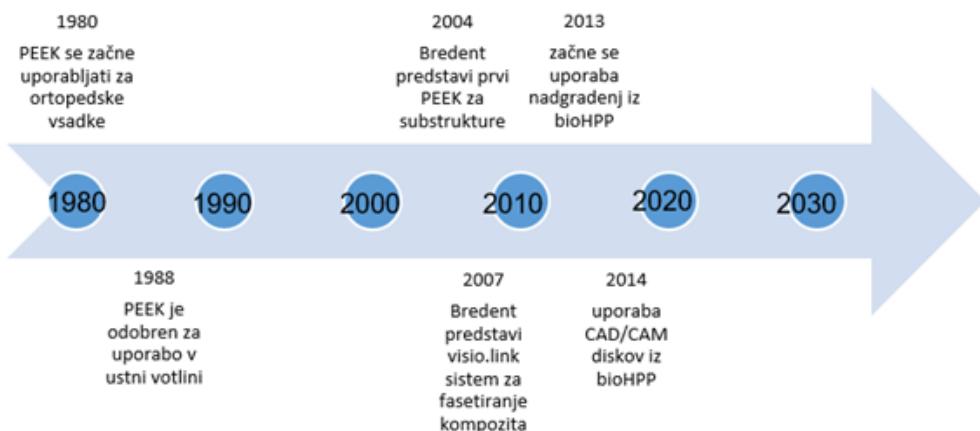
V zobozdravstvu je poznan kompozit PEEK z 20 % TiO_2 ojačevala, ki se uporablja za nadgradnje za zobe vsadke, začasne nazidke ali ogrodja za snemne ali fiksne proteze. Za kompozit na osnovi PEEK in 20 % TiO_2 ojačevala se uporablja tudi oznaka biokompatibilni visoko zmogljivi polimer (BioHPP), proizvajalca Bredent GmbH. BioHPP ima delno kristalinično zgradbo in je tehnični polimer. Ojačevalo, katerega dolžina vlaken je od 0,3 do 0,5 μm , omogoča boljše mehanske lastnosti in povečuje neprepustnost svetlobe neojačenega PEEK-a. Elastični modul BioHPP je tako kot modul PEEK zelo podoben kostnemu modulu elastičnosti. Material je na trgu v dveh oblikah: kot blok za rezkanje s pomočjo CAD/CAM tehnologije in v obliki za stiskanje. Dodatne informacije in primerjava s PEEK in PEKK so zbrane v tabeli 1 [2, 4, 6, 86-88, 98, 99, 110, 113, 114, 116, 118, 119].

Tabela 1: Lastnosti BioHPP, PEEK in PEKK [2, 29, 86, 96, 115, 118, 129-130]

	Lastnosti BioHPP (Bredent GmbH)	Lastnosti PEEK	Lastnosti PEKK (Cendres+Métaux SA)
Modul elastičnosti/GPa	4	4	5,1
Natezna trdnost/MPa	>150	170	200
Absorpcija vode/ $\mu g/mm^3$	6,5	5	8,7
Raztopljanje v vodi/ $\mu g/mm^3$	0,3	/	0,2
Tlačna trdnost/MPa	/	118	246
Temperatura taljenja (T_m)/°C	340	343	363
Temperatura steklastega prehoda (T_g)/°C	155,8	143	157
Sila vezij/MPa	>25	20	/
Gostota/g/cm ³	1,3	1,3	1,4
Trdota po Vickersu/HV	30 HV	20 HV	/
Trdota po Brinellu/MPa			252 MPa

Celoten razvoj BioHPP (slika 8) se je začel z odkritjem PEEK okoli leta 1980. Na začetku se je BioHPP uspešno uporabljal v obliki za stiskanje, kasneje pa se je pojavil tudi v obliki diska za CAD/CAM tehniko, ki je na voljo v beli in dentinski barvi. BioHPP je ustrezen material za fiksno in snemno protetiko, nadgradnje za zobe vsadke in končne zobozdravstvene nadomestke. Zaradi estetskih razlogov se nanj nanašajo fasetirni kompoziti. Uporablja se tudi za individualno izdelane nadgradnje. Za izboljšanje vezij med BioHPP in kompozitnimi fasetami so se v podjetju Bredent GmbH odločili izdelati PEEK, ki vsebuje 24 % TiO_2 in 1 % pigmenta, kar bo v nadaljevanju

označeno kot BioHPP plus. BioHPP plus ima višji modul elastičnosti kot BioHPP, kar naj bi pozitivno vplivalo na vez med substrukturo in kompozitno faseto. Tudi BioHPP plus se nahaja v dveh oblikah, enako kot osnovni BioHPP, torej v obliki blokov za rezkanje in blokov za stiskanje [131].



Slika 8: Zgodovina razvoja BioHPP za zobno protetiko [131]

2.3 Vez med PEEK z dodatkom keramičnih vlaken in kompozitnimi prevlekami

BioHPP kot monolit ne zadovoljuje estetskih lastnosti, ki jih želimo doseči v ustni votlini. Zaradi tega na površino nanašamo fasetirne kompozite, ki so različnih barv in zadovolijo estetske zahteve. Zaradi kemijske inertnosti, nizke površinske energije in odpornosti na površinsko obdelavo se pojavljajo težave pri trdnosti vezi med BioHPP/PEEK/PEKK in fasetirnimi kompoziti, kar je verjetno tudi eden od razlogov, zakaj njihova uporaba še ni zelo razširjena. Na vezi vplivajo vлага in kemijske ter termične lastnosti, kakor tudi obremenitve v ustni votlini. Na splošno lahko na adhezijo, omočljivost, odbojnost in trenje vplivamo s površinsko obdelavo. Pred nanosom fasetirnih kompozitov je potrebno površino tako BioHPP kakor tudi ostalih materialov, npr. zlitin, ustrezzo obdelati. Priprava površine je pomembna za lastnost vezi in za odpornost na staranje. Obdelamo jih mehansko ali kemijsko, saj brez predobdelave površine ne moremo doseči ustrezne adhezije ali pa je le-ta nezadostna. Najprej material ustrezzo mehansko obdelamo s peskanjem z Al_2O_3 ali/in SiO_2 delci, z lasersko ali plazemsko obdelavo ali z obdelavo z brusnimi sredstvi. Hrapavost je tudi pomemben dejavnik za uspešno adhezijo, ker do desetkrat poveča površinski kontakt. Mehanska retencija oz. sidranje v strukturi polimera je v veliki meri odvisna od viskoznosti materiala. Več kot je polnila v kompozitu in manj kot je veziva, bolj je material viskozen in posledično ima slabšo mehansko retencijo. Peskanje je enostavna metoda površinske obdelave, ki poveča hrapavost površine in odstrani organske vključke ter s tem poveča učinkovitost sidranja fasetirnega kompozita. Običajno se za peskanje uporablajo Al_2O_3 delci velikosti od 50 do 110 μm . Peskanje je ena najbolj poznanih tehnik za izboljšanje strižne trdnosti vezi, ki bistveno priomore k izboljšanju trdnosti vezi. Koeficient hrapavosti R_a se pri obdelavi s 110 μm Al_2O_3 bistveno poviša

(2,6 µm), medtem ko je strižna trdnost zadovoljiva (nad 19 MPa). Na površini se s peskanjem poveča prisotnost aluminija ter zmanjša prisotnost kisika in ogljika, za kar še ne vemo, kako vpliva na trdnost vezi. Katero velikost delcev za peskanje površine bomo izbrali, je odvisno od materialov, ki jih uporabljamo. Velikost delcev za peskanje ter tlak, pod katerim peskamo, sta odločilna za doseg čim boljše vezi med dvema materialoma. Na trdnost vezi ima vpliv tudi čas, v katerem po peskanju nanesemo adheziv. Dlje časa kot mine, slabša je adhezija, ker se na površini ponovno nabere vlaga, ki slabša vez med hidrofobnim adhezivom in posledično fasetirnim kompozitom ter hidrofobnim PEEK-om [2, 4, 29, 42, 45, 55, 84–87, 107–109, 111–113, 116–119, 124, 126, 127, 132–135].

Glede na študije je predhodna obdelava s peskanjem ena najboljših tehnik za predpripravo površine pred fasetiranjem. Laserska obdelava je alternativna metoda površinske obdelave PEEK za povečanje hrapavosti in omočljivosti. Plazemska obdelava poteka z ioniziranim plinom, običajno z dušikom, kisikom, argonom ali vodikom. Pri tem se na površini tvori plast reaktivnih molekul. Ker plazma zmanjša površinsko hrapavost, je dobra trdnost vezi odvisna od kemijske vezi med molekulami. Plazma poveča površinsko energijo, odstrani organske delce, mikro jedka, zamreži, aktivira površino, poveča omočljivost in nastanek polarnih funkcionalnih skupin na površini PEEK (npr. =C=O in -OH), kar poveča strižno trdnost (nad 10 MPa). Prav tako lahko izboljšamo vez s tribokemijskimi obdelavami PEEK [2, 4, 29, 42, 45, 55, 84-87, 107-109, 111-113, 116-119, 124, 126, 127, 132-135].

Ker samo mehanska obdelava ni zadostna za doseganje ustreznih trdnosti vezi, material lahko tudi kemijsko obdelamo. To lahko dosežemo z jedkanjem s kislinami, kot je žveplova (VI) kislina (H_2SO_4) ali raztopina H_2SO_4 in vodikovega peroksida (H_2O_2) (piranha raztopina) ter z nanosom ustreznih adhezivov. Predobdelava s H_2SO_4 se je v študijah izkazala za zadovoljivo, vendar v ustni votlini njena uporaba ni priporočljiva zaradi možnosti poškodb. Do vezi pride zaradi vpliva kisline na cepitev karbonilnih in etrskih skupin PEEK-a, kar omogoči kemijsko vez z adhezivom. Strižna trdnost je odvisna od časa obdelave površine s kislinami. Raztopina H_2SO_4 in H_2O_2 dekontaminira površino, je močan oksidant, odstrani nečistoče in poveča polarnost površine. Površinska hrapavost se zviša z 0,18 na 0,74 µm, kar pozitivno vpliva na strižno trdnost (nad 27 MPa) [29, 43, 85-87, 107, 109, 111, 112, 117, 119, 122, 127, 132].

Adhezivi so materiali, ki tudi omogočajo višje strižne trdnosti vezi. Nudijo dolgotrajno vez in ugodno vplivajo na trdnost vezi, če oba z osnovnim materialom na površini tvorita funkcionalne skupine in če se adheziv dobro oprime površine. V študijah so ugotovili, da je najboljši adheziv za PEEK na osnovi MMA, ki ima nizko viskoznost in zalije votline por. Del zamrežene strukture je tako zasidran v osnovnem materialu in del v fasetirnem kompozitu. Prednost MMA je, da izboljša omočljivost in mehansko retencijo (sidranje na površini) za fasetirni kompozitni material. Na trdnost vezi lahko vpliva tudi vrsta fotoiniciatorja, ki je TPO pri adhezivu Visio.link, (vsebuje MMA in

pentaeritritol triakrilat, PETIA), medtem ko drugi adhezivi običajno vsebujejo fotoiniciator bornan-2,3-dion. TPO vpliva na boljšo propagacijo in posledično manj nezreagiranega MMA-ja, kar povzroča izboljšanje trdnosti vezi. Adhezivi, ki so na osnovi monomera MDP, za PEEK ne nudijo dobre vezi, saj PEEK na površini za razliko od kovin ne tvori površinskih oksidov. Nekateri ugotavljajo, da lahko vez izboljšajo tudi adhezivi na osnovi silana, drugi to trditev zavračajo. Prav tako vez izboljša uporaba opakra pred nanosom fasetirnih kompozitov. Opaker je material, ki vsebuje pigmente in onemogoča presevanje osnovne barve ogrodja. Običajno je v obliki prahu in tekočine ter svetlobno polimerizira. Opakri so na razpolago v različnih barvnih odtenkih [2, 4, 29, 39, 84, 86, 87, 107, 109-112, 116, 119, 122, 127, 135].

Kakor mehanska tudi kemijska obdelava vpliva na izboljšanje adhezije z materiali z raznolikimi funkcionalnimi skupinami. H_2SO_4 poveča površinsko poroznost in prepustnost, kar izboljša vez tudi brez nanašanja adhezivov. Za prikaz trdnosti vezi se uporabljajo različne destruktivne metode, trenutno največ strižni in natezni preizkus ali novejši in bolj natančni mikro-natezni in mikro-strižni preizkusi [84, 87].

2.4 Strižna trdnost vezi med PEEK z dodatkom keramičnih vlaken in kompozitnimi fasetami

Vez med ogrodjem in fasetirnimi materiali mora biti trajna in mora kljubovati silam v ustni votlini. Sile, ki se pojavljajo v ustni votlini, so predvsem strižne in natezne. Žvečne sile pri nemotenem žvečenju znašajo približno 34,32 N, medtem ko so najvišje sile v stranskem področju zobnega loka 207 – 400 N. Strižne trdnosti morajo biti po mednarodnem standardu ISO 10477 višje od 5 MPa. Vseeno avtorji ugotavljajo, da je potrebno za doseganje dobrih rezultatov v ustni votlini doseči strižno trdnost vsaj 10 – 12 MPa. Da se čim bolj približamo dogajanju v ustni votlini, lahko preizkušance še dodatno izpostavimo temperaturnim spremembam v mediju, kar so izpostavljeni slini v naši ustni votlini in spremembam temperature ob hranjenju [1, 4, 29, 55, 84, 85, 86, 111, 114, 127, 136].

Veliko člankov obravnava tematiko strižne in natezne trdnosti med PEEK, PEEK ojačenim s TiO_2 ter drugimi polimernimi materiali [2, 4, 25, 32, 42, 75, 77-83, 86-89, 92, 96, 100, 101, 108-111, 114].

Nekaj raziskav poroča o strižni trdnosti vezi med BioHPP in cementi ali fasetirnimi kompoziti. Jin et al. [135] so strižno trdnost merili na BioHPP kakor tudi na titanovem ogrodju, medtem ko je Younis [4] strižno trdnost meril tudi na PEEK, ojačenem s steklenimi vlakni. Preizkušance so brusili s silicij-karbidnim (Si-C) brusnim papirjem (Ates et al. [114] in Caglar et al. [86]: hrapavost 600 – 800, Yousry et al. [111]: hrapavost 400, El-Wassefy et al. [118]: hrapavost 800 ali Culhaoglu et al. [112]: hrapavost 1200). Po poliranju z brusnim papirjem so Caglar et al. [86], Ates et al. [114], El-Wassefy et al. [118] in Culhaoglu et al. [112], preizkušance očistili v ultrazvočnem čistilcu z destilirano vodo ter spihami z zrakom pod tlakom ali jih pustili, da se posušijo na zraku. Nato so preizkušance razdelili glede na različne predobdelave površine:

- Ates et al. [114]: rezkan BioHPP – neobdelan, peskan s 50 µm Al₂O₃, (15 s pri 2,7 atm in oddaljenosti 10 mm), peskan z Al₂O₃ s SiO₂ premazom ter obdelan z laserjem; kombinacije: laserska obdelava in peskanje s 50 µm Al₂O₃ ter laserska obdelava in peskanje z Al₂O₃ s SiO₂ premazom,
- Caglar et al. [86]: rezkan BioHPP, neobdelan, peskan s 50 µm Al₂O₃, (15 s pri 2,7 atm in oddaljenosti 10 mm), peskan z Al₂O₃ s SiO₂ premazom ter lasersko predobdelan,
- Eltombakshy et al. [54]: BioHPP izdelan po postopku stiskanja, predobdelan s 110 µm Al₂O₃ pri 0,25 MPa, 30 sekund in obdelava v ultrazvočni kopeli z vodo,
- Yousry et al. [111]: rezkan BioHPP, predobdelan s 110 µm Al₂O₃ pri 2 – 3 bar,
- Jin et al. [135]: rezkan BioHPP, predobdelan BioHPP in titan s 110 µm Al₂O₃ pri 0,25 MPa; BioHPP preizkušance so očistili v ultrazvočni kopeli z deionizirano vodo, 5 min,
- El-Wassefy et al. [118]: rezkan BioHPP, neobdelan, predobdelan s H₂SO₄ in peskan 10 s s 50 µm Al₂O₃ ali s 110 µm Al₂O₃ pri 2 bar,
- Younis [4]: rezkan BioHPP, neobdelan, peskan s 110 µm Al₂O₃ pri 2,5 bar ter predobdelan z atmosfersko plazmo,
- Culhaoglu et al. [112]: rezkan BioHPP, neobdelan, peskan z Al₂O₃ s SiO₂ premazom, predobdelan z acetonom, jedkan z 98 % H₂SO₄, peskan s 110 µm I₂O₃ pri 2 bar 15 s ter predobdelan z laserjem.

Po končani predobdelavi so Ates et al. [114], Caglar et al. [86] in El-Wassefy et al. [118] izvedli tudi SEM analizo za merjenje hrapavosti površine preizkušancev in z uporabo profilometra določili R_a vrednost. Z uporabo profilometra so merili hrapavost tudi Younis [4] in Culhaoglu et al. [112]. Culhaoglu et al. [112] so merili tudi omočljivost različno predobdelanih površin s kapljico vode in preizkušance s povprečnimi vrednostmi hrapavosti in omočljivosti analizirali še s SEM mikroskopom. Na preizkušance so po predobdelavi nanesli ustrezne adhezive:

- Caglar et al. [86]: Visio.link ali Signum PEEK bond,
- Ates et al. [114], Eltombakshy et al. [54], Yousry et al. [111], Jin et al. [135], El-Wassefy et al. [118], Younis [4] in Culhaoglu et al. [112]: Visio.link.

Sledil je nanos različnih fasetirnih kompozitov:

- Ates et al. [114]: Crea.lign,
- Eltombakshy et al. [54]: Crea.lign in fasetirni kompozit na osnovi PMMA,
- Jin et al. [135]: SR Nexco,
- El.Wassefy et al. [118]: SR Nexco in Crea.lign,
- Younis [4]: Crea.lign.

ali cementov [86, 110]:

- Caglar et al. [86]: cement v dveh pastah na osnovi smole (Panavia SA cement plus),

- Yousry et al. [111]: DTK cement in Combo.lign cement za vez z diskami iz visoko zmogljivega polimera (High impact polymer, BreCAMHIPC) ter Relyx Unicem Aplicap in Resin reinforced Glass ionomer GC Fuji Plus za vez z dentinom.

Caglar et al. [86], Ates et al. [114] ter El-Wassefy et al. [118] so naključne preizkušance tudi starali 24 ur pri 37 °C ter termociklirali med 5 in 55 °C in šele nato izvedli strižni preizkus. Medtem so Eltombakshy et al. [54] polovico preizkušancev umetno starali 1000x med 5 in 55 °C v destilirani vodi, Yousry et al. [111] pa so izvedli 1200x termocikliranje med 5 in 55 °C. Jin et al. [135] so preizkušance starali 24 ur pri 37 °C.

Strižni preizkus so izvedli pri različnih hitrostih:

- Caglar et al. [86], Ates et al. [114], Jin et al. [135], Younis [4], Eltombakshy et al. [54] in Culhaoglu et al. [112]: 1 mm/min,
- Yousry et al. [111], El-Wassefy et al. [118]: 0,5 mm/min.

Po končanem preizkusu so Ates et al. [114], El Wassefy et al. [118], Culhaoglu et al. [112] ter Yousry et al. [111] z optičnim mikroskopom pregledali lomno površino in ugotavljali vrsto zloma (kohezivno ali adhezivno).

Poleg določanja strižne trdnosti BioHPP so strižne trdnosti določili tudi na drugih PEEK ojačenih s TiO₂. Strižno trdnost so pri Tsuka et al. [42] primerjali s strižno trdnostjo med cirkonijevim keramikom, zlato-srebro-paladijevo zlitino in hibridnim kompozitnim materialom. Preizkušance so najprej brusili s Si-C brusnim papirjem različne hrapavosti (Tsuka et al. [42]: hrapavost 120, 400 in 600, Silthampitag et al. [132]: hrapavost 400, 800, 1200 in 2000 ter Stawarczyk et al. [133]: hrapavost 400 do 4000). Vse preizkušance so očistili v ultrazvočnem čistilcu. Nato so preizkušance razdelili v skupine glede na predobdelavo površine [42, 132, 133]:

- Tsuka et al. [42]: neobdelan in peskan s 50 µm Al₂O₃ pri 0,1 MPa za 10 s,
- Silthampitag et al. [132]: neobdelan, jedkan z 98 % H₂SO₄, jedkan z raztopino H₂SO₄ in H₂O₂ ter peskan s 50 µm Al₂O₃ pri 0,2 MPa, 10 s, in očiščen v ultrazvočni kopeli,
- Stawarczyk et al. [133]: neobdelan ali obdelan s plazmo.

Silthampitag et al. [132] so merili površinsko hrapavost s pomočjo profilometra pri hitrosti 0,1 mm/s ter določili koeficient R_a . Prav tako so analizirali površinsko topografijo in izvedli FTIR analizo za določanje kemijske sestave predobdelanih površin preizkušancev. V vseh študijah je sledil nanos adheziva:

- Tsuka et al. [42]: Clearfil Ceramic Primer Plus, Scotchbond Universal, G-Multi Primer in Super-Bond Universal Ceramic Primer V-Primer, ki so bili uporabljeni v skladu z uporabljenimi cementi,
- Silthampitag et al. [132]: Heliobond,
- Stawarczyk et al. [133]: preizkušance so razdelili na 4 skupine glede nanosa adheziva, brez adheziva, Visio.link, PEEK Bond I + II in Ambarino P60.

Nato je sledil je nanos ustreznih cementov:

- Tsuka et al. [42]: Panavia V5, Relix Ultimate Resin, G-Cem Link force Super Bond C&B,
- Silthampitag et al. [132]: Filtek Z350XT,
- Stawarczyk et al. [133]: Relyx Unicem Automix 2 in Clearfil CA cementa.

Po nanisu cementov so v vseh študijah preizkušance starali 24 ur pri 37 °C. Stawarczyk et al. [133] so preizkušance še dodatno termociklirali med 5 in 55 °C. Sledil je strižni preizkus pri hitrosti 1 mm/s. Površino preloma so Tsuka et al. [42] analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM), Silthampitag et al. [132] z optičnim mikroskopom in Stawarczyk et al. [133] z obema mikroskopoma.

Strižne preizkuse so izvajali tudi na neojačenem PEEK ali pa so primerjali strižne trdnosti z različno ojačenimi PEEK. Preizkušance so najprej brusili s Si-C brusnim papirjem z različno hrapavostjo (Bötel et al. [109]: 320, 800 in 1200, Schwitalla et al. [126]: hrapavost 320, 800, 1200, 2500 in 4000, Schmidlin et al. [119]: hrapavost do 4000, Stawarczyk et al. [134]: hrapavost 400 do 4000 razen preizkušancev v študiji Rosentritt et al. [125]. Nato so preizkušance očistili v ultrazvočni kopeli. Sledila je predobdelava površin:

- Bötel et al. [109]: neojačen PEEK, PEEK ojačen z 20 % TiO₂ in PEEK ojačen z 20 % TiO₂ ter 1 % pigmenta: peskan s 110 µm Al₂O₃ pri 2,5 bar ali še dodatno predobdelan z O₂ plazmo 3 min ali 35 min ali z Ar/O₂ plazmo 3 min ali 35 min,
- Schwitalla et al. [126]: neojačen PEEK, PEEK ojačen z 20 % TiO₂ in PEEK ojačen z 20 % TiO₂ ter 1 % pigmenta – neobdelan, predobdelan s plazmo, peskan s 110 µm Al₂O₃ pri 2,5 bar (po obdelavi očistili v ultrazvočni napravi) ter predobdelan s plazmo in 110 µm Al₂O₃,
- Schmidlin et al. [119]: neobdelan rezkan neojačen PEEK in titan – jedkan z 98 % H₂SO₄, peskan s 50 µm Al₂O₃ pri 2 bar 10 s, peskan s 110 µm Al₂O₃ in peskan z Al₂O₃ s SiO₂ premazom,
- Rosentritt et al. [125]: rezkan neojačen PEEK – neobdelan, peskan s 50 ali 120 µm Al₂O₃ ali peskan z Al₂O₃ s SiO₂ premazom,
- Stawarczyk et al. [134]: rezkan PEEK – predobdelan s H₂SO₄, peskan s 50 µm Al₂O₃, ali 110 µm Al₂O₃ in peskan z Al₂O₃ s SiO₂ premazom.

Bötel et al. [109], Schwitalla et al. [126] in Stawarczyk et al. [134] so določili omočljivost in hrapavost površine, Rosentritt et al. [125] pa so določili le hrapavost površine. Površino so Schmidlin et al. [119] analizirali s SEM mikroskopom.

Na preizkušance so nato nanesli različne adhezive:

- Bötel et al. [109]: Visio.link,
- Schwitalla et al. [126]: Visio.link,
- Schmidlin et al. [119] in Stawarczyk et al. [134]: brez nanosa adheziva,
- Rosentritt et al. [125]: Espe Sil, Signum connector, Solidex solibond, composite primer, new outline primer, Clearfill Alloy primer, Clearfill ceramic primer, New

outline, Metal bonder, Cera resin bond 1+2, ML primer, Metal primer II, Plaquit, Zirconia bond 1&2 ali brez adheziva glede na uporabljeni kompozit.

Nato so nanesli še fasetirne kompozite ali cemente:

- Bötel et al. [109]: VITA VM LC, GC Gradia in GC Gradia Direct Flo,
- Schwitalla et al. [126]: VITA VM LC,
- Schmidlin et al. [119]: Relyx Unicem, Heliobond in Tetric,
- Rosentritt et al. [125]: Sinfony, Signum, Solidex, Gradia, Anaxblend in GC Gradia (nekatere skupine niso imele nanešenega opakra),
- Stawarczyk et al. [134]: GC Gradia in Sinfony.

Bötel et al. [109], Schwitalla et al. [126], Schmidlin et al. [119] so vzorce starali 24 ur pri 37 °C, medtem ko so Rosentritt et al. [125] vzorce starali 90 dni pri 37 °C in dodatno termociklirali med 5 °C in 55 °C. Sledil je strižni preizkus, ki je potekal s hitrostjo 1 mm/min. Prelomno površino so Bötel et al. [109], Schmidlin et al. [119] in Stawarczyk et al. [134] analizirali z optičnim mikroskopom. Stawarczyk et al. [134] so s SEM mikroskopom analizirali še topografijo prelomne površine [108, 119, 125, 126, 134].

V nekaterih študijah so določili tudi natezne in strižne trdnosti na neojačenih in ojačenih PEEK (20 % in 30 % TiO₂, Lümkemann et al. [116]) ter PEKK. Preizkušance so predobdelali na različne načine, od jedkanja s H₂SO₄ ali raztopino H₂O₂ in H₂SO₄, peskanja z različno velikimi delci Al₂O₃ ali Al₂O₃ s silikatnim ovojem ali pa so uporabili več različnih predobdelav skupaj. V drugih študijah so analizirali vpliv različnih adhezivov na trdnost vezi, kot npr. Hallmann et al. [110], Lee et al. [113], Stawarczyk et al. [84], Keul et al. [108], Silla et al. [2] in Jordan Philipp et al. [29]. V nekaterih študijah (Lee et al. [113], Jordan et al. [29] in Keul et al. [108]) so izvedli tudi analizo hrapavosti in omočljivosti ali zgolj hrapavosti (Silla et al. [2]). Hallmann et al. [110] so preverili tudi kemijsko sestavo površine s FE-SEM-EDS (vrstičnim elektronskim mikroskopom na poljsko emisijo z energijsko disperzivno rentgensko spektroskopijo), medtem ko so Jaber et al. [99] analizirali topografijo s SEM mikroskopom ter uporabili FTIR in rentgensko difrakcijsko analizo za določanje kemijske sestave. Nato so na površino nanesli fasetirne kompozite ali cemente in preizkušance umetno starali ter izvedli strižni ali natezni preizkus. Nekateri avtorji so izvedli še analizo prelomne površine z SEM ali optičnim mikroskopom (Silla et al. [2]) [2, 29, 84, 107, 109, 112, 116].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Za eksperimentalno delo smo uporabili naslednje materiale: dve vrsti ojačenega PEEK (BioHPP in BioHPP plus) ter tri različne kompozite, ki smo jih fasetirali na površino PEEK.

PEEK kot osnovni material, donacija podjetja Bredent GmbH, Nemčija:

- **BioHPP** (PEEK z 20 % TiO_2 ter drugih anorganskih ojačeval, REF: 54002030),
- **BioHPP plus gingiva shade** (PEEK s 24% anorganskih ojačeval (TiO_2 in druga) in 1 % anorganskih pigmentov, REF: 54F2PP15).

Kompozitni materiali za fasetiranje površine PEEK:

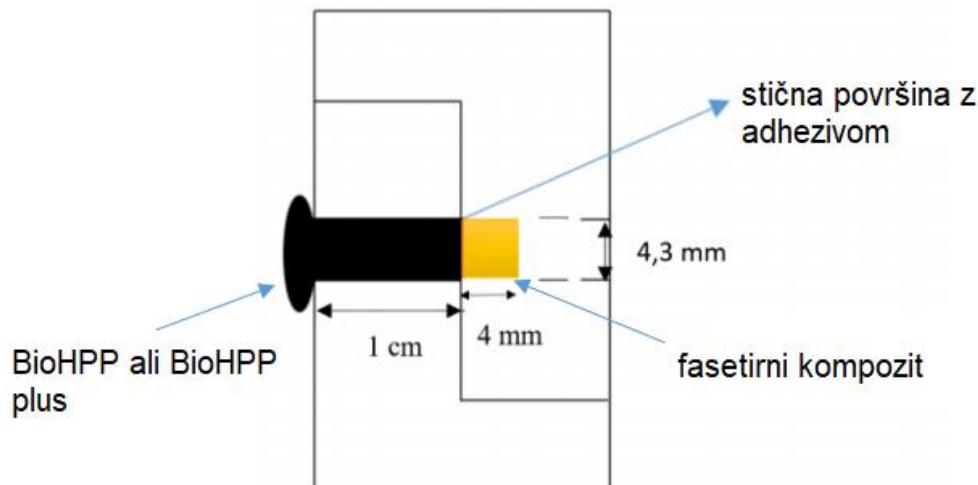
- prvi kompozit po Visio.lign sistemu vsebuje različne akrilatne oligomere, silanizirana anorganska polnila (masni delež opalescentnih nano keramičnih polnil je 50 %), katalizator in barvne pigmentne; doniralo ga je podjetje Bredent GmbH,
- drugi kompozit, SR Nexco vsebuje UDMA, dekandiol dimetakrilat ter polnilo silicijev dioksid mikro velikosti (delež polnila je 19,8 m.%); doniralo ga je podjetje Ivoclar Vivadent AG,
- tretji kompozit, VITA VM LC vsebuje etilenglikol dimetakrilat (EDMA), TEGDMA in DMAEMA ter 45 – 48 % polnila SiO_2 mikro velikosti; doniralo ga je podjetje Interdent d.o.o.

Za fasetiranje vseh treh kompozitov sta bila uporabljena adheziv, Visio.link in primer, MKZ primer, ki ju je doniralo podjetje Bredent GmbH. Prvi je sestavljen iz MMA, PETIA in fotoiniciatorja. Drugi je primeren za fasetiranje na plemenite in neplemenite zlitine, titan, cirkonijeve keramiko in litijevo disilikatno keramiko ter vsebuje metakrilate, butanon, 3-metakriloksipropil-trimetoksisilan in 10-metakriloiloksidecil dihidrogenfosfat.

Primerjali smo strižno trdnost vezi med vsemi tremi fasetirnimi kompoziti in obema PEEK, BioHPP in BioHPP plus, s podatki iz literature in med seboj.

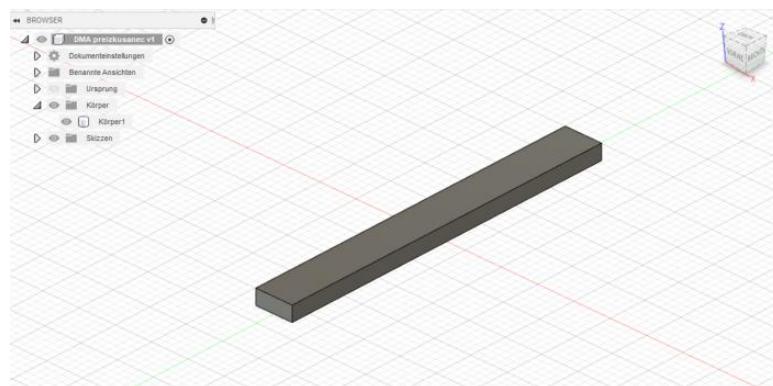
3.2 Priprava vzorcev

Preizkušance smo izdelali v obliki valjev, ki smo jih potrebovali za strižni preizkus in preizkus hraptavosti ter omočljivosti površine. Preizkušanci, ki so bili izdelani iz BioHPP in BioHPP plus, so bili dimenzij: ϕ 4,3 mm x 1 cm dolžine. Na preizkušance smo fasetirali tri različne kompozite (Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC) višine 4 mm (slika 9).



Slika 9: Preizkušanec za strižni preizkus in njegove mere

Za DMA analizo smo preizkušance v obliki kvadra z dimenzijsami: 5 x 2 x 45 mm zmodelirali v programu Fusion 360 (slika 10).



Slika 10: DMA preizkušanec

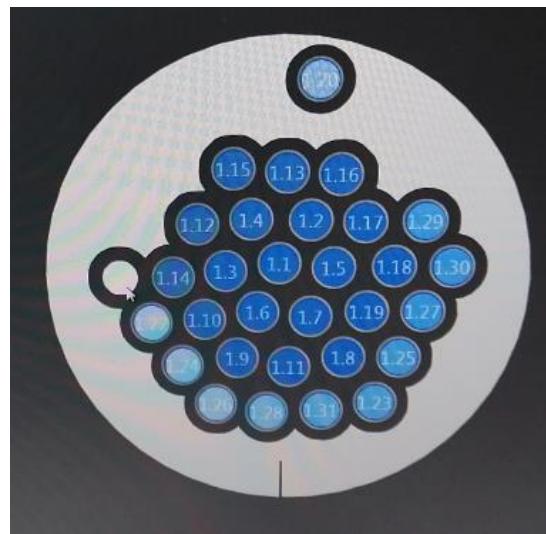
3.2.1 Rezkanje in postopki predobdelave preizkušancev iz BioHPP

Preizkušance iz BioHPP (80 % PEEK in 20 % ojačevala, večinoma TiO₂) smo izdelali s pomočjo CAD/CAM rezkalnika Sirona InLab MC X5. Material smo med rezkanjem hladili z vodo (slika 11).



Slika 11: Rezkanje preizkušancev za strižni in DMA preizkus

Uporabili smo ravna brusna sredstva debeline 1,5 mm. Preizkušance smo razporedili po BioHPP disku v CAD programu (slika 12).



Slika 12: Razporeditev preizkušancev po BioHPP disku

Preizkušance smo začeli rezkati v sredini diska. Po koncu rezkanja sredinskih preizkušancev smo v CAD programu dodali naslednjo vrstico in jo zrezkali ter tako naprej, dokler nismo porabili celotnega diska. To nam je omogočilo lažjo postavitev podpornikov, ki so nujno potrebni pri rezkanju.

Nato smo preizkušance predobdelali pred nanosom fasetirnega kompozita. Razdelili smo jih v enaindvajset skupin, kakor je razvidno v tabeli 2.

Prav tako smo s pomočjo CAD/CAM rezkalnika Sirona InLab MC X5 po istem postopku izdelali tudi preizkušance za DMA analizo.

