

ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΣΤΗΝ ΒΑΣΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ
ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΩΝ ΒΙΟΪΛΙΚΩΝ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΟΥ ΔΙΕΠΟΥΝ ΤΗ
ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ
ΨΕΥΔΟΜΥΛΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΑΞΟΝΩΝ ΥΑΛΟΝΗΜΑΤΩΝ**

ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ ΒΛ. ΦΡΑΓΚΟΥΛΗ

ΑΘΗΝΑ 2020



Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund – ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: Heracleitus II. Investing in knowledge society through the European Social Fund.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επιβλέπων: ΤΖΟΥΤΖΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ, Καθηγητής

Μέλη: 1. ΗΛΙΑΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Καθηγητής

2. ΜΟΥΝΤΟΥΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επιβλέπων: ΤΖΟΥΤΖΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ, Καθηγητής

Μέλη: 1. ΗΛΙΑΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Καθηγητής

2. ΜΟΥΝΤΟΥΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής

3. ΚΑΚΑΜΠΟΥΡΑ ΑΦΡΟΔΙΤΗ, Καθηγήτρια

4. ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής

5. ΠΑΞΙΜΑΔΑ ΧΑΡΙΣ, Επίκουρη Καθηγήτρια

6. ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής

Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από το Οδοντιατρικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Αθηνών δεν υποδηλώνει ότι αποδέχεται τη γνώμη του συγγραφέα.

Οργανισμός Πανεπιστημίου Αθηνών, άρθρο 202, παρ.2, Ν.5343/1932

Στην ιερή μνήμη των γονιών μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	Σελ. 5
A. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	Σελ. 8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Προκατασκευασμένοι σύνθετοι πολυμερείς άξονες.....	Σελ. 10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Κατασκευή των ινών.....	Σελ. 26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Βασικές έννοιες πολυμερισμού- Φωτοπολυμερισμός	Σελ. 49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Συγκόλληση με την οδοντίνη.....	Σελ. 76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συγκόλληση με τα υλικά αποκατάστασης.....	Σελ. 96
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Μέθοδοι ελέγχου αντοχής της συγκόλλησης πολυμερών υλικών	Σελ. 105
B. ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	Σελ. 120
ΣΚΟΠΟΣ	Σελ. 121
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ	Σελ. 121
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	Σελ. 128
ΣΥΖΗΤΗΣΗ	Σελ. 157
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	Σελ. 168
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	Σελ. 169
SUMMARY	Σελ. 173
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	Σελ. 177

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι τεχνικές για την αποκατάσταση του ενδοδοντικά θεραπευμένου δοντιού, έχουν βελτιωθεί σημαντικά, αν λάβει κανείς υπόψη την διαδρομή από τους χυτούς άξονες στους μεταλλικούς άξονες και το αμάλαμα στους πολυμερείς ενδορριζικούς άξονες και τα πολυμερή υλικά ανασύστασης της μύλης που έχουν κυριαρχήσει στην κλινική οδοντιατρική. Τα σύνθετα πολυμερή υλικά- άξονες, υλικά κολοβωμάτων - έχουν μηχανικές ιδιότητες που προσομοιάζουν με εκείνες της οδοντίνης, ώστε να μεταβιβάζουν όσο το δυνατόν ομοιόμορφα τις μασητικές τάσεις, στην εναπομείνασα οδοντική ουσία. Οι προκατασκευασμένοι ενδορριζικοί άξονες από σύνθετα πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται πλέον καθημερινά στην κλινική πράξη. Φέρονται σε μια μεγάλη ποικιλομορφία τόσο σε ότι αφορά την δομή και την σύνθεση τους, όσο και στην μορφολογία της επιφάνειάς τους. Βασικός στόχος είναι η βέλτιστη συγκόλληση των πολυμερών αξόνων τόσο με τα τοιχώματα της οδοντίνης του ριζικού σωλήνα, όσο και τα υλικά ανασύστασης της ψευδομύλης. Η αντοχή στην αποκόλληση του υλικού αποκατάστασης από τα τοιχώματα του άξονα είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού συχνά αναγνωρίζεται ως ένα από τα αδύναμα σημεία στη διαδικασία συγκόλλησης. Οι πολυμερείς ενδορριζικοί άξονες διατίθενται πλέον με μυλική μορφολογία που ευνοεί τόσο την μηχανική συγκράτηση όσο και την χημική συγκόλληση με τα υλικά αποκατάστασης, οδηγώντας σε αυξημένη αντοχή σε σχέση με τους λείους κυλινδρικούς άξονες.

Στο Γενικό μέρος της Διατριβής γίνεται μια λεπτομερής περιγραφή της δομής και σύνθεσης των πολυμερών αξόνων ανθρακονημάτων και υαλονημάτων. Περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία παραγωγής των διαφόρων τύπων ινών, από την πρόδρομη ως την τελική τους μορφή, μέσω μιας εκτενούς ανασκόπηση των βασικών εννοιών του πολυμερισμού και ειδικότερα του φωτοπολυμερισμού, αναλύονται διεξοδικά όλα τα στοιχεία που αφορούν στην συγκόλληση των αξόνων με την οδοντίνη και τα υλικά αποκατάστασης. Τέλος, γίνεται μια συνοπτική αναφορά, στις μεθόδους ελέγχου αντοχής δεσμού των πολυμερών υλικών.

Στο Ειδικό μέρος, περιγράφονται αναλυτικά ο σκοπός, τα υλικά και η μεθοδολογία της Διατριβής και ακολουθούν τα αποτελέσματα της μελέτης, η συζήτηση των ευρημάτων και τα

συμπεράσματα. Επίσης περιλαμβάνονται περιλήψεις στην Ελληνική και την Αγγλική γλώσσα και η βιβλιογραφία αριθμημένη με βάση την σειρά αναφοράς στο κείμενο.

Το πειραματικό μέρος της μελέτης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Βιοϋλικών της Οδοντιατρικής Σχολής του ΕΚΠΑ και στο Εργαστήριο Εμβιομηχανικής BioHexagon Ltd (Αθήνα) του Δρ. Ευάγγελου Μαγνήσαλη.

Στο σημείο αυτό, ολοκληρώνοντας τον δεύτερο κύκλο των μεταπτυχιακών μου σπουδών θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για την βοήθεια τους στην εκπόνηση αυτής της Διατριβής.

Ιδιαίτερως, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή κ. Ι. Τζούτζα κύριο επιβλέποντα της Διδακτορικής Διατριβής για την εμπιστοσύνη, την υποστήριξη και την ενθάρυνση του σε όλη την πορεία των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών μου σπουδών. Τον ευχαριστώ για την προτροπή του να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Χάρη στην καθοδήγηση του και τις εύστοχες παρατηρήσεις του έγινε δυνατή η συγγραφή της Διδακτορικής Διατριβής στην σημερινή της μορφή. Ο θαυμασμός και η εκτίμηση που τρέφω για το Ακαδημαϊκό του ήθος και την επιστημονική του κατάρτιση, αποτελούν πόλο έμπνευσης των επιστημονικών μου αναζητήσεων.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ το Καθηγητή κ. Γ. Ηλιάδη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την βοήθεια του στον σχεδιασμό και την εκτέλεση της εργαστηριακής μελέτης και τις καίριες παρατηρήσεις του αναφορικά με την δομή του γενικού μέρους. Η συνεισφορά του, μέσω των αστείρευτων γνώσεων του, ήταν ουσιαστική και καθοριστική για την περάτωση του συγκεκριμένου πονήματος.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Αν. Καθηγητή κ. Γ. Μουντούρη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την συμβολή και την βοήθεια του στην συγγραφή αυτής της Διατριβής. Η προθυμία του στην προσπάθεια επίλυσης των όποιων προβλημάτων προέκυπταν κατά την διάρκεια συγγραφής αυτής της διατριβής υπήρξε ιδιαίτερα σημαντική.

Θερμές ευχαριστίες στον Δρ. Ε. Μαγνήσαλη, στο Εργαστήριο Εμβιομηχανικής του οποίου πραγματοποιήθηκε η δοκιμασία αποκόλλησης. Η βοήθεια του στην υλοποίηση του ερευνητικού πρωτοκόλλου, στον σχεδιασμό των εξαρτημάτων του πειράματος και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυπταν ήταν καθοριστική και ιδιαίτερα σημαντική. Επίσης ευχαριστώ τον Αν. Καθηγητή κ. Σ. Ζηνέλη για την βοήθεια του στην μελέτη των δοκιμών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Θα ήταν παράλειψη να μην εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Ομοτ. Καθηγητή κ. Γ. Βουγιουκλάκη και στην Καθηγήτρια κ. Α. Κακάμπουρα, Διευθυντές του Εργαστηρίου Οδοντικής Χειρουργικής για την βοήθεια τους, το ενδιαφέρον και την συμπαράστασή τους, σε όλη την πορεία των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη ΔΕΠ και τους συνεργάτες της Οδοντικής Χειρουργικής για την αρμονική συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια.

Η διδακτορική διατριβή έτυχε της έγκρισης ερευνητικού προγράμματος για χρηματοδότηση στα πλαίσια της πράξης με τίτλο «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ II: Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας του Ε.Κ.Π.Α.» του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση».

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Να έχεις ένα στόχο για όλη σου τη ζωή, ένα στόχο για ένα μέρος της ζωής σου και ένα στόχο για κάθε χρόνο. Ένα στόχο για κάθε μήνα, ένα στόχο για κάθε εβδομάδα, ένα στόχο για κάθε μέρα, ένα στόχο για κάθε ώρα και κάθε λεπτό. Και να θυσιάζεις το μικρότερο στόχο για το μεγαλύτερο.

Λέων Τολστόι, 1828-1910, Ρώσος συγγραφέας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΠΡΟΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟΙ ΣΥΝΘΕΤΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΕΙΣ ΑΞΟΝΕΣ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο βασικός σκοπός ενός ενδορριζικού άξονα είναι η συγκράτηση στην μυλική αποκατάσταση σε ενδοδοντικά θεραπευμένα δόντια με μεγάλη απώλεια οδοντικής ουσίας.¹ Για την αποκατάσταση των ενδοδοντικά θεραπευμένων δοντιών έχουν προταθεί διάφορα υλικά και τεχνικές.² Οι μεταλλικοί προκατασκευασμένοι άξονες χρησιμοποιήθηκαν για πολλές δεκαετίες εξυπηρετώντας τις ανάγκες αποκατάστασης δοντιών με μεγάλη απώλεια οδοντικής ουσίας. Παράλληλα οι μεταλλικοί εξατομικευμένοι χυτοί άξονες φαίνεται να λειτουργούν ικανοποιητικά για την δημιουργία κολοβωμάτων που θα δεχθούν προσθετική αποκατάσταση.³ Για την κατασκευή τους απαιτείται ένα επιπλέον στάδιο με την παρεμβολή οδοντοτεχνικού εργαστηρίου για την χύτευση του αποτυπώματος που λαμβάνεται από τα παρασκευασμένο φρεάτιο του ριζικού σωλήνα. Είναι πλέον αποδεκτό ότι οι ενδορριζικοί άξονες δεν ενδυναμώνουν το δόντι και χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για την κατασκευή της ψευδομόλης.⁴ Επίσης η παρασκευή του φρεατίου για την υποδοχή του ενδορριζικού άξονα αυξάνει τον κίνδυνο κατάγματος της ρίζας.⁵ Οι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή του κατάλληλου ενδορριζικού άξονα είναι οι μηχανικές ιδιότητες, ο σχεδιασμός, η αδιαφάνεια και η ακτινοσκοπιότητα. Η επιτυχία της αποκατάστασης εξαρτάται και από έμμεσους παράγοντες όπως την συγκολλητική κονία, το υλικό αποκατάστασης, τη στεφάνη και βέβαια την ποιότητα της ενδοδοντικής θεραπείας.⁶ Για την αντιμετώπιση των αισθητικών προβλημάτων προτάθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν οι χυτεύσιμοι κεραμικοί άξονες, ωστόσο και αυτοί ήταν αιτία καταγμάτων της ρίζας λόγω της αυξημένης σκληρότητας τους και του εξαιρετικά υψηλού μέτρου ελαστικότητας που παρουσίαζαν. Η εισαγωγή των ενισχυμένων με ίνες αξόνων ήταν αποτέλεσμα της ανάγκης ενός συστήματος αποκατάστασης με ιδιότητες που πλησιάζουν τις ιδιότητες του δοντιού αλλά και εκείνες της ρητινώδους κονίας συγκόλλησης και του πολυμερούς υλικού αποκατάστασης.⁷⁻⁹

1.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΑΞΟΝΩΝ ΜΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

Ενισχυμένοι με ίνες πολυμερείς άξονες πρωτοεμφανίστηκαν στην οδοντιατρική αγορά το 1989 στη Γαλλία με την ονομασία Cosmosipost. Ωστόσο η πρώτη βιβλιογραφική αναφορά στους ενισχυμένους με ίνες πολυμερείς άξονες εμφανίζεται το 1990 από τους Duret και συν¹⁰⁻¹². Αρχικά οι ενισχυμένοι με ίνες άξονες αποτελούντο από ίνες άνθρακα και παρουσίαζαν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες όπως η υψηλή ακαμψία, η αντοχή στην κάμψη, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η σχετικά χαμηλή τοξικότητα.¹³⁻¹⁵ Η εισαγωγή των αξόνων με ίνες έφερε επανάσταση στο χώρο της οδοντιατρικής προσφέροντας για πρώτη φορά μια αξιόπιστη εναλλακτική τεχνική, στους μεταλλικούς άξονες, εξατομικευμένους ή προκατασκευασμένους. Το υλικό των πολυμερών αξόνων με ανθρακονήματα, σε αντίθεση με τους μεταλλικούς άξονες είχε μέτρο ελαστικότητας που προσομοίαζε σε αυτό της οδοντίνης και οι πρώτες κλινικές μελέτες επέδειξαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα.^{12,16} Σύντομα, με την πάροδο των χρόνων, οι άξονες αυτοί έγιναν ιδιαίτερα δημοφιλείς μεταξύ των οδοντιάτρων, κυρίως λόγω των πλεονεκτημάτων που αφορούσαν στην ευκολία στους χειρισμούς, στις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, στην αισθητική και στην ευκολία αφαίρεσης. Εντούτοις εμφάνιζαν κάποια μειονεκτήματα που αφορούσαν κυρίως στην αισθητική αφού δύσκολα καλύπτονταν κάτω από αισθητικές ολοκεραμικές αποκαταστάσεις.¹⁰⁻¹² Το μειονέκτημα αυτό ήρθε να καλύψει η εισαγωγή ινών υάλου και χαλαζία, οι οποίες ενσωματώνονταν στην ρητινώδη μήτρα. Έτσι οι άξονες αυτοί ήταν λευκοί ή διαφανείς καλύπτοντας υψηλές αισθητικές απαιτήσεις. Οι ίνες έχουν ελαστικότητα, υψηλή αντοχή στην κάμψη, χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και επιπλέον αντοχή στην διαλυτότητα και στην βιοχημική αποδόμηση.

1.3. ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΞΟΝΩΝ ΜΕ ΙΝΕΣ

Οι ιδανικές ιδιότητες για έναν ενδορριζικό άξονα περιλαμβάνουν φυσικές και μηχανικές ιδιότητες όπως μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στην κάμψη, αντοχή στην θλίψη και θερμική διαστολή ανάλογη με αυτή της οδοντίνης. Επιπλέον θα πρέπει να μοιάζουν αισθητικά με την οδοντίνη και να δημιουργούν ικανοποιητικό δεσμό μαζί της μέσω της παρεμβολής ρητινώδους κονίας.^{13,17} Είναι γνωστό ότι μεγάλες διαφορές στο μέτρο ελαστικότητας μεταξύ οδοντίνης και του επιλεγμένου άξονα έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία περιοχών με αυξημένη

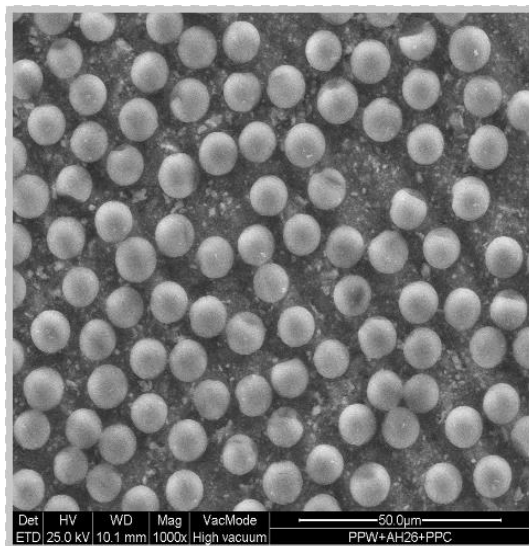
συγκέντρωση τάσεων, με πιθανό αποτέλεσμα την πρόκληση κατάγματος της ρίζας.¹⁰⁻¹⁴ Κάτι τέτοιο εμφανίζεται σε μεγαλύτερη συχνότητα στους κεραμικούς και στους μεταλλικούς ενδορριζικούς άξονες. Είναι γεγονός ότι το μοντέλο κατανομής των τάσεων ενός υγιούς δοντιού με ζωντανό πολφό δεν μπορεί να αναπαραχθεί στα ενδοδοντικά θεραπευμένα δόντια αφού οποιοσδήποτε ενδορριζικός άξονας έχει τελείως διαφορετική δομή και σύνθεση από αυτή του πολφικού ιστού.¹⁶ Για το σκοπό αυτό είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούμε υλικά με φυσικές ιδιότητες που προσομοιάζουν αυτών της φυσικής οδοντίνης. Έτσι το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών αξόνων με ίνες, είναι περί τα 20 GPa για τα υαλονήματα και περί τα 80 GPa για τα ανθρακονήματα, ενώ το μέτρο ελαστικότητας της οδοντίνης είναι 18 GPa.^{12,14,16} Αν μελετήσει κανείς το μέτρο ελαστικότητας των μεταλλικών και κεραμικών ενδορριζικών αξόνων θα διαπιστώσει ότι φτάνει σε πολύ υψηλότερες τιμές προσεγγίζοντας τα 200 GPa και τα 150 GPa αντίστοιχα. Σε μια μελέτη των Akkayan και Gulmez¹⁸ μελετήθηκε η αντοχή στην θραύση ενδοδοντικά θεραπευμένων δοντιών με διαφορετικά συστήματα αξόνων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δόντια που είχαν αποκατασταθεί με πολυμερείς άξονες ενισχυμένους με ίνες εμφάνισαν λιγότερα, πιο ευνοϊκά και επιδιορθώσιμα κατάγματα σε αντίθεση με εκείνα που είχαν αποκατασταθεί με άξονες κεραμικούς ή μεταλλικούς των οποίων τα κατάγματα ήταν πιο καταστροφικά.¹⁶⁻¹⁸ Αυτό συμβαίνει γιατί οι μεταλλικοί άξονες μεταφέρουν τις δυνάμεις κατά μήκος του άξονα τους δημιουργώντας ένα φαινόμενο σφήνας στην οδοντίνη με τρόπο ανάλογο με αυτόν που δρα μια μεταλλική σφήνα (wedge effect) σε ένα κομμάτι ξύλου¹². Αντίθετα οι ενισχυμένοι με υαλονήματα πολυμερείς άξονες, έχοντας παρόμοιες φυσικές ιδιότητες με αυτές της οδοντίνης μεταφέρουν τις λειτουργικές δυνάμεις της μάσησης με τρόπο ομοιόμορφο επιτρέποντας στο σύστημα δόντι-άξονας-κονία συγκόλλησης- υλικό ανασύστασης, να λειτουργεί ως ενιαία εμβιομηχανική μονάδα.

Στα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν την χρήση των ενισχυμένων με ίνες πολυμερών αξόνων θα πρέπει να αναφέρουμε τη δυνατότητα της εύκολης αφαίρεσης τους στην περίπτωση που κρίνεται αναγκαία η επανάληψη της ενδοδοντικής θεραπείας, παρέχοντας έτσι στον οδοντίατρο πιθανές εναλλακτικές θεραπείες. Τα πλεονεκτήματα αυτά σε συνδυασμό με την πολύ καλή αισθητική απόδοση των ενισχυμένων με ίνες υάλου πολυμερών αξόνων τα

καθιστούν ιδανική επιλογή για την αποκατάσταση δοντιών με εκτεταμένη απώλεια οδοντικής ουσίας, συγκρινόμενα με τα παραδοσιακά συστήματα μεταλλικών αξόνων.

1.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΞΟΝΩΝ

Τα διαθέσιμα συστήματα αξόνων με ίνες είναι σύνθετα υλικά. Αποτελούνται από ίνες άνθρακα, υάλου ή διοξειδίου του πυριτίου, που έχουν υποστεί διαδικασία επιμήκυνσης και οι οποίες είναι και βρίσκονται εμβαπτισμένες σε μήτρα από πολυμερή ρητίνη (Εικ. 1). Στα περισσότερα συστήματα αξόνων με ίνες η μήτρα αυτή μπορεί να είναι εποξική ρητίνη ή πολυμερής μήτρα με βάση το Bis- GMA σε συνδυασμό με κάποιες ενισχυτικές ουσίες.¹⁹



ΕΙΚΟΝΑ 1: Τομή άξονα με πολυμερή μήτρα και ίνες υάλου.

Αναλυτικότερα τα συστήματα αξόνων ενισχυμένων με ίνες, περιέχουν ένα υψηλό ποσοστό κατ' όγκον συνεχών ινών εμβυθισμένων σε πολυμερείς μήτρες οι οποίες συνηθέστερα είναι εποξικά πολυμερή με υψηλό βαθμό μετατροπής και υψηλά διασταυρούμενη δομή που συνδέει τις ίνες.¹⁶⁻¹⁸ Το μειονέκτημα των αξόνων ανθρακονημάτων να αποδώσουν την απαιτούμενη αισθητική οδήγησε στην παραγωγή διάφανων και αισθητικών ινών πυριτίου και στην εμφάνιση με αυτό τον τρόπο αξόνων πολυμερών ενισχυμένων με ίνες υάλου ή με ίνες χαλαζία. Οι κατασκευαστές αποδίδουν σε αυτούς τους άξονες εμβιομηχανικές ιδιότητες

ανάλογες με αυτές των αξόνων ανθρακονημάτων, αλλά με μικρότερο μέτρο ελαστικότητας. Οι άξονες υαλονημάτων δύνανται να περιέχουν διαφορετικές τύπους υάλου όπως η ηλεκτρική ύαλος E-glass (electrical glass) και η ύαλος υψηλής αντοχής S- glass (high strength glass). Οι άξονες υαλονημάτων μπορεί επίσης να αποτελούνται από ίνες χαλαζία το οποίο είναι καθαρό πυρίτιο σε κρυσταλλική μορφή και παρέχει καλύτερα αισθητικά αποτελέσματα.^{16,18,20}

1.5. ΠΟΛΥΜΕΡΗΣ ΜΗΤΡΑ

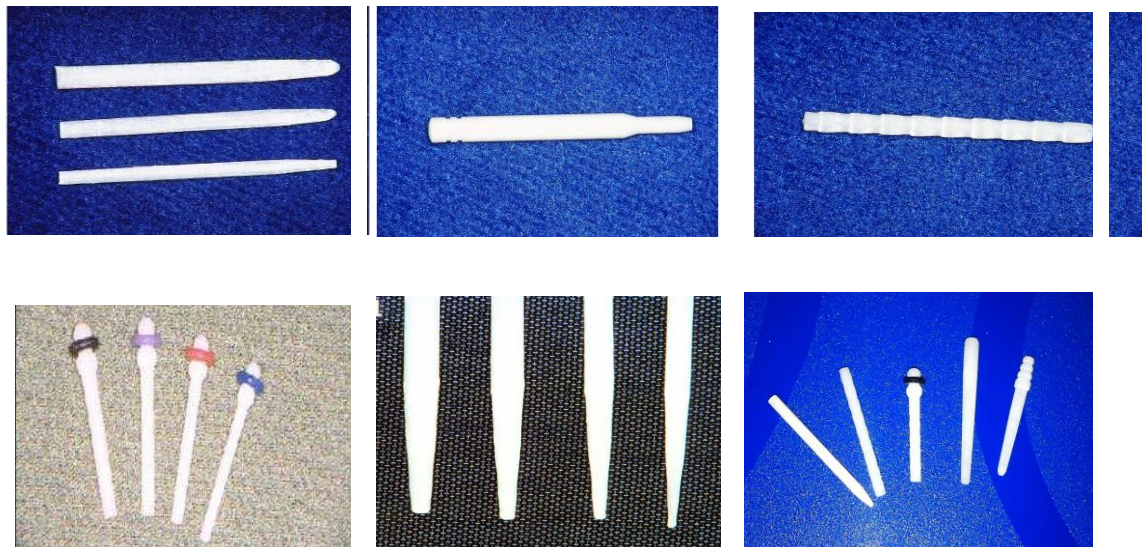
Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως συστατικά της ρητινώδους μήτρας είναι το Bis- GMA και η εποξική ρητίνη αν και πολύ λίγα είναι τα στοιχεία που έχει να επιδείξει η βιβλιογραφία.²¹ Το Bis-GMA έχει χρησιμοποιηθεί ως βασικό συστατικό της ρητινώδους μήτρας των αξόνων υαλονημάτων.²² Οι άξονες υαλονημάτων αυτής της κατηγορίας αναφέρεται ότι έχουν αντοχή στην κάμψη της τάξεως των 453-496 MPa.¹⁹ Οι εποξικές ρητίνες είναι θερμοπολυμεριζόμενα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως βασικό συστατικό της πολυμερούς μήτρας των ενδορριζικών αξόνων ενισχυμένων με ίνες. Οι εποξικές ρητίνες γνωστές και ως πολυεποξειδία, σχηματίζονται από την αντίδραση ενός εποξειδίου (βάση) με ένα πολυαμίδιο (καταλύτης).

Οι Soares και συν.¹³ μελέτησαν τη συμπεριφορά αξόνων υαλονημάτων με μήτρα Bis-GMA και αξόνων ανθρακονημάτων με εποξική ρητινώδη μήτρα. Παρατήρησαν ότι οι άξονες υαλονημάτων παραμορφώνονταν περισσότερο από τους άξονες ανθρακονημάτων πιθανότατα λόγω του χαμηλότερου μέτρου ελαστικότητας τους. Έτσι οι άξονες ανθρακονημάτων επεδείκνυαν καλύτερη συμπεριφορά. Παράλληλα άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι και στα δυο συστήματα αξόνων με ίδια περιεκτικότητα σε ίνες η μήτρα με Bis- GMA επέδειξε μεγαλύτερη αντοχή σε δυνάμεις κάμψης σε σχέση με την εποξική μήτρα λόγω της μεγαλύτερης ακαμψίας της.^{19,23} Η διάταξη των ινών στους πολυμερείς άξονες ενισχυμένους με ίνες είναι αυτή που προσφέρει υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό, ενώ η ρητινώδης μήτρα είναι αυτή που απορροφά τις ασκούμενες δυνάμεις.^{21,23,24} Εξαιτίας της διαφοράς στο μέτρο ελαστικότητας μεταξύ των ινών και της μήτρας οι δυνάμεις αναπτύσσονται κυρίως στην διεπιφάνεια ινών-μήτρας^{15,16} και μεταδίδονται κατά μήκος της επιφάνειας των ινών όταν το σύστημα του άξονα είναι σε λειτουργία. Οι ίνες είναι προσανατολισμένες παράλληλα προς την επιμήκη κατεύθυνση του άξονα και η διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ 6 και 15 μm. Η πυκνότητα των ινών, δηλαδή ο

αριθμός των ινών ανά mm² του άξονα σε διατομή, ποικίλλει μεταξύ 25 και 35 ανάλογα με τον τύπο του άξονα. Συνεπώς σε μια εγκάρσια τομή του άξονα το 30-35% της επιφάνειας του καταλαμβάνεται από ίνες. Η συγκόλληση μεταξύ των ινών υάλου ή χαλαζία και της ρητινώδους μήτρας, ενισχύεται με την σιλανοποίηση των ινών πριν εμβυθιστούν στην ρητινώδη μήτρα.²⁷ Γενικότερα οι παράγοντες που συμβάλλουν στη γενικότερη αντοχή των ενισχυμένων με ίνες αξόνων είναι η διεύθυνση των ινών, η ποσοστιαία κατ' όγκον αναλογία των ινών μέσα στην ρητινώδη μήτρα, ο δεσμός μεταξύ των ινών και της ρητινώδους μήτρας, η συστολή πολυμερισμού της ρητίνης και οι εξατομικευμένες ιδιότητες των ινών και της μήτρας. Ωστόσο δομικές ατέλειες όπως κενά, μικρορωγμώσεις και φυσαλίδες που παράγονται κατά την βιομηχανική διαδικασία κατασκευής του άξονα, αναμφίβολα τον αποδυναμώνουν.^{13,15}

1.6. ΣΧΗΜΑ ΑΞΟΝΩΝ ΜΕ ΙΝΕΣ

Οι ενισχυμένοι με ίνες άξονες φέρονται σε διάφορα σχήματα, κυλινδρικό, κυλινδροκωνικό, κωνικό και διπλής κωνικότητας όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.



ΕΙΚΟΝΑ 2: Διάφοροι τύποι αξόνων υαλονημάτων.

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται πως οι παραλληλόπλευροι άξονες εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκρατητική ικανότητα σε σχέση με τους κωνικούς.^{22,29} Οι άξονες διπλής κωνικότητας εφαρμόζουν καλύτερα στα τοιχώματα ενδοδοντικά θεραπευμένων δοντιών μειώνοντας τον

κίνδυνο για υπερπαρασκευή του ριζικού σωλήνα.³⁰ Νεότερες έρευνες εμφανίζουν άξονες με παραλλαγές στο μυλικό τους τμήμα, για αύξηση της συγκρατητικής τους ικανότητας. Οι παραλλαγές αυτές αφορούν δενδροειδείς σχηματισμούς ή σχηματισμούς σφαιριδίων ή ανεστραμμένων τραπεζίων. Έχουν ακόμα αναπτυχθεί ωοειδείς κωνικοί άξονες για τους ευρείς κωνικούς ριζικούς σωλήνες.^{31,32}

1.7. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΙΝΕΣ- ΕΙΔΗ ΙΝΩΝ

Τα πολυμερή που είναι ενισχυμένα με ίνες είναι όπως αναφέρθηκε, τυπικά σύνθετα υλικά (composites) που αποτελούνται από μια πολυμερή μήτρα η οποία ενισχύεται από λεπτές ίνες. Η πολυμερής μήτρα η οποία αποτελείται από πολυμερισμένα μονομερή, έχει την ιδιότητα να συγκρατεί τις ίνες ενωμένες μέσα στην δομή του συνθετικού υλικού.^{33,34} Η πολυμερής μήτρα μπορεί να επηρεάσει την αντοχή στην θλίψη και τον εφελκυσμό και είναι υπεύθυνη για τις ανωμαλίες στην δομή των πολυμερών. Οι μέθοδοι που κυρίως χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή των ενισχυμένων με ίνες πολυμερών είναι η χύτευση με συμπίεση³⁵, η υδροστατική εξόρυξη και η αυτοενίσχυση.^{36,37}

Οι ίνες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολυμερών αξόνων διακρίνονται στους παρακάτω τύπους:

- **Ίνες άνθρακα (carbon):** Εμφανίζουν ικανοποιητική αντοχή στην κόπωση και στον εφελκυσμό, ικανοποιητικό μέτρο ελαστικότητας αλλά κακή αισθητική απόδοση.^{33,38}
- **Ίνες πολύ-αραμιδίου (polyaramide):** Παρουσιάζουν δυσκολία στην κοπή και λείανσή τους και γενικότερα στην εργονομία τους.^{40,41}
- **Ίνες πολυαιθυλενίου πολύ μεγάλου μοριακού βάρους (UHMWPE):** Κατασκευάστηκαν από τους Caraccio και Ward το 1973 με διαδικασία τήξης με περιδίνιση/έλξη που οδηγεί σε μακριά πολυμερή μόρια με ευθυγραμμισμένη και καλά προσανατολισμένη αλυσίδα. Παρουσιάζουν χαμηλή προσρόφηση νερού, χαμηλό ερπυσμό κατά την αξονική τους διεύθυνση, χαμηλή πυκνότητα και καλή βιοσυμβατότητα. Ωστόσο εμφανίζουν ανεπαρκή συγκόλληση με την πολυμερή μήτρα και μειωμένες τιμές αντοχής σε σχέση με τις άλλες ίνες.^{42,43}

- Ίνες υάλου (glass): Παρέχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, καλή συγκόλληση με την πολυμερή μήτρα και καλή αισθητική απόδοση.^{36,44-46,48,51}

1.8. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΥΑΛΟΥ

Τα ενισχυμένα με ίνες υάλου πολυμερή είναι άμορφα (μη κρυσταλλικά) ομογενή υλικά και δομικά αποτελούν ένα τρισδιάστατο δίκτυο από πυρίτιο, οξυγόνο και άλλα άτομα τυχαία διασπαρμένα.⁴⁹ Για τις οδοντιατρικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται κυρίως πολυκαρβονικά πολυουρεθανικά και ακρυλικά πολυμερή, όπως το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) και το Bis-GMA τα οποία ενισχύονται με ίνες υάλου. Συχνά χρησιμοποιείται σιλανιούχος συζευκτικός παράγοντας για την ενίσχυση του δεσμού μεταξύ ινών και πολυμερούς μήτρας.⁵⁰⁻⁵⁴ Η ικανότητα των ενισχυτικών ινών να συνδυάζονται με την πολυμερή μήτρα είναι ζωτικής σημασίας για την απόδοσή τους. Οι φυσικές ιδιότητες των ενισχυμένων με ίνες πολυμερών προσομοιάζουν με αυτές των οδοντικών ιστών και επομένως τυχόν αποτυχία τους είναι περισσότερο απίθανη σε σχέση με πιθανή αποτυχία των κλασικών πολυμερών.

1.9. ΤΥΠΟΙ ΙΝΩΝ ΥΑΛΟΥ

Στην ανάπτυξη των ινών θα πρέπει κανείς να λάβει υπ' όψιν παραμέτρους και χαρακτηριστικά των ινών τα οποία καθορίζονται από το σκοπό και τις ιδιότητες της τεχνολογίας παραγωγής. Η ύαλος συντίθεται μέσω διαφορετικών συστημάτων τα οποία προσδίδουν ποιοτικά διαφορετικά χαρακτηριστικά σε διάφορες ίνες. Στον Πίνακα 1 φαίνονται διαφορετικοί τύποι ινών ανάλογα με την σύνθεση και τις ιδιότητες τους.⁵⁵ Τα συστατικά των υαλονημάτων διακρίνονται σε έξι κατηγορίες ανάλογα με την σύνθεση και το πεδίο εφαρμογών τους.^{56,57}

1. **Ύαλος Α (αδρανής):** Είναι μια υψηλά αλκαλική ύαλος που περιέχει 25% Na και Al. Το πλεονέκτημα αυτών των ινών υάλου είναι ότι είναι φθηνότερες από άλλους τύπους υαλονημάτων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτική ουσία πλαστικών όταν δεν απαιτούνται αυστηρές προδιαγραφές. Το μειονέκτημα είναι ότι έχει μικρή αντίσταση χημικά στο νερό και σε αλκαλικό περιβάλλον καθώς επίσης και χαμηλή αντοχή.

2. **Ύαλος C (χημικά ανθεκτική):** Αυτή η μορφή αναπτύχθηκε για βιομηχανικές εφαρμογές, στις οποίες το υλικό έρχεται σε επαφή με επιθετικά μέσα, κυρίως οξέα. Οι ίνες αυτές έχουν ικανοποιητική αντοχή στην διάβρωση. Ωστόσο τα μειονεκτήματα είναι ότι έχει υποδεέστερες τεχνολογικές ικανότητες, σε ότι αφορά την χύτευση γυάλινων σφαιριδίων και ινών, έχει χαμηλή αντοχή και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μονωτικό υλικό.
3. **Ύαλος S:** Είναι μια ύαλος με υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και βελτιωμένη αντοχή στην διάβρωση σε οξέα. Λόγω της διαδικασίας παρασκευής της απαιτεί αυξημένο χρόνο και κόστος κατασκευής, ο χρόνος ζωής αυτών των υαλονημάτων είναι μικρός και κατά συνέπεια η χρήση τους είναι περιορισμένη.
4. **Ύαλος AR:** Τα υαλονήματα αυτά βοήθησαν στην βελτίωση των δομικών και τεχνολογικών ιδιοτήτων και επομένως στην αντοχή στην κρούση και στην θλίψη. Το υψηλό σημείο τήξης και η υψηλή περιεκτικότητα σε ζirkόνιο περιορίζουν τις εφαρμογές της.
5. **Ύαλος E (ηλεκτρική ύαλος):** Πρόκειται για μια ύαλο που αποτελείται από ασβέστιο, αλουμίνιο και βοριοπυριτικά χαμηλά αλκαλικά στοιχεία. Επιδεικνύει καλύτερη ηλεκτρική μόνωση και πολύ καλή αντοχή στην απορρόφηση νερού. Το στοιχείο που χαρακτηρίζει αυτές τις ίνες είναι η μεγάλη παρουσία συστατικών όπως το οξειδίο του βορίου και το φθόριο, η οποία διαταράσσει την χημική ομοιογένεια της ύαλου και είναι επιβλαβής για το περιβάλλον. Ωστόσο περισσότερο από 50% των ινών που χρησιμοποιούνται για ενίσχυση ανήκουν στην ύαλο E. Χρησιμοποιούνται για ένα μεγάλο αριθμό οδοντιατρικών εφαρμογών⁵⁸ Είναι ένα μείγμα άμορφων φάσεων και οξειδίου του πυριτίου, οξειδίου του ασβεστίου, οξειδίου του βαρίου, οξειδίου του αλουμινίου καθώς και οξείδια αλκαλικών μετάλλων. Έχουν ανιχνευθεί ίχνη Na_2O , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , και F .⁴⁸ Η ύαλος E που χρησιμοποιείται για οδοντιατρικές εφαρμογές έχει πυκνότητα $2,54 \text{ g/cm}^3$ ενώ οι αναφερόμενες τιμές για την αντοχή στον εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας είναι $3,4 \text{ GPa}$ και 73 GPa αντίστοιχα⁵⁶. Η ύαλος S είναι επίσης άμορφη ωστόσο διαφέρει σε σύνθεση και έχει μεγαλύτερη σκληρότητα, μέτρο

ελαστικότητας και αντοχή στην πλαστική παραμόρφωση σε σχέση με την ύαλο E. Οι αναφερόμενες τιμές για την αντοχή στον εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας είναι 800 GPa και 66 GPa αντίστοιχα.⁴⁸

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Τύποι υάλων ανάλογα με τη σύνθεση τους

Ενώσεις	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (% κ.β.)					
	A-glass	E-glass	C-glass	AR-glass	R-glass	S-glass
SiO ₂	71	53-55	56-58	62	75,5	62-65
Al ₂ O ₃	3	14-16	12	0,8	0,5	20-25
CaO	8,5	20-24	17-22	5,6	0,5	-
MgO	2,5	20-24	2-5	-	0,5	-
B ₂ O	-	6-9	-	-	20	0-1
K ₂ O	-	<1	0,4	-	3,0	-
Na ₂ O ₃	15	<1	0,1-2	14,8	-	0-1
Fe ₂ O ₃	-	<1	0,2-2	-	-	0,2
ZrO ₂	-	-	2	16	-	-
ZnO	-	0-0,7	2	0	-	-

1.10. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΙΝΕΣ

Οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτή την κατηγορία των υλικών είναι:

➤ Ο προσανατολισμός των ινών

Οι ίνες υάλου μπορεί να διαταχθούν σε διαφορετικές διευθύνσεις. (i) μονής κατεύθυνση ίνες, (ii) ασυνεχείς κοντές και μακριές ίνες πολλαπλών κατευθύνσεων και (i i) ίνες υφασμάτων, πλεγμένες.^{18,59,60}

➤ Η ποσότητα των ινών (κλάσμα όγκου)

Η ποσότητα των ινών υάλου καθορίζεται από την κατ'όγκο εκατοστιαία σύσταση και όχι από την κατά βάρος.⁶¹ Η μαθηματική σχέση που καθορίζει τον όγκο των ινών είναι: $V_f = W_f / P_f \bigg/ W_f / P_f + W_r / \rho_r$, όπου V_f ο όγκος των ινών, W_f η κατά βάρος αναλογία των ινών, P_f η πυκνότητα των ινών, W_r η κατά βάρος αναλογία της ρητίνης και ρ_r η πυκνότητα της ρητίνης. Αν και γενικότερα το κλάσμα όγκου των ινών στα ενισχυμένα με ίνες πολυμερή είναι σχετικά μεγάλο (περίπου 60% κ.ο.) στην οδοντιατρική το αντίστοιχο κλάσμα όγκου είναι μικρότερο. Βασική αιτία για αυτό είναι το γεγονός πως οι ίνες υάλου θα πρέπει να καλύπτονται από μια στοιβάδα πολυμερούς χωρίς ενισχυτικές ουσίες ή από μια στοιβάδα με συγκεκριμένες ενισχυτικές ουσίες. Οι ερευνητές^{61,62} μελέτησαν την συμπεριφορά αποτριβής σε πολυμερή ενισχυμένα με ίνες όπου διέφερε η συγκέντρωση που αφορούσε στον όγκο των ινών. Βρέθηκε πως αναλογία 7,6% κ.β. χαρακτηρίζει το πολυμερές με πολλές ίνες, οδηγώντας σε ένα θύσανο ινών με πολύ μικρή ποσότητα πολυμερούς μήτρας. Υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις ίνες υάλου που οδηγούν σε ένα φτωχό δεσμό ανάμεσα στις ίνες και την πολυμερή μήτρα. Η μεγάλη συγκέντρωση των ινών μπορεί να οδηγήσει σε πρώιμη θραύση των ινών ή ακόμα και σε αποπτέρωση- ξεφλούδισμα σημαντικού ποσού ινών. Η ιδανική ποσότητα ινών για βέλτιστη αντοχή στην αποτριβή είναι μεταξύ 2,0 και 7,6% κ.β για την μήτρα

➤ Η διαβροχή των ινών στην πολυμερή μήτρα

Τα πολυμερή ενισχυμένα με ίνες αποδίδουν ικανοποιητικά μόνο όταν τα φορτία μεταφέρονται από την μήτρα στην ενισχυτική φάση του πολυμερούς και αυτό επιτυγχάνεται μόνο όταν οι ίνες είναι σταθερά συγκολλημένες με την οργανική μήτρα.⁶³ Ο βαθμός διαβροχής-συγκόλλησης των ινών επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των ενισχυμένων με ίνες πολυμερών.⁶⁴ Φτωχή διαβροχή των ινών έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση της αντοχής των ενισχυμένων με ίνες πολυμερών και κατά συνέπεια επηρεάζονται όλες οι μηχανικές ιδιότητες όπως η αντοχή στην κάμψη και το μέτρο ελαστικότητας ενώ σημαντικά επηρεάζεται και η απορρόφηση νερού. Οι μικρορωγμώσεις και τα κενά επιτρέπουν την είσοδο του νερού, γεγονός το οποίο μειώνει την αντοχή και μπορεί να οδηγήσει σε υδρολυτική αποδόμηση του δικτύου του

πολυμερούς. Οι μικρορωγμές προκαλούν επίσης αποχρωματισμό, λόγω εισόδου μικροβιακών φορτίων από το στοματικό περιβάλλον τα οποία εισέρχονται στους πόρους που δημιουργούνται από την φτωχή διαβροχή. Οι πόροι αυτοί λειτουργούν και ως δεξαμενές οξυγόνου το οποίο με την σειρά του λειτουργεί ως αναστολέας του πολυμερισμού του δικτύου της ρητίνης που βρίσκεται στην μάζα του ενισχυμένου πολυμερούς.⁶⁵⁻⁶⁷ Ο απόλυτος βαθμός διαβροχής μπορεί να επιτευχθεί αν οι ίνες προεμβαπτισθούν σε πολυμερή μονομερή ή συνδυασμό και των δυο. Ο προεμποτισμός των ινών επηρεάζει όχι μόνο τον βαθμό διαβροχής αλλά και τις συγκολλητικές ιδιότητες του πολυμερούς μετά τον τελικό του πολυμερισμό. Εάν οι ίνες είναι προεμποτισμένες με ένα ελαφρύ πολυμερίσιμο δι-λειτουργικό ακρυλικό ή μεθακρυλικό μονομερές, η πολυμερής μήτρα είναι από την φύση της εξαιρετικά υψηλής δυσκολίας στην δημιουργία δεσμού και ο δεσμός βασίζεται σε πολυμερισμό ελευθέρων ριζών και στην εκ των έσω διάχυση των μονομερών στη νέα ρητίνη. Ο δεσμός ανάμεσα στο ενισχυμένο πολυμερές και στην ρητίνη επιτυγχάνεται μέσω των ενεργών δεσμών C=C των λειτουργικών ομάδων της πολυμερούς μήτρας. Ωστόσο η πιθανότητα της δημιουργίας ελεύθερου σταδιακού πολυμερισμού είναι χαμηλή, εξαιτίας του μικρού ποσοστού των ελευθέρων διπλών δεσμών της επιφάνειας της ρητίνης.⁶⁸

➤ Συγκόλληση των ινών με την πολυμερή μήτρα

Αξιόπιστη συγκόλληση μεταξύ ινών και πολυμερούς μήτρας μπορεί να επιτευχθεί μέσω σιλανιούχου συζευκτικού παράγοντα. Έχει αναφερθεί πως πραγματοποιείται μια αντίδραση συμπύκνωσης ανάμεσα στην ομάδα σιλανίου και στο ανόργανο μόριο (ενισχυτικές ίνες) οδηγώντας σε αυξημένη αντοχή δεσμού και λιγότερη απορρόφηση νερού.^{69,70} Η συγκόλληση των ινών υάλου με τη ρητινώδη μήτρα σαφέστατα επηρεάζει την αντοχή και χωρίς την απαραίτητη συγκόλληση οι ίνες λειτουργούν σαν ένα έγκλειστο στοιχείο, το οποίο στην πραγματικότητα αποδυναμώνει το πολυμερές.⁷¹⁻⁷³ Ένα από τα βασικά στοιχεία που αφορούν στην κλινική μακροβιότητα των ενισχυμένων με ίνες πολυμερών αλλά κι άλλων πολυμερών, είναι οι υποκείμενες διαφορές στην αποδόμηση τους που οδηγούν σε συγκέντρωση τάσεων στη διεπιφάνεια ινών

πολυμερούς μήτρας. Οι διεπιφανειακές δυνάμεις που κρατούν δύο συστατικά σε επαφή, μπορεί να είναι δυνάμεις van der Waals, χημικός δεσμός, ηλεκτροστατική έλξη και μηχανική συγκράτηση. Η αντοχή του συγκολλητικού δεσμού εξαρτάται από τον τύπο του δεσμού, το ιξώδες και την χημική σύνθεση του συγκολλητικού και από τις μηχανικές ιδιότητες των προς συγκόλληση επιφανειών.

- Οι Ιδιότητες των ινών συγκριτικά με τις ιδιότητες της πολυμερούς μήτρας. Η διάταξη των ινών στους πολυμερείς άξονες ενισχυμένους με ίνες είναι αυτή που προσφέρει υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό, ενώ η ρητινώδης μήτρα είναι αυτή που απορροφά τις ασκούμενες δυνάμεις^{21,23,24}.
- Η κατανομή των ινών. Η κατανομή των ινών αντικατοπτρίζει τις ιδιότητες του υλικού ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. Συγκεκριμένα, ίνες οι οποίες είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες ενισχύουν την αντοχή στην κόπωση ενώ ίνες οι οποίες είναι συγκεντρωμένες σε μεγαλύτερο ποσοστό σε μια περιοχή αυξάνουν την αντοχή και την σκληρότητα.^{73,74}
- Η απορρόφηση νερού στη πολυμερή μήτρα. Η απορρόφηση επηρεάζει το περιβάλλον της μήτρας και των ινών και οδηγεί σε χαμηλή μεταφορά τάσης μεταξύ τους. Η μεταφορά των μορίων του νερού σε ένα πολυμερές ενισχυμένο με ίνες μπορεί να αποδοθεί σε ατέλειες της μήτρας όπως πόρους και ρωγμές. Όταν τα μόρια του νερού διαπερνούν το υλικό δημιουργούν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου με τις υδρόφιλες ομάδες των ινών, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της πρόσφυσης των ινών και της μήτρας και έπει ως αποτέλεσμα υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς.

1.11. ΕΞΑΤΟΜΙΚΕΥΜΕΝΟΙ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΙΜΟΙ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΖΟΜΕΝΟΙ ΑΞΟΝΕΣ ΥΑΛΟΝΗΜΑΤΩΝ

Οι διαμορφώσιμοι και πολυμεριζόμενοι άξονες υαλονημάτων αποτελούν μια καινοτομία στον τομέα των ενδορριζικών αξόνων. Δεδομένου ότι δεν υπάρχει βιβλιογραφία που να τους συνοδεύει γίνεται μια αναφορά σε στοιχεία που προέρχονται από τις κατασκευάστριες εταιρείες. Έχουν αναπτυχθεί δύο τύποι αξόνων:

A. Οι άξονες EverStickPOST⁷⁵ (GC Int) είναι μαλακά, εύκαμπτα μη πολυμερισμένα υαλονήματα που μπορούν να προσαρμοστούν εξατομικευμένα στο σχήμα του ριζικού σωλήνα (Εικ. 3) πριν από τον φωτοπολυμερισμό, ενώ επιδεικνύουν υψηλή αντοχή μετά από ένα αρχικό πολυμερισμό. Με σεβασμό στην ανατομία του ριζικού σωλήνα, ο κίνδυνος για κάταγμα ρίζας μειώνεται δραματικά.



ΕΙΚΟΝΑ 3: Απεικόνιση των υαλονημάτων GC EverStickPOST σε πρόπλασμα κεκαμμένου ριζικού σωλήνα⁷⁵

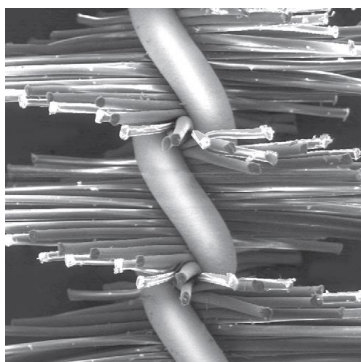
Τα πλεονεκτήματα αυτών των «αξόνων» είναι:

- Είναι πλήρως προσαρμόσιμοι στη μορφολογία του ριζικού σωλήνα, ώστε να μεγιστοποιηθεί η συγκολλητική επιφάνεια και την αντοχή στη πιο κρίσιμη περιοχή του δοντιού.
- Είναι δυνατή η προστασία της οδοντικής ουσίας, δεδομένου ότι η παρασκευή του ριζικού σωλήνα δεν είναι απαραίτητη στον ίδιο βαθμό όπως με τους παραδοσιακούς προκατασκευασμένους άξονες.
- Έχουν υψηλή αντοχή στην κάμψη μετά από φωτοπολυμερισμό.
- Έχουν μέτρο ελαστικότητας ανάλογο με αυτό της οδοντίνης.
- Επιτυγχάνουν συγκόλληση και μικρομηχανική συγκράτηση τόσο με την πολυμερή κονία όσο και με το πολυμερές υλικό αποκατάστασης, χάρη στην πολυμερή δομή των ινών.

- Επιτρέπουν την ισοκατανομή των δυνάμεων της σύγκλισης στην δομή της ρίζας, μειώνοντας τον κίνδυνο καταγμάτων.

Βασική τους ένδειξη είναι οι μη τυπικοί ριζικοί σωλήνες που παρουσιάζουν κάμψη ή είναι ιδιαίτερα ευρείς.

B. Οι άξονες *SpirapostPFS™ (Zenith)*, αποτελούν ένα καινοτόμο μη πολυμερισμένο προσαρμοζόμενο ενδορριζικό άξονα. Ενδείκνυται για την αποκατάσταση ενδοδοντικά θεραπευμένων δοντιών για όλους τους ριζικούς σωλήνες ανεξαρτήτως σχήματος και εύρους.⁷⁶ Οι άξονες, σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρία είναι εργονομικοί, αισθητικοί και ακτινοσκιεροί. Χάρη στο εύκαμπτο σχήμα τους αυτοί οι άξονες έχουν την δυνατότητα να ακολουθούν τις κάμψεις και τις ιδιαιτερότητες της μορφολογίας του ριζικού σωλήνα, επιτρέποντας μια εξαιρετικά συντηρητική παρασκευή του φρεατίου του ριζικού σωλήνα. Οι άξονες *SpirapostPFS™* αποτελούνται από σύρματα από ανοξείδωτο χειρουργικό χάλυβα τα οποία συστρέφονται γύρω από αισθητικούς βιοσυμβατούς έλικες ινιδίων πολυαμιδίου (Εικ. 4).



ΕΙΚΟΝΑ 4: Εικόνα του άξονα *SpirapostPFS™* από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) ⁷⁶

Οι έλικες των ινιδίων λειτουργούν με τρόπο ανάλογο με την κατασκευή ράβδων σπλισμού στην οικοδομική βιομηχανία. Η ρητινώδης κονία μέσα στο ριζικό σωλήνα και το ρητινώδες υλικό αποκατάστασης εμπλέκονται μέσα στο δίκτυο των ινιδίων δημιουργώντας μια ομοιογενή μονάδα που ενισχύει την δομική ακεραιότητα της τελικής αποκατάστασης. Αυτή η

ισχυρή δομή διευκολύνει την απορρόφηση και κατανομή των συγκλεισιακών δυνάμεων και ουσιαστικά εξαλείφει τον κίνδυνο αποτυχίας λόγω αποκλίσεων στην ευκαμψία μεταξύ άξονα και υλικού αποκατάστασης. Οι άξονες SpirapostPFS™ αυτο-ευθειάζονται με την κατεύθυνση του ριζικού σωλήνα και μετά τον πολυμερισμό της ρητινώδους κονίας μπορεί να στραφεί έτσι ώστε να είναι κάθετα προς τον επιμήκη άξονα του δοντιού, παρέχοντας με αυτό τον τρόπο την μεγαλύτερη δυνατή στήριξη της αποκατάστασης.

1.12. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Η χρήση των αξόνων υαλονημάτων για την αποκατάσταση των ενδοδοντικά θεραπευμένων δοντιών αποτελεί μια πρακτική που συνεχώς κερδίζει έδαφος τις τελευταίες δεκαετίες. Ωστόσο όταν κανείς αναλύσει τις αιτίες αποτυχίας, θα διαπιστώσει μοντέλα αποτυχίας που σχετίζονται με δευτερογενή τερηδόνα, αποκόλληση του άξονα ή και της υπερκατασκευής, κάταγμα της ρίζας και παραμόρφωση ή κάταγμα του άξονα. Ένα μεγάλο πρόβλημα είναι πως οι εργαστηριακές μελέτες- έρευνες δεν μπορούν να μεταφερθούν σε αντίστοιχες κλινικές, και αυτό γιατί δεν υπάρχουν σαφή κριτήρια για την επιλογή δοντιών για κλινική μελέτη. Αυτό γίνεται κατανοητό αν λάβει κανείς υπόψιν του, πως μπορεί να υπάρχουν διαφοροποιήσεις σε σχέση με τη επιτυχία της ενδοδοντικής θεραπείας, το ποσό της απωλεσθείσας οδοντικής ουσίας και τυχόν παραλειτουργικές έξεις του ασθενή. Στη σύγχρονη διεθνή βιβλιογραφία η αποτυχία συστημάτων πολυμερών ενδορριζικών αξόνων, αφορά κυρίως αποκολλήσεις από τον ριζικό σωλήνα και έχει ευρέως μελετηθεί. Ωστόσο η είσοδος νέων συστημάτων αξόνων υαλονημάτων αφορά κυρίως αλλαγές στο σχήμα του μυλικού τμήματος, επιδιώκοντας εκτός της χημικής και μικρομηχανικής συγκόλλησης μέσω διαπλοκής του υλικού αποκατάστασης, στις ιδιαιτερότητες της μορφολογίας του άξονα. Ο δεσμός μεταξύ μυλικού τμήματος του άξονα αποτελεί αντικείμενο έρευνας και αξίζει να μελετηθεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΙΝΩΝ

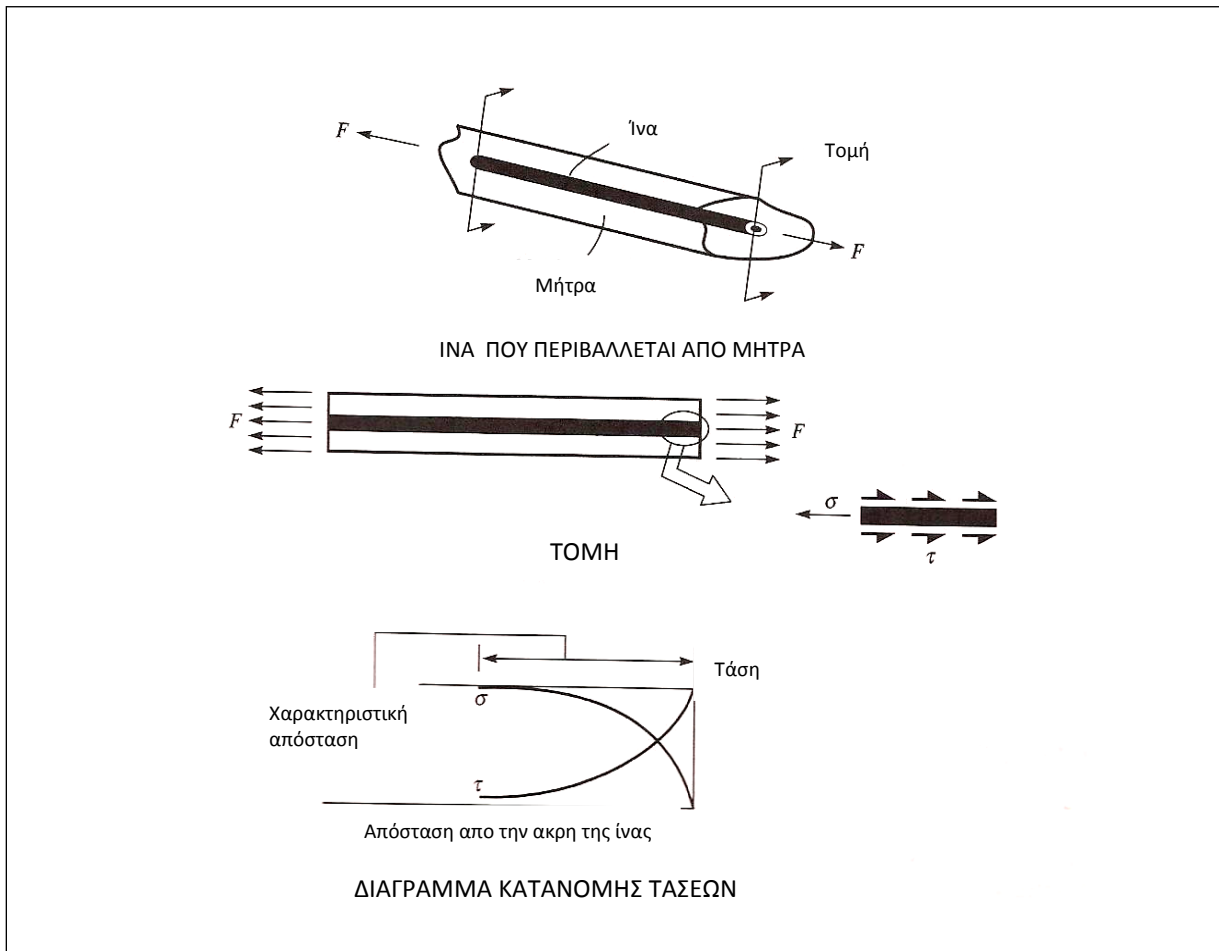
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ενισχυμένα με ίνες υλικά αποτελούν αντικείμενο ερευνών τις τελευταίες δεκαετίες και χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών οι οποίες αφορούν την αεροπορία, την ναυπηγική, την αυτοκινητοβιομηχανία, την ιατρική και σε ποικίλλου τύπου κατασκευές. Οι ίνες αποτελούνται από ένα άθροισμα μορίων, μικρών σε διάμετρο και εξαιρετικά ισχυρών, τα οποία υφίστανται ειδικές επεξεργασίες που οδηγούν στο σχηματισμό της ίνας. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι διαδικασίες κατασκευής των ινών.⁷⁷

2.2. ΑΞΙΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΗΝ ΙΣΧΥ ΤΩΝ ΙΝΩΝ

Από τη στιγμή που μπορεί να παραχθεί δυνατό, σκληρό υλικό με τη μορφή ινών, αναρωτιέται κανείς πώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί: οι ίνες πρέπει να ευθυγραμμιστούν με το φορτίο, το φορτίο πρέπει να μεταφερθεί μέσα στις ίνες και οι ίνες πρέπει να παραμείνουν ευθυγραμμισμένες κάτω από αυτό. Εξίσου σημαντικό, είναι οι ίνες πρέπει να είναι σε μορφή που να τις καθιστά άμεσα διαθέσιμες και εύκολες στη χρήση. Στην Εικόνα 5 φαίνεται ο βασικός μηχανισμός που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά ενός φορτίου εφελκυσμού F_1 σε μια δέσμη ινών.⁷⁷⁻⁷⁹ Στην ουσία, η δέσμη ινών ενσωματώνεται, περιβάλλεται και συγκολλάται σε ένα άλλο υλικό. Το υλικό, που συνήθως είναι πιο μαλακό και ασθενέστερο, όχι μόνο περιστοιχίζει τη δέσμη, αλλά επίσης τη διαπερνά και περιβάλλει κάθε ίνα μέσα σε αυτήν. Το ενσωματωμένο αναφέρεται ως υλικό μήτρας, ή μήτρα. Η μήτρα μεταφέρει το φορτίο των ινών μέσα από μια διατμητική τάση, τ . Λόγω του παράγοντα F , η διατμητική τάση δρα επί της εξωτερικής επιφάνειας των ινών. Αυτή η τάση με τη σειρά της προκαλεί μια τάση εφελκυσμού μέσα στην ίνα. Κοντά στα άκρα της ίνας, η διατμητική τάση στην επιφάνειά της είναι υψηλή και η τάση εφελκυσμού της είναι χαμηλή. Καθώς η απόσταση από το άκρο της ίνας αυξάνει, η διατμητική τάση μειώνεται σε μέγεθος και η τάση εφελκυσμού αυξάνει. Μετά από ένα

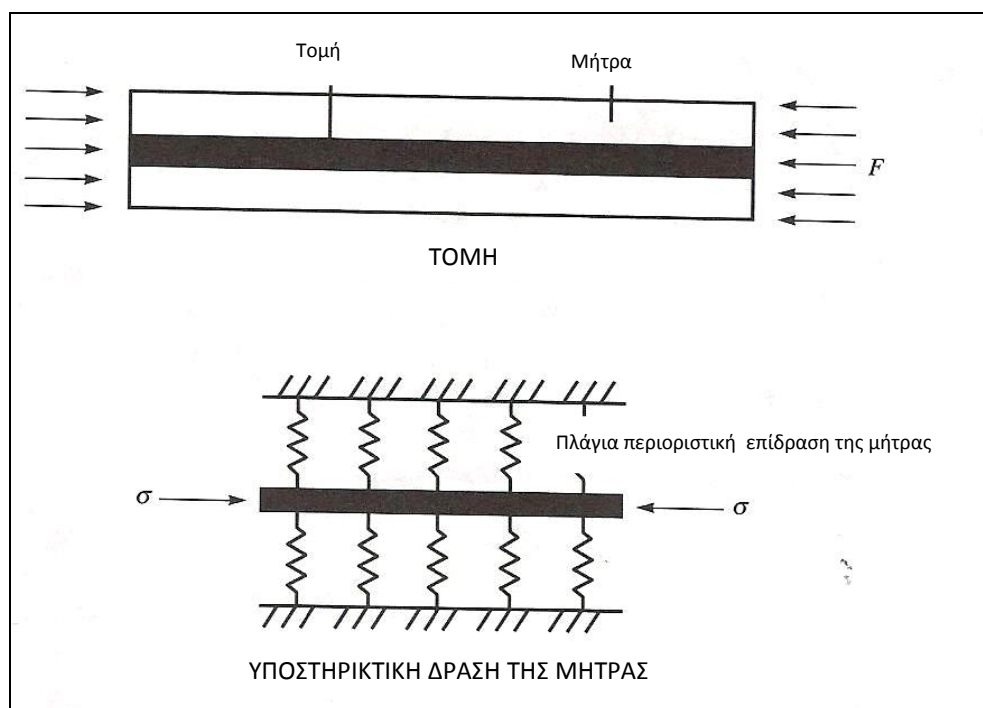
ορισμένο μήκος, που αναφέρεται και ως χαρακτηριστική απόσταση, η διατμητική τάση γίνεται πολύ μικρή και η τάση εφελκυσμού φτάνει μια μέγιστη τιμή. Αυτή η τάση εφελκυσμού συνεχίζεται παραπλεύρως της ίνας. Γενικά, αυτή η χαρακτηριστική απόσταση είναι πολλές φορές μικρότερη από το μήκος της ίνας.



ΕΙΚΟΝΑ 5: Μεταφορά εφελκυστικού φορτίου κατά μήκος της ίνας⁷⁸

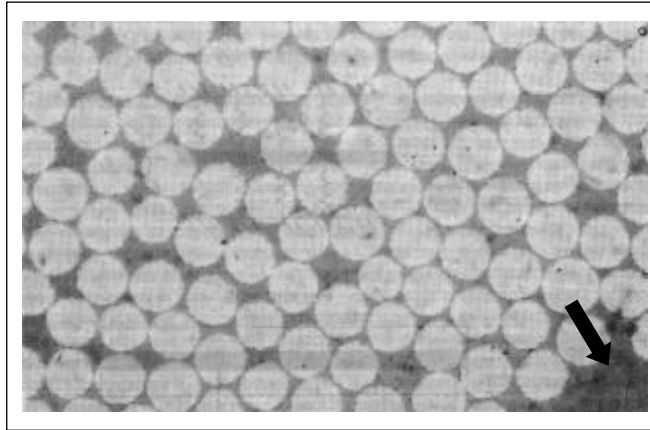
Για τη φόρτιση των ινών κατά τη θλίψη, πρέπει να αντιμετωπιστεί το θέμα της κάμψης τους. Αν η διατμητική τάση στο τέλος της ίνας στην Εικόνα 4 αντιστρέφεται, τότε η πίεση εντός των ινών γίνεται θλιπτική, και φτάνει τη μέγιστη τιμή, σε κάποια απόσταση από το τέλος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6. Αυτό είναι ακριβώς όπως η περίπτωση της τάσης, εκτός του ότι η ίνα ανταποκρίνεται εντελώς διαφορετικά σε θλιπτική φόρτιση. Συγκεκριμένα, η ίνα τείνει να

κάμπτεται. Η θλιπτική αντοχή ορισμένων τύπων ινών είναι τόσο μικρή που θα εμπλακούν και θα διπλωθούν σαν ένα κορδόνι στο οποίο ασκείται πίεση. Άλλες ίνες είναι πολύ δύσκαμπτες και λειτουργούν ως πολύ λεπτές στήλες αποτυγχάνουν να γίνουν αυτό που ονομάζεται κλασική στήλη κάμψης. Για να εμποδίσουμε την ίνα από το να τυλίγεται, να διπλώνεται ή να λυγίζει λόγω της άσκησης πίεσης θα πρέπει να συγκρατούνται πλευρικά και η μήτρα παρέχει αυτό το σύστημα συγκράτησης. Σε μια πρόχειρη αναλογία, η ίνα και η μήτρα σε θλίψη είναι σαν μια στήλη σε ελαστική βάση. Με την άσκηση πίεσης, κάθε μη ευθυγραμμισμένη κίνηση μπορεί να είναι επιβλαβής.



ΕΙΚΟΝΑ 6: Μεταφορά θλιπτικού φορτίου κατά μήκος της ίνας ⁷⁸

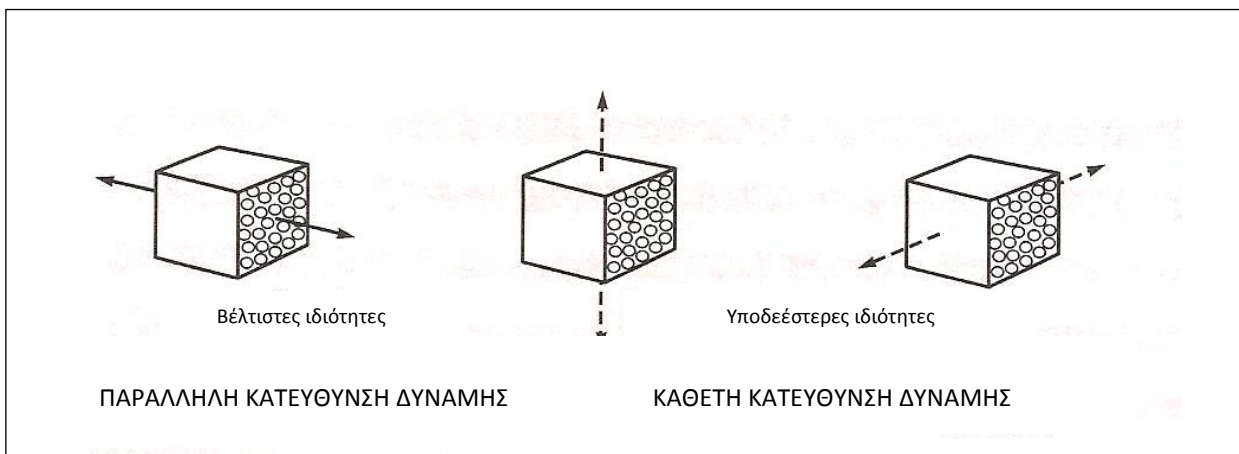
Μέχρι αυτό το σημείο έχουμε επικεντρωθεί στην ιδέα μιας ξεχωριστής ίνας ή μιας δέσμης ινών, πώς το φορτίο μεταδίδεται σε αυτές, και πώς εμποδίζουμε την κάμψη της. Η μήτρα εξυπηρετεί και τους δύο αυτούς ρόλους. Επιπλέον διατηρεί τις ίνες ευθυγραμμισμένες και σε παράλληλη διάταξη. Στην Εικόνα 7 φαίνεται σε διατομή μία εποξεική ρητινώδη μήτρα ενισχυμένη με ίνες γραφίτη.



ΕΙΚΟΝΑ 7: Τομή υλικού ενισχυμένου με ίνες γραφίτη. Το βέλος υποδεικνύει περιοχή χωρίς ίνες ⁷⁸

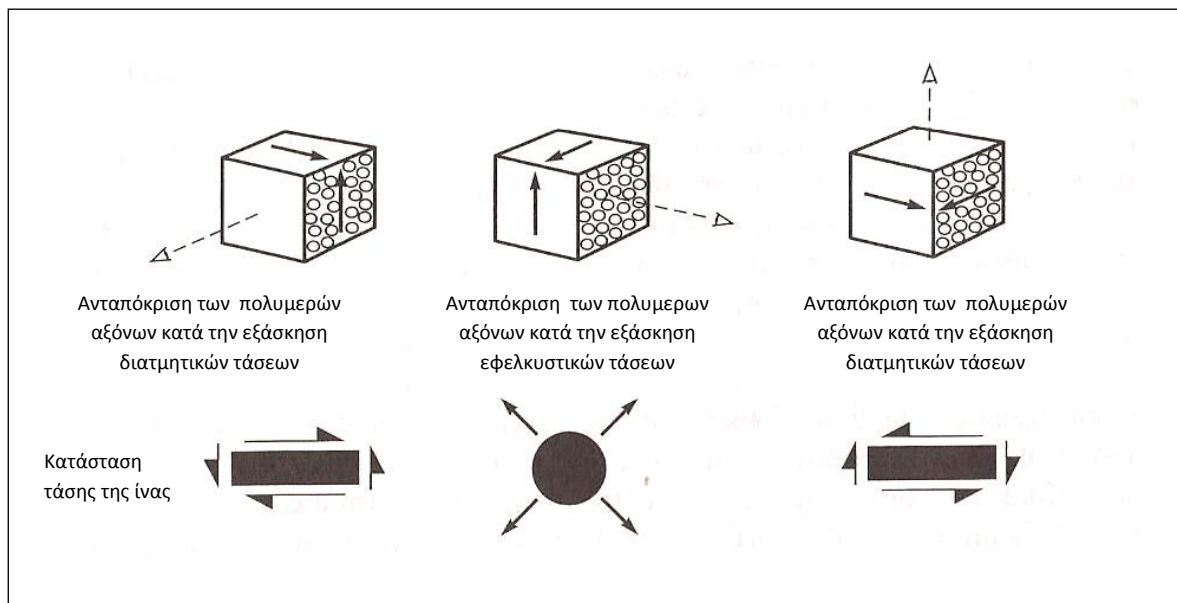
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 7 υπάρχει μια περιοχή χωρίς ίνες, η λεγόμενη εμπλουτισμένη με ρητίνη περιοχή. Αυτές οι περιοχές μπορεί να δημιουργηθούν κατά την βιομηχανική παρασκευή του υλικού και σαφώς αποτελούν δομικές ατέλειες. Η ενσωμάτωση μιας ισχυρής σειράς από ίνες σε παράλληλη διάταξη σε μια πολυμερή μήτρα, οδηγεί σε ένα *σύνθετο υλικό* ενισχυμένο με ίνες με πολύ καλές ιδιότητες σε δυνάμεις που εφαρμόζονται παράλληλα με την διεύθυνση των ινών. Σαφώς, οι ιδιότητες του υλικού σε δυνάμεις κάθετες προς την κατεύθυνση των ινών είναι υποδεέστερες. Ένα υλικό που απαρτίζεται από ένα σύνολο ινών εμφανίζει μειωμένες μηχανικές ιδιότητες σε ό,τι αφορά την αντοχή σε δυνάμεις που ασκούνται κάθετα στον επιμήκη άξονα των ινών. Επιπλέον, εάν ένα σύνθετο υλικό φορτίζεται κάθετα προς την κατεύθυνση των ινών, που συνήθως αναφέρεται ως εγκάρσια κατεύθυνση, τότε το φορτίο δε μεταδίδεται σε όλο το υλικό μέσω της ίνας. Ένα τμήμα του υλικού πηγαίνει γύρω από την ίνα και εντελώς μέσα στη μήτρα. Αυτό μπορούμε να το κατανοήσουμε αν φανταστούμε ότι η τομή της Εικόνας 7 υποβαλλόταν σε οριζόντιες δυνάμεις εφελκυσμού για τα αριστερά και δεξιά άκρα του σχήματος. Το γεγονός ότι οι ίνες δεν εφάπτονται, σημαίνει ότι μέρος του φορτίου πρέπει να μεταφερθεί μέσα στη μήτρα. Οι χαμηλές ιδιότητες αντοχής της ίνας σε εγκάρσιες δυνάμεις, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η ρητινώδης μήτρα έχει ούτως ή άλλως υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες, οδηγούν σε συνολικά μειωμένη αντοχή του υλικού σε δυνάμεις κάθετες προς την κατεύθυνση των ινών. Περισσότερο σημαντική, για την αντοχή του υλικού σε δυνάμεις κάθετες στη διεύθυνση των ινών, είναι η ακεραιότητα του δεσμού

διεπαφής μεταξύ των ινών και της μήτρας. Αν αυτός ο δεσμός είναι αδύναμος, η αντοχή του πολυμερούς υλικού δεν είναι ικανοποιητική και μια ανεπαρκής σύνδεση οδηγεί σε αστοχία του υλικού κατά την εφαρμογή κάθετων δυνάμεων, γεγονός που ερμηνεύεται ως χαμηλή ακαμψία κατά την εγκάρσια κατεύθυνση. Μια αδύναμη διεπαφή οδηγεί σε υψηλή αντοχή σε θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Σημαντική έρευνα κατευθύνεται προς τη βελτίωση του δεσμού στη διεπαφή μεταξύ της ίνας και του τοιχώματος με την κατεργασία της επιφάνειας της ίνας πριν συνδεθεί με το υλικό της μήτρας για να σχηματίσουν ένα πολυμερές. Έτσι, όπως συνοψίζει η Εικόνα 8, μολονότι η χρήση των ινών οδηγεί σε μεγάλα οφέλη στις ιδιότητες σε μια κατεύθυνση, οι ιδιότητες στις δύο κάθετες κατευθύνσεις μειώνονται σημαντικά.^{79,80}



ΕΙΚΟΝΑ 8: Ιδιότητες ανάλογα με την διεύθυνση δυνάμεων⁷⁹

Οι ιδιότητες σε αντοχή και η ακαμψία των υλικών ενισχυμένων με ίνες είναι ανεπαρκείς από μια άλλη σημαντική άποψη. Στην Εικόνα 9, η διατμητική τάση εφαρμόζονται σε ένα μικρό όγκο υλικού ενισχυμένου με ίνες αλλά σε καμία περίπτωση το αποτέλεσμα δεν αντικατοπτρίζεται η έμφυτη αντοχή της ίνας που χρησιμοποιείται. Και στις τρεις περιπτώσεις η δύναμη της σύνθεσης εξαρτάται καθοριστικά από τη δύναμη της διεπαφής ίνας-μήτρας. Η ισχύς του υλικού της μήτρας παίζει επίσης σημαντικό ρόλο.



