

# Primjena polimernih materijala u stomatologiji

---

Barać, Stipe

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:382527>

*Rights / Prava:* [In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-25**



**FKIT**MCMXIX

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Stipe Barać

## ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujna 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat **Stipe Barać**

Predao je izrađen završni rad dana: **4. rujna 2018.**

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajšić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Prof. dr. sc. Veljko Filipan, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: **7. rujna 2018.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Stipe Barać

**Primjena polimernih materijala u stomatologiji**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula.
2. prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajšić
3. prof. dr. sc. Veljko Filipan

Zagreb, rujna 2018.

*Zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehula, na pomoći, korisnim savjetima tijekom izrade završnog rada i ugodnom pristupu. Želim zahvaliti svojoj obitelji na podršci i poticanju da stremim ka višim ciljevima. Posebnu zahvalu zaslužuju Oprah i Ana koje su me motivirale u svim trenucima moga studiranja. Također, zahvalan sam na znanjima koje su mi prenijele zaposlenice na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju. I na kraju, hvala svim mojim bliskim prijateljima koji me vole i poštuju.*

# **PRIMJENA POLIMERNIH MATERIJALA U STOMATOLOGIJI**

## **SAŽETAK**

U ovom je radu opisana primjena polimernih materijala u stomatologiji. Polimerni materijali široko su zastupljeni kao materijali za punjenje korijenskog kanala, za otiske, privremene krunice i mostove te za izradu proteza i implantata. Najčešće upotrebljavani materijali su na bazi poli(metil-metakrilata), PMMA, gdje polimeri čine organsku matricu u kompozitnim materijalima, a punila su anorganska. Također, opisana je primjena polimernih materijala u fiksnoj i mobilnoj protetici. Navedeni su najčešći materijali koji se koriste za otiske i ispune te njihova svojstva. Najvažnija svojstva koja polimerni materijal za primjenu mora zadovoljavati su biokompatibilnost, netoksičnost, postojanost i abrazijska otpornost. Nadalje, u ovom je radu opisana degradacija polimernih materijala ovisno o pH sredini u kojoj se polimerni materijal nalazi.

### **Ključne riječi:**

biokompatibilnost, fiksna protetika, materijali za otiske, mobilna protetika, PMMA, polimerni materijali, stomatologija

# **APPLICATION OF POLYMER MATERIALS IN DENTISTRY**

## **SUMMARY**

This work studies the application of polymer materials in dentistry. Polymer materials are used really frequently and these materials are used for filling the root canal, prints, temporary dental crowns and bridges. Moreover, they are applied for constructing the dentures and dental implants. The most widely used material is poly(methyl methacrylate), PMMA, where polymer particles form the organic matrix of composites while the fillers are inorganic. This work studies the application of polymer materials in fixed and mobile prosthetics. Furthermore, the most common prints and fillers are presented and described. The most significant properties for dental polymers are biocompatibility, no-toxicity, stability and abrasive resistance. In conclusion, in this work the degradation of polymer materials is demonstrated, depending on pH and its behavior.

### **Key words:**

biocompatibility, dentistry, fixed prosthetics, materials for prints, mobile prosthetics, PMMA, polymer materials

## **SADRŽAJ**

<b>1.</b>	<b>UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>OPĆI DIO .....</b>	<b>3</b>
2.1.	<b>POLIMERNI MATERIJALI .....</b>	<b>3</b>
2.1.1.	Podjela i nazivlje .....	3
2.1.2.	Postupci pripreme i svojstva .....	8
2.1.2.1.	Poli(metil-metakrilat) (PMMA) .....	8
....2.1.3.	Primjena.....	13
2.2.	<b>POLIMERNI MATERIJALI U STOMATOLOGIJI .....</b>	<b>15</b>
2.2.1.	Vrste polimernih materijala .....	15
2.2.2.	Oblici primjene .....	16
2.2.2.1.	Fiksna protetika .....	16
2.2.2.1.1.	Kompozitne fasete .....	18
2.2.2.1.2.	Vrste privremenih krunica i mostova izrađenih od polimernih materijala ....	19
2.2.2.2.	Mobilna protetika .....	21
2.2.2.2.1.	Proteze i umjetni zubi.....	23
2.2.2.3.	Materijali za otiske i njihova primjena.....	26
2.2.2.4.	Punila (ispune) .....	33
2.2.2.5.	Biorazgradljivi polimeri i primjena kao kruški konci .....	38
<b>3.</b>	<b>METODIKA .....</b>	<b>41</b>
<b>4.</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>42</b>
4.1.	<b>SVOJSTVA MATERIJALA U PRIMJENI.....</b>	<b>42</b>
4.2.	<b>BIOKOMPATIBILNOST.....</b>	<b>44</b>
4.3.	<b>TOKSIČNOST.....</b>	<b>47</b>
4.4.	<b>TRAJNOST .....</b>	<b>49</b>
4.5.	<b>ABRAZIJSKA OTPORNOST.....</b>	<b>50</b>
4.6.	<b>UTJECAJ pH NA DEGRADACIJU POLIMERA I POJAVU BAKTERIJA..</b>	<b>50</b>
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>54</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>56</b>
<b>7.</b>	<b>POPIS SIMBOLA .....</b>	<b>59</b>
<b>8.</b>	<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>61</b>