Tabela 2 prikazuje skupine rezkanih preizkušancev iz BioHPP in treh različnih fasetirnih kompozitov ter različnih predobdelav površine. Vse preizkušance razen skupine brez predobdelave smo peskali s 110 µm Al₂O₃, pod tlakom 2,5 bar, 5 sekund.

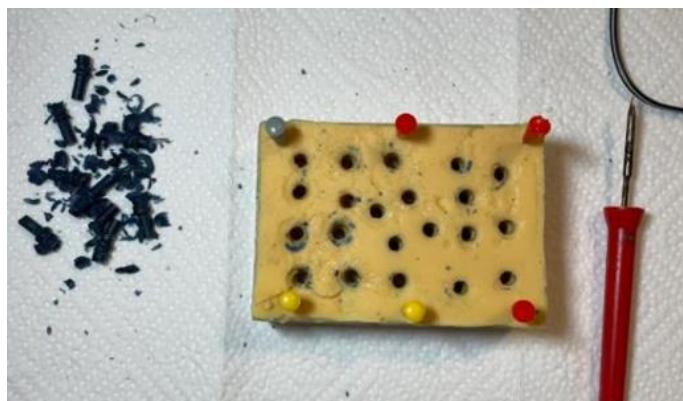
Tabela 2: Skupine preizkušancev BioHPP za strižni preizkus

Oznaka	Skupina	Predobdelava	Fasetirni kompozit	Število preizkušancev
AV	BioHPP-V	brez naknadne obdelave	Visio.lign	7
BV	BioHPP-Vp	samo peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃	Visio.lign	7
CV	BioHPP-Vp-etanol	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in izpostava ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min	Visio.lign	7
DV	BioHPP-Vp-MKZ	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja	Visio.lign	7

Oznaka	Skupina	Predobdelava	Fasetirni kompozit	Število preizkušancev
EV	BioHPP-Vp-MKZ-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja ter adheziva Visio.link	Visio.lign	7
FV	BioHPP-Vp-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , nanos adheziva Visio.link	Visio.lign	7
GV	BioHPP -Vp-etanol-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min in nanos adheziva Visio.link	Visio.lign	7
AN	BioHPP-N	brez naknadne obdelave	SR Nexco	7
BN	BioHPP-Np	samo peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃	SR Nexco	7
CN	BioHPP-Np-etanol	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min	SR Nexco	7
DN	BioHPP-Np-MKZ	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja	SR Nexco	7
EN	BioHPP-Np-MKZ-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja ter adheziva Visio.link	SR Nexco	7
FN	BioHPP-Np-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , nanos adheziva Visio.link	SR Nexco	7
GN	BioHPP -Np-etanol-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min in nanos adheziva Visio.link	SR Nexco	7
AVI	BioHPP-Vi	brez naknadne obdelave	VITA VM LC	7
BVI	BioHPP-Vip	samo peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃	VITA VM LC	7
CVI	BioHPP-Vip-etanol	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min	VITA VM LC	7
DVI	BioHPP-Vip-MKZ	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja	VITA VM LC	7
EVI	BioHPP-Vip-MKZ-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja ter adheziva Visio.link	VITA VM LC	7
FVI	BioHPP-Vip-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , nanos adheziva Visio.link	VITA VM LC	7
GVI	BioHPP -Vip-etanol-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min in nanos adheziva Visio.link	VITA VM LC	7
Skupno preizkušancev				147

3.2.2 Postopek stiskanja in postopki predobdelave preizkušancev iz BioHPP plus

Postopek stiskanja BioHPP plus shade gingiva smo izvajali po navodilih proizvajalca. Najprej smo preizkušance 3D natisnili iz fotopolimerimerizirajoče smole FotoDent cast resin na Asiga max UV. S pomočjo natisnjениh preizkušancev smo izdelali dvodelni kalup iz silikona in vanj ulili vosek (slika 13). Končni voščeni preizkušanec je na sliki 14.



Slika 13: Dvodelni kalup za ulivanje preizkušancev iz voska



Slika 14: Voščeni preizkušanec

Sledilo je vlaganje voščenih preizkušancev v kovinsko kiveto, ki smo jo obložili s keramičnim trakom. Pred vlaganjem smo podstavek kivete premazali z vazelinom za lažje kasnejše odstranjevanje vložne mase. Preizkušance smo razporedili po kivetih velikosti 9, tako da so bili 5 – 10 mm oddaljeni od roba kivete in 10 mm pod zgornjim robom kivete. Vložno maso Brevest for 2 press, Bredent, smo zamešali po navodilih proizvajalca v razmerju 55 % Bresol tekočine in 45 % destilirane vode, najprej 30 s ročno in nato 90 s v vakuumskem mešalniku. Po vlitju v kiveto smo počakali 30 min ter jo postavili skupaj s potisnikom v hladno žarilno peč. Peč smo nastavili na klasičen način segrevanja (dvig temperature 8 °C/min; segrevanje 45 min pri temperaturah 290

°C in 580 °C). Ko smo dosegli željeno temperaturo 850 °C, smo kiveto pri tej temperaturi segrevali še minimalno 60 min. Nato smo začeli kiveto počasi ohlajati (5 °C/min) do 400 °C in jo pri tej temperaturi segrevali še 60 min. V kiveto smo potem vstavili dva BioHPP plus bloka in jo ponovno postavili v peč, segreto na 400 °C, za 20 min. Na spodnji del kivete smo na BioHPP plus blok postavili potisnik, ki je omogočil potisk materiala BioHPP plus v kiveto. Delali smo s pomočjo naprave Bredent for 2 press, pod tlakom 5 bar. Po 5 min stiskanja v vakuumu smo kiveto pustili ohlajati pri odprtih komori pod tlakom še 35 min. Hladno kiveto smo potopili v vodno kopel za približno 10 min. Sledilo je odstranjevanje in peskanje vložne mase s 110 µm Al₂O₃.

Tabela 3 prikazuje skupine stiskanih preizkušancev iz BioHPP plus in treh različnih fasetirnih kompozitov ter različnih predobdelav površine. Pri BioHPP plus smo izločili prvo skupino A (neobdelana površina), ker so se po odstranjevanju iz vložne mase vsi preizkušanci speskali s 110 µm Al₂O₃.

Tabela 3: Skupine preizkušancev BioHPP plus za strižni preizkus

Oznaka	Skupina	Predobdelava	Fasetirni kompozit	Število preizkušancev
BV+	BioHPP+-Vp	samo peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃	Visio.lign	7
CV+	BioHPP+-Vp-etanol	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min	Visio.lign	7
DV+	BioHPP+-Vp-MKZ	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja	Visio.lign	7
EV+	BioHPP+-Vp-MKZ-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja ter adheziva Visio.link	Visio.lign	7
FV+	BioHPP+-Vp-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , nanos adheziva Visio.link	Visio.lign	7
GV+	BioHPP+ -Vp-etanol-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min in nanos adheziva Visio.link	Visio.lign	7
BN+	BioHPP+-Np	samo peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃	SR Nexco	7
CN+	BioHPP+-Np-etanol	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min	SR Nexco	7
DN+	BioHPP+-Np-MKZ	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja	SR Nexco	7
EN+	BioHPP+-Np-MKZ-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja ter adheziva Visio.link	SR Nexco	7
FN+	BioHPP+-Np-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , nanos adheziva Visio.link	SR Nexco	7

Oznaka	Skupina	Predobdelava	Fasetirni kompozit	Število preizkušancev
GN+	BioHPP+-Np-etanol-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min in nanos adheziva Visio.link	SR Nexco	7
BVI+	BioHPP+-Vip	samo peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃	VITA VM LC	7
CVI+	BioHPP+-Vip-etanol	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min	VITA VM LC	7
DVI+	BioHPP+-Vip-MKZ	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja	VITA VM LC	7
EVI+	BioHPP+-Vip-MKZ-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja ter adheziva Visio.link	VITA VM LC	7
FVI+	BioHPP+-Vip-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , nanos adheziva Visio.link	VITA VM LC	7
GVI+	BioHPP+-Vip-etanol-Visio.link	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min in nanos adheziva Visio.link	VITA VM LC	7
Skupno preizkušancev				126

3.2.3 Fasetiranje kompozita

Preizkušance, rezkane iz BioHPP in stiskane iz BioHPP plus, smo predobdelali, kot prikazujeta tabeli 2 in 3.

S fasetiranjem preizkušancev prve skupine smo lahko pričeli takoj, medtem ko smo peskane preizkušance po peskanju s 110 µm Al₂O₃ pri 2,5 bar, pod kotom 45°, čistili s pihanjem 10 sekund, da smo odstranili odvečne delce Al₂O₃. Nato je sledil pri skupinah D, E, F in G, nanos adheziva Visio.link (REF: VLPMMMA10) ali MKZ primerja (REF: MKZ02004) po navodilih proizvajalca.

Na preizkušance, ki so bili različno predobdelani, smo nanesli tri različne sisteme fasetirnih kompozitov: Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC.

Postopek izdelave prevleke iz BioHPP in nanosom kompozitnega sistema Visio.lign je opisan v prilogi 1.

Postopek fasetiranja s kompozitnim sistemom Visio.lign

Visio.lign sistem je sestavljen iz več komponent: preopakra (Combo.lign), opakra (Crea.lign opaker) in fasetirnega kompozita (Crea.lign v tekoči ali pastozni obliki, v našem magistrskem delu je uporabljena pastozna oblika). Pri postopku z Visio.lign

kompozitnim sistemom smo najprej površino preizkušancev BioHPP obdelali na sedem različnih načinov. Adheziv Visio.link smo nanesli v zelo tanki plasti in polimerizirali 90 s pod UV lučjo (Bredent, Brelux powerunit 2). Na spolimerizirano plast Visio.linka smo nanesli plast preopakra Combo.lign. Combo.lign preopaker je sestavljen iz paste in katalizatorja, ki smo ju zamešali v razmerju 1:1 v barvi light. Preopaker smo nanesli na površino v tanki plasti in polimerizirali 180 s. Sledil je nanos opakra Crea.lign, ki smo ga na površino prav tako nanesli v tanki plasti. Opaker Crea.lign je polimeriziral 360 s. Po nanosu obeh opakov je sledil nanos fasetirnega kompozita v višini 4 mm, ki smo ga nanašali v plasteh višine do 2 mm in vsako plast posebej polimerizirali 90 s. Po končani modelaciji smo preizkušance polimerizirali še 360 s. Nato smo površino fasetirnega kompozita Crea.lign dobro očistili s posebno tekočino na osnovi etanola (Crea.lign surface cleaner) in površino obdelali z brusnimi sredstvi za brušenje fasetirnega kompozita, dokler nismo bili zadovoljni s končnim izdelkom. Tabela 4 povzema uporabljeni material.

Tabela 4: Uporabljeni materiali pri fasetiranju s sistemom Visio.lign in referenčne številke (REF)

Material	REF številka
Visio.link adheziv	VLPMMMA10
Combo.lign preopaker pasta (light)	C01X4OPL
Combo.lign preopaker katalizator	C01X4KAT
Crea.lign opaker (A2)	CLFHOP03
Crea.lign kompozit (A2)	CLPNDA20
Crea.lign surface cleaner	43000600

Postopek fasetiranja s kompozitnim sistemom SR Nexco

Tako kot pri nanašanju sistema Visio.lign smo tudi sistem SR Nexco nanesli na sedem različnih pripravljenih površin (tabeli 2 in 3). Najprej smo na površino v tanki plasti nanesli sloj opakra, ki smo ga polimerizirali pod UV lučjo (Bredent, Brelux powerunit 2). Uporabljena polimerizacijska naprava ni omenjena v navodilih proizvajalca, vendar so specifikacije UV-VIS svetlobe (100 – 240 VA, moč 130 W, frekvenca 50/60 Hz in valovna dolžina 370 – 500 nm) podobne specifikacijam polimerizacijske luči GC, Labolite LV-III, in Shofu, Solidite V, zato smo se glede časov polimerizacije ravnali po njunih navodilih. Prvo plast in drugo tanko plast opakra SR Nexco smo polimerizirali 180 s (3 min). Polimerizirani opaker smo nato narahlo podrgnili še z gobico, da smo odstranili inhibicijsko plast nezreagiranega monomera po polimerizaciji. Sledil je nanos dentina SR Nexco, ki smo ga nanašali v tankih plasteh (do 1 mm). Vsako plast posebej smo polimerizirali 90 s. Ko smo bili z modelacijo zadovoljni, je sledila končna polimerizacija. Pred končno polimerizacijo smo fasetirni kompozit tanko premazali z gelom na osnovi glicerina (SR Gel). SR Gel omogoča boljše strjevanje površine fasetirnega kompozita. Sledila je obdelava preizkušancev z brusnimi sredstvi za obdelavo kompozita. Uporabljene materiale podaja tabela 5.

Tabela 5: Uporabljeni materiali pri fasetiranju s sistemom SR Nexco in številke serije (LOT)

Material	LOT številka
SR Nexco opaker (A2)	Y48592
SR Nexco dentin (A2)	Z01XKL
SR Gel	573106

Postopek fasetiranja s kompozitnim sistemom VITA VM LC

Postopek fasetiranja s sistemom VITA VM LC smo izvedli s pomočjo naprave Speed labolight. Najprej smo na različno obdelane površine nanesli pre-opaker, ki je polimeriziral 3 min. Sledil je nanos opakra, ki je prav tako polimeriziral 3 min. Kot pri sistemih Visio.lign in SR Nexco, se tudi VITA VM LC fasetirni kompozit nanaša postopoma, v plasteh maksimalne debeline 1,5 mm. Vsako plast fasetirnega kompozita smo polimerizirali 5 min. Po končani modelaciji smo preizkušance premazali z VM LC gelom in dokončno polimerizirali še 10 min. Uporabljene materiale podaja tabela 6.

Tabela 6: Uporabljeni materiali pri fasetiranju s sistemom VITA VM LC ter REF in LOT številke

Material	REF številka
Preopaker VITA VM LC	C445913
Opaker VITA VM LC (A2)	C443023
Dentin VITA VM LC (A2)	C444324
VM LC GEL	LOT: 96033

3.3 Metode karakterizacije

3.3.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR spektroskopija)

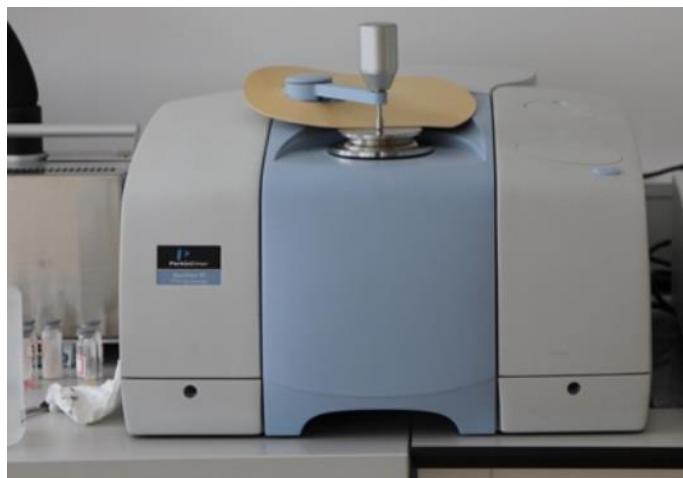
FTIR spektroskopija je hitra, cenovno ugodna, enostavna in nedestruktivna tehnika, s pomočjo katere identificiramo sestavo oz. funkcionalne skupine v organskih in anorganskih snoveh na podlagi absorpcije infrardeče svetlobe pri izbranih valovnih dolžinah. Valovna dolžina srednjega infrardečega (IR) sevanja, ki se uporablja za FTIR analizo sestave polimerov, je med 2,5 – 25,0 μm oz. v območju valovnih števil 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} . Z IR spektroskopijo polimernih materialov, homopolimerov, kopolimerov in polimernih kompozitov določamo njihovo kemijsko sestavo, kemijske vezi, funkcionalne skupine, taktičnost in stopnjo kristaliničnosti. Nihanje molekul oz. vibracije vezi povzročijo spremembo dipolnega momenta. Molekule se lahko gibljejo na različne načine, kot je simetrično in asimetrično raztezanje v ravnini ali izven ravnine - striženje, zibanje, zvijanje in kolebanje. Interferogram, tj. zapis podatkov interferometra, se s Fourierjevo transformacijo spremeni v IR spekter. FTIR spektrometri tako zajemajo podatke, jih digitalizirajo v interferogram in spremenijo v

FTIR spektre. Prednost metode FTIR z oslabljenim/zadržanim popolnim odbojem (attenuated total reflection – ATR), ki omogoča tesen stik med preiskovanim vzorcem in kristalom ter posledično posname spektre z visoko intenziteto, je, da ni potrebna predhodna priprava vzorcev, kakor pri transmisijskem FTIR. Lahko so v pastozni, tekoči, trdni ali praškasti obliki [137, 138].

FTIR spektre testnih vzorcev smo posneli z infrardečim spektrometrom s Fourierjevo transformacijo Perkin Elmer Spectrum 65 z ATR tehniko (slika 15) pri naslednjih pogojih:

- območje valovnih števil FTIR meritev: 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1} ,
- število posnetkov na meritev: 10,
- ločljivost (resolucija): 4 cm^{-1} .

FTIR analizo smo izvedli z enim vzorcem BioHPP in BioHPP plus. Preizkušanec, ki smo ga uporabili kasneje tudi za DMA analizo, smo postavili na predvideno mesto na napravi in ga pričvrstili. Sledilo je nastavljanje naštetih parametrov ter analiza.



Slika 15: FTIR spektrometer Perkin Elmer Spectrum 65 [139]

3.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

DSC je termična analiza, pri kateri merimo količino toplotne, ki se porabi (endotermna reakcija) ali sprosti (eksotermna reakcija) med fizikalno-kemijsko spremembjo vzorca pri segrevanju ali ohlajanju. Z DSC določamo toplotne prehode, kot sta T_g pri amorfnih polimerih in T_m pri delno kristaliničnih polimerih. DSC je pomembna tudi za študij kinetike kemijskih reakcij. Temperaturno območje DSC meritev je od -100°C do 600°C [11].

Glede na princip delovanja poznamo dve vrsti kalorimetrov: s kompenzacijo moči in DSC, ki meri razliko v toplotnem toku. DSC, ki deluje na kompenzacijo moči, ima dve celici (vzorčno in referenčno), ki ju segrevamo ločeno z dvema grelcema. Obe celici imata med segrevanjem in ohlajanjem enako temperaturo. Med analizo merimo razliko v toplotnem toku, ki ga dovajamo ločeno referenčni in vzorčni celici. Razlika v

toplotnem toku lahko merimo kot funkcijo časa ali temperature. Pri DSC, ki meri razliko v topotnem toku, za obe celici uporabimo le en grelec. Med obema celicama je temperaturna razlika, termočlena pa dajeta podatke o topotnem toku [11, 140, 141].

Za določanje termičnih lastnosti vzorcev smo na aparatu Mettler Toledo DSC 2 Star System nastavili naslednje parametre:

- temperaturno območje meritev: 50 – 380 °C,
- hitrost segrevanja / ohlajanja: 10 °C/min,
- red velikosti mase vzorcev: 8 mg.

DSC analizo smo izvedli na dveh preizkušancih obeh materialov, BioHPP in BioHPP plus. Vsak preizkušanec smo pred analizo najprej posušili z uporabo instrumenta Mettler Toledo, HX024 Moisture Analyzer (slika 16), pri 100 °C, dokler ni izhlapela vsa vlaga in je naprava zapiskala. Vzorce smo stehtali s pomočjo aluminijaste čašice na termogravimetričnem analizatorju z DSC signalom (Mettler Toledo, TGA/DSC 3+).



Slika 16: Analizator vlage Mettler Toledo, HX024

Sledila je priprava preizkušancev za analizo. Aluminijasto čašico smo na zgornjem delu trikrat preluknjali ter jo spojili s spodnjim delom s pomočjo mini stiskalnice. Nato smo jih postavili v diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo DSC 2 Star System, na mesta 21, 22, 23 in 24, kakor je vidno na sliki 17. S pomočjo računalnika smo zagnali postopek analize.



Slika 17: Avtomatični podajalnik vzorcev za DSC analizo; Mettler Toledo DSC 2 Star System

3.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)

DMA je metoda za merjenje viskoelastičnih lastnosti materiala glede na vrsto uporabljene sinusoidne obremenitve. Odziv vzorca na obremenitev spremljamo kot funkcijo temperature ali časa. Z DMA določimo mehanske in toplotne lastnosti, kot so modul akumulacije (E'), modul izgub (E''), faktor dušenja ($\tan \delta$) in temperatura steklastega prehoda (T_g).

Viskozni materiali se odzovejo na obremenitev z viskoznim tečenjem, pri čemer se vsa energija pretvori v toploto. Po prenehanju delovanja obremenitve na material slednji obdrži novo obliko, medtem ko se togi in elastični materiali povrnejo v svojo prvotno obliko. Viskoelastični materiali so materiali, ki izkazujejo obe lastnosti, tako viskoznost kot tudi elastičnost. V to skupino spadajo tudi dentalni kompoziti. Ob izpostavitvi obremenitvi se delno deformirajo, nato pa se delno povrnejo v prvotno obliko. Mehanski odziv je odvisen od dejavnikov obremenitve (temperatura, čas, obremenitev). Za elastično vedenje materiala je značilen E' in fazni kot (δ) 0° , za viskozno vedenje, kjer se energija pretvori v toploto, pa je značilen E'' in fazni kot 90° . Razmerje med E' in E'' nam da $\tan \delta$. Z DMA določimo tudi T_g , ki ga prikaže vrh krivulje faktorja izgub v odvisnosti od temperature, pri katerem material preide iz steklastega v viskoelastično stanje. DMA analiza se lahko izvaja na več načinov glede na uporabljeno obremenitev preizkušanca: tlačna, natezna, strižna ali upogibna obremenitev [73].

Preizkušance smo vpeli z dvojno prižemo v dinamični mehanski analizator Perkin Elmer DMA 8000 (slika 18) in jih v skladu s standardom ASTM D7028-07 (2015) izpostavili naslednjim pogojem:

- upogibna napetost, vpenjanje z dvojno prižemo,
- frekvenca: 1 Hz,
- amplituda: 0,01 mm,
- segrevanje: od 30 °C do 250 °C s hitrostjo 2 °C/min.



Slika 18: Dinamični mehanski analizator (Perkin Elmer DMA 8000)

3.6 Omočljivost površine

Ob nanosu tekočine na površino materiala se slednja na materialu odzove na dva različna načina. Ko se kapljica po materialu popolnoma razlije in omoči površino, je kontaktni kot enak 0° ($\phi = 0^\circ$). Ko pa tekočina površine ne omoči, na površini ostane v obliki kapljice, ki ima kontaktni kot večji od 90°. Koti omočenja so lahko med 0° do 180°. V primeru, ko je testna tekočina voda, lahko odziv kapljice razdelimo na štiri tipe: superhidrofilno ($0^\circ - 10^\circ$), hidrofilno ($10^\circ - 90^\circ$), hidrofobno ($90^\circ - 150^\circ$) in superhidrofobno ($150^\circ - 180^\circ$). Odziv je odvisen od površinske energije materiala [29, 142].

Za namene preizkusov se uporablja vsaj dve tekočini, pri čemer je običajno ena polarna (npr. voda) in ena nepolarna (npr. dijodometan). Namesto vode se lahko nanaša tudi formamid ali etilenglikol. Testne tekočine imajo že znano površinsko energijo ter njen disperzni in polarni del. Prosta površinska energija trdnin je energija, potrebna za nastanek nove površine materiala. Nastane zaradi neravnotežja sil med notranjostjo in zunanjostjo materiala. Prosta površinska energija je odvisna od intermolekularnih sil (disperzijske, polarne, vodikove sile, van der Waalsove ...) in strukture materiala [143-145].

Youngova enačba se uporablja za izračun proste površinske energije materiala po splošni formuli 1 [142, 144]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1),$$

kjer so:

- θ - kontaktni kot med testno tekočino in materialom,
- γ_{sv} - prosta povšinska energija trdnine,
- γ_{lv} - površinska napetost tekočine,
- γ_{sl} - medpovršinska prosta energija med trdnino in tekočino.

Za izračun γ_{sv} potrebujemo še dodatne informacije, kot sta disperzni in polarni del proste površinske energije trdnine in tekočine. V tabeli 7 so zbrane površinske energije testnih tekočin. Meritve smo opravili na napravi Goniometer OCA 35, (slika 19). Za testne tekočine smo vzeli vrednosti površinskih prostih energij po Busscher et al. [144, 146]

Tabela 7: Površinske energije vode in dijodometana

Tekočina	Površinska prosta energija (mN/m)	Disperzni del (mN/m)	Polarni del (mN/m)
voda	72,10	19,90	52,20
dijodometan	50,00	47,40	2,60

Prosto površinsko energijo smo računali po metodi Owen, Wendt, Rabel in Kaelble (OWRK), ki je odvisna od polarnih in disperznih interakcij [29, 43] s pomočjo računalniškega programa SCA-20. Disperzni in polarni del trdnine in tekočine se izračuna po splošnih formulah 2:

$$\gamma_{lv} = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad \gamma_{sv} = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2),$$

kjer je:

- γ_l^d - disperzna komponenta površinske proste energije testne tekočine,
- γ_l^p - polarna komponenta površinske proste energije testne tekočine,
- γ_s^d - disperzna komponenta površinske proste energije trdnine,
- γ_s^p - polarna komponenta površinske proste energije trdnine.

Metodo OWRK smo izbrali zato, ker se največ uporablja pri določanju prostih površinskih energij polimernih materialov in z njo lahko določimo tudi disperzne in polarne interakcije v medfazi. Splošna formula za OWRK metodo je formula 3 [143, 144]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}) \quad (3),$$

Poleg prostih površinskih energij smo izračunali še polarno in disperzno komponento proste površinske energije testnega materiala. Za izračun potrebujemo kontaktne kote vsaj dveh testnih tekočin s testiranim materialom, pri čemer mora biti ena tekočina polarna in druga nepolarna. Površinska prosta energija po OWRK metodi se izračuna po splošni formuli 4, ki je združena z Youngovo formulo 1 in formulo 2:

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (4),$$



Slika 19: Goniometer OCA 35

Pri izvedbi preizkusa omočljivosti površine smo uporabili vodo kot polarno tekočino in dijodometan kot nepolarno tekočino. Parametri merjenja so bili naslednji:

- volumen kapljice destilirane vode: 3 μL ,
- volumen kapljice dijodometana: 3 μL .

Nato smo izračunali površinsko prosto energijo ter njen disperzni in polarni del za vsako posamezno pripravo površine.

3.7 Hrapavost površine

Hrapavost površine se lahko določi s kontaktno dvodimenzionalno analizo v stiku s profilometrom z diamantno konico ali z novejšo brezkontaktno metodo analize površine. Kontaktno merjenje običajno poteka z diamantno konico, ki se dotika površine, ki jo merimo. S tem dobimo zanesljive podatke, ki lahko odstopajo le v primeru, če je velikost elementa na površini blizu velikosti tipala. Tipala so lahko v dveh različnih oblikah, piramida ali stožec, z ravno ali zaokroženo konico. Merjenje hrapavosti poteka lahko tudi s pomočjo optičnega mikroskopa, ki pa je za razliko od kontaktne metode manj natančna. Metoda s pomočjo optičnega mikroskopa deluje na osnovi svetlobnih žarkov, ki padejo na površino materiala in z merjenjem časa, ki ga odbiti žarki potrebujejo, da se vrnejo. Prednost je, da se pri tem površina materiala ne obrablja in da dobimo namesto dvodimenzionalnih (2D), 3D podatke. Za merjenje hrapavosti na nano nivoju se uporablja mikroskopija na atomsko silo (AFM) in skenirna tunelna mikroskopija (STM) [147].

Pri merjenju hrapavosti površine se meri odstopanje vertikalnega profila od idealne oblike površine. Večje kot je odstopanje, bolj je površina hrapava. Poznamo več parametrov za merjenje hrapavosti površine. Eden izmed njih je amplitudni parameter R_a , ki podaja vrednost aritmetične sredine absolutnih razdalj profila, na določeni dolžini (l). Najbolj uporaben je pri merjenju hrapavosti površin, pri katerih s postopki obdelave ne vplivamo oz. puščamo sledi na površini preizkušanca (npr. peskanje, poliranje ipd.) [147].

V magistrski nalogi smo uporabili profilometer Mitutoyo SJ-210 (slika 20) in z njim izvedli dvodimensionalno analizo na treh vzorcih treh skupin: neobdelana površina, peskana površina in polirana površina. Vzorci iz BioHPP in BioHPP plus, ki so bili polirani, so bili uporabljeni izključno za merjenje hrapavosti in omočljivosti površine.



Slika 20: Profilometer Mitutoyo SJ-210

Poliranje vzorcev smo začeli z grobo obdelavo preizkušancev za odstranitev večjih nepravilnosti z grobimi brusnimi sredstvi (karbidno brusno sredstvo premera 2,5 mm, REF H200 M823, karbidni sveder REF H194 M8 40 in karbidni sveder REF H272 M8 14). Po odstranitvi večjih nepravilnosti na preizkušancih smo začeli s fino obdelavo s polirno gumico. Sledilo je predpoliranje površine preizkušancev z Acrypolom, REF 520 001 70. Acrypol je mešanica naravnih in sintetičnih voskov, ki s pomočjo krtačke iz kozje dlake, REF 350 005 40, polira površino. Sledilo je končno poliranje površine na visoki sijaj z Abraso-Starglanz, ki vsebuje destilate petroleja, nafte, amonijaka in Al_2O_3 delce, REF 520 001 63. Pri tem smo uporabili bombažno sredstvo za poliranje, REF 350 006 50, dokler nismo bili zadovoljni s polirano površino.

Za merjenje hrapavosti površine s kontaktnim profilometrom se določi naslednje pogoje: hitrost merjenja, korak in pomik. Z izbranimi pogoji želimo zmanjšati vpliv okolice na meritve hrapavosti površine. Z določanjem hitrosti merjenja želimo zmanjšati vpliv zunanjih vibracij in električnih interferenc na končne rezultate. Korak pri merjenju hrapavosti površine nam pomaga filtrirati vpliv valovitosti površine pri končnih rezultatih, medtem ko pomik določa razdaljo, ki jo opravi konica profilometra med merjenjem [148, 149].

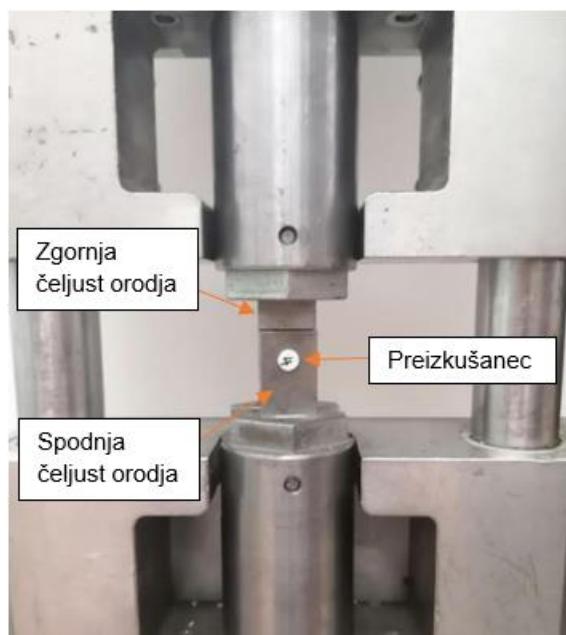
R_a smo merili pri naslednjih pogojih:

- hitrost merjenja: 0,25 mm/s,
- korak: 0,08 mm,
- pomik: 2 mm.

3.8 Strižni preizkus

Med žvečenjem v ustni votlini prevladujejo strižne sile, zato je najbolj smiselno preizkušati strižno trdnost vezi med uporabljenimi materiali. Poleg strižnih sil se v ustni votlini pojavijo tudi natezne sile. Preizkuse lahko izvajamo statično ali dinamično ter na makro ali mikro nivoju. Najbolj enostaven in največkrat izveden preizkus je makro strižni preizkus, predvsem za določanje strižne trdnosti vezi med dvema materialoma. Pri tem pripravimo preizkušance iz dveh materialov, ki ju običajno povežemo z ustreznim adhezivom. Površina preizkušancev za makro strižni preizkus je med 7 in 28 mm². Običajna hitrost izvedbe preizkusa je med 0,5 mm/min – 5,0 mm/min. Sila na preizkušanec se med preizkusom konstantno povečuje. V našem primeru smo obremenili na strig stično površino med BioHPP in BioHPP plus ter kompozitom [2, 4, 29, 150, 151].

Strižni preizkus smo opravili na napravi Smitweld simulator, model 2002 (slika 21). Vanjo smo vpeli pripomoček, ki je bil izdelan zgolj za namene mehanskih preizkusov strižne trdnosti pri več diplomskeih delih na Univerzi v Ljubljani, Zdravstveni fakulteti, Katedri za ortotiko in protetiko, visokošolski program Laboratorijska zobna protetika. Pripomoček je sestavljen iz dveh delov, ki imata luknjo dimenzij $\phi 4,3$ mm x 1 cm dolžine, v katerega smo vstavili preizkušance, kakor je vidno na sliki 21. Strižni preizkus smo izvedli pri hitrosti 0,01 m/s [21].



Slika 21: Preizkušanec v napravi za strižni preizkus

Strižno trdnost se izračuna po splošni formuli (5) [21]:

$$\sigma_s = \frac{F_{strižna}}{A} \quad (5),$$

kjer so:

- σ_s - strižna trdnost,
- $F_{strižna}$ - maksimalna strižna sila zloma,
- A - površina preizkušanca.

Pri tem je A površina preizkušanca, ki se jo izračuna po formuli za površino. V primeru valjčka se uporabi formula za površino kroga (6) [21]:

$$A = \pi r^2 \quad (6),$$

kjer je:

- r - polmer preizkušanca.

Strižni modul, ki predstavlja odpornost materiala proti strižni elastični deformaciji, se izračuna po formuli 7:

$$G = \frac{\sigma_s}{\gamma} \quad (7),$$

kjer je:

- G - strižni modul,
- σ_s - strižna trdnost,
- γ - strižna deformacija.

Strižna deformacija γ se izračuna po formuli 8:

$$\gamma = \frac{a}{h} \quad (8),$$

kjer je:

- a - pomik stroja,
- h - zračnost med obema deloma orodja za strižni preizkus.

Za izračun strižnega modula smo uporabili program VUHI-STRESS, kjer smo v program vnašali polmere preizkušancev in h, ki je znašala 0,13 mm. Iz grafa smo na podlagi naklona premice dobili podatke o strižnem modulu vsakega preizkušanca.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

V nadaljevanju so prikazani in argumentirani rezultati vseh analiz in preizkusov, ki smo jih opravili v okviru magistrskega dela.

4.1 FTIR analiza

4.1.1 FTIR analiza BioHPP in BioHPP plus

Na FTIR spektrih smo opredelili značilne vrhove za PEEK pri obeh vzorcih BioHPP. Značilni vrhovi, vrsta nihanja in pripadajoče vezi ter funkcionalne skupine so podani v tabeli 8.