ΕΙΚΟΝΑ 9: Ιδιότητες σε δυνάμεις διάτμησης ⁷⁹

Αυτή η έλλειψη ικανοποιητικών ιδιοτήτων στη διάτμηση είναι τόσο σημαντική όσο η αντίστοιχη έλλειψη σε εγκάρσιες δυνάμεις. Λόγω των ανεπαρκών ιδιοτήτων σε εγκάρσιες και διατμητικές δυνάμεις, και εξαιτίας του τρόπου με τον οποίο παρέχεται το ενισχυμένο με ίνες υλικό, τα συστατικά που γίνονται από σύνθεση ενισχυμένη με ίνες υλικών συνήθως πλαστικοποιούνται χρησιμοποιώντας έναν αριθμό στρώσεων. Ο αριθμός των στρωμάτων μπορεί να κυμαίνεται από λίγα ως αρκετές εκατοντάδες. Σε ένα μόνο στρώμα που μερικές φορές αναφέρεται και ως έλασμα, όλες οι ίνες είναι προσανατολισμένες προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Ενώ η πλειοψηφία των στρωμάτων σε ένα έλασμα έχει τις ίνες της στην κατεύθυνση του υλικού, μερικά στρώματα έχουν τις ίνες τους προσανατολισμένες ειδικά για να αντιμετωπίσουν τις χαμηλές ιδιότητες των υλικών ενισχυμένων με ίνες σε εγκάρσιες δυνάμεις και δυνάμεις διάτμησης. Παρά τις ανεπαρκείς εγκάρσιες δυνατότητες, ωστόσο, η ειδική αντοχή που ονομάζεται δύναμη ομαλοποιημένη από τη πυκνότητα των σύνθετων υλικών είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη ενός ομοιογενούς υλικού.

2.3. ΙΝΕΣ

Στις πρώτες σύνθετες δομές χρησιμοποιούνταν οι ίνες βορίου. Επί του παρόντος είναι σε κοινή χρήση τρεις τύποι ενισχυμένων ινών σε πολυμερή σύνθετα υλικά για μήτρες, με βάση τον

άνθρακα ή, όπως είναι γνωστές, ίνες γραφίτη, υαλονήματα και συνθετικές πολυμερείς ίνες όπως οι Kevlar. Τα βασικά δομικά στοιχεία για τις τρεις αυτές ίνες είναι ο άνθρακας, το πυρίτιο, το οξυγόνο και το άζωτο, τα οποία χαρακτηρίζονται από ισχυρούς διατομικούς ομοιοπολικούς δεσμούς, χαμηλή πυκνότητα, θερμική σταθερότητα και σχετική αφθονία στη φύση.

2.3.1. Ίνες από άνθρακα

Για να φτιάξουμε ίνες από άνθρακα ξεκινάμε με τις πρόδρομες ίνες. Γίνονται από ευρέως διαθέσιμο, συνθετικό μετάξι. Το Thornel 40[®] (UnionCarbide), και το HMG-50[®] (Hitco) αποτελούν παραδείγματα ινών με πρώτη ύλη το συνθετικό μετάξι. Η απόδοση αυτών των ινών είναι σχετικά χαμηλή. Αυτή τη στιγμή οι πρόδρομες ίνες προακρυλονιτριλίου χρησιμοποιούνται πιο συχνά. Το T300[®] (Torayand TypeA[®] πρώην Hercules), είναι οι τυπικές ίνες προακρυλονιτριλίου. Πρόδρομες ίνες που κατασκευάζονται από ρητίνη είναι επίσης σε χρήση. Άλλοι πρόδρομοι, όπως οι φαινόλες, τα πολυιμίδια και οι πολυβινυλαλκοόλες, έχουν χρησιμοποιηθεί, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Οι τελικές μηχανικές ιδιότητες των ινών δεν επηρεάζονται μηχανικά από τον τύπο του προδρόμου υλικού. Ωστόσο, οι τεχνικές επεξεργασίας είναι πολύ διαφορετικές μεταξύ των διαφόρων προδρόμων υλικών. Σε γενικές γραμμές, οι ίνες με υψηλή περιεκτικότητα άνθρακα παράγονται από πρόδρομες οργανικές ίνες άνθρακα και στη συνέχεια καλύπτονται με γραφίτη, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η προτεινόμενη οριοθέτηση στις ίνες επιτυγχάνονται τεντώνοντάς τις, σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας. Αυτό το τέντωμα έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη ευθυγράμμιση του στρώματος γραφίτη στην κατεύθυνση του άξονα της ίνας αυξάνοντας την αντοχή και τη στερεοποίησή του προς αυτή την κατεύθυνση.⁸¹⁻⁸³

2.3.2. Ίνες πολυακρυλονιτριλίου (PAN derived fibers)

Υπάρχουν αρκετοί τύποι ινών που προέρχονται από πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Είναι όλες ίνες με βάση το ακρυλικό και περιέχουν τουλάχιστον 85% PAN αλλά η ισορροπία μπορεί να περιλαμβάνει δευτερεύοντα πολυμερή ή υπολειμματικά στοιχεία που έχουν απομείνει από την αρχική επεξεργασία των ινών. Τα περισσότερα από τα δευτερεύοντα πολυμερή είναι εμπορικά μυστικά και οι προσθήκη τους δίνει μικρές βελτιώσεις στην ισχύ ή σε άλλες ειδικές

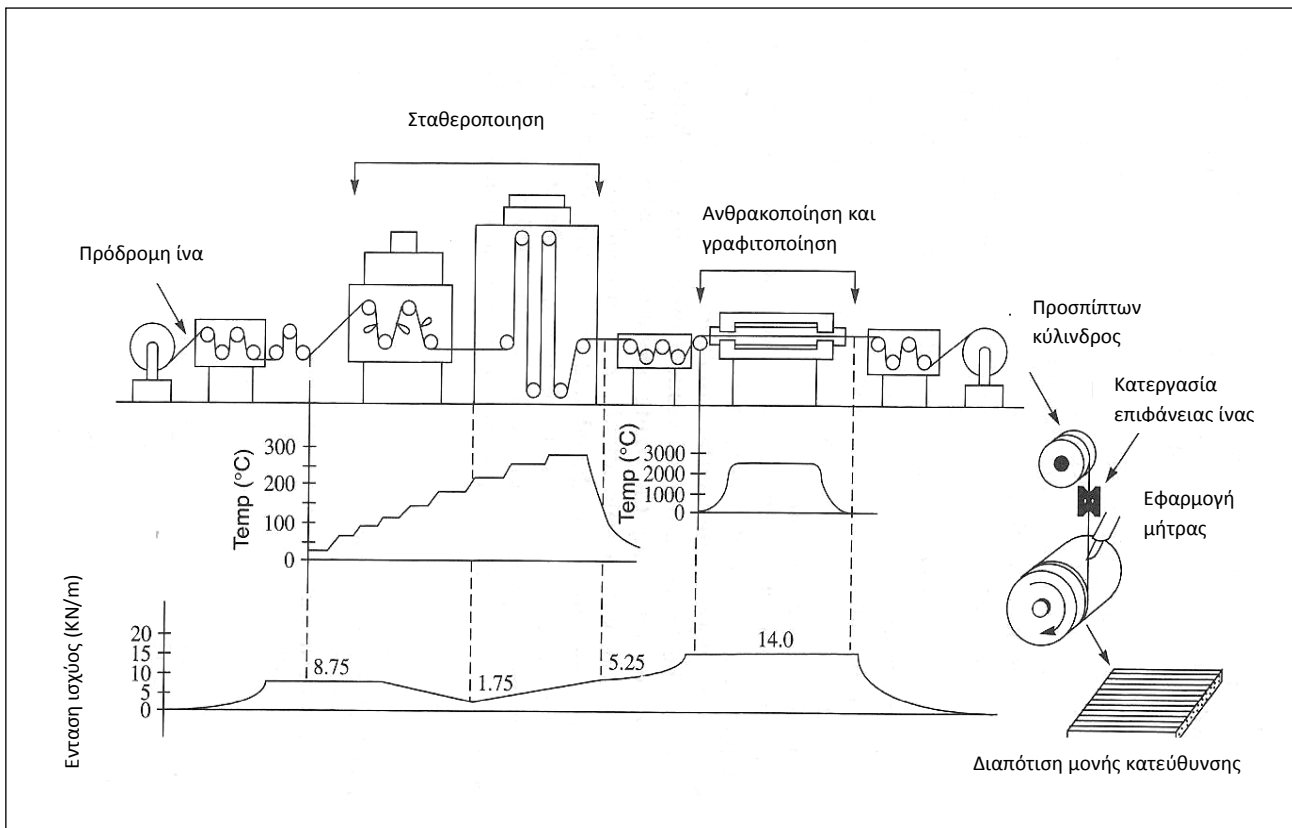
ιδιότητες. Ο πρόδρομος PAN αν θερμανθεί σε υψηλή θερμοκρασία ώστε να προκληθεί ανθρακοποίηση δε θα παράγει ίνες υψηλής αντοχής και ακαμψίας, εκτός αν γίνει προοξειδωση ή σταθεροποίηση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος εξασφαλίζεται μια θερμικά σταθερή δομή έτσι ώστε ύστερα από περαιτέρω θέρμανση η αρχική αρχιτεκτονική των ινών διατηρείται ως έχει. Γενικά, η σταθεροποίηση απαιτεί μια θερμική διαδικασία της τάξεως των 200-300 °C σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, με αποτέλεσμα η βασική δομή του προδρόμου πολυμερούς υποβάλλεται σε μια σειρά χημικών αντιδράσεων που τελικά έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό της πολυναφθιριδίνης, μια ουσία με δομική μορφή που προτιμείται για το σχηματισμό του γραφίτη. Επίσης, έχουμε και εδώ διασταυρούμενο πλέγμα, που προκαλείται είτε από οξειδωτικούς παράγοντες είτε από άλλους καταλύτες. Μετά από περαιτέρω θέρμανση η δομή αυτού του πρόδρομου δημιουργεί πυρήνες γραφίτη, των οποίων τα βασικά επίπεδα των ατόμων άνθρακα είναι οριοθετημένα παράλληλα προς την κατεύθυνση της αλυσίδας του πολυμερούς. Σημαντική συρρίκνωση (π.χ. μέχρι και 40%) συμβαίνει κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης αυτό μπορεί να μειωθεί με τη διάταξη των ινών κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας ή με λεπτόκοκκο αδρανές πρόσμειγμα πυριτίου PAN ινών. Το διοξείδιο του πυριτίου εναποθέτει σωματίδια στα ενδιάμεσα κενά και γύρω από τις ίνες, και ουσιαστικά «κλειδώνει» την ίνα στη θέση της. Με αυτές τις μεθόδους μπορούμε να μειώσουμε το ποσοστό της συρρίκνωσης στο 20%. Αρκετές χημικές επεξεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επιταχυνθεί η διαδικασία της οξείδωσης. Για παράδειγμα, η κατεργασία των ινών PAN με ένα διάλυμα διαιθανολαμίνης ή τριαιθανολαμίνης πριν από τη θερμική επεξεργασία έχει αποδειχτεί ότι μειώνει σημαντικά το χρόνο που απαιτείται για την οξείδωση. Το στάδιο ανθρακοποίησης περιλαμβάνει τη θέρμανση της σταθεροποιημένης πρόδρομης ίνας σε θερμοκρασίες μέχρι τους 100°C σε μια αδρανή ή ελαφρώς οξειδωτική ατμόσφαιρα. Η ανθρακοποίηση μπορεί να διαρκέσει από λίγα λεπτά έως αρκετές ώρες. Σε έναν τύπο της διαδικασίας, οι ίνες μεγάλης ελαστικότητας και υψηλής αντοχής επιτυγχάνονται θερμαίνοντας πρώτα τις ίνες PAN σε οξειδωμένη ατμόσφαιρα μέχρι να εμποτιστούν με οξυγόνο. Οι ίνες στη συνέχεια θερμαίνονται περισσότερο για να ξεκινήσει η ανθρακοποίηση, ενώ κρατείται κάτω από πίεση σε μια μη οξειδωτική ατμόσφαιρα. Τέλος, για να αυξηθεί η αντοχή σε εφελκυσμό οι ίνες επεξεργάζονται θερμικά σε μια αδρανή

ατμόσφαιρα μεταξύ 1300- 1800 °C. Έρευνα έχει αποδείξει ότι αν η ανθρακοποίηση γίνεται σε μια οξειδωτική ατμόσφαιρα τότε η καλύτερη δυνατή ατμόσφαιρα θα πρέπει να περιέχει μεταξύ 50 και 170 μέρη στο εκατομμύριο (ppm) οξυγόνο. Σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε το αργό ως αεριοφόρο, με την περιεκτικότητα οξυγόνου να κυμαίνεται μεταξύ των 2,8 και 1500 ppm.^{79,80,83,85} Οι ίνες κατόπιν δοκιμάστηκαν για ελαστικότητα και για αντοχή σε εφελκυσμό.

Η μετατροπή σε γραφίτη γίνεται θερμαίνοντας τις ανθρακοποιημένες ίνες σε υψηλή θερμοκρασία (μέχρι 3000 °C) σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η διαδικασία μπορεί να διαρκέσει από 1 έως 20 min. Ο εφελκυσμός των ινών κατά τη διάρκεια της μετατροπής αυτής βελτιώνει τελικές μηχανικές ιδιότητες και μειώνει τυχόν υπολείμματα συρρίκνωσης. Στην Εικόνα 10 φαίνεται με λεπτομέρεια η διαδικασία για την κατασκευή ινών γραφίτη υψηλής ελαστικότητας. Η πρόδρομη ίνα ξεκινά τη διαδικασία διάτασης ενώ ζεσταίνεται σε υψηλή θερμοκρασία. Η διάταση μειώνεται πριν από τη φάση της προ-οξείδωσης και αυξάνεται κατά τη διάρκειά της. Η ίνα τότε θερμαίνεται συνεχώς και μετατρέπεται σε γραφίτη κάτω από υψηλή τάση. Η ίνα γραφίτη τυλίγεται σε ρολό και στεγνώνει. Η ταχύτητα της επεξεργασίας μπορεί να φτάσει μέχρι τα 45 m/h, αλλά συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 6 και 12 m/h.

Στην Εικόνα 10 παρουσιάζονται και άλλα σημαντικά βήματα που μπορούν να λάβουν χώρα, αφού οι ίνες έχουν στεγνώσει. Πρώτον, μετά τη μετατροπή σε γραφίτη, ειδικά υλικά επικάλυψης που ονομάζονται κονίες επάλειψης, εφαρμόζονται στην επιφάνεια της ίνας. Οι κονίες επάλειψης, ή οι επιφανειακές επεξεργασίες ινών, λειτουργούν ως λιπαντικό και προστατεύουν τις ίνες στη μετέπειτα επεξεργασία και χειρισμό τους. Επίσης εφαρμόζονται και άλλες χημικές ουσίες κατά τη διάρκεια του χειρισμού της κονίας επάλειψης έτσι ώστε να ενισχύουν τη συγκόλληση των ινών στη μήτρα. Δεύτερον, τελικώς, οι ίνες πρέπει να αναμιγνύονται με το υλικό της μήτρας. Εάν η μήτρα μπορεί να γίνει σε ρευστή ή ημίρρευστη μορφή, τότε αφού στεγνώσουν οι ίνες και έχει εφαρμοστεί η αγωγή πάνω στην επιφάνεια, οι ίνες μπορούν να αναμειχθούν με τη μήτρα. Σε ένα μέρος της διαδικασίας (Εικόνα 9) οι ίνες ξετυλίγονται από το ρολό, εφαρμόζεται η κονία επάλειψης, το υλικό της ρευστής μήτρας εφαρμόζεται στην ίνα και οι διαβρεγμένες ίνες επανατυλίγονται σε ένα μεγάλο κυλινδρικό

θόλο. Ο θόλος συνήθως καλύπτεται με ένα επικαλυμμένο φύλλο χαρτιού για να εμποδίσει τις ίνες να κολλήσουν στο θόλο και δρα ως υποστήριξη ώστε να κρατηθεί μαζί όλο το σύστημα μήτρας-ίνας. Γενικότερα, το στρίψιμο των ινών με τη μήτρα σε υγρή μορφή και το ταυτόχρονο στρίψιμο του χαρτιού υποστήριξης είναι μια συνεχής διαδικασία. Το αποτέλεσμα είναι στρώσεις εμποτισμένων ινών να τυλίγονται στο θόλο και να διαχωρίζονται από φύλλα χαρτιού υποστήριξης. Αυτό το υλικό της εμποτισμένης μήτρας είναι γνωστό ως *προεμποτισμένο* μονής κατεύθυνσης και γενικώς είναι η μορφή στην οποία το υλικό παραλαμβάνεται από τον προμηθευτή. Έτσι το «prepreg» είναι συντομογραφία του προεμποτισμένου πριν ο χρήστης λάβει το υλικό. Το υλικό αυτό συνήθως κόβεται σε κάποιο πρότυπο πλάτος, που κυμαίνεται περί τα 3 -300 mm πλάτος ή και περισσότερο. Οι πιο στενές φόρμες συχνά αναφέρονται ως ταινίες και χρησιμοποιούνται σε μηχανές που κατασκευάζουν αυτόματα σύνθετα δομικά στοιχεία.^{82,83,84}



ΕΙΚΟΝΑ 10: Παραγωγή ινών γραφίτη από πρόδρομες ίνες PAN⁸⁰

2.3.3. Ίνες από ρητίνη (pitch derived fibers)

Δύο συγκεκριμένοι παράγοντες οδήγησαν στη χρήση της ρητίνης ως πρόδρομο υλικό και συγκεκριμένα οι υψηλότερες αποδόσεις και οι ταχύτεροι ρυθμοί παραγωγής. Ωστόσο, αυτές οι ίνες είναι πιο εύθραυστες από εκείνες που προέρχονται από πολυακρυλονιτρίλιο και έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα, που οδηγεί σε χαμηλότερες συγκεκριμένες ιδιότητες. Επιπλέον, τα βήματα που οδηγούν στις ίνες ρητίνης είναι ελαφρώς διαφορετικά από τα βήματα που οδηγούν στις ίνες πολυακρυλονιτρίου.

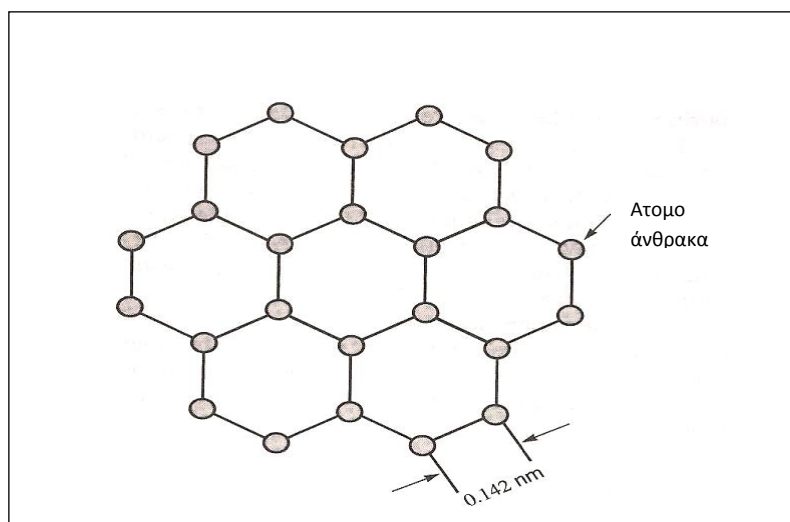
Η διαδικασία παραγωγής συγκεκριμένων τύπων ρητίνης από παράγωγα πετρελαίου είναι πολύ σημαντική στην επιτυχή παραγωγή υψηλής ελαστικότητας και υψηλής αντοχής ινών άνθρακα. Η βασική διαδικασία είναι μια απόσταξη από υπολείμματα ελαίων που έμειναν μετά από θερμική ή καταλυτική πυρόλυση αργού πετρελαίου. Τα υπολείμματα από παραγωγή ασφάλτου, φυσική ασφάλτος, σχιστόλιθος πετρελαίου ή λιθανθρακόπισσας μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Αυτά τα παράγωγα με βάση το πετρέλαιο συμμετέχουν σε έναν ή σε μια σειρά από αντιδραστήρες όταν θερμαίνονται σε θερμοκρασίες μεταξύ των 350- 500°C. Μέσα από αυτό προκύπτει θερμική πυρόλυση, πολυμερισμός και συμπύκνωση, και τα αέρια και τα ελαφριά έλαια που απελευθερώνονται, απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα μέσω ενός συμπυκνωτή. Το υλικό που προκύπτει είναι ακόμη βαρύτερο, έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και είναι η βάση για την πρόδρομη ίνα ρητίνης.

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της ίνας από ρητίνη είναι η υγρών κρυστάλλων ή ρητίνη ενδιάμεσης φάσης. Η ενδιάμεση φάση είναι μια ιδιαίτερα ανισότροπη ουσία με τη μορφή κρυστάλλων, που ονομάζονται σφαιρόλιθοι αναμεμειγμένοι με ισότροπα ρητίνης. Οι σφαιρόλιθοι αποτελούνται από σχετικά μακρά μόρια με τους μακριούς άξονές τους, σε σχέση με το όριο της σφαίρας. Υπό την επίδραση της θερμότητας οι σφαιρόλιθοι συνεχίζουν να μεγαλώνουν και να επεκτείνονται εις βάρος της ισοτροπικής ρητίνης που τα περιβάλλει. Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της ενδιάμεσης φάσης είναι ότι μαλακώνει σε άνω των 350 °C και μπορεί να αναμορφώνεται μηχανικά σε αυτή την κατάσταση. Όταν η περιεκτικότητα στην ενδιάμεση φάση φτάσει περίπου το 75%, τα συστατικά του άνθρακα μπορούν να υποβληθούν σε τεχνικές σχηματισμού ίνας, όπως τήγμα νηματοποίησης. Το τήγμα

από ίνες ρητίνης μπορεί να γίνει, αφού η περιεκτικότητα σε άνθρακα φτάσει σε εύρος 91% έως 96,5% και το μέσο μοριακό βάρος είναι τουλάχιστον 400. Οι θερμικές επεξεργασίες των παραγώγων πετρελαίου στα δοχεία αντιδραστήρων πρέπει να γίνονται για αρκετά μεγάλα χρονικά διαστήματα για να διασφαλιστεί ότι πληρούνται αυτές οι προϋποθέσεις. Μερικές φορές χρησιμοποιούνται πρόσθετα για την αύξηση του μοριακού βάρους ή για να παραχθούν καλύτερα χαρακτηριστικά ινών. Θείο, οργανικές ενώσεις που περιέχουν θείο, ή ένα οργανικό/ανόργανο υπεροξειδίο προστίθεται για την αύξηση του μοριακού βάρους. Για να βελτιώσουμε την απόδοση και το χειρισμό των χαρακτηριστικών μερικές φορές προστίθενται πολυμερή, για παράδειγμα πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυμεθακρυλικό και καουτσούκ. Υπάρχουν διάφοροι τύποι περιστροφής, όπως η εξώθηση, η φυγόκεντρος, η εξώθηση υπό πίεση, ο ψεκασμός, ή ο στροβιλισμός. Όταν το ιξώδες του τήγματος είναι υψηλό και όταν επιθυμούμε μεγάλες, συνεχείς ίνες, χρησιμοποιείται η διαδικασία εξώθησης. Μετά την περιδίνηση των ινών ρητίνης υποβάλλονται σε ένα οξειδωτικό αέριο σε μια θερμοκρασία κάτω από αυτήν της περιστροφής, ή υποβάλλονται σε μια άλλη χημική επεξεργασία που τις καθιστά άτηκτες. Σε μια μέθοδο, για παράδειγμα, οι ίνες ρητίνης επεξεργάζονται για επτά ώρες στους 100°C σε αέρα εμπλουτισμένο με όζον και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται κατά 1°C/min, μέχρι τους 300°C. Αυτό το στάδιο επεξεργασίας είναι εξαιρετικά σημαντικό να διασφαλιστεί ότι οι ίνες ρητίνης θα διατηρήσουν το σχήμα τους κάτω από θερμική επεξεργασία κατά τη διάρκεια της μετατροπής σε άνθρακα και γραφίτη. Ωστόσο, αν εκτίθενται σε οξείδωση για πάρα πολύ καιρό, οι ίνες γίνονται εύθραυστες. Η ανθρακοποίηση των ινών ρητίνης συμβαίνει σε κάπως πιο υψηλές θερμοκρασίες. Η ταχύτητα θέρμανσης μεταξύ 100-500°C είναι κρίσιμης σημασίας, για να αποφευχθεί η ρήξη ινών από απελευθέρωση πτητικών. Ένα συνηθισμένο πρόγραμμα θέρμανσης επιβάλλει θερμοκρασία από 100 °C έως 500 °C, με 5 °C /min και από 500- 1100 °C με 10⁰/min . Εάν είναι επιθυμητό, οι ανθρακοποιημένες ίνες ρητίνης μπορούν να θερμανθούν περαιτέρω σε αδρανή ατμόσφαιρα για να παράγουν μια μικροδομή από γραφίτη. Οι θερμοκρασίες της μετατροπής σε γραφίτη είναι συνήθως μεταξύ 2500 °C και 3300 °C . Οι χρόνοι της ολικής μετατροπής σε γραφίτη είναι γενικώς πολύ μικροί, της τάξης των λίγων λεπτών.⁸⁴⁻⁸⁶

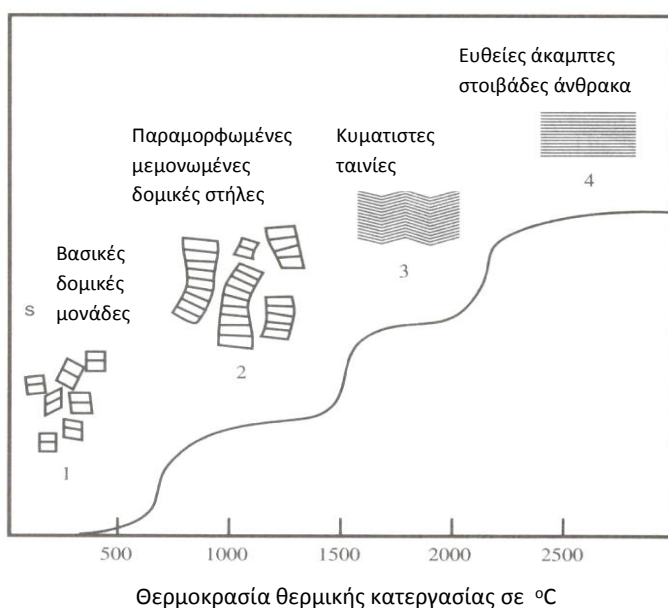
2.3.4. Μικροδομή των ινών γραφίτη

Είναι σημαντικό από μηχανικής άποψης να κατανοήσουμε τη μικροδομή των ινών γραφίτη μετά την επεξεργασία. Μερικά από τα αποτυχημένα μοντέλα ινών και τα σύνθετά τους καθορίζονται από το είδος μικροδομής της ίνας. Αν και τα περισσότερα από τα θέματα που παρουσιάζονται εφαρμόζονται εξίσου σε ίνες κατασκευασμένες από οποιουδήποτε από τους προδρόμους, υπάρχουν ορισμένες εξαιρέσεις. Για παράδειγμα, η διατομή μιας ίνας PAN είναι κάπως κυκλική, ενώ η διατομή μιας ίνας από ρητίνη είναι σχεδόν τέλεια κυκλική. Η επίδραση αυτών των διατομών στις τελικές μηχανικές ιδιότητες των ινών δεν είναι σαφώς κατανοητή. Ο γραφίτης στην παρθένα μορφή του έχει κρυσταλλική δομή, με επίπεδες επιφάνειες ατόμων άνθρακα διατεταγμένα σε μια εξαγωνική μονάδα κυψελών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11. Οι εξαγωνικές μονάδες κυψελών είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους ομοιοπολικά στα παρακείμενα άτομα άνθρακα, και αυτά τα επίπεδα είναι τα λεγόμενα βασικοκυτταρικά επίπεδα. Αυτά στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο για να σχηματίσουν μια πολυεπίπεδη μικροδομή. Υπάρχει σημαντική έλλειψη ισοτροπίας σε αυτή τη σύνθεση. Για παράδειγμα, το μέτρο επέκτασης του γραφίτη σε κατευθύνσεις εντός των βασικών επιπέδων προσεγγίζει τα 1000 GPa, ενώ το κανονικό μέτρο κάθετα προς τα επίπεδα είναι μόνο περίπου 30 GPa. Σε ιδανικές ίνες γραφίτη η κατεύθυνση του άξονα αντιστοιχεί στην επίπεδη κατεύθυνση. Ωστόσο καμία ίνα γραφίτη δεν παρουσιάζει τέλεια κρυσταλλογραφική ευθυγράμμιση κατά μήκος του άξονα της ίνας.



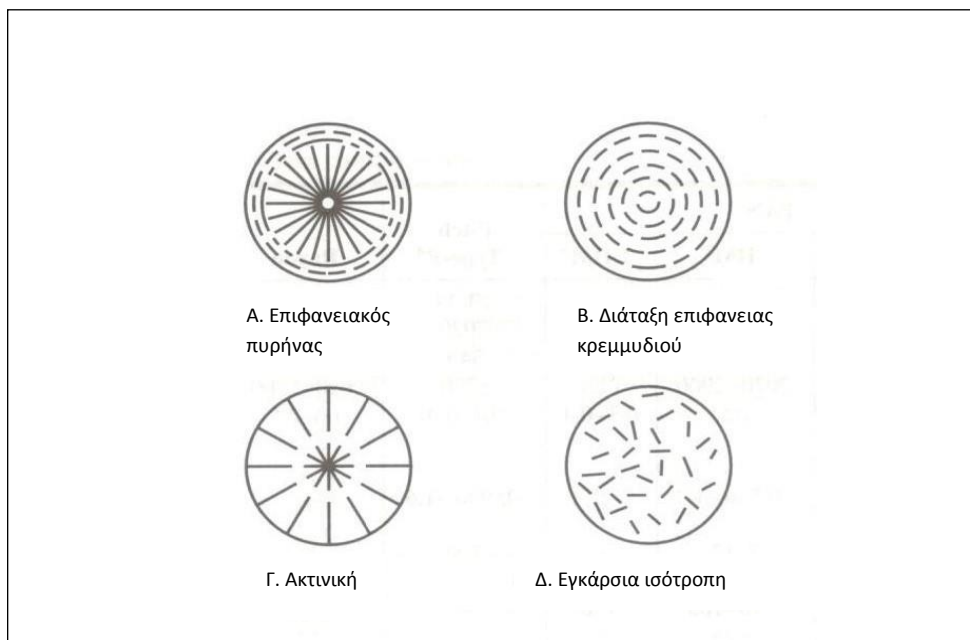
ΕΙΚΟΝΑ 11: Κρυσταλλική δομή γραφίτη⁸²

Διάφοροι τύποι βλαβών, όπως ατέλειες σε σημεία, κενά σημεία, εξαρθρώσεις, και όρια, συνδυάζονται ώστε να μειωθεί το μέγεθος του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού. Με τη διάταξη των ινών κατά τη διάρκεια της μετατροπής σε γραφίτη και αυξάνοντας τη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας, το μέγεθος του προσανατολισμού κατά μήκος του άξονα ινών αυξάνεται. Αυτό οδηγεί σε αυξημένη ακαμψία κατά την αξονική κατεύθυνση. Η Εικόνα 12 δείχνει τις τέσσερις διακριτές φάσεις κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, καθώς τα επίπεδα συντονίζονται σε μια οργανωμένη και πολυεπίπεδη διάρθρωση. Για θερμοκρασίες κάτω των 800 °C (περιοχή 1), οι βασικές δομικές μονάδες, οι οποίες αποτελούνται από μικρά μήκη (10 Å) των δύο ή τριών παράλληλων στρωμάτων άνθρακα, αρχίζουν να συσσωρεύονται και να σχηματίζουν μία άτακτη δομική στήλη, καθώς απελευθερώνονται προσμίξεις και πτητικά. Μεταξύ 800- 1500 °C (περιοχή 2) η κάθετη διάταξη της δομής αυξάνεται σε μήκος σε υψηλότερο βαθμό οριοθέτησης της βασικής δομικής μονάδας. Μεταξύ 1500-1900 °C (περιοχή 3) η κάθετη διάταξη της δομής εξαφανίζεται καθώς σχηματίζονται οι κυματιστές ταινίες ή τα «τσαλακωμένα» στρώματα από την ένωση παρακείμενων διατάξεων. Στους 2100 °C περίπου οι περισσότεροι από τους κυματισμούς έχουν εξαφανιστεί και έχουν μειωθεί σημαντικά τα εσωτερικά επίπεδα. Πάνω από τους 2100 °C (περιοχή 4) παρατηρούνται επίπεδα στρώματα άνθρακα και αρχίζει η τρισδιάστατη ανάπτυξη κρυστάλλων.



ΕΙΚΟΝΑ 12: Μικροδομικές φάσεις κατά την διαδικασία της γραφίτιποίησης ⁸⁵

Έτσι με τη μετατροπή σε γραφίτη γίνεται η μετατόπιση των δομικών ατελειών, πρώτον μεταξύ των στρωμάτων, τα οποία έχουν γίνει πεπλατυσμένα μέχρι τότε, όπου ακολουθεί η μετατόπιση του εγκάρσιου αποπροσανατολισμού, δηλαδή, αυξάνεται ο παράλληλος αποπροσανατολισμός στον άξονα της ίνας.^{85.86} Τέσσερα βασικά δομικά μοντέλα ινών γραφίτη έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ χρήσιμα στην κατανόηση της σχέσης δομής-ιδιοτήτων. Η πιο κοινή είναι η δομή του επιφανειακού πυρήνα (Εικόνα 13Α) η οποία είναι χαρακτηριστική για παράγωγα ινών πολυακρυλονιτρίλιου γραφίτη. Οι ίνες παρουσιάζουν μια επιφάνεια που φαίνεται ότι έχει μετατραπεί σε γραφίτη, από την περιοχή του πυρήνα. Συνήθως η επιφάνεια είναι περίπου 1 μm πάχος και σχηματίζεται από βασικά στρώματα τυλιγμένα γύρω από την περιφέρεια. Τα βασικά επίπεδα στην περιοχή του πυρήνα είναι ευθυγραμμισμένα ακτινικά, ή σε ορισμένες περιπτώσεις, τυχαία ευθυγραμμισμένα.



ΕΙΚΟΝΑ 13: Οι τέσσερις τύποι μικροδομής των ινών γραφίτη⁸⁶

Η σχετική ελευθερία των στρωμάτων κοντά στην επιφάνεια της ίνας να αναδιατάσσονται ανεμπόδιστα από τους περιορισμούς των γειτονικών στρωμάτων, οδηγεί στη γεωμετρία της επιφάνειας-πυρήνα. Ο σχηματισμός μεγάλων αποπροσανατολισμένων κρυσταλλικών δομών

στην περιοχή της επιφάνειας πιστεύεται πως είναι υπεύθυνος για τις ανεπαρκείς ίνες υπό εφαρμοζόμενη πίεση. Στην περιφερειακή ευθυγράμμιση, παρατηρείται διάταξη σαν επιφάνεια κρεμμυδιού (Εικόνα 13B), σε ίνες με βάση τον άνθρακα προερχόμενο από βενζόλιο, κατασκευασμένες σε χαμηλή θερμική επεξεργασία. Άλλες αρχιτεκτονικές είναι οι ακτινικές ευθυγραμμίσεις (Εικόνα 13Γ), και η διάταξη όπου τα βασικά επίπεδα είναι τυχαία προσανατολισμένα μέσα στη διατομή. Αυτό οδηγεί σε μια εγκάρσια ισότροπη ίνα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 13Δ. Η αρχιτεκτονική της ίνας προερχόμενη από ρητίνη έχει πολλές πιθανότητες, ανάλογα με τον τύπο των συνθηκών εξώθησης που χρησιμοποιείται. Η ανάδευση της ρητίνης πάνω από τον τριχοειδή σωλήνα κατά την εξώθηση, το ιξώδες και τη θερμοκρασία της ρητίνης και οι συνολικές συνθήκες ανάδευσης είναι όλα σημαντικά για να προσδιοριστεί ο τύπος της μικροδομής που αναπτύσσεται. Διάφορες μικροδομές μπορεί να επιτευχθούν με το ίδιο πρόδρομο υλικό πίσσας, για παράδειγμα, ακτινική (χωρίς ανάδευση), τυχαία (συγκεκριμένοι τύποι γεωμετρικών ακροφυσίων), και περιμετρική (χαμηλό ιξώδες και υψηλή θερμοκρασία). Οι μηχανικές ιδιότητες που αναφέρονται στον Πίνακα 2 είναι για τις ίνες που έχουν υποστεί επεξεργασία σύμφωνα με τις αποδεκτές και επαναλαμβανόμενες συνθήκες επεξεργασίας. Προφανώς, κάποια απόκλιση στις συνθήκες λαμβάνει χώρα από παρτίδα σε παρτίδα, που οδηγεί σε μια σχετική μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων από ίνα σε ίνα. Είναι ευθύνη του προμηθευτή υλικού για την ελαχιστοποίηση αυτών των αποκλίσεων, έτσι ώστε οι ιδιότητες των υλικών να μπορούν να χρησιμοποιηθούν με εμπιστοσύνη στο μηχανολογικό σχεδιασμό. Σχεδόν κάθε κατασκευαστής ινών γραφίτη διερευνά νέες και βελτιωμένες μεθόδους επεξεργασίας των ινών για να αποδώσει υψηλότερα επίπεδα αντοχής και ακαμψίας.

2.3.5. Υαλονήματα

Τα υαλονήματα θεωρούνται κάπως χαμηλότερης απόδοσης από τις ίνες γραφίτη, κυρίως επειδή υπάρχουν εδώ και αρκετά χρόνια και με τη μία ή την άλλη μορφή εφαρμόζονται σε εξοπλισμούς παιδικής χαράς, αντικείμενα αναψυχής, σωληνώσεις για διαβρωτικές χημικές ουσίες, και πολλές άλλες κοινές εφαρμογές. Επίσης, το κόστος των υαλονημάτων είναι σημαντικά χαμηλότερο από το κόστος των ινών άνθρακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Ιδιότητες των ινών άνθρακα

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΙΝΕΣ PAN			Pitch type-P	RAYON
	IM	HM	UHM		
Διάμετρος (μm)	8-9	7-10	7-10	10-11	6,5
Πυκνότητα (Kg/m ³)	1780-1820	1670-1900	1860	2020	1530-1660
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	228-276	331-400	517	345	41-393
Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)	2410-2930	2070-2900	1720	1720	620-2200
Επιμήκυνση (%)	1,0	0,5	0,3-0,4	0,4-0,9	1,5-2,5
Συντελεστής θερμικής διαστολής παράλληλα προς τις ίνες (X10 ⁻⁶ /°C)	-0,1 /-0,5	-0,5 /-1,2	-1,0	-0,9 /-1,6	-
Συντελεστής θερμικής διαστολής κάθετα προς τις ίνες (X10 ⁻⁶ /°C)	7-10	7-12	-	7,8	--
Θερμική αγωγιμότητα (W/m/°C)	20	70-105	140	-	38
Ειδική θερμότητα (J/Kg/°K)	950	925	-	-	-

IM: ενδιάμεσος συντελεστής, HM: υψηλός συντελεστής, UHM: πολύ υψηλός συντελεστής, Pitch Type-P πρόδρομες ίνες μεσόφασης

Το διοξείδιο του πυρίτιου SiO₂, αποτελεί τη βάση σχεδόν όλων των υάλων του εμπορίου. Βρίσκεται υπό τη μορφή ενός πολυμερούς (SiO₂). Δεν τήκεται, αλλά μαλακώνει σταδιακά μέχρι να φτάσει τη θερμοκρασία των 2000 °C, όπου αρχίζει να αποσυντίθεται. Όταν το πυρίτιο θερμαίνεται μέχρι να μαλακώσει και μετά ψύχεται, σχηματίζει μια τυχαία υαλώδη δομή. Μόνο με παρατεταμένη θέρμανση πάνω από 1200 °C θα προκληθεί κρυστάλλωση, δηλαδή μια δομή τύπου χαλαζία. Χρησιμοποιώντας το πυρίτιο σαν γυαλί είναι ιδανικό για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, το μειονέκτημά του είναι η υψηλή θερμοκρασία επεξεργασίας που απαιτείται για να σχηματιστεί το γυαλί σε χρήσιμα σχήματα. Άλλοι τύποι γυαλιών παράχθηκαν για να μειωθεί η πολυπλοκότητα της διαδικασίας και για να αυξηθεί η

εμπορευσιμότητα του γυαλιού με τη μορφή ινών. Υπάρχουν, τέσσερις επικρατέστερες συνθέσεις που χρησιμοποιούνται για να σχηματίσουν συνεχείς ίνες γυαλιού. Συνοπτικά φαίνονται στον Πίνακα 3.

Ο τύπος Α, ένα βιοχημικό γυαλί, ήταν ο πρώτος που χρησιμοποιήθηκε, και χρησιμοποιείται ακόμη σε μερικές μικρές εφαρμογές. Ο τύπος Ε, ένα βοριοπυριτικό γυαλί, το οποίο εξελίχτηκε για περισσότερη αντοχή σε προσβολή από νερό και από ήπιες χημικές συγκεντρώσεις. Σχετικό με τον τύπο Ε, ο τύπος C γυαλιού έχει πολύ βελτιωμένη αντοχή όταν εκτίθεται σε οξέα και αλκάλια. Η αυξημένη αντοχή και ακαμψία του γυαλιού τύπου S καθιστά μια φυσική επιλογή για χρήση σε εφαρμογές υψηλής απόδοσης όπου είναι σημαντικά, η μέγιστη ειδική αντοχή και

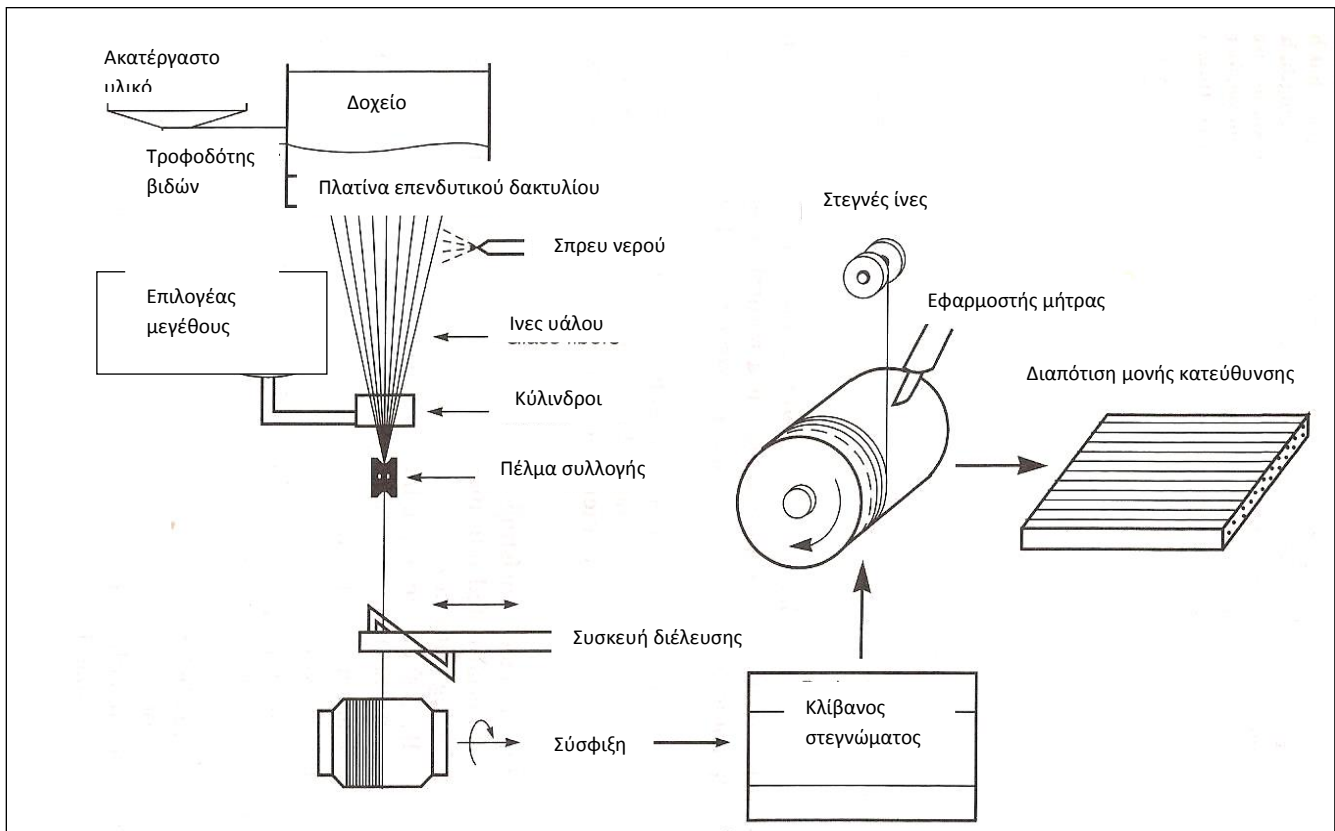
Πίνακας 3: Σύνθεση ινών υάλου

ΣΥΣΤΑΣΗ (%)	ΤΥΠΟΣ Α	ΤΥΠΟΣ C	ΤΥΠΟΣ Ε	ΤΥΠΟΣ S
SiO ₂	72,0	65,0	55,2	65,0
Al ₂ O ₃	2,5	4,0	14,8	25,0
B ₂ O ₃	0,5	5,0	7,3	-
MgO	0,9	3,0	3,3	10,0
CaO	9,0	14,0	18,7	-
Na ₂ O	12,5	8,5	0,3	-
K ₂ O	1,5	-	0,2	-
Fe ₂ O ₃	0,5	0,5	0,3	-
F	-	-	0,3	-

η συγκεκριμένη ακαμψία. Αμέσως μόλις επιτευχθεί η σωστή σύνθεση του γυαλιού, μπορούν να κατασκευαστούν ίνες χρησιμοποιώντας έναν αριθμό από τεχνικές. Η κάθε μέθοδος είναι μια παραλλαγή της γενικευμένης διαδικασίας σχεδίασης ινών, που μερικές φορές

ονομάζουμε εξασθένηση (Εικόνα 14). Αποτελείται από πέντε βασικές υποδομές και συγκεκριμένα.

1. Ένα κλίβανο για σχεδίαση ινών, που αποτελείται από μια πηγή θερμότητας, μια δεξαμενή για τον κλίβανο, και έναν αντιτριβικό δακτύλιο από κράμα πλατίνας. Η δεξαμενή τροφοδοτείται με ακατέργαστο υλικό μέσω μιας εισόδου, και οι ίνες σύρονται έξω μέσω μικροσκοπικών ακροφυσίων, στον αντιτριβικό δακτύλιο. Κατά συνθήκη, ο αριθμός των ακροφυσίων είναι συνήθως 200 ή ένα πολλαπλάσιο αυτού. Ειδικά πτερύγια ψύξης τοποθετούνται αμέσως κάτω από τον δακτύλιο για να σταθεροποιήσουν τη διαδικασία της ων ινών. Αυτή η διαδικασία σχεδίασης μπορεί να δημιουργήσει υλικό με ευθυγραμμισμένες ιδιότητες. Ωστόσο, τα υαλονήματα, αν και διατεταμένα προς μία κατεύθυνση, δε έχουν ιδιότητες στην κατά μήκος αν και διατεταμένα προς μία κατεύθυνση, δεν έχουν ιδιότητες στην κατά μήκος κατεύθυνση που είναι τόσο πολύ διαφορετικές από τις ιδιότητες σε όλη τη διάμετρό τους, οπότε τείνουν να είναι ιστροπικά.



ΕΙΚΟΝΑ 14: Διαδικασία παραγωγής ινών υάλου⁸⁰

2. Ένα ελαφρύ ψεκαστικό με νερό κάτω από τον δακτύλιο για να ψύχει τις ίνες.
3. Συσκευή εφαρμογής.
4. Συσκευή συλλογής για τις μεμονωμένες ίνες που να τα ξεχωρίζει σε δέσμες.
5. Μια στεφάνη ή ένας άξονας εκκαθάρισης για τη συλλογή των δεσμών. Το τύλιγμα της στεφάνης τεντώνει τις δέσμες και τις σύρει μέσω των ακροφυσίων στον δακτύλιο.

Οι δέσμες ινών σε αυτό το σημείο αναφέρονται ως μάζες υαλονημάτων. Οι κόλλες που εφαρμόζονται στις ίνες έχουν σχεδόν όλες υδατική βάση και ως εκ τούτου η μάζα έχει μια τυπική περιεκτικότητα σε νερό, περίπου 10 %. Πριν αποσταλεί η ίνα για τελική χρήση, αυτή η περιεκτικότητα σε νερό θα πρέπει να μειωθεί σημαντικά, διαδικασία που επιτυγχάνεται με στέγνωμα σε φούρνο. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, Υπάρχουν δύο κύριοι στόχοι: (α) Η περιεκτικότητα του νερού πρέπει να μειωθεί σε λιγότερο από 0,1 % και (β), η στεγνή ίνα πρέπει να υποβληθεί σε θερμική επεξεργασία για να μπορούν να ρέουν τα συγχωνευμένα κολλημένα μόρια μέσα στη δέσμη ώστε να προσδώσει ορισμένα χαρακτηριστικά για χειρισμό. Ένα γνωστό πρόγραμμα στεγανοποίησης απαιτεί θερμοκρασία μεταξύ 115 °C και 125 °C για 4-10 ώρες. Αν οι ίνες προκειται να προεμποτιστούν, οι στεγνές ίνες ξετυλίγονται, εφαρμόζεται το υλικό της μήτρας και οι νωπές ίνες ξανατυλίγονται. Το γυαλί E και το S είναι αυτά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά σε δομικά σύνθετα υλικά. Το γυαλί S προτιμείται σε εφαρμογές, κρίσιμες στην απόδοση.^{80.81.83}

2.3.6. Πολυμερείς ίνες

Μία σχετικά νέα κατηγορία ινών βρίσκει αυξημένη χρήση σε ενισχυμένα με ίνες σύνθετα υλικά. Οι πολυμερείς ίνες, χρησιμοποιώντας μια κατάλληλη μέθοδο επεξεργασίας, δύναται να παρουσιάζουν υψηλή αντοχή και δυσκαμψία. Αυτό συμβαίνει ως αποτέλεσμα της ευθυγράμμισης των πολυμερών αλυσίδων κατά μήκος του άξονα της ίνας. Αρκετές πολυμερείς ίνες είναι διαθέσιμες στο εμπόριο, και πολλές άλλες εξελίσσονται.

Οι Kevlar είναι ίσως οι πιο κοινές ίνες πολυμερούς. Κατασκευάστηκαν από την εταιρεία DuPont το 1968 και είναι ένα αρωματικό πολυαμίδιο που ονομάζεται πολύ(τερεφθαλαμίδιο). Οι αρωματικοί δακτύλιοι κάνουν την ίνα αρκετά δύσκαμπτη. Η Spectra[®] είναι μια υψηλής ποιότητας ίνα πολυαιθυλενίου που κατασκευάστηκε από την Allied Signal και παράγεται από

διάλυμα ή ζελέ που περιστρέφεται και μετά ακολουθείται ο σχηματισμός (20-100 %) που καθορίζει τις πολυμερείς αλυσίδες. Τα πλεονεκτήματά της σε ότι αφορά την ενίσχυση, περιλαμβάνουν την καλή χημική αποχή και χαμηλή πυκνότητα, αλλά η μέγιστη θερμοκρασία χρήσης είναι σχετικά χαμηλή (100 °C). Ίνες μπορούν να παραχθούν από πολλά ακόμη πολυμερή αλλά οι εφαρμογές στο εμπόριο είναι πολύ περιορισμένες. Σε αυτά περιλαμβάνονται οι αρωματικοί συμπολυεστέρες, τα αρωματικά ετεροκυκλικά πολυμερή όπως η πολύ(βενζοδιοξοξαζόλη, PBO) και ένα νέο είδος, τα πολυϊμίδια. Οι ίνες πολυϊμίδιων όπως οι Avimid® που κατασκευάστηκαν από την εταιρεία DuPont βρίσκουν ευρεία εφαρμογή λόγω της χρήσης τους σε μέγιστες θερμοκρασίες (>300 °C).

Παραγωγή των πολυμερών ινών

Η παραγωγή των συνθετικών πολυμερών ινών διαφέρει από την παραγωγή των ανόργανων ινών, εξαιτίας της μονοδιάστατης φύσης των πολυμερών αλυσίδων. Για να κατασκευάσουμε ίνες σκληρές και άκαμπτες, οι πολυμερείς αλυσίδες πρέπει να τεντωθούν και να προσανατολιστούν κατά μήκος του άξονα της ίνας. Μετά τον προσανατολισμό, οι εξωτερικές δυνάμεις που ενεργούν πάνω στην ίνα απορροφούνται από τους δυνατούς ομοιοπολικούς δεσμούς κατά μήκος της πολυμερούς σπονδυλικής στήλης καταλήγοντας σε μια δυνατή και άκαμπτη ίνα.

Οι διαδικασίες για την παραγωγή δυνατών και σκληρών με βάση τα πολυμερή ταξινομούνται ως εξής: (1) Τήγμα ή στεγνός περιστρεφόμενος πίδακας από υγρό κρυσταλλικής φάσης και (2) τήγμα ή ζελέ περιστρεφόμενο και προέκταση των συμβατικών ινών με τυχαίες σπείρες. Τα πολυμερή που εμφανίζουν μια υγρή, κρυσταλλική φάση μπορούν να περιστραφούν με τέτοιο τρόπο όπου τα ήδη ραβδοειδή μόρια είναι μονοαξονικά τοποθετημένα αφού εξέρχονται από τον στροβιλιστή. Για τα συμβατικά πολυμερή στα οποία οι πολυμερείς αλυσίδες είναι συσπειρωμένες και συνυφασμένες ο προσανατολισμός επιτυγχάνεται υποβάλλοντας τις ίνες σε πολύ μεγάλες επιμηκύνσεις μετά την περιστροφή. Οι ίνες του Kevlar κατασκευάζονται με τη διαδικασία εξώθησης και περιστροφής. Ένα διάλυμα του πολυμερούς και ένας διαλύτης πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία, μεταξύ -50 °C και -80 °C, πριν γίνει εξώθηση μέσα

σε ένα θερμό κύλινδρο στους 200 °C. Ο διαλύτης τότε εξατμίζεται και οι ίνες τυλίγονται σε έναν θόλο. Σε αυτό το στάδιο οι ίνες έχουν μικρό σθένος και ακαμψία. Οι ίνες ακολουθούν υποβάλλονται σε τέντωμα για να ευθυγραμμιστούν οι αλυσίδες πολυμερούς κατά μήκος του άξονα της ίνας. Κατόπιν, οι ευθυγραμμισμένες ίνες δείχνουν σημαντική αύξηση σε δύναμη και ακαμψία.

Μικροδομή των πολυμερών ινών

Η μικροδομή του Kevlar έχει μελετηθεί εκτενώς χρησιμοποιώντας τεχνικές διάθλασης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Τα πολυμερή μόρια σχηματίζουν άκαμπτα επίπεδα φύλλα, και τα φύλλα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και συνδέονται μεταξύ τους μόνο με δεσμούς Η. Αυτά τα φύλλα τυλίγονται στην αξονική κατεύθυνση και είναι προσανατολισμένα ακτινικά, με το τύλιγμα να γίνεται γενικώς κατά μήκος της γραμμής δεσμού υδρογόνου. Αυτός ο τύπος δομής είναι παρόμοιος με την ακτινική κατεύθυνση των ινών γραφίτη (Εικόνα 9). Η μικροδομή του Kevlar επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες με διάφορους τρόπους. Οι ίνες του Kevlar έχουν χαμηλό διάμηκες μέτρο διάτμησης, φτωχές εγκάρσιες ιδιότητες και ειδικά πολύ χαμηλή αξονική αντοχή σε θλίψη ως αποτέλεσμα του αδύναμου δεσμού μεταξύ των οριοθετημένων φύλλων. Αυτό είναι τυπικό για σχεδόν όλες τις πολυμερείς ίνες, αφού οι πολυμερείς αλυσίδες εκτείνονται κατά μήκος του άξονα της ίνας, αφήνοντας σχετικά αδύναμους δεσμούς εγκάρσιους σε αυτόν τον άξονα.^{81,82,85,86}

Οι πολυμερείς ίνες γενικώς χαρακτηρίζονται για τη χαμηλή πυκνότητά τους, καλή χημική αντίσταση και υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τιμές για μερικές τυπικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες σε εμπορικές πολυμερείς ίνες.

Εν τούτοις οι ίνες KEVLAR δεν αξιοποιήθηκαν για την κατασκευή αξόνων υαλονημάτων ίσως λόγω κοστολογίου ή λόγω φτωχών εγκάρσιων ιδιοτήτων και την πολύ χαμηλή αξονική αντοχή σε θλίψη που παρουσιάζουν, καθώς επίσης λόγω του μαύρου χρώματος του συγκεκριμένου υλικού.

Πίνακας 4: Μηχανικές ιδιότητες εμπορικών ινών

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΤΥΠΟΣ ΙΝΩΝ		
	Kevlar-29	Kevlar-49	Spectra 900 (Πολυαιθυλενίου)
Διάμετρος (μm)	12	12	38
Πυκνότητα (Kg/m ³)	1440	1479	970
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	62	131	117
Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)	2760	2800-3792	2580
Επιμήκυνση (%)	3-4	2.2-2.8	4-5
Συντελεστής θερμικής διαστολής (*10 ⁻⁶ /°C) παράλληλα με την κατεύθυνση των ινών	-2	-2	-
Συντελεστής θερμικής διαστολής (Χ10 ⁻⁶ /°C) καθετα με την κατεύθυνση των ινών	59	59	-
Θερμική αγωγιμότητα (W/m/°C)	-	0,04-0,5	-
Ειδική θερμότητα (J/Kg/°K)	-	1420	-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ-ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

3.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Μονομερές: Είναι απλή χημική ένωση από την οποία μπορεί να ληφθεί ένα πολυμερές μέσω μιας επαναλαμβανόμενης αντίδρασης.

Πολυμερές: Είναι μόριο μεγάλου μεγέθους (μακρομόριο) που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες (δομικές) μονάδες (repeating ή structural unit).

Πολυμερισμός: Είναι η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση με την οποία τα μόρια ενός ή περισσότερων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς.

Βαθμός πολυμερισμού: Είναι ο αριθμός των δομικών μοναδων που συμμετέχουν στη δομή του μορίου του πολυμερούς, δηλαδή στην πολυμερική αλυσίδα. Επειδή σε ένα δείγμα πολυμερούς τα μήκη των αλυσίδων συνήθως ποικίλλουν σε μέγεθος, στην πράξη χρησιμοποιείται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού DP (average degree of polymerization).

Μοριακό βάρος (MB) πολυμερούς: Είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το άθροισμα των ατομικών βαρών των στοιχείων της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Το MB των περισσότερων βιομηχανικών πολυμερών κυμαίνεται μεταξύ 10.000-1.000.000.

Αλυσωτός πολυμερισμός: Χαρακτηρίζεται η χημική αντίδραση μονομερών ενώσεων, που φέρουν δραστικούς διπλούς δεσμούς ή περιέχουν τέτοιους δακτυλίους, που με ή χωρίς την επίδραση διεγερτών ή καταλυτών σχηματίζουν μακρομόρια με ταχύτατες, διαδοχικές προσθήκες ενός μορίου μονομερούς κάθε φορά. Δηλαδή στην περίπτωση αυτή, το μονομερές αντιδρά γενικά μόνο με την άκρη μιας αναπτυσσόμενης αλυσίδας μακρομορίου. Ο αλυσωτός πολυμερισμός γίνεται με την επίδραση της θερμότητας (θερμικός) ή των ελεύθερων ριζών (ριζικός), ή των καταλυτών (καταλυτικός), ή της ακτινοβολίας (ραδιενεργός) κλπ. Η ποιότητα και οι ιδιότητες των πολυμερών που παρασκευάζονται με αλυσωτό πολυμερισμό επηρεάζονται από διάφορους φυσικούς και χημικούς παράγοντες από τους οποίους σπουδαιότεροι είναι: οι ιδιότητες του μονομερούς, η θερμοκρασία, η πίεση και ο χαρακτήρας του περιβάλλοντος στο οποίο γίνεται ο πολυμερισμός, η παρουσία προσμείξεων ή διεγερτών ή

σταθεροποιητών.

Σταδιακός πολυμερισμός: Χαρακτηρίζεται η αντίδραση όπου μπορούν να ενωθούν οποιαδήποτε μονομερή βρίσκονται παρόντα στο μίγμα της αντίδρασης ανεξάρτητα από το μέγεθός τους. Έτσι ένα μονομερές αντιδρά με άλλο μονομερές ή με ένα αναπτυσσόμενο (αυξανόμενο ως προς το μέγεθος) μόριο. Τα αναπτυσσόμενα μόρια μπορούν να αντιδράσουν και αυτά μεταξύ τους. Οι αντιδράσεις αυτές προχωρούν κατά στάδια. Ο σταδιακός πολυμερισμός περιλαμβάνει τις αντιδράσεις: α) Πολυπροσθήκης, δηλαδή τις χημικές αντιδράσεις, κατά τις οποίες προστίθενται διδραστικές τουλάχιστον ενώσεις προς σχηματισμό μακρομορίων, χωρίς να αποσπώνται ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Συχνά σε κάθε στάδιο της αντίδρασης μαζί με τη σύνδεση των βασικών δομικών μονάδων εμφανίζεται συγχρόνως και κάποια μετάθεση ενός ατόμου υδρογόνου, και β) Πολυσυμπύκνωσης, δηλαδή τις χημικές αντιδράσεις, κατά τις οποίες ο σχηματισμός των μακρομορίων γίνεται με σύνδεση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων με απόσπαση μιας μικρού μοριακού βάρους ενώσεως όπως νερό, υδροχλώριο, αλκοόλη κλπ, που προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση. Υπάρχουν δυο ειδών αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης. Η ομοπολυσυμπύκνωση, που είναι διεργασία ανάμεσα σε ίδια μονομερή πχ αμινοξέα και η ετεροπολυσυμπύκνωση στην οποία παίρνουν μέρος συνήθως δύο μονομερή πχ το δικαρβονικό οξύ και η διαμίνη. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία της πολυσυμπύκνωσης και καθορίζουν τις ιδιότητες των παραγόμενων προϊόντων είναι η θερμοκρασία της αντίδρασης, η δομή του αρχικού μονομερούς, τα είδη και οι ποσότητες των καταλυτών. Η πολυσυμπύκνωση είναι διεργασία αντιστρεπτή. Για να παρασκευαστούν πολυμερή με μεγάλο μοριακό βάρος είναι απαραίτητο οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται να είναι σε συγκεκριμένες ποσότητες και να απομακρύνονται όσο γίνεται πιο γρήγορα οι δημιουργούμενες μικρομοριακές ενώσεις πχ το νερό. Οι μοριακοί μηχανισμοί στα πολυμερή είναι πολύ λιγότερο μελετημένα από ότι στα μεταλλικά υλικά και αυτό γιατί είναι αρκετά πιο πολύπλοκοι και καμία τεχνική που υπάρχει δεν εξετάζει ευθέως την παραμόρφωση σε κλίμακα μικρότερη από 10 nm. Παρόλα αυτά περιμένουμε η διαδικασία της παραμόρφωσης να ελαχιστοποιήσει την διάλυση των ομοιοπολικών δεσμών, που είναι αρκετά ισχυρότεροι από τις δυνάμεις Van der Waals που συγκρατούν τις αλυσίδες. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός

της μη πλήρους κατανόησης της δομής των μη κρυσταλλικών πολυμερών.

Άμορφα πολυμερή: Στα άμορφα πολυμερή τα μόρια δεν έχουν μια δεδομένη μορφή. Γενικά, μια μεγάλου μήκους αλυσίδα ατόμων άνθρακα, που συνδέονται μεταξύ τους με απλούς δεσμούς, μπορεί να λάβει έναν άπειρο αριθμό μορφών. Αυτό γίνεται με την περιστροφή γύρω από τους δεσμούς. Η έλλειψη κρυσταλλικού πλέγματος στα πολυμερή αυτά δυσχεραίνει τη μελέτη τους. Σε μερικά άμορφα πολυμερή έχει παρατηρηθεί ότι δείχνουν να αναπτύσσονται ανομοιογενώς με την παρουσία και την διάδοση ζωνών διάτμησης. Για τον τρόπο αυτό της διάδοσης τίποτα δεν είναι με ακρίβεια γνωστό. Έχει αποδειχθεί όμως πειραματικά ότι: α) μερικές πολυμερείς αλυσίδες σπάζουν , και β) υπάρχουν συνεισφορές στο αληθινό όριο διαρροής από την σκλήρυνση των μορίων, καθώς αυξάνει η παραμόρφωση.

Ημικρυσταλλικά πολυμερή: Ως ημικρυσταλλικά χαρακτηρίζονται τα πολυμερή που αποτελούνται από άμορφες και από κρυσταλλικές περιοχές και η κρυσταλλικότητα τους δηλώνεται ως ένα αντίστοιχο ποσοστό επί του συνόλου. Η έννοια κρυσταλλικό δηλώνει την ύπαρξη της τάξης, όπου τα άτομα βρίσκονται σε παράλληλα διευθετημένες αλυσίδες μακρομορίων. Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή οι κρυσταλλικές αναδιπλώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο. Αυτές αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της μικροδομής του υλικού και μπορούν να δράσουν σαν στέρεα εγκλείσματα στην παραμορφωμένη μήτρα του πολυμερούς. Σαν αποτέλεσμα η κρυσταλλική παραμόρφωση του μηχανισμού μπορεί να παρατηρηθεί από ένα ηλεκτρικό μικροσκόπιο και τη περίθλαση των ακτινών-Χ από τα παραμορφώσιμα κενά. Η μηχανική παραμόρφωση που μπορεί να παρατηρηθεί σε μεταλλικούς κρυστάλλους μπορούμε να την δούμε και σε κρυστάλλους πολυμερών. Τα μόρια πολλών πολυμερών παρουσιάζονται με τη μορφή ενός πλέγματος ή δικτύου από γραμμικά μόρια που συνδέονται μεταξύ τους, με ένα μεγαλύτερο ή μικρότερο αριθμό συνδέσεων. Οι συνδέσεις αυτές χαρακτηρίζονται σαν συνδέσεις διασταυρώσεως. Ο αριθμός των συνδέσεων διασταυρώσεως καθορίζει την πυκνότητα του πλέγματος. Τα μόρια των πλεγμάτων μπορούν να παρουσιάζουν αισθητή ανάπτυξη Σε δύο διαστάσεις του χώρου (επίπεδα ή φυλλώδη πλέγματα), που παρατηρούνται συνήθως στην περιοχή των βιολογικών πολυμερών και σε τρεις διαστάσεις του χώρου (συνήθη πλέγματα). Η πορεία που ακολουθείται για την ανάπτυξη ενός τρισδιάστατου πλέγματος οδηγεί στο σχηματισμό γιγαντιαίων μορίων με ασυνήθιστες ιδιότητες. Για την ανάπτυξη ενός

τριδιάστατου πλέγματος η σύνδεση των γραμμικών μορίων μπορεί να γίνει τόσο με χημικούς, όσο και με ασθενέστερους δεσμούς ή και απλά με ισχυρές έλξεις. Οι συνδέσεις που επιτυγχάνονται μπορεί να είναι καθορισμένες ή τυχαίες. Η σταθερότητα της δομής των πλεγμάτων εξαρτάται από τη σταθερότητα των συνδέσεων με τις οποίες αναπτύχθηκαν. Τα πλέγματα που αναπτύσσονται με χημικούς δεσμούς είναι σταθερά και αδιάλυτα σε όλους τους διαλύτες, που δεν καταστρέφουν τους χημικούς δεσμούς. Τα πλέγματα που αναπτύσσονται με λιγότερο ισχυρούς δεσμούς είναι επιδεκτικά διασπάσεως και μπορούν να καταταμηθούν σε μοριακά είδη με μικρότερο μέγεθος.

Συνθετικές ρητίνες: Χαρακτηρίζονται τα πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους, ενδιάμεσα προϊόντα ή πρώτες ύλες από μακρομοριακές ενώσεις, που βρίσκονται στην υγρή κατάσταση ή είναι διαλυτά ή τηκόμενα στερεά και που λαμβάνουν την απαιτούμενη αντοχή για τις συγκεκριμένες εφαρμογές μόνο κατόπιν της κατάλληλης επεξεργασίας τους. Διακρίνονται σε: α) Βασικές ύλες για βερνίκια, επιχρίσματα και κόλλες, φερόμενες με τη μορφή διαλυμάτων και γαλακτωμάτων και β) Τεχνικές ρητίνες, που είναι συνδετικά μέσα για ξύλινα αντικείμενα, δέρματα, τεχνητούς λίθους και ενδιάμεσα προϊόντα για την κυρίως επεξεργασία των πολυμερών.

Μάζα μορφώσεως: Είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή των τελικών εμπορικών προϊόντων του πολυμερούς με μορφοποίηση υπό θέρμανση και πίεση. Η μάζα μορφώσεως τροφοδοτεί τις μηχανές επεξεργασίας των πολυμερών, όπου παίρνουν την επιθυμητή τελική τους μορφή. Η συμπεριφορά των πολυμερών ρευστών, όπως τήγματα και διαλύματα, υπό την επίδραση τάσεων μπορεί κάτω από ορισμένες συνθήκες να προσομοιάζει εκείνη των υγρών (ιξώδες), ενώ κάτω από ορισμένες άλλες συνθήκες να προσομοιάζει εκείνη των στερεών και αναφέρεται σαν **ιξωδοελαστικότητα**.⁸⁷⁻⁹¹

3.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

A. Ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας

Γραμμικό: Τα μόρια του έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μία διάσταση του χώρου.

Διακλαδωμένο: Τα μόρια του έχουν τη μορφή κλάδων δέντρου, αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις (που δεν ανήκουν στη δομή του μονομερούς) και αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις του χώρου.

Δικτυωτό ή διασταυρούμενο ή πλέγμα: Τα μόρια του αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα. Αναπτύσσεται στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Ο όρος **πλέγμα** χρησιμοποιείται συνήθως όταν τα άτομα των συνδέσεων είναι όμοια με εκείνα των αλυσίδων.

Β. Ανάλογα με το είδος των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή της κύριας αλυσίδας

Ομοαλυσωτά: Η αλυσίδα τους αποτελείται από ένα είδος ατόμων.

Ετεροαλυσωτά: Η αλυσίδα τους αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων.

Τα συνηθέστερα ετεροάτομα που λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό της κύριας αλυσίδας είναι O, S, N.

Γ. Ανάλογα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας

Ομοπολυμερή: Τα μόρια τους αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων.,

Συμπολυμερή: Τα μόρια τους αποτελούνται από δύο (συνήθως) ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων. Αν δύο μονομερή A και B πολυμεριστούν μαζί, τότε είναι δυνατές οι ακόλουθες τέσσερις διευθετήσεις στη δομή του προκύπτοντος συμπολυμερούς:

- **Τυπικό ή τυχαίο συμπολυμερές :** Η διάταξη των δομικών μονάδων του είναι τυχαία και τα ομοπολυμερή τμήματα του μικρά.
- **Εναλλασσόμενο συμπολυμερές:** Οι δύο δομικές μονάδες ακολουθούν κανονικά εναλλασσόμενη διάταξη.
- **Αδρομερές συμπολυμερές:** Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει μόριο που αποτελείται από “αδρά” ομοπολυμερή τμήματα.
- **Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές:** Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει έναν ομοπολυμερή κορμό, από τον οποίο αναπτύσσονται ομοπολυμερή τμήματα από δομικές μονάδες άλλου είδους.

Δ. Ανάλογα με την προέλευση και τη χημική σύσταση τους

Φυσικά: Λαμβάνονται απευθείας από τη φύση.

Ημισυνθετικά: Προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων.

Συνθετικά: Τα μονομερή που τα συνθέτουν δεν υπάρχουν στη φύση. Διακρίνονται σε μακρομόρια με ανθρακική αλυσίδα και μακρομόρια με ετεροάτομα στην αλυσίδα τους.

E. Ανάλογα με τη χρήση τους

Ευρείας χρήσης πολυμερή: Παράγονται σε πολύ υψηλό ποσοστό, είναι φθηνά και έχουν ποικίλα πεδία εφαρμογών στην καθημερινή ζωή.

Τεχνικά πολυμερή: Με μηχανικές ιδιότητες σημαντικά ανώτερες από εκείνες των πολυμερών ευρείας χρήσης, χρησιμοποιούνται σε τμήματα μηχανών και κατασκευών σε αντικατάσταση μεταλλικών τμημάτων τους.

Προηγμένα: Με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγονται σε μικρές ποσότητες και προορίζονται για ειδικές εφαρμογές.

ΣΤ. Ανάλογα με τις μηχανοθερμικές ιδιότητές τους

Θερμοπλαστικά ή πλαστομερή ή πλαστικά: Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια. Με θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση των μοριακών δεσμών), διατηρούν δε την κατάσταση αυτή όσο χρόνο διαρκεί η επίδραση της θερμότητας και στη συνέχεια μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν με άσκηση υψηλών πιέσεων. Η ακολουθούσα απόψυξη αποδίδει στερεό υλικό. Η όλη διεργασία είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά διατίθενται σε υγρή ή στερεά μορφή, είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες και παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης ή συμπύκνωσης.

Θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσταθερά: Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια. Με θέρμανση ή υπό πίεση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι άμορφα σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, παράγονται δε με πολυμερισμό συμπύκνωσης.

Ελαστομερή ή ελαστικά: Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερελαστικότητας, δηλ. κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη πλήρη επαναφορά. Σε πολλά ελαστομερή η διατήρηση της υπερελαστικής συμπεριφοράς διατηρείται σε ευρεία γκάμα αλλαγών θερμοκρασίας και συνθηκών περιβάλλοντος.