## 1. UVOD

Stomatologija kao znanost razvija se kako bi popravila kvalitetu života. Bavi se dijagnosticiranjem, liječenjem i prevencijom bolesti, odnosno očuvanjem i poboljšanjem zdravlja. Nove znanstvene spoznaje iz fizike, kemije i biologije određuju stupanj razvoja stomatologije. Razvojni put stomatologije nije moguće promatrati izostavljajući tehniku i tehnologiju, stoga je stomatologiju moguće promatrati kao tehnološku disciplinu pogotovo iz perspektive inženjersta materijala. Stomatološka znanost ima dvije osnovne funkcije: jedna od njih je medicinska, a druga estetska. Obje se međusobno isprepliću i čvrsto su povezane. Primarna zadaća im je osigurati funkcionalnost zubi i desni, ali i omogućiti što ljepši i prirodniji izgled zuba te tako povećati kvalitetu života čovjeka. Iako je zubna protetika, odnosno izrada nadomjestaka koji zamjenjuju i oponašaju prirodnu namjenu zuba, prvenstveno medicinska znanost, ona sve više dobiva značaj u estetskom smislu. Usporedno sa razvojem novih materijala, razvijala se i njihova primjena u stomatologiji. Razvoj znanosti o materijalima otvorio je vrata proučavanju i modifikaciji svojstava. Kombinacijom različitih materijala postalo je moguće doći do željenih svojstava. Polimerni materijali postali su nezamjenjivi za izradu niza proizvoda. Današnja industrija nezamisliva je bez polimernih materijala. Elastičnost, čvrstoća i tvrdoća polimernih materijala mogu se modificirati dodavanjem ili oduzimanjem tvari tijekom procesa polimerizacije.

Primjena polimernih materijala u stomatologiji prvi puta se pojavila 1839. godine otkrićem kaučuka i od tada su polimeri široko zastupljeni u stomatologiji.<sup>1</sup> Mnogo različitih polimernih materijala – vinilni akrilati, epoksi smole, polieteri, polisulfidi, silikoni, polikarbonati, poliakrilatna kiselina, polietilen, polivinil-acetat – koriste se u stomatologiji. Tipična primjena polimernih materijala u stomatologiji je za otiske, konfekcijske krunice, fasete, zubne mostove, baze za zubne proteze, za punjenje korijenskog kanala u endodontskom tretmanu, za materijale za punjenje kompozita, za adhezive i sl. Mnoge proteze i implantati napravljeni su od polimera, a današnja su istraživanja posebno usmjerena na proučavanje biološko-inertnih materijala. Polimerni materijali koji se primjenjuju u usnoj šupljini trebali bi biti bezopasni za sva okolna tkiva – gingivu, sluznicu, pulpu i koštano tkivo. Štoviše, nije dozvoljeno da ti materijali sadrže toksične i tvari podložne difuziji koje bi mogle biti apsorbirane u probavni sustav i uzrokovati teratogene i kancerogene posljedice. Materijali trebaju biti takvi da ne uzrokuju alergijske reakcije te da ne uzrokuju poremećaje u okusu.

Znanstveni i stručni rad u području stomatoloških materijala izuzetno je kompleksan jer svojstva materijala ovise o brojnim čimbenicima, tj. ne ovise samo o sastavu i međusobnom odnosu pojedinih sastojaka u materijalu, već i o interakciji tog materijala prema promjenljivim okolnostima u usnoj šupljini. Svi materijali trebaju izdržati različite utjecaje kao što su promjene u temperaturi, kiselosti, vlažnosti, tlaku, zvačne sile i sl. Naime, cilj je da materijali budu što trajniji, a njihova svojstva postojana u takvoj okolini. Polimerni materijali podvrgnuti su detaljnim ispitivanja te su materijali poput poli(metil-metakrilata), kompozitnih materijala i različitih kopolimera pronašli svoje mjesto u primjeni.