Kakor je razvidno iz FTIR spektrov v prilogi 2, so značilni vrhovi za PEEK v območju valovnih števil med 1500 cm^{-1} in 1600 cm^{-1} , ki so značilni za nihanja vezi v aromatskem obroču v strukturi PEEK. Okoli 900 cm^{-1} in 670 cm^{-1} so $=\text{C-H}$ upogibanja [152]. Pri $1216,4\text{ cm}^{-1}$ in $1218,7\text{ cm}^{-1}$, kakor tudi pri $1111,4\text{ cm}^{-1}$ so vrhovi, ki jih pripisujemo raztezanju $=\text{C-O-C}$ vezi v PEEK [7, 153]. Vrhovi pri $1736,8\text{ cm}^{-1}$ in $1727,3\text{ cm}^{-1}$ ter $1648,4\text{ cm}^{-1}$ in $1650,2\text{ cm}^{-1}$ so značilni za ketonsko skupino PEEK. Pri 3064 cm^{-1} in $3063,3\text{ cm}^{-1}$ sta vrhova za raztezanje aromatskih $=\text{C-H}$ skupin. Vrh pri $1009,8\text{ cm}^{-1}$ lahko pripisujemo dodatku, ki je v večji meri prisoten v BioHPP plus kot v BioHPP, katerega sestava in količina nam nista poznani. Iz primerjave FTIR spektrov lahko ugotovimo, da sta sestavi BioHPP in BioHPP plus podobni, saj se njuna spektra razlikujeta le v intenziteti nekaterih vrhov, kot sta npr. vrhova pri $1009,8\text{ cm}^{-1}$ in $667,7$ oz. 679 cm^{-1} [7, 99, 152, 153].

Tabela 8: Valovna števila IR vrhov BioHPP in BioHPP plus in pripadajoče kemijske vezi in skupine [7, 113-116]

Valovna števila IR vrhov (cm^{-1})	Kemijske vezi in skupine
3064 in $3063,3$	$=\text{C-H}$ raztezanje v aromatskem obroču
$1736,8$ in $1727,3$	C=O raztezanje (aromatski keton) v PEEK
$1648,4$ in $1650,2$	C=O raztezanje (aromatski keton) v PEEK
$1593,5$ in $1594,4$	$=\text{C=C}$ raztezanje v aromatskem obroču
$1216,4$ in $1218,7$	Asimetrično raztezanje aromatskih etrov ($=\text{C-O-C}$ vezi v PEEK)
$1111,4$	Simetrično raztezanje aromatskih etrov ($=\text{C-O-C}$ vezi v PEEK)
$1009,8$	Polnilo ali ojačevalo
$900,679$ in $667,7$	$=\text{C-H}$ upogibanje

4.2 DSC analiza

Rezultati DSC analize so opisani v podpoglavljih 2.2.1 in 2.2.2.

Mase preizkušancev za DSC analizo so zbrane v tabeli 9.

Tabela 9: Mase preizkušancev za DSC analizo

BioHPP	Masa vzorca (mg)
1. Preizkušanec	8,631
2. Preizkušanec	8,872
BioHPP plus	
1. Preizkušanec	8,687
2. Preizkušanec	8,368

4.2.1 Rezultati DSC analize BioHPP

Rezultati DSC analize preizkušancev BioHPP so zbrani v tabeli 10, termogrami pa so v prilogi 3. Pomembne so informacije drugega segrevanja, saj s prvim segrevanjem odstranimo termično zgodovino materiala.

Stopnjo kristaliničnosti (Φ) BioHPP smo izračunali iz talilne entalpije po formuli 9 [11, 154]:

$$\Phi(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,c}} \cdot \frac{1}{w} \cdot 100 \quad (9),$$

kjer so:

- ΔH_f - talilna entalpija analiziranega vzorca,
- $\Delta H_{f,c}$ - teoretična vrednost talilne entalpije 100 % kristaliničnega polimera (130 J/g),
- w - masni delež polimera v vzorcu.

Tabela 10: Rezultati DSC analize BioHPP

	Preizkušanec BioHPP_1				Preizkušanec BioHPP_2				Povprečje in standardni odklon			
	Temp. (°C)	ΔH_f (J/g)	Δc_p (J/gK)	Φ (%)	Temp. (°C)	ΔH_f (J/g)	Δc_p (J/gK)	Φ (%)	Temp. (°C)	ΔH_f (J/g)	Δc_p (J/gK)	Φ (%)
Prvo ohlajanje: T_c	287,6	29,2	/	/	288,1	28,6	/	/	287,8 $\pm 0,4$	28,9 $\pm 0,4$	/	/
Drugo segrevanje, T_g	152,3	/	0,13	/	150,4	/	0,14	/	151,3 $\pm 1,3$	/	0,13 \pm 0,01	/
Drugo segrevanje, T_m	338,5	31,2	/	30,0	338,8	28,5	/	28,0	338,7 $\pm 0,2$	29,9 $\pm 1,9$	/	29,0 $\pm 1,4$
Drugo ohlajanje, T_c	287,5	29,8	/	/	287,7	28,5	/	/	287,6 $\pm 0,2$	29,1 $\pm 0,9$	/	/

Povprečna vrednost stopnje kristaliničnosti je $29,0 \pm 1,4$ %, kar nam pove delež urejenih polimernih verig v vzorcu, ki je odvisna od sekundarnih sil, kot so npr. vodikove, van der Waalsove, dipol-dipolne in ionske vezi. Stopnja kristaliničnosti je odvisna od sestave in strukture polimera, konformacije in pravilnosti strukture, jakosti interakcij, gibljivosti polimernih verig in molske mase. Različne stopnje kristaliničnosti nam povedo, kolikšen delež polimernih verig kristalizira in je v urejenem stanju, v oblilki kristalne mreže. V primerjavi z neovačenim PEEK po Bragaglia et al (27,8 %) [155] je

stopnja kristaliničnosti BioHPP nekoliko višja, vendar nižja kot stopnja kristaliničnosti z dodatkom 1, 3 in 5 % TiO₂ (32,1 %; 33,9 %; 36,3 %) [11, 154, 155].

Z DSC analizo smo določili T_g , T_m in T_c ter talilne in kristalizacijske entalpije. Stopnjo kristaliničnosti smo izračunali iz entalpije taljenja (ΔH_f) in teoretične vrednosti $\Delta H_{f,c}$ za PEEK s stopnjo kristaliničnosti 100 % [152, 154, 156]. Zaradi termične zgodovine vzorca prvega segrevanja nismo upoštevali pri analizi. Pri prvem ohlajanju je bila temperatura kristalizacije (T_c) $287,8 \pm 0,4$ °C. Pri drugem segrevanju je bila T_g $151,3 \pm 1,3$ °C, kar je nižje kot navaja proizvajalec ($155,8 \pm 2,0$ °C), a višje od neojačenega PEEK (142 ± 2 °C). T_m je bila $338,7 \pm 0,2$ °C, kar je tudi nekoliko nižje kot po podatkih proizvajalca ($343,2 \pm 0,3$ °C) in prav tako nižje kot za neojačen PEEK (342 °C ± 2 °C in 334 °C) [152, 156, 157]. Razlike v rezultatih so lahko posledica različnih parametrov meritve. T_c pri drugem ohlajanju je bila $287,6 \pm 0,2$ °C. [152, 154, 156, 157].

Iz rezultatov lahko vidimo, da so rezultati analize DSC za oba preizkušanca BioHPP primerljivi.

4.2.2 Rezultati DSC analize BioHPP plus

Rezultati DSC analize preizkušancev BioHPP plus so zbrani v tabeli 11, termogrami pa so v prilogi 3.

Tabela 11: Rezultati DSC analize BioHPP plus

	Preizkušanec BioHPPplus_1				Preizkušanec BioHPPplus_2				Povprečje in standardni odklon			
	Temp. (°C)	ΔH_f (J/g)	Δc_p (J/gK)	Φ (%)	Temp. (°C)	ΔH_f (J/g)	Δc_p (J/gK)	Φ (%)	Temp. (°C)	ΔH_f (J/g)	Δc_p (J/gK)	Φ (%)
Prvo ohljanje: T_c	293,9	21,4	/	/	292,7	24,4	/	/	$293,3 \pm 0,9$	$22,9 \pm 2,1$	/	/
Drugo segrevanje, T_g	150,1	/	0,05	/	150,6	/	0,07	/	$150,4 \pm 0,4$	/	$0,06 \pm 0,01$	/
Drugo segrevanje, T_m	339,0	25,9	/	28,4	339,9	24,9	/	27,4	$339,4 \pm 0,6$	$25,5 \pm 0,6$	/	$27,9 \pm 0,7$
Drugo ohljanje, T_c	293,5	22,6	/	/	292,5	24,6	/	/	$293,0 \pm 0,7$	$23,6 \pm 1,4$	/	/

Povprečna stopnja kristaliničnosti je $27,9 \pm 0,7$ %, ki je nižja od stopnje kristaliničnosti BioHPP (za 1,1 %) in približno enaka stopnji kristaliničnosti neojačenega PEEK po Bragaglia et al (27,8 %) [155].

Iz preizkusa smo lahko ugotovili dobro ujemanje temperatur topotnih prehodov T_g , T_m in T_c pri obeh paralelkah BioHPP plus. Kakor je razvidno, je T_g $150,4 \pm 0,4$ °C, kar je nižje od podatkov proizvajalca ($156,8 \pm 2,0$ °C). Prav tako je T_g malenkost nižja kot pri BioHPP ($151,3 \pm 1,3$ °C). To je lahko posledica različne predobdelave materiala in/ali sestave, ker BioHPP vsebuje 80 % PEEK ter 20 % ojačeval, medtem ko BioHPP plus vsebuje 75 % PEEK in 24 % anorganskih ojačeval in 1 % pigmenta. T_m BioHPP plus

(338,95 in 339,89 °C) je višja kot T_m BioHPP (338,48 in 338,28 °C) in nižja od podatkov proizvajalca ($345,1 \pm 0,3$ °C). Stopnja kristaliničnosti je pri BioHPP plus nekoliko nižja kot pri BioHPP, kar je lahko posledica drugačne sestave in predobdelave materiala. Zanimivo je, da so vrednosti T_g BioHPP plus v naši raziskavi nižje od vrednosti T_g BioHPP, nasprotno od podatkov proizvajalca, kar je tudi lahko posledica drugačnega načina merjenja v primerjavi s proizvajalcem. Kakor je razvidno iz povprečnih vrednosti BioHPP in BioHPP plus, so lastnosti obeh materialov podobne, malenkost nižja T_g in višji T_m in T_c ter širši vrhovi tališč BioHPP plus pa so lahko posledica različne sestave, obdelave ali mikrostrukture [157].

4.3 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Z DMA smo določili viskoelastične lastnosti BioHPP in BioHPP plus. Ojačevala lahko povišajo modul akumulacije osnovnega materiala, ki postane bolj tog.

4.3.1 Rezultati DMA analize BioHPP

Rezultati DMA analize BioHPP so prikazani v prilogi 4 in tabeli 12. T_g , ki jo odčitamo pri vrhu krivulje tan δ (priloga 4) je $169,5 \pm 0,4$ °C. V primerjavi z vrednostjo T_g , določeno z DSC analizo ($151,3 \pm 1,3$ °C), je vrednost T_g , določena z DMA, bistveno višja. Vrednosti T_g se pri DMA in DSC analizi razlikujeta zaradi drugačnega principa delovanja obeh tehnik. Medtem ko smo pri DMA vzorec obremenili s sinusoidno upogibno napetostjo z določeno frekvenco in amplitudo, pri DSC ni obremenitve vzorca. Modul akumulacije je $4,258 \pm 0,093$ GPa in je malenkost nižji od modula elastičnosti po upogibnem preizkusu proizvajalca BioHPP ($4,62 \pm 0,32$ GPa). Modul izgub BioHPP je $0,248 \pm 0,004$ GPa, kar nam pove, koliko energije se pretvori v topoto zaradi viskoznih lastnosti materiala. Tan δ (faktor izgub) BioHPP je $0,153 \pm 0,006$. Do znižanja faktorja izgub po prehodu T_g pride zaradi povečanega gibanja segmentov molekul v polimeru. Modul akumulacije je na začetku meritve, pri temperaturi pod T_g , visok, ker so molekule polimera še v steklastem stanju in je material tog. Nad T_g postanejo gibljivi krajši segmenti makromolekul, zato modul akumulacije pada, modul izgub pa se poviša. Material preide v gumijasto (viskoelastično) stanje [120, 155, 157-159].

4.3.2 Rezultati DMA analize BioHPP plus

Rezultati DMA analize BioHPP plus so prikazani v prilogi 4 in v tabeli 12. T_g je pri obeh paralelkah BioHPP plus okoli 167 °C (priloga 5), za 2 °C nižje kot pri preizkušancih BioHPP. Modul akumulacije BioHPP plus je $4,193 \pm 0,098$ GPa, medtem ko je modul izgub $0,306 \pm 0,008$ GPa. Vrednost modula akumulacije je nižja kot pri BioHPP ($4,258 \pm 0,093$ GPa), medtem ko je vrednost modula izgub višja kot pri BioHPP ($0,248 \pm 0,004$ GPa). Vrh krivulje tan δ (T_g) je pri $167,0 \pm 0,25$ °C, vrednost tan δ pa znaša $0,154 \pm 0,001$.

V tabeli 12 so zbrane vrednosti E' , E'' , tan δ in T_g za BioHPP in BioHPP plus. Iz tabele je razvidno, da imata materiala podobne vrednosti, razlike so zaradi različne sestave materiala. E' BioHPP plus znaša $4,193 \pm 0,098$ GPa, kar je nižje kakor E' od BioHPP ($4,26 \pm 0,13$ GPa). Višji E' pri BioHPP nam pove, da je material bolj tog kakor BioHPP plus. Različne vrednosti E' ne vplivajo na tan δ , ki je pri obeh PEEK praktično enaka. Velja tudi, da nižja vrednost tan δ nakazuje boljšo adhezijo med matrico in ojačevalom v kompozitu [159]. Pri BioHPP plus smo z DMA določili tudi nižji T_g . Iz rezultatov je razvidno, da sta si materiala podobna, kar je bilo pričakovano. BioHPP plus je bolj elastičen kot BioHPP, kar ne sovpada s podatki proizvajalca, medtem ko je T_g BioHPP plus pri DMA analizi prav tako nižji od BioHPP plus kakor smo ugotovili že pri DSC analizi. Po podatkih proizvajalca je modul elastičnosti BioHPP plus v obliki pelet za stiskanje ($5,2 \pm 0,208$ MPa) višji od modula elastičnosti BioHPP v obliki za CAD/CAM rezkanje ($4,62 \pm 0,323$ MPa). Razlika je lahko zaradi možnosti napak med postopkom stiskanja BioHPP plus, ker je postopek daljši in časovno zamudnejši. Napake se lahko pojavijo pri vlaganju v kiveto, segrevanju, zadrževanju na določeni temperaturi itd., kar lahko vodi v slabše lastnosti materiala [159].

Tabela 12: Rezultati DMA meritev za vzorca BioHPP in BioHPP plus

Vzorec	E' pri 30°C (GPa)	E'' pri 30°C (GPa)	tan δ	T_g ($^\circ\text{C}$)
BioHPP	$4,258 \pm 0,093$	$0,248 \pm 0,004$	$0,153 \pm 0,006$	$169,5 \pm 0,4$
BioHPP plus	$4,193 \pm 0,098$	$0,306 \pm 0,008$	$0,154 \pm 0,001$	$167,0 \pm 0,25$

4.4 Rezultati testa hrapavosti površine

Preizkusi hrapavosti so bili izvedeni na treh BioHPP in dveh BioHPP plus vzorcih na:

- neobdelanih preizkušancih (samo BioHPP),
- peskanih preizkušancih s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3 ,
- poliranih preizkušancih.

4.4.1 Rezultati testa hrapavosti BioHPP

Rezultati preizkusa hrapavosti na BioHPP so zbrani v tabeli 13.

Tabela 13: Rezultati meritev hrapavosti različno predobdelanih preizkušancev BioHPP

Neobdelani preizkušanci BioHPP				
	Prva meritev (μm)	Druga meritev (μm)	Tretja meritev (μm)	Povprečje (μm)
1. preizkušanec	0,763	0,626	0,524	
2. preizkušanec	0,407	0,420	0,302	
3. preizkušanec	1,14	0,612	0,324	
Povprečna vrednost in odstopanje				$0,568 \pm 0,26$
Preizkušanci BioHPP, peskani s $110 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$				
	Prva meritev (μm)	Druga meritev (μm)	Tretja meritev (μm)	Povprečje (μm)
1. preizkušanec	1,44	1,303	1,246	
2. preizkušanec	0,933	1,068	0,870	
3. preizkušanec	1,275	1,196	1,058	
Povprečna vrednost in odstopanje				$1,154 \pm 0,185$
Polirani preizkušanci BioHPP				
	Prva meritev (μm)	Druga meritev (μm)	Tretja meritev (μm)	Povprečje (μm)
1. preizkušanec	0,014	0,015	0,013	
2. preizkušanec	0,016	0,016	0,013	
3. preizkušanec	0,016	0,011	0,015	
Povprečna vrednost in odstopanje				$0,014 \pm 0,002$

Kakor lahko vidimo iz rezultatov, zbranih v tabeli 13, so najnižje hrapavosti pričakovano dosegli polirani preizkušanci in najvišje peskani preizkušanci, kar se ujema z objavljenimi rezultati, ki so zbrani v tabeli 14 [4, 29, 86, 107, 111-113, 118, 125, 126, 131, 133].

Tabela 14: Rezultati preizkusov hrapavosti objavljenih raziskav [4, 29, 86, 107, 111-113, 118, 125, 126, 131, 133]

Članek	Uporabljeni material	Predobdelave preizkušancev	Rezultati (μm)
Ates et al., 2018 [114]	BioHPP	Neobdelani preizkušanci	$1,03 \pm 0,11$
		Peskani s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$	$1,58 \pm 0,15$
		Peskanje s $30 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ s SiO_2 premazom	$1,31 \pm 0,25$
		Lasersko obdelani (Er:YAG)	
		Lasersko obdelani (Er:YAG) in peskani s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$	$1,79 \pm 0,29$
Caglar et al., 2018 [86]	BioHPP	Lasersko obdelani (Er:YAG) in peskani s $30 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ s SiO_2 premazom	$2,20 \pm 0,23$
		Neobdelani preizkušanci	$2,31 \pm 0,52$
		Peskani preizkušanci s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$	$1,11 \pm 0,09$
		Peskanje s $30 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ s SiO_2 premazom	$2,64 \pm 0,28$
EL-Wassefy et al., 2019 [118]	BioHPP	Lasersko obdelani (Er:YAG)	$1,20 \pm 0,17$
		Neobdelani preizkušanci	$1,19 \pm 0,20$
		Jedkani preizkušanci s H_2SO_4	$0,33 \pm 0,18$
		Peskani preizkušanci s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$	$2,56 \pm 1,27$
		Peskani preizkušanci s $110 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$	$3,21 \pm 0,64$
		Peskani preizkušanci s $10 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$	$4,19 \pm 0,56$

Članek	Uporabljeni material	Predobdelave preizkušancev	Rezultati (μm)
Stawarczyk et al. 2013 [134]	Neojačen PEEK	Neobdelani preizkušanci Jedkani preizkušanci s H_2SO_4 Peskani preizkušanci s 50 μm Al_2O_3 Peskani preizkušanci s 110 μm Al_2O_3 Peskanje s 30 μm Al_2O_3 s SiO_2 premazom	0,03 \pm 0,01 0,39 \pm 0,07 0,95 \pm 0,04 1,28 \pm 0,06 1,28 \pm 0,06
Younis et al., 2018 [4]	BioHPP	Neobdelani preizkušanci Peskanje s 110 μm Al_2O_3 Plazemska obdelava (atmosferska)	3,32 \pm 0,75 6,58 \pm 2,41 3,38 \pm 0,44
Culhaoglu et al., 2017 [112]	BioHPP	Neobdelani preizkušanci Peskanje s 30 μm Al_2O_3 s SiO_2 premazom Jedkani preizkušanci s H_2SO_4 Preizkušanci redobdelani z acetonom Peskani preizkušanci s 110 μm Al_2O_3 Lasersko obdelani preizkušanci (Yb:PL)	0,53 \pm 0,15 0,42 \pm 0,03 0,35 \pm 0,14 0,54 \pm 0,17 2,26 \pm 0,33 2,85 \pm 0,20
Silthampitag et al., 2016 [132]	PEEK ojačen z 20 % TiO_2	Neobdelani preizkušanci Jedkani preizkušanci s H_2SO_4 Jedkani preizkušanci z raztopino H_2SO_4 in H_2O_2 Peskani preizkušanci s 50 μm Al_2O_3	0,04 \pm 0,01 0,38 \pm 0,01 0,05 \pm 0,01 0,37 \pm 0,05
Schwitalla et al., 2017 [126]	Neojačen PEEK PEEK ojačen z 20 % TiO_2 PEEK ojačen z 20 % TiO_2 in 1 % pigmentov	Neobdelani preizkušanci Plazemska obdelana preizkušanca Peskani preizkušanci s 110 μm Al_2O_3 Peskani preizkušanci s 110 μm Al_2O_3 in plazemska predobdelana	0,69 \pm 0,07; 0,59 \pm 0,08; 0,73 \pm 0,03 0,60 \pm 0,09; 0,43 \pm 0,3; 0,31 \pm 0,01 1,64 \pm 0,48; 1,53 \pm 0,23; 2,18 \pm 0,14 1,32 \pm 0,39; 1,19 \pm 0,4; 1,83 \pm 0,17
Keul et al., 2014 [108]	Neojačen PEEK	Peskani preizkušanci s 50 μm Al_2O_3 Jedkani preizkušanci z raztopino H_2SO_4 in H_2O_2 Peskani preizkušanci s 50 μm Al_2O_3 in jedkani z raztopino H_2SO_4 in H_2O_2 Neobdelani preizkušanci	0,875 \pm 0,029 0,041 \pm 0,001 0,818 \pm 0,020 0,043 \pm 0,002
Lee et al., 2017 [113]	PEKK	Neobdelani preizkušanci Jedkani preizkušanci s H_2SO_4 Peskani preizkušanci s 50 μm Al_2O_3 Peskanje s 110 μm Al_2O_3 s SiO_2 premazom	0,243 \pm 0,011 0,866 \pm 0,021 2,092 \pm 0,040 2,126 \pm 0,035
Jordan Philipp, 2018 [29]	PEEK	Neobdelani preizkušanci Jedkani preizkušanci s H_2SO_4 Peskani preizkušanci s 110 μm Al_2O_3	0,031 \pm 0,004 0,032 \pm 0,003 0,031 \pm 0,003
Rosentritt et al., 2015 [125]	PEEK	Peskanje s 30/110 μm Al_2O_3 s SiO_2 premazom Peskani preizkušanci s 50 μm Al_2O_3 Peskani preizkušanci s 120 μm Al_2O_3 Neobdelani preizkušanci Jedkani preizkušanci s H_2SO_4 Jedkani preizkušanci z raztopino H_2SO_4 in H_2O_2	1,49 \pm 0,11 0,96 \pm 0,07 1,84 \pm 0,16 0,06 \pm 0,03 6,76 \pm 1,11 0,04 \pm 0,01

Sicer so bile hrapavosti neobdelane površine BioHPP v našem primeru nižje od objavljenih rezultatov neobdelanih površin (tabela 14), Ates et al. [114] ($1,03 \pm 0,11 \mu\text{m}$) in Caglar et al. [86] ($1,11 \pm 0,09 \mu\text{m}$), vendar so višje od El-Wassefy et al. [118] ($0,33 \pm 0,18 \mu\text{m}$) in Stawarczyk et al. [134] ($0,03 \pm 0,01 \mu\text{m}$) in bistveno nižje od rezultatov Younis et al. [4] ($3,32 \pm 0,75 \mu\text{m}$), kar je lahko posledica različnih metod analize, različnih parametrov merjenja površine ter predpriprave površine. Hrapavosti neobdelanega BioHPP v naši raziskavi so bile primerljive z rezultati Culhaoglu et al. [112] ($0,53 \pm 0,15 \mu\text{m}$). Silthampitag et al. [132], ki so merili hrapavost neobdelanega PEEK ojačenega z 20 % TiO_2 , so dobili mnogo nižje rezultate od naših ($0,04 \pm 0,01 \mu\text{m}$). Schwitalla et al. [126] so primerjali hrapavost treh različnih PEEK (neojačenega, PEEK ojačenega z 20 % TiO_2 in PEEK ojačenega z 20 % TiO_2 ter 1 % pigmenta). Najvišje rezultate na neobdelani površini so dosegli preizkušanci, ojačeni z 20 % TiO_2 ter 1 % pigmenta ($0,73 \pm 0,03 \mu\text{m}$), kakor tudi na peskani površini s $110 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ ($2,18 \pm 0,14 \mu\text{m}$), kar so višji rezultati od naših rezultatov. Rezultati naše raziskave kažejo, da je bila hrapavost neobdelanega BioHPP višja kakor neobdelanega PEKK, Lee et al. [113] ($0,243 \pm 0,011 \mu\text{m}$) in neobdelanega PEEK, Keul et al. [108] ($0,043 \pm 0,002 \mu\text{m}$), Jordan Philipp [29] ($0,031 \pm 0,003 \mu\text{m}$) ter Rosentritt et al. [125] ($0,06 \pm 0,03 \mu\text{m}$). Iz primerjave z literaturo lahko ugotovimo, da naši neobdelani preizkušanci dosegajo povprečne rezultate glede na literaturo in sledijo trendu, kjer dosegajo najnižje površinske hrapavosti (v kolikor izvzamemo polirane preizkušance) glede na ostale načine predobdelave površine [4, 29, 108, 113, 114, 125, 126, 132, 134].

Preizkušanci, peskani s $110 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$, so dosegli bistveno nižje rezultate glede na El-Wassefy et al. [118] ($4,19 \pm 0,56 \mu\text{m}$), kjer so peskali tudi s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ ($3,21 \pm 0,64 \mu\text{m}$). Prav tako so bili naši rezultati na peskani površini nižji kakor pri Culhaoglu et al. [112] ($2,26 \pm 0,33 \mu\text{m}$) in Caglar et al. [86] ($2,64 \pm 0,28 \mu\text{m}$) ter Younis et al. [4] ($6,58 \pm 2,41 \mu\text{m}$). Rezultati naše raziskave so bili malo nižji od rezultatov peskanja s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ v študiji Ates et al. [114] ($1,58 \pm 0,15 \mu\text{m}$). Na PEEK, ojačenem z 20 % TiO_2 , so Silthampitag et al. [132] izmerili bistveno nižjo hrapavost površine po peskanju s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,37 \pm 0,05 \mu\text{m}$), kakor v naši raziskavi. V primerjavi s PEKK, ki so ga Lee et al. [113] peskali s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,866 \pm 0,021 \mu\text{m}$), lahko opazimo v naši raziskavi pri peskanju s $110 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ višje hrapavosti površine in tudi višje kakor na PEEK (Keul et al. [108], $0,875 \pm 0,029 \mu\text{m}$), ter nižje kot od Stawarczyk et al. [134] na PEEK ($1,28 \pm 0,06 \mu\text{m}$). Stawarczyk et al. [134] so izvedli merjenje hrapavosti tudi na preizkušancih, obdelanih s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,95 \pm 0,04 \mu\text{m}$), ki so pričakovano dosegli nižjo hrapavost površine. Rosentritt et al. [125], ki so peskali površino PEEK s 50 in $120 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$, so po peskanju s $120 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ rezultati hrapavosti bistveno višji ($1,84 \pm 0,16 \mu\text{m}$) od naših rezultatov kakor tudi od rezultatov v študiji po peskanju s $50 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,96 \pm 0,07 \mu\text{m}$). Rezultati so verjetno različni zaradi različnih parametrov, metod analize in predpriprave preizkušancev. Iz primerjave z literaturo lahko ugotovimo, da so tudi rezultati na peskanih površinah s $110 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$, primerljivi z literaturo in sledijo trendu naraščanja površinske hrapavosti po peskanju [4, 86, 107, 111-113, 118, 125, 132, 134].

Hrapavost površine na poliranem preizkušancu je bila primerljiva rezultatom proizvajalca ($0,0239 \pm 0,0074 \mu\text{m}$), kljub možni razliki v parametrih in načinu merjenja. V študiji so uporabili za merjenje hrapavosti laserski mikroskop, medtem ko smo v naši študiji uporabili profilometer. Iz tega lahko ugotovimo, da je trend, ki narekuje najnižje hrapavosti na poliranih površinah tudi v naši raziskavi dosežen [157].

V študijah so merili tudi hrapavosti površin, jedkanih s H_2SO_4 , kakor tudi z raztopino H_2SO_4 in H_2O_2 , acetonom, peskane z Al_2O_3 s SiO_2 premazom ter lasersko in plazemsко obdelane površine [4,29,86,107,111–113,118,125,126,132,134]. El-Wassefi et al. [118] so ugotovili, da so preizkušanci, jedkani z H_2SO_4 , dosegli nižje hrapavosti ($2,56 \pm 1,27 \mu\text{m}$) od peskanih in neobdelanih, kakor tudi Lee et al. [113] ($0,866 \pm 0,021 \mu\text{m}$), Stawarczyk et al. [134] ($0,39 \pm 0,07 \mu\text{m}$) in Silthampitag et al. [132] ($0,38 \pm 0,01 \mu\text{m}$) na PEEK, ojačenem z 20 % TiO_2 . Silthampitag et al. [132] so preizkušance obdelali z raztopino H_2SO_4 in H_2O_2 ($0,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$). Rezultati so bili podobni kot na neobdelani površini. Jordan Phillip [29] je v svoji raziskavi ugotovil, da so hrapavosti neobdelanih ter jedkanih preizkušancev podobne. Jedkana površina preizkušancev pri Rosentritt et al. [125] pa je nasprotno dosegla bistveno višje rezultate na PEEK ($6,76 \pm 1,11 \mu\text{m}$) v primerjavi s peskano in z neobdelano površino. Lee et al. [113] so peskali preizkušance z Al_2O_3 s SiO_2 premazom, ki so dosegli najvišje hrapavosti ($2,126 \pm 0,035 \mu\text{m}$), podobne površini, peskani z Al_2O_3 . Culhaoglu et al. [112] so najvišje vrednosti hrapavosti dosegli pri lasersko obdelanih preizkušancih ($2,85 \pm 0,20 \mu\text{m}$). Predobdelava z acetonom ($0,54 \pm 0,17 \mu\text{m}$), Culhaoglu et al. [112], je dala podobne rezultate kakor neobdelana površina preizkušancev ($0,53 \pm 0,15 \mu\text{m}$), medtem ko je imela jedkana površina nižjo hrapavost ($0,35 \pm 0,14 \mu\text{m}$) kot neobdelana površina preizkušancev. Caglar et al. [86] so pri lasersko obdelanih preizkušancih ($1,19 \pm 0,20 \mu\text{m}$) dosegli nižje rezultate kakor pri peskanih preizkušancih ($2,64 \pm 0,28 \mu\text{m}$) in podobne rezultate kot pri neobdelani površini preizkušancev ($1,11 \pm 0,09 \mu\text{m}$). Ates et al. [114] so dokazali, da je višja hrapavost površine BioHPP značilna za predobdelavo z laserjem in dodatnim peskanjem s $50 \mu\text{m}$ Al_2O_3 ($2,20 \pm 0,23 \mu\text{m}$) in za predobdelavo z laserjem in dodatnim peskanjem z $30 \mu\text{m}$ Al_2O_3 s SiO_2 premazom ($2,31 \pm 0,52 \mu\text{m}$). Prav tako so kombinirali vrsto predobdelave tudi Keul et al. [108], kjer so preizkušanci, ki so bili jedkani z raztopino H_2SO_4 in H_2O_2 in naknadno peskani, dosegli najvišje hrapavosti površine ($0,818 \pm 0,020 \mu\text{m}$). Nasprotno so Schwitalla et al. [126] s kombinirano predobdelavo (plazemska predobdelava in peskanje) dosegli nižje hrapavosti površine kot na peskanih preizkušancih ne glede na osnovni material. Younis et al. [4] so poleg neobdelane in peskane površine BioHPP merili tudi hrapavost plazemsко obdelane površine ($3,38 \pm 0,44 \mu\text{m}$), ki je bila malenkost višja od neobdelane površine ($3,32 \pm 0,75 \mu\text{m}$) [4, 29, 86, 107, 111-113, 118, 125, 126, 132, 134].

4.4.2 Rezultati testa hrapavosti BioHPP plus

Rezultati preizkusa hrapavosti BioHPP plus so zbrani v tabeli 15.

Tabela 14: Rezultati merjenja hrapavosti različno predobdelanih preizkušancev BioHPP plus

Neobdelani preizkušanci BioHPP plus				
	Prva meritev (µm)	Druga meritev (µm)	Tretja meritev (µm)	Povprečje (µm)
1. preizkušanec	1,339	2,471	1,982	
2. preizkušanec	1,780	1,602	1,869	
Povprečna vrednost in odstopanje				1,841 ± 0,382
Preizkušanci BioHPP plus, peskani s 110 µm Al₂O₃				
	Prva meritev (µm)	Druga meritev (µm)	Tretja meritev (µm)	Povprečje (µm)
1. preizkušanec	1,402	1,505	1,308	
2. preizkušanec	1,469	0,957	1,354	
3. preizkušanec	1,198	1,087	1,312	
Povprečna vrednost in odstopanje				1,29 ± 0,18
Polirani preizkušanci BioHPP plus				
	Prva meritev (µm)	Druga meritev (µm)	Tretja meritev (µm)	Povprečje (µm)
1. preizkušanec	0,020	0,017	0,017	
2. preizkušanec	0,026	0,021	0,020	
3. preizkušanec	0,021	0,019	0,027	
Povprečna vrednost in odstopanje				0,02 ± 0,004

Hrapavosti na neobdelani površini BioHPP plus (tabela 15) so bistveno višje kot na neobdelani površini BioHPP (tabela 13). Hrapavost peskanega preizkušanca BioHPP plus je malenkost višja kakor pri peskanem BioHPP. Podobno je tudi površinska hrapavost poliranega BioHPP plus malenkost višja od poliranega BioHPP, kar je lahko posledica izdelave preizkušancev. Pri stiskanju vseeno lahko med postopkom nastanejo manjše poroznosti, ki jih pri CAD/CAM blokih ne zasledimo. Ravno to lahko vpliva na končno hrapavost površine poliranega BioHPP plus. Sicer iz podatkov iz literature na BioHPP lahko vidimo, da so neobdelani preizkušanci dosegli bistveno višje hrapavosti površine kakor peskani s 110 µm Al₂O₃, vzrok česar je lahko nepoliranje naših preizkušancev z brusnim papirjem in drugačni parametri meritve. Trend naraščanja hrapavosti po peskanju s 110 µm Al₂O₃ sicer ni prisoten, vseeno pa je bistveno nižja hrapavost površine na poliranih preizkušancih BioHPP plus.

4.5 Rezultati testa omočljivosti površine

Preizkusi omočljivosti so bili izvedeni na istih vzorcih kot za preizkus hrapavosti.

4.5.1 Rezultati omočljivosti površine BioHPP

Rezultati preizkusa omočljivosti na neobdelanih, peskanih in poliranih preizkušancih BioHPP so zbrani v tabeli 16.