3.3. ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ

Οι ελεύθερες ρίζες βρήκαν σημαντικές εφαρμογές στις αλυσιδωτές (ή αλυσωτές) αντιδράσεις ακόρεστων οργανικών ενώσεων για τη σύνθεση πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους. Οι αντιδράσεις ριζικού πολυμερισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καταλυτικές δράσεις, φωτοπολυμερισμό και τερματισμό σε ορισμένες συνθήκες ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι του πολυμερισμού με αναμενόμενα προϊόντα. Από βιομηχανική άποψη ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες είναι μεγάλης σημασίας γιατί τα σημαντικότερα βιομηχανικά πολυμερή παρασκευάζονται με τη χρήση και τις τεχνικές του σταδιακού ριζικού πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Όπως σε όλες τις αντιδράσεις στην οργανική σύνθεση με ελεύθερες ρίζες ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών αποτελείται από τρία στάδια: έναρξη, διάδοση και τερματισμό. Ο πολυμερισμός βινυλο-παραγώγων είναι ο πρώτος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή μεγάλου μοριακού βάρους ουσιών. Το κοινό χαρακτηριστικό του ριζικού πολυμερισμού είναι ότι το ενεργό κέντρο (συνήθως ρίζα με το μονήρες ηλεκτρόνιο σε άτομο άνθρακα) κατά τη διάρκεια της διάδοσης της αντίδρασης διατηρείται από ένα πολυμερές μόριο σε όλη τη διάρκεια της ανάπτυξής του. Κατά τη διάρκεια λοιπόν του πολυμερισμού το μείγμα περιλαμβάνει υψηλού μοριακού βάρους πολυμερούς και μονομερές που δεν έχει μεταβληθεί χωρίς μέρη σε ενδιάμεσα στάδια της ανάπτυξης. Ο τρόπος αυτός του ριζικού πολυμερισμού δίνει εξαιρετικά μεγάλους βάρους πολυμερή οδηγώντας ένα μόριο που δημιουργείται με διαδοχικά βήματα μιας μονής αλυσιδωτής (αλυσωτής) διεργασίας που εξαρτάται από το ενεργό κέντρο, το οποίο φέρει ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε άνθρακα και το οποίο διατηρείται κατά κάποιο τρόπο από την αυξανόμενη πολυμερή αλυσίδα με κάθε τμηματική προσθήκη μονομερούς. Η έναρξη του πολυμερισμού γίνεται με τη βοήθεια ορισμένων χημικών ενώσεων, που με θερμοκρασία ή ακτινοβολία δίνουν εύκολα ελεύθερη ρίζα η οποία προσβάλλει τον διπλό δεσμό του μονομερούς. Οι ουσίες αυτές καλούνται εκκινητές, εναρκτές ή απαρχητές και είναι διάφορα υπεροξειδία ή υδροϋπεροξειδία, αζωενώσεις, υπερθειϊκά άλατα, συστήματα οξειδο-αναγωγής. Οι φωτοευαίσθητες ουσίες που δίνουν ελεύθερες ρίζες με την επίδραση φωτός ονομάζονται *φωτοαπαρχητές*. Το στάδιο της διάδοσης γίνεται με μεγάλη ταχύτητα και τα μόρια του εκκινητή προστίθενται στο μονομερές δημιουργώντας νέο ριζικό κέντρο (*μακρορίζες*) που συνεχίζει την αντίδραση διάδοσης. Ο

τερματισμός μπορεί να επιτευχθεί από τις μακρορίζες είτε με συνένωση είτε με δυσανάλογη ανακατανομή με μεταφορά υδρογόνου από μακρορίζα σε άλλη μακρορίζα. Επίσης ο τερματισμός μπορεί να επιτευχθεί και με την προσθήκη άλλων οργανικών ενώσεων (όπως βενζοκινόνη) που λόγω του ηλεκτρονικού χαρακτήρα της τερματίζει ή μειώνει σημαντικά την ταχύτητα πολυμερισμού των μακροριζών. Ανάλογα με τις απαιτήσεις για τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πολυμερών και τη χρήση για την παρασκευή ορισμένων βιομηχανικών προϊόντων, στις αντιδράσεις ριζικού πολυμερισμού μπορούν να προστεθούν τροποποιητές του μοριακού βάρους. Τέτοιες ενώσεις είναι οι μερκαπτάνες, οι φαινόλες, οι αλκυλο-αρωματικοί υδρογονάνθρακες κ.λπ. και λειτουργούν ως παράγοντες μεταφοράς αλυσίδας.

Τα δισουλφίδια είναι αδρανή στη μεταφορά αλυσίδας, όπως το διφαινυλοδισουλφίδιο, αλλά τα πλέον προστατευμένα δισουλφίδια με στερεοχημική παρεμπόδιση, όπου ο δεσμός —S—S— διασπάται εύκολα είναι ενεργά.⁹² Η αντίδραση ξεκινάει με την προσβολή από την αυξανόμενη αλυσίδα στον δεσμό —S—S—, ή η αυξανόμενη αλυσίδα αντιδρά με τη σουλφιδική ρίζα μετά από τη θραύση του δεσμού —S—S—.

3.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΡΙΖΙΚΟΥ ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Ο πρώτος μηχανισμός ριζικού αλυσιδωτού (ή αλυσωτού) πολυμερισμού προτάθηκε από τους Taylor και Bates το 1927^{93,94} για να εξηγήσει τον πολυμερισμό του αιθυλενίου ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) που προκλήθηκε από ελεύθερες ρίζες στην αέρια φάση. Ο ίδιος μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού προτάθηκε ανεξάρτητα και από τον Staudinger το 1932 (Βραβείο Νόμπελ Χημείας 1954) για πολυμερισμούς σε υγρή φάση.⁹⁵

Στο ριζικό πολυμερισμό απαιτείται μια μικρή ποσότητα εκκινητή (ή ουσίας που προκαλεί την έναρξη ή εναρκτής) που είναι συνήθως υπεροξειδίο διασπώμενο εύκολα σε ελεύθερη ρίζα και ακολουθούν στάδια διάδοσης της αλυσίδας. Ο πολυμερισμός αυτός καλείται πολυμερισμός αλυσιδωτής (ή αλυσωτής) αντίδρασης. Τα στάδια αλυσιδωτής διάδοσης χαρακτηρίζονται βασικά από την προσβολή της ελεύθερης ρίζας σε έναν από τους άνθρακες των διπλών δεσμών του μονομερούς. Ένα ηλεκτρόνιο του ζεύγους του διπλού δεσμού με το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο της ελεύθερης ρίζας σχηματίζει δεσμό μεταξύ της ρίζας και αυτού του ατόμου άνθρακα. Το ηλεκτρόνιο που δεν συμμετέχει του διπλού δεσμού μετατοπίζεται στον άλλο

άνθρακα, ο οποίος με τη σειρά του μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα. Με τον τρόπο αυτό το ενεργό κέντρο (άνθρακας με μονήρες ηλεκτρόνιο) μετατοπίζεται αποκλειστικά στο νέο μονομερές που προστίθεται και μ' αυτό τον τρόπο γίνεται ικανό να δεχθεί και νέο μονομερές και η διεργασία αυτή συνεχίζεται. Όπως σε όλες τις αλυσιδωτές αντιδράσεις, υπάρχουν τρία στάδια : εκκίνηση ή έναρξη με την προσβολή της ρίζας, διάδοση και τερματισμός, όπου η ρίζα στο άκρο της αυξανόμενης αλυσίδας καταστρέφεται ή εξουδετερώνεται ή αδρανοποιείται.

Υπάρχουν πολλές ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν την έναρξη ή εκκίνηση αντιδράσεων πολυμερισμού, τυπικών βινυλο-μονομερών, όπως στυρόλιο, μεθακρυλικός μεθυλο εστέρας, βουταδιένιο κλπ. Οι πιο συχνές ουσίες για την εκκίνηση αλυσιδωτού πολυμερισμού είναι αυτές που σε μέσες θερμοκρασίες υπόκεινται σε θερμική διάσπαση μέσω μηχανισμών που απελευθερώνουν ελεύθερες ρίζες. Για τον τερματισμό του ριζικού πολυμερισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες ουσίες που σε αντίδραση με την ελεύθερη ρίζα της διάδοσης δίνουν μη ριζικά προϊόντα ή ρίζες με πολύ μικρή δραστηριότητα. Με τον τρόπο αυτό διακόπτεται ο πολυμερισμός και λαμβάνονται πολυμερή με ορισμένο μοριακό βάρος. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται αναστολείς. Εάν χρησιμοποιηθούν ουσίες που μειώνουν το βαθμό πολυμερισμού τότε ονομάζονται επιβραδυντές. Μελέτες με διάφορες ουσίες, όπως η παρουσία 0.1 % βενζοκινόνης σε πολυμερισμό στυρολίου, ανέκοψε σημαντικά το βαθμό πολυμερισμού. Επίσης, η βενζοκινόνη μειώνει το βαθμό πολυμερισμού⁹⁶. Σταθερές ελεύθερες ρίζες, όπως το DPPH (2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο υδραζύλιο), είναι αποτελεσματικός αναστολέας πολυμερισμού σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 10⁻⁴ M του βινυλο οξικού εστέρα και του στυρολίου^{97,98}

Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για την αναστολή του πολυμερισμού του στυρολίου με βενζοκινόνη. Ο Cohen πρότεινε ότι η βενζοκινόνη αναστέλλει τον πολυμερισμό κυρίως με τη δέσμευση ριζών από την αλυσίδα του στυρολίου αντί για τη δέσμευση ριζών από τον εκκινητή της αντίδρασης⁹⁹. Ο Price προτείνει μηχανισμό δέσμευσης όπου η βενζοκινόνη δεσμεύει τη ρίζα της αλυσιδωτής ρίζας και μετά το υδρογόνο της ρίζας (Ia) μεταφέρεται σε άλλη θέση του βενζολικού πυρήνα και μετατρέπεται σε σταθερότερη υδροκινονική ρίζα (Ib),¹⁰⁰ Εκτός όμως από την προσθήκη αναστολέων ή επιβραδυντών για τον τερματισμό ή επιβράδυνση του πολυμερισμού, συμβαίνουν και αντιδράσεις τερματισμού μεταξύ των ριζών του εκκινητή

$(R\bullet + R\bullet \rightarrow R-R)$. Η σύζευξη ριζών είναι ένας τρόπος, αλλά και η δυσανάλογη ανακατανομή εξουδετέρωσης ριζών είναι αρκετά σημαντική διεργασία.

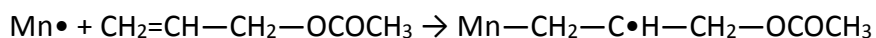
Οι αρωματικές νιτρο-ενώσεις, όπως το νιτροβενζόλιο και το δινιτροβενζόλιο μειώνουν τη διεργασία ριζικού πολυμερισμού του στυρολίου.¹⁰¹ Για τις δινιτρο-ενώσεις έχει βρεθεί πειραματικά ότι ορισμένα m-νιτροβενζόλια δρουν ως επιβραδυντές του ριζικού πολυμερισμού καθώς συνδυάζονται με το πολυμερές. Συγχρόνως μεταφέρουν ένα άτομο υδρογόνου στο στυρόλιο και δημιουργούν μία νέα ρίζα του μονομερούς¹⁰².

Άλλες ουσίες που παίζουν ανασταλτικό ρόλο σε ριζικό πολυμερισμό είναι το οξυγόνο λόγω του ότι αντιδρά με την ρίζα του πολυμερούς και την μετατρέπει σε υπεροξείδιο που δεν έχει μεγάλη δραστηριότητα¹⁰³ αλλά το υπεροξείδιο που σχηματίζεται δεν είναι αδρανές και προστίθεται σε μονομερή (στρυρόλιο, μεθακρυλικός μεθυλο εστέρας κ.λπ) με αποτέλεσμα την αναγέννηση του ριζικού πολυμερισμού. Στην πορεία αυτή το οξυγόνο ενσωματώνεται στο πολυμερές.¹⁰⁴

3.5. ΑΛΛΥΛΙΚΟΣ ΡΙΖΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο πολυμερισμός αλλυλικών ενώσεων παρουσιάζει ορισμένες ιδιορυθμίες λόγω του συναγωνισμού μεταξύ μεταφοράς αλυσίδας και αναστολής στην όλη διεργασία του πολυμερισμού. Η ταχύτητα του πολυμερισμού στην περίπτωση του αλλυλο-οξικού μεθυλο εστέρα είναι αρκετά μικρή καθώς ο βαθμός πολυμερισμού του μονομερούς.¹⁰⁵

Η διάδοση της αλυσίδας της μακρορίζας θεωρείται ότι διαδίδεται με τον παρακάτω τρόπο :



Η μακρορίζα που σχηματίζεται δεν παρουσιάζει σταθεροποιητικό φαινόμενο συντονισμού. Οι πολυμερισμένες αλυσίδες με το ενεργό ριζικό κέντρο είναι αρκετά δραστικές για να συνεχίσουν τη διάδοση του πολυμερισμού.

3.6. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΟΥ ΡΙΖΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Ο ριζικός πολυμερισμός όπως αναφέραμε έχει μεγάλη σημασία για την βιομηχανία πολυμερών. Παρόλα αυτά και με παρόμοιο τρόπο διάδοσης της υπάρχουν ο ανιοντικός

πολυμερισμός και ο κατιοντικός πολυμερισμός. Στον ανιοντικό πολυμερισμό το αναπτυσσόμενο μακρομόριο είναι φορτισμένο αρνητικά και στον κατιοντικό πολυμερισμό το αναπτυσσόμενο μακρομόριο είναι φορτισμένο θετικά. Τα κυριότερα μονομερή με βιομηχανική σημασία που πολυμερίζονται κυρίως με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών είναι τα αιθυλένιο, βινυλοαλογονίδια (βινυλοχλωρίδιο, VCM), βινυλεστέρες, μεθακρυλικοί εστέρες, ακρυλονιτρίλιο, στυρόλιο (ή στυρένιο) και το 1,3-βουταδιένιο. Χαρακτηριστικό του ριζικού πολυμερισμού κατά τη διάδοση είναι οι αντιδράσεις μεταφοράς. Οι αντιδράσεις μεταφοράς οδηγούν σε πολυμερές με μικρότερο μοριακό βάρος, σε σύγκριση με πολυμερισμούς όπου δεν παρατηρούνται τέτοια φαινόμενα. Επειδή το μοριακό βάρος προσδίδει τις ιδιότητες και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά στο προϊόν που σχηματίζεται, οι αντιδράσεις μεταφοράς είναι ανάγκη να ρυθμισθούν θετικά ή αρνητικά. Η μεταφορά ατόμων από το διαλύτη όπου γίνεται ο πολυμερισμός στη μακρορίζα είναι μία από τις περιπτώσεις.¹⁰⁶

3.6.1. Κινητική Ριζικού Πολυμερισμού

Η κινητική του ριζικού πολυμερισμού μπορεί να εκφρασθεί με αντιδράσεις. Εφαρμόζοντας τις απλές σχέσεις για τα τρία στάδια: έναρξη, διάδοση και τερματισμό ενός μονομερούς **M** με τη βοήθεια ενός εκκινητή **I** που διασπάται αρχικά σε ρίζες **R•**

Οι εξισώσεις της ταχύτητας των αντιδράσεων είναι :

$$\text{Έναρξη : } d[\mathbf{M}\bullet]/dt = 2fk_d[I] \quad \text{Τερματισμός :— } d[\mathbf{M}\bullet]/dt = 2kt[\mathbf{M}\bullet]^2$$

Στην εξίσωση έναρξης ο παράγοντας f είναι ίσος με το κλάσμα των ριζών που σχηματίζονται από τη διάσπαση του εκκινητή (απαρχητή) με τον οποίο γίνεται η εκκίνηση της αντίδρασης ριζικού πολυμερισμού. Οι k_i , k_d , k_p , k_t είναι οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων στα διάφορα στάδια. Η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών κατά τον πολυμερισμό $[\mathbf{M}\bullet]$, σταθεροποιείται στα αρχικά στάδια των αντιδράσεων πολυμερισμού και οι ρίζες καταστρέφονται και δημιουργούνται με παρόμοιες ταχύτητες. Η ταχύτητα της αντίδρασης διάδοσης του πολυμερισμού είναι η ίδια με την ταχύτητα εξαφάνισης του μονομερούς.

Εάν ο αριθμός των μονομερών που χρησιμοποιούνται στο στάδιο έναρξης είναι μικρότερος σε

σύγκριση με τον αριθμό χρήσης στο στάδιο της διάδοσης, οι εξισώσεις που εκφράζουν την κινητική, όταν λαμβάνεται πολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους :

$$\text{Διάδοση : } -d[M]/dt = k_p[M][M\bullet] \quad -d[M]/dt = k_p[M](fk_d[I]/kt)^{1/2}$$

Από τις εξισώσεις αυτές φαίνεται ότι στα αρχικά στάδια του ριζικού πολυμερισμού, η ταχύτητα του πολυμερισμού είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του εκκινητή στο τετράγωνο $[I]^2$ και στην πρώτη δύναμη της συγκέντρωσης του μονομερούς $[M]$. Οι εξισώσεις αυτές έχουν τεκμηριωθεί και με πειραματικά αποτελέσματα. Φυσικά σε όλες αυτές οι απλές αντιδράσεις πρέπει να γίνουν ορισμένες απλοποιήσεις και παραδοχές. Η ταχύτητα σχηματισμού των ελευθέρων ριζών από τον εκκινητή είναι ίση με την ταχύτητα καταστροφής τους. Στο στάδιο διάδοσης η δραστηριότητα των μακροριζών δεν εξαρτάται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Η ταχύτητα παραγωγής μακροριζών είναι ίση με την ταχύτητα καταστροφής τους (με συνένωση ή ανακατανομή). Τέλος, η ταχύτητα ριζικού πολυμερισμού είναι ίση με την ταχύτητα διάδοσης του ριζικού πολυμερισμού.

3.6.2. Ριζικός Πολυμερισμός για τη Σύνθεση Συμπολυμερών

Ο ριζικός πολυμερισμός έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση και συμπολυμερών. Ο εκκινητής του ριζικού πολυμερισμού ήταν το δι-*t*-βουτυλοϋπεροξειδίου/υπεριώδης ακτινοβολία (UV). Η αντίδραση έγινε σε υάλινα δοχεία που είχαν υποστεί συστηματική απαέρωση με υψηλό κενό για να απομακρυνθούν ο αέρας και άλλα ίχνη ουσιών που μπορούν να παρεμποδίσουν τον πολυμερισμό. Η ζωή των μακροριζών που δημιουργείται μ' αυτό τον τρόπο είναι διάρκειας μερικών ωρών καθώς εγκλωβίζονται μέσα στα αδιάλυτα τμήματα του πολυμερούς. Η μετατροπή των αρχικών μακροριζών του Ν-μεθυλο μεθακρυλαμιδίου σε αυτά του στυρολίου και του ισοπρενίου παρακολουθείται εύκολα με την τεχνική του Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού.

3.7. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα μονομεθακρυλικά και διμεθακρυλικά μονομερή των οδοντιατρικών πολυμερών, πολυμερίζονται με αντιδράσεις προσθήκης (αλυσωτές αντιδράσεις). Ο πολυμερισμός των μεθακρυλικών ομάδων οδηγεί στην δημιουργία ενός διασταυρούμενου πολυερούς πλέγματος.

Για τα περισσότερα υλικά ο πολυμερισμός είναι πολυμερισμός ελευθέρων ριζών, οι οποίες προέρχονται από χημική ενεργοποίηση ή ενεργοποίηση από φως ή θερμότητα. Σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιούνται οξειδαναγωγικά συστήματα που παράγουν ελεύθερες ρίζες που οδηγούν στην έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού. Για τα πολυμερή οδοντιατρικά υλικά και με βάση όσα γενικά αναφέρθηκαν για τον πολυμερισμό διακρίνουμε δύο τύπους πολυμερισμού, τον χημικό πολυμερισμό και τον φωτοπολυμερισμό. Παράλληλα μια ευρεία κατηγορία υλικών είναι διπλού πολυμερισμού, όπου πολυμερισμός αρχίζει με ενέργεια από το φως και συνεχίζεται χημικά.

3.7.1. Χημικός Πολυμερισμός (Αυτοπολυμερισμός)

Στις χημικά πολυμεριζόμενες ή αυτοπολυμεριζόμενες ρητίνες όταν ο επιταχυντής, δηλαδή η τροτοταγής αμίνη έλθει σε επαφή με τον καταλύτη, δηλαδή το υπεροξειδίο του βενζολίου, προκαλεί την απελευθέρωση ηλεκτρονίων από το άνοιγμα του μορίου του, ξεκινώντας έτσι τον πολυμερισμό και κατά συνέπεια την σκλήρυνση του υλικού.¹⁰⁷ Οι συνήθεις αμίνες που επιλέγονται είναι η διμεθυλ-π-τολουϊδίνη (DMPT), η π-τολυλ-δισαιθανολαμίνη (PTDEA) ή συχνότερα η 2- υδρόξυαιθυλ-π- τολουϊδίνη (DEPT) που είναι και η συχνότερη. Ο μηχανισμός της αντίδρασης του υπεροξειδίου του βενζολίου με την αμίνη για την παραγωγή των ελευθέρων ριζών φαίνεται σχηματικά στην συνέχεια:

Αμίνη + υπεροξειδίο του βενζολίου → σύμπλοκο αμίνης- υπεροξειδίου του βενζολίου + ανιόν βενζολίου + ελεύθερη ρίζα

Βασικό μειονέκτημα αυτού του τύπου πολυμερισμού είναι η αλλαγή του χρώματος με την πάροδο του χρόνου λόγω δημιουργίας συμπλόκων μεταξύ της αμίνης και άλλων χημικών ομάδων. Τα σύμπλοκα αυτά απορροφούν φωτεινή ακτινοβολία στο μήκος κύματος του ορατού με αποτέλεσμα τον σχηματισμό παραγώγων με διαφορετικές χρωμοφόρες ομάδες. Τέτοια σύμπλοκα μπορούν να δημιουργήσουν οι αμίνες με εναλλάξ απλούς και διπλούς δεσμούς στον αρωματικό τους δακτύλιο και υποκαταστάτες ηλεκτρονιοδότες ομάδες (αμικομάδες, αλκυλομάδες και αλκοξυομάδες).

3.7.2. Φωτοπολυμερισμός

Ο φωτοπολυμερισμός δηλαδή ο πολυμερισμός που ενεργοποιείται από το φως αποτελεί μια από τις θεμελιώδεις αρχές της σύγχρονης οδοντιατρικής. Οι σύνθετες ρητίνες, οι ρητινώδεις κονίες συγκόλλησης και τα περισσότερα συστήματα συγκολλητικών παραγόντων, πολυμερίζονται με το φως. Η επιτυχία και η μεκροβιότητα αυτών των φωτοενεργοποιούμενων υλικών είναι άμεσα σχετιζόμενη με την διαδικασία του φωτοπολυμερισμού. Στην σύγχρονη οδοντιατρική αγορά διατίθενται τέσσερεις βασικοί τύποι λυχνιών: οι λυχνίες αλογόνου οι λυχνίες πλάσματος, οι συσκευές laser και οι λυχνίες εκπομπής διοδικού φωτός (τύπου LED).

3.7.2.1. Ιστορική αναδρομή του φωτοπολυμερισμού

Η εξέλιξη της τεχνολογίας που αφορά στον πολυμερισμό των οδοντιατρικών υλικών ακολουθεί την εξέλιξη των υλικών καθαυτών. Τα πρώτα πολυμερή υλικά που εμφανίστηκαν την δεκαετία του 1960 ήταν ρητινώδη υλικά δυο συστατικών και ήταν αποκλειστικά χημικά πολυμεριζόμενα. Αυτά τα αυτοπολυμεριζόμενα πολυμερή βασίζονταν στον πολυμερισμό ριζών που ενεργοποιούταν από την διάσπαση οξειδίου του βενζολίου. Το 1962 ο Bowen συνέθεσε ένα μονομερές Bis-GMA το οποίο αποτέλεσε το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη των σύγχρονων αυτοπολυμεριζόμενων πολυμερών.¹⁰⁷ Η πρώτη λυχνία πολυμερισμού αναπτύχθηκε στη δεκαετία του 1970 και χρησιμοποιούσε υπεριώδες φως (ultra violet, UV) φως για τον πολυμερισμό των υλικών ωστόσο αυτές οι λυχνίες αποδείχτηκαν αναποτελεσματικές γιατί η περιορισμένη ικανότητα του υπεριώδους φωτός να διεισδύει σε βάθος στο υλικό, δεν επέτρεπε τον σε βάθος πολυμερισμό του εμφρακτικού υλικού.^{108,109} Επιπλέον ήταν επιβλαβείς για τα μάτια και τους μαλακούς ιστούς εξαιτίας του μικρού μήκους κύματος της εκπεμπόμενης υπεριώδους ακτινοβολίας.¹¹⁰ Η εξέλιξη αυτών των λυχνιών ακολούθησε την εισαγωγή πολυμερών που ενεργοποιούνταν από λυχνίες εκπομπής ορατού φωτός. Η καμφοροκινόνη αποτέλεσε τον πιο κοινό ενεργοποιητή για αυτά τα υλικά.^{111,112} Η πρώτη αναφορά για οδοντιατρικό εμφρακτικό υλικό που ενεργοποιούταν από λυχνίες εκπομπής ορατού μπλε φωτός αναφέρεται περί τα τέλη της δεκαετίας του 1970.¹¹³ Το σύστημα φωτοπολυμερισμού με λυχνίες ορατού φωτός υπήρξε καταλυτικό σε ότι αφορά την

εξέλιξη των συστημάτων φωτοπολυμερισμού και χρησιμοποίησε συνδυασμό της καμφοροκινόνης με μια τεταρτοταγή αμίνη ως συν- ενεργοποιητή. Το σύστημα αυτό αποτελεί την βάση του φωτοπολυμερισμού ακόμα και σήμερα.

3.7.2.2. Τύποι λυχνιών φωτοπολυμερισμού

α) ΛΥΧΝΙΕΣ ΑΛΟΓΟΝΟΥ (Quartz Tungsten Halogen/ QTH). Οι λυχνίες αλογόνου που χρησιμοποιούσαν ορατό μπλε φως έγιναν ιδιαίτερα δημοφιλείς την δεκαετία του 1980. Η λυχνία αλογόνου είναι στην ουσία ένας λαμπτήρας πυρακτώσεως με νήμα βολφραμίου που περιέχεται μέσα σε ένα αδρανές αέριο και μια μικρή ποσότητα αλογόνου όπως είναι το ιώδιο ή το βρώμιο.¹¹⁴ Οι λυχνίες αυτές εκπέμπουν τόσο υπεριώδες όσο και λευκό φως τα οποία διέρχονται μέσα από ειδικά φίλτρα για μείωση της εκπεμπόμενης θερμότητας και για να επιτρέπουν την διέλευση μόνο του ορατού μπλε φωτός το φάσμα του οποίου ταιριάζει με το φάσμα απορρόφησης της καμφοροκινόνης. Οι λυχνίες αλογόνου θεωρούνται αρκετά αξιόπιστες και μπορούν να πολυμερίσουν όλα τα εμφρακτικά υλικά. Ωστόσο οι υψηλές θερμοκρασίες που παράγονται απαιτούν θορυβώδεις ανεμιστήρες για την ψύχρανση των συσκευών και επιπλέον ο χρόνος ζωής της λυχνίας περιορίζεται σε έξι μήνες κλινικής χρήσης.¹¹⁴ Στην διάρκεια της δεκαετίας του 1990 έγιναν αρκετές βελτιώσεις που αφορούσαν την συνολική ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτός και την διάρκεια του φωτοπολυμερισμού. Οι τιμές της συνολικά αποδιδόμενης ενέργειας κυμαίνονταν από 400- 500 mW/cm² ως την ακραία τιμή των 3000 mW/cm². Οι τυπικοί χρόνοι πολυμερισμού για ένα εμφρακτικό υλικό πάχους 2 mm ποικίλλαν από 40 ως 60 s.^{115,116}

β) ΛΥΧΝΙΕΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ. Εισήχθησαν στην οδοντιατρική περί το 1998 και αποτελούν μονάδες φωτοπολυμερισμού υψηλής έντασης.¹¹⁴ Η πηγή αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια βολφραμίου που διαχωρίζονται σε μικρή απόσταση και περικλείονται σε θάλαμο υψηλής πίεσης πληρωμένο με αέριο και ο οποίος περιέχει ένα συνθετικό παράθυρο, μέσω του οποίου το φως εκπέμπεται από μία παραβολική ανακλαστική επιφάνεια.¹¹⁶ Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε αρχικά στις λυχνίες πλάσματος ήταν το αργό το οποίο παρείχε μεγάλη απόδοση ενέργειας και κατ' επέκταση προσέφερε πολυμερισμό σε μεγάλο βάθος μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα.^{111,117} Το κόστος αυτών των λυχνιών ήταν εξαιρετικά υψηλό και ένα από τα προβλήματα που

προέκυψαν ήταν η ανικανότητα για πολυμερισμό όλων των πολυμερών λόγω ασυμβατότητας ανάμεσα στους φωτοενεργοποιητές του κάθε υλικού και στο μήκος κύματος εκπομπής του φωτός του κάθε υλικού.¹¹⁷ Ακόμα και στις περιπτώσεις που το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτός ήταν σχετικά συμβατό, ο μικρός χρόνος πολυμερισμού που προτεινόταν από τους κατασκευαστές κρίθηκε ανεπαρκής, όπως φάνηκε από μεγάλο αριθμό ερευνητικών μελετών.¹¹⁸⁻¹²⁰ Έκθεση 10 s από μια λυχνία πλάσματος ισοδυναμεί με έκθεση 40 s μιας λυχνία αλογόνου.¹²¹ Οι λυχνίες αυτές επιδεικνύουν υψηλότερα ποσοστά μετατροπής και βάθος πολυμερισμού συγκρινόμενες με τις λυχνίες αλογόνου.^{122,123} Λειτουργούν σε μήκος κύματος μεταξύ 370-450 nm ή μεταξύ 430-500 nm. Έτσι είναι ικανά να πολυμερίσουν πολυμερή με διαφορετικό ενεργοποιητή αντί της καμφοροκινόνης. Πρόκειται για ογκώδεις και βαριές μονάδες, έχουν μεγάλο κόστος, παράγουν θερμότητα και έχουν χαμηλή ενεργειακή απόδοση.¹²⁴ Πολυμερή τα οποία ενεργοποιούνται με μονάδες πλάσματος παρουσιάζουν μεγαλύτερη συστολή πολυμερισμού και σημαντικά μικρότερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με τις λυχνίες αλογόνου ή λυχνίες τύπου LED.¹²⁵⁻¹²⁷ Για τον πολυμερισμό ενός υλικού πάχους 2 mm ο προτεινόμενος χρόνος είναι 3 s όμως θα πρέπει να είναι τουλάχιστον διπλάσιος ώστε να επιτευχθούν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες.¹²⁸ Θα πρέπει να αναφερθεί πως δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα σε ότι αφορά την αντοχή δεσμού συγκολλητικών παραγόντων.^{129,130}

γ) ΛΥΧΝΙΕΣ LASER. Οι λυχνίες τύπου laser έχουν την δυνατότητα εκπομπής φωτός σε υψηλή ένταση. Το εκπεμπόμενο μήκος κύματος, εξαρτάται από το υλικό στο οποίο προσπίπτει. Λειτουργούν σε περιορισμένο εύρος μήκους κύματος, δεν χρειάζονται φίλτρα και ο χρόνος εκπομπής είναι μειωμένος. Παρά το γεγονός αυτό η χρήση τους για πολυμερισμό στην καθημερινή οδοντιατρική πράξη είναι περιορισμένη. Βασικά μειονεκτήματα είναι η απόδοση σημαντικής θερμότητας, το μικρό ρύγχος πολυμερισμού, η τάση των συσκευών να είναι ευμεγέθεις και δύσκολες στην μεταφορά και βέβαια το μεγάλο τους κόστος.¹¹⁴ Σε ότι αφορά την αντοχή δεσμού των πολυμερών δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ του laser και των λυχνιών αλογόνου.^{131,132} Οι συσκευές laser παράγουν μεγαλύτερο βάθος και βαθμό πολυμερισμού, όμως επιδεικνύουν μεγαλύτερη συστολή πολυμερισμού και μεγαλύτερη αποτριβή του πολυμερούς.¹³³⁻¹³⁵ Τα laser αργού χρησιμοποιούνται για λεύκανση οδοντικού φραγμού και διάφοροι τύποι laser χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση ή σε διάφορα πεδία της

οδοντιατρικής όμως η χρήση τους αναφορικά με τον φωτοπολυμερισμό είναι σημαντικά περιορισμένη.¹³⁶

δ) ΛΥΧΝΙΕΣ LED. Οι λυχνίες LED εισήχθησαν εμπορικά στην οδοντιατρική στα μέσα της δεκαετίας του 1990 με το πρώτο εμπορικό σκεύασμα να εμφανίζεται στις αρχές του 2000. Η λέξη LED προέρχεται από τα αρχικά των λέξεων Light Emitting Diode και σημαίνει δίοδος εκπομπής φωτός.¹³⁷ Οι λυχνίες LED μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε οπτική ακτινοβολία. Όπως είναι γνωστό το φως παράγεται όταν το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται μέσα από ένα υλικό κάτω από συνθήκες πόλωσης. Η λειτουργία των λυχνιών LED βασίζονται στην πολωμένη προς τα εμπρός ενεργειακή διαφορά (ενεργειακό χάσμα) μεταξύ των δύο ανόμοιων υποστρωμάτων ημιαγωγών (μια ζώνη αγωγιμότητας τύπου n και μια ζώνη σθένους τύπου p) ώστε να καθοριστεί το μήκος κύματος του παραγόμενου φωτός.¹³⁸ Οι λυχνίες αυτές είναι πού περισσότερο αποτελεσματικές από άλλες που έχουν παλαιότερα χρησιμοποιηθεί στην οδοντιατρική, είναι ελαφριές σε βάρος και η μπαταρία που διαθέτουν, τις κάνει εύχρηστες και εύκολες στην μεταφορά. Οι περισσότερες παράγουν ένα σχετικά μικρό μήκος κύματος φωτός στα 400 με 500 nm (με κορυφή στα 460 nm). Αυτό το στενό εύρος εκπομπής αποτελεί ένα πολύ μεγάλο πλεονέκτημα, αφού οι φωτοενεργοποιητές που χρησιμοποιούνται στα οδοντιατρικά υλικά έχουν αυστηρά όρια σε ότι αφορά το φάσμα απορρόφησης φωτός. Συνεπώς, αν το μήκος κύματος εκπομπής μιας λυχνίας LED επιλέγεται σε αυτό το εύρος επιτυγχάνεται ταχύς και αποτελεσματικός φωτοπολυμερισμός.¹³⁷ Με την διάδοση των λυχνιών LED, έχουν αναπτυχθεί διάφορες γενιές. Τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν μεγάλη διάρκεια ζωής χωρίς επισκευές, περί τα 5 χρόνια, μικρό χρόνο πολυμερισμού, υψηλή ένταση φωτός και λογικό κόστος¹¹⁴. Οι λυχνίες διατίθενται σε διάφορες ποικιλίες αναφορικά με το μέγεθος τους, το αν έχουν καλώδιο ή όχι και το αν είναι πολυκυματικές ή μονοκυματικές. Μελέτες δείχνουν πως οι λυχνίες τύπου LED είναι σε θέση να πολυμερίζουν σύνθετα υλικά σε ισότιμα βάθη πολυμερισμού και σε ισάξια αντοχή τόσο στη θλίψη¹³⁹ όσο και στην κάμψη,^{140,141} συγκριτικά με τις λυχνίες αλογόνου της ίδιας έντασης φωτός. Κατά συνέπεια οι λυχνίες τύπου LED αντικαθιστούν τις λυχνίες αλογόνου ως βασική πηγή φωτός. Υπάρχουν τρεις γενιές λυχνιών LED. Η πρώτη γενιά παρουσιάζει ένα σχετικά μικρό πλαίσιο απόδοσης φωτός στα 400 mW/cm² ενώ η δεύτερη γενιά έφτανε στα 1000 mW/cm² και άνω. Αυτές οι γενιές των λυχνιών LED,

χρησιμοποιούν μια δίοδο εκπομπής, (μια κορυφή, μονοκυματική τεχνολογία) δεν ήταν ικανές να πολυμερίζουν συγκεκριμένα υλικά λόγω ασυμβατότητας των εκπεμπόμενων μήκων κύματος με τα μήκη κύματος των φωτοενεργοποιητών. Για τον αποτελεσματικό πολυμερισμό τους τα πολυμερή πρέπει να έχουν την καμφοροκινόνη ως ενεργοποιητή ενώ άλλοι ενεργοποιητές όπως η Lucirin TPO, αντενδείκνυται λόγω ασυμβατότητας. Αυτό αποτελεί μειονέκτημα δεδομένο ότι οι λυχνίες αλογόνου, εκπέμπουν ευρύτερο φάσμα φωτός και κατά συνέπεια πολυμερίζουν συνθετικά που περιλαμβάνουν διάφορα είδη ενεργοποιητών. Η νεότερη 3^η γενιά λυχνιών LED, έχει ακόμα μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση και αντιμετωπίζει το πρόβλημα της ασυμβατότητας του μήκους κύματος χρησιμοποιώντας πολυκυματική τεχνολογία (διπλής η πολλαπλής κορυφής). Αν και δεν είναι τεχνικά σωστό για αυτού του τύπου τις λυχνίες χρησιμοποιείται συχνά ο όρος τεχνολογία ευρείας δέσμης (broad band technology). Αυτή χρησιμοποιεί διαφορετικές διοδικές ακτίνες σε μια λυχνία, ώστε να καλύψει ένα ευρύτερο φάσμα εκπομπής από 385 ως 515 nm, (όπως και οι λυχνίες αλογόνου) αλλά με δύο ή περισσότερες φασματικές κορυφές. Έτσι επιτρέπεται ο πολυμερισμός ενός μεγάλου φάσματος πολυμερών υλικών.^{116,137}

3.8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΣ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ο επιτυχής πολυμερισμός των πολυμερών υλικών είναι μια αμφίδρομη διαδικασία μεταξύ του υλικού αποκατάστασης και του φωτός πολυμερισμού. Για το φως, η εκπομπή μήκος κύματος και την ένταση του φωτός είναι βασικά στοιχεία ενώ για το πολυμερές, οι κρίσιμοι παράγοντες είναι οι ενεργοποιητές που χρησιμοποιούνται, η απόχρωση, οπτική διαφάνεια και οποιαδήποτε προκύπτουσα συστολή.

3.8.1. Βάθος πολυμερισμού

Ο προσδιορισμός *in vivo* για το κατά πόσον ή όχι ένα πολυμερές είναι εντελώς πολυμερισμένο εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση για τους οδοντιάτρους. Το ανώτερο στρώμα πλέον φαίνεται να είναι σκληρό, ωστόσο βαθύτερα στρώματα είναι αόρατα και μπορεί να παραμείνει μη πολυμερισμένο. Όσο πιο αδιαφανές και ανοιχτού χρώματος είναι ένα πολυμερές, τόσο μεγαλύτερη είναι η διείσδυση του φωτός και ως εκ τούτου το βάθος του

πολυμερισμού. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να διαπιστωθεί το βάθος του πολυμερισμού (in vitro) σε οδοντιατρικά υλικά. Το διεθνές πρότυπο ISO 4049¹⁴² για την αποκατάσταση πολυμερών υλικών υποδεικνύει τη μέτρηση βάθους του πολυμερισμού μέσω της προετοιμασίας κυλινδρικά δοκίμια μήκους 6 mm και πλάτους 4 mm ή εάν το βάθος του πολυμερισμού μεγαλύτερη από 3 mm ζητείται, το μήκος πρέπει να είναι τουλάχιστον 2 mm μεγαλύτερο από δύο φορές το επιθυμητό το βάθος πολυμερισμού. Μετά τον πολυμερισμό σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, το υλικό αφαιρείται από το καλούπι του, η ζώνη αναστολής και άλλα μη πολυμερισμένα σημεία αφαιρούνται και το ύψος του υπόλοιπου υλικού μετριέται. Αυτή η τιμή (διαιρούμενη δια 2) θεωρείται ότι είναι το βάθος του πολυμερισμού. Εναλλακτικά σκληρότητα Vickers (χρησιμοποιώντας ένα τετράγωνο διαμάντι πυραμίδα indenter) και η σκληρότητα Knoop (χρησιμοποιώντας ένα επίμηκες -diamond indenter πυραμίδα) του πολυμερισμένου υλικού είναι κατάλληλα για τον προσδιορισμό του βάθους του πολυμερισμού. Οι πρώτες λυχνίες πολυμερισμού πετύχαιναν περιορισμένο βάθος του πολυμερισμού γεγονός που οφείλετο σε κακή διαπερατότητα του φωτός. Οι λυχνίες αλογόνου, πλάσματος, λέιζερ και LED είναι όλες ικανές να επιτύχουν επαρκές βάθος πολυμερισμού, υπό ορισμένες προϋποθέσεις.

3.8.2. Συστολή πολυμερισμού και διαστρωμάτωση

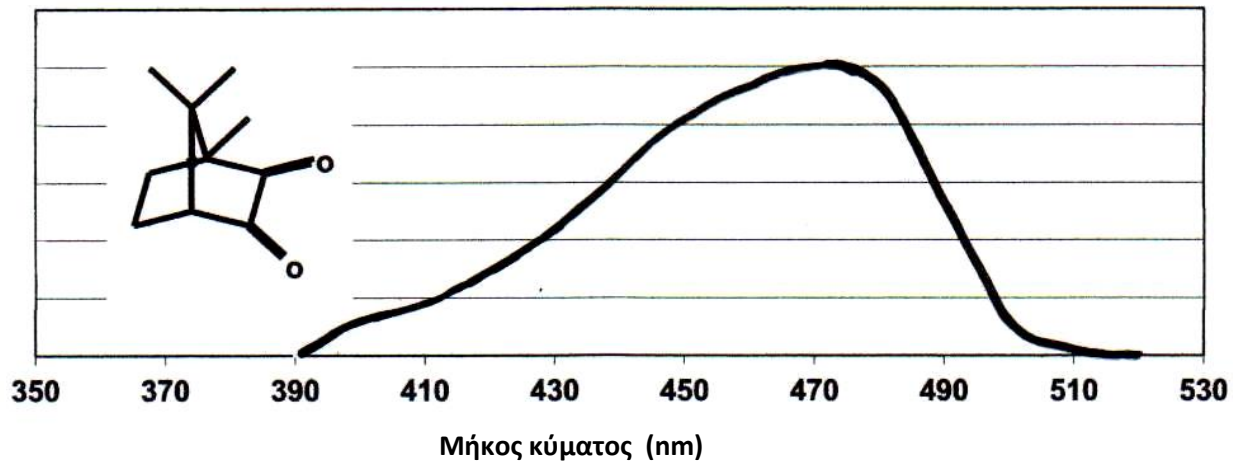
Τα μεθακρυλικά μονομερή αποτελούν το φωτοπολυμεριζόμενο συστατικό σε πολυμερή και συγκολλητικούς παράγοντες. Καθώς η ρητινώδης μήτρα πολυμερίζεται, το οργανωμένο πολυμερές της χρειάζεται λιγότερο χώρο από ό, τι τα μη οργανωμένα μονομερή συστατικά του. Ως εκ τούτου, το πολυμερές συρρικνώνεται σε όγκο. Οι προκύπτουσες δυνάμεις συστολής μπορεί να προκαλέσει τάσεις και ρωγμές στο εσωτερικό του πολυμερούς ή διαχωρισμό και απόσπαση στη διεπιφάνεια πολυμερούς-δοντιού. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μετεμφρακτική ευαισθησία, δευτερογενή τερηδόνα, ακόμη και αποτυχία της αποκατάστασης. Ο σχεδιασμός νέων πολυμερών που συστέλλονται λιγότερο είναι ένας τρόπος για την επίλυση αυτού του προβλήματος. Η άλλη μέθοδος είναι να μειωθεί τη τάση συστολής χρησιμοποιώντας μια κατάλληλη τεχνική πολυμερισμού. Με την χρήση της παραδοσιακής τεχνικής της διαστρωμάτωσης, το πολυμερές τοποθετείται σταδιακά (μέχρι 2 mm) και κάθε στρώμα

πολυμερίζεται ξεχωριστά. Καθώς το υλικό πολυμερίζεται σε μικρότερες ποσότητες, αναμένεται λιγότερη συστολή πολυμερισμού. Μια πιθανή μείωση του όγκου μπορεί επίσης να αντισταθμιστεί από το στρώμα που εφαρμόζεται στην κορυφή. Επιπλέον, το σημείο γέλης (το σημείο στο οποίο εμφανίζεται ένα δίκτυο πολυμερούς με περιορισμένη κινητικότητα μπορεί να παραταθεί μέσω καθυστερημένης έναρξης του πολυμερισμού π.χ. χρησιμοποιώντας τη ρύθμιση Soft Start στην οποία ο πολυμερισμός ξεκινά αρχικά με χαμηλή ένταση και αυξάνεται στην συνέχεια. Το μέτρο αυτό βοηθά επίσης να μειώσει τη σχετιζόμενη συστολή πολυμερισμού. Αυτή η τεχνική διαστρωμάτωσης υπήρξε μέρος του προτύπου οδοντιατρικής διδασκαλίας για πολλά χρόνια. Νεότερα «συμπυκνώσιμα» υλικά όπως Tetric EvoCeram μπορεί να πολυμεριστεί σε μεγαλύτερες ποσότητες έως 4 mm. Αυτό είναι εφικτό λόγω της διαφάνειας της αδαμαντίνης του και της προσθήκη ενός νέου φωτοεκκινητή Ivocerin η οποία δρα σαν μια ώθηση πολυμερισμού.^{137,138-144}

3.8.3. Φωτοενεργοποιητές και ο ρόλος του μήκους κύματος

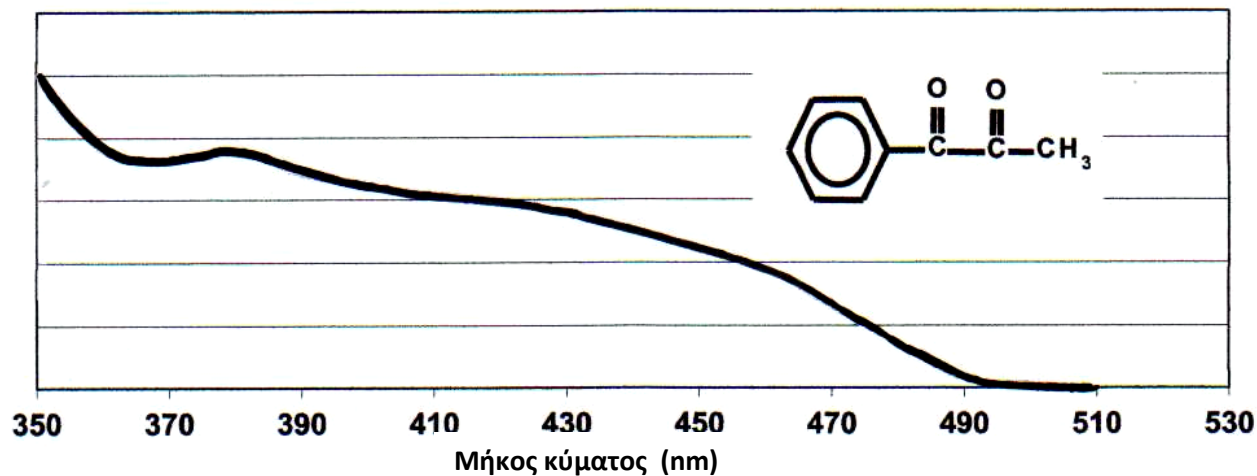
Τα φωτοπολυμεριζόμενα υλικά πολυμερίζονται μέσω ριζικού φωτοπολυμερισμού. Αυτό είναι μια διαδικασία πρόσπτωσης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πολυμερούς. Τα εισερχόμενα φωτόνια απορροφώνται από τα μόρια του φωτοεκκινητή. Η ενέργεια που απορροφάται διεγείρει τα μόρια στην ενεργή τους κατάσταση και οι ρίζες σχηματίζονται όταν ένας ή περισσότεροι ενεργοποιητές είναι παρόντες. Οι ελεύθερες ρίζες τότε ενεργοποιούν την αντίδραση πολυμερισμού. Τα μόρια έναρξης μπορούν ωστόσο να απορροφήσει μόνο τα φωτόνια ενός συγκεκριμένου φασματικού εύρους. Όλα τα συνήθη πολυμερή υλικά πλήρωσης πολυμερίζονται με ορατό μπλε φως. Ως εκ τούτου, οι εκκινητές απορρόφησης φωτός στα πολυμερή έχουν μια εγγενή κίτρινο χρώμα, καθώς αυτό είναι το συμπληρωματικό χρώμα στο μπλε φως. Στο πολυμερισμό, αυτό το κίτρινο χρώμα εξαφανίζεται σε μεγάλο βαθμό. Οι εκκινητές απορρόφησης φωτός αναφέρονται παρακάτω.¹³⁸

Καμφοροκινόνη. Ο ενεργοποιητής καμφοροκινόνη βρίσκεται σε πολλά πολυμερή υλικά. Η κορυφή απορρόφησης της καμφοροκινόνης είναι κοντά στα 470 nm στο μπλε φάσμα μηκών κύματος (Εικόνα 15). Λόγω του ιδιαίτερα έντονο κίτρινου χρώματος της, εναλλακτικοί ενεργοποιητές μπορούν να χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική.



ΕΙΚΟΝΑ 15: Φάσμα απορρόφησης καμφοροκινόνης (CQ)

Φαινυλ προπανιοδιόνη. Η PPD (φαινυλ προπανιοδιόνη) είναι μια άλλη άλφα δικετόνη που λειτουργεί ως εκκινητής, η οποία διαθέτει δύο γειτονικές ομάδων καρβονυλίου. Το φάσμα απορρόφησης της PPD εκτείνεται στα 490 nm περίπου (Εικόνα 16).

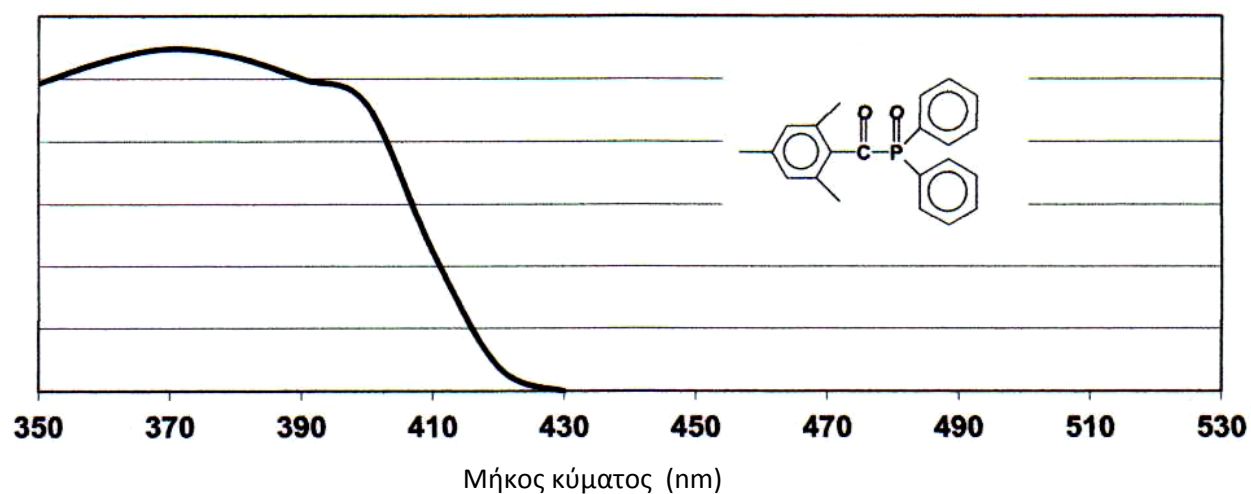


ΕΙΚΟΝΑ 16: Φάσμα απορρόφησης φαινυλ προπανιόνης (PPD)

Ακυλο-φωσφινοξειδίο. Ο φωτοεκκινητής ακυλο-φωσφινοξειδίου όπως η Lucirin TPO έχει κερδίσει σε δημοτικότητα επειδή το εγγενές κίτρινο χρώμα του είναι πολύ ελαφρύ και σχεδόν

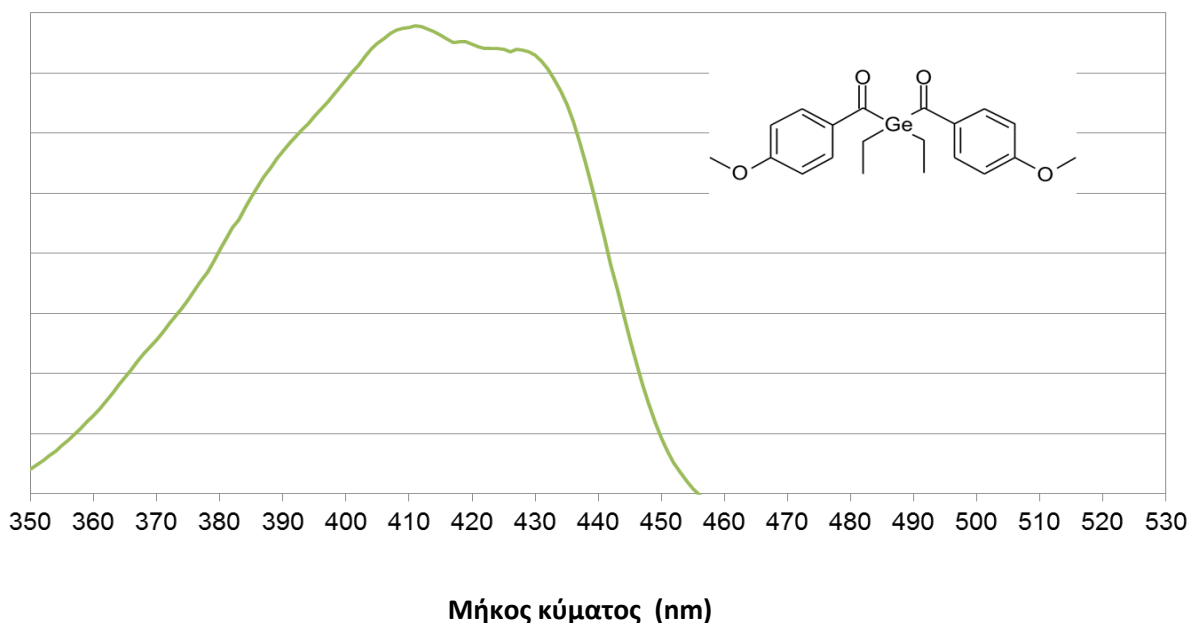
πλήρως λευκαίνει μετά τον πολυμερισμό. Απορροφά κατά κύριο λόγο το φως στην περιοχή UV με μέγιστη ευαισθησία σε σημαντικά χαμηλότερο μήκους κύματος σε σύγκριση με την καμφοροκινόνη (Εικόνα 17).

Δεν ήταν πάντα δυνατός ο πολυμερισμός των φωτοενεργοποιητών Lucirin TPO και PPD με τις συμβατικές LED λυχνίες της πρώτης και δεύτερης γενιάς, αφού το στενό ενεργειακό τους φάσμα ελάχιστα καλύπτει τα φάσματα απορρόφησης αυτών των εκκινήτων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι τρίτης γενιάς λυχνίες LED εκπέμπουν φως και σε χαμηλότερα επίπεδα μήκος κύματος, το οποίο διεγείρει τα Lucirin TPO και PPD ανάλογα με την λυχνία αλογόνου.



ΕΙΚΟΝΑ 17: Φάσμα απορρόφησης του ακυλο-φωσφινοξειδίου (Lucirin TPO).

Ivocerin®. Είναι ένας νέος φωτοενεργοποιητής. Επί του παρόντος χρησιμοποιείται μαζί με την καμφοροκινόνη σε πολυμερή της εταιρίας το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί και να πολυμεριστεί σε βάθος μέχρι και 4 mm. Αυτός ο νέος εκκινήτης χαρακτηρίζεται από υψηλή κβαντική απόδοση, υψηλή ικανότητα απορρόφησης και εξαιρετικές ιδιότητες λεύκανσης. Ivocerin απορροφά φως σε μια υψηλότερη περιοχή μήκους κύματος από το οξείδιο ακυλο φωσφίνης, και μπορεί ως εκ τούτου να ενεργοποιηθεί από όλες τις εμπορικά διαθέσιμες λυχνίες αλογόνου και LED (Εικόνα 18).



ΕΙΚΟΝΑ 18: Φάσμα απορρόφησης του Ivocerin.

3.8.4. Η ενεργειακή απόδοση και η συνολική ενέργεια

Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, η μακροπρόθεσμη επιτυχία των φωτοπολυμεριζόμενων πολυμερών εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας φωτοπολυμερισμού. Η ενεργειακή απόδοση της λυχνίας παίζει καθοριστικό ρόλο. Η ενεργειακή απόδοση είναι καλύτερα να μετρηθεί χρησιμοποιώντας «σφαίρα ολοκλήρωσης». Το φως που εκπέμπεται από την φωτεινή πηγή μετράται, με τον προσδιορισμό της ακριβούς εκπομπής ισχύος σε mW. Κατάλληλα φίλτρα εξασφαλίζουν ότι μετράται μόνο το φως στην δραστική κλίμακα μήκους κύματος μετράται και η ένταση του φωτός σε mW/cm² υπολογίζεται βάσει της διατομής της φωτεινής πηγής.

Η έννοια «Συνολική ενέργεια», δηλώνει ότι η διαδικασία του φωτοπολυμερισμού είναι ενεργειακά εξαρτώμενη και ουσιαστικά ένα προϊόν της έντασης του φωτός και του χρόνου. Ως εκ τούτου, ένας χρόνος ακτινοβολήσης 20s σε μια ένταση φωτός 800 mW/cm² οδηγεί σε μία δόση 16.000 mW/cm². Ως γενικός κανόνας, μία δόση μεταξύ 4.000 και 16.000 mW/cm² συνιστάται να πολυμερίσει επαρκώς ένα πολυμερές πάχους 2 mm (ανάλογα με το χρώμα και

τη διαφάνεια), με υψηλότερες δόσεις τυπικά να απαιτούνται για πιο σκούρα και λιγότερο διαφανή πολυμερή. Αν πάρουμε αυτή τη μέγιστη τιμή των 16.000 mW/cm^2 , διάφοροι χρόνοι πολυμερισμού μπορούν να υπολογίζονται ανάλογα με την ένταση της λυχνίας πολυμερισμού που πρέπει να χρησιμοποιούνται. Λογικά ο χρόνος πολυμερισμού για να επιτευχθεί ο ίδιος βαθμός πολυμερισμού μπορεί να μειωθεί όσο υψηλότερη είναι η ένταση του φωτός. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι οι λυχνίες LED και αλογόνου με πανομοιότυπες εντάσεις και χρόνους πολυμερισμού επιτυγχάνουν συγκρίσιμα βάθη πολυμερισμού και μεταβολή της σκληρότητας ως προς το βάθος. Δεν υπήρχε στατιστική διαφορά μεταξύ της αποτελεσματικότητας της σκλήρυνσης με λυχνίες LED και λάμπες αλογόνου με την ίδια ένταση φωτός.^{143,144}

3.8.5. Σχεδιασμός φωτοαγωγού

Η φωτεινή πηγή έχει μεγάλη επίδραση στην απόδοση των λυχνιών πολυμερισμού. Εάν μια λυχνία πολυμερισμού έχει σχεδιαστεί χωρίς ρύγχος εκπομπής φωτός, αλλά είναι εξοπλισμένη με ένα LED τοποθετημένο στο μπροστινό μέρος του παραθύρου εκπομπής φωτός, μεγάλο μέρος της έντασης χάνεται λόγω σκέδασης σε μία ορισμένη απόσταση από το αντικείμενο που πρόκειται να πολυμεριστεί. Φωτεινές πηγές που αποτελούνται από ράβδους υαλονημάτων έχουν αποδειχθεί πολύτιμη στη μείωση αυτής της απώλειας λόγω σκέδασης. Πολλές λυχνίες πολυμερισμού είναι εφοδιασμένες με ένα κωνικό οδηγό φωτός που διαθέτει ένα παράθυρο εκπομπής μικρότερης διαμέτρου από τον άξονα. Η διάμετρος ενός αποτελεσματικού ρύγχους μειώνεται από 10 mm έως 8 mm. Αυτό επιτρέπει το φως να συγκεντρώνεται σε μια μικρότερη περιοχή επιφάνειας, επιτυγχάνοντας υψηλή πυκνότητα ισχύος, δηλαδή υψηλότερη ένταση φωτός ανά εμβαδόν επιφάνειας. Αυτό εξοικονομεί ενέργεια, αλλά έχει αρνητική επίδραση στα χαρακτηριστικά σκέδασης φωτός. Η γωνία σκέδασης γίνεται ευρύτερη και η ένταση του φωτός μειώνεται ταχύτερα καθώς η απόσταση από το πολυμεριζόμενο υλικό αυξάνει. Οι Price και συν.¹⁴⁴ ανέφεραν ότι η ένταση φωτός μειώνεται στο 50% της πλήρους έντασης του σε απόσταση 6 mm για ένα παράλληλο οδηγό φωτός αλλά σε πολύ χαμηλό 23% της πλήρους έντασης του για ένα κωνικό οδηγό φως, στην απόσταση αυτή. Παράλληλα τοιχώματα φωτεινών πηγών μπορεί συνεπώς να θεωρηθούν συμφέρουντα. από αυτή την άποψη

3.8.6. Έλεγχος την έντασης του φωτός

Ο επαρκής πολυμερισμός είναι ένας καθοριστικός παράγοντας, όταν πρόκειται για την κλινική επιτυχία μιας πολυμερούς αποκατάστασης. Για το σκοπό αυτό, είναι σημαντικό ότι οι λυχνίες πολυμερισμού να προσφέρουν αρκετή ένταση φωτός. Ανεπαρκής πολυμερισμό των σύνθετων υλικών είναι μια κοινή αιτία για τις αποτυχίες στην τοποθέτηση των άμεσων ή έμμεσων αποκαταστάσεων. Ατελώς πολυμερισμένα υλικά μπορεί να προκαλέσουν μετεμφρακτική ευαισθησία, ακόμη και ανάγκη ενδοδοντικής θεραπείας. Παρόλο που η ενεργειακή απόδοση πάντα ορίζεται από τους κατασκευαστές, μελέτες έχουν δείξει ότι οι λυχνίες πολυμερισμού συχνά λειτουργούν σε υπό-βέλτιστα επίπεδα. Μια Αυστραλιανή έρευνα των 214 λυχνιών σε χρήση σε οδοντιατρεία διαπίστωσε ότι πάνω από το 50% δεν λειτουργούν ικανοποιητικά - με προφανή μείωση της έντασης του φωτός σε παλαιότερες λυχνίες. Μια ολοκληρωμένη μελέτη που διεξήχθη από το Πανεπιστήμιο του Mainz σε οδοντιατρεία στην περιοχή Rheine-Main, το 2005, έδειξε επίσης ότι πολλές λυχνίες πολυμερισμού δεν επιτυγχάνουν τις καθορισμένες εντάσεις φωτός που δηλώνονται από τον προμηθευτή. Σε ακραίες περιπτώσεις, δεν είχε καν επιτευχθεί το μισό της προβλεπόμενης ισχύος.¹⁴⁵ Είναι συνετό εκ τούτου, να ελέγχεται τακτικά η ισχύς στις λυχνίες πολυμερισμού, αλλά υπάρχει σημαντική έλλειψη ευαισθητοποίησης από τους οδοντιάτρους, της ανάγκης για τη συντήρηση και τον περιοδικό έλεγχο της έντασης των λυχνιών πολυμερισμού.

3.9. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Πολυμερισμός Soft Start

Ένα τρόπος για να μειωθεί αφενός η συστολή πολυμερισμού και οι τάσεις που αυτή επιφέρει και αφετέρου η μικροδιείσδυση, είναι η παροχή αρχικά ενός σχετικά μικρού ρυθμού πολυμερισμού.¹⁴⁷ Αυτό μπορεί να μειώσει τις αναπτυσσόμενες τάσεις παρέχοντας αρκετό χρόνο για χαλάρωση των τάσεων πριν το πολυμερές φτάσει στο σημείο της γέλης. Αυτό επιτυγχάνεται με την τεχνική του Soft Start στην οποία ο πολυμερισμός αρχίζει με χαμηλή ένταση και ολοκληρώνεται σε μεγάλη ένταση.¹⁴⁸ Αυτό επιτρέπει την μέγιστη δυνατή μετατροπή των διπλών δεσμών να συμβεί όταν οι περισσότερες τάσεις έχουν απελευθερωθεί.

Υπάρχουν πολλές λυχνίες φωτοπολυμερισμού που λειτουργούν με αυτό τον τρόπο παρέχοντας διάφορες αλληλουχίες έκθεσης. Κάποιες παράγουν ενέργεια 100 mW /cm^2 για 10 s ακολουθούμενη από μια άμεση αύξηση στα 600 mW /cm^2 για 30 s . Ο πολυμερισμός Soft Start διαχωρίζεται σε τρεις τεχνικές:

1. **Εκθετική (Ramped)** : Κατά την διάρκεια της έκθεσης η ένταση σταδιακά αυξάνεται. Αυτό μπορεί να συμβεί κατά βαθμίδες, γραμμικά ή εκθετικά. Σε αυτό τον τύπο πολυμερισμού η ένταση αυξάνεται με τον χρόνο (30 s) είτε πλησιάζοντας την φωτεινή πηγή προς το δόντι από κάποια απόσταση ή χρησιμοποιώντας μια λυχνία ειδική που λειτουργεί αυξάνοντας την ένταση. Ο επακόλουθος πολυμερισμός του πολυμερούς μειώνει σημαντικά την συστολή πολυμερισμού χωρίς να επηρεάζει το βάθος πολυμερισμού.¹⁴⁹ Με την μέθοδο αυτή τα πολυμερή έχουν μια επιμηκυμένη φάση γέλης στην οποία οι αναπτυσσόμενες τάσεις διαχέονται πιο εύκολα.

2. **Σταδιακή (Staged delayed curing)** : Σε αυτό το μοντέλο η αποκατάσταση πολυμερίζεται αρχικά σε μικρή ένταση, γίνεται η τελείωση και η διαμόρφωση της αποκατάστασης και ακολουθεί μια δεύτερη έκθεση σε μεγαλύτερη ένταση για την ολοκλήρωση του πολυμερισμού. Αυτό επιτρέπει την χαλάρωση των τάσεων πολυμερισμού. Όσο μεγαλύτερη είναι η περίοδος χαλάρωσης τόσο λιγότερες είναι οι υπολειπόμενες τάσεις.¹⁵⁰

3. **Παλμική (Pulse delay)**: Σε αυτή τη τεχνική χρησιμοποιείται μια σειρά παλμικών εκθέσεων που μεταξύ τους διαχωρίζονται από ένα σκοτεινό διάστημα. Μια αρχική έκθεση 1 J/cm^2 είναι αρκετή για την μείωση των τάσεων πολυμερισμού. Άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η καθυστέρηση ανάμεσα στις ακτινοβολήσεις. Κατά την σκοτεινή περίοδο η αντίδραση πολυμερισμού λαμβάνει χώρα σε μειωμένο βαθμό. Ερευνητικές μελέτες^{151,152} έχουν δείξει ότι με μεσολάβηση σκοτεινών περιόδων από 1 min - 5 min επιτυγχάνεται μείωση των τάσεων πολυμερισμού, μείωση της μικροδιείσδυσης και αύξηση της μικροσκληρότητας. Καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται με σκοτεινά διαστήματα από 3 min - 5 min . Βέβαια στην καθημερινή κλινική πραγματικότητα δεν είναι δυνατή αυτή η χρονική αναμονή. Μεταξύ των τριών τρόπων σταδιακού πολυμερισμού δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές όταν μελετήθηκαν σε νανόκοκκα και μικροβριδικά πολυμερή.¹⁵³

4. **Πολυμερισμός με υψηλή ένταση:** Η υψηλή ένταση πολυμερισμού επιτρέπει μικρότερο χρόνο ακτινοβόλησης για το ίδιο βάθος πολυμερισμού. Έτσι 2 mm πολυμερούς υλικού μπορούν να πολυμεριστούν σε 10 sec με λυχνία πλάσματος και σε 5 s με laser αργού, ενώ με μια λυχνία αλογόνου απαιτούνται 40 sec. Με δεδομένο ότι η σχέση ανάμεσα στην ένταση του φωτός¹⁵⁴ και στην συστολή πολυμερισμού που αναπτύσσεται μετά την φάση της γέλης θεωρείται γραμμική, αυξημένη ένταση μεταφράζεται σε αυξημένα επίπεδα τάσεων οι οποίες δεν οδηγούν απαραίτητα σε μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής δεσμών η καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.^{147,155}

Γενικά τα μειονεκτήματα του πολυμερισμού υψηλής έντασης είναι:

- Μικρός χρόνος έκθεσης που επιταχύνει την διαδικασία πολυμερισμού και αφήνει λίγο χρόνο για χαλάρωση.¹⁵⁶
- Υψηλή παραγωγή θερμότητας.
- Δεν παράγεται το ίδιο δίκτυο πολυμερούς μετά τον πολυμερισμό.
- Υψηλή ένταση πολυμερισμού σε μικρό χρονικό διάστημα είναι πιο κυταρροτοξική συγκριτικά με χαμηλότερη ένταση σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα λόγω παρατεταμένης έκλυσης θερμότητας.¹⁵⁷

3.10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Η συστολή πολυμερισμού είναι το βασικό μειονέκτημα των πολυμερών. Τόσο οι λυχνίες πολυμερισμού όσο και οι τεχνικές πολυμερισμού συμβάλλουν σημαντικά σε αυτό. Η κλινική απόδοση των νεότερων τύπων λυχνιών πολυμερισμού φαίνεται να είναι ανάλογη των προηγούμενων. Η νέα γενιά συστημάτων πολυμερισμού επιδεικνύει μεγάλη ενεργειακή απόδοση, υψηλή ένταση και μικρότερο χρόνο έκθεσης, στοιχεία που οδηγούν σε μειωμένο χρόνο εργασίας και ικανοποιητικό βάθος πολυμερισμού, χωρίς να λείπουν τα μειονεκτήματα. Αναμφίβολα, απαιτούνται βελτιώσεις τόσο στις συσκευές φωτοπολυμερισμού όσο και στις εφαρμοζόμενες τεχνικές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΝΗ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύγχρονη επανορθωτική οδοντιατρική υπόκειται σε συνεχείς αλλαγές τροφοδοτούμενες από νέες κλινικές εφαρμογές υπάρχοντων οδοντιατρικών υλικών και παράλληλα από την εμφάνιση νέων οδοντιατρικών υλικών. Στα πλαίσια αυτής της ανανέωσης υλικών και τεχνικών οι ρητινώδεις κονίες συγκόλλησης καλύπτουν ένα ιδιαίτερα ευρύ φάσμα σε επανορθωτικές αισθητικές αποκαταστάσεις.

Οι ρητινώδεις κονίες είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς εξαιτίας της ικανότητας τους να συγκολλώνται τόσο με τους οδοντικούς ιστούς όσο και με τις αποκαταστάσεις. Η χρήση έμμεσων συγκολλούμενων αποκαταστάσεων αποτελεί ουσιώδες κομμάτι της σύγχρονης οδοντιατρικής. Στεφάνες ολικής κάλυψης με ή χωρίς μεταλλική υποστήριξη, ένθετα επένθετα, κεραμικές και πολυμερείς όψεις, ενδορριζικοί άξονες ακόμα και ρητινώδεις ενισχυμένες με ίνες προσθετικές αποκαταστάσεις συγκολλώνται πλέον με το οδοντικό υπόστρωμα με την βοήθεια των ρητινωδών κονιών.

Οι ρητινώδεις κονίες είναι σύνθετες ρητίνες που αναπτύχθηκαν για να προσφέρουν μηχανικές ιδιότητες και εργονομικά χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητα για την συγκόλληση έμμεσων αποκαταστάσεων. Οι κονίες αυτές περιέχουν διαφορετικά μονομερή τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με μια αντίδραση πολυμερισμού. Λόγω της εφαρμογής τους σε έμμεσες αποκαταστάσεις, στις περισσότερες περιπτώσεις η (φωτοενεργοποίηση) έχει περιορισμένη δράση.¹⁵⁸ Συνεπώς απαιτείται η παρουσία χημικών ενεργοποιητών. Ενεργοποίηση σημαίνει την εισαγωγή του φωτοενεργοποιητή π.χ καμφοροκινόνη, ή το σπάσιμο του μορίου του χημικού ενεργοποιητή (υπεροξείδιο του βενζολίου) ώστε να σχηματιστούν οι ελεύθερες ρίζες που θα σημάνουν την εκκίνηση του πολυμερισμού. Οι ελεύθερες ρίζες συνδέουν τα μονομερή μέσω του ανοίγματος των διπλών δεσμών άνθρακα. Η συνεχής προσθήκη μονομερών στην

συνεχώς αυξανόμενη αλυσίδα οδηγεί στο σχηματισμό του πολυμερούς. Γενικά, ο μέγιστος βαθμός μετατροπής διπλών δεσμών ώστε να σχηματιστεί το δίκτυο του πολυμερούς είναι 60%.¹⁵⁹ Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού αυξάνεται το ιξώδες της κονιάς δυσχεραίνοντας την κινητικότητα των αντιδρώντων μορίων. Η αντίδραση σταδιακά επιβραδύνεται μέχρι του σημείου όπου δεν μπορούν να σχηματιστούν νέοι δεσμοί.¹⁶⁰

Οι ρητινώδεις κονίες χρησιμοποιούνται κυρίως για την συγκόλληση έμμεσων αποκαταστάσεων ή αισθητικών ενδορριζικών αξόνων. Τα βασικά τους πλεονεκτήματα αφορούν την μηχανική τους συμπεριφορά¹⁶¹, την δυνατότητα συγκόλλησης τόσο με το υλικό αποκατάστασης¹⁶² όσο και με τους οδοντικούς ιστούς με ή χωρίς την παρεμβολή συγκολλητικού συστήματος¹⁶³ και τις βέλτιστες οπτικές ιδιότητες όταν συγκριθούν με τις παραδοσιακές κονίες. Ωστόσο παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα που σχετίζονται με τον ανεπαρκή πολυμερισμό που μπορεί να οδηγήσει σε απορρόφηση νερού και αυξημένες τιμές διαλυτότητας¹⁶⁵ οδηγώντας σε ταχύτερη αποδόμηση από τα οξέα του στοματικού περιβάλλοντος. Η αποδόμηση των ρητινωδών κονιών ελαττώνει την αντοχή δεσμού μεταξύ κονιάς και υποστρώματος μέσω της δημιουργίας περιεμφρακτικού χώρου στο όριο της αποκατάστασης. Αυτό κλινικά μεταφράζεται σε απώλεια της αποκτάστασης λόγω αποκόλλησης, σπασίματος ή δευτερογενούς τερηδόνας.¹⁶⁶ Παράλληλα τα μη αντιδρώντα μονομερή μπορεί να επηρεάσουν τον πολφό προκαλώντας φλεγμονώδη αντίδραση.¹⁶⁷

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τον πολυμερισμό των ρητινωδών κονιών και να διακινδυνεύσουν την μακροβιότητα της αποκατάστασης. Αυτοί περιλαμβάνουν την σύνθεση του υλικού¹⁶⁸, πιθανές ακούσιες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο συγκολλητικό σύστημα και την κονία¹⁶⁹, χαρακτηριστικά της προς κόλληση αποκατάστασης^{158,170} και χαρακτηριστικά του συστήματος φωτοενεργοποίησης.¹⁷¹

4.2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΡΗΤΙΝΩΔΩΝ ΚΟΝΙΩΝ

Όπως προαναφέρθηκε οι ρητινώδεις κονίες που ενεργοποιούνται από το φως ή κάποια άλλη πηγή ενέργειας, ενδείκνυνται για αποκαταστάσεις που επιτρέπουν την διέλευση του φωτός,

στεφάνες με μεγάλη διαφάνεια και μικρού βάθους επένθετα¹⁶⁸. Οι κονίες αυτές παρέχονται με την μορφή μιας πάστας, που περιλαμβάνει ένα φωτοευαίσθητο συστατικό, συνήθως καμφοροκινόνη και μια τεταρτοταγή αμίνη. Η παρουσία του φωτός σε ένα μήκος κύματος περί τα 480 nm ενεργοποιεί την καμφοροκινόνη,¹⁷² η οποία συνδέεται με την τεταρτοταγή αμίνη και απελευθερώνει ελεύθερες ρίζες οι οποίες δίνουν την έναρξη για την μετατροπή των μονομερών. Οι κονίες αυτές έχουν απεριόριστο χρόνο εργασίας και ο πολυμερισμός αρχίζει αμέσως μετά την έκθεση του υλικού στο φως.¹⁷³

Οι χημικά πολυμεριζόμενες ή αυτο-πολυμεριζόμενες ρητινώδεις κονίες ενδείκνυνται κάτω από μεγάλες αποκαταστάσεις, ενδορριζικούς άξονες και στεφάνες αδιαφανείς που δεν επιτρέπουν τη διέλευση του φωτός.^{174,175} Οι περιορισμοί της χρήσης αυτών των κονιών αφορούν τον περιορισμένο χρόνο εργασίας¹⁷⁶ σε αντίθεση με τον ευρύ χρόνο πήξης-πολυμερισμού. Επίσης έχουν την τάση να αποκτούν μια πορτοκαλί απόχρωση λόγω της υψηλής συγκέντρωσης τεταρτοταγών αμινών (ενεργοποιητές).¹⁷⁷ Η αντίδραση πολυμερισμού στις αυτο-πολυμεριζόμενες κονίες απαιτεί τα συστατικά του συστήματος ενεργοποίησης-τεταρτοταγής αμίνη και υπεροξείδιο του βενζολίου-να έλθουν σε επαφή πράγμα που γίνεται με την ανάμειξη δύο παστών, της βάσης και του καταλύτη.