## 2. OPĆI DIO

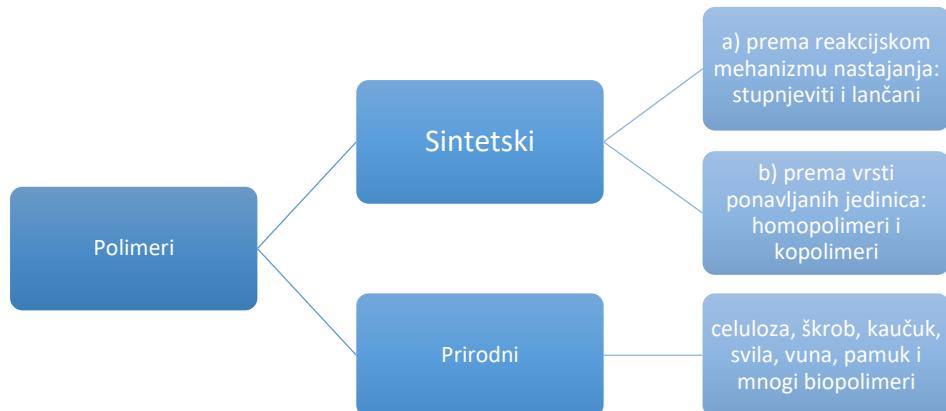
### 2.1. POLIMERNI MATERIJALI

#### 2.1.1. Podjela i nazivlje

Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekularnih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Polimeri su makromolekule i njihove dimenziije su vrlo velike, promjera 10-1000 nm pa ulaze u područje koloidnog razdjeljenja tvari. Današnja definicija je modificirana i definira polimere kao sve sintetske priređene i modificirane prirodne makromolekule. Prema Hermannu Staudingeru polimeri nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekularnih jedinica, monomera, kovalentim kemijskim vezama. Polimerizacija je kemijska reakcija povezivanja niskomolekularnih spojeva, monomera, kovalentom vezom u polimere. Stupanj polimerizacije DP (engl. *degree of polymerization*) označava broj ponavljanih jedinica neke polimerne makromolekule. To je zapravo omjer molekulske mase polimera ( $M_n$ ) i molekulske mase ponavljane jedinice ( $M_0$ ):

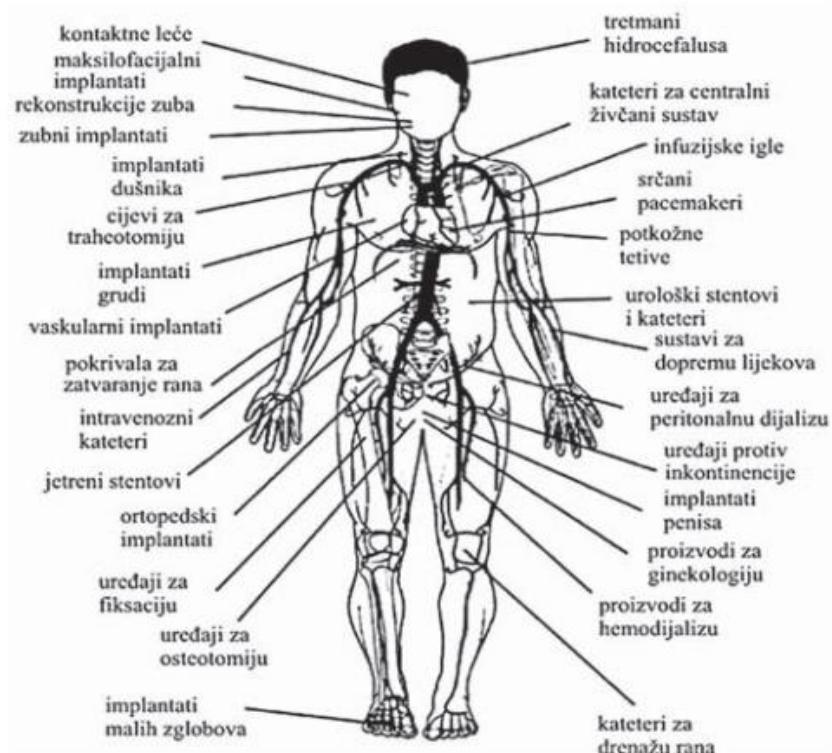
$$DP = \frac{M_n}{M_0}$$

Oni polimeri koji imaju mali stupanj polimerizacije nazivaju se *oligomerima* i lako su topljivi. Polimeri se mogu klasificirati u dvije velike skupine: prema podrijetlu i prema primjenskim svojstvima.<sup>2</sup>



Slika 1. Podjela polimera prema podrijetlu

Postoji još jedna podskupina polimera prema oblicima makromolekule. U nju spadaju linearne, razgranate, umrežene i trodimenzionalne makromolekule.

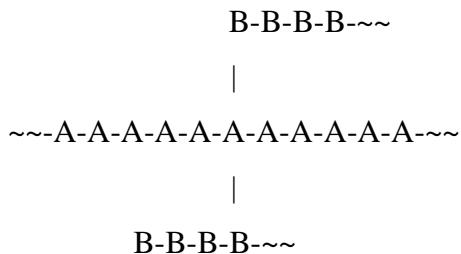


**Slika 2.** Područje primjene polimernih materijala u ljudskom tijelu<sup>3</sup>

Linearne makromolekule sastoje se od velikog broja ponavljanih jedinica (A) i krajnjih terminalnih skupina (S) i (B) koje nemaju znatan utjecaj na konačna svojstva polimera.



Razgrilate makromolekule sastoje se od glavnoga lanca koji je sastavljen od većeg broja ponavljanih jedinica te od bočnih lanaca koji su obično nižeg stupnja polimerizacije. Razgranost polimera posljedica je prisutnosti višefunkcionalnih monomernih jedinica koje imaju više reaktivnih skupina. Različit je broj bočnih skupina kod različitih vrsta polimera.



Umreženi polimeri nastaju kada su višefunkcionalne skupine prisutne u većem broju i tada nastaje umrežena trodimenzionalna struktura. Trodimenzionalne strukture mogu nastati kada se linearni lanci povežu kovalentim vezama pomoću određene niskomolekularne tvari. Na taj način dolazi do umreživanja poliizoprenskih molekula prirodnog kaučuka uz prisustvo sumpora. Taj proces naziva se *vulkanizacija*. Homopolimeri su vrsta polimera koji se sastoje od kemijski istovrsnih monomernih jedinica, a kopolimeri su vrsta polimera koji sadrže dvije ili više različitih vrsta ponavljanih jedinica. Kopolimeri mogu biti: statistički (engl. *random*), alternirajući, blok-kopolimeri i cijepljeni kopolimeri. Statistički kopolimer je najzastupljenija vrsta kopolimera zbog prisustva nasumičnog rasporeda ponavljačih jedinica.