Tabela 15: Rezultati testa omočljivosti glede na različne predpriprave površine BioHPP

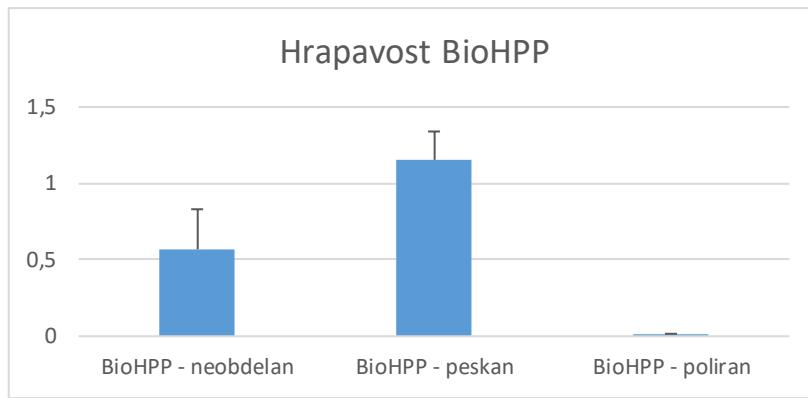
Preizkušanec BioHPP – voda	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)	Preizkušanec BioHPP – dijodometan	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)
	1	76,69		1	58,23
	2	72,72		2	58,26
	3	77,31		3	53,78
	Mediana	75,57		Mediana	56,76
	Standardna deviacija	2,49		Standardna deviacija	2,58
Preizkušanec BioHPP, peskan – voda	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)	Preizkušanec BioHPP, peskan – dijodometan	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)
	1	88,26		1	14,5
	2	90,33		2	14,1
	3	99,75		3	13,2
	Mediana	89,75		Mediana	13,93
Preizkušanec BioHPP, poliran – voda	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)	Preizkušanec BioHPP, poliran – dijodometan	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)
	1	102,2		1	38,1
	2	102,9		2	42
	3	103,6		3	42,3
	Mediana	102,90		Mediana	40,80
	Standardna deviacija	0,70		Standardna deviacija	2,34

Na podlagi kotov omočenja smo nato izračunali s pomočjo računalniškega programa SCA-20 po Owen, Wendt, Rabel in Kaelble (OWRK) metodi [29, 43] površinsko prosto energijo BioHPP glede na različne predobdelave. Rezultati površinske proste energije različno predobdelanih preizkušancev BioHPP so zbrani v tabeli 17 [29, 43].

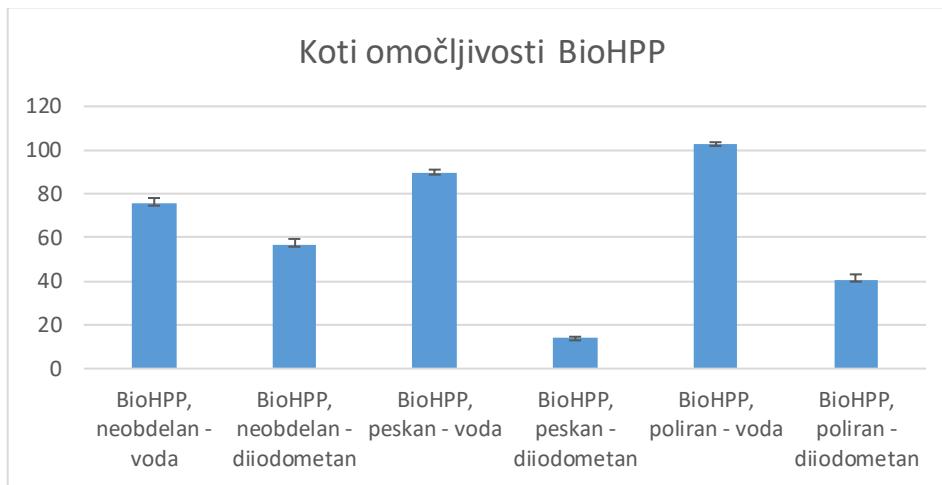
Tabela 16: Rezultati površinske proste energije različno predobdelanih preizkušancev BioHPP

Preizkušanec	Površinska prosta energija (mN/m)	Disperzni del (mN/m)	Polarni del (mN/m)
BioHPP - neobdelan	34,10	23,67	10,43
BioHPP - peskan	49,39	48,90	0,48
BioHPP - poliran	40,93	40,93	0,01

Na slikah 22 in 23 sta grafična prikaza hrapavosti in kontaktnih kotov površin BioHPP, na osnovi katerih lahko sklepamo na povezave med hrapavostjo in omočljivostjo površine.



Slika 22: Grafični prikaz hrapavosti površine na različno obdelanih površinah BioHPP



Slika 23: Grafični prikaz kontaktnih kotov na različno obdelanih površinah BioHPP

Rezultati za preizkus omočljivosti (slika 23) so primerljivi z rezultati v literaturi. Prav tako je iz diagramov razvidno, da sta površinska hrapavost in omočljivost soodvisni. Pri peskanih preizkušancih lahko vidimo, da bolj kot je hrapava peskana površina, bolj je površina hidrofobna; posledično je višji kot omočenja s polarnim topilom in nižji z nepolarnim topilom (dijodometan). Prav tako visok kot omočenja opazimo pri poliranih vzorcih, verjetno zaradi uporabe sredstev za poliranje z vsebnostjo voska (Acrypol) in končnega polirnega sredstva, ki vsebuje delce Al_2O_3 (Abrasol Starglanz), ki zgladijo še najmanjše hrapavosti na površini.

Objavljeni rezultati omočljivosti površine so zbrani v tabelah 18 in 19 [29, 107, 111, 112, 126, 134].

Tabela 17: Rezultati kontaktnih kotov pri preizkusu omočljivosti površine v objavljenih raziskavah [111, 112, 126, 134]

Članek	Uporabljeni material	Uporabljeno topilo	Predobdelave preizkušancev	Rezultati (°)
Culhaoglu et al., 2017 [112]	BioHPP	voda	Neobdelani preizkušanci Peskanje s 30 µm Al ₂ O ₃ s SiO ₂ premazom Jedkani preizkušanci s H ₂ SO ₄ Preizkušanci redobdelani z acetonom Peskani preizkušanci s 110 µm Al ₂ O ₃ Lasersko obdelani preizkušanci (Yb:PL)	79,67 ± 4,97 48,04 ± 6,28 76,07 ± 6,61 70,19 ± 4,49 84,83 ± 4,56 103,06 ± 4,88
Schwitalla et al., 2017 [126]	Neojačen PEEK PEEK ojačen z 20 % TiO ₂ PEEK ojačen z 20 % TiO ₂ in 1 % pigmentov	Destilirana voda	Neobdelani preizkušanci Plazemsko obdelani preizkušanci Peskanji preizkušanci s 110 µm Al ₂ O ₃ Peskanji preizkušanci s 110 µm Al ₂ O ₃ in plazemsko predobdelani	66,2 ± 6,14; 72,6 ± 7,27; 69,25 ± 3,77 2,4 ± 2,07; 6 ± 2,55; 3,5 ± 1,29 108,4 ± 11,41; 100,6 ± 4,56; 84,25 ± 3,77 2,8 ± 1,3; 2 ± 1,58; 0 ± 0
Stawarczyk et al. 2013 [134]	Neojačen PEEK	Destilirana voda in dijodometan	Neobdelani preizkušanci Jedkani preizkušanci s H ₂ SO ₄ Peskanji preizkušanci s 50 µm Al ₂ O ₃ Peskanji preizkušanci s 110 µm Al ₂ O ₃ Peskanje s 30 µm Al ₂ O ₃ s SiO ₂ premazom	74,6 ± 4,9; 30,4 ± 6,5 71,5 ± 8,9; 16,9 ± 3,6 79,7 ± 7,5; 23,5 ± 6,3 55,7 ± 6,6; 13,0 ± 3,0 22,7 ± 5,9; 7,4 ± 1,3

Tabela 18: Rezultati prostih površinskih energij pri preizkusu omočljivosti površine v objavljenih raziskavah [29, 108]

Članek	Uporabljeni material	Uporabljeno topilo	Predobdelave preizkušancev	Rezultati (mN/m ²)
Jordan Philipp, 2018 [29]	PEEK	Destilirana voda in dijodometan	Neobdelani preizkušanci Jedkani preizkušanci s H ₂ SO ₄ Peskanji preizkušanci s 110 µm Al ₂ O ₃	48,4 ± 1,9 46,4 ± 1,2 50,1 ± 3,8
Keul et al., 2014 [108]	Neojačen PEEK	Destilirana voda in dijodometan	Peskani preizkušanci s 50 µm Al ₂ O ₃ Jedkani preizkušanci z raztopino H ₂ SO ₄ in H ₂ O ₂ Peskanji preizkušanci s 50 µm Al ₂ O ₃ in jedkani z raztopino H ₂ SO ₄ in H ₂ O ₂ Neobdelani preizkušanci	51,2 47,8 50,7 48,0

V raziskavi Culhaoglu et al. [112], kjer so merili omočljivost BioHPP na različno predobdelanih površinah, so na neobdelani površini izmerili kot omočenja 79,67 ± 4,97° ter na površini, peskani s 110 µm Al₂O₃, 84,83 ± 4,56°, kar je podobno našemu rezultatu (75,57 ± 2,49°; 89,75 ± 1,30°). Pri Schwitalla et al. [126], kjer so preizkus omočljivosti izvajali na neojačenem PEEK, PEEK ojačenem z 20 % TiO₂ in PEEK ojačenem z 20 % TiO₂ in 1 % barvnega pigmenta, lahko opazimo, da kontaktni koti

variirajo. Na neobdelani površini preizkušancev PEEK z 20 % TiO₂ je bil kontaktni kot z vodo $72,6 \pm 7,27^\circ$ ter na površini, peskani s 110 µm Al₂O₃, $100,6 \pm 4,56^\circ$. Kontaktni kot na neobdelani površini je dokaj primerljiv z našimi rezultati, medtem ko so na peskani površini izmerili bistveno višje kote kot mi. V raziskavi Jordan Philippa [29], so na neobdelanem PEEK izmerili površinsko prosto energijo $48,4 \pm 1,9$ mN/m, kar je višje kot v našem preizkusu na neobdelanem BioHPP (34,10 mN/m). V raziskavi so prav tako uporabili OWRK metodo računanja površinske proste energije in destilirano vodo ter dijodometan kot testni tekočini. Rezultat nam pokaže, da ojačevalo vpliva na površinsko prosto energijo BioHPP. Višjo površinsko prosto energijo na neobdelanem PEEK so določili tudi Keul et al. [108] (48,0 mN/m) tudi z destilirano vodo in dijodometanom. Prosta površinska energija na PEEK, peskanem s 50 µm Al₂O₃ (51,2 mN/m), je bila podobna prosti površinski energiji na peskanih preizkušancih v naši raziskavi (49,39 mN/m). Kontaktni koti na neobdelanem PEEK (Stawarczyk et al. [134]) so pri destilirani vodi ($74,6 \pm 4,9^\circ$) podobni našim, medtem ko so pri dijodometanu bistveno nižji ($30,4 \pm 6,5^\circ$) kot naši kontaktni koti ($56,76 \pm 2,58^\circ$). Podobna razlika se pojavi tudi na peskani površini s 110 µm Al₂O₃, kjer so sicer pri destilirani vodi izmerili nižje kontaktne kote ($55,7 \pm 6,6^\circ$) in z dijodometanom kote podobne našim ($13,0 \pm 3,0^\circ$; $13,93 \pm 0,67^\circ$). Poliranje površine je površinsko energijo nekoliko povišalo. Površinska energija polirane površine (40,93 mN/m) je še vedno blizu površinske energije poliranega PEEK brez dodatkov (34 – 46 mN/m) [29, 107, 111, 112, 126, 134].

Rezultati nakazujejo primerljivost s študijami v literaturi in da je površina BioHPP po pričakovanih hidrofobnega značaja ter sledimo trendu višjega kontaktnega kota z vodo na peskani in polirani površini v primerjavi z neobdelano površino. Prav tako ugotovimo, da s peskanjem znatno vplivamo na zvišanje kontaktnega kota in posledično proste površinske energije BioHPP. Sicer naš rezultat ni vzpodbuden, saj je želja, da se kot omočljivosti z destilirano vodo (polarnim topilom) na BioHPP zniža. Kljub zvišanju kontaktnega kota z destilirano vodo pa se površinska energija peskane površine poviša, kakor tudi hrapavost, kar lahko pripomore k boljši trdnosti vezi s fasetirnimi kompoziti. Površinska prosta energija na polirani površini je sicer višja kakor na neobdelani površini, kar sicer ni zaželeno, ker se tako zobne obloge lažje nabirajo na površini.

4.5.2 Rezultati omočljivosti površine BioHPP plus

Rezultati preizkusa omočljivosti na neobdelanem BioHPP plus so zbrani v tabeli 20.

Tabela 19: Rezultati testa omočljivosti glede na različne predpriprave površine BioHPP plus

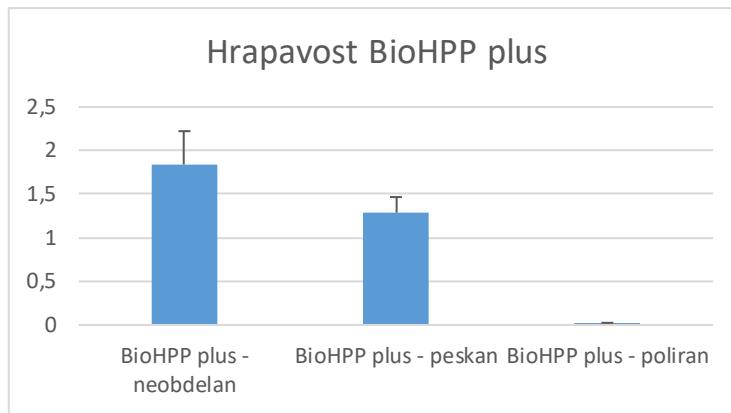
Preizkušanec BioHPP plus, neobdelan – voda	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)	Preizkušanec BioHPP plus, ... – dijodometan	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)
	1	102,48		1	0
	2	101,28		2	0
	3	103,79		3	0
	Mediana	102,52		Mediana	0
	Standardna deviacija	1,26		Standardna deviacija	0
Preizkušanec BioHPP plus, peskan – voda	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)	Preizkušanec BioHPP plus, peskan – dijodometan	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)
	1	108,3		1	10,5
	2	108,9		2	8,2
	3	103,4		3	11,8
	Mediana	106,87		Mediana	10,17
	Standardna deviacija	3,02		Standardna deviacija	1,82
Preizkušanec BioHPP plus, poliran – voda	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)	Preizkušanec BioHPP plus, poliran – dijodometan	Št. preizkusa	Kontaktni kot (°)
	1	90,8		1	39,1
	2	87,2		2	41,1
	3	89,3		3	41
	Mediana	89,10		Mediana	40,40
	Standardna deviacija	1,81		Standardna deviacija	1,13

Rezultati izračunov prostih površinskih energij po metodi OWRK so zbrani v tabeli 21.

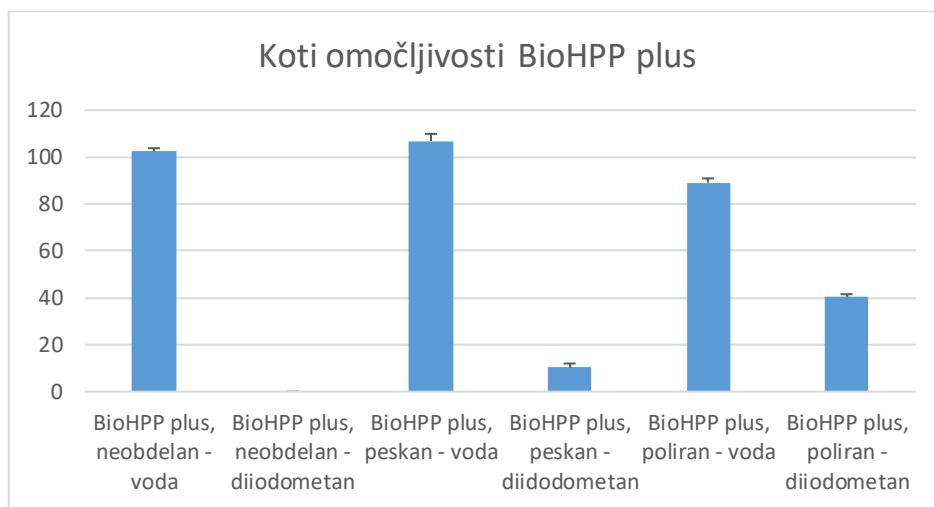
Tabela 20: Rezultati površinske proste energije različno predobdelanih preizkušancev BioHPP plus

Preizkušanec	Površinska prosta energija (mN/m)	Disperzni del (mN/m)	Polarni del (mN/m)
BioHPP plus - neobdelan	55,51	55,06	0,45
BioHPP plus - peskan	56,68	55,56	1,12
BioHPP plus - poliran	38,80	37,09	1,71

Na slikah 24 in 25 sta grafična prikaza hrapavosti in kontaktnih kotov površin BioHPP plus, na osnovi katerih lahko sklepamo na povezave med hrapavostjo in omočljivostjo površine.



Slika 24: Grafični prikaz hrapavosti površine na različno obdelanih površinah BioHPP plus



Slika 25: Grafični prikaz kontaktnih kotov na različno obdelanih površinah BioHPP plus

Kakor je razvidno iz rezultatov (slika 25), je kot omočljivosti na neobdelanem BioHPP plus z vodo visok ($102,52 \pm 1,26^\circ$), medtem ko je z dijodometanom 0° . To pomeni, da je površina vzorca zelo hidrofobna, prav tako pa je tudi zelo hrapava. Na peskanem BioHPP plus so bili koti omočljivosti z destilirano vodo bistveno višji ($106,87 \pm 3,02^\circ$) kot na peskanem BioHPP, kar pomeni, da je omočljivost površine BioHPP z destilirano vodo veliko boljša, kot na BioHPP plus. Površinska energija in kontaktni kot sta bila na peskani površini BioHPP plus višja kakor na peskani površini BioHPP, kar je lahko posledica višje hrapavosti površine. Pri polirani površini BioHPP plus ni opaznih bistvenih sprememb omočljivosti površine kakor tudi površinske energije. Površinska energija neobdelanega PEEK znaša med 42 in 48 mJ/m^2 , kar je višja površinska energija kakor v naši raziskavi na BioHPP, a nižja kot za BioHPP plus. Tudi BioHPP plus sledi trendu višanja kontaknega kota po peskanju površine, kljub višji hrapavosti neobdelane površine pred peskanjo površino BioHPP plus, vendar pa ne sledi trendu na polirani površini, kjer je kontaktni kot z vodo bistveno nižji kakor na BioHPP.

4.6 Rezultati strižnega preizkusa

V poglavju 4.6, tabeli 25 in prilogah 6 ter 7 so zbrani rezultati strižnega preizkusa BioHPP in BioHPP plus z različnimi predobdelavami in kompozitnimi fasetami, kakor je opisano v tabelah 2 in 3.

Primer rezultata, ki se je izrisal v programu Vuhi-stress 2020, je v prilogi 5.

4.6.1 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP s fasetirnim kompozitom Visio.lign, skupine AV, BV, CV, DV, EV, FV in GV

V prilogi 6 so mediane rezultatov strižnega preizkusa skupin AV, BV, CV, DV, EV, FV in GV, pri katerih smo uporabili BioHPP in fasetirni kompozit Visio.lign sistema (tabela 2). Najvišje strižne trdnosti je dosegla skupina FV ($26,31 \pm 4,17$ MPa), ki je imela površino, peskano s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3 in nanešenim adhezivom Visio.link. Sledijo ji skupine DV, EV in CV ($25,59 \pm 3,17$ MPa, $23,66 \pm 3,85$ MPa in $23,42 \pm 2,49$ MPa). Zanimivo je, da je skupina CV, ki je imela le peskano površino, očiščeno v ultrazvočni napravi z 80 % etanolom, dosegla višje rezultate, kot skupina GV ($20,31 \pm 6,56$ MPa), ki je imela enako pripravo površine kot skupina CV in dodan adheziv Visio.link. Iz tega bi lahko sklepali, da je prišlo med izhlapevanjem etanola in nanašanjem Visio.linka do nanašanja nečistoč na površino, ki jih med izdelavo nismo zasledili. Poleg tega so lahko imeli preizkušanci skupine GV na stiku med obema materialoma napake pri nanašanju kompozita v slojih, katere težko preprečimo.

Po pričakovanjih je najnižji rezultat dosegla skupina AV ($7,27 \pm 3,86$ MPa), ki ni imela obdelane površine. Sledila ji je skupina BV, ki ima že bistveno višje rezultate ($17,68 \pm 3,75$ MPa), kar pomeni, da peskanje površine s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3 bistveno pripomore k izboljšanju strižne trdnosti vezi med BioHPP in kompozitnim sistemom Visio.lign. Prav tako k izboljšanju vezi bistveno pripomore čiščenje v 80 % etanolu, kot je razvidno pri skupini CV in po peskanju s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3 tudi nanos primerja MKZ primerja (skupina DV). Skupina EV je dosegla nižji rezultat kot skupina DV, kar je lahko posledica nanašanja adheziva Visio.link in primerja MKZ primer ter posledično večja možnost nastanka napak med delovnim procesom (nabiranje nečistoč na površini in posledično slabša vez s fasetirnim kompozitom). Rezultati strižnih preizkusov objavljenih raziskav s kompozitnim sistemom Visio.lign so zbrani v tabeli 22 [4, 55, 86, 89, 110, 111, 113, 118].

Tabela 21: Rezultati strižnih preizkusov objavljenih raziskav s fasetirnim sistemom Visio.lign [4, 55, 86, 89, 110, 111, 113, 118, 157]

Članek	Material	Predobdelave preizkušancev (poliranje z brusnim papirjem)	Adheziv	Fasetirni kompozit	Čas preizkusa	Rezultati (MPa)
Schulte et al., 2015 [89]	a) Rezkan BioHPP	Peskanje s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3	1) Rocatec	Combo.lign cement z ali	Takoj (t)	a+2+Co+t ($24,71 \pm 4,48$)

Članek	Material	Predobdelave preizkušancev (poliranje z brusnim papirjem)	Adheziv	Fasetirni kompozit	Čas preizkusa	Rezultati (MPa)
	b) Stiskan BioHPP c) PEEK – Optima		2) Visio.link 3) Solobond Plus	brez opakra (Co in C) Sinfony (S)	Umetno staranje (s)	a+2+Co+s (22,38 ± 4,06) a+2+C+t (23,63 ± 3,08) a+2+C+s (20,73 ± 3,30) b+2+Co+t (25,47 ± 3,61) b+2+Co+s (23,41 ± 3,31) b+2+C+t (21,48 ± 5,35) b+2+C+s (19,39 ± 4,48) c+2+C+t (20,82 ± 4,13) c+2+C+s (16,68 ± 2,68) c+2+Co+t (23,74 ± 2,79) c+2+Co+s (19,77 ± 4,05)
EL-Wassefy et al., 2019 [118]	BioHPP	a) Neobdelani b) Jedkani s H_2SO_4 c) Peskani s 50 $\mu m Al_2O_3$ d) Peskani s 110 $\mu m Al_2O_3$	Visio.link	Crea.lign (C) SR Nexco (N)	Takoj (t) Umetno staranje (s)	a+C+t (4,80 ± 2,68) a+C+s (7,76 ± 8,18) b+C+t (6,56 ± 0,40) b+C+s 13,80 ± 5,82) c+C+t (6,49 ± 1,14) c+C+s (7,29 ± 5,14) d+C+t (6,14 ± 0,46) d+C+s (10,71 ± 2,06)
Jahandideh et al., 2020 [55]	BioHPP	a) Neobdelani b) Lasersko obdelani s CO_2 c) Lasersko obdelani z Er:YAG	Visio.link	Crea.lign (C)	Umetno staranje (s)	a+C+s (14,4 ± 1,7) b+C+s (10,6 ± 1,9) c+C+s (7,7 ± 1,8)
Ates et al., 2018 [114]	Rezkan BioHPP	a) Neobdelani b) Peskani s 50 $\mu m Al_2O_3$ c) Peskani s 30 $\mu m Al_2O_3$ s SiO_2 premazom	Visio.link	Crea.lign	Umetno staranje (s)	a+C+s (6,35 ± 1,21) b+C+s (10,97 ± 2,88)

Članek	Material	Predobdelave preizkušancev (poliranje z brusnim papirjem)	Adheziv	Fasetirni kompozit	Čas preizkusa	Rezultati (MPa)
		d) Lasersko obdelani (Er:YAG) e) Lasersko obdelani (Er:YAG) in peskani s 50 µm Al ₂ O ₃ f) Lasersko obdelani (Er:YAG) in peskani s 30 µm Al ₂ O ₃ s SiO ₂ premazom				c+C+s (12,07 ± 2,82) d+C+s (6,03 ± 1,04) e+C+s (12,09 ± 2,08) f+C+s (13,14 ± 1,45)
Caglar et al., 2018 [86]	Rezkan BioHPP	a) Neobdelani b) Peskani s 50 µm Al ₂ O ₃ c) Peskani s 30 µm Al ₂ O ₃ s SiO ₂ premazom d) Lasersko obdelani (Er:YAG)	Visio.link (V) Signum PEEK Bond (S)	Panavia SA Cement Plus	Umetno staranje (s)	a+V+s (12,54 ± 2,19) b+V+s (19,86 ± 2,52) c+V+s (18,76 ± 1,97) d+V+s (9,69 ± 1,69)
Younis et al., 2018 [4]	a) rezkan PEEK ojačen s steklenimi delci b) rezkan BioHPP	Brez poliranja 1) Neobdelani 2) Plazemsko obdelani 3) Peskani s 110 µm Al ₂ O ₃	Visio.link	Crea.lign (C)	Umetno staranje (s)	a+1+C+s (5,68) a+2+C+s (10,78) a+3+C+s (5,83) b+1+C+s (3,56) b+2+C+s (12,85) b+3+C+s (3,93)
Yousry et al., 2018 [111]	Rezkan BioHPP	Brez poliranja Peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ a) RelyX Unicem b) Fuji plus c) DTK cement d) Combo.lign cement	Visio.link	1) Dentin 2) breCAM.HIPC	Umetno staranje (s)	a+1+s (2,07 ± 0,95) b+1+s (3,77 ± 1,64) c+2+s (6,24 ± 2,29) d+2+s (2,42 ± 0,79)
Culhaoglu et al., 2020 [112]	Rezkan BioHPP	Brez poliranja a) Neobdelani b) Peskani s 30 µm Al ₂ O ₃ s SiO ₂ premazom c) Jedkani s H ₂ SO ₄	Visio.link	Combo.lign cement	Umetno staranje (s)	a+s (5,09 ± 2,14) b+s (8,07 ± 2,54) c+s (15,82 ± 4,23) d+s (5,98 ± 1,54) e+s (10,81 ± 3,06) f+s (11,46 ± 1,97)

Članek	Material	Predobdelave preizkušancev (poliranje z brusnim papirjem)	Adheziv	Fasetirni kompozit	Čas preizkusa	Rezultati (MPa)
		d) Predobdelani z acetonom e) Peskani s 110 µm Al ₂ O ₃ f) Lasersko obdelani (Yb:PL)				
Bredent GmbH (Universitätsklinikum Jena, Zentrum für Zahn – und Kieferheilkunde, 2021) [157]	Stiskan BioHPP (a) stiskan BioHPP plus (b)	Ni podatkov	Visio.link	Combo.lign (c)	Umetno staranje (s)	a+c ($25,2 \pm 0,8$) b+c ($33,7 \pm 2,0$) a+c+s ($21,4 \pm 0,8$) b+c+s ($30,1 \pm 2,5$)

Rezultati avtorice Schulte [89], ki je določila strižno trdnost rezkanih preizkušancev BioHPP, stiskanih preizkušancev BioHPP in PEEK-OPTIMA ter nanosov cementa Combo.lign in kompozitnega sistema Sinfony, so dokaj primerljivi. Najvišje strižne trdnosti so dosegli preizkušanci stiskanih BioHPP, na katere so nanesli adheziv Visio.link in cement Combo.lign ($25,47 \pm 3,61$ MPa), rezkani BioHPP preizkušanci pa so z adhezivom Visio.link in cementom Combo.lign dosegli $24,71 \pm 4,48$ MPa. Naši preizkušanci so dosegli najvišji rezultat prav tako pri nanosu adheziva Visio.link, in sicer $26,31 \pm 4,17$ MPa, kar je višje kakor pri Schulte [89]. Razlika je, da mi preizkušancev pred obdelavo nismo brusili z brusnim papirjem ter da smo uporabili drugačno metodo preizkušanja. Prav tako v raziskavi ni podano, koliko časa in pri kakšnem tlaku so peskali površino preizkušancev, kar je lahko vzrok za razlike v rezultatih. Tudi način izdelave kompozitnega nanosa je drugačen, ker smo v naši raziskavi fasetirni kompozit nanašali po slojih, medtem ko so v raziskavi Schulte [89] izdelali kalup točnih dimenzij, ga postavili na osnovo (BioHPP ali PEEK-OPTIMA) ter ga napolnili s fasetirnim kompozitom in ga polimerizirali (dvakrat po 180 s) [89].

Rezultati naše študije so prav tako bistveno višji od rezultatov El-Wassefy et al. [118], kjer so uporabili rezkani BioHPP in nanj nanašali fasetirni kompozit SR Nexco ali Crea.lign. Pri tem niso uporabili preopakra Combo.lign, kakor smo ga v naši študiji. Najvišje rezultate so dosegli preizkušanci, ki so bili obdelani s H₂SO₄ in z nanosom opakra ter Crea.lign kompozita po umetnem staranju ($13,80 \pm 5,82$ MPa). Pred umetnim staranjem so najvišje rezultate dosegli preizkušanci iste skupine, ki pa so bili mnogo nižji ($6,56 \pm 0,40$ MPa). Peskani preizkušanci so dosegli bistveno nižje rezultate, tako pred ($6,14 \pm 0,46$ MPa) kot tudi po umetnem staranju ($10,71 \pm 2,06$ MPa). Zanimivo je, da so pred umetnim staranjem dosegli višjo strižno trdnost preizkušanci, peskani s 50 µm Al₂O₃, in ne preizkušanci, peskani s 110 µm Al₂O₃ [118].

Jahandideh et al. [55] so izvedli strižni preizkus na neobdelanih preizkušancih, in na preizkušancih, obdelanih z laserjem (Er:YAG in CO₂ laser). Najvišje vrednosti so dosegli preizkušanci, obdelani z Er:YAG laserjem, medtem ko so pričakovano neobdelani preizkušanci dosegli najnižji rezultat strižne trdnosti ($7,7 \pm 1,8$ MPa). Rezultat je zelo podoben rezultatu v našem preizkusu ($7,27 \pm 3,86$ MPa), razlika je samo v tem, da so pri Jahandideh et al. [55] preizkušance brusili z brusnim papirjem in niso nanesli preopakra Combo.lign [55].

Younis [4] je dosegel na neobdelanem BioHPP nižje rezultate (3,56 MPa) kot v naši raziskavi ($7,27 \pm 3,86$ MPa), enako pa tudi na peskanih preizkušancih (110 µm Al₂O₃) z nanešenim adhezivom Visio.link (12,85 MPa; $26,31 \pm 4,17$ MPa). Razlika je v tem, da niso uporabili preopakra Combo.lign, kar vpliva na veliko višje rezultate naših preizkušancev [4].

Ates et al. [114] so preizkušance iz BioHPP razdelili v pet skupin (neobdelani, lasersko obdelani (Er:YAG), peskani s 50 µm Al₂O₃, peskani s 50 µm Al₂O₃ s SiO₂ premazom in kombinacije: peskanje s 50 µm Al₂O₃ in laserska obdelava ter peskanje s 30 µm Al₂O₃ s SiO₂ premazom in laserska obdelava. Nanje so nanesli opaker Crea.lign in fasetirni kompozit Crea.lign (brez uporabe preopakra Combo.lign). Najvišje vrednosti je dosegla skupina, peskana s 30 µm Al₂O₃ s SiO₂ premazom in lasersko obdelana ($13,14 \pm 1,45$ MPa), medtem ko je najnižjo strižno trdnost dosegla skupina, obdelana samo z laserjem ($6,03 \pm 1,04$ MPa). Skupina, peskana s 50 µm Al₂O₃ in nanešenim adhezivom Visio.link je dosegla bistveno nižje rezultate ($10,97 \pm 2,88$ MPa) kakor v naši raziskavi skupina, peskana s 110 µm Al₂O₃ ($26,31 \pm 4,17$ MPa). Prav tako je nižje rezultate dosegla tudi neobdelana skupina ($6,35 \pm 1,21$ MPa). Oboje je verjetno posledica neuporabe preopakra Combo.lign, ki bistveno izboljša strižno trdnost vezi [114].

Caglar et al. [86] so merili strižno trdnost vezi med rezkanim BioHPP z nanosom cementa Panavia SA cement plus. Prav tako so uporabili adheziv (Visio.link ali Signum PEEK bond). Ena skupina je bila pri vsaki pripravi površine (brez predobdelave, peskanje s 50 µm Al₂O₃, peskanje s 30 µm Al₂O₃ s SiO₂ premazom in laserska predobdelava) brez adheziva. Kontrolna skupina brez predpriprave površine je dosegla z nanosom adheziva Visio.link $12,54 \pm 2,19$ MPa, kar je bistveno višja strižna trdnost glede na naše preizkušance. Razlog je lahko v tem, da so preizkušance brusili z brusnim papirjem. Peskana skupina je dosegla z adhezivom Visio.link nižje rezultate ($19,86 \pm 2,52$ MPa), kakor smo jih v naši študiji v skupini FV z nanosom kompozitnega sistema Visio.lign ($26,31 \pm 4,17$ MPa) [86].

Yousry et al. [111] so uporabili rezkani BioHPP ter na preizkušance nanesli cement DTK ali Combo.lign za tvorbo vezi z BreCAM.HIPC ter Relyx Unicem Aplicap ali Resin reinforced Glass ionomer GC Fuji Plus za tvorbo vezi z dentinom. Ugotovili so, da je višjo strižno trdnost z BioHPP dosegla skupina z nanešenim rezkanim kompozitnim diskom BreCAMHIPC in cementiranim s cementom DTK ($6,24 \pm 2,29$ MPa). Rezultat

je mnogo nižji od vseh naših rezultatov po različnih predobdelavah površine. Strižna trdnost vezi BioHPP z dentinom je bila mnogo nižja ($3,77 \pm 1,64$ MPa) [111].

Culhaouglu et al. [112] so merili strižno trdnost med BioHPP ter cementom Combo.lign z uporabo adheziva Visio.link, glede na različne priprave površine (peskanje z Al_2O_3 s SiO_2 premazom, predobdelava z acetonom, jedkanje z 98 % H_2SO_4 , peskanje s 110 μm Al_2O_3 , laserska predobdelava (Yb:PL laser) ter brez predobdelave). Ugotovili so, da je najvišjo strižno trdnost dosegla jedkana skupina ($15,82 \pm 4,23$ MPa), vendar pa je bila še vedno veliko nižja od naših najvišjih rezultatov. Peskana skupina je dosegla strižno trdnost $10,81 \pm 3,06$ MPa, kar je veliko nižji rezultat od naše skupine, ki je bila peskana in z nanosom adheziva Visio.link ($26,31 \pm 4,17$ MPa). Neobdelana skupina z uporabo adheziva Visio.link je prav tako dosegla nižje rezultate ($5,09 \pm 2,14$ MPa) tako kot neobdelana skupina brez uporabe adheziva Visio.link v naši raziskavi ($7,27 \pm 3,86$ MPa).

Rezultati naše raziskave so prav tako primerljivi z rezultati, ki so jo izvedli na Universität klinikum Jena, Zentrum für Zahn- und Kieferheilkunde, kjer so pred staranjem na stiskanem BioHPP z adhezivom Visio.link, dosegli $25,2 \pm 0,8$ MPa, medtem ko smo v naši raziskavi dosegli pri skupini FV, ki je prav tako imela nanešen adheziv Visio.link, $26,31 \pm 4,17$ MPa [157].

Strižni moduli preizkušancev BioHPP s kompozitnim sistemom Visio.lign so podani v prilogi 7. Tudi strižni moduli sovpadajo z rezultati strižne trdnosti. Primerljive strižne module kot tudi strižne trdnosti sta dosegli skupini FV in DV. Sledijo jima skupine EV, CV, BV, GV in AV.