Οι κονίες διπλού πολυμερισμού αναπτύχθηκαν σε μια προσπάθεια να συνδυαστούν τα πλεονεκτήματα των συστημάτων φωτοπολυμερισμού και αυτοπολυμερισμού. Έτσι προσδοκάται η βέλτιστη μετατροπή των διπλών δεσμών, αυξημένος χρόνος εργασίας και μειωμένος χρόνος πήξης-πολυμερισμού.^{168,170,176} Σε αυτά τα συστήματα υπάρχει μια πάστα-καταλύτης με χημικό ενεργοποιητή, συνήθως υπεροξείδιο του βενζολίου, και μια πάστα-βάση που περιέχει την φωτοπολυμεριζόμενη φάση της κονίας και την τεταρτοταγή αμίνη για να αρχίσει ο πολυμερισμός.¹⁷⁸ Όταν οι δύο πάστες αναμειχθούν και εκτεθούν στο φως, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με φυσική (φωτο) και χημική (οξειδαναγωγική) ενεργοποίηση. Ο ιδανικός χρόνος εργασίας καθορίζεται από αναστολές του συστήματος αυτοκατάλυσης, και από το ποσοστό των ενεργοποιητών του συστήματος φωτοκατάλυσης.¹⁶⁸ Αυτό που αναμένεται είναι ότι σε περιοχές που δεν μπορεί να προσεγγίσει το φως, η αντίδραση μεταξύ τεταρτοταγούς αμίνης και υπεροξειδίου του βενζολίου θα επαρκεί για τον

αποτελεσματικό πολυμερισμό της κονιάς.^{173,178} Ωστόσο, όταν δεν γίνει ικανοποιητικός φωτοπολυμερισμός, οι κονίες διπλού πολυμερισμού παρουσιάζουν μικρότερο βαθμό μετατροπής διπλών δεσμών^{176,179,180} γεγονός που εμπλέκει τον κίνδυνο μικρότερης σκληρότητας¹⁷⁸, αυξημένης διαλυτότητας¹⁶⁰, μικρότερη αντοχή στην κάμψη και τη θλίψη^{178,181} και μικρότερη αντοχή δεσμού με την οδοντίνη σε σχέση με επαρκώς ενεργοποιούμενες με φως, κονίες διπλού πολυμερισμού.^{176,182} Έτσι όταν μια κονία διπλού πολυμερισμού αφηθεί να πολυμερισθεί χωρίς την εφαρμογή φωτός μόνο με την χημική της φάση ο βαθμός μετατροπής C=C είναι της τάξεως του 11% μετά από χρόνο πήξης -πολυμερισμού 10 min.¹⁷⁶ Αν λάβει κανείς υπόψην του τις περιπτώσεις κλινικής εφαρμογής αυτών κονιών αυτών τα 10 min αποτελούν ένα ανεπιθύμητα μεγάλο χρόνο για μια συγκολλητική κονία να πετύχει το μέγιστο των χαρακτηριστικό του πολυμερισμού, χωρίς να διακυβεύεται η ακεραιότητα των ορίων της αποκατάστασης.^{176,183}

Γενικά, οι φωτοπολυμεριζόμενες και οι διπλού πολυμερισμού κονίες που ενεργοποιούνται από το φως διαμέσου μιας αποκατάστασης μικρότερης των 2 mm έχουν υψηλότερο βαθμό μετατροπής διπλών δεσμών^{164,173,184,185} σε σχέση με μια αυτο-πολυμεριζόμενη ρητινώδη κονία. Όταν μια ρητινώδης κονία διπλού πολυμερισμού, αυτο-πολυμερίζεται η αντοχή στη κάμψη¹⁷⁶, το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα μειώνονται κατά 68,9%, 59,2% και 91,1% αντίστοιχα.¹⁶¹ Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τον βαθμό μετατροπής των διπλών δεσμών των αυτοπολυμεριζόμενων ρητινωδών κονιών, όπως:

- Η υψηλή συγκέντρωση αναστολέων του πολυμερισμού, που χρησιμοποιούνται για να επιμηκύνουν τον χρόνο ζωής του υλικού και να παρέχουν ικανοποιητικό χρόνο εργασίας από 2-5 min, οι οποίοι αναστέλλουν δυσμενώς τον πολυμερισμό του υλικού κατά την διαδικασία συγκόλλησης.
- Ο αργός ρυθμός της ενεργοποίησης πολυμερισμού και επομένως της μετάδοσης της αντίδρασης πολυμερισμού συγκριτικά με τα άμεσα φωτοενεργοποιούμενα υλικά.^{180,186-188}
- Η μικρή συγκέντρωση υπεροξειδίου του βενζολίου που εμπεριέχεται σε αυτά τα υλικά.^{180,186}

Επιπλέον η ανάμειξη των δύο παστών με το χέρι εγκλείει φυσαλίδες στη μάζα του υλικού γεγονός που προκαλεί μια ακόμα αναστολή του πολυμερισμού λόγω της παρουσίας του εγκλωβισμένου οξυγόνου.¹⁸⁹ Επίσης οι φυσαλίδες αυτές μπορούν να λειτουργήσουν σαν «αποθήκες» συγκέντρωσης τάσεων οδηγώντας σε ρωγμές της διεπιφάνειας¹⁶⁸. Αν και ερευνητικά φαίνεται πως η παρουσία των φυσαλίδων μειώνει τις τάσεις που παράγονται λόγω της συστολής πολυμερισμού, μέσω αλλαγής της αναλογίας επιφανειών συγκολλημένων προς ελεύθερες επιφάνειες¹⁹⁰, οι κλινικές εφαρμογές αυτού του στοιχείου δεν έχουν καθοριστεί. Οι προαναφερόμενοι πόροι μπορεί να δημιουργήσουν και αισθητικό πρόβλημα όταν μελετάμε συγκόλληση αισθητικών όψεων.¹⁹¹ Για την ελαχιστοποίηση των συνεπειών της ανάμειξης με το χέρι οι κατασκευαστές προτείνουν συστήματα αυτόματης ανάμειξης σε πιστόλι ή σύριγγα στο άκρο του οποίου εφαρμόζεται ένα ακρορύγχιο. Με τον τρόπο αυτό το προϊόν της ανάμειξης είναι ομοιογενές και ελαχιστοποιείται ο εγκλεισμός πόρων. Αυτό αμφισβητείται από κάποιους ερευνητές.¹⁶⁸

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως αν η συχνότητα του φωτός στην στοιβάδα της κονίας¹⁹⁰ είναι ελαττωμένη η χημική ενεργοποίηση της κονίας διπλού πολυμερισμού προάγει την μετατροπή των διπλών δεσμών όταν συγκριθεί με τα συστήματα αμιγούς φωτοενεργοποίησης.^{170,182,191,192} Ωστόσο η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτοπολυμερισμού είναι αμφιλεγόμενη^{158,180,183} και ποικίλλει από υλικό σε υλικό.¹⁸⁴ Έχει αποδειχθεί πως η απουσία συστατικών αυτοπολυμερισμού στα φωτοενεργοποιούμενα συστήματα επηρεάζει αρνητικά το ποσοστό μετατροπής διπλών δεσμών αφού τα φωτοενεργοποιούμενα συστατικά δεν εγγυώνται ικανοποιητικό βαθμό μετατροπής. Κάτι τέτοιο ισχύει σε πολυμερισμό ρητινώδους κονίας συγκόλλησης επένθετων μεγάλου πάχους. Σε κλινικές εφαρμογές όπου το φως αδυνατεί να φτάσει στην ρητινώδη κονία, όπως για παράδειγμα ισχύει στην περίπτωση των ενδορριζικών αξόνων, είναι επιθυμητή η χρήση ρητινωδών κονιών διπλού πολυμερισμού στις οποίες το σύστημα αυτοπολυμερισμού να λειτουργεί εξίσου ικανοποιητικά με το σύστημα φωτοπολυμερισμού.¹⁸³ Θα πρέπει να σημειωθεί πως δεν υπάρχει τέτοιο σύστημα στην οδοντιατρική αγορά.^{182,193,194} Γενικότερα η χημική ενεργοποίηση των ρητινωδών κονιών διπλού πολυμερισμού δεν μπορεί να αντισταθμίσει την απουσία φωτός κάτω από αποκαταστάσεις μεγάλου πάχους ακόμα και 24

ώρες μετά την έναρξη του πολυμερισμού.^{170,171,185,188,192,195,196} Ο βαθμός μετατροπής διπλών δεσμών μιας αυτοσυγκολλούμενης ρητινώδους κονιάς διπλού πολυμερισμού ποικίλλει από 37% όταν φωτοπολυμεριστεί για 20 s¹⁷⁶, σε 58% όταν πολυμεριστεί για 40 s,¹⁵⁹ γεγονός που αποδεικνύει άμεση συσχέτιση μεταξύ της έντασης του φωτός που λαμβάνεται από ένα φωτοενεργοποιούμενο υλικό και του βαθμού μετατροπής διπλών δεσμών.^{158,180,197} Ερευνητικές μελέτες αποδεικνύουν πως ο χρόνος ενεργοποίησης που προτείνεται από τον κατασκευαστή δεν επαρκεί για να επιτευχθεί το μέγιστο του ποσοστού μετατροπής.^{160,198} Προτείνεται συνεπώς αύξηση του χρόνου ενεργοποίησης. Σταδιακή αύξηση του χρόνου πολυμερισμού και επομένως της μετάδοσης φωτός, αυξάνει τη σκληρότητα ρητινώδων συγκολλητικών συστημάτων.¹⁹⁵

Σχετικά με τον χρόνο μετά τον πολυμερισμό ο βαθμός μετατροπής φωτοπολυμεριζόμενων και διπλού πολυμερισμού ρητινώδων κονιών 24 ώρες μετά τον πολυμερισμό σχετίζεται ευθέως με τον βαθμό πολυμερισμού αμέσως μετά την έκθεση στο φως.^{173,185} Υπάρχουν μερικές ρητινώδεις κονίες, κυρίως διπλού πολυμερισμού, που παρουσιάζουν σταδιακή αύξηση του βαθμού μετατροπής έως και 24 ώρες μετά.^{173,185,199-201} Υπολογίζεται πως μια καθυστέρηση στη φωτοενεργοποίηση ρητινώδων κονιών διπλού πολυμερισμού ενισχύει τις ιδιότητες τους¹⁶⁸ επιτρέποντας στα μονομερή της αυτοπολυμεριζόμενης φάσης να αντιδράσουν πριν εγκλωβιστούν στις πολυμερείς αλυσίδες που σχηματίζονται με την έναρξη του φωτοπολυμερισμού.^{180,202} Καθυστέρηση του φωτοπολυμερισμού για 2 min έχει βρεθεί πως δεν έχει καμία επίδραση στην αντοχή δεσμού ρητινώδους κονιάς και οδοντικού υποστρώματος.²⁰⁰ Από την άλλη πλευρά, παρατεταμένος χρόνος έναρξης πολυμερισμού, για παράδειγμα 10 min, μπορεί να επηρεάσει τον συνολικό βαθμό μετατροπής διπλών δεσμών¹⁸⁰ και να αυξήσει την προσρόφηση νερού.¹⁶⁰ Κάτω από ιδανικές συνθήκες οι φωτοπολυμεριζόμενες ρητινώδεις κονίες επιδεικνύουν υψηλότερο βαθμό μετατροπή από τις αυτο-πολυμεριζόμενες ανεξαρτήτως της εμπορικής επωνυμίας.^{162,180} Ωστόσο ο βαθμός μετατροπής των ρητινώδων κονιών διπλού πολυμερισμού είναι εξαρτώμενος από το υλικό, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι σχετίζεται περισσότερο με την εμπορική επωνυμία παρά με την ταξινόμηση του υλικού καθαυτή.^{170,181,187,190,191,199,201,203,204} Για παράδειγμα ο βαθμός μετατροπής μιας συγκεκριμένης ρητινώδους κονιάς διπλού πολυμερισμού (RelyX ARC, 3M

ESPE, St. Paul, MN, USA) κυμαίνεται από 81% ως 61% αν ο πολυμερισμός γίνει με ή χωρίς φως, και από 56% ως 36% για μια άλλη ρητινώδη κονία (RelyX, Unicem 3M ESPE, St. Paul, MN, USA) όταν αυτή πολυμεριστεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες.¹⁵⁹ Η διαφορά αυτή αιτιολογείται από την διαφορά στη σύνθεση ανάμεσα στα δύο υλικά. Κάποιες ρητινώδεις κονίες περιέχουν εως και διπλάσιο υπεροξειδίο του βενζολίου από κάποιες άλλες. Ο χαμηλός βαθμός μετατροπής επηρεάζει σημαντικές ιδιότητες των ρητινωδών κονιών.¹⁹⁵ Ρητινώδεις κονίες διπλού πολυμερισμού παρουσιάζουν λιγότερη τοξικότητα και διαλυτότητα από αντίστοιχες που πολυμερίζονται μέσω του χημικού μηχανισμού μόνο.^{196,205} Ο διπλός πολυμερισμός προκαλεί ταχεία αύξηση της σκληρότητας, ενώ αυτοπολυμεριζόμενα δείγματα παρέμεναν μαλακά 30min εως και 1 ώρα μετά την ανάμειξη.¹⁹⁵ Ο διπλός πολυμερισμός επιτυγχάνει βελτιωμένη αντοχή δεσμού,¹⁸⁴ και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες όπως η αντοχή στην κάμψη, σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας συγκριτικά με αμιγώς φωτοπολυμεριζόμενες ή αυτοπολυμεριζόμενες ρητινώδεις κονίες.^{161,195} Οι συγκολλούμενες και αυτο-συγκολλούμενες ρητινώδεις κονίες έχουν λειτουργικά μονομερή όπως το 10-MDP, το 4-META και φωσφορικούς εστέρες. Αυτές οι ρητινώδεις κονίες έχουν μηχανισμό διπλού πολυμερισμού. Οι αυτο-συγκολλούμενες ρητινώδεις κονίες έχουν όξινες λειτουργικές δυνατότητες, ώστε να επιτρέπουν την απομεταλλικοποίηση της οδοντικής ουσίας²⁰⁷ και αμέσως μετά την ανάμειξη των συστατικών και την εφαρμογή της κονίας στην οδοντική επιφάνεια αρχίζει μια αντίδραση οξέος-βάσης ανάμεσα στις όξινες ομάδες των μονομερών και τις ενισχυτικές ουσίες του υλικού αποκατάστασης ή της μεταλλικοποιημένης οδοντικής επιφάνειας.²⁰¹ Ωστόσο αυτά τα όξινα μονομερή επηρεάζουν αρνητικά τον βαθμό μετατροπής των ρητινωδών κονιών αφού εμπλέκονται με τον ενεργοποιητή αμίνη.¹⁷⁶ Αυτή η εμπλοκή επηρεάζει τόσο τον μηχανισμό αυτο- πολυμερισμού όσο και τον μηχανισμό διπλού πολυμερισμού.²⁰⁸ Η χαμηλή συστολή πολυμερισμού που παρουσιάζουν κάποιες αυτοπολυμεριζόμενες ρητινώδεις κονίες μπορεί να είναι απόδειξη του χαμηλού βαθμού μετατροπής.²⁰⁹ Πραγματικά υπάρχει μια σημαντική διακύμανση στο βαθμό μετατροπής διαφορετικών υλικών^{201,209} και η αύξηση της έκθεσης στο φως από τα 20s στα 40s δεν βελτιώνει τις τιμές αυτές ακόμα και μετά από 6 ώρες.²⁰¹ Παρόμοια λειτουργεί και η αύξηση της θερμοκρασίας.²⁰⁹ Αν ωστόσο συγκρίνουμε την παρουσία ή μη φωτοενεργοποίησης θα διαπιστώσουμε ότι το φως μπορεί να προσδώσει εως και 10%

βαθμούς αύξηση στο βαθμό μετατροπής.²⁰⁹ Για την αντιστάθμιση της αντίδρασης ανάμεσα στα όξινα μονομερή και τις αμίνες ενεργοποίησης των αυτο-συγκολλούμενων ρητινωδών κονιών έχουν προταθεί κάποια σουλφιδικά άλατα (sodium aryl sulfate, aryl-borate), τα οποία δεν έχουν να επιδείξουν κάποια αξιολογη μεταβολή.¹⁷⁶

Ένας άλλος τρόπος για την αύξηση της κινητικής του πολυμερισμού ρητινωδών συγκολλητικών συστημάτων είναι η αύξηση της θερμοκρασίας.^{187,212} Οι κονίες υψηλού ιξώδους έχουν χαμηλότερο βαθμό μετατροπής από τις κονίες χαμηλού ιξώδους²¹⁰ πιθανότατα λόγω μειωμένης κινητικότητας των μονομερών στα παχύρρευστα υλικά. Η αύξηση της θερμοκρασίας πριν και κατά την διάρκεια του πολυμερισμού, οδηγεί σε αύξηση του βαθμού μετατροπής λόγω αύξησης της κινητικότητας των μονομερών και των ελευθέρων ριζών^{192,211} και της συχνότητας σύγκρουσης των μη αντιδρώντων ενεργών ομάδων που προέρχονται από τη μείωση του ιξώδους του υλικού.^{211,212} Ωστόσο η προθέρμανση (50 °C) ρητινωδών κονιών διπλού πολυμερισμού με μεγαλύτερη συγκέντρωση του χημικού ενεργοποιητή οξειδίου του βενζολίου μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση του χρόνου εργασίας. Η κλινική εφαρμογή της τεχνικής της προθέρμανσης είναι αμφισβητήσιμη αφού σε ότι αφορά τους οδοντικούς ιστούς η προθέρμανση δε μπορεί να ξεπεράσει τους 37,5 °C.^{187,212}

4.3. ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΕΝΔΟΡΡΙΖΙΚΩΝ ΑΞΟΝΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΝΗ

Με βάση τις αρχές της φυσικής η συγκόλληση είναι η ανάπτυξη δεσμών όπως αυτή προκύπτει από τη σχέση μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας της οδοντικής επιφάνειας και της ικανότητας διαβροχής του συγκολλητικού συστήματος.²¹³

Βασική προϋπόθεση για συγκόλληση με την οδοντίνη του ριζικού σωλήνα είναι η ικανότητα του επεμβαίνοντα να πετύχει ένα απόλυτα «καθαρό» και ελεγχόμενο χώρο για την συγκόλληση του άξονα. Κάτι τέτοιο δεν είναι ιδιαίτερα εύκολο καθώς διάφορα στοιχεία της ενδοδοντικής θεραπείας τροποποιούν την συμπεριφορά της ενδορριζικής οδοντίνης, ενώ η όλη διαδικασία είναι εξαιρετικά δύσκολη απο εργονομικής άποψης.²¹⁴ Μολονότι η τοποθέτηση του ενδορριζικού άξονα προϋποθέτει την επιτυχή ολοκλήρωση της ενδοδοντικής

θεραπείας υπάρχουν στοιχεία που αφορούν την ενδοδοντική θεραπεία καθ' αυτήν και κατά συνέπεια κρίνεται σκόπιμη η αναφορά τους.

Ενδοδοντική ζώνη ξεσμάτων. Η ζώνη των ξεσμάτων στο ριζικό σωλήνα παράγεται κατά την χημικομηχανική επεξεργασία του σωλήνα. Οι κινήσεις τριβής των ενδοδοντικών εργαλείων έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και των δυνάμεων έλξης. Κατά συνέπεια η ζώνη των ξεσμάτων προσκολλάται στην υποκείμενη επιφάνεια της οδοντίνης κατά τρόπο που καθιστά δύσκολη έως αδύνατη την αφαίρεση της με τα υγρά των διακλυσμών.¹⁶⁰ Η ζώνη των ξεσμάτων έχει πάχος από 0,5 έως 2 μm ενώ σε πιο ακρορριζική οδοντίνη μπορεί να φτάσει ως και τα 40 μm. Αποτελείται από οργανικές και ανόργανες ουσίες, αποσπασμένα κομμάτια οδοντινοβλαστών μικροοργανισμούς και νεκρωτικό υλικό.^{216,217} Αντιλαμβάνεται κανείς πόσο κρίσιμη είναι η παρουσία της για αποτελεσματική συγκόλληση, ενώ εξίσου κρίσιμη είναι η επιλογή του συγκολλητικού συστήματος που θα αφαιρέσει ή θα τροποποιήσει την ζώνη των ξεσμάτων.

Προετοιμασία του φρεατίου για τον άξονα και δευτερογενής ζώνη ξεσμάτων. Εκτός από την παραδοσιακή ζώνη ξεσμάτων που δημιουργείται κατά την φάση της χημικομηχανικής επεξεργασίας του ριζικού σωλήνα δημιουργείται μια επιπρόσθετη ζώνη ξεσμάτων κατά την δημιουργία του φρεατίου για την υποδοχή του άξονα.²¹⁸ Αυτή είναι μεγαλύτερη σε πάχος και περιλαμβάνει ξέσματα και υπολείμματα φυράματος και κυρίως εμφρακτικού υλικού που σαφώς επηρεάζουν την συγκόλληση. Τα υπολείμματα αυτά πλαστικοποιούνται από την αναπτυσσόμενη θερμότητα από την χρήση των τρυπάνων και σαφώς δυσχεραίνουν την εφαρμογή των αδροποιητικών και συγκολλητικών συστημάτων.²¹⁹ Για την αφαίρεση αυτής της δευτερογενούς ζώνης ξεσμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μέσα. Από κάποιους ερευνητές προτείνεται η χρήση φωσφορικού οξέος, η οποία όμως κρίνεται επισφαλής αφού οδηγεί στη δημιουργία περιοχών «βαθιάς» απομεταλλικοποίησης της ενδοσωληναριακής οδοντίνης, εναλλασσόμενων με περιοχές καλυμένες με ποικιλία ξεσμάτων. Άλλοι ερευνητές προτείνουν την έκπλυση με υποχλωριώδες νάτριο πριν την εφαρμογή της ρητινώδους κονίας²²⁰ πρόταση η οποία τίθεται και αυτή υπό αμφισβήτηση αφού το υποχλωριώδες προκαλεί αναστολή στη πήξη των ρητινωδών σκευασμάτων . Τέλος αναφέρεται η χρήση

συστημάτων υπερήχων σε συνδυασμό με εφαρμογή EDTA που οδηγεί σε αφαίρεση των ξεσμάτων και διάνοιξη των οδοντινοσωληναρίων.²¹⁹ Ανεξαρτήτως όμως της τεχνικής που θα επιλεγεί για την αφαίρεση των ξεσμάτων ιδιαίτερη σημασία έχει το συγκολλητικό σύστημα που θα χρησιμοποιηθεί.

Χρήση διαλυμάτων. Κατά την διάρκεια της ενδοδοντικής θεραπείας η οδοντίνη του ριζικού σωλήνα εκτίθεται σε διάφορα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση του σωλήνα και την διευκόλυνση της ενδοδοντικής θεραπείας. Τα σκευάσματα αυτά δύναται να προκαλέσουν τροποποιήσεις στην επιφάνεια της οδοντίνης και κατ' επέκταση να επηρεάσουν την αλληλεπίδραση με τα ρητινώδη υλικά που χρησιμοποιούνται για την έμφραση του ριζικού σωλήνα ή για την συγκόλληση στων ενδορριζικών αξόνων. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα σκευάσματα είναι το υποχλωριώδες νάτριο και το EDTA,²²¹⁻²²³ ενώ για την χημική επεξεργασία του ριζικού σωλήνα έχει προταθεί το κιτρικό οξύ και η χλωρεξιδίνη.

Το υποχλωριώδες νάτριο αν και θεωρείται το ιδεώδες υγρό διακλυσμών για την απολύμανση και την αντισηψία του ριζικού σωλήνα δημιουργεί προβλήματα λόγω των έντονων οξειδωτικών ιδιοτήτων του. Συγκεκριμένα δημιουργεί στην επιφάνεια της οδοντίνης μια ζώνη πλούσια σε οξυγόνο, που αποδεδειγμένα επηρεάζει την δύναμη του δεσμού με τα συγκολλητικά συστήματα και προκαλεί αύξηση της μικροδιείσδυσης.²²²⁻²²⁴ Για την υπερκέραση αυτού του προβλήματος προτείνεται ακολούθως της χρήσης του υποχλωριώδους νατρίου η χρήση 10% ασκορβικού οξέος ή ασκορβικού νατρίου. Με την εφαρμογή των διαλυμάτων αυτών η οξειδωμένη επιφάνεια της ενδοσωληναριακής οδοντίνης μετατρέπεται σε αναγωγική, οπότε αποκαθίσταται το οξειδαναγωγικό δυναμικό της οδοντίνης και διευκολύνεται ο πολυμερισμός του χρησιμοποιούμενου ρητινώδους συστήματος. Εκτός από το υποχλωριώδες νάτριο και το EDTA, και η χρήση H₂O₂ που σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιείται για τη αφαίρεση υπολειμμάτων πολφικού ιστού και ρινισμάτων οδοντίνης δρα αρνητικά στην επίτευξη ικανοποιητικού δεσμού μεταξύ συγκολλητικού συστήματος και οδοντίνης.²²⁴

Εναλλακτικά προτείνεται η χρήση διαλυμάτων διγλυκονικής χλωρεξιδίνης ως υγρό διακλυσμών με πολλά πλεονεκτήματα στην αντοχή του δεσμού μεταξύ οδοντίνης και συγκολλητικών πολυμερών.²²⁵ Σημαντική είναι και η επίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου

στην δύναμη του δεσμού. Το υδροξείδιο του ασβεστίου, σε πολτώδη μορφή, χρησιμοποιείται μεταξύ των συνεδριών μιας ενδοδοντικής θεραπείας λόγω των αντιμικροβιακών του ιδιοτήτων. Με δεδομένο ότι η πλήρης αφαίρεσή του είναι πρακτικά αδύνατη δρα αρνητικά στην συγκόλληση δρώντας ως φυσικός φραγμός. Επιπλέον λόγω του βασικού pH αλληλεπιδρά με τους όξινους τροποποιητές/αδροποιητές των αυτοσυγκολλούμενων ρητινωδών κονιών μειώνοντας τη αδροποιητική τους ικανότητα και συνεπώς τη δύναμη του δεσμού.^{226,227}

Επιπλέον και τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για την επανάληψη της ενδοδοντικής θεραπείας φαίνεται να επηρεάζουν την συγκόλληση.²²⁹ Το χλωροφόρμιο και το αλοθάνιο, τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα διαλυτικά γουταπέρκας, επηρεάζουν τόσο την χημική σύνθεση της επιφάνειας της οδοντίνης όσο και την υποκείμενη οργανική μήτρα της οδοντίνης διαταράσσοντας την αλληλεπίδραση της με τα ρητινώδη συγκολλητικά συστήματα. Συγχρόνως τα διαλύματα αυτά επικάθονται σαν μεμβράνη στα τοιχώματα της οδοντίνης του ριζικού σωλήνα, μειώνοντας σημαντικά την αντοχή του δεσμού με τους συγκολλητικούς παράγοντες.^{228,229}

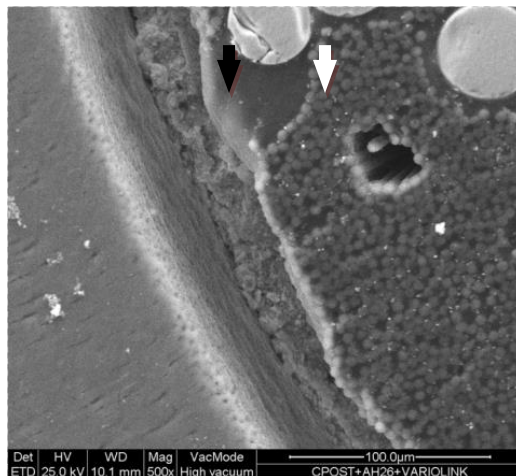
Ευγενόλη. Όπως είναι γνωστό η χρήση ευγενόλης δρα ανασταλτικά στον επαρκή πολυμερισμό των ρητινών. Η ευγενόλη εκτός από συστατικό φυράματος για την έμφραξη του ριζικού σωλήνα μπορεί να υπάρχει ως κατάλοιπο προσωρινών κονιών ή προσωρινών αποκαταστάσεων.²³⁰⁻²³² Η ευγενόλη αυτή έχει την δυνατότητα διείσδυσης στα οδοντινοσωληνάρια καθιστώντας επισφαλή την συγκόλληση με τις ρητινώδεις κονίες. Αποτελεσματική για την απομάκρυνση της ευγενόλης φαίνεται να είναι η εφαρμογή φωσφορικού οξέος 37%. Το φωσφορικό οξύ δεν είναι απαραίτητο να είναι σε μορφή γέλης αλλά και σε υδαρή μορφή οπότε διεισδύει καλύτερα και εκπλύεται καλύτερα. Σύμφωνα μάλιστα με κάποιους ερευνητές η μολυνθείσα ζώνη μειώνεται σημαντικά και η οδοντίνη απομεταλλικοποιείται σε βάθος 9-10 μm.²³³ Ικανοποιητικά αποτελέσματα φαίνεται να έχει και η έκπλυση με αλκοόλη μέσω ειδικών εντριπτήρων. Κατά συνέπεια στην καθημερινή κλινική πρακτική θα πρέπει να προτιμάται η χρήση συγκολλητικών συστημάτων που περιλαμβάνουν ξεχωριστό αδροποιητή.²³⁴

Λευκαντικοί παράγοντες. Ο αποχρωματισμός των ενδοδοδικά θεραπευμένων δοντιών, συχνά αποτελεί ένα ανεπιθύμητο επακόλουθο της ενδοδοδικής θεραπείας. Για την αντιμετώπιση αυτού του αισθητικού προβλήματος, χρησιμοποιούνται διάφορα σκευάσματα λεύκανσης.^{235,236} Ωστόσο παρά τα ικανοποιητικά αισθητικά αποτελέσματα παρουσιάζονται και κάποιες «παρενέργειες» αυτής της θεραπείας, οι οποίες περιλαμβάνουν μείωση της αντοχής του δεσμού των χρησιμοποιούμενων ρητινωδών σκευασμάτων. Έχει αναφερθεί ότι η μείωση της αντοχής του δεσμού οφείλεται στην πλούσια σε οξυγόνο στοιβάδα που καταλείπεται μετά την εφαρμογή των προϊόντων της λεύκανσης. Τα προϊόντα αυτά περιέχουν στην πλειοψηφία τους υπεροξείδιο του υδρογόνου ή υπεροξείδιο του καρβαμιδίου και κατά συνέπεια το ενεργό οξυγόνο δημιουργεί μια ζώνη αναστολής πολυμερισμού των ρητινωδών σκευασμάτων.²³⁷ Επιπλέον αναφέρεται από κάποιους ερευνητές ότι η υψηλή συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου προκαλεί μείωση της μικροσκληρότητας της οδοντίνης, γεγονός το οποίο πιθανότατα επηρεάζει την συγκολλητική ικανότητα των ρητινωδών σκευασμάτων με την λευκασμένη επιφάνεια.²³⁸

Γεωμετρικοί παράγοντες. Η χρησιμοποίηση ρητινωδών κονιών για την συγκόλληση των ενδορριζικών αξόνων μετά το πέρας της ενδοδοδικής θεραπείας εγείρει ερωτηματικά σχετικά με τις τάσεις που αναπτύσσονται λόγω της συστολής πολυμερισμού. Είναι γνωστό ότι κατά την διαδικασία του πολυμερισμού δημιουργούνται δυνάμεις συστολής ικανές να προκαλέσουν την αποκόλληση της ρητίνης από την οδοντίνη με αποτέλεσμα την δημιουργία μικροκενών και την πρόκληση μικροδιείσδυσης (Εικόνα 19). Ωστόσο εκτός από την συστολή πολυμερισμού και άλλοι παράγοντες επηρεάζουν τις δυνάμεις συστολής και τον σχηματισμό μικροκενών.²³⁹

Οι Feilzer και συν.²⁴⁰ αναφέρουν ότι οι δυνάμεις συστολής σχετίζονται με τον παράγοντα διαμόρφωσης κοιλότητας ή αλλιώς C-factor. Ο παράγοντας αυτός ορίζεται ως η αναλογία των συγκολλημένων προς τις ελεύθερες επιφάνειες και όταν είναι πάνω από ένα ορισμένο όριο, η ανάπτυξη τάσεων υπερβαίνει την αντοχή του δεσμού πολλών συγκολλητικών παράγοντων. Η γεωμετρία της κοιλότητας του ριζικού σωλήνα είναι μη ευνοϊκή αφού οι ελεύθερες επιφάνειες μειώνονται και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι αναπτυσσόμενες δυνάμεις συστολής να μην

αποσβαίνονται αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα αποκόλλησης του συγκολλητικού παράγοντα από τα τοιχώματα του ριζικού σωλήνα. Ο Braga και συν. ²⁴¹ μελετώντας την σημασία των διαστάσεων της κοιλότητας στην ανάπτυξη δυνάμεων συστολής στις πολυμερείς



ΕΙΚΟΝΑ 19: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου φαίνεται σε τομή κατασκευαστική ανωμαλία-κενοτόπιο στην μάζα του άξονα (λευκό βέλος) καθώς και φυσαλίδα στην μάζα της ρητινώδους κονίας (μαύρο βέλος)

αποκαταστάσεις, έδειξε ότι μεγαλύτερη σημασία στη δύναμη του δεσμού παίζει το βάθος της κοιλότητας συγκριτικά με την διάμετρο. Ανάγοντας αυτά τα αποτελέσματα στο ριζικό σωλήνα αντιλαμβάνεται κανείς ότι η επιδραση των δυνάμεων συστολής είναι ακόμα χειρότερη. Έτσι στον ριζικό σωλήνα ο παράγοντας C παίρνει τιμές πάνω από 200, ενώ στις μυλικές αποκαταστάσεις οι τιμές αυτού του παράγοντα κυμαίνονται από 1 έως 5.²⁴² Για την καλύτερη κατανόηση του τι ακριβώς συμβαίνει με την συγκόλληση μέσα στον ριζικό σωλήνα έχει γίνει προσπάθεια να συμπεριληφθούν και άλλοι παράγοντες όπως το πάχος της συγκολλητικής κονίας. Βρέθηκε λοιπόν ότι όσο το πάχος του συγκολλητικού μειώνεται, μειώνεται η ογκομετρική συστολή η οποία οδηγεί σε μείωση της τάσεως συστολής (shrinkage stress ή S-factor). Επίσης με δεδομένο ότι η ρευστότητα των συστημάτων συγκόλλησης στον ριζικό σωλήνα είναι μεγαλύτερη αυτής των εμφρακτικών συνθέτων υλικών, η ανάπτυξη τάσεων μειώνεται. Παρόλα αυτά, η συγκόλληση στον ριζικό σωλήνα παραμένει επισφαλής ειδικά όταν συγκριθεί με έμμεσες υπερμυλικές αποκαταστάσεις.²⁴⁰

Σχετικά πρόσφατα κάποιοι ερευνητές εισήγαγαν την υπόθεση ότι η συγκράτηση του άξονα στον ριζικό σωλήνα είναι αποτέλεσμα τριβής των τοιχωμάτων του άξονα με τα τοιχώματα του ριζικού σωλήνα μέσω της παρεμβολής της συγκολλητικής κονίας. Ωστόσο η τριβή μπορεί να παίζει ρόλο στην συγκράτηση του άξονα μόνο όταν έχει προηγηθεί αποτυχία στην συγκόλληση. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως η δημιουργία δεσμού μεταξύ άξονα και ρητινώδους κονίας, προέρχεται κυρίως από μικρομηχανική και όχι χημική συγκράτηση αφού στο αυχενικό τριτημόριο του ριζικού σωλήνα υβριδική ζώνη δύσκολα σχηματίζεται. Επιπλέον σε αυτή την υπόθεση θα πρέπει να παίζει ρόλο και η σύνθεση του συγκολλητικού παράγοντα σε μοριακό επίπεδο. Αυτά σε συνδυασμό με το ανεπαρκή αριθμό μελετών δείχνει πως η υπόθεση αυτή χρειάζεται περαιτέρω έρευνα.^{243,244}

Στους γεωμετρικούς παράγοντες θα πρέπει να συμπεριλάβουμε και το γεγονός ότι η πλειονότητα των αξόνων έχει κυλινδρικό σχήμα και συγκολλώνται σε ένα αποπεπλατυσμένο ή ωοειδή και μάλλον κωνικό ριζικό σωλήνα. Έτσι το πάχος της συγκολλητικής κονίας δεν είναι ομοιόμορφο σε όλο το μήκος του άξονα. Αυτό επηρεάζει την κατανομή των συγκλεισιακών δυνάμεων και κατά συνέπεια την ποιότητα και την διάρκεια της συγκόλλησης. Για την βελτίωση αυτού του προβλήματος έχουν εισαχθεί στην αγορά άξονες ποικίλης κωνικότητας καθώς και εγχάρακτοι, των οποίων η αποτελεσματικότητα είναι υπό διερεύνηση.^{244- 247}

Επιλογή συγκολλητικών συστημάτων. Για την βελτίωση της συγκόλλησης με την οδοντίνη έχει προταθεί μια τεχνική «υγρής» συγκόλλησης η οποία στηρίζεται στην αιθανόλη.²⁴⁸ Η αρχική τεχνική της «υγρής» συγκόλλησης, των συγκολλητικών που λειτουργούν με αδροποίηση και έκπλυση προυποθέτει νερό το οποίο βρίσκεται στον ενδοσωληναριακό χώρο του δικτύου κολλαγόνου της οδοντίνης και το οποίο αντικαθίσταται από πολικές ενώσεις αυτών των συγκολλητικών και τελικά από ρητίνες. Αναφέρεται ότι αντικαθιστώντας το νερό στην απομεταλλικοποιημένη μήτρα κολλαγόνου με αιθανόλη μπορεί να προληφθεί ο διαχωρισμός των φάσεων των υδρόφοβων διμεθακρυλικών αφού πλέον θα εφαρμόζονται σε βάση οδοντίνης με αιθανόλη.^{248,249} Οι Pashley και συν.²⁴⁸ χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο της υβριδικής στοιβάδας έδειξαν ότι η «υγρή» συγκόλληση με αιθανόλη είναι ανώτερη από αυτή με νερό, ωστόσο η αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου βρίσκεται ακόμα σε έρευνα.

Μακροπρόθεσμη αποτυχία συγκόλλησης λόγω γήρανσης, αποδόμησης. Με δεδομένο ότι η υβριδική στοιβάδα είναι ένα σύνθετο μείγμα κολλαγόνου, υδροξυαπατίτη και συγκολλητικών μονομερών δεν θα πρέπει να παραβλέπουμε ότι και τα τρία αυτά συστατικά υφίσταται την διαδικασία της γήρανσης, η οποία σαφώς μπορεί να οδηγήσει σε κατάρρευση της διεπιφάνειας συγκόλλησης και κατά συνέπεια σε αποκόλληση. Περιγράφονται δύο μοντέλα αποδόμησης της υβριδικής στοιβάδας,²⁵⁰ μετά από φύλαξη σε νερό για ένα χρόνο: 1) υδρόλυση της ρητίνης από τον χώρο της ενδοσωληναριακής οδοντίνης και 2) αποδιοργάνωση των ινών του κολλαγόνου. Αυτά τα φαινόμενα εξασθενούν τον δεσμό ρητίνης-οδοντίνης επιτρέποντας την μικροδιείσδυση και τελικά την αποτυχία της συγκόλλησης. Η διαδικασία γήρανσης και αποδόμησης της υβριδικής στοιβάδας αποτελεί μια εξαιρετικά περίπλοκη διαδικασία στην οποία εμπλέκεται η δράση ειδικών ενζύμων MMPs.²⁵¹ Ωστόσο αποτελεί διαδικασία που έχει μελετηθεί κυρίως στην μυλική οδοντίνη και παραμένουν ερωτηματικά για το αν τα ίδια φαινόμενα λαμβάνουν χώρα στα ενδοδοντικά θεραπευμένα δόντια όπου το ποσοστό της υγρασίας είναι σαφώς χαμηλότερο και που η σύσταση της οδοντίνης έχει επηρεαστεί από τα διαλύματα της ενδοδοντικής θεραπείας.

Διάδοση φωτοπολυμερισμού. Στην οδοντιατρική αγορά διατίθενται διαφανείς πολυμερείς άξονες οι οποίοι σύμφωνα με τους κατασκευαστές τους φέρονται να έχουν την δυνατότητα να επιτρέπουν την διέλευση του φωτός κατά μήκος των αξόνων, επιτρέποντας τον φωτοπολυμερισμό της ρητινώδους κονίας. Εντούτοις εγείρονται ερωτηματικά καθώς δεν υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες για το ποιοι είναι οι άξονες που επιτρέπουν την μετάδοση του φωτός και σε ποια ένταση. Επίσης είναι ασαφές αν το φως κυρίως δρα στο ακρορριζικό τμήμα του άξονα ή στα πλευρικά τοιχώματα, αλλά και για την επίδραση στην σκληρότητα της χρησιμοποιούμενης ρητινώδους κονίας. Αναμφίβολα δεν συνιστάται η χρήση φωτοπολυμεριζόμενων ρητινωδών κονιών, αλλά προτείνεται η χρησιμοποίηση ρητινωδών κονιών διπλού πολυμερισμού.²⁵² Η χρήση αυτοπολυμεριζόμενων ρητινωδών κονιών εγγυάται τον πολυμερισμό χωρίς την επίδραση του μήκους του παρασκευασμένου για την υποδοχή του άξονα φρεατίου, όμως από άποψη εργονομικών χαρακτηριστικών υστερεί αφού δεν επιτρέπει τον έλεγχο της αντίδρασης πολυμερισμού και παράλληλα περιορίζει τα χρονικά περιθώρια των χειρισμών.²⁵³ Οι διπλού πολυμερισμού ρητινώδεις κονίες συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των

αυτοπολυμεριζόμενων και φωτοπολυμεριζόμενων κονιών, υπό την προϋπόθεση ότι προηγείται η φάση του αυτοπολυμερισμού και έπεται εκείνη του φωτοπολυμερισμού μετά την παρέλευση τουλάχιστον τριών λεπτών από την έδραση του άξονα στο ριζικό σωλήνα. Ο τύπος πολυμερισμού σχετίζεται και με το ποσοστό της συστολής μετά τον πολυμερισμό, η οποία αποτελεί βασικό παράγοντα για την επιτυχία της συγκόλλησης, αν λάβει κανείς υπ' όψη τους γεωμετρικούς περιορισμούς που υπάρχουν στο ριζικό σωλήνα.^{253,254,265}

4.4. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΠΡΟΑΓΟΥΝ ΤΗΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ

Η συγκράτηση του άξονα υαλονημάτων και της πολυμερούς αποκατάστασης εξαρτάται από την ποιότητα του δεσμού που επιτυγχάνεται ανάμεσα στις διάφορες διεπιφάνειες.²⁵⁶ Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μελετών που αφορά την συγκόλληση των πολυμερών αξόνων με την οδοντίνη του ριζικού σωλήνα. Από την εισαγωγή ακόμα των πολυμερών ενδορριζικών αξόνων οι προσπάθειες των ερευνητών στρέφονται στην βελτίωση του δεσμού του άξονα με την οδοντίνη της ρίζας.²⁵⁷⁻²⁵⁹ Παρά τις συνεχόμενες βελτιώσεις των συγκολλητικών συστημάτων η συγκόλληση με την οδοντίνη της ρίζας παραμένει υποδεέστερη σε σύγκριση με τη μυλική οδοντίνη.²⁶⁰ Βασικά προτείνονται τρεις κατεργασίες οι οποίες έχουν σαν στόχο την βελτιστοποίηση της ποιότητας του δεσμού μεταξύ του άξονα υαλονημάτων και της ρητινώδους κονίας.

1. Κατεργασίες που οδηγούν σε χημικό δεσμό μεταξύ ρητίνης και άξονα

Ένας μεγάλος αριθμός μελετών προτείνει την χρήση σιλανιούχων συγκολλητικών παραγόντων με την μορφή επικάλυψης πάνω στον άξονα με στόχο την προαγωγή της συγκόλλησης των ανόργανων επιφανειών με τα μόρια των πολυμερών.^{259,261,262} Τα οργανοσιλάνια με τύπο R'-Si-(OR)₃ αποτελούνται από μια οργανική λειτουργική ομάδα (R') και τρεις αλκοξυλομάδες (R). Η χημική αντίδραση ξεκινά με την υδρόλυση των αλκοξυλομάδων (R) σε σιλανόλες (SiOH) που συμπυκνώνονται σχηματίζοντας δεσμούς σιλοξάνης. Μολονότι οι σιλανιούχοι συγκολλητικοί παράγοντες έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στην συγκόλληση πολυμερών με κεραμικά υλικά η χρήση τους για επάλειψη των πολυμερών αξόνων με στόχο την αποτελεσματικότερη συγκόλληση από πολλούς αμφισβητείται. Οι Goracci και συν.²⁶⁰

επέδειξαν βελτίωση του δεσμού μεταξύ προσιλιανοποιημένων πολυμερών ενδορριζικών αξόνων και σύνθετης ρητίνης υψηλής ρευστότητας όταν αυτή χρησιμοποιήθηκε σαν υλικό αποκατάστασης. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα οδηγήθηκαν και οι Aksornmuang και συν.^{263,264} όπου σε έρευνά τους επιβεβαίωσαν την ενισχυτική δράση εφαρμογής σιλανίου στην αντοχή του δεσμού μεταξύ πολυμερών υλικών αποκατάστασης διπλού πολυμερισμού και διαφανών αξόνων υαλονημάτων. Τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών στηρίζονται στην ικανότητα του σιλανίου να αυξάνει την δυνατότητα διαβροχής της επιφάνειας δημιουργώντας χημικό δεσμό με τις -OH ομάδες του υποστρώματος. Παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που εμφανίζονται σε κάποιες μελέτες, οι αντοχές που επιτυγχάνονται είναι σίγουρα χαμηλότερες εκείνων που αφορούν την εφαρμογή του σιλανίου απευθείας στην οδοντική ουσία. Η βασική αιτία για αυτό είναι η αδυναμία χημικής σύνδεσης των μεθακρυλικών μονομερών των συνθέτων ρητινών και της εποξικής ρητίνης που υπάρχει στην μήτρα των πολυμερών αξόνων και αυτό διότι τα εποξικά πολυμερή εμφανίζουν υψηλό βαθμό μετατροπής και υψηλά διασταυρούμενες δομές.²⁶⁵

Για την βελτίωση του μηχανισμού της χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο σιλάνιο και στην ανόργανη επιφάνεια, η αντίδραση μπορεί να επιταχυνθεί μέσω κατεργασίας με οξύ ή μέσω θερμικής κατεργασίας. Η θερμική κατεργασία της σιλανοποιημένης υάλου αποτελεί μια ιδιαίτερα κοινή διαδικασία στην βιομηχανία της υάλου που μεγιστοποιεί την αντοχή δεσμού.²⁶⁶ Πρόσφατα μελετήθηκαν τα πιθανά πλεονεκτήματα της σιλανοποίησης με συνεπακόλουθη εφαρμογή συγκολλητικού παράγοντα με αντιφατικά αποτελέσματα. Ο Ferrari και συν.²⁶⁷ αναφέρουν μη σημαντική βελτίωση στην αντοχή του δεσμού με ξεχωριστή εφαρμογή σιλανίου και συγκολλητικού παράγοντα οδοντίνης σε άξονε χαλαζία σε μεθακρυλική μήτρα. Μια πιθανή ερμηνεία είναι η δημιουργία μιας μεγάλου πάχους συζευκτικής στοιβάδας στην οποία μπορεί πολύ εύκολα να συμβούν διάφορες ατέλειες κατά την εφαρμογή των συγκολλητικών στρωμάτων. Κάποιοι νέοι συζευκτικοί παράγοντες βασίζονται στην πιθανότητα συνδυασμού ενός σιλανιούχου και ενός συγκολλητικού παράγοντα. Στα αυτά τα συστήματα των δυο συστατικών το σιλάνιο υδρολύεται καθώς αναμειγνύεται με τα όξινα φωσφορικά μονομερή που είναι παρόντα στα υδρόφιλα συγκολλητικά συστήματα. Αυτό οδηγεί σε μια αντίδραση συμπύκνωσης ενεργοποιώντας το

αλκοξυσιλάνιο να δράσει πιο αποτελεσματικά από τα προ- υδρολυμένα διαλύματα,²⁶⁸ Τα αποτελέσματα αυτών των παραγόντων είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά τόσο σε άξονες ζirkονίου όσο και σε άξονες υαλονημάτων σε εποξική ρητινώδη μήτρα.^{263,264,269} Η εφαρμογή του σιλανίου για την προαγωγή του δεσμού αξόνων υαλονημάτων και πολυμερών υλικών είναι υπό αμφισβήτηση αφού πολλοί ερευνητές δεν παρατήρησαν σημαντική διαφορά στην εξεταζόμενη αντοχή του δεσμού.^{270,271}

2. Κατεργασίες που οδηγούν σε χημικό και μικρομηχανικό δεσμό μεταξύ ρητίνης και άξονα

Στην σύγχρονη συγκολλητική οδοντιατρική οι κατεργασίες της επιφάνειας χρησιμοποιούνται για αδροποίηση της επιφάνειας και προαγωγή της συγκόλλησης τόσο σε φυσικές ουσίες όπως αδαμαντίνη και οδοντίνη όσο και σε οδοντιατρικά υλικά. Με αφετηρία την κατεργασία κεραμικών επιφανειών που είχε σαν στόχο την βελτίωση της αντοχής του δεσμού μεταξύ κεραμικών και πολυμερών οι κατεργασίες αυτές μεταφέρονται και στους πολυμερείς άξονες.

Υδροφθορικό οξύ: Η αδροποίηση με υδροφθορικό οξύ έχει ως στόχο να δημιουργήσει μια τέτοια αδρότητα στην επιφάνεια των αξόνων ώστε να επιτρέψει τον μικρομηχανικό εγκλωβισμό των ρητινωδών υλικών. Η επίδραση του υδροφθορικού οξέος εξαρτάται από την πυκνότητα του, τον χρόνο εφαρμογής του αλλά και από την χημική σύνθεση του άξονα. Ωστόσο μελέτες δείχνουν πως η εφαρμογή υδροφθορικού οξέος στην εξωτερική επιφάνεια αξόνων υαλονημάτων ενώ αυξάνει την δυνατότητα μικρομηχανικής συγκράτησης προκαλεί φαινόμενα αποδόμησης του δικτύου των ινών που απαρτίζουν τον άξονα. Κατά συνέπεια δεν υπάρχουν γενικές κατευθυντήριες γραμμές που να αφορούν την εφαρμογή του υδροφθορικού οξέος στην επιφάνεια των αξόνων υαλονημάτων. Οι άξονες υαλονημάτων εμφανίζονται σημαντικά ασθενέστεροι από τους άξονες με ίνες χαλαζία λόγω της εξαιρετικά ισχυρής διαβρωτικής δράσης του υδροφθορικού οξέος στην υαλώδη φάση του άξονα.^{272,273} Σε αυτό το συμπέρασμα καταλήγει και ο Vano και συν.²⁷⁴ ο οποίος χρησιμοποίησε υδροφθορικό οξύ για την αδροποίηση μεθακρυλικών αξόνων υαλονημάτων. Αν και ο δεσμός άξονα πολυμερούς βελτιώθηκε σημαντικά, παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες τροποποιήσεις της εξωτερικής επιφάνειας του άξονα οι οποίες ποίκιλαν από μικρορωγμές ως επιμήκη κατάγματα.

Αμμοβολή: Η αύξηση της αδρότητας της επιφάνειας που επιτυγχάνεται με τα διάφορα συστήματα αμμοβολής ενώ δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε ότι αφορά τους κεραμικούς άξονες δεν φαίνεται να βρίσκει εφαρμογή στην περίπτωση των πολυμερών αξόνων.²⁷⁵ Μολονότι η ικανότητα αδροποίησης της επιφάνειας εξαρτάται από τον χρόνο εφαρμογής το μέγεθος και το είδος των αποτριπτικών μορίων η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα επιθετική στους πολυμερείς άξονες καταστρέφοντας την δομή τους.

Πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα πέτυχαν οι Radocić και συν.²⁷⁶ με το σύστημα Rocatec. Έτσι με την εφαρμογή του συστήματος μέσω της εκτόξευσης υλικού πλούσιου σε Si- ενώσεις επιτυγχάνεται η μηχανική απομάκρυνση της επιφανειακής στοιβάδας εποξικής ρητίνης και έκθεση των ινών χαλαζία στην επακόλουθη εφαρμογή του σιλανίου. Στην πραγματικότητα η εφαρμογή αυτών των συστημάτων δρα καταστροφικά στην επιφάνεια του άξονα εξαιτίας της καθήλωσης των αποτριπτικών κόκκων.

3. Εναλλακτικές τεχνικές

Με στόχο την καλύτερη δυνατή συμπεριφορά των ενισχυμένων με ίνες πολυμερών υλικών προτείνονται διάφορες τεχνικές κατεργασίας της επιφάνειας τους. Έτσι έχουν αξιολογηθεί διάφορες εργαστηριακές και βιομηχανικές τεχνικές. Όπως προαναφέρθηκε η αδυναμία ικανοποιητικού δεσμού μεταξύ αξόνων υαλονημάτων και πολυμερών υλικών οφείλεται στην απουσία χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεθακρυλικών ομάδων των συνθέτων ρητινών και της εποξικής ρητινώδους μήτρας. Με διάφορες επιφανειακές τροποποιήσεις επιτρέπεται η αλλαγή και βελτίωση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας ανάμεσα στη ρητινώδη μήτρα και τις ίνες.

Διαφορετικά διαλύματα και διαλύτες φαίνεται να δρουν αποτελεσματικά στην εποξική μήτρα. Η προπαρασκευή της επιφάνειας της ρητινώδους φάσης των αξόνων υαλονημάτων φαίνεται να προάγει την συγκόλληση με μεθακρυλικά πολυμερή. Υιοθετώντας στοιχεία βιομηχανικών εφαρμογών, ακολουθήθηκε εφαρμογή τριών χημικών διαλυμάτων (διόγκωση, αδροποίηση και αδρανοποίηση) σε διαφανείς άξονες με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Σε αυτή την φιλοσοφία χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το αιθοξείδιο του νατρίου τα

οποία έχουν την ικανότητα να διαλύουν μερικώς την ρητινώδη μήτρα σπάζοντας τους δεσμούς εποξικής ρητίνης μέσω ενός μηχανισμού οξειδωσης του υποστρώματος.²⁷⁷

Στην οδοντιατρική το H₂O₂ 10% χρησιμοποιείται για την εμβάπτιση του άξονα υαλονημάτων σε υδατικό διάλυμα για 10-20 s επιτρέποντας έτσι τροποποίηση της μορφολογίας τη επιφάνειας του άξονα. Αφαιρώντας την επιφανειακή στοιβάδα εποξικής ρητίνης αποκαλύπτονται ίνες ικανές για συγκόλληση.²⁷⁸ Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το χλωριούχο μεθύλιο. Η εφαρμογή του για 5 s στην εποξική ρητίνη των αξόνων υαλονημάτων χρησιμοποιήθηκε για να βελτιώσει την αντοχή του δεσμού άξονα και σύνθετης ρητίνης με αντιφατικά αποτελέσματα.^{278,279}

Με βάση όσα αναφέρθηκαν γίνεται σαφές ότι η συγκόλληση των πολυμερών αξόνων στο περιβάλλον του ριζικού σωλήνα αποτελεί μια ιδιαίτερα ευαίσθητη και πολύπλοκη διαδικασία αφού ένας μεγάλος αριθμός εξωτερικών παραμέτρων εμπλέκονται σε αυτήν. Επιπλέον η ποικιλία των συγκολλητικών συστημάτων που διατίθενται για την συγκόλληση στο ριζικό σωλήνα κάνει την όλη διαδικασία περισσότερο περίπλοκη και απαιτητική.²⁸⁰ Είναι κατανοητό ότι ο κλινικός οδοντίατρος θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα προσεκτικός σε ότι αφορά την επιλογή του κατάλληλου συγκολλητικού συστήματος-ρητινώδους κονίας. Η γεωμετρία του ριζικού σωλήνα και οι εργονομικές δυσκολίες που αυτό συνεπάγεται, απαιτεί την πλήρη συμμόρφωση με τις οδηγίες του κατασκευαστή σε ότι αφορά τη σωστή χρησιμοποίηση των ρητινωδών κονιών. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζονται οι απαραίτητες προϋποθέσεις για την δημιουργία προβλέψιμων αποκαταστάσεων με υψηλά ποσοστά επιβίωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΜΕ ΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι σύνθετες ρητίνες εισήχθησαν στον χώρο της συντηρητικής οδοντιατρικής στις αρχές της δεκαετίας του 1940 με σκοπό να ελαχιστοποιήσουν τα μειονεκτήματα των ακρυλικών ρητινών οι οποίες είχαν αντικαταστήσει τις πυριτικές κονίες (το μόνο αισθητικό για την εποχή υλικό). Το 1955 ο Buonocore χρησιμοποίησε ορθοφωσφορικό οξύ για να βελτιώσει την συγκράτηση με την αδαμαντίνη. Παράλληλα το 1962, ο Bowen ανέπτυξε το μονομερές Bis-GMA σε μια προσπάθεια να βελτιώσει τις ιδιότητες των ακρυλικών ρητινών με δεδομένο ότι τα μονομερή τους μπορούσαν να σχηματίσουν μόνο γραμμικές αλυσίδες μονομερών.²⁸¹ Αυτά τα αρχικά αυτο-πολυμεριζόμενα οδοντιατρικά αισθητικά υλικά απαιτούσαν την ανάμειξη μιας πάστας βάσης με μια πάστα καταλύτη γεγονός που δημιουργούσε προβλήματα με τις αναλογίες, με την διαδικασία ανάμειξης και με την χρωματική σταθερότητα.²⁸² Περί το 1970 εμφανίστηκαν πολυμερή υλικά πολυμεριζόμενα με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία παρακάμπτοντας την ανάμειξη και τα μειονεκτήματά της. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε μια υπεριώδης πηγή φωτός (365 nm) για την παροχή της απαιτούμενης ενέργειας, ωστόσο ο ανεπαρκής πολυμερισμός και οι ιατρογενείς παρενέργειες, οδήγησαν στην αντικατάστασή τους από ορατό φως (427-491 nm).²⁸³

5.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

Οι φυσικές, μηχανικές και αισθητικές ιδιότητες αλλά και η κλινική συμπεριφορά των συνθέτων ρητινών εξαρτώνται από την δομή τους. Τα οδοντικά πολυμερή είναι αποτέλεσμα σύνθεσης τριών διαφορετικών χημικά υλικών. Αυτά είναι η οργανική μήτρα ή οργανική φάση, η ανόργανη μήτρα με τις ενισχυτικές ουσίες ή φάση διασποράς και ένα οργανοσιλάνιο ή συζευκτικός παράγοντας που συνδέει τις ενισχυτικές ουσίες με την οργανική φάση. Αυτός ο παράγοντας είναι ένα μόριο με ομάδες σιλανίου στο ένα άκρο (τα ιόντα συνδέονται με το SiO₂)

και μεθακρυλικές ομάδες στο άλλο που δημιουργούν ομοιοπολικούς δεσμούς με την ρητίνη.²⁸⁴

Η οργανική μήτρα των συνθέτων ρητινών είναι στην ουσία ένα σύστημα μονο-, δι- και τρι- λειτουργικών μονομερών.

- Ένα σύστημα εκκίνησης πολυμερισμού των ελευθέρων ριζών, το οποίο στις φωτοπολυμεριζόμενες ρητίνες είναι μια άλφα δικετόνη (καμφοροκινόνη) χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με ένα αναγωγικό παράγοντα τριτοταγούς αλειφατικής αμίνης (4-n, n-dimethylamino-phenyl-ethanol, DMAPE) και στις χημικά πολυμεριζόμενες ρητίνες είναι υπεροξείδιο του βενζολίου το οποίο χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με μια αρωματική τριτοταγή αμίνη (n,n-dihydroxyethyl-p-toluidine).
- Ένα σύστημα επιτάχυνσης-ενεργοποιητή (dimethylaminoethyl methacrylate ή DMAEM, ethyl-4-dimethylaminobenzoate ή EDMAB, N,N-cyanoethyl-methylaniline ή CEMA) το οποίο δρα μαζί με το σύστημα εκκίνησης, ώστε ο πολυμερισμός να γίνει σε κλινικά αποδεκτό χρόνο.
- Ένα σύστημα σταθεροποίησης ή αναστολής, όπως είναι η υδροκινόνη μεθυλαιθέρα ώστε να μεγιστοποιήσει την διάρκεια ζωής της ρητίνης πριν τον πολυμερισμό και να εξασφαλίσει την χημική του σταθερότητα μετά.
- Απορροφητές του υπεριώδους μήκους κύματος κάτω από τα 350 nm όπως η 2-υδροξυ-4-μεθοξυβενζοφαινόλη, η οποία παρέχει χρωματική σταθερότητα και ελαχιστοποιεί τις επιδράσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας στις ενώσεις αμίνης του συστήματος εκκίνησης που μπορεί να προκαλέσει αποχρωματισμό τόσο μεσοπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα.²⁸⁵

Το σύστημα μονομερών μπορεί να θεωρηθεί σαν η σπονδυλική στήλη των συνθέτων ρητινών. Το μονομερές Bis-GMA εξακολουθεί να είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο μονομερές στην κατασκευή των συνθέτων ρητινών. Μεμονωμένο ή σε συνδυασμό με την διμεθακρυλική ουρεθάνη αποτελεί το 20% κ.ο. μιας τυπικής σύνθεσης σύνθετης ρητίνης. Ο γενικός κανόνας που ισχύει είναι ότι όσο χαμηλότερο είναι το μέσο μοριακό βάρος του μονομερούς ή του συνδυασμού των μονομερών, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό της

συστολής. Η σύνθεση ενός τυπικού πολυμερούς όπως περιγράφηκε παραπάνω είναι ιδιαίτερα παχύρρευστη κατά συνέπεια για την διευκόλυνση της διαδικασίας παραγωγής αλλά και των εργονομικών χειρισμών αραιώνεται με άλλα μονομερή χαμηλού ιξώδους (χαμηλού μοριακού βάρους). Σε αυτά τα μονομερή που θεωρούνται ως ρυθμιστές του ιξώδους ανήκουν η αιθοξυλιωμένη διμεθακρυλική διφαινόλη Α (Bis-DMA), η διμεθακρυλική αιθυλενογλυκόλη (EGDMA), η διμεθακρυλική τριαιθυλενο γλυκόλη (TEGDMA), το μεθακρυλικό μεθύλιο (MMA) και η διμεθακρυλική ουρεθάνη(UDMA). Άλλα μονομερή που χρησιμοποιούνται είναι το TUDMA και το UEDMA.^{286,287}

Ο πολυμερισμός των πολυμερών πάντα εμπεριέχει ένα ποσοστό συστολής που εξαρτάται από την οργανική μήτρα. Συνεπώς για την μείωση αυτής της αρνητικής δράσης, η οδοντιατρική βιομηχανία έχει βάλει σε διαδικασία ελέγχου μια μεγάλη ποικιλία μονομερών που περιλαμβάνουν

- Σπιρο-ορθο ανθρακικά μονομερή τα οποία διαστέλλονται,²⁸⁸
- Συνδυασμούς συστημάτων εποξικής πολυόλης τα οποία επιδεικνύουν έως και 40%-50% λιγότερη συστολή εργαστηριακά όταν συγκριθούν με τα παραδοσιακά συστήματα,
- Σιλοράνες που προτάθηκαν βασικά από την εταιρία 3M- ESPE,²⁸⁹
- Μόρια υψηλού μοριακού βάρους όπως η διμεθακρυλική πολυαιθυλενογλυκόλη και συμπολυμερή τα οποία επιτυγχάνουν έως και 90%-100% μετατροπή των διπλών δεσμών.
- Και τελικά τα ομοοεργ (τροποποιημένα πολυμερή) τα οποία έχουν επίσης δείξει την ικανότητα τους να μειώσουν την συστολή πολυμερισμού.²⁹⁰

Παρά την μεγάλη ποικιλία μονομερών οι κατασκευαστές οδοντιατρικών πολυμερών χρησιμοποιούν παραδοσιακά συστήματα κυρίως προσθέτοντας το μονομερές Bis-GMA/TEGDMA ή το συνδυασμό μονομερών Bis-GMA/ UEDMA/ TEGDMA στην οργανική μήτρα.

Την φάση διασποράς των συνθέτων ρητινών συνθέτουν ανόργανες ενισχυτικές ουσίες οι οποίες στην ουσία καθορίζουν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Συγκεκριμένα αυτό που καθορίζει τις μηχανικές ιδιότητες είναι η φύση των ενισχυτικών ουσιών ο τρόπος κατασκευής τους, το μέγεθος, το σχήμα τους αλλά και το ποσοστό στο οποίο προστίθενται στο πολυμερές. Με δεδομένο ότι τα μόρια των ενισχυτικών ουσιών προστίθενται για να βελτιώσουν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες της οργανικής μήτρας, η ενσωμάτωση όσο το δυνατό υψηλότερου ποσοστού ενισχυτικών ουσιών αποτελεί βασικό στόχο. Οι ενισχυτικές ουσίες μειώνουν τον συντελεστή θερμικής διαστολής και κατ' επέκταση την συστολή πολυμερισμού, παρέχει ακτινοσκοπιότητα στο πολυμερές, βελτιώνει τις εργονομικές ιδιότητας και παράλληλα βελτιώνει τα αισθητικά αποτελέσματα.²⁹¹

Οι ενισχυτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ποικίλουν σε ότι αφορά την χημική τους σύνθεση, την μορφολογία και τις διαστάσεις. Η βασική ενισχυτική ουσία που χρησιμοποιείται είναι το διοξείδιο του πυριτίου. Εκτός από αυτό χρησιμοποιούνται επίσης πυριτικά άλατα βορίου και πυριτικά άλατα αργιλίου λιθίου. Σε πολλά πολυμερή ο χαλαζίας αντικαθίσταται εν μέρει από μόρια βαρέων μετάλλων όπως είναι το βάριο, το στρόντιο, ο ψευδάργυρος, το αλουμίνιο και το ζirkόνιο τα οποία είναι ακτινοσκοπικά. Η έρευνα σήμερα επικεντρώνεται σε υλικά όπως είναι το άλας μεταφωσφορικού ασβεστίου που είναι λιγότερο σκληρό από τα υαλώδη άλατα και κατά συνέπεια προκαλεί λιγότερη φθορά στον ανταγωνιστικό φραγμό.²⁹²

Η νανοτεχνολογία έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη συνθέτων ρητινών των οποίων η σύνθεση χαρακτηρίζεται από νανομόρια-ενισχυτικές ουσίες μεγέθους 25 nm και αδρανή υλικά-ενισχυτικές ουσίες 75 nm, τα οποία είναι κατασκευασμένα από πυρίτιο, ζirkόνιο ή μόρια νανοπυριτίου. Οι ενισχυτικές αυτές ουσίες υφίστανται κατεργασία με σιλανιούχο συζευκτικό παράγοντα ώστε να προάγει την συγκόλληση με την σύνθετη ρητίνη. Η κατανομή των ενισχυτικών ουσιών νανομόρια και αδρανή υλικά δίνει υψηλό φορτίο ως και 79.5%.²⁹³

Πολυμερή υλικά με μικρό μέγεθος ενισχυτικών ουσιών δίνουν στην αποκατάσταση την δυνατότητα για καλύτερη λείανση, γεγονός το οποίο γίνεται άμεσα αντιληπτό από τη υφή της επιφάνειας, ενώ παράλληλα η πιθανότητα βιοαποδόμησης με τη πάροδο του χρόνου σαφώς μειώνεται. Επιπλέον αυτή η τεχνολογία των νανοπολυμερών επιτυγχάνει σημαντικά ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες επιτρέποντας την χρησιμοποίηση των πολυμερών αυτών τόσο σε πρόσθια όσο και σε οπίσθια δόντια. Παράλληλα το μικρό μέγεθος ενισχυτικών ουσιών

συνδέεται με μικρότερη συστολή πολυμερισμού, λιγότερη παραμόρφωση στα όρια και επομένως καλύτερη οριακή προσαρμογή άρα μικρότερη μικροδιείσδυση. Η μικρότερη μικροδιείσδυση σημαίνει λιγότερα μικρόβια, περιορισμένη μετεμφρακτική ευαισθησία και φυσικά χρωματική σταθερότητα.²⁹⁴

Το μειονέκτημα είναι ότι αν το μέγεθος των ενισχυτικών ουσιών είναι πολύ μικρό δεν αντανακλά ικανοποιητικά το φως. Αν όμως συνδυαστούν με μόρια μεγαλύτερου μεγέθους με μέση διάμετρο εντός του μήκους κύματος του ορατού φωτός ($\leq 1 \mu\text{m}$) αυτά δρουν ως υπόστρωμα και οι οπτική απόδοση βελτιώνεται

Οι σύνθετες ρητίνες έχουν κατηγοριοποιηθεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με την σύνθεσή τους. Μια αρκετά δημοφιλής παλαιότερη ταξινόμηση είναι αυτή των Lutz και Phillips.²⁹⁵ Οι ερευνητές αυτοί ταξινόμησαν τις σύνθετες ρητίνες ανάλογα με το μέγεθος των ενισχυτικών ουσιών σε μακρόκοκκες (0,1-100 μm) , μικρόκοκκες (0,04 μm) και υβριδικές. Μια πιο λεπτομερής ταξινόμηση είναι αυτή του Willems και συν.²⁹⁶ Η ταξινόμηση αυτή στηρίζεται σε μια σειρά παραμέτρων όπως το μέτρο ελαστικότητας, το ποσοστό κατ' όγκον των ανόργανων ενισχυτικών ουσιών, το μέγεθος των κόκκων, η επιφανειακή τραχύτητα και η αντοχή στην θλίψη. Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση οι σύνθετες ρητίνες κατατάσσονται σε πέντε κατηγορίες. Οι *πυκνωτικές σύνθετες ρητίνες (Densified composites)*. Οι ρητίνες αυτές υποδιαιρούνται σε δυο κατηγορίες τις μέσης πυκνότητας (midway filled) και τις μεγάλης πυκνότητας-συμπυκνώσιμες (compact filled) ανάλογα με το ποσοστό των ενισχυτικών ουσιών που είναι <60% κ.ο. και >60% κ.ο. αντίστοιχα. Κάθε κατηγορία υποδιαιρείται σε υπερλεπτόκοκκες (ultrafine) και λεπτόκοκκες (fine) με μέσο μέγεθος κόκκων <3 μm και >3 μm αντίστοιχα. Οι *μικρόκοκκες σύνθετες ρητίνες (Microfine composites)* και οι *υβριδικές σύνθετες ρητίνες (Miscellaneous composites)* υποκατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον τύπο των προπολυμερισμένων ενισχυτικών ουσιών που περιέχουν. Η κατάταξη ολοκληρώνεται με τις *συμβατικές μικρού μεγέθους αδρόκοκκες σύνθετες ρητίνες (Traditional composites)* και τις *ενισχυμένες με ίνες σύνθετες ρητίνες (Fiber reinforced composites)*. Στην πορεία των ετών έχουν γίνει πολλές επιμέρους κατηγοριοποιήσεις με βασικό κριτήριο το μέγεθος και το είδος των ενισχυτικών ουσιών περιλαμβάνοντας τις νανόκοκκες, νανουβριδικές και μικρουβριδικές.

5.2.1. Υβριδικές Σύνθετες Ρητίνες

Τα πολυμερή αυτά ονομάζονται έτσι γιατί αποτελούνται από ομάδες πολυμερών (οργανική φάση) ενισχυμένων με μια ανόργανη φάση η οποία περιλαμβάνει 60% ή περισσότερο της συνολικής περιεκτικότητας, που αποτελείται από ενισχυτικές ουσίες διαφορετικών συνθέσεων και μεγεθών με μέγεθος μορίων που κυμαίνεται από 0,6-1 μm, ενώ περιλαμβάνονται και μόρια κολλοειδούς πυριτίου μεγέθους 0,04 μm. Αποτελούν την πλειονότητα των συνθέτων ρητινών που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική.

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες αυτών των υλικών είναι:^{297,298}

- Διαθεσιμότητα σε μεγάλη ποικιλία χρωματικών αποδόσεων και ικανότητα μίμησης οδοντικών ιστών.
- Μικρότερη συστολή πολυμερισμού.
- Χαμηλή προσρόφηση νερού.
- Εξαιρετική δυνατότητα λείανσης και ιδιότητες επιφάνειας.
- Αποτριβή αντίστοιχη με αυτή των φυσικών δοντιών.
- Συντελεστή θερμικής διαστολής που προσομοιάζει σε αυτόν του δοντιού.
- Ένας γενικός τύπος για πρόσθιες και οπίσθιες περιοχές.
- Διαφορετικοί βαθμοί αδιαφάνειας και διαφάνειας.
- Ικανότητα φθορισμού.

5.2.2. Λεπτόρρευστες Σύνθετες Ρητίνες

Τα λεπτόρρευστα πολυμερή είναι σύνθετες ρητίνες χαμηλού ιξώδους και κατά συνέπεια περισσότερο ρευστές από τις παραδοσιακές σύνθετες ρητίνες. Βασικό χαρακτηριστικό αυτών των ρητινών είναι το χαμηλότερο ποσοστό ενισχυτικών ουσιών ενώ παράλληλα έχουν αφαιρεθεί κάποιες ουσίες ή τροποποιητές που επηρεάζουν την ρεολογική τους συμπεριφορά και επομένως βελτιώνουν τις εργονομικές τους ιδιότητες.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των πολυμερών αυτών είναι:²⁹⁹

- Υψηλή ικανότητα διαβροχής της οδοντικής ουσίας διασφαλίζοντας έτσι την διείσδυση του υλικού σε κάθε μικροανωμαλία της κοιλότητας.
- Ικανότητα σχηματισμού στοιβάδων ελάχιστου πάχους ελαχιστοποιώντας έτσι την πιθανότητα εγκλωβισμού φυσαλίδων αέρα.
- Μεγάλη αντοχή στην κάμψη και κατά συνέπεια δύσκολα αποκολλώνται σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση τάσεων
- Είναι ακτινοσκιερές ενώ διατίθενται σε πολλές χρωματικές αποδόσεις.