Polimeri su uglavnom organskoga podrijetla i sastoje se pretežito od ugljika, vodika, kisika, dušika, a rjeđe sadrže i druge anorganske elemente kao B, Si, P, S, F i Cl. Ovisno o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri. Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome nego su strukturne jedinice anorganski temeljni lanci i bočne skupine. Najzastupljeniji su polisilani, poli(fosforonitril-klorid) i polifosforna kiselina. Glavni predstavnici poluorganskih polimera su polisilosani i poli(stanooksanati). Poliiioni nastaju disocijacijom ukoliko sintetski polimer ima ionizirajuće skupine koje se nazivaju polielektrolitima. Tipični primjer za poliiione je poli(akrilna kiselina).<sup>2</sup>

Nomenklatura polimera moguća je na tri različita načina: prema nazivu monomera, ponavljane konstrukcijske jedinice i njihovih struktura. Imenovanje prema nazivu monomera najčešće se pojavljuje kod lančanih polimerizacija i imenu monomera se doda prefiks *poli*. Primjeri za takav tip imenovanja su polietilen, polipropilen i polistiren. Ukoliko se polimer sastoji od supstituiranih spojeva ili je ime monomera sastavljeno u dvije riječi ili više riječi, uz prefiks *poli* monomer se odvaja zagradama. Ovaj tip imenovanja je prema ponavljanim konstrukcijskim jedinicama, a najčešće se upotrebljava kod stupnjevitih procesa polimerizacije. Također tipu polimerizacije podliježu idući polimeri: poli(etilen-tereftalat) i poli(heksametilen-adipamid). Imenovanje na temelju strukture ponavljanih konstruktivnih

jedinica izdaje IUPAC-ova komisija za nomenklaturu makromolekula. IUPAC-ova nomenklatura imenuje spojeve kao organske spojeve, npr. za polistiren naziv je poli(1-feniletlen) ili za poli(vinil-klorid) naziv je poli(1-kloretlen). Nazivlje kopolimera slično je nomenklaturi homopolimera, ali se između dva monomerna naziva dodaje određeni prefiks, ovisno o kojem tipu kopolimera je riječ. Prefiks "co" dodaje se onom kopolimeru kojem nije specificiran raspored nizanja strukturnih jedinica. Primjer je poli[stiren-*co*-(metil-metakrilat)]. Kada je riječ o statističkom kopolimeru koristi se prefiks, *stat*, primjerice kod poli(stiren-*stat*-butadien) ili o alternirajućem kopolimeru tada je prefiks *alt*, npr. poli(stiren-alt-meleinanhidrid). Blok kopolimeri imenuju se koristeći prefiks *block*, a graft kopolimer dodatkom prefiksa *graft* između glavnog i bočnog lanca. Primjeri su: poli(butadien-*block*-stiren) i polibutadien-*graft*-polistiren.<sup>2</sup>

Najzastupljenija monomerna funkcionalna skupna je ona s dvostrukim vezama, i to u vinilnim spojevima, dienima, aldehydima i ketonima, a zatim slijede višefunkcionalne skupine koje se često nalaze na dvije vrste molekula monomera kao što su karboksilne, hidroksilne ili amino skupine te epoksidne i izocijanatne skupine. Posebna vrsta monomera jesu ciklički monomeri koji se povezuju uz otvaranje prstena i nastajanje linearnih markomolekula.<sup>2</sup>

Polimere je moguće svrstati u različite kategorije, ovisno o njihovim značajkama: s obzirom na postanak (prirodni ili sintetski), kemijski sastav (anorganski ili organski), postupak polimerizacije (stupnjevita ili lančasta) i primjenu. U praksi, polimere se klasificira prema svojstvu ponašanja pri povišenim temperaturama u tri grupe:<sup>4</sup>

## 1. PLASTOMERI

Pri zagrijavanju omekšavaju i povećanjem temperature dolazi do rasta gibanja atoma oko njihovih ravnotežnih položaja i prekida veze među atomima. Hlađenjem se potiče ponovno stvaranje sekundarnih veza. Prerada polimera temelji se na ovom principu promjene temperature. Pri temperaturama većim od 700 °C dolazi do degradacije i razgradnje većine polimernih materijala.

## 2. ELASTOMERI

Elastomerni materijali ili kraće elastomeri poznatiji su pod nazivom guma. Gumeni

materijali ističu se zbog svojstva elastičnosti od čega i dolazi naziv elastomeri. Ostala svojstva koja karakteriziraju gume su nepropusnost na vodu i zrak, postojanost na visokim temperaturama i u agresivnim medijima te savitljivost pri niskim temperaturama. Glavni sastojak elastomera je kaučuk, koji može biti prirodni ili sintetski. Gumu je moguće pripraviti postupcima preoblikovanja i umrežavanja uz npr. sumpor pri povišenim temperaturama. Posljedično, stvaraju se kemijske veze između polimernih lanaca i nastaje trodimenzionalna mreža.