4.6.2 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP s fasetirnim kompozitom SR Nexco, skupine AN, BN, CN, DN, EN, FN in GN

V prilogi 6 so mediane rezultatov strižnega preizkusa na podlagi median skupin AN, BN, CN, DN, EN, FN in GN, pri katerih smo uporabili BioHPP in fasetirni kompozit SR Nexco. Najvišjo strižno trdnost je dosegla skupina GN (slika 42), kjer smo površino preizkušancev peskali s 110 μm Al_2O_3 , preizkušance očistili v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom in nanesli adheziv Visio.link ($25,00 \pm 6,99$ MPa). Sledita ji skupina FN in EN ($19,76 \pm 4,98$ MPa; $19,37 \pm 8,06$ MPa). Po pričakovanjih je ponovno najnižjo strižno trdnost dosegla skupina z neobdelano površino AN ($1,07 \pm 1,19$ MPa), s čimer lahko že ovržemo drugo hipotezo, ki je, da ocenjujemo, da bo strižna trdnost vezi v vsakem primeru višja od najnižje dovoljene strižne trdnosti po ISO 10477, tj. 5 MPa. Sledita ji skupini BN ($5,93 \pm 3,58$ MPa) in DN ($9,05 \pm 7,64$ MPa). Srednjo strižno trdnost je dosegla skupina CN ($14,18 \pm 3,28$ MPa). Iz rezultatov lahko sklepamo, da očiščenje preizkušancev v 80 % etanolu ter nanos adheziva Visio.link bistveno pripomore k višji strižni trdnosti med obema materialoma. Etanol dobro očisti površino, kar glede na rezultate pripomore k boljši vezi med BioHPP in Visio.linkom ter SR Nexcom. Iz rezultatov je prav tako razvidno, da MKZ primer nima bistvene vloge pri strižni trdnosti vezi. Lahko opazimo, da je strižna trdnost sicer višja od skupine BN, ki je le peskana

s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3 , vendar je še vedno bistveno nižja od skupin EN in FN, kjer je bil uporabljen tudi adheziv Visio.link. Glede na to, da sta si skupini EN in FN zelo blizu po rezultatih, lahko sklepamo, da nanos adheziva Visio.link in primerja MKZ primer in, ne igra pomembne vloge pri strižni trdnosti vezi. Velik vpliv pa ima tudi sodeč po skupini CN očiščenje preizkušancev v 80 % etanolu v primerjavi s skupino BN, pri kateri so bili preizkušanci peskani s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3 , vendar niso bili očiščeni v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom. Iz tega lahko ugotovimo, da čiščenje v etanolu bistveno pripomore k očiščenju površine in pripomore k izboljšanju strižne trdnosti vezi med BioHPP in kompozitnim sistemom SR Nexco.

V primerjavi z rezultati preizkušancev skupin z uporabo kompozitnega sistema Visio.lign so rezultati sicer slabši. Vseeno je skupina GN dosegla bistveno višje rezultate strižne trdnosti vezi kot skupina GV, kar bi lahko pomenilo, da etanol negativno vpliva na kompozitni sistem Visio.lign. Ostale skupine pa so dosegle nižjo strižno trdnost, na kar lahko vpliva sestava obeh kompozitnih sistemov. Rezultati strižnih preizkusov objavljenih raziskav s kompozitnim sistemom SR Nexco so zbrani v tabeli 23 [118, 135].

Tabela 22: Rezultati strižnih preizkusov objavljenih raziskav s kompozitnim sistemom SR Nexco [118, 135]

Članek	Uporabljeni material	Predobdelave preizkušancev	Uporabljeni adheziv	Uporabljeni fasetirni kompozit	Čas preizkusa	Rezultati (MPa)
Jin et al., 2019 [135]	a) Rezkan BioHPP b) Titan	Peskanje s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3	Visio.link (V) SR Link (SR)	SR Nexco	Umetno staranje (s)	a+V+s ($31,1 \pm 3,5$) b+SR+s ($20,5 \pm 1,8$)
EL-Wassefy et al., 2019 [118]	Rezkan BioHPP	Poliranje z brusnim papirjem a) Neobdelani b) Jedkani s H_2SO_4 c) Peskani s $50 \mu\text{m}$ Al_2O_3 d) Peskani s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3	Visio.link	Crea.lign © SR Nexco (N)	Takoj (t) Umetno staranje (s)	a+N+t ($2,17 \pm 0,89$) a+N+s ($5,37 \pm 0,99$) b+N+t ($6,51 \pm 1,54$) b+N+s ($7,25 \pm 6,54$) c+N+t ($4,44 \pm 1,27$) c+N+s ($8,29 \pm 5,11$) d+N+t ($2,97 \pm 0,62$) d+N+s ($13,60 \pm 3,20$)

Jin et al. [135] so uporabili rezkan BioHPP in fasetirni kompozit SR Nexco. Iz rezultatov lahko ugotovimo, da so po peskanju površine s $110 \mu\text{m}$ Al_2O_3 , nanosu adheziva Visio.link, kompozitnega sistema SR Nexco in po umetnem staranju 24 ur dosegli bistveno višje rezultate (31,1 MPa), kot naši preizkušanci pred umetnim staranjem ($19,76 \pm 4,98$ MPa), kar je lahko posledica dodatnega umetnega staranja. V študiji so primerjali strižno trdnost med BioHPP in SR Nexcom s titanom in SR Nexcom, pri čemer so ugotovili, da je bila strižna trdnost na titanu mnogo nižja (20,5 MPa) [135].

E-Wassefy et al. [118] so tudi uporabili kompozitni sistem SR Nexco na BioHPP osnovi. Strižna trdnost na neobdelani površini je bila malenkost višja od naših rezultatov ($2,17 \pm 0,89$ MPa, $1,07 \pm 1,19$ MPa). Strižna trdnost na peskanih preizkušancih s $110 \mu\text{m}$

Al_2O_3 z uporabo adheziva Visio.link je bila mnogo nižja ($2,97 \pm 0,62$ MPa) kakor v naši raziskavi ($19,76 \pm 4,98$ MPa). Višjo strižno trdnost so El-Wassefi et al. [118] dosegli na preizkušancih, peskanih s $50\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 ($4,44 \pm 1,27$ MPa), ki pa je bila vseeno nižja od vseh naši preizkušancev, razen skupine AN. Tudi po umetnem staranju so dosegli preizkušanci peskanih skupin nižje rezultate, ($8,29 \pm 5,11$ MPa po peskanju s $50\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 in $13,60 \pm 3,20$ MPa po peskanju s $110\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3) kakor naši preizkušanci ($19,76 \pm 4,98$ MPa) [118].

Strižni moduli preizkušancev BioHPP s fasetirnim kompozitom SR Nexco so podani v prilogi 7. Prav tako se rezultati strižne trdnosti za BioHPP s fasetirnim kompozitom SR Nexco ujemajo z rezultati strižnih modulov. Najvišje strižne module je dosegla skupina GN, sledijo ji FN, EN; CN, DN, BN in AN.

4.6.3 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP s fasetirnim kompozitom VITA VM LC, skupine AVI, BVI, CVI, DVI, EVI, FVI in GVI

V prilogi 6 so mediane rezultatov strižnega preizkusa na podlagi median skupin AVI, BVI, CVI, DVI, EVI, FVI in GVI, pri katerih smo uporabili BioHPP in fasetirni kompozit VITA VM LC. Najvišje rezultate je dosegla skupina GVI, in sicer $26,28 \pm 2,94$ MPa (slika 35). Sledita ji skupini EVI in FVI ($25,51 \pm 1,94$ MPa; $22,70 \pm 7,87$ MPa). Najnižje rezultate je pričakovano dosegla skupina AVI, brez obdelave površine ($5,39 \pm 3,17$ MPa), ostale pa so imele strižne trdnosti med obema skrajnima vrednostima: skupine BVI ($11,06 \pm 4,60$ MPa), DVI ($13,12 \pm 5,18$ MPa) in CVI ($13,95 \pm 2,55$ MPa). Iz rezultatov ponovno lahko sklepamo, da ima velik vpliv na strižno trdnost čiščenje površine z 80 % etanolom (skupini CVI in GVI) kakor tudi nanos adheziva Visio.link (GVI). Že samo nanos Visio.linka (FVI) ali nanos MKZ primerja in adheziva Visio.link (EVI) je znatno izboljšal strižno trdnost vezi. Vseeno čiščenje v ultrazvočni kopeli in nanos adheziva Visio.link (GVI) najbolj izrazito izboljša strižno trdnost vezi. Tudi čiščenje v 80 % etanolu po peskanju s $110\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 bistveno izboljša strižno trdnost vezi pred skupino BVI, kjer smo preizkušance peskali s $110\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 , kar je tudi dokaz boljše trdnosti vezi, ki jo dosežemo po očiščenju v ultrazvočni kopeli. V primerjavi s skupinami, kjer smo nanašali kompozitni sistem Visio.lign, lahko opazimo, da so strižne trdnosti v skoraj vseh skupinah bistveno nižje. Razlika se pojavi pri skupini GVI v primerjavi s skupino GV, kakor se je pojavila tudi pri SR Nexcu ter pri skupini EVI in EV. Iz rezultatov lahko sklepamo, da je vpliv čiščenja v 80 % etanolu pred nanosom adheziva Visio.link zelo velik. Pri primerjavi skupin EV in EVI lahko sklepamo, da skupna uporaba MKZ primerja in adheziva Visio.link izboljša vez pri sistemu VITA VM LC, medtem ko tega pri sistemu Visio.lign ne opazimo v takšni meri. Ob primerjavi skupin, fasetiranih s kompozitnim sistemom VITA VM LC in s SR Nexco, lahko opazimo, da so strižne trdnosti bile pri večini skupin boljše pri sistemu VITA VM LC. Nižje strižne trdnosti kot pri kompozitnem sistemu SR Nexco so dosegli le preizkušanci skupine CVI, vendar razlika ni bistvena ($13,95 \pm 2,55$ MPa; $14,18 \pm 3,28$ MPa). Rezultati strižnih preizkusov objavljenih raziskav s fasetirnim sistemom VITA VM LC so zbrani v tabeli 24 [109, 126].

Tabela 23: Rezultati strižnih preizkusov objavljenih raziskav s fasetirnim sistemom VITA VM LC [108, 127]

Članek	Uporabljeni material	Predobdelave preizkušancev	Uporabljeni adheziv	Uporabljeni fasetirni kompozit	Čas preizkusa	Rezultati (MPa)
Bötel et al., 2018 [109]	a) Neojačen PEEK b) PEEK ojačen z 20 % TiO ₂ c) PEEK ojačen z 20 % TiO ₂ in 1 % pigmentov	Poliranje z brusnim papirjem Peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ 1) Neobdelani 2) Plazemska obdelava O ₂ 3 min 3) Plazemska obdelava O ₂ 35 min 4) Plazemska obdelava Ar/O ₂ 3 min 5) Plazemska obdelava Ar/O ₂ 35 min	Visio.link	VITA VM LC (VI) Gradia (G)	Umetno staranje (s)	a+2+VI+s (18,29 ± 5,14) a+3+VI+s (21,37 ± 2,39) a+4+VI+s (19,63 ± 4,17) b+2+VI+s (23,33 ± 2,56) b+3+VI+s (22,86 ± 2,08) b+4+VI+c (22,53 ± 0,85) c+2+VI+s (26,11 ± 1,83) c+3+VI+s (27,7 ± 2,15) c+4+VI+s (26,16 ± 1,17)
Schwigalla et al., 2017 [126]	a) Neojačen PEEK b) PEEK ojačen z 20 % TiO ₂ c) PEEK ojačen z 20 % TiO ₂ in 1 % pigmentov	Poliranje z brusnim papirjem 1) Neobdelani 2) Peskani s 110 µm Al ₂ O ₃ 3) Plazemska obdelava Ar/O ₂ 35 min 4) Peskani s 110 µm Al ₂ O ₃ in plazemska obdelava z Ar/O ₂ 35 min	Visio.link	VITA VM LC	Umetno staranje (s)	a+1+s (3,81 ± 2,71) a+2+s (18,29 ± 1,84) a+3+s (3,76 ± 2,42) a+4+s (19,8 ± 2,46) b+1+s+ (3,8 ± 1,9) b+2+s (9,96 ± 8,46) b+3+s (7,63 ± 3,79) b+4+s (15,86 ± 4,39) c+1+s (3,26 ± 3,82) c+2+s (6,72 ± 3,66) c+3+s (5,3 ± 1,61) c+4+s (9,06 ± 3,1)

Bötel et al. [109] so uporabili neojačen PEEK, PEEK, ojačen z 20 % TiO₂, in PEEK, ojačen z 20 %, TiO₂ in vsebnostjo 1 % pigmentov. Nanje so nanašali kompozitni sistem VITA VM LC. Preizkušance so najprej brusili z brusnim papirjem, nato so jih peskali s 110 µm Al₂O₃ ter jih obdelali s plazmo (O₂ plazma 3 min, O₂ plazma 35 min, Ar/O₂ plazma 3 min, in Ar/O₂ plazma 35 min). Eno skupino (kontrolna skupina) niso predobdelali s plazmo. Sledil je nanos adheziva Visio.link ter kompozitnih sistemov VITA VM LC, GC Gradia ali GC Gradia DIRECT Flo. Najvišjo strižno trdnost so dosegli preizkušanci PEEK z 20 % TiO₂ in 1 % pigmentov, ki so bili predobdelani z O₂ plazmo

3 min, z nanosom kompozitnega sistema GC Gradia DIRECT Flo ($34,92 \pm 6,55$ MPa). Sledili so preizkušanci PEEK z 20 % TiO₂, ki so bili predobdelani z O₂ plazmo 35 min in z nanosom GC Gradia DIRECT Flo ($34,2 \pm 1,87$ MPa). Kompozitni sistem VITA VM LC je v vseh skupinah preizkušancev vplival na nižje rezultate kot pri obeh preostalih uporabljenih kompozitnih sistemih. Najvišjo vrednost strižne trdnosti z nanešenim sistemom VITA VM LC so dosegli preizkušanci skupine PEEK z 20 % TiO₂ in 1 % pigmentov, predobdelani z O₂ plazmo 35 min ($27,7 \pm 2,15$ MPa). Primerljivi rezultati študije Bötel et al. [109] so s skupinami EVI, FVI in GVI ($25,51 \pm 1,94$ MPa; $22,70 \pm 7,87$ MPa; $26,28 \pm 2,94$ MPa) [109].

Fasetirni kompozitni sistem VITA VM LC so uporabili Schwitalla et al. [126], kjer so prav tako površine preizkušancev PEEK, PEEK z 20 % TiO₂ in PEEK z 20 % TiO₂ in 1 % pigmentov, najprej brusili z brusnim papirjem in predobdelali s plazmo ali jih peskali (samo plazemska obdelava z Ar/ O₂ plazma 35 min, samo peskanje s 110 µm Al₂O₃ ter kombinacija obeh predpriprav). Prav tako so imeli tudi preizkušance kontrolne skupine brez predobdelave, ki so jih samo brusili z brusnim papirjem. Na vse preizkušance so nanesli adheziv Visio.link. Najvišje rezultate je dosegla skupina, kjer so bili preizkušanci izdelani iz neojačenega PEEK in peskani ter plazemsko obdelani ($19,8 \pm 2,46$ MPa). Samo peskani preizkušanci z uporabo adheziva Visio.link so dosegli najvišji rezultat na PEEK z 20 % TiO₂ ($7,63 \pm 3,79$ MPa), kar je mnogo nižje od naših rezultatov ($22,70 \pm 7,87$ MPa). Razlog je lahko, da so uporabili PEEK z 20 % TiO₂ drugega proizvajalca in ne BioHPP [126].

Strižni moduli preizkušancev BioHPP s fasetirnim kompozitom VITA VM LC so podani v prilogi 6. Rezultati strižnih modulov skupin si sledijo po zaporedju: EVI, GVI, FVI, BVI, DVI, CVI in AVI, kar se razlikuje od rezultatov strižnih trdnosti. Skupini GVI in CVI izstopata iz zaporedja rezultatov, ker so strižni moduli nižji.

4.6.4 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP plus s fasetirnim kompozitom Visio.lign, skupine BV+, CV+, DV+, EV+, FV+ in GV+

V prilogi 6 so mediane rezultatov strižnega preizkusa skupin, BV+, CV+, DV+, EV+, FV+ in GV+, pri katerih smo uporabili BioHPP plus in kompozitni sistem Visio.lign (tabela 3). Najvišje strižne trdnosti je dosegla skupina preizkušancev GV+ ($21,53 \pm 3,24$ MPa). Sledi ji skupina FV+, ki je dosegla strižno trdnost $19,62 \pm 4,26$. Podobne strižne trdnosti sta dosegli skupini CV+ in EV+ ($15,57 \pm 2,64$ MPa; $15,70 \pm 4,49$ MPa) ter nekoliko nižjo skupina BV+ ($14,13 \pm 3,23$ MPa). Najnižjo strižno trdnost je dosegla skupina DV+ ($12,44 \pm 2,84$ MPa), iz česar lahko sklepamo, da MZK primer ne izboljša strižne trdnosti vezi.

V primerjavi s skupino BioHPP s kompozitnim sistemom Visio.lign so rezultati za preizkušance BioHPP plus bistveno nižji, s čimer ovržemo prvo hipotezo o tem, da bodo najboljše rezultate dosegli preizkušanci BioHPP plus, kar velja v primeru uporabe adheziva Visio.link in primerja MKZ primerja ter kompozitnega sistema Visio.lign. Samo skupina GVI+ je dosegla višji rezultat ($21,53 \pm 3,24$ MPa) kot skupina GV ($20,31$

$\pm 6,56$ MPa). Skupina DV+ ($10,76 \pm 4,08$ MPa) je dosegla za več kot polovico nižji rezultat od skupine DV ($25,59 \pm 3,17$ MPa), iz česar lahko sklepamo, da MKZ primer ne pripomore k zvišanju strižne trdnosti vezi za BioHPP plus. Lahko opazimo, da adheziv Visio.link poviša strižno trdnost vezi (skupina FV+) v primerjavi s samo peskanim BioHPP plus (skupina BV+), medtem ko uporaba obeh adhezivov (skupina EV+) le malenkost izboljša strižno trdnost vezi v primerjavi s peskanimi preizkušanci. Že pri preizkusu hrapavosti smo ugotovili, da je hrapavost površine BioHPP plus veliko višja kakor hrapavost skupine BioHPP, kar je posledica drugačne sestave in izdelave BioHPP plus preizkušancev (stiskanje) glede na BioHPP. Za strižno trdnost sta predvsem pomembni hrapavost in omočljivost peskane površine, na katere smo nanašali adheziva in fasetirne kompozite. Ta razlika je lahko bistvenega pomena za nižje strižne trdnosti preizkušancev BioHPP plus. Iz rezultatov lahko sklepamo, da je pri višji hrapavosti nižja strižna trdnost, torej če je hrapavost previsoka, se fasetirni kompozit ne zasidra na površino BioHPP. Prav tako lahko pri stiskanju BioHPP plus nastane veliko napak med samim procesom, kar vpliva na posledično nižjo strižno trdnost z adhezivom Visio.link in fasetirnimi kompoziti. Tudi koti omočenja z vodo so na neobdelani in peskani površini s $110\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 za BioHPP nižji od kotov omočenja za BioHPP plus (tabeli 16 in 19), izjema so le polirani preizkušanci, kjer so višje kote z vodo dosegli preizkušanci BioHPP.

Tudi v primerjavi s skupinama, kjer smo na BioHPP nanašali kompozitna sistema SR Nexco in VITA VM LC, lahko opazimo, da so na vseh površinah, kjer nismo uporabili adhezivov, rezultati višji (skupini B in C). Skupina D, kjer smo uporabili primer MKZ primer in fasetirni kompozit VITA VM LC ($13,12 \pm 5,18$ MPa), je dosegla malenkost višje rezultate v primerjavi z BioHPP plus in Visio.lign kompozitnim sistemom ($12,44 \pm 2,84$ MPa), medtem ko je pri SR Nexcu dosegla nižje strižne trdnosti ($9,05 \pm 7,64$ MPa). Skupine, kjer smo na BioHPP plus uporabili adheziv Visio.link in nanesli kompozitni sistem Visio.lign (EV+, FV+ in GV+) izkazujejo nižje rezultate ($15,70 \pm 4,49$ MPa; $17,40 \pm 5,64$ MPa; $21,53 \pm 3,24$ MPa) od skupin, kjer so na BioHPP nanesli prav tako adheziv Visio.link in kompozitni sistem Visio.lign ($23,66 \pm 3,85$ MPa; $26,31 \pm 4,17$ MPa; $20,31 \pm 6,56$ MPa). Prav tako so bili rezultati skupin EN, FN, GN ter EVI, FVI, GVI višji od rezultatov EV+, FV+ in GV+. Kakor smo pojasnili že pri skupinah EV, FV in GV v primerjavi z EV+, FV+ in GV+, lahko tudi tu razložimo nižjo strižno trdnost s slabšo adhezijo Visio.linka na bolj hrapavo površino preizkušancev BioHPP plus ter možnostjo napak, ki nastanejo pri procesu stiskanja BioHPP plus.

Rezultati za BioHPP plus s kompozitnim sistemom Visio.lign skupin FV+, z nanešenim adhezivom Visio.link ($17,40 \pm 5,64$ MPa), so kljub nižjim vrednostim strižnih trdnosti v primerjavi z BioHPP vseeno višji od rezultatov študij, kjer so na preizkušancih, peskanih s $50\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 ter nanešenim adhezivom Visio.link dosegli strižno trdnost $10,97 \pm 2,88$ MPa (Ates et al. [114]). Prav tako so naši rezultati višji od rezultatov Younis [4], El-Wassefi et al. [118] in Culhaouglu et al. [112], kjer so na površini, peskani s $110\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 ter nanešenim adhezivom Visio.link dosegli strižno trdnost $12,85$ MPa, $6,14 \pm 0,46$ MPa ter $10,81 \pm 3,06$ MPa. Višje strižne trdnosti so dosegli Schulte [89]

($24,71 \pm 4,48$ MPa), Caglar et al. [86] ($19,86 \pm 2,52$ MPa) ter Universität Jena, Zentrum für Zahn- und Kieferheilkunde [156], kot pred ($33,7 \pm 2,0$ MPa) tudi po umetnem staranju ($30,1 \pm 2,5$ MPa). Višjo strižno trdnost od Caglar et al. [86] smo dosegli na preizkušancih skupine GV+, kjer smo preizkušance po peskanju in pred nanosom adheziva Visio.link očistili v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom [4, 86, 89, 112, 114, 118, 156].

Strižni moduli preizkušancev BioHPP plus s kompozitnim sistemom Visio.lign so podani v prilogi 7. Tudi za BioHPP plus in kompozitni sistem Visio.lign je zaporedje skupin strižnih modulov enako zaporedju skupin strižnih trdnosti.

4.6.5 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP plus s fasetirnim kompozitom SR Nexco, skupine BN+, CN+, DN+, EN+, FN+ in GN+

Na sliki 30 so mediane rezultatov strižnega preizkusa na podlagi median skupin BN+, CN+, DN+, EN+, FN+ in GN+, pri katerih smo uporabili BioHPP plus in fasetirni kompozit SR Nexco. Najvišje strižne trdnosti je dosegla skupina GN+ ($23,39 \pm 2,80$ MPa). Sledijo ji skupina FN+ ($18,44 \pm 3,55$ MPa), EN+ ($14,34 \pm 3,01$ MPa), CN+ ($14,02 \pm 2,81$ MPa) in BN+ ($12,18 \pm 2,29$ MPa). Najnižje rezultate je dosegla skupina DN+ ($8,97 \pm 1,69$ MPa), iz česar lahko sklepamo, da MKZ primer ne pripomore k strižni trdnosti vezi med BioHPP plus in SR Nexco. Prav tako je strižna trdnost skupine EN+, kjer smo uporabili adheziv, Visio.link in primer MKZ primer, nižja. Iz tega lahko sklepamo tudi, da se med nanosom MKZ primerja in čakanjem, da tekočina izhlapi, na površini naberejo nečistoče in vlaga, ki slabšajo strižno trdnost vezi. V primerjavi z rezultati strižne trdnosti za BioHPP plus in kompozitnim sistemom Visio.lign, lahko ugotovimo, da so strižne trdnosti nižje za skupine BN+, CN+, DN+, EN+ in FN+ v primerjavi s skupinami BV+, CV+, DV+, EV+ in FV+. Skupina GN+ je dosegla višje strižne trdnosti kot skupina GV+. Iz rezultatov lahko sklepamo, da čiščenje BioHPP plus z 80 % etanolom in nanos adheziva Visio.link odstrani nečistoče s površine ter pripomore k višji strižni trdnosti vezi v primerjavi s skupino FN+ (uporabljen le adheziv Visio.link). Podobne zaključke smo opazili že ob primerjavi skupin BioHPP s kompozitnim sistemom Visio.lign in BioHPP s fasetirnim kompozitom SR Nexco. Zanimivo je tudi, da sta skupini CN+ in EN+ dosegli primerljive rezultate, kar pomeni, da ima čiščenje z 80 % etanolom (skupina CN+) velik vpliv na strižno trdnost vezi v primerjavi z uporabo adheziva Visio.link in primerja MKZ primer.

V primerjavi z rezultati strižne trdnosti med BioHPP in fasetirnim kompozitom SR Nexco ter BioHPP plus in kompozitnim sistemom SR Nexco, so višje rezultate strižne trdnosti dosegli prvi. Višje rezultate za BioHPP plus in kompozitnim sistemom SR Nexco je v primerjavi z istimi skupinami BioHPP in kompozitnim sistemom SR Nexco dosegla le skupina BN+. Podobno kot pri primerjavi med BioHPP in Visio.lign ter BioHPP plus in Visio.lign, lahko sklepamo, da višja hrapavost površine ter možnost napak pri stiskanju BioHPP plus slabše vpliva na strižno trdnost vezi.

Prav tako so rezultati za BioHPP plus in fasetirni kompozit SR Nexco nižji od rezultatov za BioHPP in fasetirni kompozit VITA VM LC ter BioHPP in kompozitni sistem Visio.lign. Višje strižne trdnosti za BioHPP plus s fasetirnim kompozitom SR Nexco v primerjavi z BioHPP s kompozitnim sistemom Visio.lign je dosegla le skupina GN+. Kot je že omenjeno pri primerjavi z BioHPP plus in kompozitnim sistemom Visio.lign, sklepamo da vpliva na to čiščenje z 80% etanolom. V primerjavi s skupinami BioHPP s fasetirnim kompozitom VITA VM LC pa lahko ugotovimo, da so višje rezultate dosegli le preizkušanci skupine BN+, ki so bili le peskani s 110 µm Al₂O₃.

EI-Wassefy et al. [118] so na preizkušancih BioHPP, peskanih s 110 µm Al₂O₃, z uporabo adheziva Visio.link dosegli nižje strižne trdnosti vezi ($2,97 \pm 0,62$ MPa) kakor v naši raziskavi ob enaki predpripravi površine (skupina FN+, $18,44 \pm 3,55$ MPa). Nasprotno so višje strižne trdnosti dosegli za BioHPP s fasetirnim kompozitom SR Nexco Jin et al. [135] in sicer $31,1 \pm 3,5$ MPa [118, 135].

Strižni moduli preizkušancev BioHPP plus s fasetirnim kompozitom SR Nexco so podani v prilogi 7. Tudi za BioHPP plus in fasetirni kompozit SR Nexco je zaporedje skupin strižnih modulov enako zaporedju skupin strižnih trdnosti. Razlika je samo pri skupini BN+, ki je dosegla višje strižne module glede na zaporedje strižnih trdnosti.

4.6.6 Rezultati strižnega preizkusa preizkušancev BioHPP plus s fasetirnim kompozitom VITA VM LC, skupine BVI+, CVI+, DVI+, EVI+ in GVI+

V prilogi 6 so mediane rezultatov strižnega preizkusa za skupine preizkušancev BVI+, CVI+, DVI+, EVI+, FVI+ in GVI+, pri katerih smo uporabili BioHPP plus in fasetirni kompozit VITA VM LC. Najvišje strižne trdnosti so dosegli preizkušanci skupine FVI+ ($15,30 \pm 3,72$ MPa). Sledita ji skupini GVI+ ($14,13 \pm 4,05$ MPa) in BVI+ ($10,96 \pm 1,53$ MPa). Ponovno je najnižje rezultate dosegla skupina DVI+ ($2,92 \pm 0,43$ MPa). Primerljive rezultate sta tako kot za BioHPP plus in fasetirni kompozit SR Nexco dosegli skupini CVI+ ($6,16 \pm 1,73$ MPa) in EVI+ ($7,35 \pm 0,90$ MPa), iz česar je ponovno razvidno, da čiščenje z 80 % etanolom izboljša strižno trdnost tudi pri BioHPP plus in fasetirnem kompozitu VITA VM LC.

V primerjavi s preizkušanci BioHPP plus s fasetirnim kompozitom SR Nexco ter BioHPP plus s kompozitnim sistemom Visio.lign so rezultati nižji. Rezultati za BioHPP plus s fasetirnim kompozitom VITA VM LC so tudi nižji od rezultatov BioHPP s fasetirnim kompozitom VITA VM LC. Ponovno lahko sklepamo, da je za nižjo strižno trdnost preizkušancev BioHPP plus odločilna hrapavost površine in možnost slabših lastnosti BioHPP plus zaradi napak med postopkom stiskanja. Skupina DVI+ ($2,92 \pm 0,43$ MPa) izkazuje mnogo nižje rezultate od skupine DVI ($13,12 \pm 5,18$ MPa), medtem ko imajo ostale skupine za polovico ali tretjino nižje rezultate.

V primerjavi z Bötel et al. [109], ki so izvedli raziskavo strižne trdnosti za neojačen PEEK, PEEK ojačen z 20 % TiO₂ in PEEK ojačen 20 % TiO₂ in 1% pigmentov, ki so jih peskali z 110 µm Al₂O₃ ter jih obdelali s plazmo, so naši rezultati za BioHPP plus s

fasetirnim kompozitom VITA VM LC mnogo nižji. Razlika je lahko zaradi plazemske predobdelave, ki vpliva na površino PEEK in posledično izboljša strižno trdnost vezi. Prav tako v študiji niso uporabili BioHPP ampak PEEK z 20 % TiO₂ drugega proizvajalca ter so preizkušance pred strižnim preizkusom umetno starali. Schwitalla et al. [126], so dosegli na preizkušancih PEEK, ojačenih z 20 % TiO₂ in peskanih s 110 µm Al₂O₃, nekoliko nižje strižne trdnosti s fasetirnim kompozitom VITA VM LC ($9,96 \pm 8,46$ MPa) kot v naši raziskavi ($10,96 \pm 1,53$ MPa). Prav tako so nižje rezultate dosegli tudi s preizkušanci PEEK ojačenimi z 20 % TiO₂ in 1% pigmentov in peskanimi s 110 µm Al₂O₃ ter s fasetirnim kompozitom VITA VM LC ($6,72 \pm 3,66$ MPa).

Strižni moduli preizkušancev BioHPP plus s fasetirnim kompozitom VITA VM LC so podani v prilogi 7. Tudi za BioHPP plus in fasetirni kompozit VITA VM LC je zaporedje skupin strižnih modulov enako zaporedju skupin strižnih trdnosti. Razlika je samo pri skupini GVI+, ki je dosegla višje strižne module glede na zaporedje strižnih trdnosti.

Tudi drugo hipotezo smo ovrgli, ker niso vsi preizkušanci kljubovali najnižji dovoljeni strižni trdnosti po standardu ISO 10477, tj. 5 MPa, ki je nismo dosegli pri skupinah: AN in DVI+. Zaželjena strižna trdnost vezi, ki je potrebna za kljubovanje v ustni votlini, je vsaj 10 MPa, kar niso dosegle skupine: AV, BN, DN, AVI, DN+, CVI+, DVI+ in EVI+. Prav tako nismo potrdili tudi tretje hipoteze, saj so najboljše strižne trdnosti dosegli preizkušanci BioHPP in ne preizkušanci BioHPP plus. V tabeli 25 so zbrani rezultati vseh strižnih trdnosti za preizkušance BioHPP in BioHPP plus s tremi kompozitnimi sistemi (Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC).

Tabela 24: Rezultati strižnega preizkusa BioHPP in BioHPP plus s tremi kompozitnimi sistemi: Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC (oznake V, N in VI)

	Oznaka	Predobdelava	Strižna trdnost (MPa)	Strižni modul (MPa)
BioHPP	AV	brez naknadne obdelave	7,27 ± 3,86;	8566 ± 2439;
	AN		1,07 ± 1,19;	2016 ± 1783;
	AVI		5,39 ± 3,17	4900 ± 2333
	BV	samo peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃	17,68 ± 3,75;	14947 ± 2776;
	BN		5,93 ± 3,58;	6299 ± 2028;
	BVI		11,06 ± 4,60	10548 ± 4977
	CV	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min	23,42 ± 2,49;	15356 ± 2035;
	CN		14,18 ± 3,28;	9576 ± 2458;
	CVI		13,95 ± 2,55	9402 ± 1702
	DV	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja	25,59 ± 3,17;	17536 ± 1325;
	DN		9,05 ± 7,64;	8145 ± 4897;
	DVI		13,12 ± 5,18	10343 ± 1720
BioHPP plus	EV	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primer-ja ter adheziva Visio.link	23,66 ± 3,85;	16809 ± 1008;
	EN		19,37 ± 8,06;	12144 ± 2926;
	EVI		25,51 ± 1,94	16111 ± 2028
	FV	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , nanos adheziva Visio.link	26,31 ± 4,17;	17054 ± 1575;
	FN		19,76 ± 4,98;	12400 ± 1178;
	FVI		22,70 ± 7,87	14588 ± 2862
	GV	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min in nanos adheziva Visio.link	20,31 ± 6,56;	12774 ± 3265;
	GN		25,00 ± 6,99;	15370 ± 3173;
	GVI		26,28 ± 2,94	15189 ± 1543
	EV+	samo peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃	14,13 ± 3,23;	11799 ± 2494;
	BN+		12,18 ± 2,29;	10718 ± 2833;
	BVI+		10,96 ± 1,53	7883 ± 652
BioHPP plus	CV+	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min	15,57 ± 2,64;	13459 ± 1740;
	CN+		14,02 ± 2,81;	10510 ± 1496;
	CVI+		6,16 ± 1,73	5992 ± 1202
	DV+	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ primerja	12,44 ± 2,84;	9075 ± 809;
	DN+		8,97 ± 1,69;	8148 ± 864;
	DVI+		2,92 ± 0,43	4908 ± 769
	EV+	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ in nanos MKZ (primer-ja) ter adheziva Visio.link	15,70 ± 4,49;	11896 ± 3865;
	EN+		14,34 ± 3,01;	11566 ± 3447;
	EVI+		7,35 ± 0,90	7465 ± 325
	FV+	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , nanos adheziva Visio.link	19,62 ± 4,26;	12253 ± 3584;
	FN+		18,44 ± 3,55;	12029 ± 3886;
	FVI+		15,30 ± 3,72	8933 ± 1158
	GV+	peskanje s 110 µm Al ₂ O ₃ , izpostava v ultrazvočni kopeli z 80 % etanolom, 5 min in nanos adheziva Visio.link	21,53 ± 3,24;	16401 ± 1913;
	GN+		23,39 ± 2,80;	15529 ± 1771;
	GVI+		14,13 ± 4,05	10068 ± 3040

5 SKLEP

Za vse materiale, ki se uporabljajo kot nadomestki zob in obzobnih struktur, je pomembno, da kljubujejo strižnim silam med žvečenjem, zato morajo izkazovati zadostne strižne trdnosti. Materiala za zobne nadomestke sta tudi BioHPP in BioHPP plus, kompozitna materiala z matrico iz PEEK, razlikujeta se v deležu ojačevala: BioHPP vsebuje 20 % TiO_2 in drugih anorganskih ojačeval, medtem ko BioHPP plus vsebuje 24 % anorganskih ojačeval (TiO_2 in drugi oksidi) in 1 % anorganskih pigmentov. BioHPP nudi zaradi ojačevala boljše mehanske lastnosti kot neojačen PEEK. BioHPP plus vsebuje še večji delež ojačevala, kar naj bi pozitivno vplivalo na strižno trdnost vezi s fasetirnimi kompoziti.