Το βασικό μειονέκτημα είναι ότι λόγω του χαμηλού ποσοστού ενισχυτικών ουσιών έχουν υψηλή συστολή πολυμερισμού και ασθενέστερες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με τις παραδοσιακές ρητίνες.³⁰⁰

5.2.3. Παχύρρευστες Σύνθετες Ρητίνες

Τα πολυμερή μεγάλου ιξώδους είναι σύνθετες ρητίνες με μεγάλο ποσοστό ενισχυτικών ουσιών. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι έχουν την δυνατότητα συμπύκνωσης, με τρόπο περίπου αντίστοιχο με αυτό του αμαλγάματος, επιτρέποντας έτσι στον επεμβαίνοντα να επιτύχει σωστότερη απόδοση του σημείου επαφής και καλύτερη απόδοση της μορφολογίας της μασητικής επιφάνειας. Οι φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες είναι καλύτερες εκείνων των υβριδικών ρητινών³⁰¹ προσεγγίζοντας αυτές του αμαλγάματος, αν και όπως προκύπτει από την μελέτη ερευνητικών εργασιών η κλινική τους συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτή των υβριδικών ρητινών. Βασικά μειονεκτήματα αφορούν σε εργονομικές δυσκολίες και συγκεκριμένα στη δυσκολία προσαρμογής στα τοιχώματα της κοιλότητας ενώ και η αισθητική τους είναι υποδεέστερη αυτής των υβριδικών ρητινών.³⁰²

5.2.4. Πολυμερή Υλικά Ανασύστασης Κολοβωμάτων (core build ups)

Η χρήση στων πολυμερών υλικών ανασύστασης κολοβωμάτων αναμφίβολα κατέχει κυρίαρχη θέση στην καθημερινή οδοντιατρική πρακτική σε ότι αφορά την αποκατάσταση ενδοδοντικά θεραπευμένων δοντιών. Τα υλικά αυτά μπορούν να συνδυαστούν είτε με αδροποιητικό και συγκολλητικό παράγοντα ή με αυτοαδροποιούμενο συγκολλητικό παράγοντα επιτυγχάνοντας ικανοποιητική αντοχή δεσμού τόσο με την αδαμαντίνη όσο και με την οδοντίνη χωρίς να είναι

αναγκαία η χρήση επιπλέον μηχανικής συγκράτησης.³⁰³ Αν και υπάρχουν κάποιες διαφοροποιήσεις ως προς την σύνθεση τους τα υλικά αυτά αναφορικά με τις φυσικές τους ιδιότητες εμφανίζουν υψηλή αντοχή στην θλίψη, την κάμψη και τον εφελκυσμό και βέβαια όλες τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τις σύνθετες ρητίνες συμπεριλαμβανομένης της δυνατότητας άμεσου πολυμερισμού και συνεπώς άμεσης παρασκευής. Επιπλέον φέρονται σε μια μεγάλη ποικιλία χρωματικών αποδόσεων ώστε να προσομοιάζουν με τους οδοντικούς ιστούς, να καλύπτουν αισθητικές απαιτήσεις ολοκεραμικών αποκαταστάσεων αλλά και έγχρωμα για ευκολία παρασκευής.

Τα πολυμερή υλικά αυτής της κατηγορίας είναι διαθέσιμα σε σύνθεση διπλού πολυμερισμού και αυτο- πολυμερισμού. Τα διπλού πολυμερισμού φέρονται σε πιστόλι αυτόματης ανάμειξης ή σε σύριγγα αυτόματης ανάμειξης, στο άκρο των οποίων τοποθετείται ένα ακρορύγχιο για την ακριβή μεταφορά του υλικού στην κοιλότητα. Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούν ένα φωτοκαταλύτη σε συνδυασμό με μια οξειδαναγωγική αντίδραση βάσης-καταλύτη που επιτρέπει τον «σκοτεινό» αυτο-πολυμερισμό σε περιοχές όπου η ένταση του φωτός είναι αδύνατο να λειτουργήσει. Θα πρέπει κανείς να έχει υπ' όψιν του ότι κάποια συστήματα αυτοαδροποιούμενων συγκολλητικών παραγόντων (5^{ης} γενιάς) είναι εξαιρετικά όξινα και δεν είναι συμβατά με πολλά υλικά διπλού πολυμερισμού χωρίς την χρήση κάποιων πρόσθετων. Τα πρόσθετα αυτά ουδετεροποιούν προσωρινά τα όξινα μονομερή των συγκολλητικών τα οποία σε διαφορετική περίπτωση εμπλέκονται στην οξειδοαναγωγική αντίδραση των αυτοπολυμεριζόμενου συστατικού. Αποτυχία χρήσης αυτών των προσθέτων όταν ενδείκνυται οδηγεί σε ανεπαρκή πολυμερισμό, οδηγώντας σε χαμηλές τιμές αντοχής δεσμού και αποτυχία της συγκόλλησης.³⁰⁴⁻³⁰⁶

Τα χαμηλού ιξώδους υλικά ανασύστασης κολοβωμάτων διπλού πολυμερισμού είναι ιδανικά για περιοχές με εσοχές ή γύρω από ενδορριζικούς άξονες ωστόσο θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με την χρήση ειδικών καλυπτρών. Ένα άλλο μειονέκτημα των υλικών ανασύστασης κολοβωμάτων είναι ο πιθανός εγκλεισμός φυσαλίδων αέρα που δημιουργείται κατά το στοίβασμα τους οδηγώντας σε ανεπιθύμητα κενά στην μάζα του υλικού, ενώ θα ήταν παράλειψη να μην αναφερθεί ο περιορισμένος χρόνος εργασίας. Για αυτούς τους λόγους

πολλοί κλινικοί χρησιμοποιούν υψηλού ιξώδους φωτοπολυμεριζόμενα υλικά ανασύστασης κολοβωμάτων μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο εργασίας.³⁰⁷⁻³¹⁰

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΑΝΤΟΧΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα βασικό χαρακτηριστικό της σύγχρονης συγκολλητικής οδοντιατρικής είναι η δυνατότητα δημιουργίας δεσμού ανάμεσα σε ένα τεχνητό υλικό, όπως είναι ένα μέταλλο, πολυμερές ή κεραμικό, και στη υποκείμενη οδοντική ουσία, αδαμαντίνη ή οδοντίνη χωρίς να είναι απαραίτητη η ανάγκη μηχανικής συγκράτησης.³¹¹ Τα οδοντικά συγκολλητικά συστήματα μελετώνται στο εργαστήριο με την βοήθεια διαφόρων μεθόδων όπως είναι οι δοκιμασίες αντοχής δεσμού, η διείδυση χρωματικών δεικτών μέσω της διεπιφάνειας οδοντικής ουσίας/υλικού αποκατάστασης, ο μορφολογικός χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας και η αξιολόγηση της οριακής προσαρμογής των αποκαταστάσεων.^{312,313} Οι δοκιμασίες αντοχής δεσμού αποτελούν την πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για την αξιολόγηση της ικανότητας δημιουργίας δεσμού των συγκολλητικών συστημάτων με το οδοντικό βιολογικό υπόστρωμα.

Σύμφωνα με μια μελέτη του Heintze¹ το πρώτο άρθρο που αναφέρεται στην βιβλιογραφία και μελέτα τις δοκιμασίες αντοχής δεσμού για τα οδοντιατρικά υλικά είναι αυτό του Bowen το 1965.³¹⁴ Από τότε και μέχρι τον Απρίλιο του 2012 ο Heintze χρησιμοποιώντας την μηχανή αναζήτησης PubMed βρήκε 4960 άρθρα για το συνδυασμό «αντοχή δεσμού» και «οδοντικό», 2965 άρθρα για τον συνδυασμό «αντοχή δεσμού» και «οδοντίνη» και 1545 άρθρα για τον συνδυασμό «αντοχή δεσμού» και «αδαμαντίνη». Ο αριθμός των βιβλιογραφικών αναφορών είναι ιδιαίτερα μεγάλος και περιλαμβάνει δοκιμασίες διάτμησης, εφελκυσμού, μικροδιάτμησης, μικροεφελκυσμού και δοκιμασίες κοπώσεως. Ιδιαίτερα ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι δεν υπάρχει διεθνώς αναγνωρισμένη δοκιμασία που να αξιολογεί την αντοχή του δεσμού. Οι δοκιμασίες που συνηθέστερα χρησιμοποιούνται είναι οι δοκιμασίες διάτμησης και εφελκυσμού με μεθοδολογία η οποία περιγράφεται από την τεχνική οδηγία ISO (No

11405) για την «δοκιμασία συγκόλλησης στους οδοντικούς ιστούς» (1^η έκδοση 1994, 2^η έκδοση 2003).³¹⁵ Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται οι μικρο-δοκιμασίες για την διάτμηση και τον εφελκυσμό ^{312,316} των οποίων τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες θα μελετηθούν σε αυτή την εργασία.

Η ιδανική δοκιμασία για την μέτρηση της αντοχής δεσμού θα πρέπει εξ' ορισμού της να είναι εύκολη, γεγονός που σημαίνει χαμηλής ευαισθησίας τεχνική και σχετικά γρήγορη.³¹⁶⁻³¹⁸ Σε γενικές γραμμές τα πλεονεκτήματα των μετρήσεων στο εργαστήριο είναι μεταξύ άλλων:

- Η ταχύτητα συλλογής στοιχείων που αφορούν μια συγκεκριμένη παράμετρο-ιδιότητα.
- Η σχετική ευκολία της μεθοδολογίας που συνήθως χρησιμοποιείται για την συγκεκριμένη δοκιμασία.
- Η δυνατότητα αλλά και αναγκαιότητα της μέτρησης μιας συγκεκριμένης παραμέτρου ενώ οι άλλες μεταβλητές διατηρούνται σταθερές.
- Η ικανότητα της άμεσης σύγκρισης της απόδοσης ενός νέου ή πειραματικού υλικού ή τεχνικής με αυτήν της τρέχουσας «χρυσής σταθεράς».
- Η ικανότητα του να μπορεί κανείς να ελέγχει ταυτόχρονα πολλές εντός φυσιολογικών ορίων πειραματικές ομάδες με έναν μοναδικό σχεδιασμό μελέτης.
- Η ικανότητα του να μπορεί κανείς να χρησιμοποιεί απλά και οικονομικά πρωτόκολλα δοκιμασιών ή τεχνικές.

Ο βασικός στόχος μιας εργαστηριακής δοκιμασίας θα πρέπει προφανώς να είναι η συλλογή στοιχείων και δεδομένων για την πρόβλεψη της ενδεχόμενης τελικής έκβασης.

Η σύγχρονη έρευνα έχει να επιδείξει πολλές διαφορετικές μεθοδολογίες για την μέτρηση της αποτελεσματικότητας του δεσμού συγκολλητικών συστημάτων με την αδαμαντίνη και την οδοντίνη. Η αντοχή του δεσμού μπορεί να μετρηθεί στατικά με μακρο- ή με μικρο-δοκιμασίες, οι οποίες βασικά εξαρτώνται από το μέγεθος της προς μελέτη συγκολλημένης επιφάνειας. Η μακρο αντοχή δεσμού με επιφάνεια συγκόλλησης μεγαλύτερη από 3 mm² μπορεί να μετρηθεί με διάτμηση, εφελκυσμό ή χρησιμοποιώντας πρωτόκολλα εξώθησης.³¹⁹ Στην εργασία αυτή

γίνεται μια παράθεση βασικών στοιχείων που αφορούν χαρακτηριστικά και ιδιαιτερότητες των κυριότερων δοκιμασιών μέτρησης της αντοχής δεσμού στα πολυμερή υλικά.

6.2. ΑΡΧΕΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΔΟΚΙΜΑΣΙΩΝ ΑΝΤΟΧΗΣ ΔΕΣΜΟΥ

Σε μια προσπάθεια να συγκεκριμενοποιηθούν κάποιες βασικές αρχές για την μελέτη των συγκολλητικών συστημάτων και της αντοχής δεσμού πραγματοποιήθηκε το 2009 ένα συνέδριο της Ακαδημίας Οδοντιατρικών Υλικών. Από τα αποτελέσματα του συνεδρίου προέκυψε ένας σημαντικός αριθμός ανασκοπήσεων με στοιχεία που αφορούν τις τεχνικές εφαρμογής των δοκιμασιών αντοχής δεσμού και τις μεταβλητές που τις χαρακτηρίζουν.^{316,320-329} Οι μεταβλητές αυτές θα πρέπει να αναφέρονται σε κάθε δοκιμασία αντοχής δεσμού και περιγράφονται στον Πίνακα 5.

6.2.1. Μακρο-διάτμηση

Η μακρο-διάτμηση είναι χωρίς αμφιβολία η πιο διαδεδομένη τεχνική στην μέτρηση της αντοχής δεσμού στη διάτμηση.³¹⁹ Έχει βρεθεί ότι έχει χρησιμοποιηθεί στο 26% των επιστημονικών εργασιών που αναφέρονται στην αντοχή δεσμού. Με δεδομένο ότι μετά την διαδικασία της συγκόλλησης δεν απαιτείται καμία περαιτέρω κατεργασία των δοκιμίων, η δοκιμασία αντοχής στην διάτμηση αναμφισβήτητα οφείλει την δημοτικότητα της σε εταιρείες και ερευνητικά ινστιτούτα και στο γεγονός ότι είναι η πιο απλή και γρήγορη μέθοδος. Σε μια προσπάθεια τυποποίησης του πρωτοκόλλου της δοκιμασίας έχουν κατασκευαστεί εξειδικευμένες αρπάγες όπως οι αρπάγες Ultradent (Ultradent, Salt Lake City, UT, USA) και οι αρπάγες SDI (SDI, Bayswater, Victoria, Australia). Παρά τις πολύ σημαντικές προσπάθειες τυποποίησης, υπάρχει ένας αριθμός παραμέτρων που σχετίζονται με τις δοκιμασίες μέτρησης της αντοχής δεσμού. Συγκεκριμένα σε αυτές ανήκουν αυτές που έχουν σχέση με την οδοντίνη του υποστρώματος (τύπος/ φύση οδοντίνης), με το πολυμερές και την περιοχή συγκόλλησης (ακαμψία πολυμερούς), με τις συνθήκες αποθήκευσης του συμπλέγματος των συγκολλούμενων επιφανειών (θερμοανακύκλωση) και με το σχεδιασμό της δοκιμασίας (ταχύτητα φόρτισης κεφαλής).³²⁹

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Μεταβλητές αναφορικά με δοκιμασίες αντοχής στην αποκόλληση

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΜΕΤΑΒΛΗΤΗ
Οδοντική ουσία	Τύπος (γομφίος, προγόμφιος, τομέας), ηλικιακή διακύμανση δοντιού
	Προέλευση (ανθρώπινο, βοοειδές, χοίρου)
	Κατάσταση (υγιής οδοντίνη, τερηδονισμένη οδοντίνη, λευκανθείσα αδαμαντίνη/ οδοντίνη)
	Συλλογή και φύλαξη (θερμοκρασία, μέσο, χρόνος από την εξαγωγή)
Υλικό αποκατάστασης	Κατηγορία (ρητινώδες πολυμερές, υαλοϊονομερής κονία, ρητινώδης τροποποιημένη υαλοϊονομερής κονία, συγκολλητικός παράγοντας)
	Συγκολλητικό σύστημα (τύπος και εμπορική ονομασία)
	Αριθμός παραγωγής, ημερομηνία λήξης και σύνθεση
Προετοιμασία δοκιμών και συνθήκες πριν την δοκιμασία	Οδοντικό υπόστρωμα
	Προσανατολισμός και τοποθεσία (επιφανειακή μασητική οδοντίνη)
	Μέθοδος (εγγλυφίδα, αποτριπτικοί δίσκοι, αεροαποτριβή, μέγεθος κόκκων, χρόνος)
	Περιγραφή μήτρας και υλικού εγκιβωτισμού (ακρυλική ρητίνη, γύψος)
	Επίπεδο επιφάνειας συγκόλληση σε σχέση με το υλικό εγκιβωτισμού (πάνω από, ισουψώς)
	Κατεργασία επιφάνειας υλικού αποκατάστασης (εγγλυφίδα, αποτριπτικοί δίσκοι, αεροαποτριβή, μέγεθος κόκκων)
	Διαδικασία εφαρμογής συγκολλητικού (αλληλουχία βημάτων, χρόνος, εξοπλισμός, συνθήκες πολυμερισμού)
	Γεωμετρία δοκιμασιών
	Σχήμα και διαστάσεις δοκιμών
	Εφαρμογή υλικού αποκατάστασης και συνθήκες πολυμερισμού
	Θερμοκρασία περιβάλλοντος και υγρασία
	Διαστάσεις περιοχής συγκόλλησης
	Φύλαξη μετά την συγκόλληση (διάρκεια, μέσο, θερμοκρασία, υγρασία)
	Θερμοκύκλωση (θερμοκρασιακό εύρος, διάρκεια, αριθμός κύκλων)
	Κυκλική φόρτιση (φορτίο, χρόνος, αριθμός κύκλων)
Ιδιαιτερότητες παρασκευής δοκιμών (κοπή, λείανση)	
Μεθοδολογία	Μηχανή δοκιμασίας (τύπος, διαμόρφωση, τύπος και μέθοδος φόρτισης, ρυθμός φόρτισης)
	Αρπάγες (τύπος, διαμόρφωση, μέθοδος συγκράτησης)
	Συνθήκες περιβάλλοντος θερμοκρασίας και υγρασίας
Συλλογή και ανάλυση δεδομένων	Μέση τιμή, σταθερή απόκλιση, εύρος, συντελεστής διακύμανσης
	Αριθμός δοντιών και αριθμός δοκιμών από κάθε δόντι
	Αριθμός δοκιμών για τον υπολογισμό της αντοχής δεσμού
	Αριθμός αποτυχιών πριν την κυρίως δοκιμασία
	Ανάλυση τύπου αποτυχίας
	Μέθοδος καθορισμού του τύπου ανάλυσης
	Περιοχές και τύπος αποτυχίας (συνεκτικού τύπου στο δόντι, συνεκτικού τύπου στο υλικό, συγκολλητικού τύπου στη διεπιφάνεια ή μεικτή με υποομάδες και μέση τιμή αντοχής δεσμού)
	Περιγραφική και επαγωγική επεξεργασία αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας κανονική ή Weibull στατιστική (κανονική ή μη κατανομή)
Υπολογισμός για τον τύπο των εξαρτημένων μεταβλητών- δοντιών π.χ. πολλαπλά δοκίμια από το ίδιο δόντι (ANOVA ή Weibull)	
Εκτίμηση των παραμέτρων κατανομής τάσεων	

Έτσι αναγνωρίστηκε μια ισχυρή συσχέτιση ανάμεσα στην μέση αντοχή δεσμού και τον τύπο της αποτυχίας. Όσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή δεσμού τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό της αποτυχίας της συγκόλλησης συνεκτικού τύπου. Ιδιαίτερα σημαντικός είναι και ο τύπος του πολυμερούς. Ένα πιο άκαμπτο πολυμερές θα οδηγήσει σε διαφορετική κατανομή τάσεων στη διεπιφάνεια, δίνοντας με αυτό τον τρόπο μια υψηλότερη φαινομενικά τιμή για την αντοχή δεσμού. Οι Van Meerbeek και συν.³¹⁷ αποκάλυψαν μια ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ του μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής δεσμού. Συνήθως στις μελέτες που αφορούν μέτρηση της αντοχής δεσμού εξετάζονται συγκολλητικά συστήματα και πολυμερή της ίδιας εταιρίας με την λογική ότι με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνει κανείς την τέλεια συγκόλληση. Παρά το ότι μπορεί κάτι τέτοιο να είναι αλήθεια σε κάποιο βαθμό, τα συμπεράσματα που προκύπτουν μπορεί να αφορούν στον συνδυασμό συγκολλητικού συστήματος-πολυμερούς και όχι το συγκολλητικό σύστημα αυτό καθαυτό. Ένας άλλος παράγοντας ποικιλομορφίας είναι οι διαφορετικές διαμορφώσεις που εμπλέκονται στην εφαρμογή της δύναμης διάτμησης, συμπεριλαμβανομένων, συρμάτινων αγκυλών ν , επίπεδων ή αιχμηρών ακίδων. Συγκεκριμένα η χρήση μιας συρμάτινης αγκύλης με τη μορφή βρόχου, για μέτρηση της αντοχής δεσμού φάνηκε να συγκεντρώνει περισσότερη τάση κοντά στη διεπιφάνεια παρά η χρήση μιας αιχμηρής ακίδας.^{316,317}

Η πλέον συχνά αγνοούμενη κατευθυντήρια οδηγία που αφορά τα πρωτόκολλα των δοκιμασιών που ακολουθούν την οδηγία ISO/ TS 1140S (2003) είναι ο καθορισμός των ορίων της προς μελέτη συγκολλημένης επιφάνειας.³³⁰ Σε πολλές περιπτώσεις ο συγκολλητικός παράγοντας εφαρμόζεται σε ολόκληρη την εκτεθειμένη επιφάνεια αδαμαντίνης ή οδοντίνης τακτική κατά την οποία η συγκολλημένη επιφάνεια δεν είναι μόνο σημαντικά μεγαλύτερη αλλά το φορτίο της διάτμησης εφαρμόζεται περισσότερο στη διεπιφάνεια συγκολλητικού παράγοντα-πολυμερούς παρά στη διεπιφάνεια συγκολλητικού παράγοντα-δοντιού. Παραβλέψεις αυτού του τύπου από τα πρωτόκολλα των δοκιμασιών αντοχής, κατά ομόφωνη ομολογία της σύγχρονης βιβλιογραφίας έχουν σαν αποτέλεσμα οι δυνάμεις της διάτμησης να κατανέμονται ανομοιογενώς και να μην εστιάζονται στην ενδιαφερόμενη επιφάνεια.³³¹⁻³³⁵

Η δοκιμασία της διάτμησης για την μέτρηση της αντοχής δεσμού αποτελεί μια ιδιαίτερα δημοφιλή δοκιμασία για τον έλεγχο καινούργιων συγκολλητικών συστημάτων και της συγκολλητικής τους ικανότητας. Η πιο αξιοσημείωτη μελέτη που αφορά τις δοκιμασίες αντοχής με διάτμηση είναι η σειρά “Battle of Bonds” των Degrange και συν.^{317,336} Συλλέχθηκε ένα τεράστιο σύνολο δεδομένων περισσότερων από 16.000 «άμεσων» αντοχών δεσμού με την οδοντίνη και συγκεντρώθηκε ένας μεγάλος αριθμός στοιχείων ανά κατηγορία συγκόλλησης. Έτσι διαπιστώθηκε, σημαντικά υψηλότερη αντοχή δεσμού στα συγκολλητικά συστήματα που περιλαμβάνουν αδροποίηση παρά στα αυτό-αδροποιούμενα συγκολλητικά συστήματα. Επιπλέον τα συγκολλητικά συστήματα με αδροποίηση που περιλαμβάνουν τρία στάδια υπερείχαν από τα αντίστοιχα με δυο στάδια τα οποία με την σειρά τους δεν είχαν στατιστικά σημαντική διαφορά από τα αντίστοιχα του ενός σταδίου. Πολύ σημαντική είναι επίσης η επίδραση του επεμβαίνοντα- ερευνητή η οποία παρουσιάζει ποικίλες διακυμάνσεις για κάθε προϊόν ^{317,322}

6.2.2. Μακρο-εφελκυσμός/ δοκιμασία εξώθησης

Λιγότερο δημοφιλής είναι η δοκιμασία του μάκρο-εφελκυσμού για την μέτρηση της αντοχής του δεσμού. Η δοκιμασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετρηθεί η αντοχή του δεσμού μεταξύ κονιών και σκληρών υλικών όπως είναι τα κεραμικά ή τα κράματα μετάλλων.^{337,338} Παραλλαγή αυτής της δοκιμασίας είναι η τεχνική push-out, η οποία χρησιμοποιείται για τον δυναμικό έλεγχο της αντοχής στην κόπωση συγκολλητικών συστημάτων με την οδοντίνη.^{339,340} Η τεχνική αυτή δεν έχει κατοχυρωθεί σαν γενικευμένη μέθοδος μέτρησης της αντοχής του δεσμού πιθανότατα εξαιτίας της κοπιώδους παρασκευής των δοκιμίων που εμπλέκεται και της χρονοβόρας διαδικασίας που απαιτείται. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την μελέτη της συγκράτησης ενδορριζικών αξόνων συγκολλημένων στην οδοντίνη του ριζικού σωλήνα.^{340,341}

6.2.3. Μικρο-εφελκυσμός

Η τεχνική αναπτύχθηκε από τον Sano και συν. ³⁴² το 1994 και είναι γνωστή σαν μικρο-εφελκυστική δοκιμασία αντοχής δεσμού (micro- tensile bond- strength/ μTBS). Η περιοχή συγκόλλησης που μελετάται είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με αυτή της μάκρο δοκιμασίας

και συγκεκριμένα 1 mm² ή μικρότερη. Μετά την διαδικασία της συγκόλλησης απαιτείται μια περαιτέρω κατεργασία των δοκιμών ή η από την αρχή κατασκευή των μικρο- δοκιμών, γεγονός που κάνει την όλη διαδικασία επίπονη και τεχνικά ευαίσθητη. Ωστόσο η τεχνική του μικροεφελκυσμού παρουσιάζει μια σειρά πλεονεκτημάτων συγκριτικά με την αντίστοιχη μακρο τεχνική.^{342,343} Τα πιο σημαντικά είναι :

- Η μεγαλύτερη οικονομία στην χρήση των δοντιών, με πολλά μικροδοκίμια προερχόμενα από ένα μόνο δόντι.
- Ο καλύτερος έλεγχος των τοπογραφικών διαφορών (περιφερική αντί κεντρική οδοντίνη)
- Καλύτερη κατανομή των δυνάμεων στην πραγματική διεπιφάνεια (αποφεύγοντας την αποτυχία στη συνεκτική συγκόλληση στο οδοντικό υπόστρωμα ή στο πολυμερές).

Τα πλεονεκτήματα αυτά καθιστούν τις δοκιμασίες μικρο-εφελκυσμού περισσότερο ευέλικτες καθώς πολλαπλά δοκίμια προέρχονται από ένα δόντι. Επίσης επιτυγχάνονται περισσότερο εφευρετικοί σχεδιασμοί δοκιμασιών και περισσότερο ελεγχόμενες μεταβλητές υποστρώματος. Γενικά χρησιμοποιούνται διάφορα πρωτόκολλα παρασκευής μικροδοκιμών, το ένα περισσότερο τεχνικά ευαίσθητο από το άλλο. Σήμερα χρησιμοποιούνται τα επονομαζόμενα κατεργασμένα (trimmed) και μη κατεργασμένα (non-trimmed) μικροδοκίμια.^{344,345} Τα μη κατεργασμένα μικροδοκίμια είναι αναμφίβολα πιο εύκολα και πιο γρήγορα να κατασκευαστούν. Η κατεργασία-λείανση των μικρο- δοκιμών σε σχήμα κλεψύδρας είναι περισσότερο επεμβατική αλλά επιτρέπει την καλύτερη κατανομή των δυνάμεων. Όταν η κατεργασία των μικροδοκιμών δεν γίνει προσεκτικά εισάγονται διεπιφανειακές ανωμαλίες και γίνεται γρήγορη διάδοση των μικρορωγμών κατά την διάρκεια εξάσκησης του εφελκυστικού φορτίου οδηγώντας την διεπιφάνεια σε πρόωμη αποτυχία και αποδίδοντας χαμηλότερη τιμή αντοχής δεσμού.³⁴⁶ Παλιότερα η κατεργασία των διεπιφανειών των δοκιμών γινόταν δια χειρός του επεμβαίνοντα ερευνητή με την χρήση μιας οδοντιατρικής χειρολαβής.^{342,347} Ακόμα και αν παραβλέψει κανείς τον κόπο που απαιτείται για να παρασκευαστούν τα δοκίμια, είναι σαφές ότι η όλη διαδικασία εξαρτάται από τις ικανότητες του επεμβαίνοντα. Με αυτό τον τρόπο εισάγεται η παράμετρος της καμπύλης εκμάθησης και ο

μη αμελητέος παράγοντας της ευαισθησίας της τεχνικής. Για τον έλεγχο αυτών των παραγόντων, χρησιμοποιείται ένας ημιαυτόματος διαμορφωτής μικροδοκιμίων ο οποίος ονομάζεται MicroSpecimen Former (University of Iowa, Iowa City, IA, USA). Ο διαμορφωτής αυτός αποτελεί έναν καλά ελεγχόμενο και τυποποιημένο τρόπο ώστε να μετατραπούν ορθογώνια δοκίμια σε αντίστοιχα με κυκλική διατομή. Εκτός από όσα αναφέρθηκαν και άλλοι παράγοντες όπως οι αρπάγες συγκράτησης των δοκιμίων, η ταχύτητα φόρτισης των δοκιμίων καθώς και η ευθυγράμμιση των δοκιμίων σαφώς επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα και κατά συνέπεια θα πρέπει να τυποποιούνται στα πλαίσια του σχεδιασμού της δοκιμασίας.^{343,348,349}

Ένα μεγάλο θέμα διένεξης στη σύγχρονη βιβλιογραφία είναι ο απαιτούμενος αριθμός των δοντιών από τα οποία θα προκύψουν τα μικροδοκίμια ώστε να είναι στατιστικά επαρκής.³⁵⁰ Ένας τρόπος για να λυθεί αυτό το πρόβλημα είναι να χρησιμοποιηθεί το κάθε δόντι σαν δική του ομάδα ελέγχου. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η προς συγκόλληση επιφάνεια του δοντιού διαιρείται σε δύο, ή για πρακτικούς λόγους σε το πολύ τέσσερα τμήματα που το καθένα θα υποστεί μια διαφορετική κατεργασία. Αυτός είναι ο πιο κατάλληλος τρόπος ώστε να γνωρίζει κανείς από ποιο δόντι προέρχεται κάθε μικροδοκίμιο και μετά να χρησιμοποιήσει γραμμικά μεικτά μοντέλα (τυχαιοποιημένο ANOVA) για την ανάλυση των δεδομένων. Όπως προτείνεται από την τεχνική οδηγία ISO για τις δοκιμασίες συγκόλλησης σε οδοντικές δομές (ISO No. 11405, 2003),²⁰ ένας άλλος τρόπος θα ήταν η εφαρμογή της ανάλυσης επιβίωσης όπως είναι το μοντέλο Weibull, ή το μοντέλο αναλογικού κινδύνου Cox, χρησιμοποιώντας την δύναμη που απαιτείται για την αποτυχία του δεσμού.³⁵¹ Αν και δεν υπάρχει κάποια γενική συμφωνία, ένας ελάχιστος αριθμός πέντε δοντιών κρίνεται ικανοποιητικός ώστε να διασφαλιστεί το πλεονέκτημα της οικονομίας στη χρήση δοντιών που συνάδει με την μικροεφελκυστική προσέγγιση.

Ένα άλλο μεγάλο θέμα αφορά το μη αμελητέο ποσοστό των αποτυχιών που παρατηρούνται πριν τη βασική δοκιμασία και που συχνά καταγράφονται στις δοκιμασίες αντοχής μικροεφελκυσμού.³⁵⁰ Για την αντιμετώπιση αυτών των αποτυχιών έχουν εφαρμοσθεί διάφορες προσεγγίσεις. Μια από αυτές αφορά την εξαίρεση όλων των πριν την κυρίως δοκιμασία αποτυχιών από την περαιτέρω στατιστική ανάλυση γεγονός το οποίο προφανώς υπερεκτιμά

την πραγματική αντοχή του δεσμού. Μια άλλη εκδοχή είναι να ανατεθεί σε κάθε αποτυχία που πραγματοποιείται πριν την δοκιμασία για συγκεκριμένη τιμή αντοχής δεσμού, για παράδειγμα 0 MPa. Βέβαια κάτι τέτοιο καταδικάζει σημαντικά το προϊόν σαν να πρόκειται για μια πραγματική τιμή αντοχής. Μια τρίτη επιλογή είναι η τροποποίηση της προηγούμενης εκδοχής, αναθέτοντας σε κάθε πριν τη δοκιμασία αποτυχία μια προκαθορισμένη τιμή η οποία μπορεί να είναι η χαμηλότερη τιμή αντοχής στο μικροεφελκυσμό που καταγράφηκε για την συγκεκριμένη ομάδα δοκιμών.^{351,352} Εκτός από τις προφανείς επιδράσεις στη μέση τιμή των μικροεφελκυστικών μετρήσεων που καταγράφηκαν, οι προσεγγίσεις αυτές επηρεάζουν και την στατιστική ανάλυση που ακολουθεί. Στην περίπτωση που αυτές οι αποτυχίες είναι μεγάλες σε αριθμό, η δεύτερη και η τρίτη προσέγγιση οδηγούν σε κατανομή δεδομένων σαφώς λανθασμένη. Με δεδομένο ότι δεν μπορούν να εφαρμοσθούν ισχυρές στατιστικές αναλύσεις, επιλέγονται περισσότερο βασικές μη παραμετρικές στατιστικές δοκιμασίες όπως είναι η δοκιμασία Kruskal- Wallis. Σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει κανείς να αγνοήσει αυτές τις αποτυχίες. Πάντως μεγάλο ποσοστό πριν την δοκιμασία αποτυχιών, σχετίζεται με χαμηλές τιμές αντοχής δεσμού για τα υπόλοιπα μικροδοκίμια που δεν αποκολλήθηκαν πριν την δοκιμασία. Αντιστρόφως συγκολλητικά συστήματα που εμφανίζονται σταθερά με υψηλές τιμές αντοχής στο μικρο-εφελκυσμό έχουν μικρό ποσοστό αποτυχιών.³⁵⁰

Αν και είναι δύσκολο να αποδειχθεί επιστημονικά, τα πρωτόκολλα των μικρο-εφελκυστικών δοκιμασιών είναι περισσότερο αποτελεσματικά στην αξιολόγηση της απόδοσης ενός συγκολλητικού συστήματος σε σχέση με μια παραδοσιακή δοκιμασία διάτμησης. Δεν είναι τυχαίο που το 60% περίπου των επιστημονικών εργασιών της σύγχρονης βιβλιογραφίας χρησιμοποιεί δοκιμασίες μικρο-εφελκυσμού για την αξιολόγηση της αντοχής δεσμού.^{353,354}

6.2.4. Μικρο-διάτμηση

Στα πλαίσια της φιλοσοφίας αξιολόγησης του μεγαλύτερου δυνατού αριθμού δοκιμών από ένα μόνο δόντι εισήχθη η δοκιμασία μέτρησης της αντοχής δεσμού με μικρο-διάτμηση το 2002.^{355,356} Η δοκιμασία συνδυάζει την ευκολία στους χειρισμούς με την δυνατότητα μελέτης πολλών δοκιμών ανά δόντι με την δημιουργία δοκιμών διαμέτρου 1 mm² ή λιγότερο³⁵⁷ αυτή η σχετικά απλή δοκιμασία επιτρέπει τον ικανοποιητικό έλεγχο των συγκολλητικών

συστημάτων την ανάλυση της επιφάνειας του υποστρώματος τόσο τοπικά επιφανειακά όσο και σε βάθος και βέβαια είναι συντηρητική σε ότι αφορά την οικονομία της οδοντικής ουσίας.³⁵⁸ Ωστόσο η πολύ λεπτή κυλινδρική ανασύσταση με τυπική διάμετρο 0,7 mm σε συνδυασμό με ένα σχετικά παχύ στρώμα συγκολλητικού παράγοντα, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική κάμψη και ανομοιόμορφες συνθήκες φόρτισης. Αυτή η ανομοιόμορφη κατανομή τάσεων γίνεται περισσότερο σαφής συγκρινόμενη με την δοκιμασία της μάκρο- διάτμησης.

Γενικά τα βασικά στοιχεία που αφορούν την ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων (FEA- finite element analysis) και την ανάλυση του τύπου αποτυχίας (failure mode analysis) είναι παρόμοια τόσο για την δοκιμασία της μάκρο- διάτμησης όσο και για αυτήν της μικρο- διάτμησης.³⁵⁹⁻³⁶¹ Συγκεκριμένα αυτά είναι:

- Οι εφελκυστικές τάσεις που αναπτύσσονται κατά την αρχική κάμψη στην εφαρμογή του φορτίου είναι υπεύθυνες για την έναρξη της θραύσης.
- Η κατανομή των τάσεων που συγκεντρώνονται στο υπόστρωμα είναι εξαιρετικά ανομοιόμορφη.
- Η λαμβανόμενη τιμή για την αντοχή του δεσμού υποεκτιμά την πραγματική αντοχή στην θραύση.

Επίσης είναι σχεδόν αδύνατο να περιοριστεί ο συγκολλητικός παράγοντας στην εξεταζόμενη περιοχή όπως αυτή προβλέπεται από την οδηγία ISO No 11404 (2003). Εξαιτίας αυτών των περιορισμών η δοκιμασία της μικρο-διάτμησης δεν χρησιμοποιείται ιδιαίτερα αφού μόνο το 7% των εργαστηριακών μελετών που αναφέρονται στην βιβλιογραφία και αφορούν αντοχή δεσμού χρησιμοποιούν αυτή την μέθοδο.^{353,354} Σε μια μελέτη όπου συγκρίθηκαν οι δυο δοκιμασίες ελέγχου της αντοχής δεσμού βρέθηκε ότι οι τιμές της μικρο-διάτμησης ήταν περίπου το 1/3 των αντιστοίχων του μικρο-εφελκυσμού, ενώ δεν υπήρχαν διαφορές στη ανάλυση των αποτυχιών.³⁶²

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των δοκιμασιών μικρο-διάτμησης σε σχέση με τις δοκιμασίες μικρο-εφελκυσμού είναι ότι τα δοκίμια υποβάλλονται σε πρώιμες τάσεις μόνο αν αφαιρεθεί η μήτρα που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των δοκιμίων. Ωστόσο η χρήση μήτρας για την τοποθέτηση ρητινωδών πολυμερών υλικών, οδηγεί σε εισαγωγή ατελειών και διαφορετική

κατανομή τάσεων κατά την εφαρμογή της διατμητικής δύναμης.³⁶³ Επιπλέον σημαντικό είναι το χρονικό πλαίσιο, σε σχέση με την χρήση της μήτρας, μέσα στο οποίο γίνεται η τοποθέτηση των συγκολλητικών παραγόντων και ο πολυμερισμός των δοκιμίων, αφού μπορεί να οδηγήσει σε ανομοιόμορφο πάχος εξεταζόμενων υλικών. Όλα αυτά τα στοιχεία που αφορούν την κατασκευή των δοκιμίων θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη καθώς μπορούν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα.

6.2.5. Κόπωση

Εκτός από τις στατικές δοκιμασίες για την μέτρηση της αντοχής δεσμού περισσότερο αντιπροσωπευτικό σε κλινικό επίπεδο θα ήταν η μελέτη των συγκολλητικών διεπιφανειών δυναμικά. Αυτό γίνεται κατανοητό αν σκεφτεί κανείς ότι σε κλινικές συνθήκες σχεδόν ποτέ δεν έχουμε αμιγή διάτμηση ή εφελκυσμό αλλά οι δεσμοί δόντι-πολυμερές, υπόκεινται σε εναλλασσόμενα κυκλικά φορτία κατά την διάρκεια της μάσησης.³⁶¹ Ωστόσο με δεδομένο ότι οι δοκιμασίες κόπωσης είναι περισσότερο χρονοβόρες και δύσκολες εργονομικά από τις στατικές δοκιμασίες, έχουν μια δυναμική ανάπτυξης κάποιες νέες δοκιμασίες. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται έξι διαφορετικές δοκιμασίες κόπωσης υπό (1) μακρο-εξώθηση,³³⁹ (2) μακρο-διάτμηση,^{339,365,366} (3) μικρο- περιστροφή,³⁶⁷ (4) μικρο-διάτμηση,³⁶⁸ (5) μικρο-κάμψη τεσσάρων σημείων³⁶⁹ και (6) μικρο-εφελκυσμό.³⁷⁰ Παρά την ανάγκη για περισσότερες δοκιμασίες κόπωσης σε συγκολλητικά συστήματα και ενώ παρατηρούνται πολλά φαινόμενα κόπωσης, οι δοκιμασίες αυτές δεν προσφέρουν σημαντικότερες πληροφορίες από τις απλές στατικές δοκιμασίες. Για παράδειγμα η μικρο- περιστροφική και η μικρο- εφελκυστική δοκιμασία κόπωσης έδωσαν αντίστοιχα αποτελέσματα σε σύγκριση συγκολλητικών συστημάτων, κρίνοντας ως πιο αποτελεσματικό την χρυσή σταθερά των τριών σταδίων, τον συγκολλητικό παράγοντα με ξεχωριστή αδροποίηση Optibond (Kerr), όταν αυτός συγκρίθηκε με την χρυσή σταθερά των δύο σταδίων, τον αυτοαδροποιούμενο συγκολλητικό παράγοντα Clearfil SE Bond (Kuraray, Tokyo, Japan). Αυτός με την σειρά του είναι σημαντικά καλύτερος από τον μονοφασικό συγκολλητικό παράγοντα G- Bond (GC, Tokyo, Japan). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δοκιμασίες αυτές αναφέρονται κατά κύριο λόγο στην οδοντίνη μια και είναι πιο δύσκολο να επιτευχθεί κόπωση στην αδαμαντίνη.³⁷⁰

6.2.6. Μακροβιότητα Αντοχής Δεσμού

Στις δοκιμασίες που περιγράφηκαν παραπάνω μετράται συνήθως η αντοχή του δεσμού όπως αυτή καταγράφεται είτε άμεσα ή μετά την παρέλευση 24ωρου. Ωστόσο είναι επιτακτική η ανάγκη μελέτης της αποτελεσματικότητας των συγκολλητικών συστημάτων κάτω από κλινικά σχετιζόμενες συνθήκες ή μετά την διαδικασία γήρανσης. Έτσι ενώ πολλά συγκολλητικά συστήματα επιδεικνύουν αρκετά υψηλά τιμές στην αντοχή δεσμού, αυτό δεν ισοδυναμεί πάντοτε με αντίστοιχη κλινική αποδοτικότητα. Για το σκοπό αυτό πρέπει να εξεταστεί περισσότερο η μακροβιότητα των δεσμών συγκόλλησης. Σε περίπου 35% των εργαστηριακών μελετών έχουν συμπεριληφθεί διαδικασίες γήρανσης.^{353,354} Οι πλέον κοινές τεχνητές μέθοδοι γήρανσης είναι η διατήρηση σε νερό και η θερμοκύκλωση, αλλά και νέες τεχνικές γήρανσης απασχολούν την βιβλιογραφία.³⁶⁴ Αυτές περιλαμβάνουν μηχανική φόρτιση και αποδόμηση από ένζυμα ή άλλα χημικά υποστρώματα. Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι η θερμοκύκλωση. Ένας σύντομο σχήμα θερμοκύκλωσης 500 κύκλων περιγράφεται από την τεχνική οδηγία ISO TR 11450(2003)³³⁰ χρησιμοποιείται σε κάποιες περιπτώσεις όχι ιδιαίτερα αποτελεσματικά, ενώ ένα επιμηκυμένο σχήμα 100.000 κύκλων μπορεί να αποκαλύψει σημαντικές διαφορές στην μακροβιότητα του δεσμού διαφόρων συγκολλητικών συστημάτων.

Μια καλά μελετημένη τεχνική για τον έλεγχο της μακροβιότητας της αντοχής δεσμού των συγκολλούμενων επιφανειών είναι η αποθήκευση των μικροδοκιμίων σε νερό. Με την τεχνική αυτή, αναφέρεται ότι όλα τα είδη των συγκολλητικών επέδειξαν μέσα σε διάστημα τριών μηνών μηχανικά και μορφολογικά στοιχεία αποδόμησης που προσομοιάζουν με την *in vivo* γήρανση.³⁷¹ Σήμερα, η πρόκληση στη σύγχρονη συγκολλητική οδοντιατρική είναι η δημιουργία διεπιφανειών συγκολλητικού-δοντιών ανθεκτικών στη γήρανση, ώστε να δημιουργηθούν συστήματα επανόρθωσης με προβλέψιμη κλινική συμπεριφορά μακροπρόθεσμα.

Η μακροβιότητα των συγκολλούμενων αποκαταστάσεων είναι άμεσα σχετιζόμενη με την αποδόμηση της διεπιφάνειας. Αυτή συνήθως συμβαίνει γρήγορα και εξαρτάται από τους χειρισμούς του συγκολλητικού παράγοντα και βέβαια από την σύνθεση του. Η υδρόλυση των συστατικών της διεπιφάνειας, δηλαδή του κολλαγόνου της οδοντίνης και του πολυμερούς από την προσρόφηση νερού ενισχύεται από την ενζυματική αποδόμηση και είναι υπεύθυνη για την

κατάρρευση του δεσμού.^{364,372-374} Στην πραγματικότητα καμία από τις σύγχρονες συγκολλητικές τεχνικές δεν μπορεί να αποδώσει μια διεπιφάνεια απόλυτα ανθεκτική στην αποδόμηση και όλες οι έρευνες προσανατολίζονται σε αυτό ακριβώς τον στόχο.

6.2.7. Αξιοπιστία Μεθόδων Ελέγχου Αντοχής Δεσμού

Όπως προαναφέρθηκε η τυποποίηση των δοκιμασιών για την αντοχή δεσμού βασίζεται στην τεχνική οδηγία ISO (No 11405) για την «δοκιμασία συγκόλλησης στους οδοντικούς ιστούς» (1^η έκδοση 1994, 2^η έκδοση 2003).³³⁰ Ωστόσο επειδή δεν υπάρχει ένα διεθνώς αναγνωρισμένο πρωτόκολλο δοκιμασίας για την μελέτη της αντοχής συγκολλητικών συστημάτων, είναι δυνατόν να προκύψουν τελείως διαφορετικές τιμές αντοχής για το ίδιο υλικό, κάτι που εξαρτάται αποκλειστικά από το ίδρυμα που πραγματοποιεί την δοκιμασία.³¹¹

Έχουν γίνει κάποιες προσπάθειες για την μελέτη της αξιοπιστίας των δοκιμασιών που εφαρμόζονται στην οδοντιατρική έρευνα. Για την δοκιμασία του μικρο-εφελκυσμού έχουν αναφερθεί διάφοροι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα όπως είναι η διάμετρος του δοκιμίου, ο τύπος των χρησιμοποιούμενων αρπαγών και η λείανση ή μη του δοκιμίου.³⁷⁵ Για τις δοκιμασίες της διάτμησης εκτός από τα γενικά αναφερόμενα στοιχεία (θερμοανακύκλωση, καθορισμένη περιοχή συγκόλλησης, μεταβλητότητα επεμβαίνοντα) δεν υπάρχει κάποια συστηματική ανάλυση των παραγόντων που επηρεάζουν την δοκιμασία.

Για τη σύγκριση διαφορετικών δοκιμασιών μελέτης της αντοχής δεσμού δημοσιεύτηκε μια μελέτη το 2010 από τους Scherer και συν.³⁷⁶ Στην μελέτη αυτή εξετάστηκαν μακρο- και μικρο-δοκιμασίες που αφορούν στην διάτμηση και τον εφελκυσμό. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν δεν αφορούσαν μόνο διαφορετικά ερευνητικά ιδρύματα αλλά και εντός του ίδιου ερευνητικού ιδρύματος. Η ποικιλότητα που προέκυψε ήταν ανάλογη για κάθε είδους δοκιμασία μελέτης της αντοχής δεσμού. Στην συνέχεια οι ερευνητές μελέτησαν τις τιμές της αντοχής δεσμού για κάθε συγκολλητικό σύστημα εξατομικευμένα και για κάθε δοκιμασία. Η κατάταξη των συγκολλητικών συστημάτων ήταν άμεσα εξαρτώμενη από την μέθοδο που ακολουθήθηκε. Παράλληλα, ίδιες δοκιμασίες μελέτης αντοχής για ίδια υλικά δίνουν διαφορετικές τιμές αντοχής όταν οι παράμετροι που αξιολογήθηκαν ήταν διαφορετικές. Αξίζει να σημειωθεί πως οι διαφορές ανάμεσα στα υλικά είναι περισσότερο σαφείς στις δοκιμασίες μικρο-εφελκυσμού

συγκριτικά με τις δοκιμασίες μάκρο-εφελκυσμού και διάτμησης. Αυτό επιβεβαιώνεται και από μια μελέτη μετα- ανάλυσης παραμέτρων που αφορούν συγκόλληση με οδοντίνη.³⁷⁷ Από την μελέτη αυτή έχουν προκύψει σημαντικά συμπεράσματα όπως:

- Οι δοκιμασίες μικρο-εφελκυσμού είναι περισσότερο αποτελεσματικές την αποκάλυψη διαφορών μεταξύ συγκολλητικών συστημάτων σε σύγκριση με τις δοκιμασίες διάτμησης.
- Η διαδικασία της θερμοκύκλωσης έχει αμελητέα επίδραση στην μείωση της αντοχής δεσμού τόσο στις δοκιμασίες μικρο-εφελκυσμού όσο και στις δοκιμασίες μικρο-διάτμησης.
- Η μακροχρόνια αποθήκευση σε νερό μειώνει την αντοχή δεσμού όταν αυτή εξετάζεται με μικρο-εφελκυσμό. Όταν χρησιμοποιείται η μικρο-διάτμηση η επίδραση είναι μη σημαντική.
- Παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή δεσμού (με φθίνουσα σειρά σημαντικότητας) είναι: η ερευνητική ομάδα, το συγκολλητικό σύστημα, ο τύπος του συγκολλητικού παράγοντα, ο τρόπος παρασκευής των δοκιμίων, το υπόστρωμα καθεαυτό και το μέτρο ελαστικότητας του πολυμερούς.

6.2.8. Συσχέτιση με Κλινικά Ευρήματα

Από την πρώτη μελέτη του Bowen³¹⁴ έχει πραγματοποιηθεί ένα μεγάλος αριθμός εργαστηριακών μελετών που αφορούν την μελέτη της αντοχής δεσμού της οδοντίνης με πολυμερή υλικά. Ωστόσο υπάρχουν πολύ λίγες μελέτες που να συσχετίζουν τα εργαστηριακά στοιχεία για την αντοχή δεσμού με τα αντίστοιχα κλινικά ευρήματα. Το κλινικό μοντέλο που χρησιμοποιείται συνηθέστερα για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των συγκολλητικών συστημάτων είναι αυτό της αποκατάστασης των μη τερηδονισμένων αυχενικών βλαβών.³⁷⁸⁻³⁸⁰ Σχετικά με αυτές τις βλάβες αναφέρονται τρεις κλινικές μελέτες στην βιβλιογραφία οι οποίες οδηγούν σε δύο βασικά συμπεράσματα. Πρώτον ότι οι δοκιμασίες μελέτης αντοχής δεσμού θα πρέπει να πραγματοποιούνται από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες ώστε να εξασφαλίζεται η αξιοπιστία και η ευαισθησία της τεχνικής για το υπό μελέτη υλικό. Δεύτερον, ότι οι δοκιμασίες εφελκυσμού σχετίζονται αποτελεσματικότερα με την

συγκράτηση αυχενικών αποκαταστάσεων ενώ οι δοκιμασίες διάτμηση όχι. Οπωσδήποτε απαιτείται περαιτέρω αξιολόγηση και πραγματοποίηση κλινικών μελετών.

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Πριν μπορέσει κανείς να τυποποιήσει τις δοκιμασίες μελέτης αντοχής δεσμού, θα πρέπει να γίνει κατανοητό το πως η αριθμητική τιμή της αντοχής δεσμού σχετίζεται με την κατανομή των τάσεων που εφαρμόζονται κατά την διάρκεια της δοκιμασίας και το πως αυτή συνδέεται με την κλινική απόδοση. Οι Sudsangiam και van Noort ³⁸¹ αναφέρουν «ανεξάρτητα από την διαδικασία τυποποίησης είναι πεποίθηση πως τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις δοκιμασίες μέτρηση της αντοχής δεσμού έχουν αξιοπιστία και νόημα όσο η αντοχή δεσμού μπορεί να μετράται συνεχώς. Αυτό είναι αμφιλεγόμενο αφού καμία τυποποίηση δεν μπορεί να υπερβεί προβλήματα ασυνέπειας αν μια δοκιμασία είναι θεμελιωδώς πλημμελής».

Μέχρι το σημείο όπου η σχέση μεταξύ μιας δοκιμασίας αντοχής δεσμού και της κλινικής απόδοσης είναι απόλυτα κατανοητή θα πρέπει να έχουμε κάποιους πραγματικούς στόχους οι οποίοι είναι:

- Υιοθέτηση διεθνώς αναγνωρισμένης ορολογίας και ορισμών.
- Τυποποιημένες αναφορές κατασκευής και χειρισμού δοκιμών.
- Συμπερίληψη θετικών και αρνητικών ελέγχων κατά την διάρκεια της δοκιμασίας.
- Τυποποιημένη αναφορά εργαστηριακού σχεδιασμού και μηχανικών δοκιμασιών.
- Πλήρης αναφορά ή και πρόσβαση σε μια πλήρη βάση δεδομένων.

Μέσω τεκμηρίωσης και κατανόησης για το πως οι δοκιμασίες αντοχής, είτε πρόκειται για μακρο- ή για μικρο- δοκιμασίες, λειτουργούν θα προαχθεί η κατανόηση της αντοχής και των περιορισμών των διαφόρων δοκιμασιών και θα μειωθεί το χάσμα ανάμεσα σε εργαστηριακές μελέτες και κλινικά δεδομένα. Οι δοκιμασίες μέτρηση της αντοχής δεσμού, ανεξαρτήτως τύπου και «μεγέθους» παραμένουν χρήσιμα εργαλεία ανίχνευσης για καινούργια συγκολλητικά συστήματα και μελέτη πειραματικών μεταβλητών.³⁸²

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός αυτής της ερευνητικής εργασίας είναι η διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την συγκόλληση διαφορετικών υλικών κατασκευής της ψευδομόλης με την επιφάνεια αξόνων υαλονημάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικές κατεργασίες.

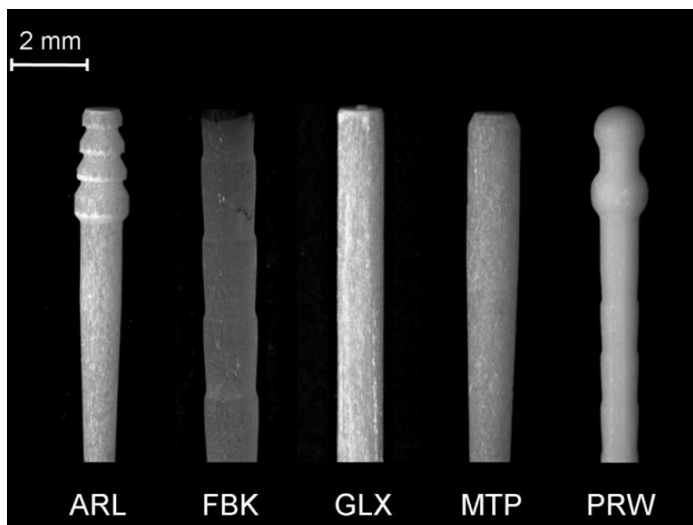
Η ερευνητική υπόθεση έχει τρεις παραμέτρους (1) η μορφολογία της εξωτερικής επιφάνειας του μυλικού τμήματος του άξονα δεν επηρεάζει την αντοχή του δεσμού με το υλικό αποκατάστασης, (2) ο τύπος του υλικού αποκατάστασης δεν επηρεάζει την αντοχή του δεσμού με τον άξονα και (3) η τεχνική της κατεργασίας της επιφάνειας του άξονα βελτιώνει την αντοχή του δεσμού.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για τον σκοπό αυτής της εργασίας εξετάστηκαν πέντε διαφορετικοί τύποι αξόνων υαλονημάτων με διαφοροποιήσεις στην μορφολογία του μυλικού τους τμήματος. Συγκεκριμένα οι άξονες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι:

1. **ParaPost Fiber White®(PRW)**. Το μυλικό τμήμα αυτού του άξονα αποτελείται από δύο σφαιρίδια που συνδέονται μεταξύ τους με ένα τμήμα παράλληλων υαλονημάτων.
2. **Fibrekleer®(FBK)**. Ο άξονας αυτός σε όλο του το μήκος αποτελείται από ένα άθροισμα αλληπάλληλων ανεστραμένων τραπεζίων.
3. **Archimede Line®(ARL)**. Ο άξονας αυτός στο μυλικό του τμήμα φέρει μια ιδιαίτερη δενδροειδή μορφολογία.
4. **Matrix Plus®(MTP)**. Πρόκειται για έναν άξονα υαλονημάτων με έντονη κωνικότητα αυξανόμενη προς το μυλικό τμήμα που όμως είναι λείος σε όλη του την έκταση. Συνιστάται από τους κατασκευαστές για χρήση σε ευρείς ριζικούς σωλήνες ιδιαίτερα κωνικούς.
5. **Glassix®(GLX)**. Ο άξονας αυτός είναι ένας λείος και παραλληλόπλευρος.

Η μακροσκοπική εικόνα και η ονομαστική κωδικοποίηση των αξόνων φαίνεται στην Εικόνα 20.



ΕΙΚΟΝΑ 20: Εικόνα από στερεομικροσκόπιο του μυλικού και μέσου τμήματος των αξόνων που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη (μεγέθυνση 10X, κλίμακα = 2 mm)

Για τον έλεγχο της αντοχής του δεσμού μεταξύ άξονα και υλικού αποκατάστασης της ψευδομούλης χρησιμοποιήθηκαν τρία υλικά αποκατάστασης:

1. **Clearfil Photocore®(CPC).** Πρόκειται για μια φωτοπολυμεριζόμενη υβριδική σύνθετη ρητίνη με μεγάλο μέγεθος ενισχυτικών ουσιών ειδικά κατασκευασμένη για την κατασκευή ψευδοκολοβωμάτων.
2. **Clearfil DC Core®(CDC).** Είναι ένα ρητινώδες υλικό αποκατάστασης διπλού πολυμερισμού που χρησιμοποιείται για την κατασκευή ψευδοκολοβωμάτων και φέρεται σε σύριγγες αυτόματης ανάμειξης.
3. **Clearfil Core New Bond®(CNB).** Είναι ένα ρητινώδες υλικό αποκατάστασης ψευδοκολοβωμάτων αυτοπολυμεριζόμενο με υψηλές μηχανικές ιδιότητες.

Για την σύνδεση των αξόνων υαλονημάτων και των υλικών αποκατάστασης της ψευδομούλης χρησιμοποιήθηκαν τρεις κατεργασίες.

1. Εφαρμογή σιλανιούχου συζευκτικού παράγοντα **Clearfil Ceramic Primer®(SPC).** Είναι ένας συζευκτικός παράγοντας σιλανίου και φωσφορικού μονομερούς μιας φάσης, που φέρεται να ενισχύει τον δεσμό μεταξύ ρητινωδών και κεραμικών ή πολυμερών υλικών.

2. Εφαρμογή ρητινώδους συγκολλητικού παράγοντα **Clearfil DC Bond®(DCB)**. Είναι ένας μονοφασικός αυτοαδροποιητικός συγκολλητικός παράγοντας διπλού πολυμερισμού.
3. Καμία κατεργασία.

Η σύνθεση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την μελέτη συνοψίζεται στον Πίνακα 6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη και η σύνθεσή τους.

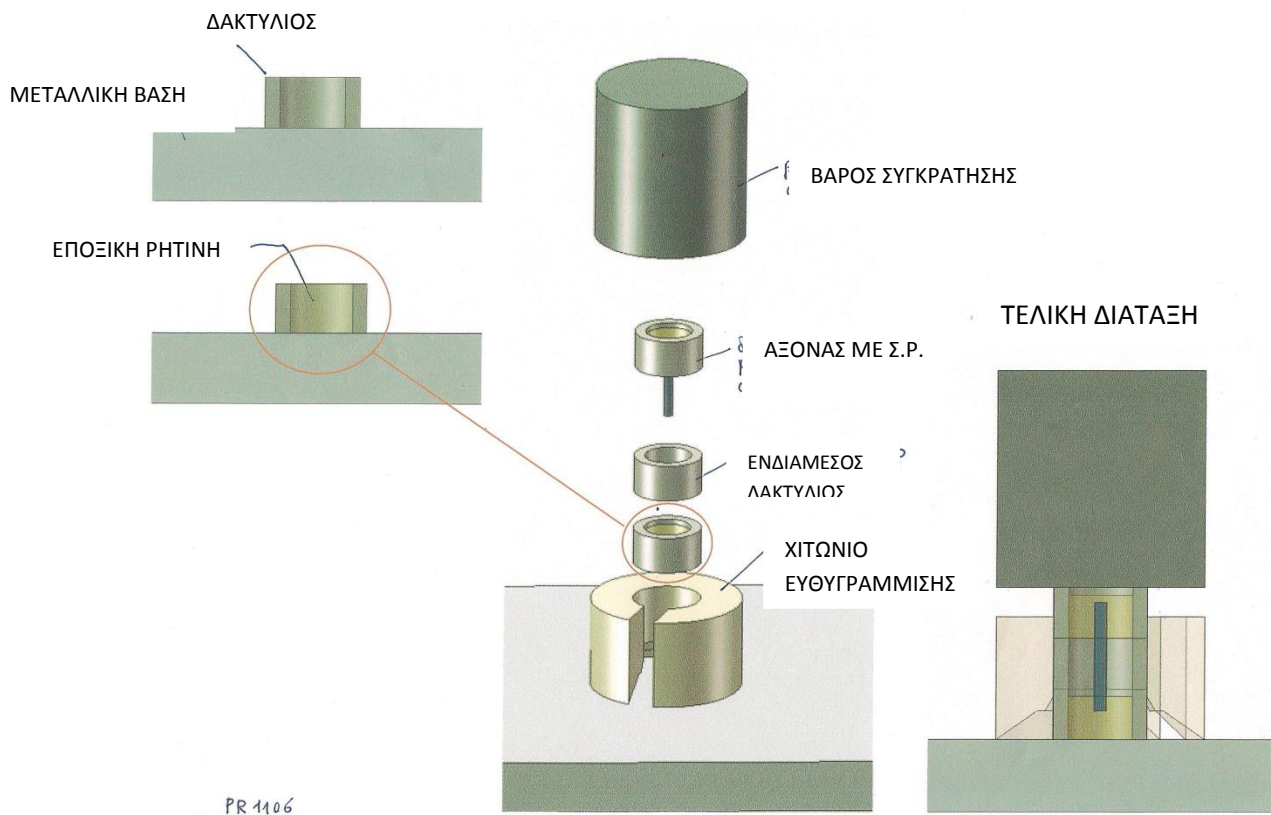
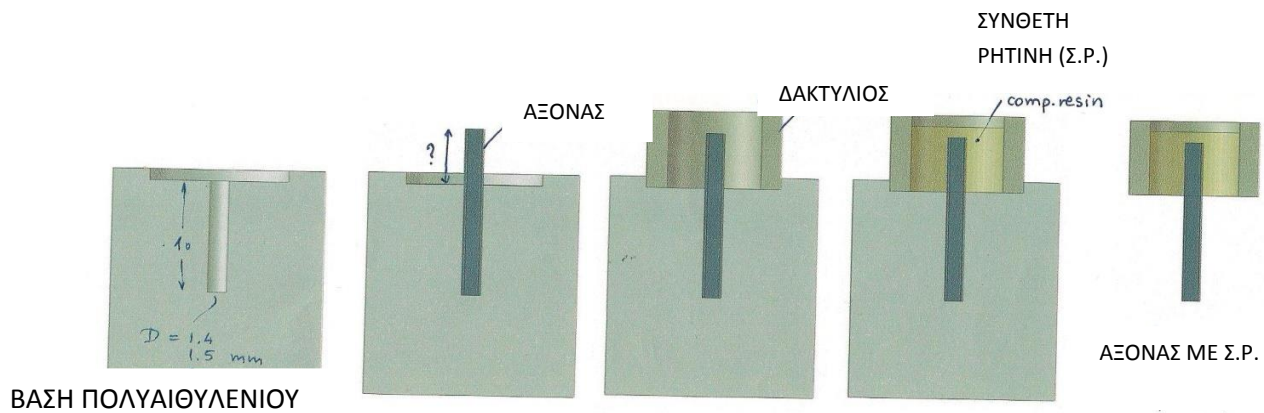
ΥΛΙΚΑ (ΚΩΔΙΚΟΣ)	ΣΥΝΘΕΣΗ*	ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗΣ
A. ΑΞΟΝΕΣ		
Archimede Line (ARL)	Ίνες υάλου, πολυμερές (διάμετρος : 1.2 mm)	Innotech, Robbio, Italy
Fibrekleer (FBK)	Bis-EMA, HDDMA, οξείδια υάλου 30-60%, YbF ₃ 10-30%(wt) (διάμετρος: 1.5 mm)	Pentron, Wallingford, CT, USA
Glassix (GLX)	Εποξική ρητίνη, ίνες υάλου(65% wt) (:διάμετρος 1.5 mm)	R. Nordin, Montreux, Switzerland
Matrix Plus (MTP)	Ίνες υάλου, πολυμερές (διάμετρος: 2.0 mm coronal, 1.2 mm apical)	Innotech, Robbio, Italy
ParaPost Fiber White (PRW)	ρητίνη 29%, ίνες υάλου 42%, ενισχυτικές ουσίες 29% (wt) (διάμετρος: 1.5 mm)	Coltene/ Whaledent, Mawhaw, NJ, USA
B. ΥΛΙΚΑ ΑΝΑΣΥΣΤΑΣΗΣ		
Clearfil Photocore (CPC)	BisGMA, TEGDMA, silanated silica, silanated barium glass (total filler: 83wt%, 68 vol%), camphoroquinone, accelerators	Kuraray Medical Inc, Okayama, Japan
Clearfil DC Core (CDC)	BisGMA, TEGDMA, hydrophilic aliphatic dimethacrylate, hydrophobic aromatic dimethacrylate, silanated barium glass, silanated colloidal silica, colloidal silica, alumina (total filler: 74 wt% 52 vol%) camphoroquinone, accelerators.	Kuraray Medical Inc, Okayama, Japan
Clearfil Core New Bond (CNB)	BisGMA, TEGDMA, silanated silica, colloidal silica, silanated lanthanum glass (total filler content: 78 wt%, 63 vol%), benzoyl peroxide-amine.	Kuraray Medical Inc, Okayama, Japan
Γ. ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ		
Clearfil Ceramic Primer (SPC)	Ethanol >80%, 3-trimethoxyl-silyl-propyl methacrylate <5%, 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate	Kuraray Medical Inc, Okayama, Japan
Clearfil DC Bond (DCB)	A: 2-hydroxy ethyl methacrylate, bisphenol A diglycidyl methacrylate, benzoyl peroxide B: ethanol, water, accelerators, catalysts	Kuraray Medical Inc, Okayama, Japan

* σύμφωνα με τις πληροφορίες του κατασκευαστή .

BisEMA: Ethoxylated bisphenol-A dimethacrylate, HDDMA: 1,6-hexanediol dimethacrylate, BisGMA: Bisphenol A diglycidylmethacrylate, TEGDMA: Triethylene glycol dimethacrylate

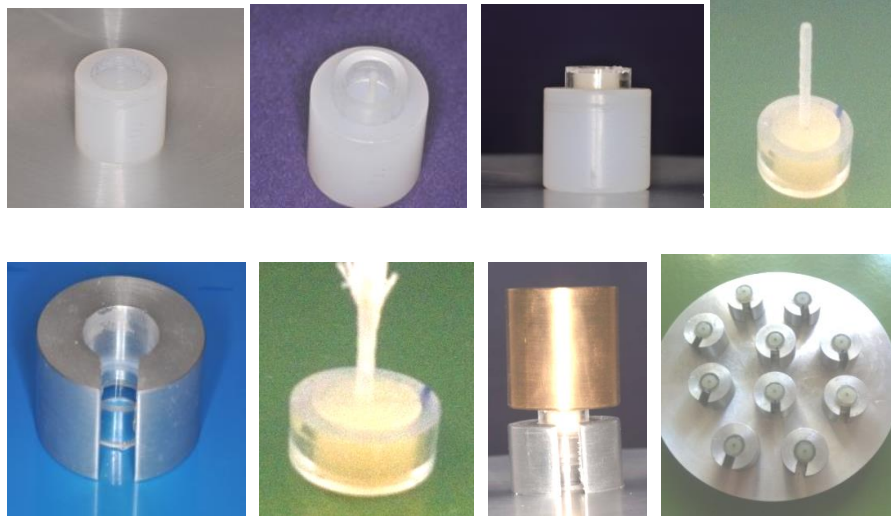
Μετά από μια σειρά πιλοτικών μελετών κρίθηκε αναγκαίο με στατιστικά κριτήρια να παρασκευαστούν 10 δοκίμια ανά άξονα, υλικό αποκατάστασης και κατεργασία της επιφάνειας του άξονα. Παρασκευάστηκαν έτσι 90 δοκίμια ανά άξονα με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς οδηγώντας σε συνολικό αριθμό 450 δοκιμών.

Για την παρασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικές βάσεις στις οποίες διανοίχθηκε φρεάτιο 12 mm με τρύπανα διαμέτρου αντίστοιχης των αξόνων που χρησιμοποιήθηκαν. Στις βάσεις αυτές προσαρμόστηκαν κυλινδρικοί δακτύλιοι πολυαιθυλενίου εσωτερικής διαμέτρου 9 mm και ύψους 5 mm. Οι άξονες τοποθετήθηκαν στα φρεάτια και οι δακτύλιοι πληρώθηκαν με τα επιλεγμένα πολυμερή υλικά κατασκευής ψευδομούλης, χρησιμοποιώντας διαφορετικές κατεργασίες (Εικόνα 21). Σε όλα τα στάδια κατασκευής των δοκιμών ακολουθήθηκαν με ακρίβεια οι οδηγίες του κατασκευαστή. Για τον φωτοπολυμερισμό των πολυμερών υλικών χρησιμοποιήθηκε λυχνία φωτοπολυμερισμού (LED Demi Plus Light Curing System, Kerr Dental, Orange, CA, USA) με ένταση εκπομπής περιοδικά μεταβαλλόμενης μεταξύ 1.100 mW/cm^2 και 1.300 mW/cm^2 . Ο πολυμερισμός έγινε σε τρία σημεία στην κορυφή του δοκιμίου και στην περιφέρεια αντιδιαμετρικά. Με την βοήθεια ειδικά κατασκευασμένων μεταλλικών εξαρτημάτων το ελεύθερο τμήμα των αξόνων αφού συνεθλίβη για λόγους αυξημένης συγκράτησης εγκιβωτίστηκε σε εποξική ρητίνη αυξημένης σκληρότητας σε δακτυλίους ύψους 7 mm με την παρεμβολή ενδιάμεσων δακτυλίων ύψους 5 mm. Για την απόλυτη παραλληλότητα των χρησιμοποιούμενων δακτυλίων και ακρίβεια στην παρασκευή των δοκιμών κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ειδικά μεταλλικά εξαρτήματα (Εικόνα 21,22). Στην κορυφή κάθε διάταξης τοποθετήθηκε βάρος 200gr για την σταθεροποίηση της διάταξης. Τα δοκίμια φυλάχθηκαν σε συνθήκες σκότους και ξηρασίας για 48 ώρες πριν την θραύση τους. Τα δοκίμια που προέκυψαν τοποθετήθηκαν σε ειδικά σχεδιασμένες και κατασκευασμένες χαλύβδινες αρπάγες σε συσκευή εφελκυσμού (Εικόνα 23). Οι αρπάγες αυτές είχαν την δυνατότητα ευθυγράμμισης επί της κατακόρυφου εφαρμογής του φορτίου και υποδοχής των δοκιμών με απλή έδραση χωρίς διατάραξη του άξονα. Με τα δοκίμια σε θέση εκκίνησης, εφαρμόστηκε διατατικό (εφελκυστικό) φορτίο με ταχύτητα 10 mm/min, μέχρι την αστοχία του δοκιμίου, με ψηφιακή καταγραφή φορτίου (σε N/Newtons) και μετατόπισης (σε mm), με συχνότητα δειγματοληψίας στα 100 Hz (100 μετρήσεις/s).

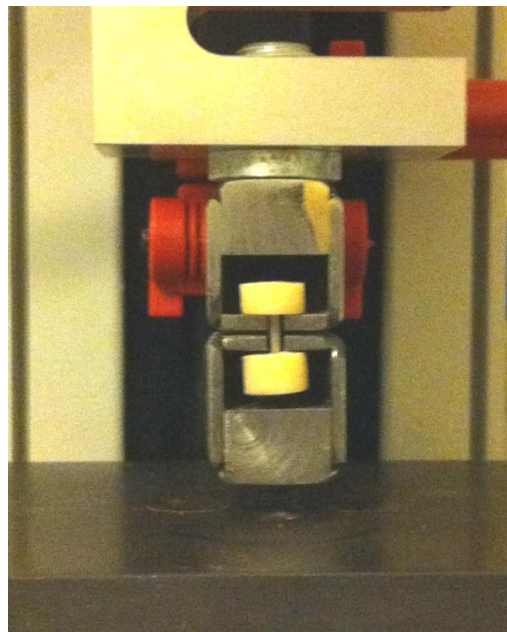


PR 1106

ΕΙΚΟΝΑ 21: Σχεδιάγραμμα της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των δοκιμών



ΕΙΚΟΝΑ 22: Στάδια κατασκευής των δοκιμών



ΕΙΚΟΝΑ 23: Η ανάρτηση των δοκιμών στις αρπάγες της εφελκυστικής μηχανής

Η μηχανή που χρησιμοποιήθηκε για την δοκιμασία ήταν η Materials Testing Machine Imperial 2500 (Mecmesin , UK). Τα δοκίμια μετά την αποκόλλησή τους εξετάστηκαν αρχικά στο οπτικό στερεομικροσκόπιο. (M80, Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) για την αξιολόγηση του τύπου αστοχίας- αποτυχίας. Οι τύποι αστοχίας ταξινομήθηκαν ως τύπος Ι (αποκόλληση άξονα

απο το υλικό), τύπος II (θραύση υλικού από τον άξονα), τύπος III (θραύση του άξονα στο ελεύθερο μεσαίο τμήμα) και τύπος IV (θραύση του άξονα μέσα στην εποξική ρητίνη). Επιλέχθησαν δοκίμια απο τους πέντε τύπους αξόνων χαρακτηριστικά για την κάθε κατηγορία τα οποία διαφοροποιούνταν ως προς τον τύπο θραύσης τους. Στην συνέχεια αντιπροσωπευτικός αριθμός δοκιμών εξετάστηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Quanta 200, FEI, Hilboro, Oregon , USA) με ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων ευρέως πεδίου (LFD) στις ακόλουθες συνθήκες: 20 kV τάση επιτάχυνσης, 90 μ A ρεύμα δέσμης, 133 Pa pressureπίεση θαλάμου, ανιχνευτής αντίθεσης ατομικού αριθμού (BE) και μεγεθύνσεις 40X, 140X και 400X .

Επιπλέον, κάθε τύπος άξονα υπεβλήθη σε στοιχειακή μικροανάλυση ακτίνων-Χ χρησιμοποιώντας την μονάδα φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (Quantax 100 Bruker, Berlin, Germany) με ανιχνευτή SSD (X Flash 6|10, Bruker) που ήταν συνδεδεμένη με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, υπό τις ακόλουθες συνθήκες: Χαμηλό κενό (133Pa), 15 kV τάση επιτάχυνσης, 108 μ A ρεύμα δέσμης, επιφανειακή σάρωση (250 μ m \times 220 μ m), 200 χρόνος σάρωσης με 34% νεκρό χρόνο ανιχνευτή. Η ποιοτική και ποσοτική επεξεργασία των φασμάτων έγινε στη λειτουργία χωρίς πρότυπα χρησιμοποιώντας διορθωση ZAF (atomic number, absorbance, fluorescence) με το λογισμικό ESPRIT ver.1.9 (Bruker).

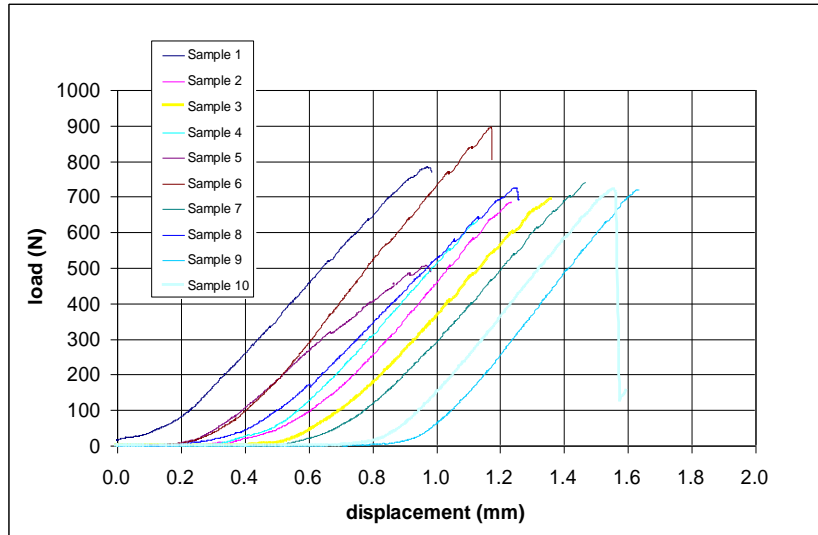
Η στατιστική επεξεργασία των τιμών αποκόλλησης έγινε με το πρόγραμμα STATISTICA 10.0 και χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της παραγοντικής ανάλυσης της διακύμανσης (Factorial ANOVA*) με τη μορφή 5X3X3 (άξονας/υλικό/επεξεργασία) και την αντοχή ως εξαρτημένη μεταβλητή. Οι στατιστικοί δείκτες που προέκυψαν ήταν ο δείκτης F για τη συνολική στατιστική αξιολόγηση και ο δείκτης LSD (Least Significant Difference) για τις επί μέρους στατιστικές αξιολογήσεις.