### 3. DUROMERI

Duromeri su skupina sintetskih polimernih materijala i sastoje se od gusto umreženih markomolekula, velike su čvrstoće, tvrdoće i toplinske postojanosti. Najprije polikondenzacijom monomera nastaju viskozni prepolimeri (smole) koje je jednostavno oblikovati i preraditi. Zatim, dodavanjem umreživala smole nepovratno otvrdnu, stvarajući pritom netopljive i netaljive proizvode.

**Tablica 1.** Istaknuta obilježja osnovnih skupina polimera<sup>4</sup>

Naziv	Obilježja obzirom na:			Makromolekule
	Taljenje	Topljenje	Bubrenje	
PLASTOMERI	da	da	da	Linearne i granate
ELASTOMERI	ne	ne	da/ne	Rjeđe prostorno umrežene
DUROMERI	ne	ne	ne	Gusto prostorno umrežene

**Tablica 2.** Povezanost strukture i ponašanja pri zagrijavanju polimernih materijala<sup>4</sup>

Naziv markomolekulne strukture	Sile koje su prisutne u materijalu	Ponašanje materijala pri zagrijavanju	Naziv skupine polimernih materijala
Linearne	Međuatomske i međumolekularne	Mekšanje	PLASTOMERI
Rijeđe umrežene	Međuatomske i međumolekularne	Elastičnost	ELASTOMERI
Prostorno umrežene	Isključivo međuatomske sile	Mekšanje pri zagrijavanju nije moguće	DUROMERI

## 2.1.2. Postupci pripreme i svojstva

Polimere je moguće pripremiti postupcima polimerizacije. Reakcije polimerizacije odvijaju se pod određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima, a prema mehanizmu i kinetici mogu se klasificirati u dvije grupacije: stupnjevite ili postupne i lančane polimerizacije.

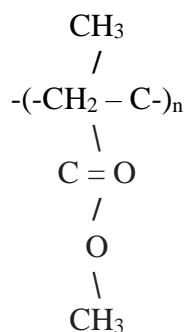
Stupnjevite reakcije polimerizacije odvijaju se u međustupnjevima koji su praćeni postupnim povećanjem stupnja polimerizacije tijekom dugog vremena polimerizacije. U početku se monomer spaja s monomerom i nastaje dimer te nakon određenog vremenskog perioda dimer se spaja s monomerom i nastaje trimer. Posljedično, na taj način raste lanac. Zbog postupnog rasta lanca i reverzibilnosti nekih od elementarnih reakcija potrebno je relativno dugo vrijeme i visoka temperatura kako bi se zadovoljile molekulske mase koje su primjenljive.

Lančane reakcije polimerizacije odvijaju se prema tipičnom mehanizmu koji se sastoji od inicijacije, propagacije i terminacije. Inicijacija podrazumijeva početak reakcije polimerizacije uz dodatak inicijatora koji mogu biti slobodni radikali, kationi i anioni. Također, proces inicijacije će se odvijati uz prisutnost posebnih inicijatora koji će s molekulama monomera tvoriti koordinirajuće kompleksne spojeve. Aktivni dijelovi inicijatora reagiraju s monomerom. Nakon toga u vrlo kratkom vremenskom periodu započinje rast lanca odnosno propagacija. Na kraju slijedi terminacija koja označava prestanak rasta lanca. Polimerizacija cikličkih, prstenastih monomera odvija se po mehanizmu lančane reakcije. Za vrijeme inicijacije i propagacije odvija se otvaranje prstena monomera uz nastajanje linearnih polimernih molekula. Da bi uopće došlo do reakcije polimerizacije, monomer koji će se koristiti mora biti čist.<sup>2</sup>

### 2.1.2.1. Poli(metil-metakrilat) (PMMA)

Kako je u ovom radu opisana primjena polimernih materijala u stomatologiji, najzastupljeniji polimer koji se koristi je poli(metil-metakrilat). Biti će opisana njegova priprava i svojstva.

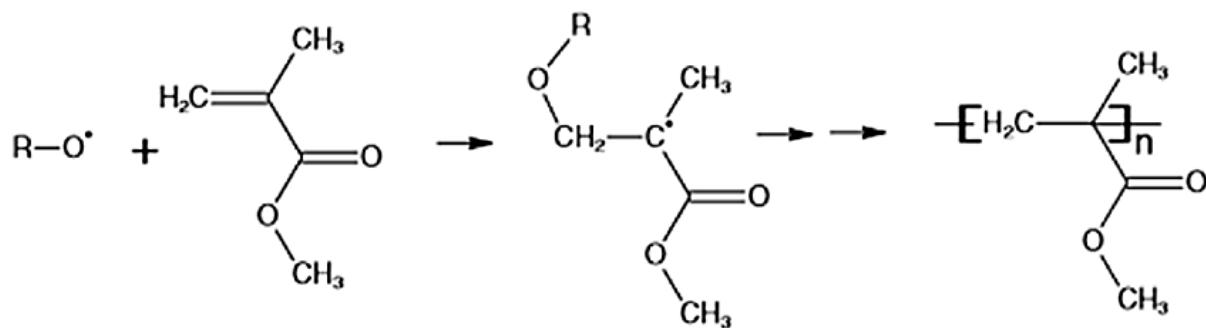
Poli(metil-metakrilat) je makromolekula u ataktnoj konfiguraciji, što znači da metilne i esterske skupine u ponavljanim jedinicama sprječavaju njihovo pravilno slaganje. Rezultat toga je amorfnost i prozirnost PMMA. Propušta 93 % bijelog i 75 % ultraljubičastog svjetla što mu daje bolja optička svojstva od stakla pa je nazvan "organsko staklo".<sup>2</sup>