V okviru magistrskega dela smo analizirali sestavo BioHPP in BioHPP plus s FTIR spektroskopijo, termične lastnosti z DSC in viskoelastične lastnosti z DMA analizo. S FTIR spektorskopijo smo ugotovili, da sta si materiala BioHPP in BioHPP plus podobna in se razlikujeta le v intenzitetah nekaj vrhov ($1009,8\text{ cm}^{-1}$, 679 in $667,7\text{ cm}^{-1}$). DSC nam je pokazal, da je T_g BioHPP višji kot T_g BioHPP plus ($151,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150,4\text{ }^{\circ}\text{C}$), medtem ko je T_m BioHPP nižji od BioHPP plus ($338,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $339,0\text{ }^{\circ}\text{C}$). DMA analiza je pokazala malo višji E' za BioHPP v primerjavi z BioHPP plus ($4,26 \pm 0,13\text{ GPa}$, $4,193 \pm 0,098\text{ GPa}$), kar pomeni, da je material nekoliko bolj tog od BioHPP plus. Kot DSC analiza je tudi DMA analiza potrdila nižji T_g za BioHPP plus ($169,5 \pm 0,36\text{ }^{\circ}\text{C}$, $167,0 \pm 0,25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ugotavljali smo tudi hrapavost in omočljivost površine na neobdelanih, peskanih in poliranih preizkušancih BioHPP in BioHPP plus. Najnižje hrapavosti so dosegli polirani preizkušanci, najvišje pa neobdelani preizkušanci BioHPP plus. Kontaktni koti z vodo so bili pri BioHPP najnižji na neobdelani površini in najvišji na polirani površini, kar pomeni, da je polirana površina najbolj hidrofobna. Tudi BioHPP plus sledi trendu višanja kontaknega kota po peskanju površine, kljub višji hrapavosti neobdelane površine glede na peskano površino BioHPP plus, vendar ne sledi trendu na polirani površini, kjer je kontaktni kot z vodo bistveno nižji kakor na BioHPP. Proste površinske energije so pri BioHPP in BioHPP plus sovpadale z rezultati hrapavosti površine, kjer so najnižje površinske proste energije dosegli polirani preizkušanci in najvišje površinske proste energije peskani preizkušanci.

Namen magistrskega dela je bil ugotoviti strižne trdnosti med PEEK kompozitoma BioHPP in BioHPP plus ter fasetirnimi kompoziti Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC po različnih predobdelavah površine preizkušancev. Ugotovili smo, da so bile strižne trdnosti preizkušancev BioHPP plus v vseh primerih nižje od strižnih trdnosti preizkušancev BioHPP, ne glede na uporabljeni fasetirni kompozit. Najvišje rezultate smo dosegli na preizkušancih BioHPP s kompozitnim sistemom Visio.lign, kjer smo površino najprej peskali in nato nanesli adheziv Visio.link, ki ji je sledila skupina z nanešenim kompozitnim sistemom VITA VM LC; ki smo jo najprej peskali s $110\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 , izpostavili ultrazvočni kopeli z 80 \% etanolom, 5 min in nanesli adheziv Visio.link.

Med izdelavo magistrskega dela smo dosegli vse zastavljene cilje. S FTIR analizo smo ugotovili sestavo, z DSC analizo smo ugotovili T_g , T_m in T_c ter z DMA analizo E' , E'' ter tan δ BioHPP kot tudi BioHPP plus. Prav tako smo določili hrapavost in omočljivost neobdelanih površin, peskanih površin s 110 μm Al₂O₃ ter poliranih površin BioHPP in BioHPP plus. Izračunali smo tudi strižno trdnost (σ_s) na podlagi strižnih sil ($F_{strižna}$) pridobljenih s strižnim preizkusom.

Vse tri v uvodu predpostavljene hipoteze smo ovrgli. Prva hipoteza, kjer smo predpostavili, da bodo najboljše rezultate dosegli preizkušanci iz BioHPP plus, ki bodo peskani in imeli nanešena adheziv Visio.link in primer MKZ primer ter faseto iz kompozita na osnovi akrilatnih oligomerov, smo ovrgli. Najboljše rezultate so dosegli preizkušanci BioHPP s kompozitnim sistemom Visio.lign, kjer smo površino najprej peskali in nato nanesli adheziv Visio.link. Prav tako smo ovrgli drugo hipotezo, ker niso vsi preizkušanci dosegli najnižje strižne trdnosti po standardu ISO 10477, tj. 5 MPa. Najnižje strižne trdnosti nista dosegli skupini AN in DVI+. Tretjo hipotezo, kjer smo predpostavili, da bodo strižne trdnosti preizkušancev BioHPP plus višje od BioHPP, smo prav tako ovrgli. Višje strižne trdnosti sta dosegli le skupini GV+ (21,53 ± 3,24 MPa) pred GV 20,31 ± 6,56 MPa) in BN+ (12,18 ± 2,29 MPa) pred BN (5,93 ± 3,58 MPa).

Glavni cilj magistrskega dela je bila določitev strižne trdnosti vezi. Kakor je razvidno iz rezultatov, je za čim višjo trdnost vezi pomembna tudi hrapavost površine. Ugotovili smo, da bolj hrapava površina BioHPP plus poslabša strižno trdnost vezi s fasetirnim kompozitom. Sklepamo, da je razlog verjetno v tem, da se fasetirni kompozit in adheziv Visio.link pri bolj hrapavi peskani površini BioHPP plus slabše zasidrata kot na manj hrapavih peskanih površinah BioHPP. Razlog je verjetno v tem, da sta materiala bolj viskozna in se zato ne zasidrata v globino. Posledično verjetno ostanejo v globinah raz zračni mehurčki, ki slabšajo strižno trdnost vezi. Tudi omočljivost površine je pomembna, ker je pokazala, da tudi višja površinska prosta energija bolj hrapave površine BioHPP plus ne pripomore k višji strižni trdnosti vezi. Uporaba adheziva, ki bi bil manj viskozen in bi sidral v globje raze ali znižanje hrapavosti površine BioHPP plus, bi lahko bili temi za nadaljnje raziskave.

Izdelovanje zobnih nadomestkov z rezkanjem po sistemu CAD/CAM je bistveno lažje od postopka stiskanja. Pri stiskanju lahko nastane veliko napak, postopek je daljši in časovno zamudnejši. Pri stiskanju BioHPP plus težko dosežemo homogeno strukturo, medtem ko so CAD/CAM diskri BioHPP za rezkanje izdelani pod točno določenimi pogoji in izdelava poteka avtomatizirano, postopek obdelave površine in fasetiranje kompozita pa potekata ročno. Ročna obdelava in fasetiranje kompozita lahko vodita do odstopanj med posameznimi preizkušanci iste skupine vzorcev.

Razvoj v zobozdravstvu se vse bolj usmerja v CAD/CAM tehnologije, ker so enostavnejše za uporabo in nudijo zadovoljive rezultate. Glede na rezultate magistrskega dela sklepam, da je prihodnost v CAD/CAM tehnologijah, ki se bodo v zobozdravstvu vedno bolj uporabljale.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] B.K. Moore, Dental Materials, in: J.A. Dean, D.R. Avery, R.E. McDonald (Eds.), McDonald Avery Dent. Child Adolesc., Ninth Edit, Elsevier Inc., 2011: pp. 296–312. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-05724-0.50020-5>.
- [2] M. Silla, Verbundfestigkeit zwischen Polyetherketonketon und anderen Kunststoffen in der zahnärztlichen Prothetik: Eine in-vitro-Untersuchung, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2018. https://edoc.ub.uni-muenchen.de/22007/1/Silla_Marek.pdf.
- [3] H.W.A. Wiskott, Fixed prosthodontics, Quintessence publishing, New Malden, 2011. [https://doi.org/10.1016/S0011-8532\(04\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0011-8532(04)00003-5).
- [4] M. Younis, Effect of surface treatment with aluminum oxide and plasma spray on shear bond strength between veneering resins and Ceramic PEEK filled versus Carbon filled PEEK . An in-vitro study, Med. Mater. Technol. (2018) 1–48. <https://doi.org/10.24354/medmat.v0i0.23>.
- [5] F. Zupanič, I. Anžel, Gradiva, Prva izdaj, Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Maribor, 2007.
- [6] R. Samantaray, A. Mohapatra, S.S. Das, K. Nanda, S. Bharadwaj, Polymers used in Dentistry : An Overview Of Literature, 14 (2020) 8883–8887.
- [7] L. Harris, A Study of the crystallisation kinetics in PEEK and PEEK composites By The University of Birmingham, College of Engineering, The University of Birmingham, 2011.
- [8] F.A. Rueggeberg, From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry, J. Prosthet. Dent. 87 (2002) 364–379. <https://doi.org/10.1067/mpr.2002.123400>.
- [9] R.S. Chaughule, D. Raorane, S. Pednekar, R. Dashaputra, Nanocomposites and their use in dentistry, in: R. Chauhan (Ed.), Dent. Appl. Nanotechnol., Springer nature Switzerland, Cham, 2018: pp. 59–80. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-97634-1>.
- [10] G. Pavlović, Hemjska svojstva stomatoloških materijala, in: Stomatol. Mater. 1. Kn., Stomatološki fakultet u Beogradu, Beograd, 2009: pp. 85–122.
- [11] M. Žigon, Uvod v polimere, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2009.
- [12] R.O. Ebewele, Polymer science and technology, 2000. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(95\)90127-2](https://doi.org/10.1016/0261-3069(95)90127-2).
- [13] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [14] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, Polymers: chemistry and physics of modern materials, second, CRC press, Boca Raton, 2007.
- [15] E. Milia, E. Cumbo, R. Jose A. Cardoso, G. Gallina, Current Dental Adhesives Systems. A Narrative Review, Curr. Pharm. Des. 18 (2012) 5542–5552.

<https://doi.org/10.2174/138161212803307491>.

- [16] A. El-Banna, D. Sherief, A.S. Fawzy, Resin-based dental composites for tooth filling, in: Z. Khurshid, S. Najeeb, M.S. Zafar, F. Sefat (Eds.), *Adv. Dent. Biomater.*, 1st ed., Elsevier Ltd, Woodhead publishing limited, Sawston, Cambridge, 2019: pp. 127–173. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102476-8.00007-4>.
- [17] S. Wenk, Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades, Medizinische Fakultät Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2014.
- [18] A.D. Puckett, J.G. Fitchie, P.C. Kirk, J. Gamblin, Direct Composite Restorative Materials, *Dent. Clin. N. Am.* 51 (2007) 659–675. <https://doi.org/10.1016/j.cden.2007.04.003>.
- [19] K. Anusavice, C. Shen, Ralph Rawls, *Phillips science of dental materials*, 12th ed., Elsevier, 2012.
- [20] M. Rinastiti, *The effect of aging on composite-to-composite repair strength* Margareta Rinastiti, Rijksuniversiteit Groningen, 2010.
- [21] A. Kuchler, Vpliv različnih vrst kompozitnih faset na strižno trdnost fasetiranih prevlek, Univerza v Ljubljani, Zdravstvena fakulteta, 2018.
- [22] C.T. Lin, S.Y. Lee, E.S. Keh, D.R. Dong, H.M. Huang, Y.H. Shih, Influence of silanization and filler fraction on aged dental composites, *J. Oral Rehabil.* 27 (2000) 919–926. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.2000.00573.x>.
- [23] K. Obradović-Đuričić, V. Medić, Biokompatibilnost kompozitnih materijala, in: D. Stamenković (Ed.), *Stomatol. Mater.* 2. Kn., Stomatološki fakultet u Beogradu, Beograd, 2012: pp. 215–240.
- [24] S. Deb, Polymers in dentistry, *Proc. Inst. Mech. Eng. H.* 212 (1998) 453–464. <https://doi.org/10.1243/0954411981534213>.
- [25] M.O. Dafar, M.W. Grol, P.B. Canham, S.J. Dixon, A.S. Rizkalla, Reinforcement of flowable dental composites with titanium dioxide nanotubes, *Dent. Mater.* 32 (2016) 817–826. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.03.022>.
- [26] S.C. Bayne, Dental Biomaterials: Where Are We and Where Are We Going?, *J. Dent. Educ.* 69 (2005) 571–585. <https://doi.org/10.1002/j.0022-0337.2005.69.5.tb03943.x>.
- [27] R. Sakaguchi, J. Ferracane, J. Powers, eds., *Craig's restorative dental materials*, Fourteenth, Elsevier Inc., St.Louise, 2019.
- [28] S. Nandini, Indirect resin composites, *J. Conserv. Dent.* 13 (2010) 184. <https://doi.org/10.4103/0972-0707.73377>.
- [29] C.P. Jordan Philipp, Verblendern Von Polyetheretherketon Einfluss Der Vorbehandlung Und Konditionierung Auf Die Zugverbundfestigkeit, Ludwig-Maximilians-Universität zu München, 2018.
- [30] Z. Vuličević, Kompoziti u stomatologiji, in: Dragoslav Stamenković (Ed.),

- Stomatol. Mater. 1. Kn., Stomatološki fakultet u Beogradu, Beograd, 2009: pp. 291–316.
- [31] W. Posthumus, P.C.M.M. Magusin, J.C.M. Brokken-Zijp, A.H.A. Tinnemans, R. Van Der Linde, Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.008>.
- [32] M. Haghshenas, Metal–Matrix Composites, Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng. (2016) 1–28. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.03950-3>.
- [33] R. Warren, Ceramic-matrix composites, Composites. 18 (1987) 86–87. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(87\)90485-X](https://doi.org/10.1016/0010-4361(87)90485-X).
- [34] M. Baghaban-Eslaminejad, A. Oryan, A. Kamali, A. Moshiri, The role of nanomedicine, nanotechnology, and nanostructures on oral bone healing, modeling, and remodeling, Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47720-8.00026-2>.
- [35] T.Y. Kwon, R. Bagheri, Y.K. Kim, K.H. Kim, M.F. Burrow, Cure mechanisms in materials for use in esthetic dentistry., J. Investig. Clin. Dent. 3 (2012) 3–16. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1626.2012.00114.x>.
- [36] D. Stamenković, K. Raić, Struktura i karakteristike kompozitnih materijala, in: Stomatol. Mater. 1. Kn., Stomatološki fakultet u Beogradu, Beograd, 2009: pp. 185–192.
- [37] J.C.M. Souza, A.C. Bentes, K. Reis, S. Gavinha, M. Buciumeanu, B. Henriques, F.S. Silva, J.R. Gomes, Abrasive and sliding wear of resin composites for dental restorations, Tribol. Int. 102 (2016) 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.05.035>.
- [38] S. Asefi, S. Eskandarion, F. Shafiei, M.J. Kharazifard, Comparison of Wear Resistance Between Innovative Composites and Nano- and Microfilled Composite Resins, Avicenna J. Dent. Res. 8 (2016) 7–7. <https://doi.org/10.17795/ajdr.28607>.
- [39] C. Keul, A. Martin, T. Wimmer, M. Roos, W. Gernet, B. Stawarczyk, Tensile bond strength of PMMA- and composite-based CAD/CAM materials to luting cements after different conditioning methods, Int. J. Adhes. Adhes. 46 (2013) 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.06.003>.
- [40] A. Awada, D. Nathanson, Mechanical properties of resin-ceramic CAD/CAM restorative materials Presented at the American Association of Dental Research/Canadian Association of Dental Research Annual Meeting, Charlotte, NC, March 2014., J. Prosthet. Dent. 114 (2015) 587–593. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2015.04.016>.
- [41] N. Bähr, C. Keul, D. Edelhoff, M. Eichberger, M. Roos, W. Gernet, B. Stawarczyk, Effect of different adhesives combined with two resin composite cements on shear bond strength to polymeric CAD/CAM materials, Dent. Mater. J. 32 (2013) 492–501. <https://doi.org/10.4012/dmj.2012-329>.
- [42] H. Tsuka, K. Morita, K. Kato, H. Kawano, H. Abekura, K. Tsuga, Evaluation of

- shear bond strength between PEEK and resin-based luting material, *J. Oral Biosci.* 59 (2017) 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.job.2017.09.003>.
- [43] S. Gilbert, C. Keul, M. Roos, D. Edelhoff, B. Stawarczyk, Bonding between CAD/CAM resin and resin composite cements dependent on bonding agents: three different in vitro test methods, *Clin. Oral Investig.* 20 (2016) 227–236. <https://doi.org/10.1007/s00784-015-1494-4>.
- [44] S. Merk, C. Wagner, V. Stock, M. Eichberger, P.R. Schmidlin, M. Roos, B. Stawarczyk, Suitability of secondary PEEK telescopic crowns on zirconia primary crowns: The influence of fabrication method and taper, *Materials (Basel)*. 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/ma9110908>.
- [45] B. Stawarczyk, C. Keul, F. Beuer, M. Roos, P.R. Schmidlin, Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: Impact of different adhesives, *Dent. Mater.* J. 32 (2013) 441–448. <https://doi.org/10.4012/dmj.2013-011>.
- [46] Y. Kawajiri, H. Ikeda, Y. Nagamatsu, C. Masaki, R. Hosokawa, PICN Nanocomposite as Dental CAD / CAM Block Comparable, (2021) 19–21.
- [47] JAZMP, Register medicinskih pripomočkov, katerih proizvajalci oziroma predstavniki proizvajalcev imajo sedež v Republiki Sloveniji, (2022) 1–376.
- [48] J.R. Strub, M. Kern, J.C. Türp, S. Witkowsky, G. Heydecke, S. Wolfart, Curiculum Prothetik Band II, 4. Edition, Quintessenz verlag, 2011.
- [49] G. Logan, Oxford handbook of clinical dentistry, 5th edition, Br. Dent. J. 207 (2009) 562–562. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2009.1131>.
- [50] S. Tekin, S. Cangül, Ö. Adıgüzel, Y. Değer, Areas for use of PEEK material in dentistry, *Int. Dent. Res.* 8 (2018) 84–92. <https://doi.org/10.5577/intdentres.2018.vol8.no2.6>.
- [51] J. Balon, Korozjska odpornost titanovih vsadkov z nanosom TiO₂ prevlek, Univerza v Ljubljani, Zdravstvena fakulteta, 2019.
- [52] G.K.B. Sàndor, V.T. Kainulainen, J.O. Queiroz, R.P. Carmichael, K.S. Oikarinen, Preservation of ridge dimensions following grafting with coral granules of 48 post-traumatic and post-extraction dento-alveolar defects, *Dent. Traumatol.* 19 (2003) 221–227. <https://doi.org/10.1034/j.1600-9657.2003.00164.x>.
- [53] R. Gupta, N. Gupta, K. Weber, Dental implants, StatPearls Publ. (2020). <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29262027/>.
- [54] M.A. Eltombakshy, M.S. Elattar, D.M. Ahmed, Shear Bond Strength of different resin-based materials Processed on Poly-ether-ether ketone frameworks (in vitro study), *Alexandria Dent. J.* 44 (2019) 93–98. <https://doi.org/10.21608/adjalexu.2019.57594>.
- [55] Y. Jahandideh, M. Falahchai, H. Pourkhilili, Effect of surface treatment with Er:Yag and CO₂ lasers on shear bond strength of polyether ether ketone to composite resin veneers, *J. Lasers Med. Sci.* 11 (2020) 153–159. <https://doi.org/10.34172/JLMS.2020.26>.

- [56] M. Saini, Y. Singh, P. Arora, Vi. Arora, Implant biomaterials: A comprehensive review, *World J Clin Cases.* 3 (2015) 52–57. <https://doi.org/10.12998/wjcc.v3.i1.52>.
- [57] H. Ananth, V. Kundapur, H. Mohammed, M. Anand, G.S. Amarnath, Sunil Mankar, A review on biomaterials in dental implantology, *Int J Biomed Sci.* 11 (2015) 113–120.
- [58] B.C. Muddugangadhar, A.G. Shamanna, S. Tripathi, S. Dikshit, Biomaterials for dental implants: an overview, *Int. J. Oral Implantol. Clin. Res.* 2 (2011) 13–24. <https://doi.org/10.5005/jp-journals-10012-1030>.
- [59] H. Shafie, B. White, Implant abutment materials, in: Hamid Shafie (Ed.), *Clin. Lab. Man. Dent. Implant Abutments*, John Wiley & sons, Inc, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118928547>.
- [60] T.T. Oliveira, A.C. Reis, Fabrication of dental implants by the additive manufacturing method: a systematic review, *J Prosthet Dent.* 122 (n.d.) 270–274. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.01.018>.
- [61] P. Patel, T.R. Hull, R.W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, M. Percy, Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 709–718. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.024>.
- [62] L.O.Dandy, G.Oliveux, J.Wood, M.J.Jenkins, G.A.Leeke, Accelerated degradation of Polyetheretherketone (PEEK) composite materials for recycling applications, *Polym. Degrad. Stab.* 112 (2015) 52–62.
- [63] S. Morimoto, F.B.W. Rebello De Sampaio, M.M. Braga, N. Sesma, M. Özcan, Survival Rate of Resin and Ceramic Inlays, Onlays, and Overlays: A Systematic Review and Meta-analysis, *J. Dent. Res.* (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1177/0022034516652848>.
- [64] W.N. Eberhard, E. Mizrahi, Bonding Materials and Techniques in Dentistry, in: A. Pizzi, K L Mittal (Eds.), *Handb. Adhes. Technol.*, Mrcel Dekker, INC, Basel, 2003. <https://doi.org/10.1201/9780203912225.ch49>.
- [65] B. Pohlen, Onlej - možnost oskrbe zoba v stranskem področju zognega loka, 12. Mednar. Kongr. Novih Tehnol. v Stomatol. (2019).
- [66] B. Pohlen, I. Kopač, Preparacija zoba za keramični ali kompozitni inlej in onlej, 66 (2011) 139–145.
- [67] L. Kalman, Q.I. Sofowora, A novel technique for the impression, model and provisionalization of pinlays, *J. Dent. Res. Dent. Clin. Dent. Prospects.* 12 (2018) 77–81. <https://doi.org/10.15171/joddd.2018.012>.
- [68] S.M. Mousavinasab, I. Meyers, Fluoride release by glass ionomer cements, compomer and giomer., *Dent. Res. J.* 6 (2009) 75–81. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21528035%0Ahttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3075459/>.
- [69] U. Lohbauer, Dental Glass Ionomer Cements as Permanent Filling Materials? —

- Properties, Limitations Future Trends, Mater. 3 (2010) 76–96.
- [70] M.E. Rusnac, C. Gasparik, A.I. Irimie, A.G. Grecu, A.Ş. Mesaroş, D. Dudea, Giomers in dentistry - at the boundary between dental composites and glass-ionomers, Med. Pharm. Reports. 92 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.15386/mpr-1169>.
- [71] T.A. Rangreez, R. Mobin, Polymer composites for dental fillings, in: A.M. Asiri, I.A. Mohammad (Eds.), Appl. Nanocomposite Mater. Dent., Woodhead Publishing, 2019: pp. 205–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813742-0.00013-4>.
- [72] T. Kumar, K. Bhargava, A. Sanap, S. Aggarwal, Advances in Reinforced Restorations: A Review, Int. J. Dent. Heal. Concerns. 1 (2015) 37–41. <https://doi.org/10.15713/ins.ijdhc.9>.
- [73] V. Fleischmann, Dynamisch Mechanische Analyse an dentalen Kunststoffbasierten Werkstoffen, Medizinische Fakultät der Universität Regensburg, 2010.
- [74] A.F. Fleisch, P.E. Sheffield, C. Chinn, B.L. Edelstein, P.J. Landrigan, Bisphenol A and related compounds in dental materials, Pediatrics. 126 (2010) 760–768. <https://doi.org/10.1542/peds.2009-2693>.
- [75] G.A. Maghaireh, N.A. Taha, H. Alzraikat, The Silorane-based Resin Composites: A Review, Oper. Dent. 42 (2017) E24–E34. <https://doi.org/10.2341/15-311-LIT>.
- [76] J.T. Blackham, K.S. Vandewalle, W. Lien, Properties of hybrid resin composite systems containing prepolymerized filler particles, Oper. Dent. 34 (2009) 697–702. <https://doi.org/10.2341/08-118-L>.
- [77] J. Chesterman, A. Jowett, A. Gallacher, P. Nixon, Bulk-fill resin-based composite restorative materials: a review, Br. Dent. J. 222 (2017) 337–344. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2017.214>.
- [78] D. Eshraq Sofan, PhD Afrah Sofan, PhD Gaspare Palaia, PhD Gianluca Tenore, MD, DDS Umberto Romeo, MD, DDS Guido Migliau, MD, Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type, Ann. Stomatol. (Roma). 8 (2017) 1–17.
- [79] A Peschke, High bonding values-Perfect margins, Reflect 1. (2005) 4–6.
- [80] A.A. El Naga, M. Yousef, R. Ramadan, S.F. Bahgat, L. Alshawwa, Does the use of a novel self-adhesive flowable composite reduce nanoleakage?, Clin. Cosmet. Investig. Dent. Cosmet. Investig. Dent. 7 (2015) 55–64. <https://doi.org/https://doi.org/10.2147/CCIDE.S80462>.
- [81] M. Zakir, U. Ashraf, T. Tian, A. Han, W. Qiao, X. Jin, M. Zhang, J.K.H. Tsoi, J.P. Matinlinna, The Role of Silane Coupling Agents and Universal Primers in Durable Adhesion to Dental Restorative Materials - a Review, Curr. Oral Heal. Reports. 3 (2016) 244–253. <https://doi.org/10.1007/s40496-016-0108-9>.
- [82] S.S. Choo, Y.H. Huh, L.R. Cho, C.J. Park, Effect of metal primers and tarnish treatment on bonding between dental alloys and veneer resin, J. Adv.

- Prosthodont. 7 (2015) 392–399. <https://doi.org/10.4047/jap.2015.7.5.392>.
- [83] T.R. Aguiar, W. Franco, D.S. Barbosa, M. Di Francescantonio, M. Giannini, Effects of ceramic primers and post - silanization heat treatment on bond strength of resin cement to lithium disilicate - based ceramic, *Appl. Adhes. Sci.* 4 (2016). <https://doi.org/10.1186/s40563-016-0078-0>.
- [84] B. Stawarczyk, S. Taufall, M. Roos, P.R. Schmidlin, N. Lümkemann, Bonding of composite resins to PEEK: the influence of adhesive systems and air-abrasion parameters, *Clin. Oral Investig.* 22 (2018) 763–771. <https://doi.org/10.1007/s00784-017-2151-x>.
- [85] B. Stawarczyk, H. Thrun, M. Eichberger, M. Roos, D. Edelhoff, J. Schweiger, P.R. Schmidlin, Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs, *J. Prosthet. Dent.* 114 (2015) 666–673. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2015.06.006>.
- [86] I. Caglar, S.M. Ates, Z.Y. Duymus, An In Vitro Evaluation of the Effect of Various Adhesives and Surface Treatments on Bond Strength of Resin Cement to Polyetheretherketone, (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1111/jopr.12791>.
- [87] L.T. Gama, T.M. Duque, M. Özcan, A.G. Philippi, L.A.M. Mezzomo, T.M.S.V. Gonçalves, Adhesion to high-performance polymers applied in dentistry: A systematic review, *Dent. Mater.* 36 (2020) e93–e108. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.01.002>.
- [88] E.S. Bechir, A. Bechir, C. Gioga, R. Manu, A. Burcea, I.T. Dascalu, The advantages of BioHPP polymer as superstructure material in oral implantology, *Mater. Plast.* 53 (2016) 394–398.
- [89] F. A. M. Schulte, Verbundfestigkeit zwischen verschiedenen Polyetheretherketonen und Verblendkunststoffen in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung, 2015.
- [90] M.S. Zafar, Prosthodontic applications of polymethyl methacrylate (PMMA): An update, *Polymers* (Basel). 12 (2020) 1–35. <https://doi.org/10.3390/polym12102299>.
- [91] S. Allahyari, S. Niakan, Processing techniques of acrylic resin in removable and maxillofacial prostheses: A review, *J. Craniomaxillofacial Res.* (2018) 99–104.
- [92] Z.A. Bogucki, M. Kownacka, Elastic dental prostheses - Alternative solutions for patients using acrylic prostheses: Literature review, *Adv. Clin. Exp. Med.* 27 (2018) 1–5. <https://doi.org/10.17219/acem/70044>.
- [93] R. Tandon, S. Gupta, S.K. Agarwal, Denture Base Materials: From Past to Future, *Indian J. Dent. Sci.* 2 (2010) 33–39. http://www.ijds.in/article-pdf-renu_tandon_saurabh_gupta_samarth_kumar_agarwal-63.pdf.
- [94] C.S. Kubo, F.R. Amaral, E.A. de Campos, Relining of removable dentures: a literature review, *RSBO*. 11 (2014) 192–198.
- [95] L.G. Nguyen, H.M. Kopperud, M. Øilo, Water sorption and solubility of polyamide denture base materials, *Acta Biomater. Odontol. Scand.* 3 (2017) 47–52.

- <https://doi.org/10.1080/23337931.2017.1326009>.
- [96] M. Vojdani, R. Giti, Polyamide as a denture base material: a literature review, *J Dent.* 16 (2015) 1–9. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4476124/>.
- [97] M. Maekawa, Z. Kanno, T. Wada, T. Hongo, H. Doi, T. Hanawa, T. Ono, M. Uo, Mechanical properties of orthodontic wires made of super engineering plastic, *Dent. Mater. J.* 34 (2015) 114–119. <https://doi.org/10.4012/dmj.2014-202>.
- [98] R. S Iyer, S. S.R, D. Hegde, C. A Coutinho, A. Priya, BioHPP: Properties and Applications in Prosthodontics a Review, *J. Res. Dent.* 7 (2019) 72–76. <https://doi.org/10.19177/jrd.v7e4201972-76>.
- [99] M. Jaber, N.A. Jassim, M. Abdul, R. Jaber, Evaluation of the Effect of Different Surface Treatments on Bond Strength of Heat Cured Acrylic Resin at Co-Cr Alloy and PEEK Polymer Interface, *Int. J. Med. Res. Heal. Sci.* 8 (2019) 71–83. www.ijmrhs.com.
- [100] A. Lamichhane, C. Xu, F. qiang Zhang, Dental fiber-post resin base material: A review, *J. Adv. Prosthodont.* 6 (2014) 60–65. <https://doi.org/10.4047/jap.2014.6.1.60>.
- [101] M. Revilla-León, M.J. Meyers, A. Zandinejad, M. Özcan, A review on chemical composition, mechanical properties, and manufacturing work flow of additively manufactured current polymers for interim dental restorations, *J. Esthet. Restor. Dent.* 31 (2019) 51–57. <https://doi.org/10.1111/jerd.12438>.
- [102] J. Slapnik, Krojenje lastnosti fotopolimerov za dodajalne tehnologije izdelave z dizajnom mešanic, (2017).
- [103] A. Dawood, B.M. Marti, V. Sauret-Jackson, A. Darwood, 3D printing in dentistry, *Br. Dent. J.* 219 (2015) 521–529. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2015.914>.
- [104] A. Prechtel, 3D-Druck des Hochleistungskunststoffes Polyetheretherketon (PEEK), (2020). https://moz-extension://e7e54658-4ca2-0244-8a5c-487d5103355e/enhanced-reader.html?openApp&pdf=https%3A%2F%2Ffedoc.ub.uni-muenchen.de%2F26260%2F7%2FPrechtel_Alexander.pdf.
- [105] A. Haleem, M. Javaid, Polyether ether ketone (PEEK) and its manufacturing of customised 3D printed dentistry parts using additive manufacturing, *Clin. Epidemiol. Glob. Heal.* 7 (2019) 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.cegh.2019.03.001>.
- [106] M.A. Attia, T.E. Shokry, Effect of different fabrication techniques on the marginal precision of polyetheretherketone single-crown copings, *J. Prosthet. Dent.* 124 (2020) 565.e1–565.e7. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2020.04.003>.
- [107] C. Keul, A. Liebermann, P.R. Schmidlin, M. Roos, B. Sener, B. Stawarczyk, Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites, *J. Adhes. Dent.* 16 (2014) 383–392. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a32570>.
- [108] F. Bötel, T. Zimmermann, M. Sütel, W.D. Müller, A.D. Schwitalla, Influence of

- different low-pressure plasma process parameters on shear bond strength between veneering composites and PEEK materials, *Dent. Mater.* 34 (2018) e246–e254. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.06.004>.
- [109] L. Hallmann, A. Mehl, N. Sereno, C.H.F. Hä默le, The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7213–7218. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.040>.
- [110] M.A. Yousry, S.A. Hussein, F.H. Al Abbassy, Evaluation of shear bond strength of high-performance polymers to its resin veneering and to dentin (in vitro study), *Alexandria Dent. J.* 43 (2018) 62–68. <https://doi.org/10.21608/adjalexu.2018.57626>.
- [111] A.K. Çulhaoğlu, S.E. Özkır, V. Şahin, B. Yılmaz, M.A. Kılıçarslan, Effect of various treatment modalities on surface characteristics and shear bond strengths of polyetheretherketone-based core materials, *J. Prosthodont.* 29 (2020) 136–141. <https://doi.org/10.1111/jopr.12702>.
- [112] K.S. Lee, M.S. Shin, J.Y. Lee, J.J. Ryu, S.W. Shin, Shear bond strength of composite resin to high performance polymer PEKK according to surface treatments and bonding materials, *J. Adv. Prosthodont.* 9 (2017) 350–357. <https://doi.org/10.4047/jap.2017.9.5.350>.
- [113] S.M. Ates, I. Caglar, Z. Yesil Duymus, The effect of different surface pretreatments on the bond strength of veneering resin to polyetheretherketone, *J. Adhes. Sci. Technol.* 32 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1468534>.
- [114] J. Georgiev, A. Vlahova, H. Kissov, S. Aleksandrov, R. Kazakova, Possible application of BioHPP in prosthetic dentistry: a literature review, *J. IMAB - Annu. Proceeding (Scientific Pap.)* 24 (2018) 1896–1898. <https://doi.org/10.5272/jimab.2018241.1896>.
- [115] P.J. Rae, E.N. Brown, E.B. Orler, The mechanical properties of poly (ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response, 48 (2007) 598–615. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.032>.
- [116] N. Lümkemann, M. Eichberger, B. Stawarczyk, Bonding to different PEEK compositions: The impact of dental light curing units, *Materials (Basel)*. 10 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.3390/ma10010067>.
- [117] G. Fokas, C.Y. Guo, J.K.H. Tsoi, The effects of surface treatments on tensile bond strength of polyether-ketone-ketone (PEKK) to veneering resin, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 93 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.01.015>.
- [118] N. EL-Wassefy, S. Ghorab, Shear bond strength of two veneering composite resins to a modified polyetheretherketone (PEEK) material: influence of surface pretreatments and thermocycling, 65 (2019) 2821–2830.
- [119] P.R. Schmidlin, B. Stawarczyk, M. Wieland, T. Attin, C.H.F. Hä默le, J. Fischer, Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear

- bond strength to PEEK, Dent. Mater. 26 (2010) 553–559. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.02.003>.
- [120] Y.H. Lai, M.C. Kuo, J.C. Huang, M. Chen, On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica, Mater. Sci. Eng. 458 (2007) 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.085>.
- [121] R. Khalesi, M. Abbasi, Z. Shahidi, M.H. Tabatabaei, Z. Moradi, Interfacial Fracture Toughness Comparison of Three Indirect Resin Composites to Dentin and Polyether Ether Ketone Polymer, Eur. J. Dent. 14 (2020) 456–461. <https://doi.org/10.1055/s-0040-1713309>.
- [122] N. Lümkemann, M. Eichberger, B. Stawarczyk, Bond strength between a high-performance thermoplastic and a veneering resin, J. Prosthet. Dent. (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.10.017>.
- [123] M. Kern, F. Lehmann, Influence of surface conditioning on bonding to polyetheretherketon (PEEK), Dent. Mater. 28 (2012) 1280–1283. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.09.010>.
- [124] L. Zhou, Y. Qian, Y. Zhu, H. Liu, K. Gan, J. Guo, The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials (DEMA-D-13-00481), Dent. Mater. 30 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.03.011>.
- [125] M. Rosentritt, V. Preis, M. Behr, N. Sereno, C. Kolbeck, Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications, Clin. Oral Investig. 19 (2015) 739–744. <https://doi.org/10.1007/s00784-014-1294-2>.
- [126] A.D. Schwitalla, F. Bötel, T. Zimmermann, M. Sütel, W.D. Müller, The impact of argon/oxygen low-pressure plasma on shear bond strength between a veneering composite and different PEEK materials, Dent. Mater. 33 (2017) 990–994. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.06.003>.
- [127] M. Escobar, B. Henriques, M.C. Fredel, F.S. Silva, M. Özcan, J.C.M. Souza, Adhesion of PEEK to resin-matrix composites used in dentistry: a short review on surface modification and bond strength, J. Adhes. Sci. Technol. 34 (2020) 1241–1252. <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1706797>.
- [128] L. Bathala, V. Majeti, N. Rachuri, N. Singh, S. Gedela, The role of polyether ether ketone (PEEK) in dentistry - a review, J. Med. Life. 12 (2019) 5–9. <https://doi.org/10.25122/jml-2019-0003>.
- [129] Bredent GmbH, BioHPP Studienergebnisse 2011-2018, (2018).
- [130] CendresMetaux, Pekkton ivory high performance polymer for definitive aesthetic restorations on implants., (2015).
- [131] Bredent GmbH, BioHPP The reference for physiological substructure materials, (2017).
- [132] P. Silthampitag, P. Chaijareenont, K. Tattakorn, C. Banjongprasert, H. Takahashi, M. Arksornnukit, Effect of surface pretreatments on resin composite

- bonding to PEEK, Dent. Mater. J. 35 (2016) 668–674. <https://doi.org/10.4012/dmj.2015-349>.
- [133] B. Stawarczyk, N. Bähr, F. Beuer, T. Wimmer, M. Eichberger, W. Gernet, D. Jahn, P.R. Schmidlin, Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone, Clin. Oral Investig. 18 (2014) 163–170. <https://doi.org/10.1007/s00784-013-0966-7>.
- [134] B. Stawarczyk, F. Beuer, T. Wimmer, D. Jahn, B. Sener, M. Roos, P.R. Schmidlin, Polyetheretherketone - A suitable material for fixed dental prostheses?, J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater. 101B (2013) 1209–1216. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32932>.
- [135] H.Y. Jin, M.H. Teng, Z.J. Wang, X. Li, J.Y. Liang, W. xue Wang, S. Jiang, B.D. Zhao, Comparative evaluation of BioHPP and titanium as a framework veneered with composite resin for implant-supported fixed dental prostheses, J. Prosthet. Dent. 122 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.03.003>.
- [136] K.J. Hermes, Zum einfluss der opakerschichtstärke auf den verbund zwischen kompositen und dentallegierungen nach thermocycling im scherversuch, Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen, 2008.
- [137] V.A.E. Barrios, J.R.R. Méndez, N.V.P. Aguilar, G.A. Espinosa, J.L.D. Rodríguez, FTIR - An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials, in: T. Theophanides (Ed.), Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol., InTech, Rijeka, 2012: pp. 195–212. <https://doi.org/10.5772/36044>.
- [138] B. Tomšič, B. Simončič, J. Vince, B. Orel, A. Vilčnik, M. Fir, A.Š. Vuk, V. Jovanovski, Uporaba ATR IR spektroskopije pri proučevanju strukturnih sprememb celuloznih vlaken, Tekstilec. 50 (2007) 3–15.
- [139] FTIR spektrometer, (n.d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/ftir-spektrometer-perkin-elmer-spectrum-65>.
- [140] ASTM International, Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry, 2008. <https://doi.org/10.1520/E1356-08R14.2>.
- [141] ASTM International, ASTM D7028-07 (2015) Standard test method for glass transition temperature (DMA Tg) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA), 2015. <https://doi.org/10.1520/D7028-07R15>.
- [142] S. Parvate, P. Dixit, S. Chattopadhyay, Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment, J. Phys. Chem. B. 124 (2020) 1323–1360. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.9b08567>.
- [143] J.M. Schuster, C.E. Schvezov, M.R. Rosenberger, Construction and calibration of a goniometer to measure contact angles and calculate the surface free energy in solids with uncertainty analysis, Int. J. Adhes. Adhes. 87 (2018) 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.10.012>.
- [144] M. Annamalai, K. Gopinadhan, S.A. Han, S. Saha, H.J. Park, E.B. Cho, B. Kumar, A. Patra, S.W. Kim, T. Venkatesan, Surface energy and wettability of van der Waals structures - Supplementary Information, Nanoscale. 8 (2016) 5764–

5770.

- [145] S.J. Park, M.K. Seo, Solid-Gas Interaction, 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375049-5.00002-5>.
- [146] C. Ribeiro, A. A. Vicente, J. A. Texeira, C. Miranda, Retarding strawberry fruit senescence with edible coatings – case study, 7º Encontro Química Dos Aliment. (2005) 13–16.
- [147] B. Rebernik, Vrednotenje karakterističnih veličin hrapavosti na izdelku, Univerza v Mariboru, 2014.
- [148] J. Field, P. Waterhouse, M. German, Quantifying and qualifying surface changes on dental hard tissues in vitro, *J. Dent.* 38 (2010) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2010.01.002>.
- [149] W. R. Chang, M. Hirvonen, R. Grönqvist, The effects of cut-off length on surface roughness parameters and their correlation with transition friction, *Saf. Sci.* 42 (2004) 755–769. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2004.01.002>.
- [150] H.J. Almilhatti, K.H. Neppelenbroek, C.E. Vergani, A.L. Machado, A.C. Pavarina, E.T. Giampaolo, Adhesive bonding of resin composite to various titanium surfaces using different metal conditioners and a surface modification system, *J Appl Oral Sci.* 21 (2013) 590–596.
- [151] S.N. Ilie, T.J. Hilton, S.D. Heintze, R. Hickel, D.C. Watts, N. Silikas, J.W. Stansbury, M. Cadenaro, J.L. Ferracane, Academy of dental materials guidance resin composites: Part I mechanical properties, *Dent Mater.* 33 (2017) 880–894.
- [152] A. Ahmad, T. Iqbal, S. Yasin, R. Hanif, S. Riaz, P.F. Luckham, Stability of amorphous PEEK in organic solvents, *J. Chem. Soc. Pakistan.* 40 (2018) 810–818.
- [153] H. Li, J. Yang, F. Tian, X. Li, S. Dong, Study on the microstructure of polyether ether ketone films irradiated with 170 KeV protons by grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) technology, *Polymers (Basel).* 12 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym12112717>.
- [154] Y. Kong, J.N. Hay, The measurement of the crystallinity of polymers by DSC, *Polymer (Guildf).* 43 (2002) 3873–3878. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00235-5).
- [155] M. Bragaglia, V. Cherubini, F. Nanni, PEEK -TiO₂ composites with enhanced UV resistance, *Compos. Sci. Technol.* 199 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108365>.
- [156] J. Audoit, L. Rivière, J. Dandurand, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, Thermal, mechanical and dielectric behaviour of poly(aryl ether ketone) with low melting temperature, *J. Therm. Anal. Calorim.* 135 (2019) 2147–2157. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7292-x>.
- [157] Bredent GmbH, Präklinische Untersuchungen BioHPP / BioHPP plus, (2020).
- [158] N. Tian, A. Zhou, Dynamic mechanical analysis of high temperature polymers,

(2021) 1–19.

- [159] B. Pogorelčnik, I. Pulko, T. Wilhelm, M. Žigon, Influence of phosphorous-based flame retardants on the mechanical and thermal properties of recycled PC/ABS copolymer blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.48377>.
- [160] Bredent GmbH, Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31 Seite:, 2015.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Struktturna formula molekule bis-GMA [18]	6
Slika 2: Razvoj kompozitnih materialov od leta 1940 do danes [16, 21, 26]	6
Slika 3: Sestavni deli kompozita [9]	7
Slika 4: Primer vezi kompatibilizatorja in anorganskega delca [9, 31]	7
Slika 5: Struktturna formula BPA in bis-DMA [58]	14
Slika 6: Struktturna formula PEKK [2]	19
Slika 7: Nukleofilna substitucija sinteze PEEK [2]	20
Slika 8: Zgodovina razvoja BioHPP za zobno protetiko [131].....	23
Slika 9: Preizkušanec za strižni preizkus in njegove mere	31
Slika 10: DMA preizkušanec	31
Slika 11: Rezkanje preizkušancev za strižni in DMA preizkus	31
Slika 12: Razporeditev preizkušancev po BioHPP disku	32
Slika 13: Dvodelni kalup za ulivanje preizkušancev iz voska	34
Slika 14: Voščeni preizkušanec	34
Slika 15: FTIR spektrometer Perkin Elmer Spectrum 65 [139]	39
Slika 16: Analizator vlage Mettler Toledo, HX024	40
Slika 17: Avtomatični podajalnik vzorcev za DSC analizo; Mettler Toledo DSC 2 Star System.....	41
Slika 18: Dinamični mehanski analizator (Perkin Elmer DMA 8000)	42
Slika 19: Goniometer OCA 35	44
Slika 20: Profilometer Mitutoyo SJ-210	45
Slika 21: Preizkušanec v napravi za strižni preizkus	46
Slika 22: Grafični prikaz hrapavosti površine na različno obdelanih površinah BioHPP	59
Slika 23: Grafični prikaz kontaktnih kotov na različno obdelanih površinah BioHPP.	59
Slika 24: Grafični prikaz hrapavosti površine na različno obdelanih površinah BioHPP plus	63
Slika 25: Grafični prikaz kontaktnih kotov na različno obdelanih površinah BioHPP plus	63

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Lastnosti BioHPP, PEEK in PEKK [2, 29, 86, 96, 115, 118, 129-130].....	22
Tabela 2: Skupine preizkušancev BioHPP za strižni preizkus	32
Tabela 3: Skupine preizkušancev BioHPP plus za strižni preizkus	35
Tabela 4: Uporabljeni materiali pri fasetiranju s sistemom Visio.lign in referenčne številke (REF)	37
Tabela 5: Uporabljeni materiali pri fasetiranju s sistemom SR Nexco in številke serije (LOT)	38
Tabela 6: Uporabljeni materiali pri fasetiranju s sistemom VITA VM LC ter REF in LOT številke	38
Tabela 7: Površinske energije vode in dijodometana	43
Tabela 8: Valovna števila IR vrhov BioHPP in BioHPP plus in pripadajoče kemijske vezi in skupine [7, 113-116]	48
Tabela 9: Mase preizkušancev za DSC analizo	49
Tabela 10: Rezultati DSC analize BioHPP	49
Tabela 11: Rezultati DSC analize BioHPP plus	50
Tabela 12: Rezultati DMA meritev za vzorca BioHPP in BioHPP plus	52
Tabela 13: Rezultati meritev hrapavosti različno predobdelanih preizkušancev BioHPP	53
Tabela 14: Tabela 14: Rezultati preizkusov hrapavosti objavljenih raziskav [4, 29, 86, 107, 111-113, 118, 125, 126, 131, 133].....	53
Tabela 15: Rezultati merjenja hrapavosti različno predobdelanih preizkušancev BioHPP plus	57
Tabela 16: Rezultati testa omočljivosti glede na različne predpriprave površine BioHPP	58
Tabela 17: Rezultati površinske proste energije različno predobdelanih preizkušancev BioHPP	58
Tabela 18: Rezultati kontaktnih kotov pri preizkusu omočljivosti površine v objavljenih raziskavah [111, 112, 126, 134]	60
Tabela 19: Rezultati prostih površinskih energij pri preizkusu omočljivosti površine v objavljenih raziskavah [29, 108]	60
Tabela 20: Rezultati testa omočljivosti glede na različne predpriprave površine BioHPP plus	62
Tabela 21: Rezultati površinske proste energije različno predobdelanih preizkušancev BioHPP plus	62
Tabela 22: Rezultati strižnih preizkusov objavljenih raziskav s fasetirnim sistemom Visio.lign [4, 55, 86, 89, 110, 111, 113, 118, 157]	64
Tabela 23: Rezultati strižnih preizkusov objavljenih raziskav s kompozitnim sistemom SR Nexco [118, 135]	70
Tabela 24: Rezultati strižnih preizkusov objavljenih raziskav s fasetirnim sistemom VITA VM LC [108, 127].....	72
Tabela 25: Rezultati strižnega preizkusa BioHPP in BioHPP plus s tremi kompozitnimi sistemi: Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC (oznake V, N in VI).....	78

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

- T_g - temperatura steklastega prehoda ($^{\circ}\text{C}$)
 T_m - temperatura taljenja – tališče ($^{\circ}\text{C}$)
 T_c - temperatura kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)
 E' - modul akumulacije energije (GPa)
 E'' - modul izgub energije (GPa)
 $\tan \delta$ - faktor dušenja
 R_a - aritmetična srednja hrapavost profila (μm)
 σ_s - strižna trdnost (MPa)
 $F_{strižna}$ - maksimalna strižna sila zloma (N)
 A - površina (mm^2)
 G - strižni modul (MPa)
 γ - strižna deformacija
 a - pomik stroja (mm)
 h - zračnost med obema deloma orodja za strižni preizkus (mm) θ - kontaktni kot med testno tekočino in materialom ($^{\circ}$)
 γ_{sv} - prosta povšinska energija trdnine (mN/m)
 γ_{lv} - površinska napetost tekočine (mN/m)
 γ_{sl} - medpovršinska prosta energija med trdnino in tekočino (mN/m)
 γ^d - disperzna komponenta površinske proste energije testne tekočine (mN/m)
 γ^p - polarna komponenta površinske proste energije testne tekočine (mN/m)
 γ_s^d - disperzna komponenta površinske proste energije trdnine (mN/m)
 γ_s^p - polarna komponenta površinske proste energije trdnine (mN/m)
 l_r - dolžina (mm)
 r - polmer (mm)
 ΔH_f - talilna entalpija analiziranega vzorca (J/g)
 $\Delta H_{f,c}$ - talilna entalpija 100% kristaliničnega polimera (J/g)
 w - masni delež polimera v vzorcu (%)
 Δc_p - sprememba temperaturne kapacitete (J/gK)
 Φ - stopnja kristaliničnosti (%)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

BioHPP - biokompatibilen visoko zmogljiv polimer
PEEK - poli-eter-eter-keton
 TiO_2 - titanov dioksid
CAD - računalniško podprt oblikovanje
CAM - računalniško podprt konstruiranje
 Al_2O_3 - dialuminijev trioksid
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
DMA - dinamična mehanska analiza
FTPO - fakulteta za tehnologijo polimerov
PMMA - polimetilmetakrilat
bis-GMA - bisfenol A-glicidil-dimetakrilat
TEGDMA - trieten-glikol-dimetakrilat
MMA - metilmetakrilat
EGDMA - etilenglikol dimetakrilat
UDMA - uretan-dimetakrilat
MPS - gama-metakriloksipropil-trimetoksi-silan
PMC - polimerni kompoziti (polymer matrix composites)
BPO - dibenzoil peroksid
TPO - (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin oksid
PICN - CAD/CAM disk z veliko vsebnostjo dispergiranih delcev
JAZMP - javna agencija za zdravila in medicinske pripomočke
Co-Cr - kobalt krom
Ag-Pd - srebro paladijeva zlitina
UV - ultravijolična
BPA - bisfenol A
bis-DMA - bisfenol A dimetakrilat
CaP - kalcijev hidroksiapatit
VBATDT - 6-(4-vinilbenzil-n-propil) amino-1,3,5-2,4-triazido ditiol
MDP - 10-metakrililoeksidcildihidrogenfosfat
PA - poliamid
POM - polioksimetilen
PES - polietersulfon
Ni-Ti - nikelj-titan
PVDF - polivinilidenfluorid
 SiO_2 - silicijev dioksid
3D - tridimenzionalno
SLS - selektivno lasersko sintranje
SLA - stereolitografija
DLP - digitalno svetlobno procesiranje
SLM - selektivno lasersko taljenje
MJ - brizganje/injekcijsko stiskanje materiala

FDM - tehnologija ciljnega nanašanja

ISO - mednarodna organizacija za standardizacijo

PAEK - poli-aryl-eter-keton

PEK - poli-eter-keton

PEEEK - poli-eter-eter-eter-keton

PEEK - poli-ether-ether-keton-keton

PEKEKK - poli-ether-keton-ether-keton-keton

PEKK - poli-ether-keton-keton

HPP - visoko zmogljiv polimer

CT - računalniška tomografija

MRI - magnetna resonanca

PET - polietilentereftalat

H_2SO_4 - žveplova (VI) kislina

H_2O_2 - vodikov peroksid

PETIA - pentaeritritol-triakrilat

Si-C - silicijev karbid

EDMA - etilenglikol dimetakrilat

IR - infrardeče

ATR - attenuated total reflectance

2D - dvodimensionalno

AFM - mikroskopija na atomsko silo

STM - skenirna tunelna mikroskopija

PRILOGE

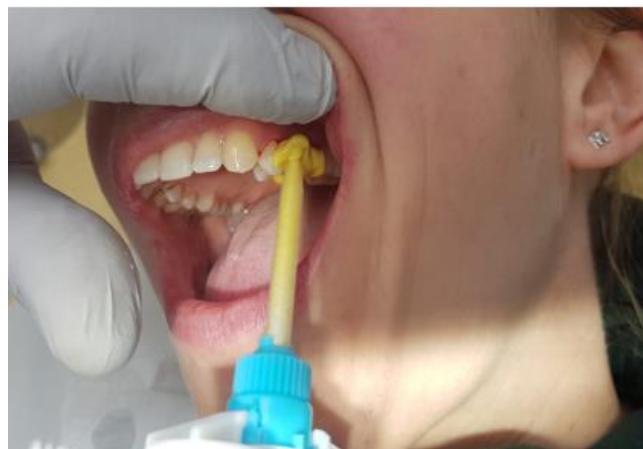
Priloga 1: Postopek izdelave prevleke iz BioHPP in faseto s kompozitnim sistemom Visio.lign

Za magistrsko delo smo izdelali prevleko iz BioHPP s kompozitno faseto, izdelano s kompozitnim sistemom Visio.lign. Pacientki smo izdelali prevleko na zobu 25. Začetno stanje je razvidno na sliki 32.



Slika 26: Začetno stanje pacientkinega zobovja

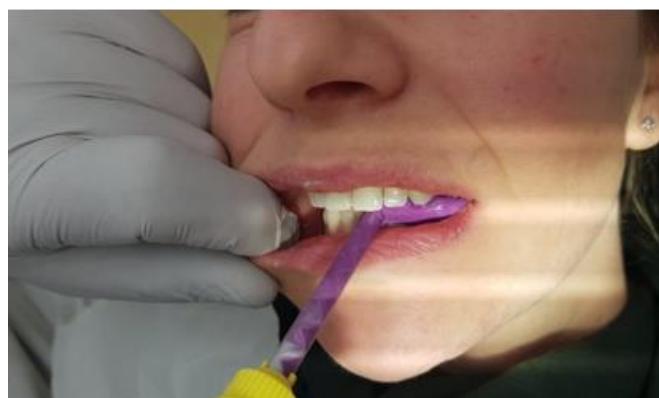
Zob smo najprej preparirali (zbrusili, da smo dobili dovolj prostora za nanos nadaljnega materiala – BioHPP in kompozita Visio.lign sistema), zaščitili rob preparacije z Astringent retraction pasto ter izdelali dvofazni odtis za čim bolj natančen odtis (Exaflex putty base in Exaflex Putty catalyst ter Zhermack, Hydrorise extra light body), kakor je razvidno na slikah 33 in 34. Poleg tega smo izdelali tudi registrat griza s silikonom (slika 35).



Slika 27: Odtiskovanje



Slika 28: Končen odtis pacientkinega stanja



Slika 29: Silikonski registrat griza

Nato smo izlili delovni model iz super trdega mavca tipa IV (slika 36). Zaradi zelo globoke meje preparacije smo se odločili izdelati tudi umetno dlesen, ki je služila za lažjo izdelavo zobne prevleke (slika 37). V CAD programu smo zmodelirali ogrodje za zubo prevleko, ki je izdelana iz BioHPP (slika 37). Po končani modelaciji smo datoteko shranili v formatu, primerenem za 3D tisk. Datoteko smo nato prenesli v rezkalnik, kjer se je pričelo rezkanje ogrodja.



Slika 30: Pripravljen delovni model



Slika 31: Ogrodje iz BioHPP na zobu 25 in umetna dlesen

Po končanem rezkanju smo ogrodje prevleke brez fasetirnega kompozita obdelali z guminami in spolirali na visoki sijaj s pomočjo predpolirnega sredstva Acrypol in polirne paste za poliranje na visoki sijaj, Abraso Starglanz, zato da smo preprečili nabiranje plaka na površini prevleke. Na palatinalni strani smo zmodelirali debelejši pašček, na katerega nismo nanesli fasetirnega kompozita zaradi boljše retencije. Sledil je nanos fasetirnega kompozita.

Po navodilu za uporabo sistema Visio.lign je najprej potrebno površino prevleke, kamor bomo nanašali fasetirni kompozit, speskat s $110 \mu\text{m}$ delci Al_2O_3 . Nato smo na površino v zelo tanki plasti nanesli adheziv (Visio.link), ki je polimeriziral pod UV lučjo (bre-Lux Power-Unit 2) 90 s. Po končani polimerizaciji je sledil nanos dualnega preopakra, Combo.lign light, ki je sestavljen iz paste (REF CO1X4OPL) in katalizatorja (REF CO1X4KAT) (slika 38). Pasto in katalizator nanesemo na čisto delovno površino in ju premešamo z ustreznimi instrumenti, tako da se pasti popolnoma premešata. S tem aktiviramo začetek polimerizacije in imamo 3 min delovnega časa. Opaker smo nanesli na površino prevleke v tanki plasti s pomočjo čopiča. Sledila je polimerizacija pod UV lučjo, 180 s.

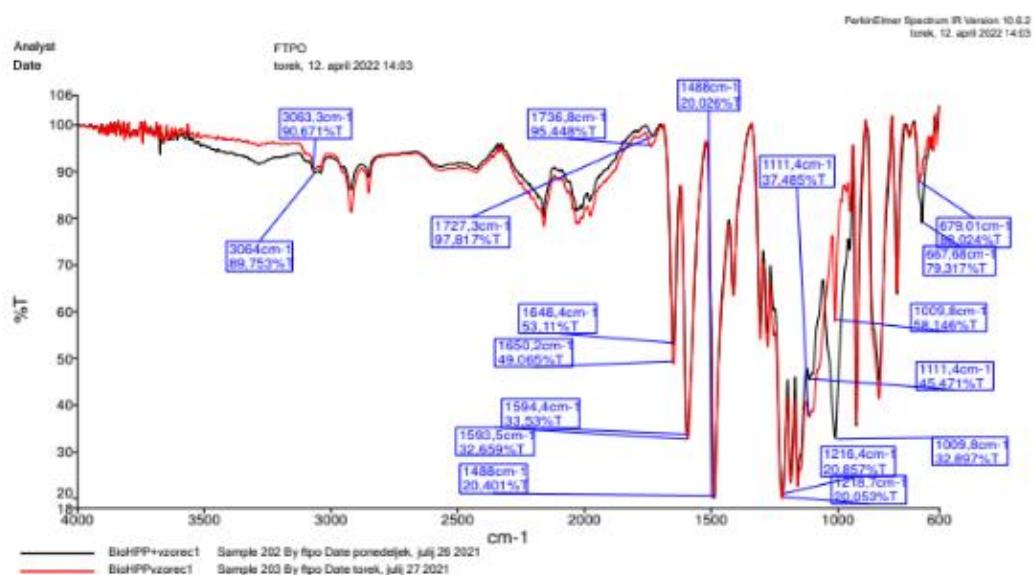


Slika 32: Zamešanje preopakra Combo.lign

Po polimerizaciji Combo.lign preopakra je sledil nanos Crea.lign opakra barve A2 (REF CLFHOP02). Površino modela smo pred začetkom nanašanja fasetirnega kompozita Crea.lign izolirali z izolirnim sredstvom, ki med drugim vsebuje etanol in kalcijev klorid dekahidrat (Piku-plast, Trennlack), zato da smo preprečili lepljenje kompozita na delovni model. Crea.lign opaker je viskozen opaker in se nanaša na površino s pomočjo čopiča v tankih plasteh. Opaker nanašamo po plasteh, dokler ogroda popolnoma ne prekrijemo. Vsako plast polimeriziramo 180 s, razen zadnje, ki jo polimeriziramo 360 s. Na prevleko smo nanesli dve plasti Crea.lign opakra. Sledil je nanos pastoznega fasetirnega kompozita v barvi dentina A2, Crea.lign (REF CLPNDA20). V fasetirni kompozit smo dodali modelirno tekočino (Crea.lign modeling liquid; REF CLFMOD10) za lažje nanašanje fasetirnega kompozita na površino ogroda. Najprej smo plasti polimerizirali 90 s, končno plast pa smo ponovno polimerizirali 360 s. Medtem smo ves čas preverjali, kje lahko fasetirni kompozit še dodamo z vidika morfoloških načel modelacije zob. Ko smo bili zadovoljni z nanosom ogroda zoba iz dentina, je sledil še nanos Crea.lign skleninske barve E2 (REF CLPN00E2), ki smo ga polimerizirali 360 s. Pri tem smo ponovno pazili na morfološki izgled zoba ter na kontaktne točke z antagonistimi. Po končani modelaciji smo končni izdelek polimerizirali 360 s, da se je popolnoma strdil. Sledilo je brušenje z brusnimi sredstvi za kompozit. Predtem smo površino fasetiranega kompozita premazali s posebnim premazom na osnovi etanola (Crea.lign, surface cleaner), ki omogoča lažjo obdelavo površine fasetirnega kompozita. Po končani obdelavi z brusnimi sredstvi smo uporabili še polirne gumice za doseganje čim bolj gladke površine. Sledila je prva faza poliranja s polirnim sredstvom iz kozje dlake (REF 350 005 40) in Acrypolom (REF 520 001 70), ki je na osnovi čebeljega voska, da smo površino dobro pripravili na končno poliranje. Sledilo je končno poliranje s pasto Abraso-Starglanz (REF 520 001 63) s pomočjo bombažne krtače (REF 350 006 50) in spolirali končni izdelek na visoki sijaj. Končni izdelek v ustih pacientke je prikazan na sliki 39 [160].

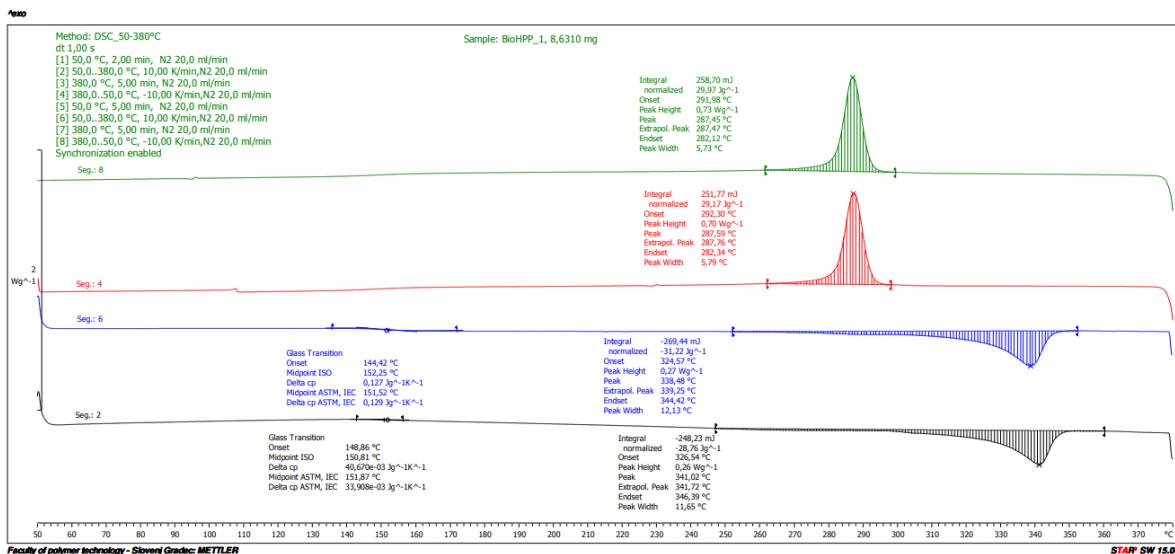


Slika 33: Končni izdelek v ustni votlini paciente

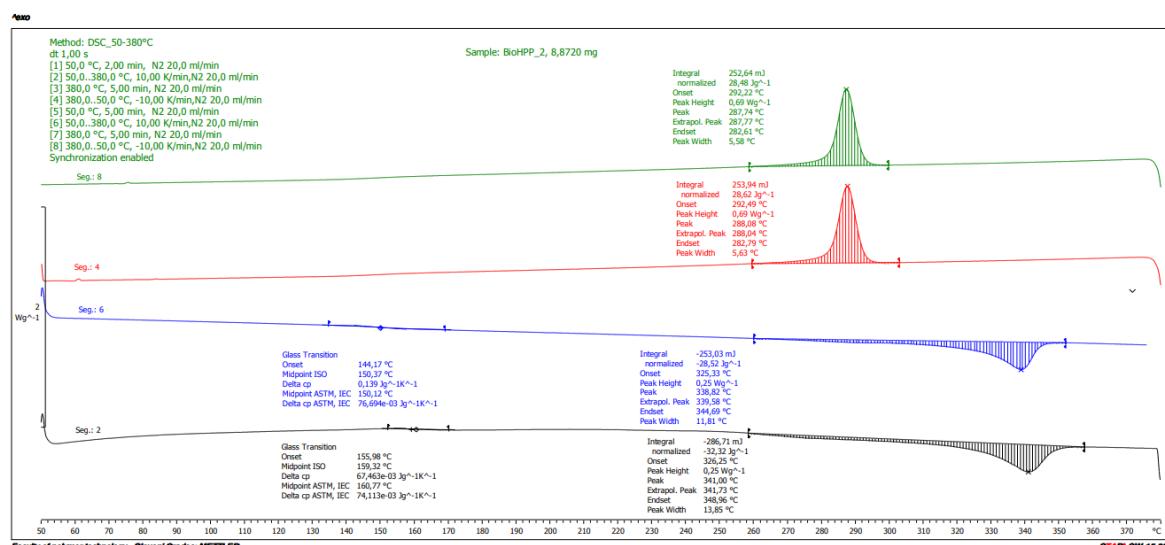
Priloga 2: FTIR spekter vzorcev BioHPP in BioHPP plus

Slika 34: FTIR spektra vzorcev BioHPP (rdeči spekter) in BioHPP plus (črni spekter)

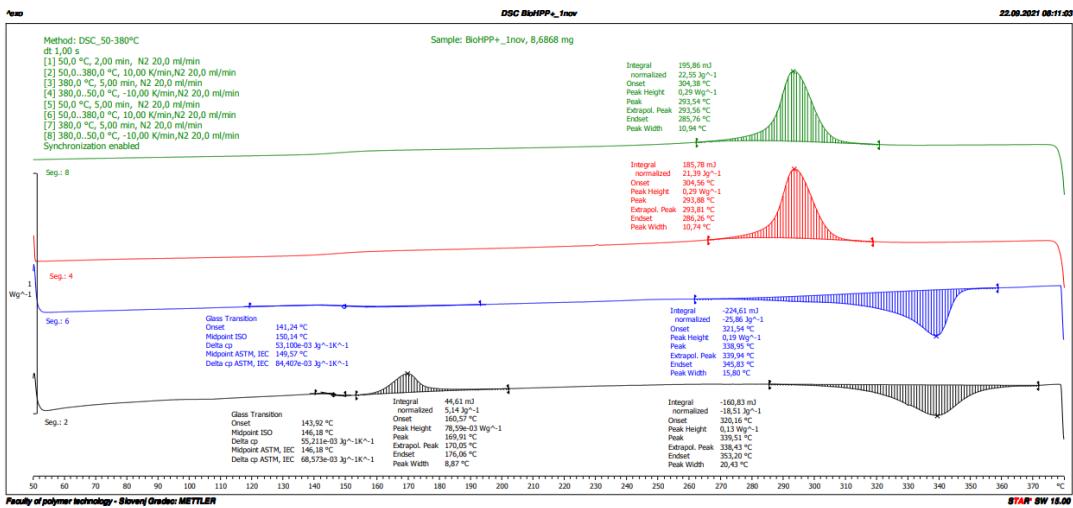
Priloga 3: DSC termograma preizkušancev BioHPP in BioHPP plus



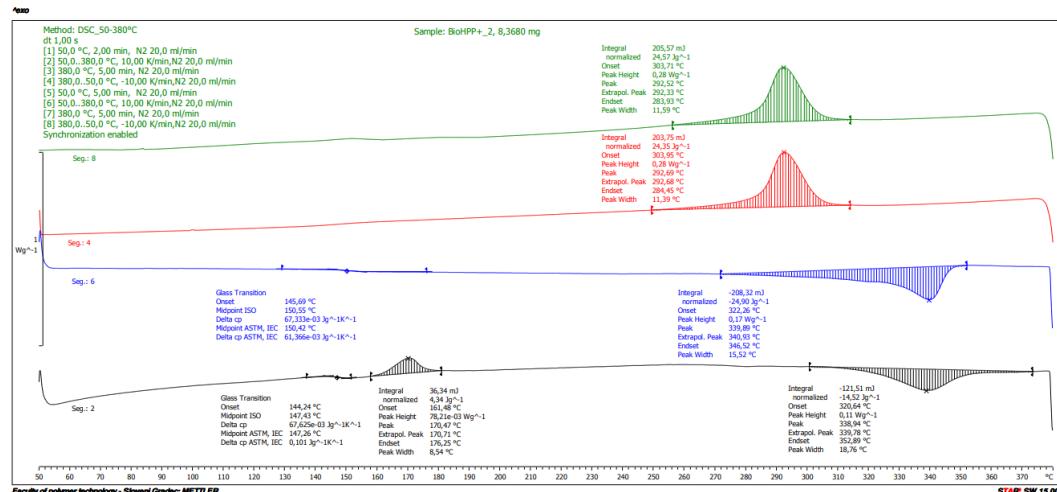
Slika 35: DSC termogram preizkušanca BioHPP_1