Ακολούθως, η πιθανότητα αστοχίας των αξόνων αξιολογήθηκε με τη μέθοδο Weibull. Οι παράμετροι Weibull που μετρήθηκαν και αξιολογήθηκαν ήταν η αξιοπιστία (παράμετρος β), η πιθανότητα θραύσης-αστοχίας (παράμετρος σ_0) ο συντελεστής συσχέτισης (r^2) και τα διαστήματα αξιοπιστίας 95% (CI) were. Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του λογισμικού OriginLab software (v.9.1 SRO, Northampton, MA, USA). Για όλες τις περιπτώσεις το επίπεδο αξιοπιστίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 95% ($\alpha=0,05$).

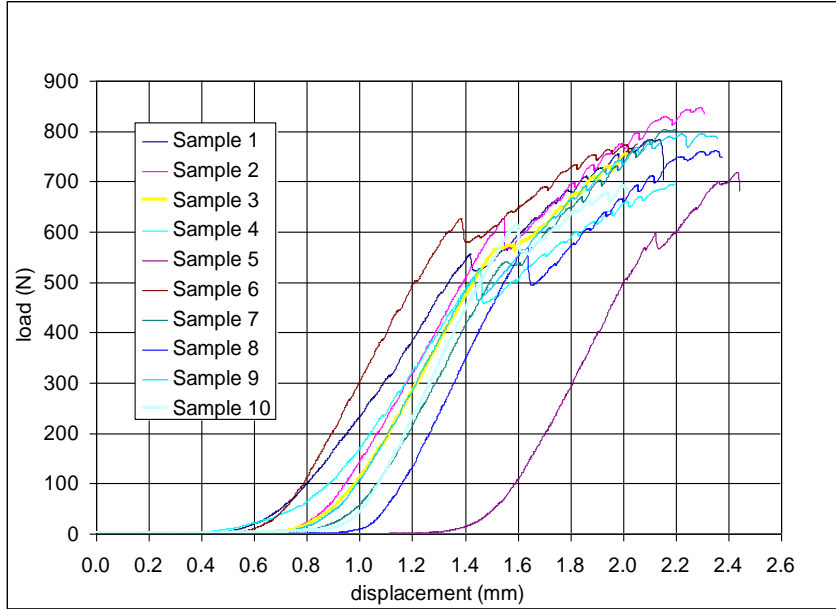
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΗ

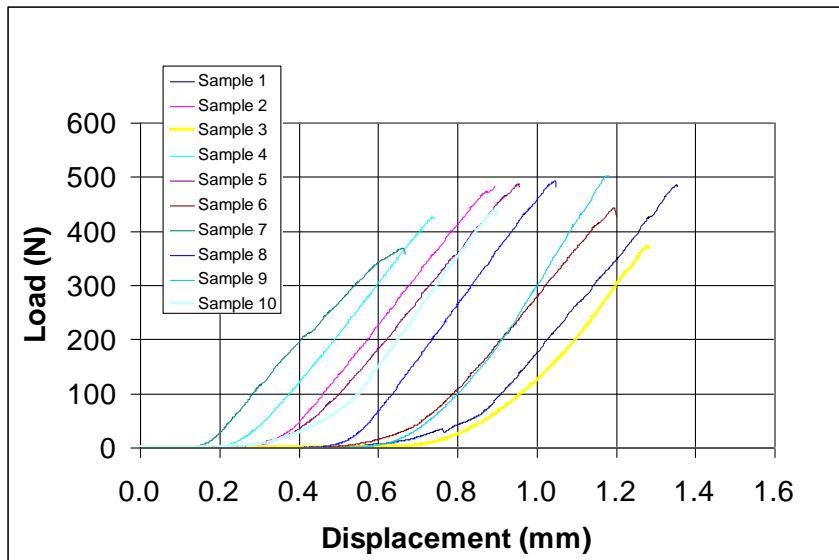
Από την δοκιμασία αυτή ελήφθησαν οι καμπύλες τάσης παραμόρφωσης παραστάσεις για κάθε δοκίμιο χωριστά. Προέκυψαν κατ'αυτόν τον τρόπο 450 γραφικές παραστάσεις οι οποίες ομαδοποιήθηκαν σε ομάδες των δέκα δοκιμίων ανά συνδυασμό. Ενδεικτικά παρατίθενται μία γραφική παράσταση ανά τύπο άξονα σε τυχαία επιλογή (Εικόνες 24-28).



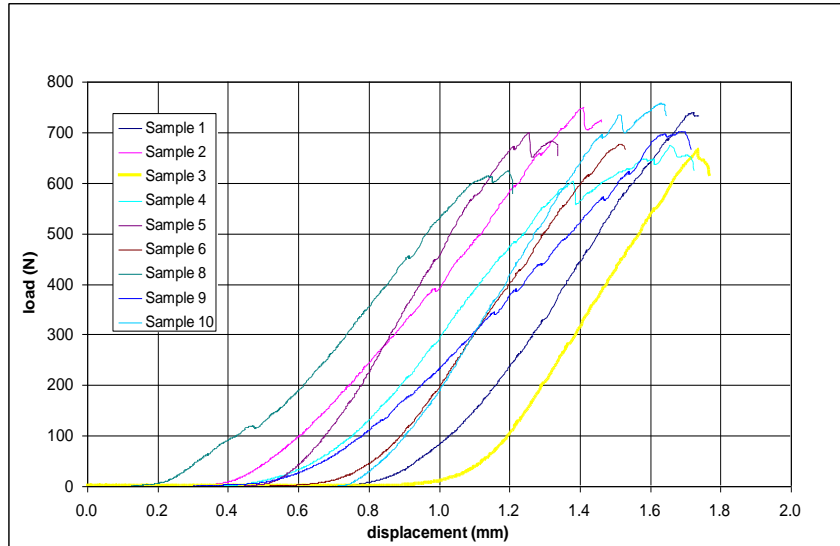
ΕΙΚΟΝΑ 24: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τον συνδυασμό ARL-CNB-DBC



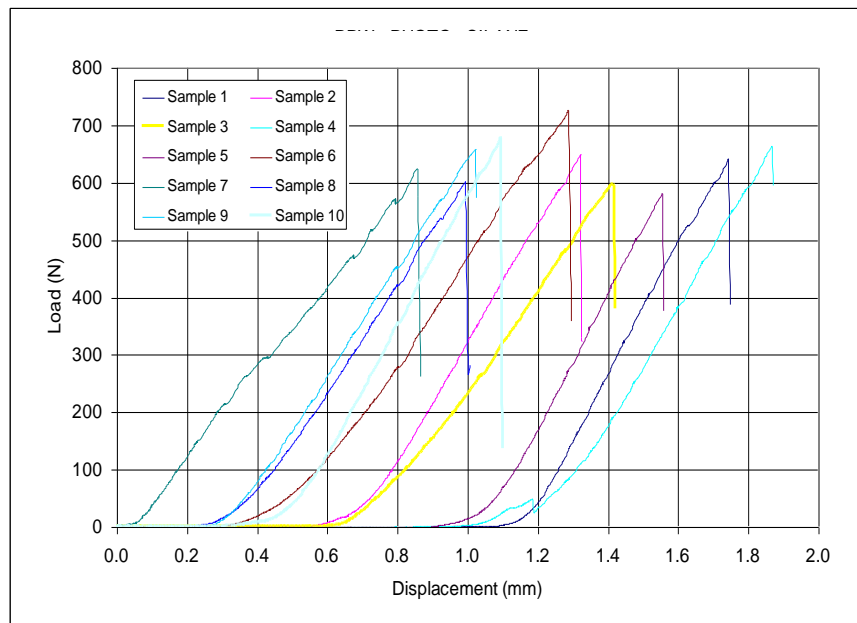
ΕΙΚΟΝΑ 25: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τον συνδυασμό FBK-CPC-DCB.



ΕΙΚΟΝΑ 26: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τον συνδυασμό GLX-CDC



ΕΙΚΟΝΑ 27: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τον συνδυασμό MTP-CPC-SPC



ΕΙΚΟΝΑ 28: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τον συνδυασμό PRW-CPC-SPC

Τα αποτελέσματα της περιγραφικής στατιστικής παρουσιάζονται στους Πίνακες 7-11, όπου, n = αριθμός δοκιμών, m =μέση τιμή, sd = τυπική απόκλιση, se = τυπικό σφάλμα και τα όρια αξιοπιστίας $\pm 95\%$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Ο αριθμός των δοκιμών και οι τιμές αντοχής ανά μεταβλητή (άξονας-υλικό – κατεργασία) στο σύνολο συνδυασμών σε κάθε μεταβλητή.

	Κατηγορία/ομάδα	n	m	sd	se	-95%	+95%
	Σύνολο	446	611,32	143,18	6,78	598,00	624,64
ΑΞΟΝΑΣ	PRW	88	576,27	79,51	8,48	559,43	593,12
	FBK	90	718,79	116,32	12,26	694,43	743,16
	MTP	89	655,45	101,26	10,73	634,12	676,78
	ARL	90	680,57	99,88	10,53	659,65	701,49
	GLX	89	423,14	87,49	9,27	404,71	441,57
ΥΛΙΚΟ	CPC	147	663,07	126,65	10,45	642,42	683,72
	CDC	149	579,58	120,54	9,88	560,07	599,10
	CNB	150	592,13	164,48	13,43	565,60	618,67
ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ	Καμία κατεργασία	147	616,10	138,92	11,46	593,46	638,75
	SPC	150	612,76	147,35	12,03	588,98	636,53
	DCB	149	605,16	143,79	11,78	581,88	628,44

ΠΙΝΑΚΑΣ 8: Ο αριθμός των δοκιμών και οι τιμές αντοχής ανά συνδυασμό άξονα υλικού στο σύνολο των κατεργασιών του κάθε συνδυασμού.

Κατηγορία/ομάδα		n	m	sd	se	-95%	+95%	
ΑΞΟΝΑΣ X ΥΛΙΚΟ	PRW	CPC	29	624,42	42,14	7,82	608,39	640,45
		CDC	29	529,47	62,96	11,69	505,52	553,42
		CNB	30	574,98	94,41	17,24	539,72	610,23
	FBK	CPC	30	800,80	58,24	10,63	779,05	822,55
		CDC	30	606,39	81,88	14,95	575,81	636,96
		CNB	30	749,19	102,20	18,66	711,03	787,36
	MTP	CPC	29	701,73	72,37	13,44	674,21	729,26
		CDC	30	630,45	117,27	21,41	586,66	674,24
		CNB	30	635,70	95,45	17,43	600,06	671,34
	ARL	CPC	30	698,61	94,23	17,20	663,42	733,80
		CDC	30	692,26	79,11	14,44	662,72	721,80
		CNB	30	650,84	118,69	21,67	606,52	695,16
	GLX	CPC	29	483,81	76,56	14,22	454,68	512,93
		CDC	30	437,67	60,95	11,13	414,91	460,43
		CNB	30	349,95	66,43	12,13	325,15	374,76

ΠΙΝΑΚΑΣ 9: Ο αριθμός των δοκιμών και οι τιμές αντοχής ανά συνδυασμό άξονα-κατεργασίας στο σύνολο των υλικών.

Κατηγορία/ομάδα			n	m	sd	se	-95%	+95%
ΑΞΟΝΑΣ Χ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ	PRW	Καμία κατεργασία	29	548,47	78,74	14,62	518,52	578,42
		SPC	30	601,76	71,42	13,04	575,10	628,43
		DCB	29	577,71	81,63	15,16	546,66	608,76
	FBK	Καμία κατεργασία	30	746,50	105,55	19,27	707,09	785,92
		SPC	30	736,01	138,48	25,28	684,30	787,72
		DCB	30	673,87	89,57	16,35	640,43	707,31
	MTP	Καμία κατεργασία	29	634,43	98,95	18,37	596,80	672,07
		SPC	30	663,55	87,79	16,03	630,77	696,34
		DCB	30	667,65	115,27	21,05	624,61	710,69
	ARL	Καμία κατεργασία	30	701,00	84,80	15,48	669,33	732,66
		SPC	30	650,59	115,26	21,04	607,55	693,62
		DCB	30	690,13	93,19	17,01	655,33	724,93
	GLX	Καμία κατεργασία	29	442,68	58,95	10,95	420,25	465,10
		SPC	30	411,88	67,53	12,33	386,66	437,09
		DCB	30	415,51	121,41	22,17	370,18	460,84

ΠΙΝΑΚΑΣ 10: Ο αριθμός των δοκιμών και οι τιμές αντοχής ανά συνδυασμό άξονα-κατεργασίας στο σύνολο των αξόνων,

Κατηγορία/ομάδα			n	m	sd	se	-95%	+95%
ΥΛΙΚΟ Χ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ	CPC	Καμία κατεργασία	47	658,82	128,92	18,81	620,97	696,67
		SPC	50	664,64	150,99	21,35	621,73	707,55
		DCB	50	665,50	96,78	13,69	637,99	693,00
	CDC	Καμία κατεργασία	50	564,62	111,61	15,78	532,90	596,34
		SPC	50	592,05	109,63	15,50	560,90	623,21
		DCB	49	582,12	139,34	19,91	542,09	622,14
	CNB	Καμία κατεργασία	50	627,42	157,66	22,30	582,62	672,23
		SPC	50	581,58	164,42	23,25	534,85	628,31
		DCB	50	567,40	168,42	23,82	519,53	615,26

ΠΙΝΑΚΑΣ 11: Ο αριθμός των δοκιμών και οι τιμές αντοχής ανά συνδυασμό άξονα-υλικού-κατεργασίας

Κατηγορία/ομάδα				n	m	sd	se	-95%	+95%
				446	611,32	143,18	6,78	598,00	624,64
ΑΞΟΝΑΣ Χ ΥΛΙΚΟ Χ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ	PRW	CPC	Καμία κατεργασία	9	594,83	28,04	9,35	573,28	616,38
			SPC	10	642,30	43,26	13,68	611,36	673,24
			DCB	10	633,17	40,48	12,80	604,21	662,13
		CDC	Καμία κατεργασία	10	506,97	51,62	16,32	470,04	543,90
			SPC	10	575,47	60,45	19,12	532,23	618,71
			DCB	9	503,34	52,16	17,39	463,25	543,44
		CNB	Καμία κατεργασία	10	548,24	108,91	34,44	470,33	626,15
			SPC	10	587,52	89,94	28,44	523,18	651,86
			DCB	10	589,17	87,05	27,53	526,90	651,44
	FBK	CPC	Καμία κατεργασία	10	810,80	54,00	17,08	772,17	849,43
			SPC	10	829,30	53,24	16,83	791,22	867,38
			DCB	10	762,31	50,21	15,88	726,39	798,23
		CDC	Καμία κατεργασία	10	642,99	100,41	31,75	571,16	714,82
			SPC	10	569,49	80,73	25,53	511,74	627,24
			DCB	10	606,68	44,74	14,15	574,67	638,69
		CNB	Καμία κατεργασία	10	785,72	68,49	21,66	736,73	834,71
			SPC	10	809,24	77,45	24,49	753,83	864,65
			DCB	10	652,62	84,36	26,68	592,27	712,97
	MTP	CPC	Καμία κατεργασία	9	659,79	74,36	24,79	602,63	716,95
			SPC	10	692,47	45,95	14,53	659,60	725,34
			DCB	10	748,75	70,39	22,26	698,40	799,10
		CDC	Καμία κατεργασία	10	559,63	88,71	28,05	496,17	623,09
			SPC	10	665,28	125,74	39,76	575,33	755,23
			DCB	10	666,43	110,78	35,03	587,18	745,68
		CNB	Καμία κατεργασία	10	686,42	88,40	27,95	623,18	749,66
			SPC	10	632,91	70,27	22,22	582,64	683,18
			DCB	10	587,77	105,77	33,45	512,11	663,43
	ARL	CPC	Καμία κατεργασία	10	725,98	85,03	26,89	665,15	786,81
			SPC	10	747,76	64,46	20,38	701,65	793,87
			DCB	10	622,09	84,86	26,84	561,38	682,80
		CDC	Καμία κατεργασία	10	663,87	92,59	29,28	597,63	730,11
			SPC	10	678,89	73,03	23,09	626,65	731,13
			DCB	10	734,03	56,81	17,96	693,39	774,67
		CNB	Καμία κατεργασία	10	713,14	70,55	22,31	662,67	763,61
			SPC	10	525,11	66,65	21,08	477,43	572,79
			DCB	10	714,28	98,10	31,02	644,11	784,45
GLX	CPC	Καμία κατεργασία	9	478,34	45,61	15,20	443,29	513,40	
		SPC	10	411,37	51,63	16,33	374,44	448,30	
		DCB	10	561,16	34,86	11,02	536,22	586,10	
	CDC	Καμία κατεργασία	10	449,66	49,58	15,68	414,20	485,12	
		SPC	10	471,14	51,67	16,34	434,18	508,10	
		DCB	10	392,22	56,07	17,73	352,11	432,33	
	CNB	Καμία κατεργασία	10	403,59	59,00	18,66	361,38	445,80	
		SPC	10	353,12	40,25	12,73	324,33	381,91	
		DCB	10	293,15	48,24	15,26	258,64	327,66	

Από την επεξεργασία των τιμών που ελήφθησαν για την αντοχή των παραμέτρων που μελετήθηκαν και των μεταξύ τους συνδυασμών προκύπτει πως η κατεργασία της επιφάνειας του άξονα δεν ήταν στατιστικά σημαντική σε αντίθεση με τους άλλους συνδυασμούς, όπως φαίνεται στον Πίνακα 12. Για τους άξονες που χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκε

στατιστικός έλεγχος της ελάχιστης σημαντικής διαφοράς, που αποτυπώνεται στους Πίνακες 13-16. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές σημειώνονται με κόκκινους αριθμούς σε όλους τους πίνακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12: Στατιστική αξιολόγηση αποτελεσμάτων της αντοχής

	DF	SS	MS	F	p
Άξονας	4	4884106	1221026	233,27	0,000000
Υλικό	2	577260	288630	55,14	0,000000
Κατεργασία	2	9538	4769	0,91	0,402893
Άξονας*Υλικό	8	564387	70548	13,48	0,000000
Άξονας*Κατεργασία	8	200322	25040	4,78	0,000012
Υλικό*Κατεργασία	4	111360	27840	5,32	0,000350
Άξονας*Υλικό*Κατεργασία	16	650922	40683	7,77	0,000000

ΠΙΝΑΚΑΣ 13: Έλεγχος ελάχιστης σημαντικής διαφοράς για τους άξονες (LSD test)

	Άξονας	{1} 576,27	{2} 718,79	{3} 655,45	{4} 680,57	{5} 423,14
1	PRW		0,000000	0,000000	0,000000	0,00
2	FBK	0,000000		0,000000	0,000441	0,00
3	MTP	0,000000	0,000000		0,020668	0,00
4	ARL	0,000000	0,000441	0,020668		0,00
5	GLX	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	

Παρατηρούμε ότι ανεξαρτήτως άλλων παραμέτρων τις υψηλότερες τιμές αντοχής έδειξε ο άξονας Fibrekleer (FBK) με δεύτερο τον άξονα Archimede Line (ARL), τρίτο τον άξονα Matrix Plus (MTP), τέταρτο τον Parapost white (PRW) και τελευταίο τον Glassix (GLX). Οι διαφορές αυτές ήταν στατιστικά σημαντικές ($F_4=233,27$, $p=0,000$) για όλους τους άξονες (Πίνακας 13).

Ο στατιστικός έλεγχος της ελάχιστης σημαντικής διαφοράς για τα υλικά φαίνεται στον Πίνακα 14.

ΠΙΝΑΚΑΣ 14: Έλεγχος ελάχιστης σημαντικής διαφοράς για τα υλικά (LSD test)

	Υλικό	{1} 663,07	{2} 579,58	{3} 592,13
1	CPC		0,000000	0,000000
2	CDC	0,000000		0,134402
3	CNB	0,000000	0,134402	

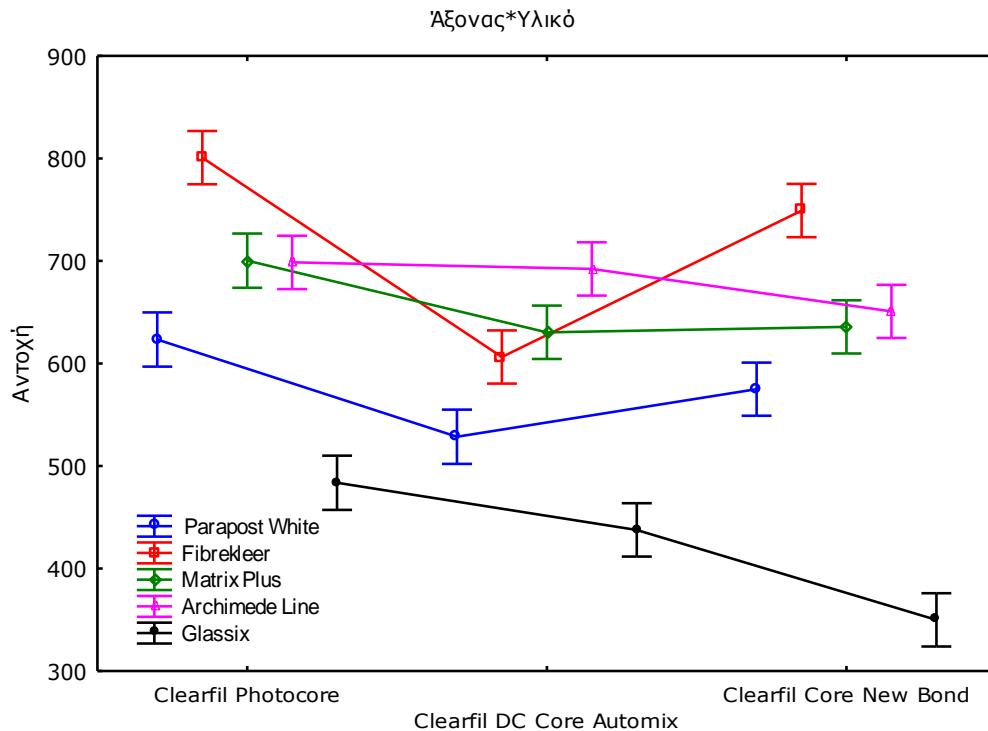
Μελετώντας τα ευρήματα για τα υλικά παρατηρούμε την μεγαλύτερη αντοχή να εμφανίζει το Clearfil Photocore (CPC), δεύτερο στην κατάταξη το Clearfil Core New Bond (CNB) και τρίτο το Clearfil DC Core Automix (CDC). Τα αποτελέσματα ήταν στατιστικά σημαντικά ($F_2=55,14$, $p=0,000$) με το Clearfil Photocore να υπερέχει των Clearfil Core New Bond και Clearfil DC Core Automix που δεν διέφεραν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους (Πίνακας 14).

Για τις κατεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκε στατιστικός έλεγχος της ελάχιστης σημαντικής διαφοράς όπως φαίνεται στον Πίνακα 15. Η κατεργασία δεν φάνηκε να διαφοροποιεί την αντοχή σε στατιστικά σημαντικό επίπεδο ($F_2=13,48$, $p=0,000$).

Όπως προκύπτει από την Εικόνα 29 ο άξονας Fibrekleer (FBK) υπερείχε σε αντοχή αλλά μόνο στα υλικά Clearfil Photocore (CPC) και Clearfil Core New Bond (CNB). Επίσης παρατηρούμε ότι οι άξονες Matrix Plus (MTP) και Archimede Line (ARL) έδειξαν ομοιόμορφη αντοχή ανεξάρτητα από τα υλικά ενώ την χαμηλότερη αντοχή παρουσίασε ο άξονας Glassix (GLX) με αισθητά χαμηλότερες τιμές από τους υπόλοιπους άξονες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 15: Έλεγχος ελάχιστης σημαντικής διαφοράς για τις κατεργασίες (LSD test)

	Κατεργασία	{1} 616,10	{2} 612,76	{3} 605,16
1	Καμία κατεργασία		0,690769	0,193944
2	SPC	0,690769		0,364252
3	DCB	0,193944	0,364252	



ΕΙΚΟΝΑ 29: Αλληλεπίδραση αξόνων-υλικών

Οι στατιστικές σημαντικότητες των επί μέρους διαφορών παρατίθενται στον Πίνακα 16. Τέλος, μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι και ο άξονας Parapost White (PRW) όπως ο Fibrekleer (FBK) εμφάνισε χαμηλή αντοχή με το Clearfil DC Core Automix (CDC).

Πίνακας 16: Στατιστικές σημαντικότητες των επιμέρους διαφορών των μεταβλητών

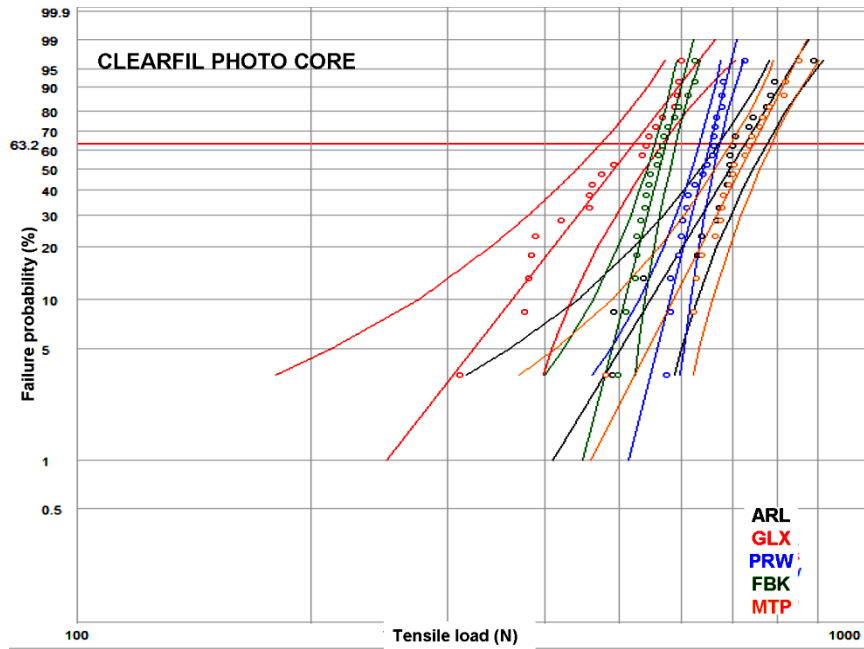
	Άξονας	Υλικό	{1} - 624,42	{2} - 529,47	{3} - 574,98	{4} - 800,80	{5} - 606,39	{6} - 749,19	{7} - 701,73	{8} - 630,45	{9} - 635,70	{10} - 698,61	{11} - 692,26	{12} - 650,84	{13} - 483,81	{14} - 437,67	{15} - 349,95
1	PRW	CPC		0,000001	0,009014	0,000000	0,339050	0,000000	0,000057	0,749257	0,549732	0,000097	0,000357	0,161562	0,000000	0,000000	0,000000
2		CDC	0,000001		0,016156	0,000000	0,000054	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,016709	0,000002	0,000000
3		CNB	0,009014	0,016156		0,000000	0,093455	0,000000	0,000000	0,003163	0,001249	0,000000	0,000000	0,000059	0,000002	0,000000	0,000000
4	FBK	CPC	0,000000	0,000000	0,000000		0,000000	0,005995	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
5		CDC	0,339050	0,000054	0,093455	0,000000		0,000000	0,000001	0,198494	0,117388	0,000001	0,000006	0,017786	0,000000	0,000000	0,000000
6		CNB	0,000000	0,000000	0,000000	0,005995	0,000000		0,012158	0,000000	0,000000	0,007062	0,002460	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
7	MTP	CPC	0,000057	0,000000	0,000000	0,000000	0,000001	0,012158		0,000178	0,000508	0,868369	0,615453	0,007203	0,000000	0,000000	0,000000
8		CDC	0,749257	0,000000	0,003163	0,000000	0,198494	0,000000	0,000178		0,778685	0,000298	0,001020	0,275542	0,000000	0,000000	0,000000
9		CNB	0,549732	0,000000	0,001249	0,000000	0,117388	0,000000	0,000508	0,778685		0,000831	0,002621	0,418044	0,000000	0,000000	0,000000
10	ARL	CPC	0,000097	0,000000	0,000000	0,000000	0,000001	0,007062	0,868369	0,000298	0,000831		0,734222	0,010923	0,000000	0,000000	0,000000
11		CDC	0,000357	0,000000	0,000000	0,000000	0,000006	0,002460	0,615453	0,001020	0,002621	0,734222		0,027162	0,000000	0,000000	0,000000
12		CNB	0,161562	0,000000	0,000059	0,000000	0,017786	0,000000	0,007203	0,275542	0,418044	0,010923	0,027162		0,000000	0,000000	0,000000
13	GLX	CPC	0,000000	0,016709	0,000002	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000		0,014768	0,000000
14		CDC	0,000000	0,000002	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,014768		0,000004
15		CNB	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000004	

Μετά την μελέτη και ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την στατιστική επεξεργασία της αντοχής αποκόλλησης των αξόνων, φάνηκε πως η κατεργασία της επιφάνειας των αξόνων δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Για τον λόγο αυτό η κατεργασία αποκλείστηκε από την ανάλυση της πιθανότητας αστοχίας κατα Weibull, που πραγματοποιήθηκε με συγχώνευση των αποτελεσμάτων των κατεργασιών ανά άξονα. Τα αποτελέσματα της περιγραφικής στατιστικής μετά τη συγχώνευση των δεδομένων φαίνονται στον Πίνακα 17.

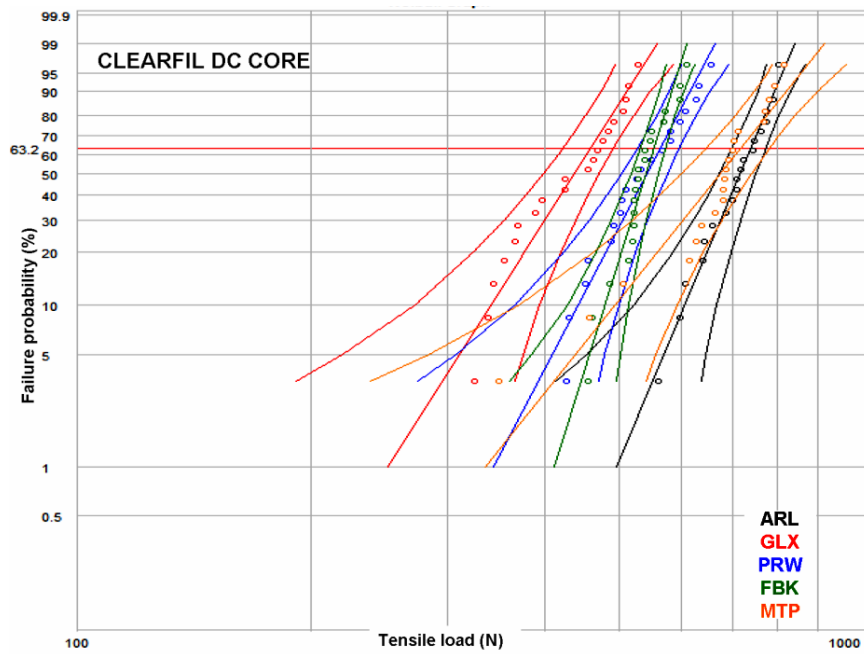
ΠΙΝΑΚΑΣ 17: Αποτελέσματα της περιγραφικής στατιστικής για την αντοχή (N) για τα ζεύγη άξονα-υλικού που μελετήθηκαν

ΠΕΡΙΓΡΑΦΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ (N)	ΑΞΟΝΑΣ	ARL	FBK	GLX	MTP	PRW
	ΥΛΙΚΟ					
Mean standard deviation 95% CI of mean median 25-75% percentiles	CPC	684.9 97.7 45.7 694 652.6-738.7	559 37.1 17.4 553.5 528.8-583.5	486.3 88 41.2 482.7 405.1-561.9	707.1 83.7 39.2 701 669-761.7	637.7 41 19.2 645.7 602.4-667
Mean standard deviation 95% CI of mean median 25-75% percentiles	CDC	706.5 69.7 32.6 712.3 650.9-767.1	535.8 41.3 19.4 528.7 520.6- 561-2	431.7 66.3 31 440.6 369-487.8	665.9 115.3 54 684 633.2-739.7	536.1 68.9 32.2 528.9 490.2-590.3
Mean standard deviation 95% CI of mean median 25-75% percentiles	CNB	619.7 126.8 59.4 622.9 521.6-720.3	478 63.4 29.7 474.1 428.3- 538.4	323.1 53.1 24,8 323.2 291-369.2	611.3 91.2 42.7 600.9 554.9-679.9	588.4 86.2 40.3 590.7 517.4-651.3

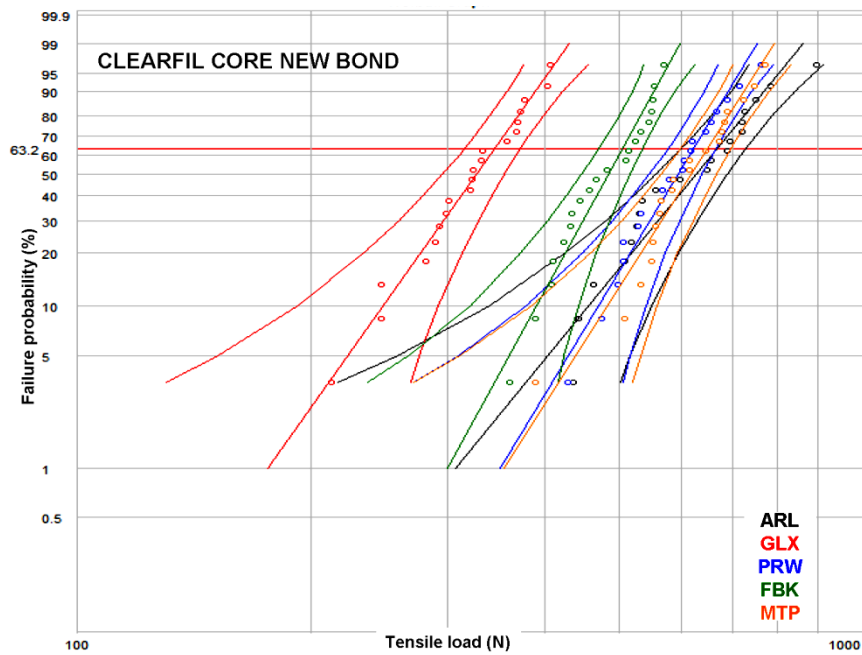
Τα γραφήματα της ανάλυσης Weibull για τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ανά άξονα και υλικό αποκατάστασης φαίνονται στις Εικόνες 30-32.



ΕΙΚΟΝΑ 30: : Γράφημα Weibull για τους άξονες που αποκαταστάθηκαν με CPC



ΕΙΚΟΝΑ 31: Γράφημα Weibull για τους άξονες που αποκαταστάθηκαν με CDC



ΕΙΚΟΝΑ 32: Γράφημα Weibull για τους άξονες που αποκαταστάθηκαν με CNB

Για κάθε υλικό παρουσιάζεται το διάγραμμα Weibull (ευθεία γραμμή) με τα αντίστοιχα όρια αξιοπιστίας $\pm 95\%$ (καμπύλες γραμμές). Όσο μικρότερη είναι η κλίση της ευθείας ως προς τον άξονα γ , τόσο περισσότερο αξιόπιστο είναι το υλικό, ενώ όσο περισσότερο μακριά από τον άξονα γ τέμνει η οριζόντια κόκκινη γραμμή (αστοχία 63.2%) το διάγραμμα Weibull, τόσο ισχυρότερο είναι το υλικό. Τα αριθμητικά αποτελέσματα για την αξιοπιστία, την πιθανότητα αστοχίας και τον συντελεστή συσχέτισης των συνδυασμών άξονα-υλικού φαίνονται στον Πίνακα 18. Η στατιστική κατάταξη για την αξιοπιστία του άξονα (β) ανά υλικό αποκατάστασης έδειξε στατιστικά σημαντικές διαφορές μόνο για το CPC με κατάταξη FBK,PRW>ARL,GLX. Ο MTP επέδειξε μη σημαντικές διαφορές και για τις δύο στατιστικά ομογενοποιημένες ομάδες. Για την αξιοπιστία των υλικών αποκατάστασης ανά άξονα βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μόνο για τον ARL (CDC>CNB, ενώ το CPC δεν είχε σημαντικές διαφορές από το καθένα) και τον PRW (CPC>CDC>CNB). Η στατιστική κατάταξη της παραμέτρου (σ_0) των αξόνων ανά υλικό αποκατάστασης ήταν MTP,ARL>PRW>FBK>GLX για το CPC,

Πίνακας 18: Αποτελέσματα της ανάλυσης Weibull. Τα μικρά γράμματα δείχνουν μη σημαντικές διαφορές για τα β και σ ανάμεσα σε άξονες που συνδέονται με το ίδιο υλικό αποκατάστασης, ενώ τα ίδια κεφαλαία γράμματα δείχνουν μη σημαντικές διαφορές ανάμεσα στον ίδιο άξονα με διαφορετικά υλικά αποκατάστασης. ($p>0.05$)

ΑΞΟΝΑΣ ΥΛΙΚΟ	WEIBULL PARAMETER	ARL	FBK	GLX	MTP	PRW
CPC	β (95% CI)	8.1 ^{a,A,B} (5.9-11.3)	15.9 ^{b,A} (11.4-21.9)	6.8 ^{a,A} (4.7-9.8)	10.2 ^{a,b,A} (7.3-14.3)	16.7 ^{b,A} (12.1-23)
	σ (N) (95% CI)	725.2 ^{a,A} (685.1-767.6)	576.4 ^{b,A} (559,8-593.6)	521.9 ^{c,A} (487.8-558.4)	741.9 ^{a,A} (709.1-776.4)	656.7 ^{d,A} (638.7-675.3)
	r^2	0.93	0.92	0.96	0.94	0.91
CDC	β (95% CI)	12.9 ^{a,A} (9-18.4)	14.4 ^{a,A} (10.3-19.9)	7.9 ^{a,A} (5.6-11.3)	8.1 ^{a,A} (5.6-11.7)	8.9 ^{a,B} (6.3-12.0)
	σ (N) (95% CI)	736.3 ^{a,A} (710.4-763.1)	554.5 ^{b,A} (536.8-572.7)	459.4 ^{c,B} (433.5-486.9)	708.8 ^{a,A,B} (670.1-749.8)	566 ^{b,B} (537.3-596.2)
	r^2	0.99	0.93	0.94	0.9	0.95
CNB	β (95% CI)	5.4 ^{a,B} (3.9-7.5)	9.1 ^{a,A} (6.4-12.9)	7.3 ^{a,A} (5.1-10.4)	7.9 ^{a,A} (5.6-11)	7.6 ^{a,B} (5.5-10.6)
	σ (N) (95% CI)	670.9 ^{a,A} (615.7-731.1)	505.1 ^{b,B} (480.1-531.4)	344.9 ^{c,C} (323.8-367.4)	649.2 ^{a,B} (612.1-688.5)	625.1 ^{a,A,B} (588.1-664.4)
	r^2	0.93	0.96	0.98	0.99	0.97

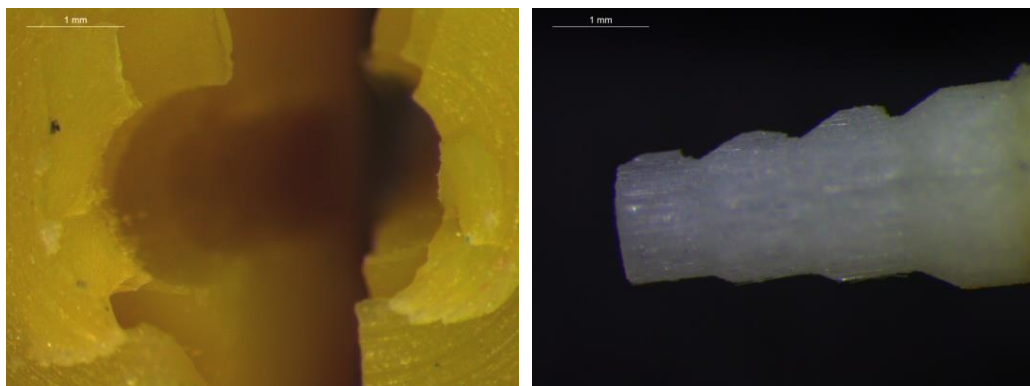
ARL,MPT>PRW,FBK>GLX για το CDC and ARL,MPT>MTP,FBK>GLX για το CNB, με τον PRW να παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερες τιμές μόνο από τον GLX. Η παραμετρος (σ) υλικών ανασύστασης ανά άξονα ήταν: CPC,CDC>CNB για τον FBK, CPC>CDC>CNB για τον GLX, CPC>CNB ενώ το CDC δεν είχε σημαντικές διαφορές απο το καθένα για τον MTP και CPC>CDC ενώ το CNB δεν είχε σημαντικές διαφορές απο το καθένα για τον PRW. Για τον ARL δεν καταγράφηκαν διαφορές για κανένα απο τα υλικά αποκατάστασης που χρησιμοποιήθηκαν.

2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΘΡΑΥΣΗΣ

Η θραυστογραφική ανάλυση έγινε με στερεοσκοπική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται και περιγράφονται αντιπροσωπευτικοί τύποι θραύσης ανά άξονα, υλικό και κατεργασία.

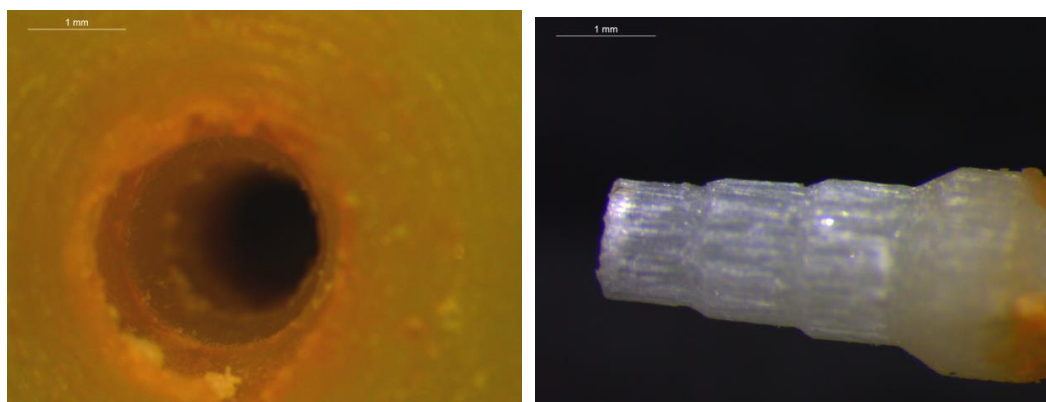
2α. Αποτελέσματα Στερεομικροσκοπικής Μελέτης

Archimede Line (ARL)



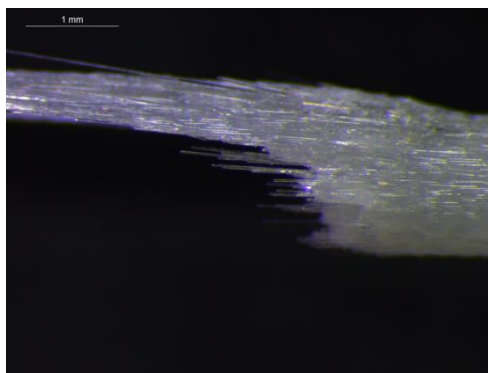
ΕΙΚΟΝΑ 33: ARL-CDC (25X, κλίμακα = 1 mm)

Στην Εικόνα 33 ο άξονας μελετήθηκε με τη ρητίνη διπλού πολυμερισμού, χωρίς καμία κατεργασία. Το μυλικό τμήμα της ρητίνης χωρίστηκε σε δύο κομμάτια, με αρκετά επιπλέον μικροκατάγματα στη μάζα της ρητίνης. Ο άξονας φέρεται σχεδόν άθικτος με σημειακή απόσπαση ινών υάλου. Η αστοχία πραγματοποιήθηκε στα 741,1 N. (Τύπος θραύσης II)



ΕΙΚΟΝΑ 34: ARL-CDC-SPC (25X, κλίμακα = 1 mm)

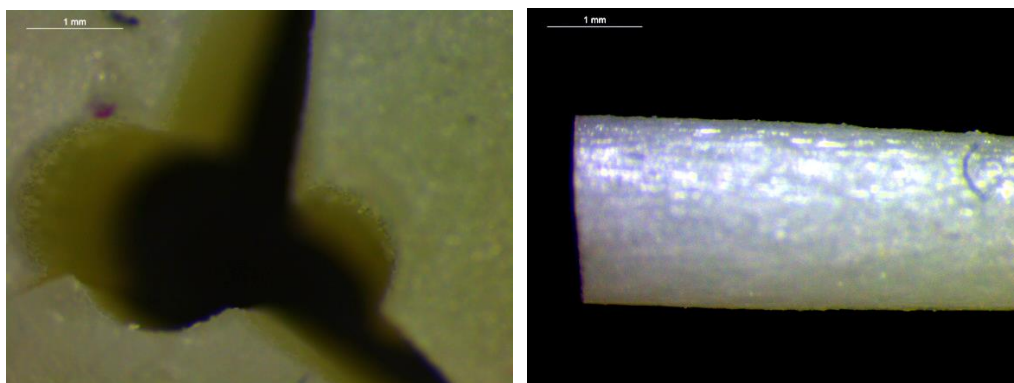
Στην Εικόνα 34 ο άξονας μελετήθηκε με ρητίνη διπλού πολυμερισμού και σιλάνιο. Παρατηρείται αποκόλληση του άξονα από την μάζα της ρητίνης ενώ στο εσωτερικό της, υπάρχει η αποτύπωση της ιδιαίτερης μορφολογίας του άξονα. Η αστοχία πραγματοποιήθηκε στα 560.1 N. (Τύπος θραύσης I)



ΕΙΚΟΝΑ 35: ARL-CNB-DCB (25X, κλίμακα = 1 mm)

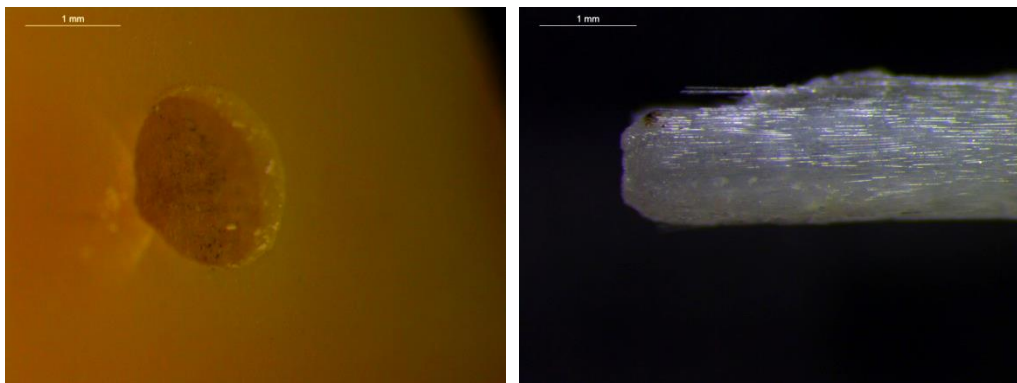
Στην Εικόνα 35 ο άξονας μελετήθηκε με αυτοπολυμεριζόμενη ρητίνη και συγκολλητικό παράγοντα. Η αστοχία πραγματοποιήθηκε στα 726,8 N και ο άξονας αποσχίστηκε από την εποξική ρητίνη-βάση. Φαίνεται χαρακτηριστικά η καταστροφή της μάζας του άξονα και η απόσχιση των ινών. (Τύπος θραύσης IV)

Matrix Plus (MTP)



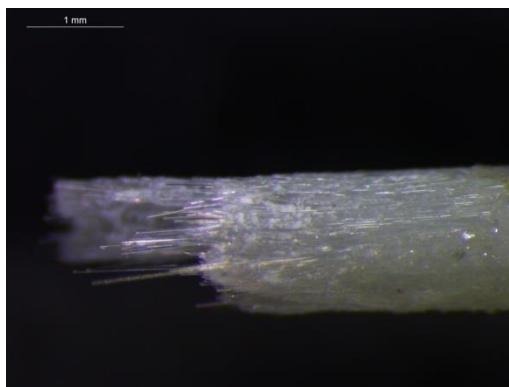
ΕΙΚΟΝΑ 36: MTP-CPC (25X, κλίμακα = 1 mm)

Στην Εικόνα 36 ο άξονας μελετήθηκε με φωτοπολυμεριζόμενη σύνθετη ρητίνη χωρίς καμία κατεργασία. Το μυλικό κομμάτι έσπασε σε τρία τμήματα με καθαρές τις γραμμές των καταγμάτων, ενώ ο άξονας παρέμεινε ουσιαστικά ανέπαφος. Η τιμή αστοχίας ήταν στα 704,3 N. (Τύπος θραύσης II)



ΕΙΚΟΝΑ 37: MTP- CDC-DCB (25X, κλίμακα = 1 mm)

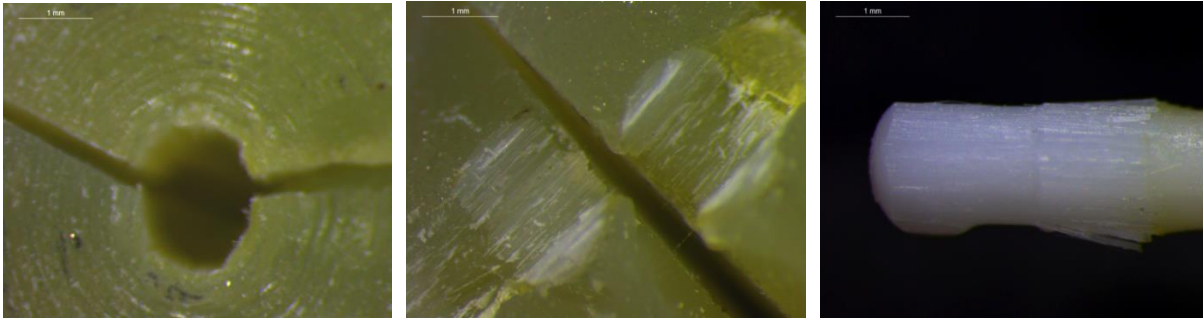
Στην Εικόνα 37 ο άξονας μελετήθηκε με ρητίνη διπλού πολυμερισμού και συγκολλητικό παράγοντα. Στο μυλικό κομμάτι η ρητίνη δεν έχει σπάσει, ενώ ο άξονας αποσχίστηκε από τη εποξική ρητίνη- βάση. Η τιμή αστοχίας ήταν στα 684,7 N. (Τύπος θραύσης III)



ΕΙΚΟΝΑ 38: MTP-CNB-DCB (25X, κλίμακα = 1 mm)

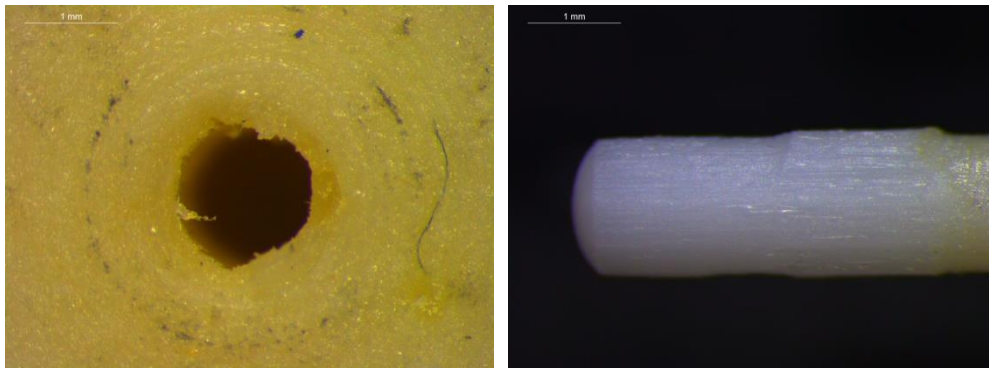
Στην Εικόνα 38 ο άξονας μελετήθηκε με αυτοπολυμεριζόμενη ρητίνη και συγκολλητικό παράγοντα. Η αστοχία πραγματοποιήθηκε στα 550 N και ο άξονας αποσχίστηκε από τη εποξική ρητίνη- βάση. (Τύπος θραύσης IV)

ParaPost White



ΕΙΚΟΝΑ 39: PPW-CPC-DCB (25X, κλίμακα = 1 mm)

Στην Εικόνα 39 ο άξονας μελετήθηκε με φωτοπολυμεριζόμενη ρητίνη και συγκολλητικό παράγοντα. Η ρητίνη στο μυλικό τμήμα έσπασε σε δύο κομμάτια ενώ φαίνονται χαρακτηριστικά οι ίνες υάλου του άξονα που έχουν παραμείνει συγκολλημένες στην μάζα της ρητίνης. Αντίστοιχα στη κεφαλή του άξονα τα σφαιρίδια που χαρακτηρίζουν την μορφολογία του εμφανίζονται κομμένα κατά την επαφόμενη του επιπέδου με τη μικρότερη διάμετρο. Η τιμή αστοχίας ήταν στα 681 N. (Τύπος θραύσης II)

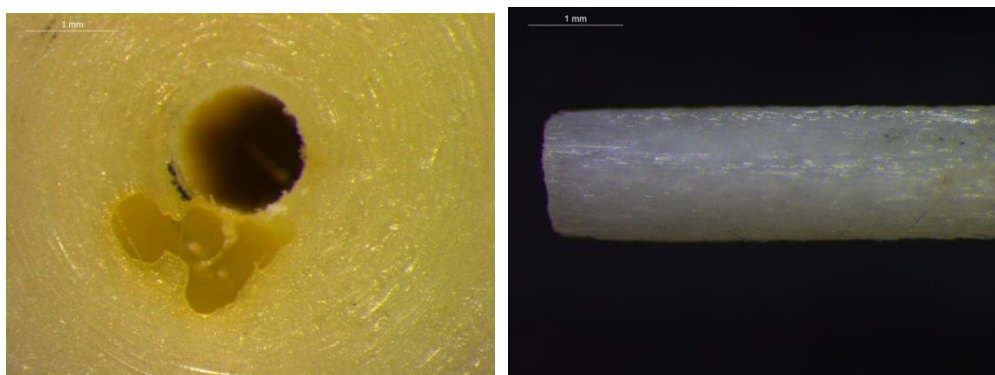


ΕΙΚΟΝΑ 40: PRW-CNB (25X, κλίμακα = 1 mm)

Στην Εικόνα 40 ο άξονας μελετήθηκε με αυτοπολυμεριζόμενη ρητίνη και χωρίς καμία κατεργασία. Η αποκόλληση του άξονα από την ρητίνη πραγματοποιήθηκε σε μεγάλη τιμή 834 N, χαρακτηριστικό είναι ότι στη κεφαλή του άξονα τα σφαιρίδια που χαρακτηρίζουν την μορφολογία, έχουν σχεδόν εξαφανιστεί, ενώ οι ίνες που συνθέτουν την κυρίως μάζα του

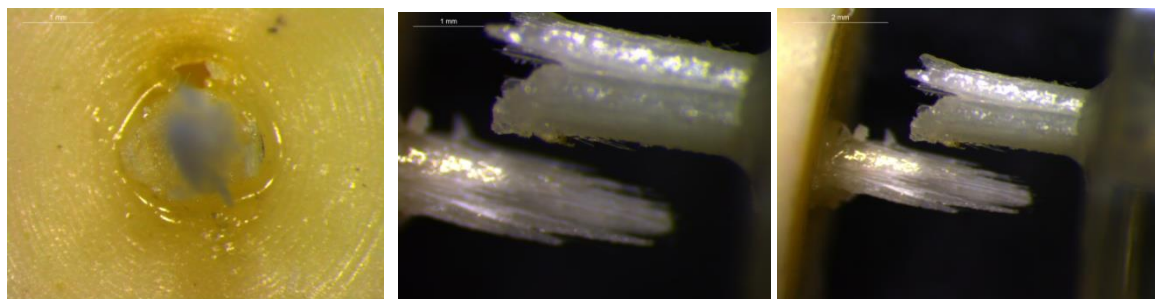
άξονα είναι απόλυτα παράλληλα διατεταγμένες χωρίς ανωμαλίες. Σε αυτούς του άξονες δεν παρατηρήθηκε καμία αστοχία στο επίπεδο της βάσης-εποξικής ρητίνης. (Τύπος θραύσης I)

Glassix



ΕΙΚΟΝΑ 41: GLX-CNB-SPC (25X, κλίμακα = 1 mm)

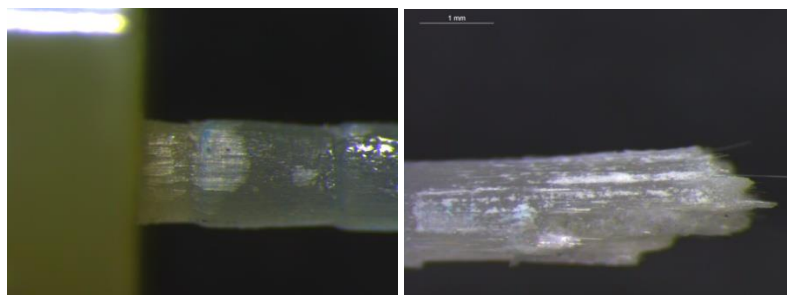
Στην Εικόνα 41 ο άξονας μελετήθηκε με αυτοπολυμεριζόμενη ρητίνη και σιλάνιο. Παρατηρείται αποκόλληση του άξονα από την μάζα της ρητίνης με ελάχιστες παραμορφώσεις στην δομή του άξονα. Αυτός ο τύπος αποτυχίας ήταν χαρακτηριστικός για όλους τους συνδυασμούς με τον άξονα αυτής της κατηγορίας. Παρατηρείται επίσης ένας ευμεγέθης πόρος ο οποίος δημιουργήθηκε πιθανόν από την ανάμειξη των δυο παστών της αυτοπολυμεριζόμενης ρητίνης. Η τιμή της αστοχίας ήταν χαμηλή στα 368,2 N. (Τύπος θραύσης I)



ΕΙΚΟΝΑ 42: GLX-CNB (25X, κλίμακα = 1 mm)

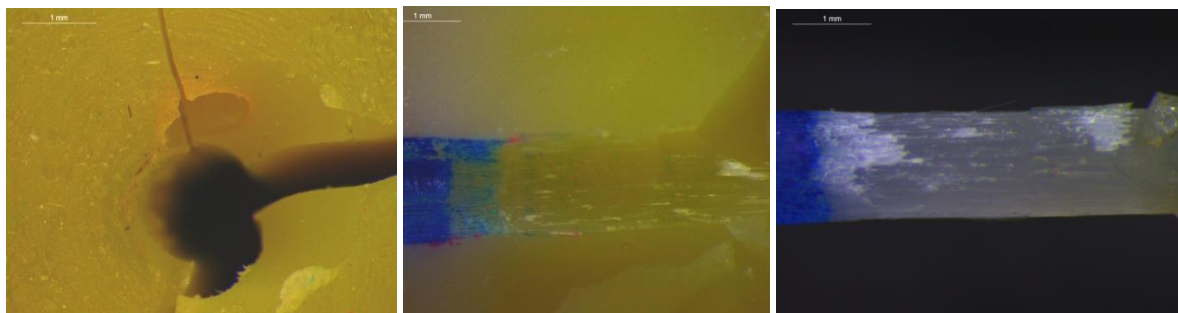
Στην Εικόνα 42 ο άξονας μελετήθηκε με αυτοπολυμεριζόμενη ρητίνη χωρίς κατεργασία. Φαίνεται πως η αποτυχία έχει πραγματοποιηθεί στο μέσο της μάζας του άξονα. Το μυλικό κομμάτι έχει παραμείνει ανέπαφο ενώ ο άξονας έχει αποκοπεί και αποσχιστεί με τις ίνες υάλου εκτεθειμένες. Η τιμή της αστοχίας ήταν 352,3 N. (Τύπος θραύσης III)

Fibrekleer



ΕΙΚΟΝΑ 43: FBK-CPC-SPC (25X, κλίμακα = 1 mm)

Στην Εικόνα 43 ο άξονας μελετήθηκε με το συνδυασμό φωτοπολυμεριζόμενης ρητίνης και σιλάνιου. Παρατηρείται ότι ο άξονας έχει ολισθήσει μέσα στη μάζα του υλικού ανασύστασης, εκθέτοντας συγχρόνως το μισό της απόστασης δύο τραπεζίων και διαπιστώνεται ότι η αποτυχία έχει επέλθει στην βάση της εποξικής ρητίνης. Οι ίνες έχουν αποκοπεί, αποσχιστεί και έχουν την χαρακτηριστική εικόνα της αποκόλλησης από την μήτρα του άξονα. Έχουν καταγραφεί δύο τιμές αστοχίας στα 589.5 N και στα 894 N. Στην πρώτη τιμή διαταράσσεται η συνοχή του άξονα στην μάζα της ρητίνης αποκατάστασης και στην δεύτερη τιμή επέρχεται η οριστική αστοχία. (Τύπος θραύσης III)



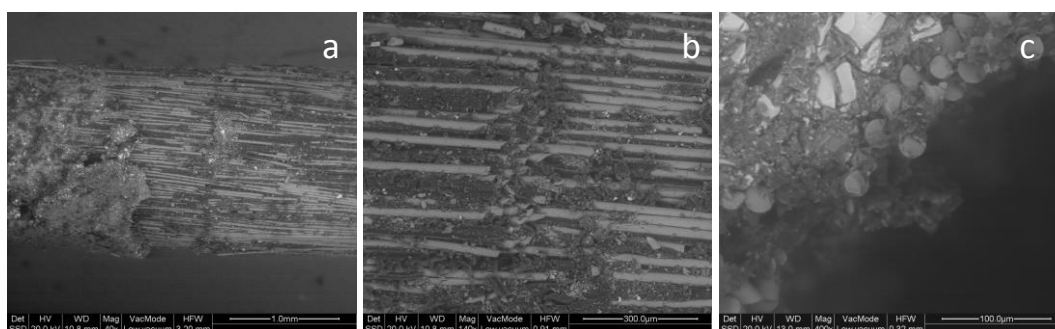
ΕΙΚΟΝΑ 44: FBK-CDC-DCB (25X, κλίμακα = 1 mm)

Στην Εικόνα 44 ο άξονας μελετήθηκε με ρητίνη διπλού πολυμερισμού και συγκολλητικό παράγοντα. Η θραύση έχει πραγματοποιηθεί στο μυλικό τμήμα σε τρία κομμάτια, ενώ τα αλληπάλληλα τραπέζια από τα οποία αποτελείται ο άξονας, είναι σπασμένα μέσα στην μάζα της ρητίνης. Επίσης διακρίνονται κάποιες ίνες στην επιφάνεια του άξονα που έχουν αποκολληθεί. Οι τιμές αστοχίας του δοκιμίου είναι 522,5 N και 657,6 N. (Τύπος θραύσης II)

2α. Αποτελεσματα Μελετης με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

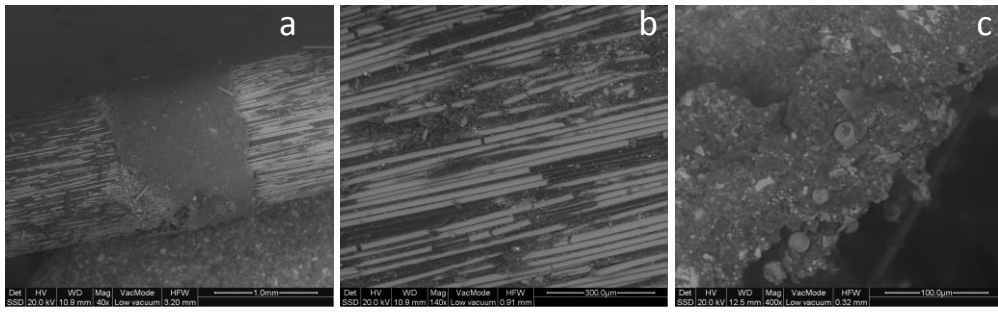
Με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης ελήφθησαν χαρακτηριστικές εικόνες, οι οποίες αφορούν τους τύπους αστοχίας των δοκιμίων.

Αποκόλληση του άξονα από την ρητινώδη κονία. (Τύπος θραύσης I)



ΕΙΚΟΝΑ 45: ARL-CPC-SPC (a: 40X, κλίμακα=1 mm, b: 140x, κλίμακα= 300 µm, c: 400X, κλίμακα=100 µm)

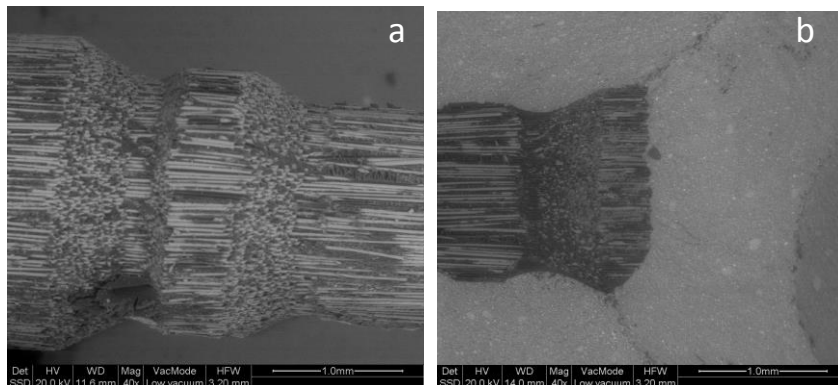
Στην Εικόνα 45 φαίνονται εικόνες ΒΕΙ σε μεγεθύνσεις 40X, 140X και 400X. Ο άξονας έχει αποκολληθεί από την σύνθετη ρητίνη. Παρατηρούνται ωστόσο αποσπασμένα τμήματα ρητίνης στην επιφάνεια του άξονα. Οι ίνες υάλου είναι διατεταγμένες σε πλήρη παραλληλότητα ενώ σε μεγαλύτερη μεγέθυνση φαίνονται και σπασμένες ίνες.



ΕΙΚΟΝΑ 46: GLX-CPC (a: 40X, κλίμακα=1 mm, b: 140x, κλίμακα= 300 μm, c: 400X, κλίμακα=100 μm)

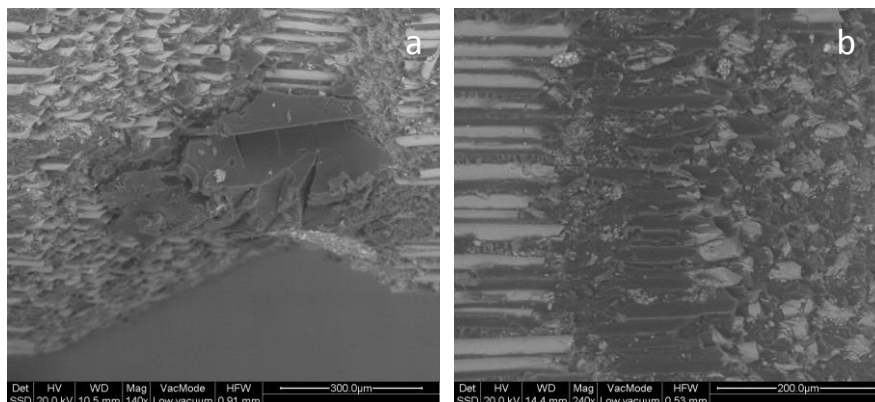
Στην Εικόνα 46 φαίνονται εικόνες ΒΕΙ σε μεγεθύνσεις 40X, 140X και 400X. Στην εικόνα a φαίνεται ένα τμήμα του άξονα χωρίς ίνες. Οι ίνες υάλου είναι παράλληλα διατεταγμένες (b). Φαίνεται να υπάρχει μικρός αριθμός ινών σε σχέση με την ρητινώδη μήτρα (c)

Θραύση της ρητίνης αποκατάστασης(Τύπος θραύσης II)



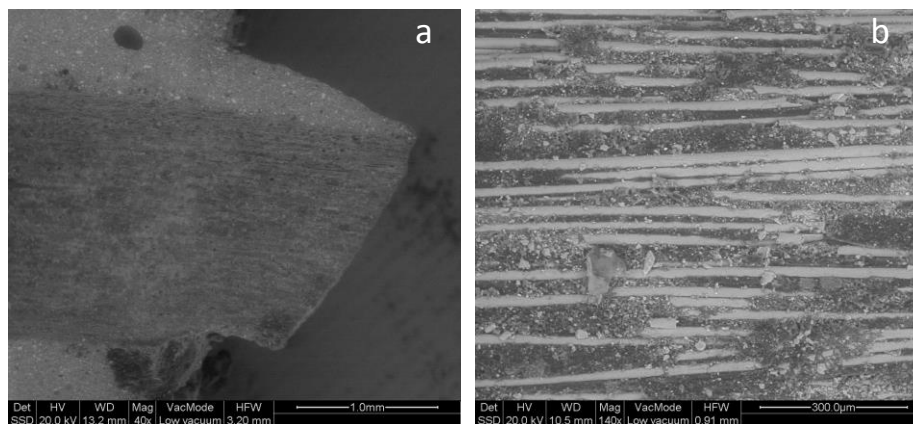
ΕΙΚΟΝΑ 47: ARL-CDC-DCB (40X, κλίμακα=1 mm)

Στην Εικόνα 47 φαίνονται εικόνες ΒΕΙ σε μεγεθύνσεις 40X. Παρατηρούνται οι ίνες υάλου σε απόλυτη διάταξη που αντιστοιχεί στην μορφολογία του μυλικού τμήματος του άξονα (a), ενώ στην εικόνα της ρητίνης παρατηρούνται ίνες που έχουν αποσπαστεί και έχουν μείνει προσκολλημένες πάνω της (b).



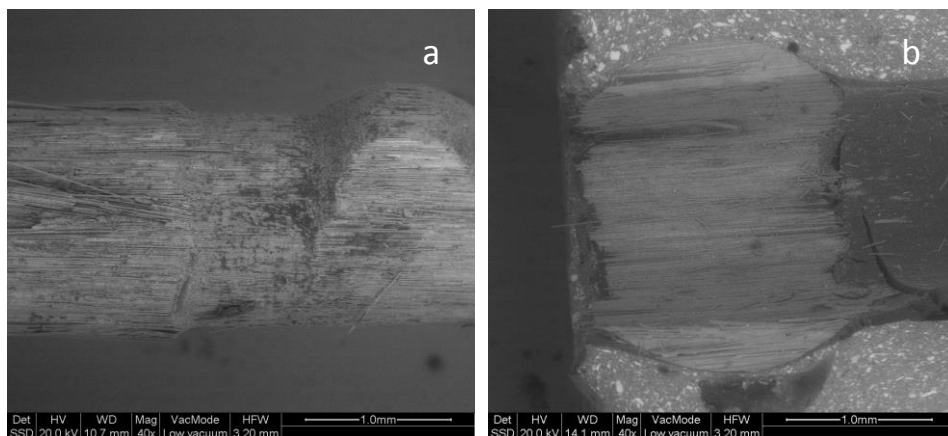
ΕΙΚΟΝΑ 48: ARL-CDC-DCB (140X, κλίμακα= 300 μm, 240X, κλίμακα=200 μm)

Στην Εικόνα 48 φαίνονται εικόνες ΒΕΙ σε μεγεθύνσεις 140X και 240X. Πρόκειται για τις προηγούμενες εικόνες σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Ακόμα πιο χαρακτηριστικά φαίνονται η μορφολογία του μυλικού τμήματος του άξονα με χαρακτηριστική την περιοχή με λιγότερες ίνες (a) καθώς και οι ίνες που έχουν αποκολληθεί και βρίσκονται πάνω στην ρητίνη (b).



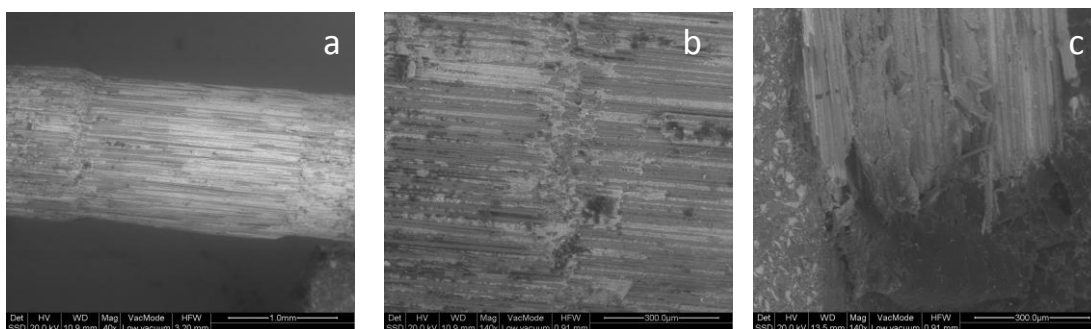
ΕΙΚΟΝΑ 49: MTP-CNБ-SPC (a: 40X, κλίμακα=1 mm, b: 140x, κλίμακα= 300 μm)

Στην Εικόνα 49 φαίνονται εικόνες BEI σε μεγεθύνσεις 40X και 140X. Φαίνονται χαρακτηριστικά οι ίνες υάλου στη μάζα της ρητίνης (a). Πρόκειται για συνεκτική θραύση του άξονα μέσα στη μάζα της ρητίνης (b).



ΕΙΚΟΝΑ 50: PRW-CPC-DCB (40X, κλίμακα=1 mm)

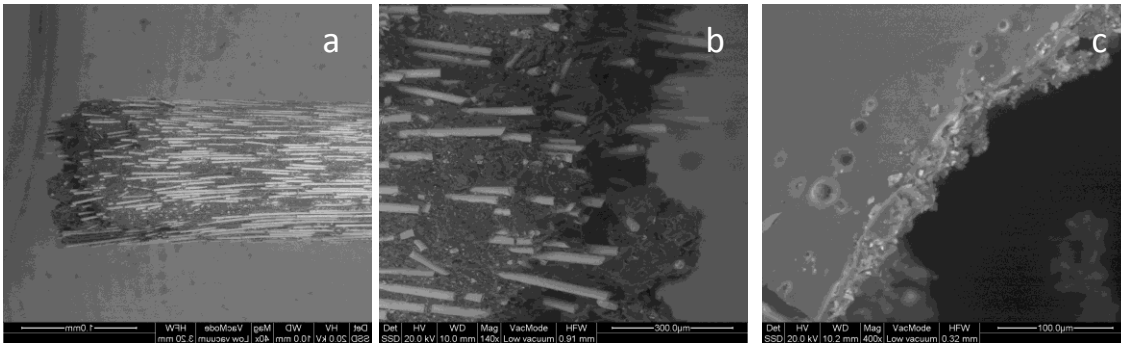
Στην Εικόνα 50 φαίνονται εικόνες BEI σε μεγεθύνσεις 40X. Χαρακτηριστική η απόσπαση τμήματος του σφαιριδίου που χαρακτηρίζει το μυλικό τμήμα του (a). Όπως παρατηρούμε οι ίνες αυτές έχουν παραμείνει στη ρητίνη που αποσπάστηκε (b).



ΕΙΚΟΝΑ 51: FBK-CPC-DCB(a: 40X, κλίμακα=1 mm, b: 140x, κλίμακα= 300 μm)

Στην Εικόνα 51 φαίνονται εικόνες BEI σε μεγεθύνσεις 40X και 140X.. Όπως φάνηκε και στο οπτικό μικροσκόπιο τα ανεστραμμένα τραπέζια του μυλικού τμήματος αυτού του άξονα έχουν εξαφανιστεί (a) και οι ίνες έχουν παραμείνει στη μάζα της ρητίνης (b και c).