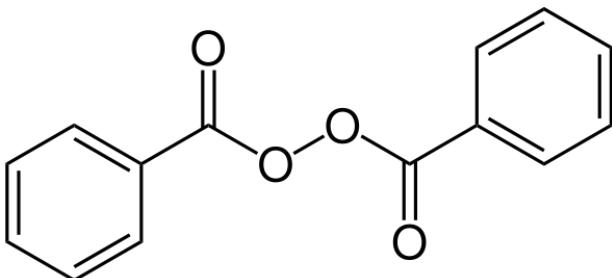
**Slika 3.** Strukturna formula poli(metil-metakrilata)

Zbog prisutnosti polarnih esterskih grupa povećane su međumolekulske veze, a time i čvrstoća i tvrdoća. Ovaj polimer dobro se prerađuje i postojanog je oblika. Također, postojan je na utjecaj atmosferilija, kisika i svjetla. Zbog polarnosti je smanjen utjecaj na reakciju oksidacije jer polimeri koji imaju polarnu skupinu imaju i polarnu stabilizaciju i zato veću otpornost prema utjecaju kisika. Nasuprot tome, nedostaci su krtost, niski temperaturni interval upotrebe ( $60-80^{\circ}\text{C}$ ) te zapaljivost. Topliv je u monomeru, esterima, ketonima, halogeniranim i aromatskim ugljikovodicima, mravljoj i ocetnoj kiselini.<sup>2</sup>

Metil-metakrilat vrlo je reaktiv monomer i podliježe lančanoj polimerizaciji. Najčešće se priprema postupcima u suspenziji i u masi uz dodatak radikalnih inicijatora. Najčešće se kao inicijator koristi benzoil-peroksid.



**Slika 4.** Reakcije polimerizacije poli(metil-metakrilata)<sup>5</sup>



**Slika 5.** Inicijator benzoil-peroksid<sup>6</sup>

Tim postupkom, uz dodatak omešivača, dobiva se polimer koji je vrlo visokih molekulskih masa i izvrsnih mehaničkih svojstava. Kako bi se smanjila topljivost PMMA i povećala otpornost na abraziju presvlači se slojem polisilosana. Tim postupkom otpornost na abraziju mu je povećana za 75 puta. Također, moguće je modificirati njegova svojstva kopolimerizacijom s nekim drugim monomerima poput stirena ili akrilonitrila. Već 1946. godine više od 60 % svih proteznih baza bilo je izrađeno od poli(metil-matakrilata) što ukazuje na njegova dobra svojstva. Naziv koji se u svakodnevnom životu pojavljuje za PMMA je pleksiglas. Razlog zašto se primjenjuje u stomatologiji su svojstva iznimne optičke jasnoće, visokog sjaja i male težine. U usporedbi s običnim stakлом, dvostruko je lakši, a otpornost na udarce je dvostruko veća. PMMA je zapaljiv polimer i GOI (*granični indeks kisika*) iznosi 17. GOI se definira kao najmanja količina kisika u smjesi kisik-dušik koja je potrebna da ispitno tijelo gori pod normiranim uvjetima (ASTM D-2863-77 i ISO 4589-1984).<sup>1</sup> Ukoliko neki polimer ima  $GOI > 21$ , on ne izgara na zraku i takvi materijali se nazivaju "samogasivi" materijali. Nažalost, PMMA ne spada u tu skupinu. Da bi se smanjila gorivost PMMA, u osnovni polimerni materijal dodaju se *retardatori* ili *inhibitori gorenja*. Njihova uloga je zaustaviti ili inhibirati jedan ili više ciklusa u procesu izgaranja. Smanjenje gorenja omogućiti će spojevi koji sadrže halogene elemente, fosfor ili anorganske soli koje zagrijavanjem stvaraju pjenasti karbonizirani zaštitni sloj na polimernoj površini. Primjeri nekih od tih spojeva su  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$  i  $NH_4Cl$ . Smjese fosforevih spojeva upotrebljavaju se kao dodaci za smanjenje gorivosti prozirnih polimernih materijala kao što je PMMA, a neki od njih su: trikrezil-fosfat, alkil-fosfati i halogenirani alkil-fosfati.