Slika 36: DSC termogram preizkušanca BioHPP_2

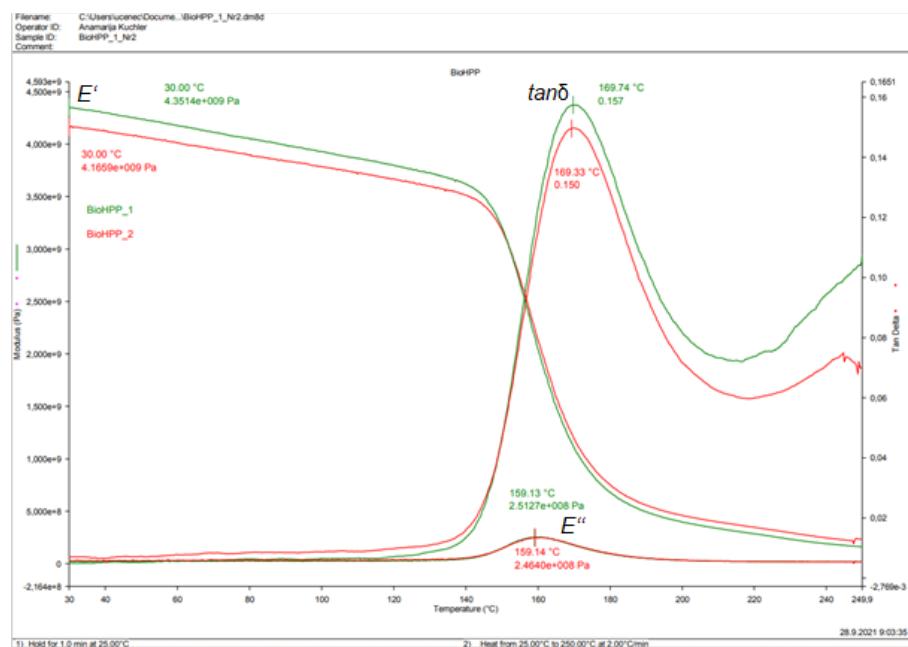


Slika 37: DSC termogram preizkušanca BioHPP plus_1

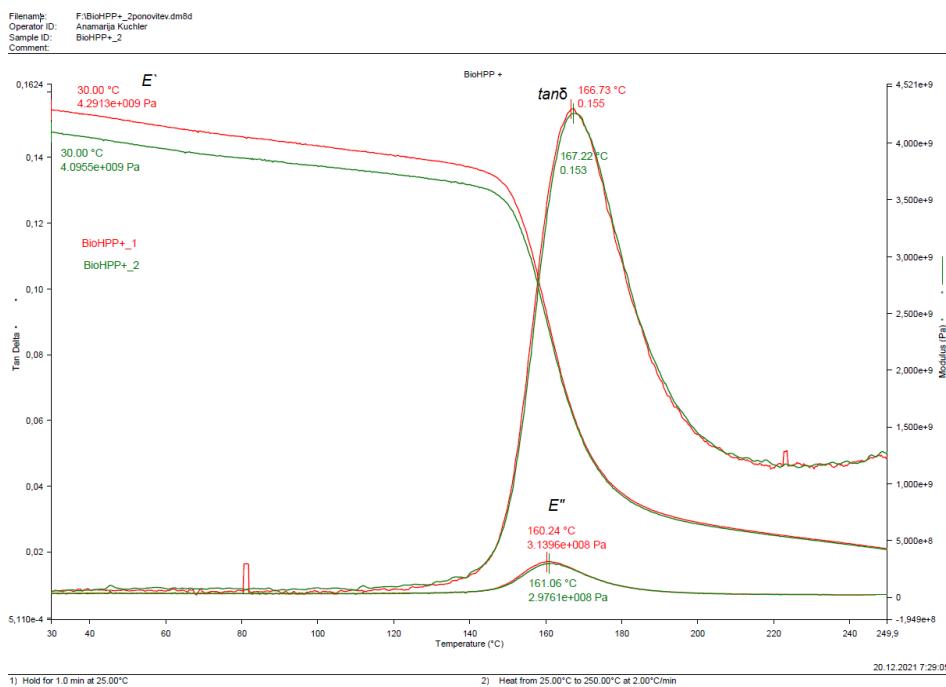


Slika 38: DSC termogram preizkušanca BioHPP plus_2

Priloga 4: Graf DMA analize BioHPP in BioHPP plus

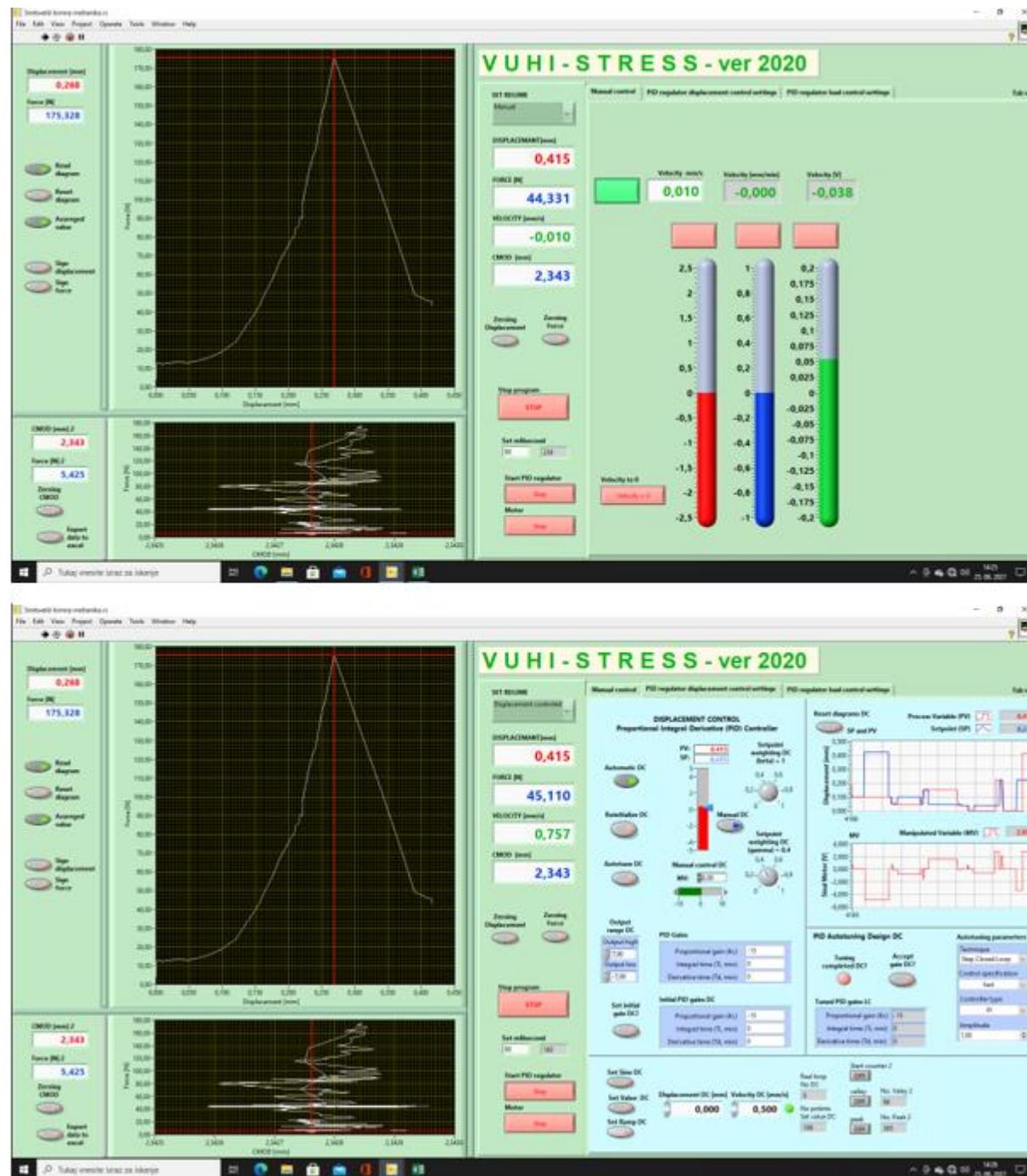


Slika 39: DMA krivulje preizkušanca BioHPP

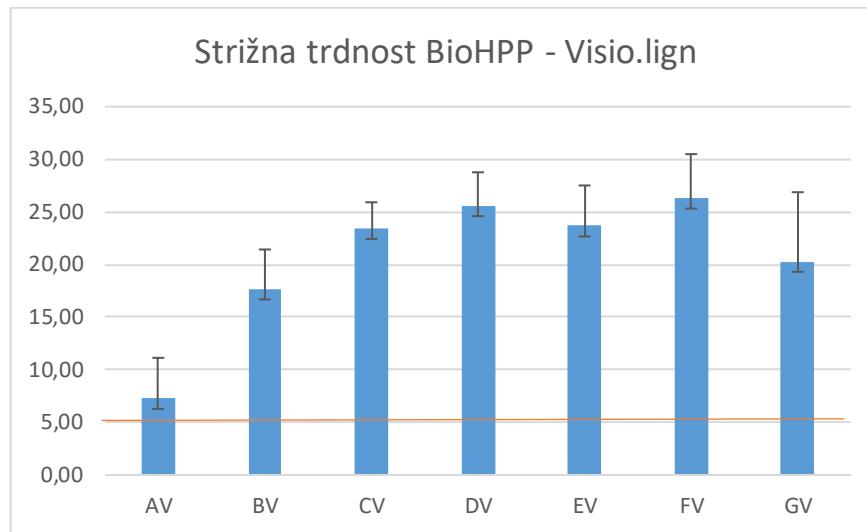


Slika 40: DMA krivulja preizkušanca BioHPP plus

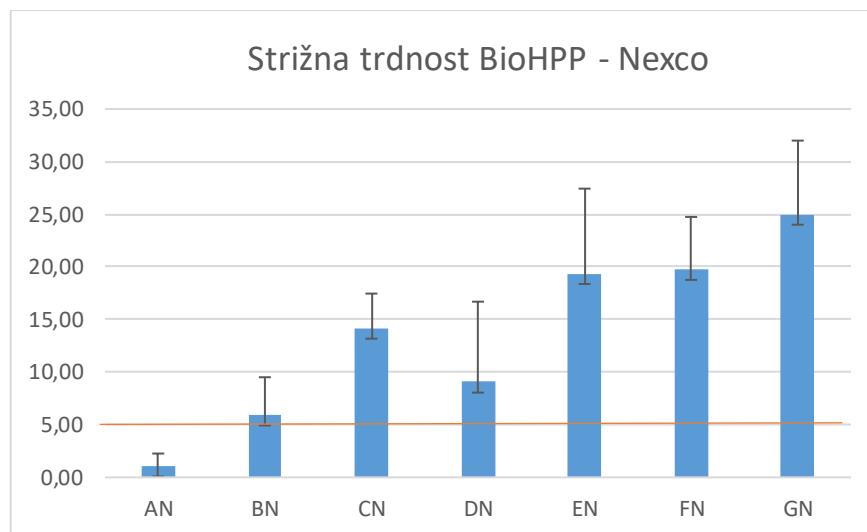
Priloga 5: Primer rezultata strižne sile, ki se je izrisal v programu Vuhi-stress 2020



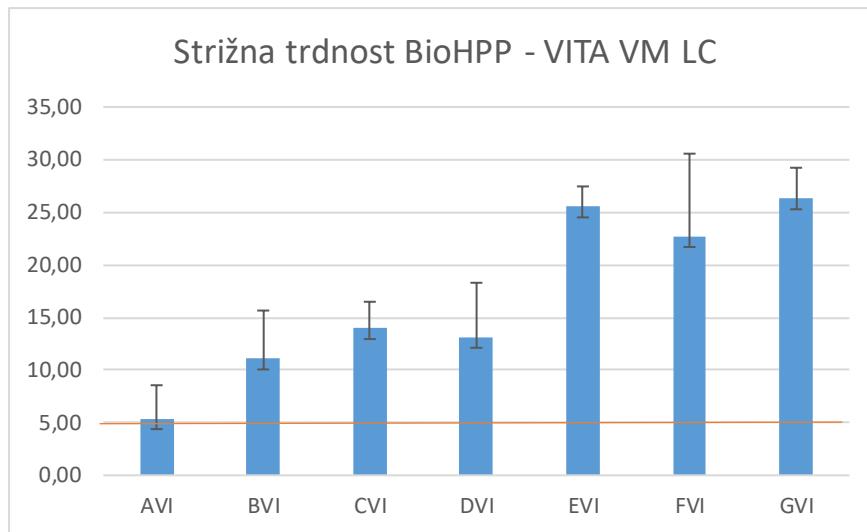
Slika 41: Primer rezultata strižne sile, ki se je izrisal v programu Vuhi-stress 2020

Priloga 6: Strižne trdnosti za BioHPP in BioHPP plus s kompozitnimi sistemi Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC

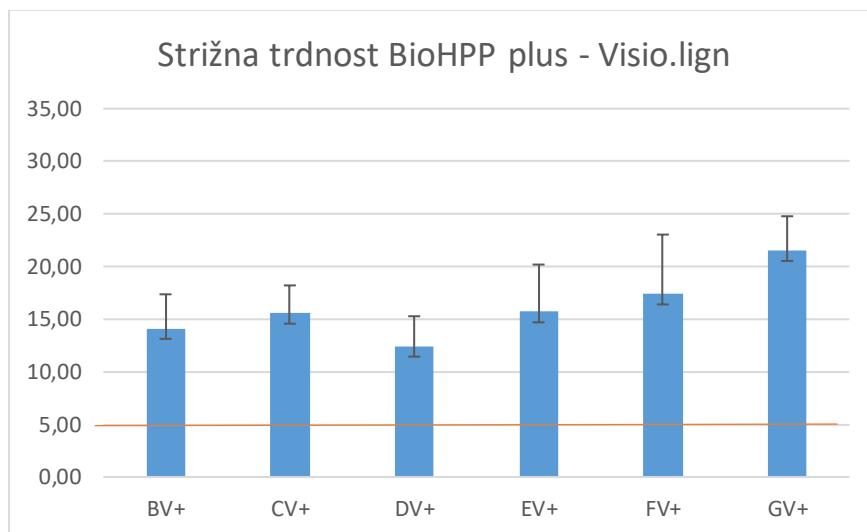
Slika 42: Mediane strižne trdnosti skupin AV, BV, CV, DV, EV, FV in GV



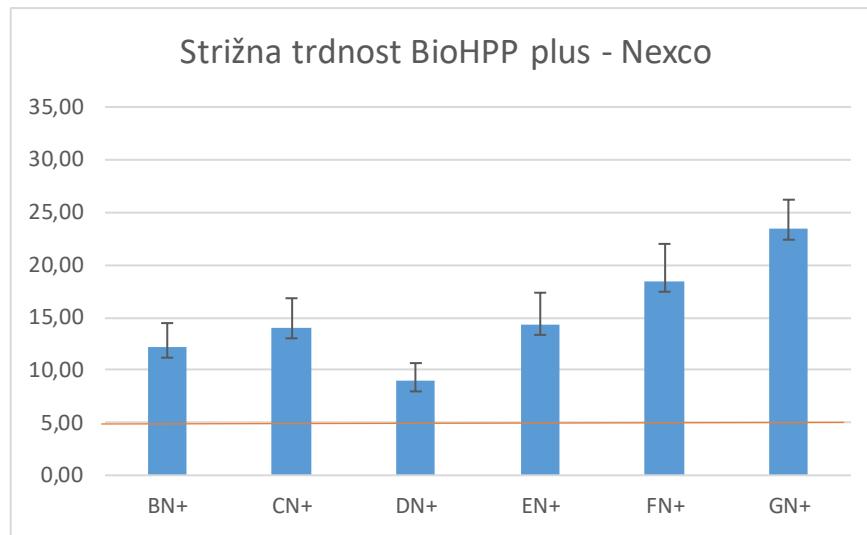
Slika 43: Mediane strižne trdnosti skupin AN, BN, CN, DN, EN, FN in GN



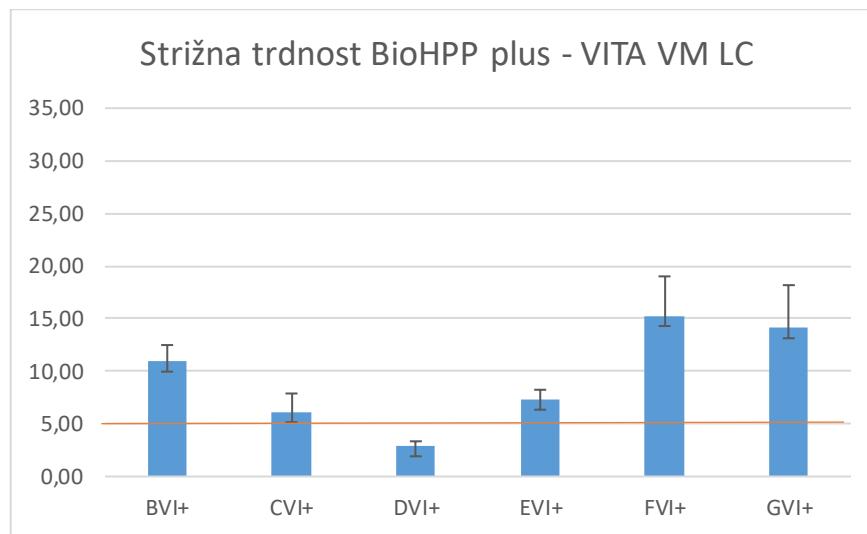
Slika 44: Mediane strižne trdnosti skupin AVI, BVI, CVI, DVI, EVI, FVI in GVI



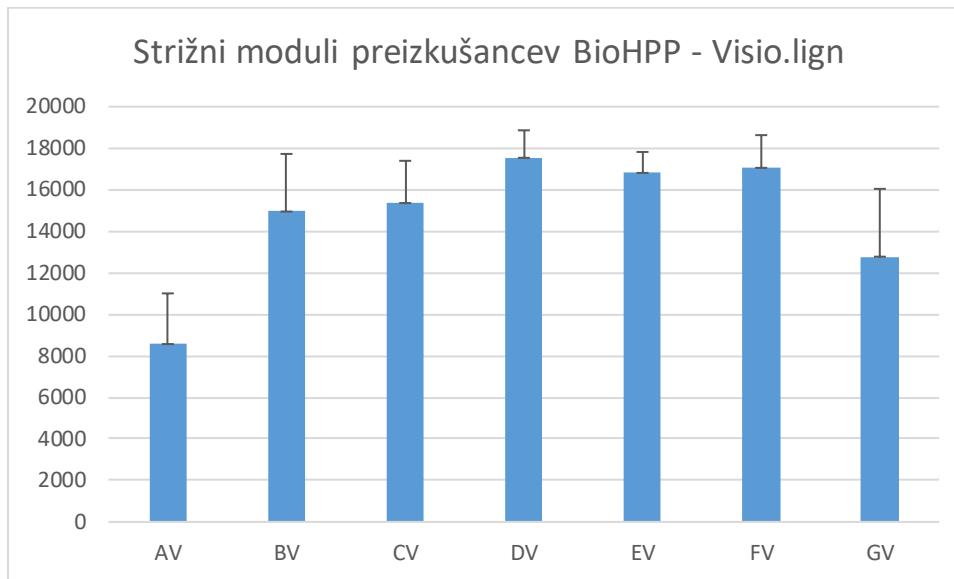
Slika 45: Mediane rezultatov strižne trdnosti skupin, BV+, CV+, DV+, EV+, FV+ in GV+



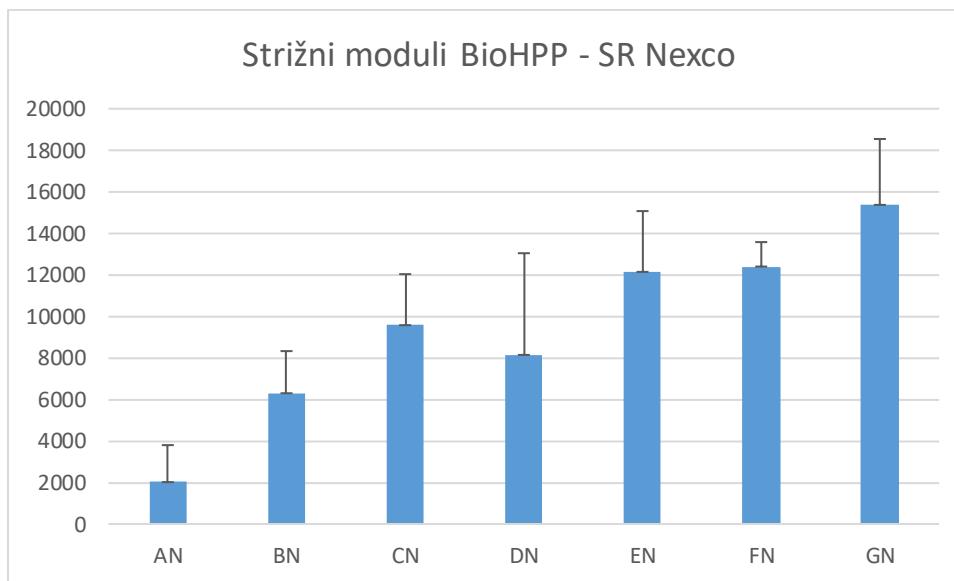
Slika 46: Mediane rezultatov strižne trdnosti skupin BN+, CN+, DN+, EN+, FN+ in GN+



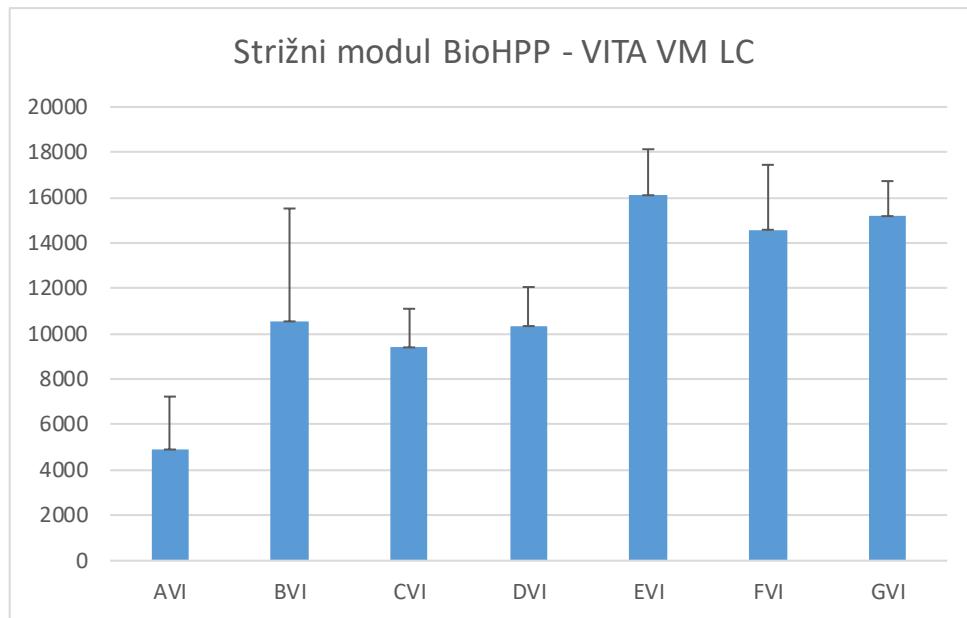
Slika 47: Mediane rezultatov strižne trdnosti skupin BVI+, CVI+, DVI+, EVI+, FVI+ in GVI+

Priloga 7: Strižni moduli in primerjave strižnih modulov za BioHPP in BioHPP plus s kompozitnimi sistemi Visio.lign, SR Nexco in VITA VM LC

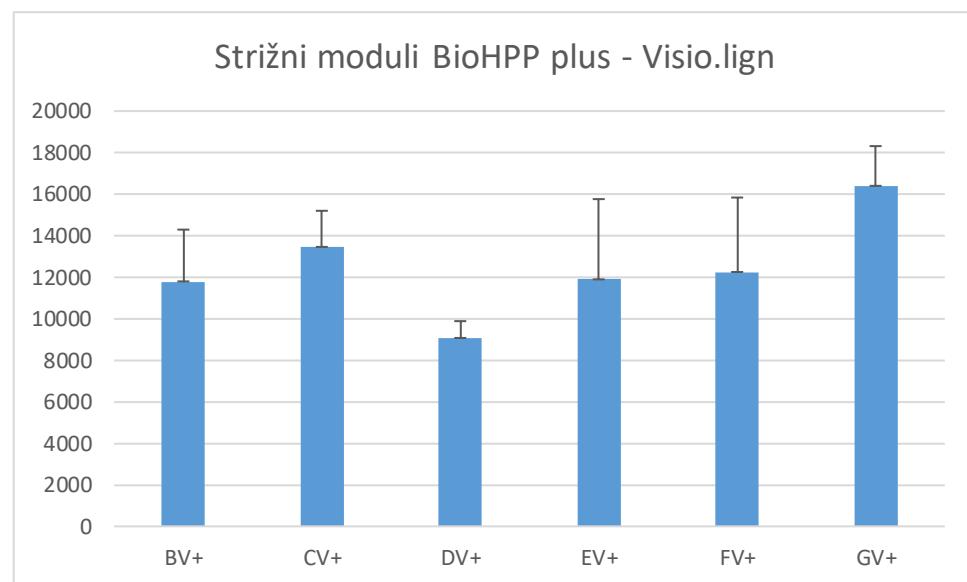
Slika 48: Strižni moduli za BioHPP s kompozitnim sistemom Visio.lign



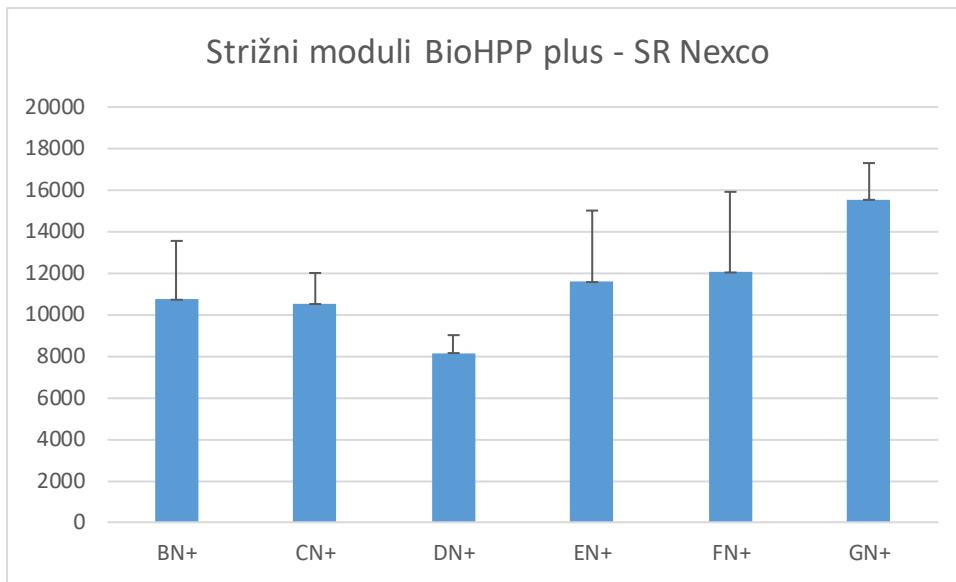
Slika 49: Strižni moduli za BioHPP s fasetirnim kompozitom SR Nexco



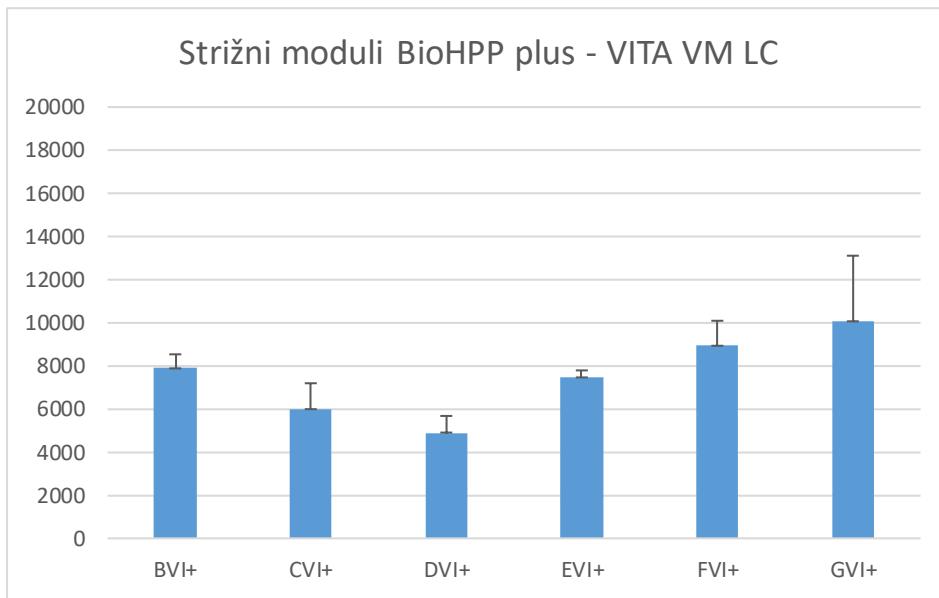
Slika 50: Strižni moduli za BioHPP s fasetirnim kompozitom VITA VM LC



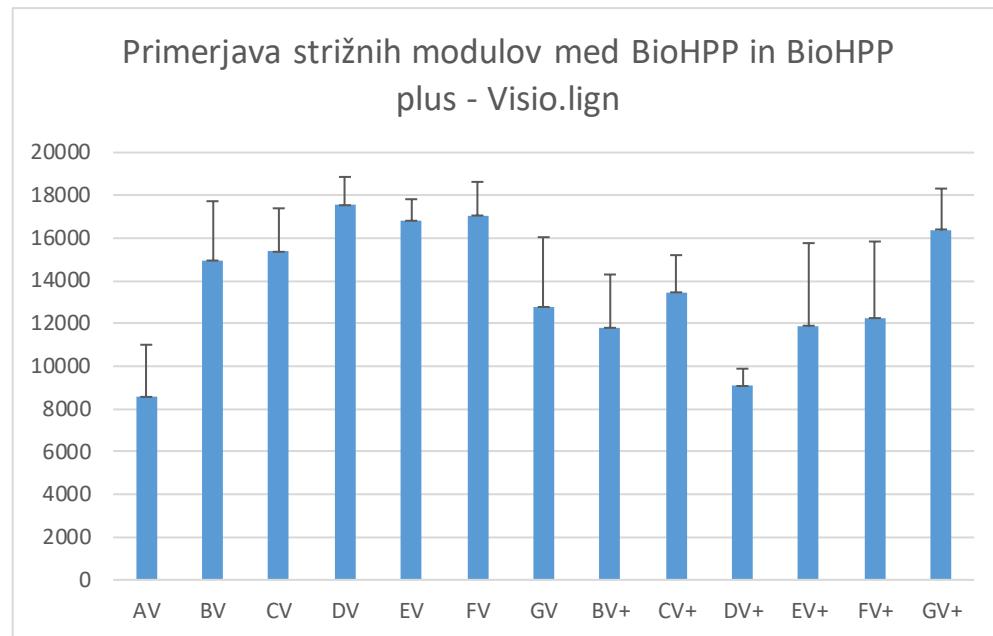
Slika 51: Strižni moduli za BioHPP plus s kompozitnim sistemom Visio.lign



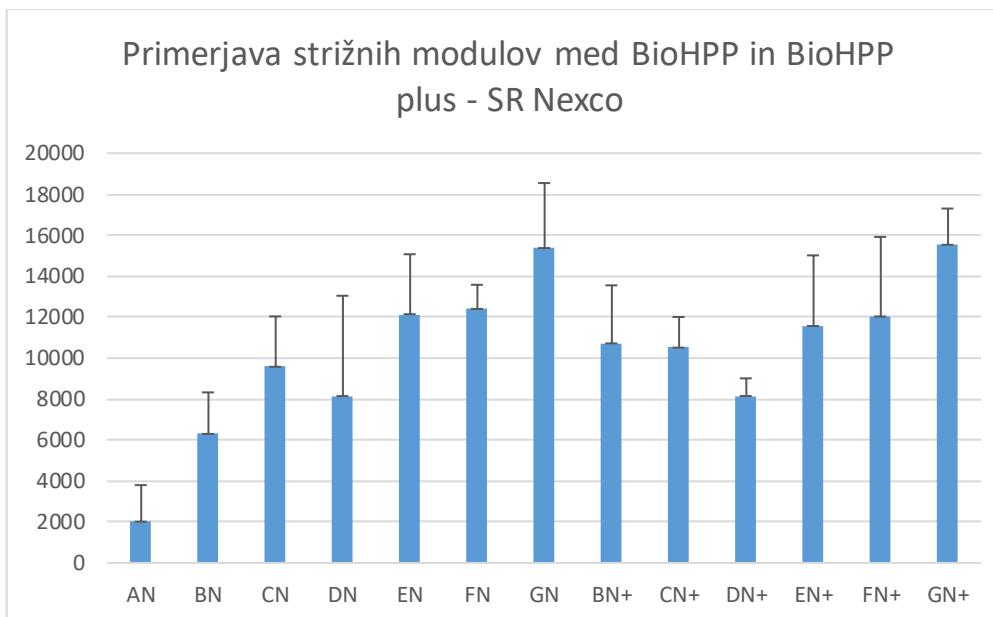
Slika 52: Strižni moduli za BioHPP plus s fasetirnim kompozitom SR Nexco



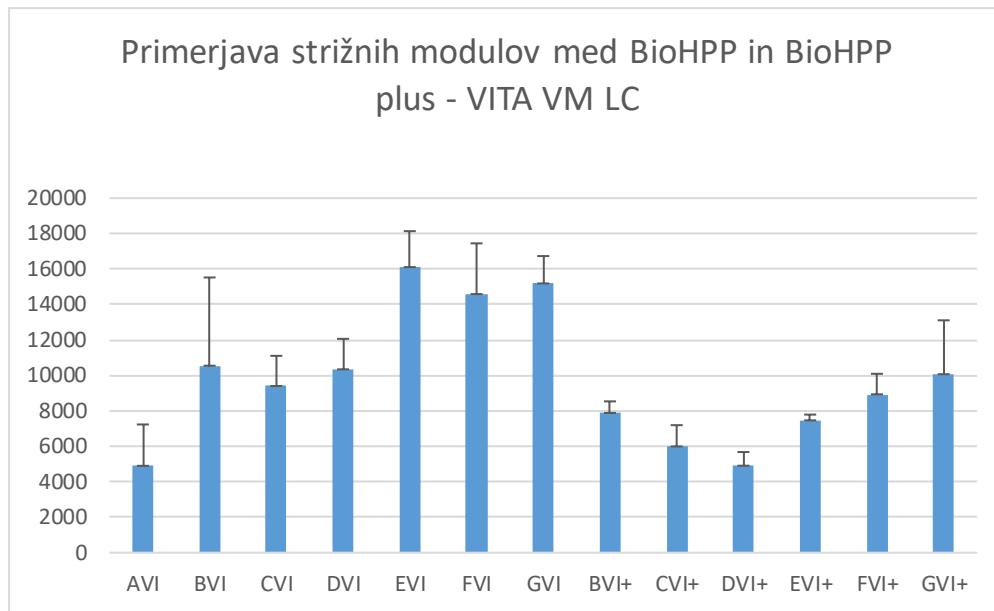
Slika 53: Strižni moduli za BioHPP plus s fasetirnim kompozitom VITA VM LC



Slika 54: Primerjava strižnih modulov med BioHPP in BioHPP plus z nanešenim kompozitnim sistemom Visio.lign



Slika 55: Primerjava strižnih modulov med BioHPP in BioHPP plus z nanešenim fasetirnim kompozitom SR Nexco



Slika 56: Primerjava strižnih modulov med BioHPP in BioHPP plus z nanešenim fasetirnim kompozitom VITA VM LC