Θραύση του άξονα στην εποξική ρητίνη (Τύπος θραύσης IV)



ΕΙΚΟΝΑ 52: ARL-CNB-SPC (a: 40X, κλίμακα=1 mm, b: 140X, κλίμακα= 300 μm, c: 400X, κλίμακα=100 μm)

Στην Εικόνα 52 φαίνονται εικόνες BEI σε μεγεθύνσεις 40X, 140X και 400X. Χαρακτηριστική η εικόνα του σπασμένου άξονα με τις κομμένες ίνες και τη παρεμβολή της ρητινώδους μήτρας.

Από τις εικόνες που ελήφθησαν από το στερεομικροσκόπιο και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, φαίνεται ότι η κατεργασία δεν επηρέασε την αντοχή στην αποκόλληση του άξονα από το υλικό αποκατάστασης. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση για τον τύπο της αστοχίας τα αποτελέσματα της οποίας συνοψίζονται στον Πίνακα 19.

ΠΙΝΑΚΑΣ 19: Αποτελέσματα του τύπου αστοχίας

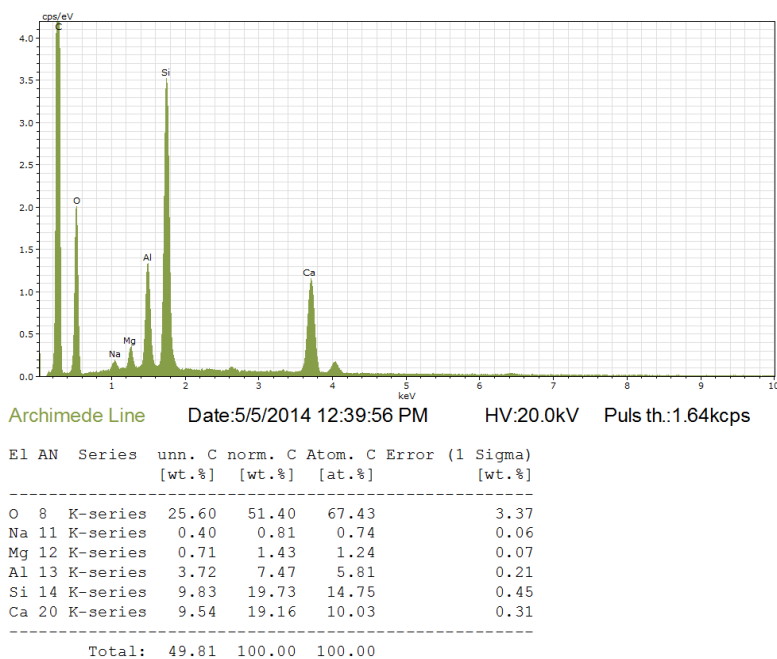
ΤΥΠΟΣ ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΗΣ	ΥΛΙΚΟ	ARL	FBK	GLX	MTP	PRW	ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΑ ΥΛΙΚΟ (n=100)
	ΑΞΟΝΑΣ						
I	CPC	6 (30%)	0	17 (85%)	0	18 (90%)	41 (%)
II		0	3 (15%)	0	1 (5%)	2 (10%)	6
III		2 (10%)	0	3 (15%)	1 (5%)	0	6
IV		12 (60%)	17 (85%)	0	18 (90%)	0	47
I	CDC	9 (45%)	6 (30%)	20 (100%)	3 (15%)	19 (95%)	57
II		4 (20%)	14 (70%)	0	7 (35%)	1 (5%)	26
III		1 (5%)	0	0	0	0	1
IV		6 (30%)	0	0	10 (50%)	0	16
I	CNB	3 (15%)	0	19 (95%)	0	19 (95%)	41
II		0	5 (25%)	0	5 (25%)	1 (5%)	11
III		0	0	1 (5%)	9 (45%)	0	10
IV		17 (85%)	15 (75%)	0	6 (30%)	0	38
I	ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΑ ΑΞΟΝΑ (n=60)	18 (30%)	6 (10%)	56 (93%)	3 (5%)	56 (93%)	
II		4 (7%)	22 (37%)	0	13 (22%)	4 (7%)	
III		3 (5%)	0	4 (7%)	10 (17%)	0	
IV		35 (58%)	32 (53%)	0	34 (56%)	0	

Οι GLX και PRW παρουσίασαν το υψηλότερο (93%) και οι MTP, FBK το χαμηλότερο ποσοστό (5-10%) αποκόλλησης άξονα από το υλικό (αστοχία τύπου I), ανεξάρτητα από το υλικό αποκατάστασης που χρησιμοποιήθηκε. Συνολικά το υψηλότερο ποσοστό θραύσης του υλικού αποκατάστασης (αποτυχία τύπου II) παρατηρήθηκε για τον FBK (37%), ακολουθούμενος από τους MTP (22%), ARL, PRW (7% ο καθένας) και τελευταίο τον GLX (καμία θραύση). Αναφορικά με την θραύση του υλικού αποκατάστασης περισσότερα παρατηρήθηκαν για το CDC (57%), λιγότερα για το CNB (11%) και τα λιγότερα για το CPC (6%). Θραύση του άξονα για το ελεύθερο μεσαίο τμήμα (type III failures) ήταν πιο συχνή για το MTP (17%), ακολουθούμενη από τον GLX (7%), ARL (4%) ενώ οι ομάδες των FBK, PRW δεν είχαν καμία θραύση. Το CNB ήταν το υλικό με το υψηλότερο ποσοστό, 10%, αποτυχιών τύπου III, το CPC εμφάνισε 6% και το CDC

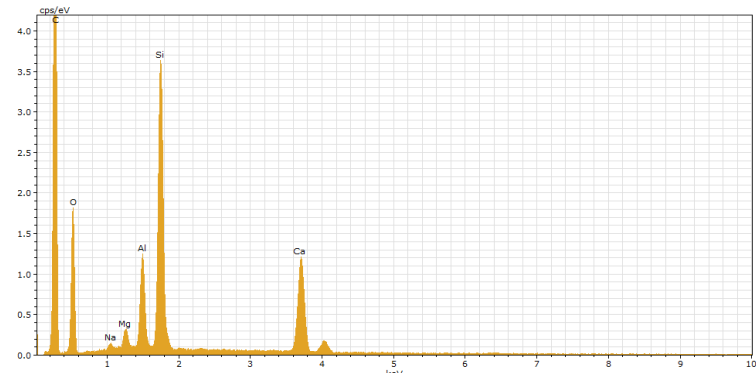
μόνο 1%. Για τους GLX and PRW δεν παρατηρήθηκε καμία θραύση στο τμήμα του άξονα που ήταν μέσα στην εποξική ρητίνη. Ωστόσο αυτός ο τύπος θραύσης παρατηρήθηκε στους ARL (58%), MTP (56%) and FKB (53%) ανεξάρτητα από το υλικό που χρησιμοποιήθηκε. Η κατατάξη των θραύσεων τύπου IV για τις ομάδες των υλικών αποκατάστασης ήταν CPC (47%), CNB (38%) and CDC (16%).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΑΞΟΝΩΝ

Από την ανάλυση των αξόνων με την φασματοσκοπία διασπορας ενέργειας ακτίνων-Χ ελήφθησαν τα ακόλουθα φάσματα από τα οποία προκύπτει η στοιχειακή ανάλυση των αξόνων κατα βάρος και κατά άτομο (Εικόνες 50-54). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο άνθρακας δεν έχει συμπεριληφθεί στους ποσοτικούς προσδιορισμούς, ωστα να είναι ακριβέστερος ο προσδιορισμός των ανόργανων στοιχείων.



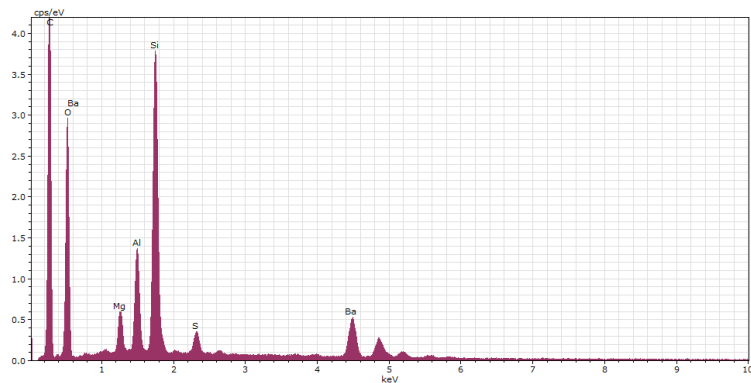
ΕΙΚΟΝΑ 53: Φάσμα και στοιχειακή ανάλυση άξονα Archimede Line (ARL)



Matrix Plus 2 Date:5/5/2014 12:46:19 PM HV:20.0kV Puls th.:1.55kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	26.60	49.46	65.56	3.52
Na	11	K-series	0.40	0.75	0.69	0.06
Mg	12	K-series	1.01	1.88	1.64	0.09
Al	13	K-series	4.10	7.62	5.99	0.23
Si	14	K-series	11.42	21.23	16.03	0.52
Ca	20	K-series	10.25	19.06	10.09	0.33
Total:			53.78	100.00	100.00	

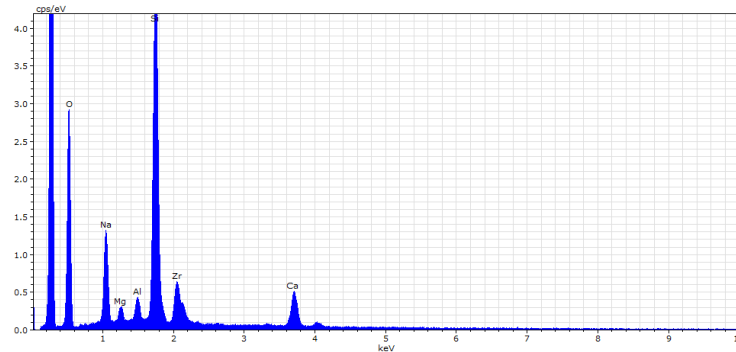
ΕΙΚΟΝΑ 54: Φάσμα και στοιχειακή ανάλυση άξονα Matrix plus (MTP)



Parapost White Date:5/5/2014 12:51:35 PM HV:20.0kV Puls th.:1.67kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	26.64	39.78	61.40	3.37
Mg	12	K-series	2.88	4.30	4.36	0.19
Al	13	K-series	6.18	9.23	8.45	0.33
Si	14	K-series	15.32	22.89	20.12	0.68
S	16	K-series	1.57	2.34	1.80	0.09
Ba	56	L-series	14.37	21.46	3.86	0.44
Total:			66.96	100.00	100.00	

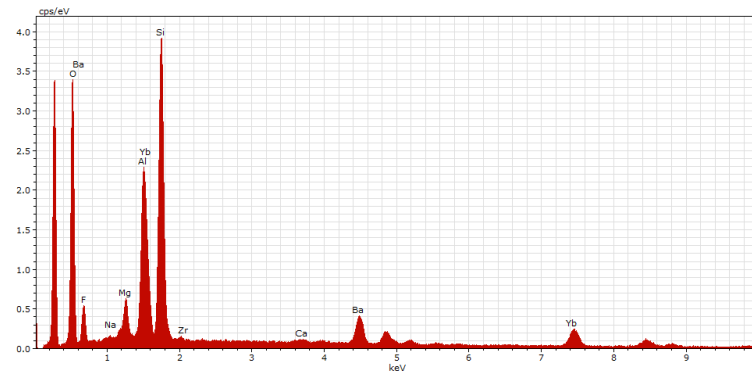
ΕΙΚΟΝΑ 55: Φάσμα και στοιχειακή ανάλυση άξονα ParaPost White (PRW)



Glassix Date:5/5/2014 12:55:43 PM HV:20.0kV Puls th.:1.92kcps

El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	28.19	48.76	65.65	3.61
Na	11	K-series	5.68	9.83	9.21	0.40
Mg	12	K-series	0.80	1.39	1.23	0.08
Al	13	K-series	1.01	1.75	1.40	0.08
Si	14	K-series	12.34	21.34	16.37	0.56
Ca	20	K-series	4.11	7.12	3.82	0.16
Zr	40	L-series	5.68	9.82	2.32	0.25
Total:			57.81	100.00	100.00	

ΕΙΚΟΝΑ 56: Φάσμα και στοιχειακή ανάλυση άξονα Glassix (GLX)



FibreKleer Date:5/5/2014 12:59:01 PM HV:20.0kV Puls th.:2.05kcps

El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	26.16	36.24	59.72	3.34
F	9	K-series	5.67	7.86	10.91	0.98
Mg	12	K-series	1.68	2.33	2.53	0.13
Al	13	K-series	3.11	4.31	4.21	0.18
Si	14	K-series	13.49	18.69	17.55	0.61
Ba	56	L-series	7.87	10.91	2.09	0.26
Yb	70	L-series	14.19	19.66	2.99	0.45
Total:			72.18	100.00	100.00	

ΕΙΚΟΝΑ 57: Φάσμα και στοιχειακή ανάλυση άξονα Fibrekleer (FBK)

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τότε που προτάθηκαν οι προκατασκευασμένοι πολυμερείς άξονες, η βασική προσπάθεια αφορά στη βέλτιστη δυνατή συγκόλληση με τις ρητινώδεις κονίες στα τοιχώματα του ριζικού σωλήνα³⁸⁶⁻³⁸⁹ και τούτο γιατί η συγκόλληση με την ριζική οδοντίνη προσφέρει λιγότερο ευνοϊκές συνθήκες από ότι η συγκόλληση με την αυχενική οδοντίνη.³⁹⁰ Μολονότι η συγκόλληση στο ριζικό σωλήνα αποτελεί το πιο αδύναμο σημείο της αποκατάστασης του ενδοδοντικά θεραπευμένου δοντιού, η αντοχή στην αποκόλληση μεταξύ των αξόνων υαλονημάτων και των πολυμερών αποκατάστασης της ψευδομύλης αποτελεί σίγουρα ένα σημείο που χρειάζεται να μελετηθεί, καθώς πολλές μελέτες την αναφέρουν ως τον αδύναμο κρίκο στην διαδικασία συγκόλλησης.^{391,392} Όπως είναι γνωστό οι άξονες υαλονημάτων αποτελούνται από ίνες παράλληλα διατεταγμένες που συνδέονται μεταξύ τους με ένα σιλανιούχο συζευκτικό παράγοντα, σε μια πολυμερή μήτρα. Οι κατασκευάστριες εταιρείες παράγουν συνεχώς νέους τύπους αξόνων σε ότι αφορά την μορφολογία του μυλικού τμήματος, υποσχόμενοι με αυτό τον τρόπο αύξηση εκτός από την χημική και της μηχανικής συγκράτησης. Οι άξονες με μορφολογικές παραλλαγές στην επιφάνεια τους έχουν μεγαλύτερη αντοχή στις μηχανικές δοκιμασίες σε σχέση με τους λείους άξονες.³⁹³

Από την ερευνητική αυτή εργασία φαίνεται ότι η αντοχή στην αποκόλληση των αξόνων υαλονημάτων με τα σύνθετα πολυμερή υλικά αποκατάστασης είναι ικανοποιητική. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι χρειάστηκε ένας μεγάλος αριθμός πρόδρομων μελετών ώστε να βρεθεί ένας τρόπος συγκράτησης του ριζικού τμήματος του άξονα που να υπερέχει της συγκράτησης που προσέφερε το μυλικό κομμάτι. Η εποξική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε για τον εγκιβωτισμό του ριζικού τμήματος του άξονα φάνηκε να έχει αρκετά καλή συγκράτηση με τη ρητινώδη μήτρα που περιβάλλει τις ίνες υάλου. Για την ακόμα μεγαλύτερη συγκράτηση στην εποξική ρητίνη πριν τον εγκιβωτισμό τους, οι άξονες σε συγκεκριμένο μήκος συνεθλίβησαν στο ριζικό τους τμήμα, ώστε τα νημάτιά τους να έχουν αυξημένη διαβροχή μέσα σε αυτήν.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρούμε ότι ανεξαρτήτως του υλικού ανασύστασης, τις υψηλότερες τιμές αντοχής στην εφελκυστική αποκόλληση, με στατιστικά

σημαντική διαφορά, έδειξε ο άξονας FibreKleer, με δεύτερο τον άξονα Archimede Line, τρίτο τον άξονα Matrix Plus, τέταρτο τον ParaPost White και τελευταίο τον Glassix (σειρά φθίνουσας κατάταξης FBK>ARL>MTP>PRW>GLX). Οι διάμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για όλους τους τύπους των αξόνων ήταν μεγάλες, της τάξεως των 1,2 mm και 1,5 mm. Εκτός από τη διάμετρο του άξονα και το σχήμα του, υπάρχει ένας αριθμός παραγόντων που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες αξόνων υαλονημάτων. Αυτοί είναι, το είδος των ινών, η διάμετρος των ινών, ο αριθμός των ινών σε μια συγκεκριμένη περιοχή (πυκνότητα), η διεύθυνση των ινών, το μήκος τους και βέβαια ο τύπος της πολυμερούς μήτρας και η αντοχή του δεσμού της διεπιφάνειας.³⁹⁴⁻³⁹⁷

Όλοι οι άξονες που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη περιείχαν ίνες υάλου. Οι ίνες υάλου περιέχουν ηλεκτρική ύαλο (e glass), που περιέχει συνήθως SiO₂, CaO, B₂O, Al₂O και άλλα οξείδια αλκαλικών μετάλλων τα οποία είναι σε άμορφη φάση.³⁹⁸ Η προσθήκη των ινών στην πολυμερή μήτρα, αυξάνει τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς. Έτσι η αναλογία ίνες/ μήτρα σχετίζεται με τις τιμές αντοχής τους στην κάμψη.^{394,398,399}

Η μήτρα των σύγχρονων συστημάτων αξόνων υαλονημάτων, αποτελείται από συνθετικές ρητίνες, πολυμερή τύπου Bis-GMA, και σπανιότερα από συστήματα που περιέχουν αλυσίδες PMMA με υψηλό μοριακό βάρος.^{400,401} Ενώ οι ίνες των υαλονημάτων φέρονται να είναι το συστατικό με την υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό, η ρητινώδης μήτρα θεωρείται το στοιχείο που απορροφά τις δυνάμεις θλίψης εξαιτίας της υψηλής αναλογίας σε ενισχυτικές ουσίες.³⁹⁹ Μια άλλη λειτουργία της μήτρας είναι η απορρόφηση των τάσεων που εφαρμόζονται σε όλο το σύστημα του άξονα. Εξαιτίας του διαφορετικού μέτρου ελαστικότητας μεταξύ των ινών (υάλου/ χαλαζία) και της ρητινώδους μήτρας, όταν ένας άξονας φορτίζεται, η εφαρμοζόμενη τάση αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια άξονα-ινών και εκτείνεται κατά μήκος της επιφάνειας των ινών.³⁹⁸ Αναμφίβολα δομικές ατέλειες όπως κενά, μικρορωγμές ή φυσαλίδες που αναπτύσσονται κατά την διαδικασία βιομηχανικής κατασκευής αποδυναμώνουν τον άξονα.³⁹³ Μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι μεγαλύτερη ακαμψία και μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας προσδίδει στον άξονα όχι μόνο η αύξηση στην αναλογία ινών/ ρητινώδους μήτρας αλλά και η αύξηση της διεπιφάνειας συνολικά. Πιθανότατα αυτός είναι και ο λόγος που στην παρούσα

μελέτη, οι άξονες με ιδιαίτερη μορφολογία έδειξαν καλύτερη συμπεριφορά, αφού η συνολική διεπιφάνεια επαφής ήταν μεγαλύτερη. Δυστυχώς οι κατασκευαστές δεν αποσαφηνίζουν το μέτρο ελαστικότητας της ρητίνης που εμπλέκεται στην ρητινώδη μήτρα των αξόνων, μολονότι κάτι τέτοιο θα έπαιζε σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της αντοχής του άξονα στην κόπωση.^{393,402} Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο είναι το κατά πόσον οι ίνες υφίστανται σιλιανοποίηση πριν την εμβύθιση τους στη ρητινώδη μήτρα. Αυτό θα μπορούσε να καθορίσει την αντοχή του άξονα στις δοκιμασίες κόπωσης, αλλά και να χαρακτηρίσει την δομική ακεραιότητα του άξονα.^{393,402}

Ωστόσο, εργαστηριακές μελέτες δείχνουν πως δεν είναι επιθυμητή η αύξηση της τιμής της ακαμψίας των αξόνων υαλονημάτων στα υψηλότερα επίπεδα. Ένας μεγάλος αριθμός μελετών αποδεικνύει ότι τις υψηλότερες τιμές αντοχής στην θραύση επέδειξαν αποκαταστάσεις των οποίων οι άξονες υαλονημάτων είχαν μέτρο ελαστικότητας ανάλογο με αυτό της οδοντίνης. Οι αλυσίδες PMMA με υψηλό μοριακό βάρος πιθανότατα πλαστικοποιούν το άκαμπτο, υψηλά διασταυρούμενο μόριο Bis-GMA της ρητινώδους μήτρας και μειώνουν την δημιουργία τάσεων στην διεπιφάνεια ινών/ ρητινώδους μήτρας.³⁹⁸

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για κάθε τύπο άξονα τα γραφήματα που ελήφθησαν από την έναρξη του πειράματος ως την πλήρη αστοχία του δοκιμίου παρουσιάζουν μια επαναληψιμότητα, κάτι που φαίνεται από τις ομαδοποιημένες καμπύλες και που είναι ουσιαστικό για την αξιοπιστία των ευρημάτων της μελέτης. Αναφορικά με τον άξονα Fibrekleer, ο οποίος παρουσίασε και τις υψηλότερες επιδόσεις, στις γραφικές παραστάσεις εμφανίζονται σταθερά δύο κορυφές. Η πρώτη αστοχία δηλώνει μια διαταραχή στην συνοχή της διεπιφάνειας άξονα/ρητίνης. Η αρχική υπόθεση ήταν ότι είτε σπάει η ρητίνη κάτω από το τραπέζιο ή απλά αποκολλάται και λόγω γεωμετρίας του άξονα εξακολουθεί να συγκρατείται. Με δεδομένο ότι υπάρχουν τρία τραπέζια ενταφιασμένα μέσα στην ρητίνη υπάρχουν έξι πιθανές περιοχές αστοχίας. Από την μελέτη στο οπτικό μικροσκόπιο φαίνεται ότι σπάνε οι ίνες του άξονα, οι όποιες παραμένουν στην μάζα της ρητίνης μετά την καταστροφή του δοκιμίου. Από την μελέτη των γραφικών παραστάσεων προκύπτει επίσης ότι μετά την πρώτη κορυφή μειώνεται η κλίση της καμπύλης που σημαίνει ότι η σύνδεση των δύο υλικών είναι λιγότερο

ισχυρή. Ένα άλλο στοιχείο που αξίζει να σχολιαστεί σε αυτόν τον άξονα είναι ότι και μακροσκοπικά παρατηρείται αυτή η πρώτη αστοχία δηλαδή παρατηρείται μία ολίσθηση η οποία φαίνεται ακριβώς στο κάτω μέρος της ρητίνης του δοκιμίου (εικόνα 43).

Στο σύνολο των πειραμάτων εφελκυσμού παρατηρήθηκαν κατά κύριο λόγο τεσσάρων ειδών αστοχίες. Στην πρώτη αστοχία (τύπος θραύσης I) παρατηρείται αποκόλληση του άξονα από την ρητίνη ενώ στην δεύτερη (τύπος θραύσης II) η ρητίνη σπάει κατά τον διαχωρισμό της από τον άξονα σε δυο ή και περισσότερα κομμάτια. Στην τρίτη (τύπος θραύσης III) ομάδα παρατηρήθηκε σπάσιμο/ καταστροφή του άξονα περίπου στην μέση του δοκιμίου. Τέλος υπήρχε και μια τέταρτη (τύπος θραύσης IV) ομάδα δοκιμίων από όλες τις κατηγορίες αξόνων όπου η αστοχία πραγματοποιούταν στην εποξική ρητίνη.

Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι σε ότι αφορά τον άξονα Glassix εκτός από δύο δοκίμια στα οποία έσπασε ο άξονας, στα υπόλοιπα δοκίμια ο άξονας εμφάνισε τον πρώτο τύπο αστοχίας αποκολλούμενος από την σύνθετη ρητίνη. Αποδεικνύεται εκ των αποτελεσμάτων ότι αυτή η επαναλαμβανόμενη ιδιαιτερότητα της γεωμετρίας του Fibrekleer με τα αλληπάλλληλα ανεστραμμένα τραπέζια, προσέφερε μεγαλύτερη αντοχή στο δεσμό με τα πολυμερή υλικά. Κατά συνέπεια ο άξονας με τις «χειρότερες» επιδόσεις ήταν, ο λείος κυλινδρικός.

Τα υλικά ανασύστασης κολοβωμάτων φέρονται από τους κατασκευαστές να παρουσιάζουν πολύ καλή προσαρμογή και ένα αξιόπιστο δεσμό με την επιφάνεια των αξόνων υαλονημάτων . Ιδανικά θα πρέπει να υπάρχουν ελάχιστα κενά στην διεπιφάνεια άξονα πολυμερούς ώστε να απορροφούν τάσεις που είναι υπεύθυνες για μηχανική αποτυχία.⁴⁰³ Οι λεπτόρευστες σύνθετες ρητίνες, λόγω του χαμηλού ιξώδους παρουσιάζουν πολύ καλή προσαρμογή στην επιφάνεια του άξονα, πλην όμως έχουν μικρό μέγεθος ενισχυτικών ουσιών, υψηλή ροή και μεγαλύτερη ελαστικότητα.^{404,405} Στην μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν τρία υλικά αποκατάστασης που διαφέρουν ως προς τον τρόπο πολυμερισμού τους.

Αναφορικά με τα διαφορετικά υλικά αποκατάστασης θα περίμενε κανείς το διπλού πολυμερισμού σκεύασμα να έχει καλύτερη συμπεριφορά από το αυτοπολυμεριζόμενο. Αυτό αναμένεται γιατί στο αυτοπολυμεριζόμενο σκεύασμα αφενός οι αναλογίες της βάσης και του καταλύτη δεν είναι απόλυτα ακριβείς, αφετέρου η ανάμειξη γίνεται με το χέρι και επομένως

μπορεί να εγκλείεται αέρας και να δημιουργούνται φυσαλίδες κατά την ανάμειξη. Ο αέρας μπορεί να κάνει και εσωτερική αναστολή στον πολυμερισμό λόγω του οξυγόνου παράλληλα με την ασυνέχεια της δομής. Τέτοιες φυσαλίδες φάνηκαν στο αυτοπολυμεριζόμενο υλικό στις εικόνες θραύσης (Εικόνα 41) από το στερεομικροσκόπιο. Κάτι τέτοιο δεν φάνηκε από τα αποτελέσματα της αντοχής αφού τα δύο υλικά δεν διέφεραν στατιστικά μεταξύ τους.

Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι οι διαφόρων ειδών κατεργασίες δεν φάνηκε να είχαν στατιστικά σημαντική επίδραση στην αντοχή του δεσμού άξονα- σύνθετης ρητίνης. Αν και δεν βρήκαμε στη βιβλιογραφία μεγάλο αριθμό μελετών που να εξετάζουν την επίδραση των επεξεργασιών στην επιφάνεια του άξονα, στην αντοχή του δεσμού του με την σύνθετη ρητίνη στην περιοχή της ψευδομούλης, υπάρχει αντίθετα ένας μεγάλος αριθμός μελετών που εξετάζουν τη συμπεριφορά του κατά τη συγκόλληση στο ριζικό σωλήνα, με τη βοήθεια διαφόρων ρητινωδών κονιών.⁴⁰⁶⁻⁴⁰⁹ Σε αυτές τις μελέτες φαίνεται ότι υπάρχει θετική επίδραση επεξεργασιών όπως η σιλανοποίηση, η εφαρμογή συγκολλητικού παράγοντα ή η αμμοβολή στην συγκόλληση αξόνων υαλονημάτων με διαφόρων τύπων ρητινώδεις κονίες, μέσα στον ριζικό σωλήνα με την οδοντίνη.

Με την εισαγωγή στην οδοντιατρική πρακτική των αξόνων υαλονημάτων η συγκράτηση του μυλικού τμήματος γύρω από τον άξονα θα μπορούσε να είναι το αποτέλεσμα μικρομηχανικής συγκράτησης ή χημικής αλληλεπίδρασης, ή συνδυασμός των παραπάνω με πρόσθετη ενίσχυση μέσω της σιλανοποίησης στην επιφάνεια του άξονα. Η δράση του σιλανίου στην αύξηση της συγκρατητικής ικανότητας του άξονα περιγράφεται συχνά στην σύγχρονη βιβλιογραφία.^{392,406,410,411} Ωστόσο οι Purton και Payne⁴¹¹ αναφέρουν πως μια από τις αιτίες αποτυχίας πολυμερών αξόνων ανθρακονημάτων είναι η αδυναμία αποτελεσματικής συγκόλλησης με τα υλικά αποκατάστασης. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι η εποξική ρητίνη που χρησιμοποιείται ως οργανική μήτρα περιφερικά από τις ίνες άνθρακα ή υάλου έχει υψηλά διασταυρούμενες δομές και δεν έχει λειτουργικές ομάδες, ώστε να αντιδράσουν με τις μεθακρυλικές ομάδες των πολυμερών που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση.^{409,412} Οι Monticelli και συν.⁴⁰⁹ αναφέρουν ότι η επεξεργασία της επιφάνειας του άξονα με H₂O₂ 10 % διαλύει την επιφανειακή στοιβάδα της εποξικής μήτρας αυξάνοντας

με αυτό τον τρόπο την μικρομηχανική συγκράτηση και την επιφάνεια επαφής των ινών υάλου. Επίσης η εφαρμογή του σιλανίου αυξάνει την συγκόλληση με τις ίνες υάλου, και τροποποιεί τις ιδιότητες διαβροχής και κατάλυσης των ινών.⁴⁰⁶⁻⁴⁰⁸ Αναφορικά με τους συγκολλητικούς παράγοντες αυτοί δεν χρησιμοποιούνται για την δημιουργία χημικού δεσμού με την μήτρα του άξονα αλλά για την βελτίωση της συγκράτησης στην διεπιφάνεια άξονα-υλικού αποκατάστασης. Μελέτες στην βιβλιογραφία δείχνουν ότι η παρουσία ή μη συγκολλητικών παραγόντων δεν βελτιώνει την αντοχή δεσμού μεταξύ άξονα και αποκατάστασης.⁴¹³⁻⁴¹⁵ Εντούτοις, το ιξώδες των υλικών αποκατάστασης επηρεάζει σημαντικά την προσαρμογή και επομένως την μηχανική και δια τριβής συγκράτησης την επιφάνεια του άξονα.⁴⁰⁷

Με βάση όσα προαναφέρθηκαν ως προς την αντοχή στην αποκόλληση συμπεραίνεται ότι:

1) Η μορφολογία του μυλικού τμήματος του άξονα επηρεάζει την αντοχή του δεσμού με την επιφάνεια του υλικού αποκατάστασης. Ο άξονας Fibrekleer (FBK) έδειξε την βέλτιστη συμπεριφορά, με την κατάταξη των υλικών κατά φθίνουσα σειρά στατιστικής σημαντικότητας να είναι FBK>ARL>MTP>PRW>GLX.

2) Ο τύπος του υλικού αποκατάστασης επηρεάζει την αντοχή στην αποκόλληση με τον άξονα υαλονημάτων. Το φωτοπολυμεριζόμενο σκεύασμα Clearfil Photocore (CPC) απέδωσε τις υψηλότερες τιμές αντοχής, με την κατάταξη των υλικών από πλευράς στατιστικής σημαντικότητας να είναι CPC>CNB, CDC.

3) Η κατεργασία της επιφάνειας δεν έχει καμία επίδραση στα αποτελέσματα.

Κατά συνέπεια και οι τρεις υποθέσεις της εργασίας, ως προς την αντοχή στην αποκόλληση απορρίπτονται.

Στη μελέτη εκτός της τυπικής ανάλυσης παλινδρόμησης για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έγινε επιπλέον και μελέτη της ανάλυσης της πιθανότητας αστοχίας κατά Weibull. Αυτό θεωρήθηκε αναγκαίο καθώς οι δοκιμασίες αντοχής δεσμού συνήθως επιδεικνύουν μια ψαθυρή συμπεριφορά, μετρώντας την τάση για την εκκίνηση της αποτυχίας από ένα υπάρχον ελάττωμα, δημιουργώντας έτσι προβλήματα μεγάλης σκέδασης και αναπαραγωγιμότητας των δεδομένων. Άλλωστε η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της πιθανότητας αστοχίας σε μια συγκεκριμένη τάση από την στατιστική ανάλυση κατά Weibull,

έχει αναγνωρισθεί από καιρό ως καλύτερη μέθοδος για την ερμηνεία των δεδομένων αντοχής δεσμών.⁴⁰⁸ Με δεδομένη την εξαίρεση της κατεργασίας από τους παράγοντες που επηρεάζουν το αποτέλεσμα, βάσει της προηγούμενης στατιστικής ανάλυσης, έγινε συγχώνευση των αποτελεσμάτων της κατεργασίας ανά άξονα, με αποτέλεσμα μεγαλύτερο πλήθος δοκιμών ανά άξονα και υλικό αποκατάστασης και άρα βελτίωση της στατιστικής ισχύος των ευρημάτων. Ωστόσο, για να επιτευχθεί η δυνατότητα άμεσων συγκρίσεων με άλλες μελέτες, συμπεριλήφθηκαν επίσης τα αποτελέσματα της περιγραφικής στατιστικής μετά τη συγχώνευση. Οι τιμές αντοχής δόθηκαν σε μονάδες δύναμης (N) και όχι σε μονάδες τάσης (MPa), καθώς η φορτισθείσα περιοχή ήταν πολύ πολύπλοκη, συμπεριλαμβανομένων των διαφορετικών μορφολογιών του μυλικού τμήματος του άξονα, του ριζικού τμήματος που είναι εγκιβωτισμένο στην εποξική ρητίνη και του ελεύθερου ενδιάμεσου τμήματος. Οι πιο αξιόπιστοι άξονες, από την άποψη της αναπαραγωγιμότητας δεδομένων (β), ήταν οι FBK, PRW και οι λιγότερο αξιόπιστοι οι GLX, MTP στοιχείο που προκύπτει κυρίως από τις διαφορές που εμφανίστηκαν στο CPC. Αυτό σημαίνει ότι, για τον τρέχον πειραματικό σχεδιασμό, οι οδοντωτοί άξονες ήταν οι πιο αξιόπιστοι, ανεξάρτητα από την παρουσία συγκεκριμένων στοιχείων συγκράτησης. Για τα υλικά ανασύστασης, το φωτοπολυμεριζόμενο CPC ήταν το πιο αξιόπιστο, ενώ το αυτοπολυμεριζόμενο CNB το λιγότερο. Η κατάταξη αυτή, που είναι ίδια με εκείνη της ανάλυσης με την τυπική παλινδρόμηση, μπορεί να αντικατοπτρίζει τα πλεονεκτήματα του φωτοπολυμεριζόμενου υλικοκού, όπως η υψηλότερη μετατροπή C=C, υψηλότερος βαθμός συστολής πολυμερισμού συμπεριλαμβανομένων υπολειπόμενων συνθλιπτικών τάσεων στην διεπιφάνεια άξονα υλικού και μικρότερο πορώδες, καθώς δεν απαιτείται ανάμιξη⁴⁰⁹. Όσον αφορά την αντοχή άξονα-υλικού (σο), το MTP, το ARL απέδειξε την υψηλότερη και ο GLX τη χαμηλότερη τιμή, ανεξάρτητα από τα χρησιμοποιούμενα υλικά. Είναι ενδιαφέρον ότι οι υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν με λείους άξονες με ή χωρίς χαρακτηριστικά συγκράτησης του σώματος, ενώ ένας άλλος άξονας της ίδιας κατηγορίας χωρίς μυλικά στοιχεία συγκράτησης κατατάχθηκε ως ο ασθενέστερος. Το CPC προσδιορίστηκε ως το βασικό υλικό που παρείχε το υψηλότερο σο σε τέσσερις άξονες, αλλά με ασήμαντη διαφορά από το CDC στον MTL και το CNB στον PRW, ενώ το CNB κατατάχθηκε τελευταίο σε τέσσερις από τις πέντε άξονες. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα του προτύπου φόρτισης συνδυάζοντας

διαφορετικές παραμορφώσεις και ιδιότητες υλικών δεν επιτρέπει την επίτευξη καλού συμπεράσματος χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ο τρόπος αστοχίας. Το μεγαλύτερο ποσοστό του τύπου I, II (αποκόλληση άξονα , κάταγμα υλικού) και η χαμηλότερη από τις αποτυχίες τύπου III, IV (θραύση του άξονα και θραύση του ριζικού τμήματος στην εποξική ρητινη) στην ομάδα CDC συνεπάγεται ένα ασθενέστερο υλικό, ενδεχομένως αποδιδόμενο στο χαμηλότερο ποσοστό ανόργανων ανυσχυτικών ουσιών (52 κ.ο % έναντι 68 και 63% κ.ο. για CPC και CNB αντίστοιχα) σε υλικά με την ίδια ρητινώδου μήτρα, κάτι που προφανώς γίνεται για να επιτευχθεί η ρευστότητα. Τα λεπτόρευστα πολυμερή υλικά μπορούν να επιδείξουν καλύτερη προσαρμογή σε άξονες με πολύπλοκες μορφολογίες λόγω του χαμηλότερου ιξώδους, αυξημένου συντελεστή τριβής σε συνάρτηση με την υψηλότερη συστολή πολυμερισμού τους και της χωρίς πόρους δομής που επιτυγχάνεται από τα συστήματα αυτόματης ανάμειξης (Automix). Παρόλα αυτά, η μεγαλύτερη ελαστικότητα και ο χαμηλότερες συνεκτικές δυνάμεις αυτών των υλικών μπορεί να επηρεάσουν την αντοχή άξονα-υλικού^{410,411}. Στον ARL, ο οποίος είχε υψηλότερες τιμές για την παράμετρο σ_0 , το CDC έδειξε το υψηλότερο ποσοστό αποτυχιών τύπου I ως αποτέλεσμα των χαμηλότερων μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού ανασύστασης και της θραύσης των συγκρατητικών στοιχείων. Το εύρημα αυτό ήταν ακόμη πιο έντονο στον PRW με μεσαίου μεγέθους τιμές παραμέτρου σ_0 , υψηλότερες αποτυχίες τύπου I (93% μέση τιμή) και καμία διαφορά μεταξύ των δοκιμασμένων υλικών ανασύστασης. Τα προεξέχοντα σφαιρικά συγκρατητικά στοιχεία, της μύλης του PRW παρείχαν χαμηλότερη μηχανική ικανότητα συγκράτησης από την κωνική διάταξη του ARL, αφού καταστράφηκαν μετά τη φόρτιση από τις διατμητικές δυνάμεις που αναπτύχθηκαν στην περιοχή (Εικόνα 33). Το χαμηλό ποσοστό ινών (ανά βάρος και περιοχή εγκάρσιας τομής) που παρατηρήθηκαν για αυτόν τον άξονα μπορεί να εξηγήσει αυτή τη συμπεριφορά^{410,412}. Ο κυλινδρικός σχεδιασμός του ομαλού άξονα GLX, με τη μικρή κωνικότητα στην κορυφή, ήταν ο λιγότερο ανθεκτικός με το υψηλότερο ποσοστό αποτυχιών τύπου I (93% μέση τιμή). Η περιορισμένη μηχανική συγκράτηση και η μεγαλύτερη συμβολή των διατμητικών δυνάμεων στη διεπιφάνεια άξονα-υλικού μπορεί να επιβεβαιώσει αυτά τα αποτελέσματα. Εντούτοις, ο λείος, έντονα κωνικός MTP παρείχε υψηλή αντοχή και υψηλή συχνότητα εμφάνισης αστοχιών (τύπος III, IV 50-95% (μέση τιμή 73%) με τις περισσότερες αστοχίες να είναι τύπου IV (μέση τιμή 56%). Μια εξήγηση

μπορεί να δοθεί με βάση την μεγαλύτερη επιφάνεια του MTP σε επαφή με το υλικό, λόγω της μεγαλύτερης διαμέτρου του μυλικού τμήματος και από τις διαφορές στις παραμέτρους τραχύτητας των δύο μακροσκοπικά λείων επιφανειών. Ο οδοντωτός άξονας (FBK) έδειξε υψηλότερη αντοχή δίπλα στο GLX, αλλά κατώτερη από όλους τους άλλους άξονες, με ποσοστό θραύσης 53% στο ριζικό τμήμα και με τον υψηλότερο τύπο αστοχίας τύπου II (μέση τιμή 37%). Ο σχεδιασμός αυτών των αξόνων είναι γνωστό ότι αυξάνει τη συγκράτηση σε σύγκριση με τους λείους άξονες, αλλά μειώνει την ακαμψία του άξονα λόγω της ασυνέχειας των ινών στο οδοντωτό τμήμα.⁴¹³ Αυτός ο σχεδιασμός παρόλα αυτά προκάλεσε υψηλή εσωτερική συγκέντρωση τάσης στο εσωτερικό δημιουργώντας καταστροφικές αποτυχίες, ειδικά όταν χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με το ασθενέστερο, με λιγότερες ενισχυτικές ουσίες λεπτόρευστο CDC. Το υψηλότερο ποσοστό αποτυχιών τύπου IV στους άξονες MTP και ARL (56 και 58% αντίστοιχα) μπορεί να συσχετιστεί με τον κωνικό σχεδιασμό του ριζικού τμήματος τους, που παρέχει υψηλότερες συγκεντρώσεις τάσης λόγω της μειωμένης διαμέτρου του άξονα.

Τα χρησιμοποιούμενα υλικά δεν διαθέτουν αυτοσυγκολλητικές ιδιότητες με τους άξονες, αλλά συγκρατώνται μέσω τριβής τους με διαβροχή και συστολή πολυμερισμού⁴¹⁴⁻⁴¹⁶. Για να βελτιωθεί η αντοχή της συγκόλλησης του άξονα μέσα στον ριζικό σωλήνα έχει αναφερθεί και τεκμηριωθεί η σιλανοποίηση^{411,417,418}, αλλά η επίδραση της σιλανοποίησης στην αντοχή της μυλικής αποκατάστασης δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένη ακόμη^{410-412,414,415,418} αν και μπορούν να εφαρμοστούν οι ίδιοι μηχανισμοί. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε ένας σιλανιούχος συζευκτικός παράγοντας που περιείχε γ-μεθακρυλοξυ-προπυλοτριμεθοξυ σιλάνιο (γ-MPTS), το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο σιλάνιο οδοντιατρικά, μαζί με το 10-MDP, ένα καθιερωμένο φωσφορικό μονομερές με ικανότητα συγκόλλησης με κεραμικά οξείδια. Ο συνδυασμός αυτών των δύο μονομερών έχει θεωρηθεί ότι προσφέρει συνέργεια στη σύνδεση με διαφορετικά υποστρώματα⁴¹⁹, αν και έχουν εκφραστεί αμφιβολίες σχετικά με την αντιδραστικότητα των σιλανίων σε άξονες⁴²⁰⁻⁴²². Αυτός ο εκκινητής έχει ένα όξινο pH, το οποίο μπορεί να ασκεί ανασταλτική επίδραση στον πολυμερισμό των αυτοπολυμεριζομένων υλικών, όπως το CNB, εισάγοντας πρωτοταγείς αμίνες⁴²¹⁻⁴¹⁴. Τέτοιες αντιδράσεις οδηγούν σε ανεπαρκή διεπιφανειακό πολυμερισμό.⁴¹⁶ Η έκταση μέχρι την οποία ο εν λόγω μηχανισμός εμπλέκεται

στις χαμηλότερες τιμές παραμέτρου σ_0 που επιδεικνύει το CNB σε τρεις από τις πέντε άξονες που χρησιμοποιούνται είναι άγνωστη. Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να μην ισχύει για το CDC με διπλό πολυμερισμό. Αν και αυτό το υλικό έχει ένα μάλλον αδύναμο αυτοπολυμεριζόμενο καταλύτη, έχει υποστεί πλήρη επεξεργασία με φως. Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα για το φωτοπολυμεριζόμενο CPC. Η ταχύτατη αντίδραση πολυμερισμού των φωτοπολυμεριζόμενων υλικών δεν επιτρέπει την διάχυση του όξινου μομομερους στον υλικό και την έντονη απενεργοποίηση του συστατικού αμίνης του οξειδοαναγωγικού συστήματος αμίνης-βενζοϋλ υπεροξειδίου^{423,424}.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των αξόνων έδειξαν ότι όλοι περιέχουν O, Mg, Al και Si. Οι ατομικές αναλογίες αυτών των βασικών συστατικών ήταν: α) Για τον λόγο Si/O: 0.2 (ARL, GLX, MTP) και 0.3 (FBK, PRW), β) για τον λόγο Al/Si: 0.4 (ARL, MTP, PRW), 0.2 (FBK) και 0.1 (GLX), γ) για τον λόγο Mg/Si: 0.2 (PRW) και 0.1 (ARL, FBK, GLX, MTP). Τα ευρήματα αυτά δείχνουν ότι υπάρχουν ελάχιστες διαφορές στην βασική ύαλο που χρησιμοποιείται στους άξονες. Σε τρεις άξονες παρατηρήθηκε η παρουσία Na με λόγο Na/Si: 0.04 (MTP), 0.05 (ARL) και 0.6 (GLX). Η υπερδεκαπλάσια ατομική αναλογία του Na στον άξονα GLX πιθανόν να επεξηγεί την υποδεέστερη μηχανική συμπεριφορά του συγκεκριμένου άξονα. Δύο άξονες περιείχαν Ba (PRW σε μορφή BaSO₄, λόγω της παρουσίας S και FBK σε μορφή BaO), ένας Zr (GLX), τρεις Ca (ARL, GLX, MTP) και ένας Yb (FBK σε μορφή YbF₃, λόγω της παρουσίας F). Όλα αυτά τα στοιχεία χρησιμοποιούνται σε ενώσεις που παρέχουν ακτινοσκοπιότητα στους άξονες και συνήθως αφορούν στην προσθήκη κόκκων στην οργανική μήτρα που συνδέει τα υαλονήματα.

Η δοκιμασία του εφελκυσμού που επιλέχθηκε για την μέτρηση της αντοχής του δεσμού μεταξύ άξονα και υλικού αποκατάστασης αποτελεί μια εύστοχη και αξιόπιστη μέθοδο αξιολόγησης της αντοχής του δεσμού. Η αξιοπιστία της δοκιμασίας επιβεβαιώνεται από την επαναληψιμότητα των καμπύλων τάσης- παραμόρφωσης για τους άξονες που μελετήθηκαν. Η πλειονότητα των μελετών που ελέγχουν την αντοχή του δεσμού αξόνων υαλονημάτων με πολυμερή υλικά περιλαμβάνουν λεπτές εγκάρσιες τομές της περιοχής του ριζικού σωλήνα εφαρμόζοντας τεχνικές εξώθησης (push-out ή micro push-out).⁴²⁵⁻⁴³⁰ Η μικροδομή του κάθε

πολυμερή άξονα εξαρτάται από τη διάμετρο κάθε μεμονωμένης ίνας από την πυκνότητα τους και από την ποιότητα της συγκόλλησης των πολυμερών ινών με την εποξική ρητινώδη μήτρα. Με δεδομένο ότι στην κλινική πράξη η αποτυχία που κυρίως παρατηρείται είναι η αποκόλληση, η δοκιμασία εφελκυσμού θεωρήθηκε η πλέον κατάλληλη για τον έλεγχο της αντοχής των αξόνων υαλονημάτων. Επίσης το αξονικό φορτίο παράλληλο με τις ίνες του άξονα είναι αυτό που κυριαρχεί στις αποκαταστάσεις κατά την λειτουργία τους.⁴³¹⁻⁴³⁴ Πρόκειται ωστόσο για μια πιο σχετική δοκιμή εφελκυσμού λόγω της πολύπλοκης μυλικής μορφολογίας.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης κατα Weibull, η υπόθεση ότι η μορφολογία του άξονα επηρεάζει την αντοχή του δεσμού με το υλικό αποκατάστασης θα πρέπει να απορριφθεί ως προς το σκέλος της πιθανότητας αστοχίας. Η δεύτερη υπόθεση θα πρέπει να γίνει μερικώς αποδεκτή, καθώς σε τέσσερις από τις πέντε άξονες το φωτοπολυμεριζόμενο υλικό με τις ενισχυτικές ουσίες, έδειξε τις υψηλότερες τιμές συγκράτησης και τον ευνοϊκότερο τρόπο αστοχίας. Η κλινική σημασία αυτών των αποτελεσμάτων πρέπει να ερμηνεύεται με προσοχή. Για να απλουστευθεί ο τύπος φόρτισης και να διευκολυνθεί το εφελκυστικό πείραμα, το μεγαλύτερο μέρος του μήκους της άξονα παρέμεινε ελεύθερο. Συνεπώς, η αντοχή στη θραύση που μετριέται κυρίως αντικατοπτρίζει την ικανότητα συγκράτησης του υλικού και την αντοχή εφελκυσμού του άξονα. Αυτό δεν συμβαίνει στην κλινική πρακτική, όπου ολόκληρο το ενδοριζικό τμήμα του σώμα μετά συνδέεται με την οδοντίνη με ρητινώδεις κονιές ή λεπτόρρευστη σύνθετη ρητίνη. Ωστόσο, μια τέτοια προσομοίωση δεν επιτρέπει την εκτίμηση της αντοχής του άξονα- υλικού στο μυλικό τμήμα, αφού οι πρώτες είναι πολύ ασθενέστερες από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη. Ενας περιορισμός αυτής της μελέτης είναι ότι δεν πραγματοποιήθηκε τεχνητή γήρανση ή θερμοκύκλωση των συστημάτων αξόνων που χρησιμοποιήθηκαν, γεγονός που έχει σημασία αν σκεφτεί κανείς ότι οι άξονες υαλονημάτων επηρεάζονται από αλλαγές στην υγρασία και την θερμοκρασία.³⁹⁹

Απαιτούνται συνεπώς επιπλέον μελέτες που θα αξιολογήσουν τους παράγοντες κόπωσης που επηρεάζουν την αντοχή του δεσμού, την αποτελεσματικότητα και την διάρκεια ζωής των αξόνων υαλονημάτων συγκολλημένων σε ριζικούς σωλήνες. Μια τέτοιου τύπου ανάλυση θα μπορούσε να κατανοηθεί καλύτερα κατά πόσο η τοπογραφία και οι δομικές ιδιαιτερότητες

των αξόνων υαλονημάτων, αντανακλούν στην μακροβιότητα τους στο στοματικό περοβάλλον, προκειμένου να εξακριβωθεί ο καλύτερος συνδυασμός.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Υπό από τους περιορισμούς της παρούσας μελέτης μπορούν να συναχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1, Ως προς τη μέγιστη αντοχή στην εφελκυστική αποκόλληση των μυλικών τμημάτων των αξόνων, η σειρά κατάταξης των αξόνων ήταν FBK>ARL>MTP>PRW>GLX και των υλικών αποκατάστασης CPC>CNB, CDC. Δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στην παράμετρο της κατεργασίας (χωρίς κατεργασία, σιλάνιο, συγκολλητικός παράγων).

2. Ως προς την πιθανότητα αστοχίας, τα μυλικά τμήματα των αξόνων ARL και MPT ήταν τα πλέον ισχυρά ενώ του GLS το λιγότερο, ανεξάρτητα από το χρησιμοποιούμενο υλικό. Το CPC παρείχε την υψηλότερη συγκράτηση με τέσσερις άξονες (FBK, GSX, MTP, PRW), χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές από το CDC σε δύο (FBK, MTP) και το αυτοπολυμεριζόμενο CNB σε ένα άξονα (PRW). Το CPC και το CDC ήταν τα πιο αξιόπιστα υλικά για δυο άξονες (ARL, PRW) και χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά από το CNB για τρεις άξονες (FKB, GSX, MTP). Η παρουσία ειδικών χαρακτηριστικών συγκράτησης του σώματος σε μερικούς άξονες (ARL, PRW) δεν εξασφάλισε μειωμένη πιθανότητα αστοχίας, εξαιτίας της θραύσης και αποκόλλησης των συγκρατητικών στοιχείων.

3. Ως προς την στοιχειακή σύνθεση των αξόνων, παρατηρήθηκαν μικρές διαφορές στον τύπο των χρησιμοποιούμενων υάλων (στοιχειακές αναλογίες O, Mg, Al, Si και Na), αλλά σημαντικές διαφορές στα στοιχεία για απόδοση ακτινοσκοπιότητας (Ba, Ca, Zr, Yb).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αποκατάσταση του ενδοδοντικά θεραπευμένου δοντιού με στόχο την βέλτιστη αντοχή αισθητική και λειτουργικότητα εξακολουθεί να αποτελεί μια πρόκληση. Η οδοντιατρική βιομηχανία έχει να επιδείξει ένα μεγάλο αριθμό πολυμερών προκατασκευασμένων ενδορριζικών αξόνων ενισχυμένων με ίνες με ποικιλομορφία στο μέγεθος το σχήμα και την κωνικότητα. Οι άξονες αυτοί χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με σύνθετα πολυμερή υλικά αποκατάστασης για την κατασκευή της ψευδομύλης με στόχο την δημιουργία μιας ομογενοποιημένης εμβιο- μηχανικής μονάδας.

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός αυτής της ερευνητικής εργασίας είναι η διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την συγκόλληση διαφορετικών υλικών κατασκευής της ψευδομύλης με την επιφάνεια αξόνων υαλονημάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικές κατεργασίες. Οι υποθέσεις εργασίας ήταν: (1) η μορφολογία της εξωτερικής επιφάνειας του μυλικού τμήματος του άξονα δεν επηρεάζει θετικά τον δεσμό με το υλικό αποκατάστασης, (2) η επιλογή του υλικού αποκατάστασης δεν επηρεάζει τον δεσμό με τον άξονα υαλονημάτων και (3) η κατεργασία της επιφάνειας του άξονα με διάφορες τεχνικές επηρεάζει θετικά την αντοχή του δεσμού.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Εξετάστηκαν πέντε διαφορετικοί τύποι αξόνων υαλονημάτων (ParaPost Fiber White /PRW, Fibrekleer/FBK, Archimede Line/ARL, Matrix Plus/MTL, Glassix/GLX) με διαφοροποιήσεις στην μορφολογία του μυλικού τους τμήματος. Για τον έλεγχο της αντοχής δεσμού μεταξύ άξονα και υλικού αποκατάστασης χρησιμοποιήθηκαν τρία υλικά: ένα φωτοπολυμεριζόμενο (Clearfil Photocore/CPC), ένα αυτοπολυμεριζόμενο (Clearfil Core New Bond/CNB) και ένα διπλού πολυμερισμού (Clearfil DC Core/CDC). Ο συνδυασμός των αξόνων και των υλικών έγινε μέσω τριών διαφορετικών κατεργασιών: ενός σιλανίου (Clearfil Ceramic Primer/SPC), ενός συγολητικού παράγοντα (Clearfil DC Bond/DCB) και καμίας κατεργασίας. Με την βοήθεια

ειδικών μεταλλικών εξαρτημάτων παρασκευάστηκαν 90 δοκίμια ανά άξονα με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς, τα οποία εν συνεχεία οδηγήθηκαν σε θραύση σε μηχανή εφελκυσμού. Για κάθε δοκίμιο καταγράφηκε η τιμή θραύσης και ελήφθησαν γραφικές παραστάσεις από την έναρξη του πειράματος ως την πλήρη καταστροφή του δοκιμίου. Μετά την θραύση τα δοκίμια εξετάστηκαν στο στερεομικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για την μελέτη του τύπου θραύσης. Οι τύποι αστοχίας ταξινομήθηκαν ως τύπος I (αποκόλληση άξονα από το υλικό), τύπος II (θραύση υλικού από τον άξονα), τύπος III (θραύση του άξονα στο ελεύθερο μεσαίο τμήμα) and τύπος IV (θραύση του άξονα μέσα στην εποξική ρητίνη).

Η στατιστική επεξεργασία των τιμών αποκόλλησης (N) έγινε με την μέθοδο της παραγοντικής ανάλυσης της διακύμανσης (Factorial ANOVA*) με τη μορφή 5X3X3 (άξονας/υλικό/επεξεργασία) και την αντοχή ως εξαρτημένη μεταβλητή. Οι στατιστικοί δείκτες που προέκυψαν ήταν ο δείκτης F για τη συνολική στατιστική αξιολόγηση και ο δείκτης LSD (Least Significant Difference) για τις επί μέρους στατιστικές αξιολογήσεις. Επιπροσθέτως για τη μελέτη της πιθανότητας αστοχίας των συνδυασμών μεταξύ των χρησιμοποιούμενων αξόνων και των υλικών αποκατάστασης πραγματοποιήθηκε ανάλυση τύπου Weibull. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν και αξιολογήθηκαν ήταν η αξιοπιστία (παράμετρος β), η πιθανότητα θραύσης- αστοχίας (παράμετρος σο) ο συντελεστής συσχέτισης (r^2) και τα διαστήματα αξιοπιστίας 95% (CI). Τέλος μελετήθηκε η στοιχειακή σύνθεση των αξόνων με την μονάδα φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η επεξεργασία δεν φάνηκε να διαφοροποιεί την αντοχή σε στατιστικά σημαντικό επίπεδο ($F_2=0,91$, $p=0,403$). Για το λόγο αυτό η επεξεργασία εξαιρέθηκε από την περαιτέρω ανάλυση.

Όλες οι καμπύλες επέδειξαν μια αρχική κορυφή, θεωρούμενη ως σημείο θραύσης, με μια δευτερεύουσα κορυφή χαμηλότερης κλίσης πριν από την πλήρη αποκόλληση. Για τους λείους άξονες η δευτερεύουσα κορυφή ήταν αμελητέα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ένα μοντέλο δευτερεύουσας φόρτισης σε άξονες με συγκρατητικά χαρακτηριστικά στο κύριο σώμα τους και όχι στο μυλικό τμήμα τους. Η στατιστική κατάταξη της αξιοπιστίας των αξόνων (β) ανά υλικό

αποκατάστασης έδειξε στατιστικά σημαντικές διαφορές μόνο στο CPC με κατάταξη FBK, PRW> ARL, GLX. Ο MTP κατέδειξε ασήμαντη διαφορά και από τις δύο αυτές στατιστικά ομοιογενείς ομάδες. Για την αξιοπιστία των υλικών ανά άξονα, στατιστικά σημαντικές διαφορές εντοπίστηκαν μόνο στον ARL (CDC> CNB, με το CPC να μην παρουσιάζει σημαντική διαφορά από το καθένα) και στον PRW (CPC> CDC> CNB). Η στατιστική κατάταξη της παραμέτρου (σο) των αξόνων ανά υλικό ήταν MTP, ARL> PRW> FBK> GLX για το CPC, ARL, MPT> PRW, FBK> GLX για το CDC και ARL, MPT> GLX για το CNB, με το PRW να εμφανίζει σημαντικές υψηλότερες τιμές μόνο από το GLX. Η παράμετρος σο των υλικών ανά άξονα ήταν: CPC, CDC> CNB για τον FBK, CPC> CDC> CNB για τον GLX, CPC> CNB με το CDC να μην παρουσιάζει διαφορές από το καθένα για τον MTP και CPC> CDC με το CNB να μην παρουσιάζει διαφορές από το καθένα για τον PRW. Δεν παρατηρήθηκαν διαφορές για κανένα από τα υλικά για τον ARL.

Τα GLX και PRW εμφάνισαν το υψηλότερο (93%) και το MTP, το FBK το χαμηλότερο (5-10%) ποσοστό αποκόλλησης από τον άξονα (αποτυχία τύπου I), ανεξάρτητα από το υλικό που χρησιμοποιήθηκε. Το υψηλότερο συνολικό ποσοστό θραύσης υλικού-άξονα(αποτυχία τύπου II) παρατηρήθηκε στον FBK (37%), ακολουθούμενο από τους MTP (22%), ARL, PRW (7% το καθένα) και GLX (χωρίς θραύση). Το υψηλότερο ποσοστό θραύσης υλικού αποδίδεται στο CDC (57%), λιγότερα στο CNB (11%) και το λιγότερο στο CPC (6%). Η θραύση στο ελεύθερο μεσαίο τμήμα (αποτυχίες τύπου III) ήταν πιο εμφανής στον MTP (17%), ακολουθούμενα από τους GLX (7%), ARL (4%) και την ομάδα FBK, PRW (χωρίς θραύση). Το CNB ήταν το υλικό με τις υψηλότερες αποτυχίες τύπου 10% III, το CPC παρουσίασε 6% και το CDC μόνο το 1%. Δεν καταγράφηκαν δεδομένα θραύσης στη εποξική ρητίνη για τους GLX και PRW. Ωστόσο, αυτός ο τύπος αποτυχίας παρατηρήθηκε στους ARL (58%), MTP (56%) και FKB (53%) ανεξάρτητα από το χρησιμοποιούμενο υλικό. Η κατάταξη των αποτυχιών τύπου IV στις ομάδες των υλικών ήταν CPC (47%), CNB (38%) και CDC (16%).

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των αξόνων έδειξαν ότι όλοι περιέχουν O, Mg, Al και Si. Δύο άξονες περιείχαν Ba (PRW και FBK), ένας Zr (GLX), τρεις Ca (ARL, GLX, MTP) και ένας Yb (FBK). Όλα αυτά τα στοιχεία χρησιμοποιούνται σε ενώσεις που παρέχουν ακτινοσκιερότητα στους άξονες .

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μέσα από τους περιορισμούς αυτής της μελέτης μπορούν να ληφθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα

1, Ως προς τη μέγιστη αντοχή στην εφελκυστική αποκόλληση των μυλικών τμημάτων των αξόνων, η σειρά κατάταξης των αξόνων ήταν FBK>ARL>MTP>PRW>GLX και των υλικών αποκατάστασης CPC>CNB, CDC. Δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στην παράμετρο της κατεργασίας (χωρίς κατεργασία, σιλάνιο, συγκολλητικός παράγων).

2. Ως προς την πιθανότητα αστοχίας, τα μυλικά τμήματα των αξόνων ARL και MPT ήταν τα πλέον ισχυρά ενώ του GLS το λιγότερο, ανεξάρτητα από το χρησιμοποιούμενο υλικό. Το CPC παρείχε την υψηλότερη συγκράτηση με τέσσερις άξονες (FBK, GSX, MTP, PRW), χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές από το CDC σε δύο (FBK, MTP) και το αυτοπολυμεριζόμενο CNB σε ένα άξονα (PRW). Το CPC και το CDC ήταν τα πιο αξιόπιστα υλικά για δυο άξονες (ARL, PRW) και χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά από το CNB για τρεις άξονες (FKB, GSX, MTP). Η παρουσία ειδικών χαρακτηριστικών συγκράτησης του σώματος σε μερικούς άξονες (ARL, PRW) δεν εξασφάλισε μειωμένη πιθανότητα αστοχίας, εξαιτίας της θραύσης και αποκόλλησης των συγκρατητικών στοιχείων.

3. Ως προς την στοιχειακή σύνθεση των αξόνων, παρατηρήθηκαν μικρές διαφορές στον τύπο των χρησιμοποιούμενων υάλων (στοιχειακές αναλογίες O, Mg, Al, Si και Na), αλλά σημαντικές διαφορές στα στοιχεία για απόδοση ακτινοσκιερότητας (Ba, Ca, Zr, Yb).

SUMMARY

Bond strength evaluation of core build up materials to fiber reinforced composite posts.

Margarita Vl. Fragkouli, DDS, MSc

PhD candidate, Department of Operative Dentistry, University of Athens, School of Dentistry

INTRODUCTION

The restoration of the endodontically treated tooth in order to achieve optimal durability, aesthetics and function still remains a challenge. The dental industry has identified a large variety of prefabricated fiber reinforced composite posts, varying in size, shape and taper. These posts are used in conjunction with the composite core build up materials, in order to create a homogeneous biomechanic unit.

PURPOSE

The purpose of this study is to investigate the parameters affecting the bonding of different core build up restorative materials to the coronal surface of different fiber reinforced composite posts using alternative treatments for the post surface. The null hypothesis was: (1) the morphology of the coronal part of the post does not positively affect the bond with the restorative material, (2) the choice of the restorative material does not affect the bond with the fiberglass post and (3) the surface treatment of the post by various techniques has a positive effect on bond strength.

MATERIALS AND METHODS

Five different types of fiber reinforced composite posts with variation in the morphology of their coronal section were used: [(ParaPost Fiber White /PRW, Fibrekleer/FBK, Archimede Line/ARL, Matrix Plus/MTL, Glassix/GLX). The bond strength was evaluated using three core build up materials: a photo cured composite (Clearfil Photocore/ CPC), a self-cured composite (Clearfil Core New Bond/CNB) and a dual cured composite (Clearfil DC CoreCDC). The

alternative treatments used were silane (Clearfil Ceramic Primer/SPC), a bonding agent (Clearfil DC Bond/DCB)and no treatment. Using unique manufactured metal components, 90 specimens per post were prepared with all possible combinations. The specimens were led to fracture in a tensile machine. For each specimen, the fracture value was recorded and graphs were obtained from the start of the experiment to the complete destruction of the specimen. After the fracture the samples were examined in a stereoscope and scanning electron microscope in order to evaluate the failure mode and type of fracture. The types of failures were classified as Type I (post detachment from the core), type II (core fracture with intact post), type III (post fracture at the free middle portion) and type IV (post fracture into the epoxy resin).

The statistical analysis was performed using the Factorial ANOVA * method in the form of 5X3X3 (post / material / treatment) and bond strength was a dependent variable. The resulting statistical indicators were F for the overall statistical evaluation and the LSD (Least Significant Difference) for the individual statistical evaluations. For statistical comparisons among posts and core materials Weibull analysis was employed. The reliability (β -shape parameter), fracture probability (σ -scale parameter), correlation coefficient (r^2) and 95% confidence intervals (CI) were calculated and compared. The statistical analysis was performed using the OriginLab software (v.9.1 SRO, Northampton, MA, USA). For all cases, a 95% confidence level was used. The elemental composition of the posts with the X-ray energy dispersive spectrometry unit (Saphire EDAX, Mahwah, NJ, USA) was also studied.

RESULTS

The treatment did not appear to differentiate the bond strength at a statistically significant level ($F_2 = 0.91$, $p = 0.403$). For this reason, the treatment was excluded from the further analysis.

All curves demonstrated an initial peak, considered as the breaking point, with a secondary lower-slope loading prior to complete debonding. For smooth posts, the secondary loading phase was negligible. However, a small stepwise secondary loading pattern was observed in posts with retentive features in their main body, rather than the coronal part. The statistical ranking of post reliability (β) per core build-up material showed statistically significant

differences only in CPC with a ranking FBK,PRW>ARL,GSX. MTP demonstrated insignificant difference from both these statistically homogeneous groups. For the reliability of core materials per post, statistically significant differences were found only in ARL (CDC>CNB, with CPC manifesting no significant difference from each) and PRW (CPC>CDC>CNB). The statistical ranking of characteristic life (σ) of posts per core build-up material were MTP,ARL>PRW>FBK>GSX for CPC, ARL,MPT>PRW,FBK>GSX for CDC and ARL,MPT>MTP,FBK>GSX for CNB, with PRW exhibiting significant higher values only from GSX. The characteristic life of core materials per post were: CPC,CDC>CNB for FBK, CPC>CDC>CNB for GSX, CPC>CNB with CDC showing no differences from each for MTP and CPC>CDC with CNB having no differences from each for PRW. No differences were registered for any of the core materials in ARL.

GSX and PRW demonstrated the highest (93%) and MTP, FBK the lowest (5-10%) incidence of post detachment from core (type I failure), irrespectively of the composite build-up material used. The highest overall percentage of core material fracture (type II failure) was observed in FBK (37%), followed by MTP (22%), ARL, PRW (7% each) and GSX (no fracture). Most core material fractures occurred in CDC (57%), less in CNB (11%) and the least in CPC (6%). Post fractures at the free middle portion (type III failures) were most prominent in MTP (17%), followed by GSX (7%), ARL (4%) and the group of FBK, PRW (no fractures). CNB was the core material with the highest 10% type III failures, CPC exhibited 6% and CDC only 1%. No post apex fractures into the epoxy resin were documented for GSX and PRW. However, this type of failure was observed in ARL (58%), MTP (56%) and FKB (53%) irrespectively of the core material used. The ranking of type IV failures within the core materials groups was CPC(47%), CNB (38%) and CDC (16%).

The results of the elemental postanalysis showed that they all contained O, Mg, Al and Si. Two posts contained Ba (PRW and FBK), one Zr (GLX), three Ca (ARL, GLX, MTP) and one Yb (FBK). All of these elements are used in compounds that provide radiopacity to the posts.

CONCLUSIONS

Through the limitations of this study can be obtained the following conclusions:

1. As for the maximum tensile strength of the the coronal parts of the posts , the ranking of the posts used was FBK> ARL> MTP> PRW> GLX and CPC> CNB, CDC for the core build up materials. There was no statistically significant difference in treatment parameter (no treatment, silane, bonding agent).
2. As to the probability of failure, the coronal parts of ARL and MPT posts were the strongest while the GLS the least, irrespective of the material used. The CPC provided the highest retention with four posts (FBK, GSX, MTP, PRW), with no statistically significant differences from the CDC in two (FBK, MTP) and the self-polymerizing CNB on one post (PRW). The CPC and CDC were the most reliable materials for two posts (ARL, PRW) and no statistically significant difference from the CNB for three posts (FKB, GSX, MTP). The presence of specific coronal retention features on some posts (ARL, PRW) did not ensure a reduced probability of failure due to shear fracture of the retentive features.
3. In terms of the elemental composition of the posts, small differences were observed in the type of glass used (elemental ratios of O, Mg, Al, Si and Na), but significant differences in the data for radioopacity (Ba, Ca, Zr, Yb).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Schwartz RS., Robbins JW. Post placement and restoration of endodontically treated teeth: a literature review. *J Endodod* 2004; 30: 289-301
2. Theodosopoulou JN., Chochlidakis KM. A systematic review of dowel (post) and core materials. *J Prosthodont* 2009; 18: 464-472
3. Baba NZ., Golden G., Goodacre CJ. Nonmetallic prefabricate dowels: a review of compositions, properties, laboratory and clinical test results. *J Prosthodont* 2009; 18: 527-536
4. Heydecke G¹, Butz F, Strub JR. Fracture strength and survival rate of endodontically treated maxillary incisors with approximal cavities after restoration with different post and core systems: an in-vitro study. *J Dent.* 2001 Aug;29(6):427-33.
5. Sorensen JA, Martinoff JT. Endodontically treated teeth as abutments. *J Prosthet Dent.* 1985 May; 53(5):631-6.
6. Parisi C, Valandro LF, Ciocca L, Gatto MR, Baldissara P Clinical outcomes and success rates of quartz fiber post restorations: A retrospective study. *J Prosthet Dent.* 2015 Sep; 114(3):367-72.
7. Vichi A, Ferrari M, Davidson CL. Influence of ceramic and cement thickness on the masking of various types of opaque posts. *J Prosthet Dent.* 2000 Apr;83(4):412-7.
8. Dietschi D, Duc O, Krejci I, Sadan A. Biomechanical considerations for the restoration of endodontically treated teeth: a systematic review of the literature, Part II (Evaluation of fatigue behavior, interfaces, and in vivo studies). *Quintessence Int.* 2008 Feb;39(2):117-29.
9. Cagidiaco MC, Goracci C, Garcia-Godoy F, Ferrari M. Clinical studies of fiber posts: a literature review. *Int J Prosthodont.* 2008 Jul-Aug;21(4):328-36.
10. Goracci C, Ferrari M. Current perspectives on post systems: a literature review. *Aust Dent J.* 2011; 56:77–83.
11. Duret B, Reynaud M, Duret F. New concept of coronoradicular reconstruction: the Composipost (1) *Chir Dent Fr.* 1990;60:131–141.
12. Bateman G, Ricketts DN, Saunders WP. Fibre-based post systems: a review. *Br Dent J.* 2003;195:43–48.

13. Soares CJ, Santana FR, Pereira JC, Araujo TS, Menezes MS. Influence of airborne-particle abrasion on mechanical properties and bond strength of carbon/epoxy and glass/bis-GMA fiber-reinforced resin posts. *J Prosthet Dent*. 2008; 99:444–454.
14. Lassila LV, Tanner J, Le Bell AM, Narva K, Vallittu PK. Flexural properties of fiber reinforced root canal posts. *Dent Mater*. 2004;20:29–36
15. Goldberg AJ, Burstone CJ. The use of continuous fiber reinforcement in dentistry. *Dent Mater*. 1992; 8:197–202.
16. Novais VR, Quagliatto PS, Bona AD, Correr-Sobrinho L, Soares CJ. Flexural modulus, flexural strength, and stiffness of fiber-reinforced posts. *Indian J Dent Res*. 2009;20:277–281.
17. Cheung W. A review of the management of endodontically treated teeth. Post, core and the final restoration. *J Am Dent Assoc*. 2005; 136:611–619.
18. Akkayan B, Gülmez T. Resistance to fracture of endodontically treated teeth restored with different post systems. *J Prosthet Dent*. 2002; 87:431–437.
19. Drummond JL, Bapna MS. Static and cyclic loading of fiber reinforced dental resin. *Dent Mater*. 2003; 19:226–231.
20. Hedlund SO, Johansson NG, Sjögren G. A retrospective study of pre-fabricated carbon fibre root canal posts. *J Oral Rehabil*. 2003; 30:1036–1040.
21. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater*. 1998; 14:51–56.
22. Baba NZ, Golden G, Goodacre CJ. Nonmetallic prefabricate dowels: a review of compositions, properties, laboratory, and clinical test results. *J Prosthodont* 2009; 18:527–536.
23. Ferrari M, Vichi A, Mannocci F, Mason PN. Retrospective study of the clinical performance of fiber posts. *Am J Dent*. 2000; 13:9B–13B.
24. Lassila LV, Vallittu PK. The effect of fiber position and polymerization condition on the flexural properties of fiber-reinforced composite. *J Contemp Dent Pract*. 2004;5:14–26.
25. Eick JD, Smith RE, Pinzino CS, Kotha SP, Kostoryz EL, Chappelow CC. Photopolymerization of developmental monomers for dental cationically initiated matrix resins. *Dent Mater*. 2005; 1:384–390.