Poli(metil-matakrilat) se u industriji prerađuje prešanjem, ekstrudiranjem, zavarivanjem, ultrazvukom i sl. Povezivanjem susjednih polimernih lanaca polivalentnim vezama putem polifunkcionalnih monomera ili djelovanjem zračenja nastaju polimerne mreže. Često se

umrežuju akrilatni polimeri koji se primjenjuju u stomatologiji pomoću polifunkcionalnih monomera kao npr. dimetakrilati etilenglikola ili hesksametilglikola. Ovim postupkom nastaju smole poboljšanih mehaničkih svojstava, a i samim postupkom umrežavanja smanjuje se mogućnost apsorpcije vode. Također, umrežavanjem se smanjuje topljivost polimera u organskim otapalima. Najvažnija svojstva koja mora imati polimer da bi se mogao primjenjivati u stomatologiji svakako su biokompatibilnost, struktura s odgovarajućim mehaničkim i fizičkim svojstvima, uključujući bakteriološko, fiziološko i patološko ponašanje.<sup>7</sup>

Svojstva polimernih materijala primijenjenih u stomatologiji moraju zadovoljavati propisane norme s obzirom na uvjete u usnoj šupljini. Čimebenici koji utječu na sam materijal su zvačne sile, promjena temperature, promjena pH od kiselog do alkalanog, slina obogaćena enzimima i bakterijama. Također, ukoliko se polimer koristi kao nadomjestak on treba ostati biološki inertan. Svakako nezaobilazna svojstva koja polimer mora posjedovati su mehanička, a najznačajnija su tvrdoća, čvrstoća, modul elastičnosti, otpornost na trošenje, uključujući toplinsko i udarno opterećenje. Iznimno važna svojstva su fizikalno-kemijska poput netopljivosti polimera u usnoj šupljini, male apsorpcije vode, neutralni okus i miris te dimenzijska stabilnost. Potrebno je razmatrati i toplinsku stabilnost polimera i njegovo staklište,  $T_g$ . Upravo je staklište prijelazna temperatura pri kojoj amorfni polimer u čvrstom stanju prelazi u viskoelastično stanje i bitno mijenja mehanička svojstva. Metakrilatni polimeri prihvataljivi su zbog svojih radnih svojstava jer su bezopasni pri obradi nadomjestka. Također, pozitivne strane su jednostavnost pripravljanja i oblikovanja. Polimerizacija je okarakterizirana visokim iskorištenjem tako da je udio neproreagiranog monomera veoma malen. Estetska svojstva također se uzimaju u obzir. Protetski nadomjestci postavljaju se u usnu šupljinu, koja je svojevrsni "živi" sustav. Uz to, procjenjuje se njihova biofunkcionalnost, biokompatibilnost i biodegradacija. Biofunkcionalnost podrazumijeva da je materijal sposoban obavljati predviđenu funkciju kroz određeno vrijeme. Biokompatibilnost se definira kao sposobnost materijala da se ponaša biološki inertno u organizmu. Materijali ne smiju uzrokovati alergijske reakcije i ne smiju biti mutageni i kancerogeni. Uz to, moraju biti netoksični za pacijente, terapeuta i tehničara. Pojam biodegradacija označava promjene koje se događaju na materijalu pod utjecajem sredine u kojoj se nalazi. Tako se određeni materijal podvrgava toksikološkim i patološkim testovima.

**Tablica 3.** Nazivi polimernih materijala i primjena<sup>4</sup>

Naziv polimera	Primjena
Polietilen niske gustoće, PE-LD	folije, plastične vreće, boce
Polietilen visoke gustoće, PE-HD	cijevi, profili; ambalaža; strojni dijelovi
Polipropilen, PP	dijelovi podložni mehaničkim opterećenjima, kemijskim utjecajima i utjecaju vode (strojni dijelovi); igračke; posude u kućanstvu
Poli(vinil-klorid), PVC	elementi armatura, spojni dijelovi, kućišta i propeleri pumpi; umjetna koža; boce
Polistiren, PS	ambalaža u prehrambenoj industriji; toplinska i zvučna izolacija
Poliamid, PA	strojni elementi u autoindustriji (zupčanici, kotači, dijelovi mjenjača, spojki, ležajeva, izolacijski dijelovi i dr.); kućišta elektrouređaja
Poli(etilen-terafthalat), PET	ambalaža u prehrani i medicini; tekstilna vlakna; strojni elementi (ležajevi, zupčanici i sl.); elektroindustrija; audio i video vrpce
Polikarbonat, PC	prozirni i čvrsti elementi u elektroindustriji, autoindustriji, prehrani i medicini; zaštitne kacige; kupole; kompaktni diskovi
Poli(metil-metakrilat), PMMA	prozirni dijelovi reklama i natpisa otpornih na atmosferske utjecaje; dijelovi interijera i sanitarija (obloge, namještaj i sl.); zaštita od buke
Poli(tetrafluoretilen), PTFE	samopodmazivi klizni ležajevi, brtve, oblozi, cijevi za kemikalije; obloge na tavama za pečenje; izolacija na kablovima
Nezasićene poliesterske smole, UP	dijelovi ili cijeli trup broda (ojačanestaklenim vlaknima); nosivi elementi u građevini
Epoksidne smole, EP	smola za lijevanje, lakovi

### 2.1.3. Primjena

Polimerni materijali se primjenjuju u stomatologiji, i općenito u zdravstvenim djelatnostima. Najčešće se primjenjuju u fiksnoj protetici kao materijali za fasetiranje. Fasetiranje podrazumijeva nanošenje materijala na cjelokupnu prednju površinu zuba u cilju poboljšanja njegove boje, oblika ili pozicije. Ono uključuje minimalno brušenje zubnog tkiva.<sup>7</sup>