26. Vichi A, Ferrari M, Davidson CL. Influence of ceramic and cement thickness on the masking of various types of opaque posts. *J Prosthet Dent* 2000;83:412–417.
27. Grandini S, Goracci C, Monticelli F, Ferrari M. Fatigue resistance and structural characteristics of fiber posts: three-point bending test and SEM evaluation. *Dent Mater* 2005;21:75–82
28. Grandini S, Balleri P, Ferrari M. Scanning electron microscopic investigation of the surface of fiber posts after cutting. *J Endod.* 2002; 28:610–612.
29. Schwartz RS, Robbins JW. Post placement and restoration of endodontically treated teeth: a literature review. *J Endod* 2004; 30:289–301.
30. Cagidiaco MC, Goracci C, Garcia-Godoy F, Ferrari M Clinical trials of fiber posts: a literature review. In: FerrariM with BreschiL, GrandiniS. *Fiber posts and endodontically treated teeth: a compendium of scientific and clinical perspectives.* Wendywood: Modern Dentistry Media, 2008:149–163.
31. Coniglio I, Garcia-Godoy F, Magni E, Carvalho CA, Ferrari M. Resin cement thickness in oval-shaped canals: oval vs. circular fiber posts in combination with different tips/drills for post space preparation. *Am J Dent*2009;22:290–294.
32. Coniglio I, Magni E, Cantoro A, Goracci C, Ferrari M. Push-out bond strength of circular and oval shaped fiber posts. *Clin Oral Investig* 2010 Jul 27
33. Zhang M., Matinlinna J.P. E- glass fiber reinforced composites in dental applicatios. *Silicon* 4 (2012): 73-78
34. Zhu H-Y., Li D-H., Zhang D-X., Wu B-C., Chen Y-Y. Influence of voids on interlaminar shear strength of carbon/ epoxy fabric laminates. *Trans Nonferrous Met. Soc.China* 19(2009):s470-s475
35. Da silva Pinto C.E., Carbajal A., Wypych F., Ramos L.P., Kestur S.G. Studies of the effect of molding pressure and incorporation of sugarcane bagasse fibers on the structure and properties of poly (hydroxyl butyrate). *Compos. A: Appl.Sci.Manuf.*40 (2009):573-582
36. Leenslag J.W., Pennings A.J. High strength poly (lactide) fibers by a dry- spinning/hot drawing process. *Polymer* 28 (1987): 92-94

37. Nazhat S.N., Kellomaki M., Tormala p., Tanner K.E., Bonfield W. Dynamic mechanical characterization of biodegradable composites of hydroxyapatite and polylactide. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 58(2001) 335-343
38. Viguie G, Malquarti G, Vincent B, Bourgeois D. Epoxy/carbon composite resins in dentistry: mechanical properties related to fiber reinforcements. *J Prosthet Dent.* 1994 Sep;72(3):245-9.
39. Dos Santos L.A., De Oliveira L.C., Da Silva R., Carrodeguas R.G., Boschi A.O. Fiber reinforced calcium phosphate cement. *Artif Organs* 24 (2000) 212-216
40. Foo SH, Lindquist TJ, Aquilino SA, Schneider RL, Williamson DL, Boyer DB Effect of polyaramid fiber reinforcement on the strength of 3 denture base polymethyl methacrylate resins. *J Prosthodont.* 2001 Sep; 10(3):148-53.
41. Vallittu PK. Oxygen inhibition of autopolymerization of polymethylmethacrylate-glass fibre composite. *J Mater Sci Mater Med.* 1997 Aug; 8(8):489-92.
42. Signore A, Benedicenti S, Kaitzas V, Barone M, Angiero F, Ravera G. Long-term survival of endodontically treated, maxillary anterior teeth restored with either tapered or parallelsided glass-fiber posts and full-ceramic crown coverage. *J Dent.* 2009 Feb; 37(2):115-21.
43. Schlichting LH, de Andrada MA, Vieira LC, de Oliveira Barra GM, Magne P. Composite resin reinforced with pre-tensioned glass fibers. Influence of prestressing on flexural properties. *Dent Mater.* 2010 Feb;26(2):118-25.
44. Narva KK, Vallittu PK, Helenius H, Yli-Urpo A. Clinical survey of acrylic resin removable denture repairs with glass-fiber reinforcement. *Int J Prosthodont.* 2001 May-Jun;14(3):219-24.
45. Yong X. Gan Effect of Interface Structure on Mechanical Properties of Advanced Composite Materials *Int J Mol Sci.* 2009 Dec; 10(12): 5115–5134.
46. Ashwini A.G. Reinforcing esthetic with fiber post. *Int J Dent Clin* 3(2011):89-90
47. Stipho HD. Effect of glass fiber reinforcement on some mechanical properties of autopolymerizing polymethyl methacrylate. *J Prosthet Dent.* 1998 May;79(5):580-4.

48. Meriç G, Dahl JE, Ruyter IE. Physicochemical evaluation of silica-glass fiber reinforced polymers for prosthodontic applications. *Eur J Oral Sci.* 2005 Jun; 113(3):258-64.
49. Chong KH, Chai J. Strength and mode of failure of unidirectional and bidirectional glass fiber-reinforced composite materials. *Int J Prosthodont.* 2003 Mar-Apr;16(2):161-6.
50. Miettinen VM, Vallittu PK, Forss H. Release of fluoride from glass fiber-reinforced composite with multiphase polymer matrix. *J Mater Sci Mater Med.* 2001 Jun;12(6):503-5.
51. Solnit GS. The effect of methyl methacrylate reinforcement with silane-treated and untreated glass fibers. *J Prosthet Dent.* 1991 Sep;66(3):310-4.
52. Soo –Jin P., Joong- Seong L., Jae- Rock I. Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites
53. Tezvergil A, Lassila LV, Vallittu PK. The shear bond strength of bidirectional and random-oriented fibre-reinforced composite to tooth structure. *J Dent.* 2005 Jul;33(6):509-16
54. Uctasli S, Tezvergil A, Lassila LV, Vallittu PK. The degree of conversion of fiber-reinforced composites polymerized using different light-curing sources. *Dent Mater.* 2005 May; 21(5):469-75.
55. KhanAS, AzamMT, KhanM, MianSA, UrRehmanI An update on glass fiber dental restorative composites: a systematic review. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2015 Feb;47:26-39
56. Vallittu PK Some aspects of the tensile strength of unidirectional glass fibre-polymethyl methacrylate composite used in dentures. *J Oral Rehabil.* 1998 Feb;25(2):100-5.
57. W.R. Larson. D.L. Dixon. S.A. Aquilino. J M.S. Clancy. The effect of carbon graphite fiber reinforcement on the strength of provisional crown and fixed partial denture resins. *J Prosthet Dent* 66(1991): 816-820
58. Lassila LV, Tanner J, Le Bell AM, Narva K, Vallittu PK. Flexural properties of fiber reinforced root canal posts. *Dent Mater.* 2004 Jan;20(1):29-36.

59. DeBoer J, Vermilyea SG, Brady RE. The effect of carbon fiber orientation on the fatigue resistance and bending properties of two denture resins. *J Prosthet Dent.* 1984 Jan;51(1):119-21.
60. Dyer SR, Lassila LV, Jokinen M, Vallittu PK. Effect of fiber position and orientation on fracture load of fiber-reinforced composite. *Dent Mater.* 2004 Dec;20(10):947-55.
61. Lassila LV, Vallittu PK. The effect of fiber position and polymerization condition on the flexural properties of fiber-reinforced composite. *J Contemp Dent Pract.* 2004 May 15;5(2):14-26.
62. Callaghan DJ, Vaziri A, Nayeb-Hashemi H. Effect of fiber volume fraction and length on the wear characteristics of glass fiber-reinforced dental composites. *Dent Mater.* 2006 Jan;22(1):84-93.
63. Lastumäki TM, Lassila LV, Vallittu PK. The semi-interpenetrating polymer network matrix of fiber-reinforced composite and its effect on the surface adhesive properties. *J Mater Sci Mater Med.* 2003 Sep;14(9):803-9.
64. Abdulmajeed AA, Närhi TO, Vallittu PK, Lassila LV. The effect of high fiber fraction on some mechanical properties of unidirectional glass fiber-reinforced composite. *Dent Mater.* 2011 Apr; 27(4):313-21.
65. Miettinen VM, Vallittu PK, Docent DT. Water sorption and solubility of glass fiber-reinforced denture polymethyl methacrylate resin. *J Prosthet Dent.* 1997 May;77(5):531-4.
66. Lassila LV, Nohrström T, Vallittu PK. The influence of short-term water storage on the flexural properties of unidirectional glass fiber-reinforced composites. *Biomaterials.* 2002 May;23(10):2221-9.
67. Vallittu PK. Prosthodontic treatment with a glass fiber-reinforced resin-bonded fixed partial denture: A clinical report. *J Prosthet Dent.* 1999 Aug;82(2):132-5
68. Lastumäki TM, Kallio TT, Vallittu PK The bond strength of light-curing composite resin to finally polymerized and aged glass fiber-reinforced composite substrate. *Biomaterials.* 2002 Dec;23(23):4533-9.

69. Behr M, Rosentritt M, Lang R, Handel G. Flexural properties of fiber reinforced composite using a vacuum/pressure or a manual adaptation manufacturing process. J Dent. 2000 Sep; 28(7):509-14.
70. Rosentritt M, Behr M, Kolbeck C, Handel G. In vitro repair of three-unit fiber-reinforced composite FPDs. Int J Prosthodont. 2001 Jul-Aug;14(4):344-9.
71. Kallio TT¹, Lastumäki TM, Vallittu PK Bonding of restorative and veneering composite resin to some polymeric composites. Dent Mater. 2001 Jan;17(1):80-6
72. Cheikh M., Coorevits P., Loredó A. M Modelling the stress vector continuity at the interface of bonded joints. Int J Adhes Dent 21 (2001)249-258
73. Hamid Reza Daghyani , Lin Ye & Yiu-Wing Mai Evaluation of Mode-II Fracture Energy of Adhesive Joints with Different Bond Thickness. J Adhes Dent 56(1996)171-186
74. Fonseca RB, de Paula MS, Favarão IN, Kasuya AV, de Almeida LN, Mendes GA, Carlo HL. Reinforcement of dental methacrylate with glass fiber after heated silane application. Biomed Res Int. 2014; 2014:364398.
75. www.sticktech.com/.../everStickPOST
76. [www.dmg-america.com/.../9213 DMG-SpiraPost Broc.](http://www.dmg-america.com/.../9213_DMG-SpiraPost_Broc.)
77. Hyer M.W. Stress analysis of fiber reinforced composite materials. Mc Graw- Hill International editions, mechanical engineering series.
78. Peebles L.H. Carbon fibers: formation structure and properties. Ann Arbor, MI: CRC Press, 1995
79. Loewenstein K.L. The manufacturing technology of continuous Glass fibres 3rd ed. Amsterdam: New York: Elsevier Publishing Co., 1993 vol 6, glass science and technology series
80. Vigo T., Kinzig B. eds. Composite applications: the role of the matrix, fiber and interface. New York VCH Publishers 1992
81. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain L.L., Goldberg H.A. Graphite fibres and filaments. Berlin and New York: Springer- Verlag 1988 vol5 in Springer Series in Materials Science.

82. Hull D., An introduction to composite materials. Cambridge,UK: Cambridge University Press 1981
83. Delmonte J. Technology of carbon and graphite fiber composites. New York: Van Nostrand Reinold Co. 1981
84. Sitting M. Carbon and graphite fibers: manufacture and applications. Park Ridge,NJ: Noyes Data Corp. and chemical technology review no 162, 1980
85. Mohr J.G., Rowe W.P Fiberglass New York: Van Nostrand Reinhold, 1978
86. Carroll- Porczynski C.Z Manual of man- made fibers: their manufacture, properties, and identification. New York: chemical publishing Co., 1961
87. www.chemeng.ntua.gr
88. www.materials.uoi.gr
89. <https://qa.auth.gr/el/class>
90. www.civilplus.gr
91. www.courseware.mech.ntua.gr
92. Stille JK. Introduction to Polymer Chemistry. Wiley & Sons, New York, 1967, p.58
93. Taylor HS and Bates JR. Studies in photosensitization I, *J Am Chem Soc* 49, 2438, 1927
94. Taylor HS and Jones WH. The thermal decomposition of metal alkyls in hydrogen methacrylate mixtures. *J Am Chem Soc* 52, 1111, 1930
95. Staudinger H. Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer, Berlin, 1932 ;
Staudinger H and Frost W. *Berichte* 68, 2351, 1935
96. Schulz GV. Classification of inhibitor and regulator action in polymerization. *Chem Ber* 80, 232, 1947
97. Bartlett PD and Kwart H. Dilatometric studies of the behavior of some inhibitors and retarders in the polymerization of liquid vinyl acetate. *J Am Chem Soc* 72, 1051, 1950
98. Matheson MS, et al. Rate constants in free radical polymerization *J Am Chem Soc* 73, 1700, 1951
99. Cohen SG. Living polymers and mechanisms of anionic polymerization. *J Polymer Sci* 2, 511, 1947
100. Price CC and Read DH. Mechanisms of vinyl polymerization. *J Polymer Sci* 1, 44, 1946

101. Price CC and Durham DA. *J Am Chem Soc* 65, 757, 1943
102. Mayo FR. Chain transfer in the polymerization of styrene. *J Am Chem Soc* 65, 2324, 1943
103. Price CC. Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds. Wiley Interscience, New York, 1946
104. Bovey FA and Kolthoff IM. *J Am Chem Soc* 2143, 1947
105. Bartlett PD and Altschul R. *J Am Chem Soc* 67, 812, 816, 1945
106. Kefetzopoulos C, Valavanidis A, Yioti I, Hadjichristidis N. Synthesis of block terpolymers of N-methyl methacrylamide with styrene and isoprene by living radical polymerization. *Polymer International* 47, 226-230, 1998
107. Bowen R. Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of Bis phenol and glycidyl acrylate. 1962; Patent No. 3,066,112
108. Buonocore M. Adhesive sealing of pits and fissures for caries prevention, with use of ultraviolet light. *J Am Dent Assoc* 1970; 80:324-330
109. Tirtha R, Fan PL, Dennison JB, Powers JM. In vitro depth of cure of photo-activated composites. *J Dent Res* 1982; 61: 1184-7
110. Main C, Cummings A, Moseley H, Stephan KW, Gillespie FC. An assessment of new dental ultraviolet sources and UV-polymerised fissure sealants. *J. Oral Rehabil.* 1983; 10: 215-27
111. Rueggeberg F A. State-of-the-art: dental photocuring--a review. *Dent Mater.* 2011; Jan 27 (1): 39-52
112. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *Journal of Esthetical Dentistry* 2000;12:300-8
113. Bassiouny M, Grant A. A visible light-cured composite restorative. Clinical open assessment. *Br Dent J* 1978;145:327-330
114. Mahn E. Light polymerization. *Inside Dentistry.* 2011; Vol 7: Iss 2. Aegis online
115. Caughman WF, Rueggeberg FA, Curtis Jr JW. Clinical guidelines for photocuring restorative resins. *J. Am Dent Assoc* 1995; 126: 1280-1282

116. Rueggeberg FA. State-of-the-art: Dental photocuring – A review. *Dental Materials* 2011; 27:39-52
117. Hofmann N, Hugo B, Schubert K, Klaiber B. Comparison between a plasma arc light source and conventional halogen curing units regarding flexural strength modulus and hardness of photoactivated resin composites. *Clin Oral Investig*. 2000; 4 (3): 140-147
118. Hofmann N, Hugo B, Schubert K, Klaiber B. Comparison between a plasma arc light source and conventional halogen curing units regarding flexural strength, modulus, and hardness of photoactivated resin composites. *Clin Oral Investig* 2000; 4:3:140-7
119. Park SH, Krejci I, Lutz E. Microhardness of resin composites polymerized by plasma arc or conventional visible light curing. *Oper Dent* 2002; 27 (1):30-7
120. Sharkey S, Ray N, Burke F, Ziada H, Hannigan A. Surface hardness of light-activated resin composites cured by two different visible-light sources: an in vitro study. *Quintessence Int* 2001; 32 (5): 401-57
121. Powers JM., Sakaguchi R.I. *Craig's Restorative Dental Materials*. 12th ed. St.Louis MO: Mosby; 2007: 189-192
122. D'Alpino PH¹, Svizero NR, Pereira JC, Rueggeberg FA, Carvalho RM, Pashley DH. Influence of light-curing sources on polymerization reaction kinetics of a restorative system. *Am J Dent*. 2007 Feb;20(1):46-52.
123. Hasegawa T., Itoh K., Yukitani W et al. Depth of cure and marginal adaptation to dentin of xenon lamp polymerized resin composites. *Oper Dent* 2001;26(6):585-590
124. Yazici AR¹, Kugel G, Gül G. The Knoop hardness of a composite resin polymerized with different curing lights and different modes. *J Contemp Dent Pract*. 2007 Feb 1;8(2):52-9.
125. Park SH¹, Krejci I, Lutz F. Microhardness of resin composites polymerized by plasma arc or conventional visible light curing. *Oper Dent*. 2002 Jan-Feb; 27(1):30-7.
126. Millar BJ¹, Nicholson JW. Effect of curing with a plasma light on the properties of polymerizable dental restorative materials. *J Oral Rehabil*. 2001 Jun; 28(6):549-52.
127. Park SH¹, Noh BD, Cho YS, Kim SS. The linear shrinkage and microhardness of packable composites polymerized by QTH or PAC unit. *Oper Dent*. 2006 Jan-Feb; 31(1):3-10.

128. Jimenes Planas A., Martin J., Abalos C. et al. Developments in polymerization lamps. *Quintessence Int* 2008; 38(2): e74-e84
129. D'Alpino PH¹, Wang L, Rueggeberg FA, Svizero NR, Pereira JC, Pashley DH, Carvalho RM. Bond strength of resin-based restorations polymerized with different light-curing sources. *J Adhes Dent*. 2006 Oct;8(5):293-8.
130. Ishikawa H, Komori A, Kojima I, Ando F. Orthodontic bracket bonding with a plasma-arc light and resin-reinforced glass ionomer cement. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 2001 Jul; 120(1):58-63.
131. Ramos Lloret P¹, Lacalle Turbino M, Kawano Y, Sanchez Aguilera F, Osorio R, Toledano M. Flexural properties, microleakage, and degree of conversion of a resin polymerized with conventional light and argon laser. *Quintessence Int*. 2008 Jul-Aug;39(7):581-6.
132. Rode KM¹, de Freitas PM, Lloret PR, Powell LG, Turbino ML. Micro-hardness evaluation of a micro-hybrid composite resin light cured with halogen light, light-emitting diode and argon ion laser. *Lasers Med Sci*. 2009 Jan; 24(1):87-92. Epub 2007 Dec 5.
133. Fleming MG¹, Maillet WA. Photopolymerization of composite resin using the argon laser. *J Can Dent Assoc*. 1999 Sep; 65(8):447-50.
134. St-Georges AJ¹, Swift EJ Jr, Thompson JY, Heymann HO. Curing light intensity effects on wear resistance of two resin composites. *Oper Dent*. 2002 Jul-Aug; 27(4):410-7.
135. Sfondrini MF¹, Cacciafesta V, Pistorio A, Sfondrini G. Effects of conventional and high-intensity light-curing on enamel shear bond strength of composite resin and resin-modified glass-ionomer. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 2001 Jan; 119(1):30-5.
136. Cassoni A, Rodrigues JA. Argon laser: a light source alternative for photopolymerization and in-office tooth bleaching. *Gen Dent* 2007; 55: 416-9
137. Jandt KD, Mills RW. A brief history of LED photopolymerization. *Dental Materials* 2013; 29: 605-617
138. Rueggeberg F. Contemporary issues in photocuring. *Comp Cont Educ Dent*. 1999; 20: (Suppl 25) S4-15
139. Jandt KD, Mills RW, Blackwell GB, Asworth SH. Depth of cure and compressive strength of dental composites cured with blue light emitting diodes (LEDs). *Dent Mater* 1999; 16: 41-7

140. Meyer G, Ernst CP, Willershausen B. Decrease in power output of new light-emitting diode (LED) curing devices with increasing distance to filling surface. *J Adhes Dent* 2002; 4:197-204
141. Stahl F, Ashworth SH, Jandt KD, Mills RW. Light emitting diode (LED) polymerization of dental composites: flexural properties and polymerization potential. *Biomaterials* 2000; 21: 1379-1985
142. www.iso.org/standard/42898.html
143. Pelissier B, Jacquot B, Palin WM, Shortall AC. Three generations of LED lights and clinical implications for optimizing their use. 1: From past to present. *Dent Update* 2011; 38 (10) 660-2, 664-6, 668-70
144. Price RB, Murphy DG, Dérand T. Light energy transmission through cured resin composite and human dentin. *Quintessence Int* 2000; 31: 659 – 667
145. Martin FE. A survey of the efficiency of visible curing lights. *J Dent* 1998; 26: (3) 239-43
146. Ernst CP, Busemann I: Feldtest zur Lichtemissionsleistung von Polymerisationsgeräten in zahnärztlichen Praxen. *Dtsch Zahnärztl Zeitschr* 2006; 61: 466-471
147. Jimenes Planas A., Martin J., Abalos C. et al Developments in polymerization lamps. *Quintessence Int* 2008; 38(2): e74-e84
148. Davidson Cl., Davidson- Kaban SS. Handling of mechanical stresses in composite restorations. *Dent Update* 1998; 25(7): 174-279
149. Dennison JB¹, Yaman P, Seir R, Hamilton JC. Effect of variable light intensity on composite shrinkage. *J Prosthet Dent*. 2000 Nov ;84(5):499-505.
150. Rawls RH., Esquivel –Upshaw JF. Restorative resins in: Anusavice KJ., editor, *Phillips Science of dental materials*. 11th ed. St Louis MO: Saunders; 2003:399-442
151. Pfeifer CS, Braga RR, Ferracane JLPulse-delay curing: influence of initial irradiance and delay time on shrinkage stress and microhardness of restorative composites. *Oper Dent*. 2006 Sep-Oct; 31(5):610-5.
152. Lopes LG, Franco EB, Pereira JC, Mondelli RF. Effect of light-curing units and activation mode on polymerization shrinkage and shrinkage stress of composite resins. *J Appl Oral Sci*. 2008 Jan-Feb; 16(1):35-42.

153. Hardan LS, Amm EW, Ghayad A, Ghosn C, Khraisat A. Effect of different modes of light curing and resin composites on microleakage of Class II restorations--Part II. *Odontostomatol Trop*. 2009 Jun; 32(126):29-37.
154. Silikas N, Eliades G, Watts DC. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. *Dent Mater*. 2000 Jul ;16(4):292-6.
155. Unterbrink GL, Muessner R. Influence of light intensity on two restorative systems. *J Dent*. 1995 Jun;23(3):183-9.
156. Silie N, Felten K, Trixner K, Hickel R, Kunzelmann KH. Shrinkage behavior of a resin-based composite irradiated with modern curing units. *Dent Mater*. 2005 May; 21(5):483-9.
157. Knezevic A¹, Zeljezic D, Kopjar N, Tarle Z. Cytotoxicity of composite materials polymerized with LED curing units. *Oper Dent*. 2008 Jan-Feb; 33(1):23-30.
158. Calgaro PA, Furuse AY, Correr GM, Ornaghi BP, Gonzaga CC. Influence of the interposition of ceramic spacers on the degree of conversion and the hardness of resin cements. *Braz Oral Res*. 2013 Sep-Oct;27(5):403-9
159. Kumbuloglu O, Lassila LV, User A, Vallittu PK. A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements. *Int J Prosthodont*. 2004 May-Jun;17(3):357-63.
160. Svizero Nda R, Silva MS, Alonso RC, Rodrigues FP, Hipólito VD, Carvalho RM, D'Alpino PH. Effects of curing protocols on fluid kinetics and hardness of resin cements. *Dent Mater J*. 2013;32(1):32-41
161. Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B. Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil*. 2001 Nov;28(11):1022-8
162. Nalcaci A, Kucukesmen C, Uludag B. Effect of high-powered LED polymerization on the shear bond strength of a light-polymerized resin luting agent to ceramic and dentin. *J Prosthet Dent*. 2005 Aug; 94(2):140-5.
163. Rodrigues RF, Ramos CM, Francisconi PA, Borges AF. The shear bond strength of self-adhesive resin cements to dentin and enamel: an in vitro study. *J Prosthet Dent*. 2015 Mar;113(3):220-7.
164. Ilie N¹, Hickel R. Correlation between ceramics translucency and polymerization efficiency through ceramics. *Dent Mater*. 2008 Jul;24(7):908-14..
165. Silva EM, Noronha-Filho JD, Amaral CM, Poskus LT, Guimarães JG. Long-term degradation of resin-based cements in substances present in the oral environment: influence of activation mode. *J Appl Oral Sci*. 2013; 21(3):271-7..

166. D'Arcangelo C, Zarow M, De Angelis F, Vadini M, Paolantonio M, Giannoni M, D'Amario M. Five-year retrospective clinical study of indirect composite restorations luted with a light-cured composite in posterior teeth. *Clin Oral Investig.* 2014; 18(2):615-24.
167. *Acta Biomater.* 2014 Feb;10(2):722-31.
168. Chang HH, Chang MC, Wang HH, Huang GF, Lee YL, Wang YL, Chan CP, Yeung SY, Tseng SK, Jeng JH. Urethane dimethacrylate induces cytotoxicity and regulates cyclooxygenase-2, hemeoxygenase and carboxylesterase expression in human dental pulp cells.
169. CPegoraro TA, da Silva NR, Carvalho RM. Elements for use in esthetic dentistry. *Dent Clin North Am.* 2007 Apr;51(2):453-71
170. Sanares AM, Itthagarun A, King NM, Tay FR, Pashley DH. Adverse surface interactions between one-bottle light-cured adhesives and chemical-cured composites. *Dent Mater.* 2001 Nov; 17(6):542-56.
171. Cardash HS, Baharav H, Pilo R, Ben-Amar A. The effect of porcelain color on the hardness of luting composite resin cement. *J Prosthet Dent.* 1993 Jun; 69(6):620-3.
172. Hasegawa EA, Boyer DB, Chan DC. Hardening of dual-cured cements under composite resin inlays. *J Prosthet Dent.* 1991 Aug; 66(2):187-92.
173. Souza-Junior EJ, Prieto LT, Soares GP, Dias CT, Aguiar FH, Paulillo LA. The effect of curing light and chemical catalyst on the degree of conversion of two dual cured resin luting cements. *Lasers Med Sci.* 2012 Jan; 27(1):145-51.
174. Akgungor, G Akkayan B, Gaucher. Influence of ceramic thickness and polymerization mode of a resin luting agent on early bond strength and durability with a lithium disilicate-based ceramic system. *J Prosthet Dent.* 2005 Sep; 94(3):234-41.
175. Krämer N, Lohbauer U, Frankenberger R. Adhesive luting of indirect restorations. *Am J Dent.* 2000 Nov; 13(Spec No):60D-76D.
176. Sjögren G, Molin M, van Dijken JW. A 10-year prospective evaluation of CAD/CAM-manufactured (Cerec) ceramic inlays cemented with a chemically cured or dual-cured resin composite. *Int J Prosthodont.* 2004 Mar-Apr; 17(2):241-6.
177. Vrochari AD, Eliades G, Hellwig E, Wrbas K. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements. *Dent Mater.* 2009 Sep;25(9):1104-8
178. JL Ferracane et al. Ultraviolet Light-Induced Yellowing of Dental Restorative Resins *J Prosthet Dent* 54 (4), 483-48
179. Pick B, Gonzaga CC, Junior WS, Kawano Y, Braga RR, Cardoso PE. Influence of curing light attenuation caused by aesthetic indirect restorative materials on resin cement polymerization. *Eur J Dent.* 2010 Jul; 4(3):314-23.
180. Meng X, Yoshida K, Atsuta M. Influence of ceramic thickness on mechanical properties and polymer structure of dual-cured resin luting agents. *Dent Mater.* 2008 May;24(5):594-9.

181. Moraes RR¹, Faria-e-Silva AL, Ogliari FA, Correr-Sobrinho L, Demarco FF, Piva E. Impact of immediate and delayed light activation on self-polymerization of dual-cured dental resin luting agents. *Acta Biomater.* 2009 Jul;5(6):2095-100
182. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil.* 2002 Mar 29(3):257-62.
183. Arrais CA, Giannini M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Microtensile bond strength of dual-polymerizing cementing systems to dentin using different polymerizing modes. *J Prosthet Dent.* 2007 Feb; 97(2):99-106.
184. Linden JJ, Swift EJ Jr, Boyer DB, Davis BK Photo-activation of resin cements through porcelain veneers. *J Dent Res.* 1991 Feb; 70(2):154-7.
185. TUctasli S, Hasanreisoglu U, Wilson HJ. The attenuation of radiation by porcelain and its effect on polymerization of resin cements . *J Oral Rehabil.* 1994 Sep; 21(5):565-75.
186. _Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog Polymer Sci* 2001; 26:605-665
187. Oliveira M, Cesar PF, Giannini M, Rueggeberg FA, Rodrigues J, Arrais CA. Effect of temperature on the degree of conversion and working time of dual-cured resin cements exposed to different curing conditions. *Oper Dent.* 2012 Jul-Aug; 37(4):370-9.
188. Rueggeberg FA, Caughman WF. The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. *Oper Dent.* 1993 Mar-Apr; 18(2):48-55.
189. Yan YL, Kim YK, Kim KH, Kwon TY. Changes in degree of conversion and microhardness of dental resin cements. *Oper Dent.* 2010 Mar-Apr;35(2):203-10
190. Alster D, Feilzer AJ, De Gee AJ, Mol A, Davidson CL. The dependence of shrinkage stress reduction on porosity concentration in thin resin layers. *J Dent Res.* 1992 Sep; 71(9):1619-22.
191. Caughman WF, Chan DC, Rueggeberg FA. Curing potential of dual-polymerizable resin cements in simulated clinical situations. *J Prosthet Dent.* 2001 Jul; 86(1):101-6.
192. Acquaviva PA, Cerutti F, Adami G, Gagliani M, Ferrari M, Gherlone E, Cerutti A. Degree of conversion of three composite materials employed in the adhesive cementation of indirect restorations: a micro-Raman analysis. *J Dent.* 2009 Aug;37(8):610-5
193. Aguiar TR, Di Francescantonio M, Arrais CA, Ambrosano GM, Davanzo C, Giannini M. Influence of curing mode and time on degree of conversion of one conventional and two self-adhesive resin cements. *Oper Dent.* 2010 May-Jun;35(3):295-9
194. Lührs AK, De Munck J, Geurtsen W, Van Meerbeek B. Composite cements benefit from light-curing. *Dent Mater.* 2014 Mar; 30(3):292-301.
195. Santos GC Jr, El-Mowafy O, Rubo JH, Santos MJ Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with QTH and LED curing units. *J Can Dent Assoc.* 2004 May; 70(5):323-8.
196. Schmid-Schwab M, Franz A, König F, Bristela M, Lucas T, Piehslinger E, Watts DC, Schedle A Cytotoxicity of four categories of dental cements. *Dent Mater.* 2009 Mar; 25(3):360-8.

197. Lührs AK, Pongprueksa P, De Munck J, Geurtsen W, Van Meerbeek B. Curing mode affects bond strength of adhesively luted composite CAD/CAM restorations to dentin. *Dent Mater.* 2014 Mar; 30(3):281-91.
198. Fan PL, Schumacher RM, Azzolin K, Geary R, Eichmiller FC. Curing-light intensity and depth of cure of resin-based composites tested according to international standards. *Am Dent Assoc.* 2002 Apr;133(4):429-34
199. Braga RR, Ballester RY, Daronch M. Influence of time and adhesive system on the extrusion shear strength between feldspathic porcelain and bovine dentin. *Dent Mater.* 2000 Jul; 16(4):303-10.
200. Faria-e-Silva AL, Fabião MM, Arias VG, Martins LR. Activation mode effects on the shear bond strength of dual-cured resin cements. *Oper Dent.* 2010 Sep-Oct; 35(5):515-21.
201. Frassetto A¹, Navarra CO, Marchesi G, Turco G, Di Lenarda R, Breschi L, Ferracane JL, Cadenaro M. Kinetics of polymerization and contraction stress development in self-adhesive resin cements. *Dent Mater.* 2012 Sep;28(9):1032-9
202. Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Biebuyck JJ, Mestdagh M, Larbanois P, Leloup G. A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins. *Dent Mater.* 2006 May; 22(5):405-12.
203. Tezvergil-Mutluay A, Lassila LV, Vallittu PK. Degree of conversion of dual-cure luting resins light-polymerized through various materials. *Acta Odontol Scand.* 2007 Aug; 65(4):201-5.
204. Watts DC, Cash AJ. Analysis of optical transmission by 400-500 nm visible light into aesthetic dental biomaterials. *J Dent.* 1994 Apr; 22(2):112-7.
205. Pearson GJ, Longman CM. Water sorption and solubility of resin-based materials following inadequate polymerization by a visible-light curing system. *J Oral Rehabil.* 1989 Jan; 16(1):57-61.
206. Darr AH, Jacobsen PH. Conversion of dual cure luting cements. *J Oral Rehabil.* 1995 Jan;22(1):43-7
207. De Munck J, Vargas M, Van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dent Mater.* 2004 Dec; 20(10):963-71.
208. Uhl A., Michaelis C., Mills RW., Jandt KD. The Influence of Storage and Indenter Load on the Knoop Hardness of Dental Composites Polymerized With LED and Halogen Technologies *Dent Mater* 2004; 20 : 21-28.
209. Kitzmüller K, Graf A, Watts D, Schedle A. Setting kinetics and shrinkage of self-adhesive resin cements depend on cure-mode and temperature. *Dent Mater.* 2011 Jun; 27(6):544-51.
210. Di Francescantonio M, Aguiar TR, Arrais CA, Cavalcanti AN, Davanzo CU, Giannini M. Influence of viscosity and curing mode on degree of conversion of dual-cured resin cements. *Eur J Dent.* 2013 Jan; 7(1):81-5.

211. Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF, Giudici R. Polymerization kinetics of pre-heated composite. *J Dent Res.* 2006 Jan; 85(1):38-43.
212. França FA., de Oliveira M., Rodrigues JA ., Arrais CA Pre-heated dual-cured resin cements: analysis of the degree of conversion and ultimate tensile strength. *Braz Oral Res* 2011; 25:174-79
213. Baier R.E. Principles of adhesion. *Oper Dent Supl* 1992;5:1
214. Schwarta R.S. Adhesive dentistry and endodontics part 2: bonding in the root canal system the promise and the problems: A review. *J Endod* 2006; 32: 1125-1134
215. Prabhu S.G., Rhaim N., Bhat K.S., Mathew J. Comparison of removal of endodontic smear layer using NaOCl, EDTA, and different concentrations of maleic acid- a SEM study. *Endodontology* 2003; 15:20-25
216. Ishioka S., Caputo A.A. Interaction between the dentinal smear layer and composite bond strengths. *J Prosthet Dent* 1989; 61: 480-185
217. Tao L., Pashley D.H. Shear bond strengths to dentin: effects of surface treatments depth and position. *Dent Mater* 1988; 4: 371-378
218. Goracci C., Sadek F.T., Fabianelli A., Tay F.R., Ferrari M. Evaluation of the adhesion of fiber posts to intraradicular dentin. *Oper Dent* 2005; 30: 627-635
219. Serafino C., Gallina G.,M Cumbo E., Ferrari M. Surface debris of canal walls after post space preparation in endodontically treated teeth: a scanning electron microscopic study. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2004; 97: 381-387
220. Standlee J.P., Caputo A.A. Endodontic dowel retention with resinous cements. *J Prosthet Dent* 1992; 68: 913-917
221. Saleh A.A., Ettman W.M. Effect of endodontic irrigation solutions on microhardness of root canal dentine. *J Dent* 1999; 27: 43-46
222. Ari H., Yasar E., Belli S., Pashley D.H. Effect of solvents on bonding to root canal dentin. *J Endod* 2003; 29: 248-251
223. Ozturk B., Ozer F. Effect of NaOCl on bond strengths of bonding agents to pulp chamber lateral walls. *J Endod* 2004; 30: 362-365
224. Morris M.D., Lee K.W., Agee K.A., Bouillaguet S., Pashley D.H. Effects of sodium hydrochlorite and RC- prep on bond strengths of resin cement to endodontic surface. *J Endod* 2001; 27:753-757
225. Ari H., Erdemir A., Belli S. Evaluation of the effect of endodontic irrigation solutions on the microhardness and the roughness of root canal dentin. *J Endod* 2004; 30: 792-795
226. Lambrianidis T., Margelos J., Beltes P. Removal efficiency of calcium hydroxide dressing of the root canal. *J Endod* 1999; 25:85-88
227. Kim S.K., Kim Y.O. Influence of calcium hydroxide intracanal medication on apical seal. *Int Endod J* 2002; 35: 623-628

228. Erdemir A., Eldeniz A.U., Belli S., Pashley D.H. Effect of solvents on bonding of root canal dentin. *J Endod* 2004; 30:589-592
229. Kaufman D., Mor C., Stabholz A., Rotstein I. Effect of gutta-percha solvents on calcium and phosphorus levels on human cut dentin. *J Endod* 1997; 23: 614-615
230. Kielbassa A.M., Attin T., Hellwig E. Diffusion behavior of eugenol from zinc oxide-eugenol mixtures through human and bovine dentin in vitro. *Oper Dent* 1997; 22: 15-20
231. Fujisawa S., Kadoma Y. Action of eugenol as a retarder against polymerization of methyl methacrylate by benzoyl peroxide. *Biomaterials* 1997; 18: 701-703
232. Bayindir F., Akyil M.S., Bayindir Y.Z. Effect of eugenol and non eugenol containing temporary cement on permanent cement retention and microhardness of cured composite resin. *Dent Mater* 2003; 22: 592-599
233. Pashley D.H., Carvalho R.M. Dentine permeability and dentin adhesion. *J Dent* 1997; 25: 355-372
234. Schwartz R.S., Fransman R. Adhesive dentistry and endodontics: materials, clinical strategies and procedures for restoration of access cavities: a review. *J Endod* 2005; 31: 151-165
235. Arcani G.M., Araujo E., Baratieri L.N., Lopes G.C. Microtensile bond strength of a nanofilled composite resin to human dentin after nonvital tooth bleaching. *J Adhes Dent* 2007; 9: 333-340
236. Baratieri L.N., Ritter A.V., Monteiro S.Jr., Caldeira de Andrada M.A., Cardoso Vieira L.C. Nonvital tooth bleaching: guidelines for the clinician. *Quintessence Int* 1995; 26: 597-608
237. Nikaido T., Takano Y., Sasafuchi Y., Burrow M.F., Tagami J. Bond strengths to endodontically treated teeth. *Am J Dent* 1999; 12: 177-180
238. Pecora J.D., Cruzfilho A.M., Sousesneto M.D., Silva R.G. In vitro action of various bleaching agents on the microhardness of human dentin. *Braz Dent J* 1994; 5: 129-134
239. Tay F.R., Loushine R.J., Lambrechts P., Wellar R.N., Pashley D.H. Geometric factors affecting dentin bonding in root canals: a theoretical modeling approach. *J Endod* 2006; 31: 584-588
240. Feilzer A.J., Dauvillier B.S. Effect of TEGDMA/ BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two paste composites. *J Dent Res* 2003; 15: 824-828
241. Braga R.R., Boaro L.C., Kuroe T., Azevedo C.L., Singer J.M. Influence of cavity dimensions and their derivatives (volume and "C" factor) on shrinkage stress development and microleakage of composite restorations. *Dent Mater* 2006; 22: 818-822
242. Buillaguet S., Troesch S., Wataha J.C., Krejci I., Meyer J.M., Pashley D.H. Microtensile bond strength between adhesive cements and root canal dentin. *Dent Mater* 2003; 19: 199-205

243. Pirani C., Chersoni S., Foschi F., Piana G., Loushine R.J., Tay F.R., Prati C. Does hybridization of intraradicular dentin really improve fiber post retention in endodontically treated teeth. *J Endod* 2005; 31: 891-894
244. Bonfante E.A., Pegoraro L.F., de Goes M.F., Carvalho R.M. SEM observation of the bond integrity of fiber- reinforced composite posts cemented into root canals. *Dent Mater* 2008; 24(4): 483-491
245. Buillaguet S., Shaw L., Barthelemy J., Krejci I., Wataha J.C. Longterm sealing ability of pulp canal sealer, AHplus, Gutta-Flow and Epiphany. *Int Endod J* 2008; 41: 219-226
246. Jongsma L.A., Bolhuis P.B., Pallav P., Kleverlaan C.J., Feilzer A.J. Benefits of two step cementation procedure for prefabricated fiber posts. IADR- CED and Israel Division Annual Meeting, Thessaloniki, Greece, Sept 2007, abstract #0424
247. Parcianni P.F., Vano M., Goracci C., Grandini S., Ferrari M. Fracture resistance of multiple combinations of new endodontic fiber posts. *Am J Dent* 2008; 21: 373-376
248. Pashley D.H., Tay F.R., Carvalho R.M., Rueggeberg F.A., Agee K.A., Carrilho M., Donnelly A., Garcia- Godoy F. From dry bonding to water wet bonding to ethanol wet bonding: a review of the interactions between resin matrix and solvated resins using a macromodel of the hybrid layer. *Am J Dent* 2007; 20: 7-20
249. Tay F.R., Pashley D.H., Kapur R.R., Carrilho M.R., Hur Y.B., Garrett L.V. Tay K.C. Bonding Bis- GMA to dentin – a proof of concept for hydrophobic dentin bonding. *J Dent Res* 2007; 86: 1034-1039
250. Hashimoto M., Ohno H., Sano H., Kaga M., Oguchi H. In vitro degradation of resin dentin bonds analysed by microtensile bond strength, scanning and transmission electron microscopy. *Biomaterials* 2003; 24: 3795-3803
251. Sorsa T., Tjaderhane I., Salo T. Matrix metalloproteinases (MMPs) in oral diseases. *Oral Disease* 2004; 10: 311-318
252. Bolf L.L., Grossi M.L., Prates L.H., Burnett L.H.Jr., SHINKAI R.S. Effect of the activation mode of post adhesive cementation on push- out bond strength to root canal dentin. *Quintessence Int* 2007; 38: 387-394
253. Bouillaguet S, Troesch S, Wataha JC, Krejci I, Meyer JM, Pashley DH. Microtensile bond strength between adhesive cements and root canal dentin. *Dent Mater* 2003;19:199–205.
254. Yoldas O, Alac, am T. Microhardness of composites in simulated root canals cured with light transmitting posts and glass–fiber reinforced composite posts. *J Endod* 2005; 31: 104–6.
255. Roberts HW, Leonard DL, Vandewalle KS, Cohen ME, Charlton DG. The effect of a translucent post on resin composite depth of cure. *Dent Mater* 2004; 20: 617–622
256. Ferrari M., Vichi A., Grandini S. Efficacy of different adhesive techniques on bonding to root canal walls: a SEM investigation. *Dent Mater* 2001; 17:422-429

257. Ferrari M., Vichi A., Garcia Godoy F. A retrospective study of fiber reinforced epoxy resin posts vs casts post and cores: a four year recall. *Am J Dent* 2000a; 13: 9B-13B
258. Ferrari M., Vichi A., Manocci F., Mason P.N. Retrospective study of clinical behaviour of several types of fiber posts. *Am J Dent* 2000b; 13: 14B-19B
259. Malferrari S., Monaco C., Scotti R. Clinical evaluation of teeth restored with quartz fiber reinforced epoxy resin posts. *Int J Prosthodont* 2003;16: 39-44
260. Goracci C., Raffaelli O., Monticelli F., Balleri E., Bertelli E., Ferrari M. The adhesion between fiber posts and composite resin cores: microtensile bond strength with and without post silanization. *Dent Mater* 2005; 12:437-444
261. Matinlinna J.P., Ozcan M., Lassila L.V.J., Valittu P.K. The effect of a 3 – methacryloxypropyltrimethoxysilane and vinyltriisopropoxysilane blend and tris (3 – trimethoxysilylpropyl) isocyanurate on shear bond strength of composite resin to titanium metal. *Dent Mater* 2004; 20: 804-813
262. Della Bona A., Anusavice K.J., Shen C. Microtensile strength of composite to hot – pressed ceramics. *J Adhes Dent* 2000; 2: 305-313
263. Aksornmuang J., Foxton R.M., Nakajima M., Tagami J. Microtensile bond strength of a dual cure resin core material to glass and quartz fibre posts. *J Dent* 2004; 32: 433-450
264. Aksornmuang J., Nakajima M., Foxton R.M., Tagami J. Regional bond strengths of a dual –cure resin core material to translucent fiber posts. *Am J Dent* 2006; 19: 51-55
265. Sahafi A., Peutzfeldt A., Asmussen E., Gotfredsen K. Bond strength of resin cement to surface treated posts of titanium alloy, glass fiber, and zirconia and to dentin. *J Adhes Dent* 2003; 5:153-162
266. Shen C., Oh w., Williams J.R. Effect of post –silanization drying on the bond strength of composite to ceramic. *J Prosthet Dent* 2004; 91: 453-458
267. Ferrari M., Monticelli F., Goracci C., Balleri P., Cury A.H., Raffaelli O., Borracchini A. Adhesion of a core material to dentin and fiber post. *J Dent Res* 2005; 84 (Spec Iss A) : Abstr # 2558
268. Foxton R.M., Pereira P.N., Masatoshi N., Tagami J., Miura H. Long term durability of a dual –cure resin cement /silicon oxide ceramic bond. *J Adhes Dent* 2002; 4: 125-135
269. Monticelli F., Osorio R., Toledano M., Tay F.R., Goracci C., Ferrari M. Improving the quality of a quartz fiber post –core bond using sodium ethoxide etching and combined silane/ adhesive cycling. *J Endod* 2006; 32: 447-451
270. Sahinkesen G., Erdemir U., Oktay E.A., Sancakli H.S. The effect of post surface silanization and luting agents on the push- out bond strengths of adhesively inserted fiber reinforced posts. *Int J Adhes & Adhes* 2011; 31: 265-270
271. Choi Y., Pae A., Park E.J., Wright R.F. The effect of surface treatment of fiber –reinforced postson adhesion of a resin based luting agent. *J Prosthet Dent* 2010; 103: 362-368

272. Ozcan M., Valittu P.K. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cements to ceramics. *Dent Mater* 2004; 19: 725-731
273. Addison O., Fleming G.J.P. The influence of cement lute thermocycling and surface preparation on the strength of a porcelain veneering material. *Dent Mater* 2004; 20:286-292
274. Vano M., Goracci C., Monticelli F., Tognini F., Gabriele M., Tay F.R., Ferrari M. The adhesion between fibre posts and composite resin cores: the evaluation of microtensile bond strength following various surface chemical treatments to posts. *Int J Endod* 2006; 39: 31-39
275. Sahafi A., Peutzfeldt A. Asmussen E., Gotfredsen K. Retention and failure morphology of prefabricated posts. *Int J Prosthodont* 2004; 17:307-312
276. Radovic I., Monticelli F., Goracci C., Cury A.H., Coniglio I., Vulicevic Z.R., Garcia –Godoy F., Ferrari M. The effect of sandblasting on adhesion of a dual cured resin composite of methacrylic fiber posts: microtensile bond strength and SEM evaluation. *J Dent* 2007; 35: 496-502
277. Monticelli F., Toledano O., Osorio R., Ferrari M. Effect of temperature on the silane coupling agents when bonding core resin to quartz fibre posts. *Dent Mater* 2006; 22: 1024-1028
278. Monticelli F., Toledano O., Tay F.R., Sadek F.T., Goracci C., Ferrari M. A simple etching technique for improving the retention of fiber posts to resin composites. *J Endod* 2006; 32: 44-47
279. Elsaka S.E. Influence of chemical surface treatments on adhesion of fiber posts to composite core materials. *Dent Mater* 2013; 29: 550-558
280. Pereira J.R., do Valle A.L., Ghizoni J.S., Ramos M.B., dos Reis So M.V. Push out bond strengths of different dental cements used to cement glass fiber posts. *J Prosthet Dent* 2013; 110: 134-140
281. Bowen RL. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc* 1963;66:57–64.
282. Kinomoto Y, Torii M, Takeshige F, Ebisu S. Comparison of polymerization contraction stresses between self-and light-curing composites. *J Dent* 1999;27:383–9.
283. Hofmann N, Hugo B, Klaiber B. Effect of irradiation type (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise, and hardness. *Eur J Oral Sci* 2002;110:471–9.
284. Goldstein RE. Sistemas adhesives de los composites. En: Goldstein RE. *Odontología estética vol I*. Barcelona: stm Editores; 2002. p. 289-352.

285. De la Macorra JC. La contracción de polimerización de los materiales restauradores a base de resinas compuestas. *Odontol Cons* 1999;2:24-35.
286. Holter D, Frey H, Mulhaupt R. Branched bismethacrylates based on Bis-GMA. a systematic route to low shrinkage composites. *Polymer Preprints* 1997;38:84-5.
287. Culbertson BM, Wan Q, Tong Y. Preparation and evaluation of visible light-cured multi-methacrylates for dental composites. *J Macromolec Sci-Pure Appl Chem* 1997;34:2405-21
288. Millich F, Jeang L, Eick J D, Chappelow CC, Pinzino CS. Elements of Light-cured Epoxy-based Dental Polymer Systems. *J Dent Res* 1998;77:603-8.
289. Tilbrook DA (2000). Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I. *Biomaterials* 2000;21:1743-53.
290. Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY. Mechanical properties of new composite restorative materials. *J Biomed Mater Res* 2000;53: 353-61.
291. Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent Mater* 1999;15:128-37
292. Xu HH. Dental composite resins containing silica-fused ceramic single-crystalline whiskers with various filler levels. *J Dent Res* 1999;78:1304-11.
293. Geraldi S, Perdigao J. Microleakage of a New Restorative System in Posterior Teeth. *J Dent Res* 2003;81:1276.
294. Meyer GR, Ernst CP, Willershausen B. Determination of Polymerization Stress of Conventional and New "Clustered" Microfill-Composites in Comparison with Hybrid Composites. *J Dent Res* 2003;81:921.
295. Lutz F, Phillips RW. A classification and evaluation of composite resin systems. *J Prosthet Dent* 1983;50:480-8.
296. Willems G, Lambrechts P, Braem M, Celis JP, Vanherle G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent Mater* 1992;8:310-9.
297. Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dent Mater* 2005;21:962-70.

298. Wakefield CW, Kofford KR. Advances in restorative materials. *Dent Clin North Am.* 2001;45:7-29.
299. Olmez A, Oztas N, Bodur H. The effect of flowable resin composite on microleakage and internal voids in class II composite restorations. *Oper Dent* 2004;29:713-9.
300. Yacizi AR, Ozgunaltay G, Dayangac B. The effect of different types of flowable restorative resins on microleakage of Class V cavities. *Oper Dent* 2003;28:773-8.
301. Suzuki S. Does the wear resistance of packable composite equal that of dental amalgam?. *J Esthet Restor Dent* 2004;16:355-65.
302. de Souza FB, Guimaraes RP, Silva CH. A clinical evaluation of packable and microhybrid resin composite restorations: one-year report. *Quintessence Int* 2005;36:41.
303. Albers HF. Resin Polymerization. In: Albers HF ed. *Tooth-colored restoratives. Principles and techniques.* London: BC Decker In 9thEd. 2002. p. 81-110.
304. . Pfeifer S, Friedl KH, Hiller KA, Schneider A, Schmalz G. Efficiency of LED and Halogen Polymerization in composite restorations. *J Dent Res* 2002;abs:3974
305. Lyons K, Ministry of Health. Direct placement restorative materials for use in posterior teeth: the current options. *N Z Dent J* 2003;99:10-5.
306. Terry DA. Direct applications of a nanocomposite resin system: Part 1. The evolution of contemporary composite materials. *Pract Proced Aesthet Dent* 2004;16:417-22.
307. Okuda WH. Achieving optimal aesthetics for direct and indirect restorations with microhybrid composite resins. *Pract Proced Aesthet Dent* 2005;7:177-84.
308. Lambert D. Simplified solutions to daily anterior aesthetic challenges using a nano-optimized direct restorative material. *Dent Today* 2005;24:94-7.
309. Lee YK, Powers JM. Color and optical properties of resin-based composites for bleached teeth after polymerization and accelerated aging. *Am J Dent* 2001;14:349-54.
310. Terry DA, Geller W. Selection defines design. *J Esthet Restor Dent* 2004;16:213-25.
311. Heintze S.D. Clinical relevance of tests on bond strength, microleakage and marginal adaptation. *Dent Mater* 2013; 29: 59-84

312. Heintze S.D., Thunpithayakul C., Armstrong S.R., Rouson V. Correlation between microtensile bond strength data and clinical outcome on Class V restorations. *Dent Mater* 2011; 27: 114-125
313. Heintze S.D. Systematic reviews: (1) the correlation between laboratory tests on marginal quality and bond strength. (2) the correlation between marginal quality and clinical outcome. *J Adhes Dent* 2007; 9 (suppl. 1): 77-106
314. Bowen R.L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. Methods of determining bond strength. *J Dent Res* 1965;44: 690-695
315. ISO. Dental materials- testing of adhesion to tooth structure. Technical specification ; No 11405, 2003
316. Armstrong S., Geraldeli S., Maia R., Raposo L.H.A., Soares C.H., Yamagawa J. Adhesion to tooth structure: A critical review of “micro” bond strength test methods. *Dent Mater* 2010; 26: e50- e62
317. Van Meerbeek B., Peumans M., Poitevin A., Mine A., Van Ende A., Neves A., De Munck J. Relationship between bond strength tests and clinical outcomes. *Dent Mater* 2010; 26:e100- e121
318. Roeder L., Pereira P.N.R., Yamamoto T., Ilie N., Armstrong S., Ferracane J. Spotlight on bond strength testing- Unraveling the complexities. *Dent Mater* 2011; 27: 1197-1203
319. Burke F.J.T., Hussain A., Nolan L., Fleming G.J.P. Methods used in dentine bonding tests: an analysis of 102 investigations on bond strength. *Eur J Prosthodont Rest Dent* 2008; 16: 158-165
320. Roeder L., Pereira P.N.R., Yamamoto T., Ilie N., Armstrong S., Ferracane J. Spotlight on bond strength testing- Unraveling the complexities. *Dent Mater* 2011; 27: 1197-1203
321. Marshall S.J., Bayne S.C., Baier R., Tomsia A., Marshall G.W. A review of adhesion science. *Dent Mater*2010; 26: e11- e16
322. Mair L., Padipatvuthikul P. Variables related to materials and preparing for bond strength testing irrespective of the test protocol. *Dent Mater*2010; 26: e17- e23
323. Perdigao J. Dentin bonding- variables related to the clinical situation and the substrate treatment. *Dent Mater*2010; 26: e24- e37

324. Brag R.R., Meira J.B.C., Boaro L.C.C., Xavier T.A. Adhesion to tooth structure: a critical review of “macro” test methods. *Dent Mater* 2010; 26: e38- e49
325. Armstrong S., Geraldeli S., Maia R., Raposo L.H.A., Soares C.J., Yamagawa J. Adhesion to tooth structure: a critical review of “micro” test methods. *Dent Mater* 2010; 26: e50- e62
326. Soderholm K.J. Review on the fracture toughness approach. *Dent Mater* 2010; 26: e63- e77
327. Scherrer S.S., Cesar P.F., Swain M.V. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dent Mater* 2010; 26: e78- e93
328. Tagami J., Nikaido T., Nakajima M., Shimada Y. Relationship between bond strength tests and other in vitro phenomena. *Dent Mater* 2010; 26: e94- e99
329. Leloup G, D’Hoore W, Bouter D, Degrange M, Vreven J. Meta-analytical review of factors involved in dentin adherence. *J Dent Res* 2001; 80: 1605–14.
330. ISO. Dental materials – testing of adhesion to toothstructure. Technical specification no. 11405; 2003.
331. DeHoff PH, Anusavice KJ, Wang Z. Three-dimensional finite element analysis of the shear bond test. *Dent Mater* 1995; 11 :126–31.
332. Van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G. A critique of bond strength measurements. *J Dent* 1989;17:61–7.
333. Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM. Adhesion testing of dentin bonding agents: a review. *Dent Mater* 1995;11:117–25.
334. Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Why do shear bond tests pull out dentin? *J Dent Res* 1997; 76 :1298–307
335. Sudsangiam S, van Noort R. Do dentin bond strength tests serve a useful purpose? *J Adhes Dent* 1999; 1: 57–67.
336. Degrange M, Hitmi L, Bouter D, Gonthier S, Basset F, Blijaoui J. Efficiency of new enamel–dentin bonding systems: assessment by general practitioners. In: Wilson NHF, Roulet JF, Fuzzi M, editors. *Advances in operative dentistry*. Quintessence Publishing; 2001. p. 173–84.

337. Abreu A, Loza MA, Elias A, Mukhopadhyay S, Looney S, Rueggeberg FA. Tensile bond strength of an adhesive resin cement to different alloys having various surface treatments. *J Prosthet Dent* 2009; 101: 107–18.
338. Kern M, Barloi A, Yang B. Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding. *J Dent Res* 2009; 88: 817–22.
339. Drummond JL, Sakaguchi RL, Racean DC, Wozny J, Steinberg AD. Testing mode and surface treatment effects on dentin bonding. *J Biomed Mater Res* 1996; 32: 533–41.
340. Goracci C, Tavares AU, Fabianelli A, Monticelli F, Raffaelli O, Cardoso PC, et al. The adhesion between fiber posts and root canal walls: comparison between microtensile and push-out bond strength measurements. *Eur J Oral Sci* 2004; 112: 353–61
341. Zicari F, Couthino E, De Munck J, Poitevin A, Scotti R, Naert I, et al. Bonding effectiveness and sealing ability of fiber-post bonding. *Dent Mater* 2008; 24: 967–77.
342. Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, Ciucchi B, Carvalho R, et al. Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength – evaluation of a micro-tensile bond test. *Dent Mater* 1994; 10: 236–40.
343. Pashley DH, Carvalho RM, Sano H, Nakajima M, Yoshiyama M, Shono Y, et al. The microtensile bond test: a review. *J Adhes Dent* 1999; 1: 299–309.
344. Neves Ade A, Coutinho E, Cardoso MV, Jaecques S, Lambrechts P, Sloten JV, et al. Influence of notch geometry and interface on stress concentration and distribution in micro-tensile bond strength specimens. *J Dent* 2008; 36: 808–815
345. Neves Ade A, Coutinho E, Poitevin A, Van der Sloten J, Van Meerbeek B, Van Oosterwyck H. Influence of joint component mechanical properties and adhesive layer thickness on stress distribution in micro-tensile bond strength specimens. *Dent Mater* 2009; 25: 4–12.
346. Sadek FT, Monticelli F, Muench A, Ferrari M, Cardoso PE. A novel method to obtain microtensile specimens minimizing cut flaws. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2006; 78: 7–14.
347. Inoue S, Vargas MA, Abe Y, Yoshida Y, Lambrechts P, Vanherle G, et al. Microtensile bond strength of eleven contemporary adhesives to dentin. *J Adhes Dent* 2001; 3: 237–245

348. Poitevin A, De Munck J, Van Landuyt K, Coutinho E, Peumans M, Lambrechts P, et al. Influence of three specimen fixation modes on the micro-tensile bond strength of adhesives to dentin. *Dent Mater J* 2007; 26: 694–9.
349. Poitevin A, De Munck J, Van Landuyt K, Coutinho E, Peumans M, Lambrechts P, et al. Critical analysis of the influence of different parameters on the microtensile bond strength of adhesives to dentin. *J Adhes Dent* 2008; 10: 7–16.
350. Roulet J-F, Van Meerbeek B. Editorial: statistics: a nuisance, a tool, or a must? *J Adhes Dent* 2007; 9: 287–8.
351. Eckert GJ, Platt JA. A statistical evaluation of microtensile bond strength methodology for dental adhesives. *Dent Mater* 2007; 23 :385–91.
352. Mine A, De Munck J, Cardoso MV, Van Landuyt KL, Poitevin A, Kuboki T, et al. Bonding effectiveness of two contemporary self-etch adhesives to enamel and dentin. *J Dent* 2009;37:872–83.
353. De Munck J, Peumans M, Poitevin A, Mine A, Van Ende A, Van Meerbeek B. Literature review on factors affecting the bond strength to enamel/dentin. Unpublished observations.
354. De Munck J, Mine A, Poitevin A, Van Ende A, Van Meerbeek G. Testing bond strength. A review of the literature. In: *Academy of Dental Materials 2009 Abstract*. 2009.
355. Shimada Y, Yamaguchi S, Tagami J. Micro-shear bond strength of dual-cured resin cement to glass ceramics. *Dent Mater* 2002; 18: 380–8.
356. Shimada Y, Senawongse P, Harnirattisai C, Burrow MF, Nakaoki Y, Tagami J. Bond strength of two adhesive systems to primary and permanent enamel. *Oper Dent* 2002; 27: 403–9.
357. Phrukkanon S., Burrow M.F., Tyas M. Effect of cross-sectional surface area on bond strengths between resin and dentin. *Dent Mater* 1998; 14: 120-128
358. Sadr A., Ghasemi A., Shimada Y., Tagami J. Effect of storage time and temperature on the properties of two self etching systems. *J Dent* 2007; 35: 218-225
359. DeHoff P.H., Anusavice K.J., Wang Z. Three dimensional finite element analysis on the shear bond strength. *Dent Mater* 1995; 11: 126-131

360. Tantbirojn D., Cheng Y.S., Versluis A., Hodges J.S., Douglas W.H. Nomianl shear or fracture mechanics in the assessment of composite resin adhesion. *J Dent Res* 2000; 79: 41-48
361. Versluis A., Tantbirojn D., Douglas W.H. why do shear bond tests pull out dentin? *J Dent Res* 1997; 76: 1298-1307
362. Yildirim S, Tosun G, Koyutürk AE, Sener Y, Sengün A, Ozer F, et al. Microtensile and microshear bond strength of an antibacterial self-etching system to primary tooth dentin. *Eur J Dent* 2008; 2: 11–7
363. Van Noort R., Cardew G.E., Howard I.C., Noroozi S. The effect of local interfacial geometry on the measurement of the tensilr bond strength to dentin. *J Dent Res* 1991; 70: 889-893
364. De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M, et al. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. *J Dent Res* 2005; 84: 118–32
365. Erickson RL, De Gee AJ, Feilzer AJ. Fatigue testing of enamel bonds with self-etch and total-etch adhesive systems. *Dent Mater* 2006; 22: 981–7.
366. Erickson RL, De Gee AJ, Feilzer AJ. Effect of pre-etching enamel on fatigue of self-etch adhesive bonds. *Dent Mater* 2008; 24: 117–23
367. De Munck J, Arita A, Shirai K, Van Landuyt KL, Coutinho E, Poitevin A, et al. Microrotary fatigue resistance of a HEMA-free all-in-one adhesive bonded to dentin. *J Adhes Dent* 2007; 9: 373–9
368. Braem M. Microshear fatigue testing of tooth/adhesive interfaces. *J Adhes Dent* 2007; 9: 249–53.
369. Staninec M, Kim P, Marshall GW, Ritchie RO, Marshall SJ. Fatigue of dentin–composite interfaces with four-point bend. *Dent Mater* 2008; 24: 799–803
370. Poitevin A., De Munck J., Cradoso M.V., Mine A., Peumans M., Lambrechts P., Van Meerbeek B. Dynamic versus static bond- strength testing of adhesive interfaces. *Dent Mater* 2010; 26: 1068-1076

371. De Munck J, Van Landuyt K, Coutinho E, Poitevin A, Peumans M, Lambrechts P, et al. Micro-tensile bond strength of adhesives bonded to Class-I cavity-bottom dentin after thermo-cycling. *Dent Mater* 2005; 21: 999–1007
372. Tay FR, Sidhu SK, Watson TF, Pashley DH. Water-dependent interfacial transition zone in resin-modified glass-ionomer cement/dentin interfaces. *J Dent Res* 2004; 83: 644–9
373. ay FR, Pashley DH. Water treeing – a potential mechanism for degradation of dentin adhesives. *Am J Dent* 2003; 16: 6–12.
374. De Munck J, Van den Steen PE, Mine A, Van Landuyt KL, Poitevin A, Opdenakker G, et al. Inhibition of enzymatic degradation of adhesive–dentin interfaces. *J Dent Res* 2009; 88: 1101–6
375. Poitevin A., De Munck J., Van Landuyt K., Coutinho E., Peumans M., Lambrechts P. Critical analysis of the influence of different parameters on the microtensile bond strength of adhesives to dentin. *J Adhes Dent* 2008; 10: 7-16
376. Scherrer S.S., Cesar P.F., Swain M.V. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dent Mater* 2010; 26: e78- e93
377. Salz U., Bock T. Testing adhesion of direct restoratives to dental hard tissue- a review. *J Adhes Dent* 2010; 12: 343-371
378. Heintze S.D., Thunpithayakul C., Armstrong S.R., Rousson V. Correlation between microtensile bond strength data and clinical outcome of class V restorations. *Dent Mater* 2010; 27: 114-125
379. Van Meerbeek B., Peumans M., Poitevin A., Mine A., Van Ende A., Neves A. Relationship between bond strength tests and clinical outcomes. *Dent Mater* 2010; 26: e100- e121
380. Heintze S.D., Ruffieux C., Rousson V. Clinical performance of cervical restorations- a meta analysis. *Dent Mater* 2010; 26: 993-1000
381. Sudsangiam S., Van Noort R. Do dentin bond strength tests serve a useful purpose? *J Adhes Dent* 1999; 1: 57-67
382. Van Noort R., Noroozi S., Howard I.C., Cardew G. A critique of bond strength measurements. *J Dent* 1989; 17: 61-67

383. <http://www.fda.gov/ICECI/EnforcementActions/BioresearchMonitoring/NonclinicalLaboratoriesInspectedUnderGoodLaboratoryPractices/ucm072706.htm>
384. <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=58>
385. <http://www.fda.gov/ICECI/EnforcementActions/BioresearchMonitoring/default.htm>
386. Ferrari M., Grandini S., Simonetti M., Monticelli F., Goracci C. Influence of a microbrush on bonding fiber post into root canals under clinical conditions. *Oral Surg Oral Med Oral Path Oral Radiol Endod* 2001; 94:627-631
387. Ferrari M, Vichi A, Grandini S, Goracci C. Efficacy of a self-curing adhesive-resin cement system on luting glass-fiber posts into root canals: an SEM investigation. *Int Prosthodont.* 2001 Nov-Dec;14(6):543-9
388. Morris MD, Lee KW, Agee KA, Bouillaguet S, Pashley DH. Effects of sodium hypochlorite and RC-prep on bond strengths of resin cement to endodontic surfaces. *J Endod.* 2001 Dec;27(12):753-7.
389. Ngoh EC, Pashley DH, Loushine RJ, Weller RN, Kimbrough WF. Effects of eugenol on resin bond strengths to root canal dentin. *J Endod.* 2001 Jun;27(6):411-4.
390. Bouillaguet S, Troesch S, Wataha JC, Krejci I, Meyer JM, Pashley DH. Microtensile bond strength between adhesive cements and root canal dentin. *Dent Mater.* 2003 May;19(3):199-205.
391. Perdigão J, Gomes G, Lee IK. The effect of silane on the bond strengths of fiber posts. *Dent Mater.* 2006 Aug;22(8):752-8.
392. Sahafi A, Peutzfeldt A, Asmussen E, Gotfredsen K. Bond strength of resin cement to dentin and to surface-treated posts of titanium alloy, glass fiber, and zirconia. *J Adhes Dent.* 2003 Summer;5(2):153-62.
393. Grandini S., Goracci C., Monticelli F., Tay FR., Ferrari M. Fatigue resistance and structural characteristics of fiber posts: three- point bending test and SEM evaluation. *Dent Mater* 2005; 21: 75-82
394. Asmussen E, Peutzfeldt A, Heitmann T. Stiffness, elastic limit, and strength of newer types of endodontic posts. *J Dent.* 1999 May;27(4):275-8.
395. Wandscher VF, Bergoli CD, de Oliveira AF, Kaizer OB, Souto Borges AL, Limberguer Ida F, Valandro LF. Fatigue surviving, fracture resistance, shear stress and finite element analysis of glass fiber posts with different diameters. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2015 Mar;43:69-77.
396. Zicari F, Coutinho E, Scotti R, Van Meerbeek B, Naert I. Mechanical properties and micro-morphology of fiber posts. *Dent Mater.* 2013 Apr;29(4):e45-52.
397. Grandini S, Chieffi N, Cagidiaco MC, Goracci C, Ferrari M. Fatigue resistance and structural integrity of different types of fiber posts. *Dent Mater J.* 2008 Sep;27(5):687-94.

398. Lassila LV, Tanner J, Le Bell AM, Narva K, Vallittu PK. Flexural properties of fiber reinforced root canal posts. *Dent Mater.* 2004 Jan;20(1):29-36.
399. Novais VR, Versluis A, Correr-Sobrinho L, Soares CJ. Three-point bending testing of fibre posts: critical analysis by finite element analysis. *Int Endod J.* 2011 Jun;44(6):519-24
400. Seefeld F, Wenz HJ, Ludwig K, Kern M. Resistance to fracture and structural characteristics of different fiber reinforced post systems. *Dent Mater.* 2007 Mar;23(3):265-71.
401. Soares CJ, Castro CG, Santos Filho PC, Soares PV, Magalhaes D, Martins LR. Two-dimensional FEA of dowels of different compositions and external surface configurations. *J Prosthodont.* 2009 Jan;18(1):36-42.
402. Galhano GA, Valandro LF, de Melo RM, Scotti R, Bottino MA Evaluation of the flexural strength of carbon fiber-, quartz fiber-, and glass fiber-based posts. *J Endod.* 2005 Mar;31(3):209-11.
403. S. Lin, D. A. Hills Solution of cracks developing from stress raisers, in finite bodies, by a hybrid dislocation density/BEM approach. *Int J Fract* 77, 1996:175-184.
404. Monticelli F, Goracci C, Grandini S, García-Godoy F, Ferrari M. Scanning electron microscopic evaluation of fiber post-resin core units built up with different resin composites. *Am J Dent.* 2005 Feb;18(1):61-5.
405. Monticelli F¹, Goracci C, Ferrari M. Micromorphology of the fiber post-resin core unit: a scanning electron microscopy evaluation. *Dent Mater.* 2004 Feb;20(2):176-83.
406. Goracci C, Raffaelli O, Monticelli F, Balleri B, Bertelli E, Ferrari M. The adhesion between prefabricated FRC posts and composite resin cores: microtensile bond strength with and without post-silanization. *Dent Mater.* 2005 May;21(5):437-44.
407. Matinlinna JP, Lassila LV, Ozcan M, Yli-Urpo A, Vallittu PK. An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. *Int J Prosthodont.* 2004 Mar-Apr;17(2):155-64
408. McCabe J.F., Walls A.W.G. The treatment of results for tensile bond strength testing. *J Dent* 1986;14:165-168
409. Spinell T., Schedle A., Watts D.C. Polymerization shrinkage kinetics of dimethacrylate resin cements. *Dent Mater* 2009;25:1058-1066
410. Lassila L.V., Tanner J., Le Bell A.M., Narva K., Vallittu P.K. Flexural properties of fiber reinforced root canal posts. *Dent Mater* 2004;20:29-36.
411. Goracci C., Raffaelli O., Monticelli F., Balleri B., Bertelli E., Ferrari M. The adhesion between prefabricated FRC posts and composite resin cores: microtensile bond strength with and without post-silanization. *Dent Mater* 2005;21:437-444.

412. Novais V.R., Rodrigues R.B., Simamoto P.S.Jr, Correr-Sobrinho L., Soares C.J. Correlation between the mechanical properties and structural characteristics of different fiber posts systems. *Braz Dent J* 2016;27:46-51.
413. Cekic-Nagas I., Sukuroglu E., Canay S. Does the surface treatment affect the bond strength of various fibre- post systems to resin- core materials? *J Dent* 2011;39:171-179.
414. Ferrari M., Goracci C., Sadek F.T., Monticelli F., Tay FR. An investigation of the interfacial strengths of methacrylate resin-based glass fiber post-core buildups. *J Adhes Dent* 2006;8:239-245.
415. Sadek F.T., Monticelli F., Goracci C., Tay F.R., Cardoso P.E., Ferrari M. Bond strength performance of different resin composites used as core materials around fiber posts. *Dent Mater.* 2007;23:95-99.
416. Chang L., Hong L., Qian Y-T., Zhu S., Zhao S-Q. The influence of four dual-cure resin cements and surface treatment selection to bond strength of fiber post. *Int J Oral Sci* 2014;6:56–60.
417. Matinlinna J.P., Lassila L.V., Özcan M., Yli-Urpo A., Vallittu P.K. An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. *Int J Prosthodont* 2004;17:155-164.
418. Monticelli F., Toledano M., Tay F.R., Cury A.H., Goracci C., Ferrari M. Post-surface conditioning improves interfacial adhesion in post/core restorations. *Dent Mater* 2006;22:602-609.
419. Tanaka R., Fujishima A., Shibata Y., Manabe A., Miyazaki T. Cooperation of phosphate monomer and silica modification on zirconia. *J Dent Res* 2008;87:666–670.
420. Dimitriadi M., Zafiropoulou M., Zinelis S., Silikas N., Eliades G. Silane reactivity and resin bond strength to lithium disilicate ceramic surfaces. *Dent Mater* 2019;35:1082-1094.
421. Schittly E., Bouter D., Le Goff S., Degrange M., Attal JP. Compatibility of five self-etching adhesive systems with two resin luting cements. *J Adhes Dent* 2010;12:137-142.
422. Gómez FM, De Góes MF. Effect of different silane-containing solutions on glass-ceramic/cement bonding interacting with dual-cure resin cements. *ODOVTOS-Int. J. Dent. Sc* 2014;16:77-95.

423. Hanabusa M., Yoshihara K., Yoshida Y., Okihara T., Yamamoto T., Momoi, Y., Van Meerbeek B. Interference of functional monomers with polymerization efficiency of adhesives. *Eur J Oral Sci* 2016;124:204-209.
424. Suh B.I., Feng L., Pashley D.H., Tay F.R. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically-cured or dual-cured composites. Part III. Effect of acidic resin monomers. *J Adhes Dent* 2003;5:267-282.
425. Monticelli F¹, Osorio R, Toledano M, Goracci C, Tay FR, Ferrari M. Improving the quality of the quartz fiber postcore bond using sodium ethoxide etching and combined silane/adhesive coupling. *J Endod.* 2006 May;32(5):447-51
426. Monticelli F, Toledano M, Tay FR, Cury AH, Goracci C, Ferrari M. Post-surface conditioning improves interfacial adhesion in post/core restorations. *Dent Mater.* 2006 Jul;22(7):602-9.
427. Debnath S., Wunder S.L., McCool J.I., Baran G.R .Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dent Mater* 2003 ; 19: 441-448
428. Purton DG, Payne JA. Comparison of carbon fiber and stainless steel root canal posts. *Quintessence Int.* 1996 Feb;27(2):93-7.
429. Stober T, Rammelsberg P. The failure rate of adhesively retained composite core build-ups in comparison with metal-added glass ionomer core build-ups. *J Dent.* 2005 Jan;33(1):27-32.
430. Ferrari M, Goracci C, Sadek FT, Monticelli F, Tay FR. An investigation of the interfacial strengths of methacrylate resin-based glass fiber post-core buildups. *J Adhes Dent.* 2006 Aug;8(4):239-45.
431. Ounsi HF, Salameh Z, Carvalho CA, Cantoro A, Grandini S, Ferrari M. Bond strength of composite core build-up materials to fiber-reinforced posts: a microtensile comparison between conventional and wet-ethanol bonding systems. *J Adhes Dent.* 2009 Oct;11(5):375-80.
432. Sadek FT, Monticelli F, Goracci C, Tay FR, Cardoso PE, Ferrari M. Bond strength performance of different resin composites used as core materials around fiber posts. *Dent Mater.* 2007 Jan;23(1):95-9.
433. Goracci C, Fabianelli A, Sadek FT, Papacchini F, Tay FR, Ferrari M. The contribution of friction to the dislocation resistance of bonded fiber posts. *J Endod.* 2005 Aug;31(8):608-12.
434. Rui Li, Hui Zhou, Wei Wei, Chen Wang, Ying Chun Sun, Ping Gao Effects of Mechanical and Chemical Pretreatments of Zirconia or Fiber Posts on Resin Cement Bonding Published online 2015 Jun

435. J R Pereira, R A da Ros, M Vi Reis SÓ, D Afonso, M C Kuga, H M Honorio, A L do Valle, H A Vidotti Push-out bond strength of fiber posts to root dentin using glass ionomer and resin modified glass ionomer cements. *J Appl Oral Sci.* 2014 Sep-Oct; 22(5): 390–396.
436. Chang Liu, Hong Liu, Yue-Tong Qian, Song Zhu, Su-Qian Zhao The influence of four dual-cure resin cements and surface treatment selection to bond strength of fiber post *Int J Oral Sci.* 2014 Mar; 6(1): 56–60.
437. E D Makarewicz, A-M B Le Bell-Rönnlöf, L V.J. Lassila, P K. Vallittu Effect of Cementation Technique of Individually Formed Fiber-Reinforced Composite Post on Bond Strength and Microleakage *Open Dent J.* 2013
438. Webber MB, Michida SM, Marson FC, de Oliveira GC, Silva Cde O. Analysis of bond strength by pull out test on fiber glass posts cemented in different lengths. *J Int Oral Health.* 2015 Apr; 7(4): 7-12.
439. Graiff L, Rasera L, Calabrese M, Vigolo P. Bonding effectiveness of two adhesive luting cements to glass fiber posts: pull-out evaluation of three different post surface conditioning methods. *Int J Dent.* 2014; 2014: 148571.
440. Inda Silva LM, Andrade AM, Machuca MF, da Silva PM, da Silva RV, Veronezi MC. Influence of different adhesive systems on the pull-out bond strength of glass fiber posts. *J Appl Oral Sci.* 2008 May-Jun; 16(3): 232-5.
441. Garasia T., Bagda K., Vadher R., Patel N., Shah V. An in vitro comparative study to evaluate pull out bond strength of a fibre reinforced composite post system luted with two different self adhesive resin cements. *IOSR – JDMS* 2015; 14;8: 42-48