Također, polimeri se primjenjuju kao privremene krunice i mostovi. Zubna kruna predstavlja vidljivi dio zuba, a čine ju čvrsta tkiva dentin i zubna caklina. Dentin je unutarnji sloj zuba dok je zubna caklina vanjski sloj, prirodno bijele boje koja ima sposobnost propuštanja prirodne svjetlosti. Nijansu boje zuba definira upravo ta translucentnost zubne cakline i prirodne boje dentina. Zubna kruna može se sanirati mostom ili ugradnjom zubnog implantata izrađenog primjerice od polimernog materijala.<sup>8</sup>



**Slika 6.** Primjena polimernih materijala za izradu krune i mosta<sup>9</sup>

Materijali koji se koriste za izrađivanje umjetnih kruna i mostova najčešće su poli(metilmetakrilat) (PMMA), poli(etil-metakrilat) (PEMA), epimini i hibridi (bis-akrilična kompozitna smola). Polimerni materijali zastupljeni su i u mobilnoj protetici. Koriste se za izradu baze proteze. U tu svrhu najčešće se topлом polimerizacijom priređuju akrilati. Nadalje, polimerni materijali svoje mjesto našli su u izradi umjetnih zuba. Proizvode se u više boja, oblika i veličina. Danas se najviše koriste oni umjetni zubi izrađeni od akrilatnih i modificiranih akrilatnih polimera. Oni su zastupljeni gotovo u preko 95 % slučajeva. Polimerni zubi izrađuju se u slojevima s različitim bojama, debljinom i translucencijom, kako

bi se zadovoljila što reprezentativnija prirodnost izgleda zuba. Materijal koji je primjenjen kao pomoćni materijal u stomatologiji je vosak. On je zastavljen u protetskim ordinacijama i zubotehničkim laboratorijima. U mobilnoj protetici koristi se za izradu voštanih bedema, kao sastavnog dijela zagrizne šablone, koja služi za utvrđivanje zagrliza te postavljanje umjetnih zubi. Također, koristi se još za modeliranje onih dijelova klasičnih i metalnih skeletiranih proteza koji se zamjenjuju akrilatom. Uglavnom se koriste za uzimanje otisaka.<sup>1</sup>

Kao materijali za otiske koriste se polisulfidi, silikoni i polieteri. Njihova primjena dana je prema ISO 4823 *International Standard Organisation*, DIN 3913 i BSI 4269 *British Standards Institution*. Nadalje, primjenjuju se smolasti kompozitni materijali koji se sastoje od organske smolaste matrice, anorganskih čestica punila i graničnog sloja koji ih povezuje. Najzastupljeniji dio je organski, a on se sastoji od dimetakrilatnog monomera (DMA) visoke molekulske mase, a to je aromatski bisfenol-A-glicidil dimetakrilat (Bowenova smola). On je izrazito viskozan pa ga je potrebno razrijediti sa trietilen-glikol-dimetakrilatom (TEGDMA). Također, često se koristi kao smolasta matrica uretan dimetakrilat (UDMA) koji pokazuje nižu viskoznost i bolju sklonost polimerizaciji.<sup>10</sup>

## **2.2.POLIMERNI MATERIJALI U STOMATOLOGIJI**

### **2.2.1. Vrste polimernih materijala**

Polimerni materijali često se koriste u stomatologiji. U ovom radu, opisana je primjena polimernih materijala za mobilnu i fiksnu protetiku. Mobilna protetika predstavlja protetske radove poput zubnih proteza i umjetnih zuba. Najčešće se izrađuju na bazi akrilatnih materijala. Ovisno o vrsti primijenjene polimerizacije, razlikovat će se svojstva i stupanj polimerizacije. Razlikuju se topolopolimerizirajući, autopolimerizirajući, svjetlosnopolimerizirajući i mirkovalnopolimerizirajući polimerni materijali.

Fiksna protetika obuhvaća protetske radove poput kompozitnih faseta te konfekcijskih krunica i mostova. Krunice i mostove moguće je izraditi od PMMA, PEMA, epimina i hibrida. U ovom radu opisana je primjena polimernih materijala kao materijala za uzimanje otisaka, a u tu svrhu koriste se ireverzibilni i reverzibilni hidrokoloidi, polisulfidi, adicijski i kondenzacijski silikoni te polieteri. Razlikuju se prema vremenu potrebnom da se povežu, dimenzijskoj stabilnosti i ugodnosti za pacijenta. Neki su ugodni za pacijenta kao što su polieteri, a neki imaju neugodan miris po sumporu npr. polisulfidi. Uz to, polimerni materijali koriste se kao materijali za ispune i punjenje korijenskog kanala. Za punjenje korijenskog kanala koriste se štapići gutaperke koja je crvenkaste boje.

U prošlosti su se koristili dentalni amalgami no zbog potencijalnog štetnog djelovanja žive sve se manje koriste. Najčešće se koriste kompozitni materijali gdje polimerna matrica može biti Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, EGDMA, Bis-DMA, a anorganske čestice punila su veličine  $\mu\text{m}$  i najčešće se koriste kvarc, silicijev dioksid i aluminijev (III) oksid. Svojstva polimera moguće je modificirati kopolimerizacijom. Na taj način poboljšavaju se loša svojstva udarne čvrstoće akrilatnih smola kopolimerizacijom s elastomernim materijalima, a na taj način pripravlja se metilmetakrilat-butadin.

Biorazgradljivi polimeri, koji se koriste u stomatologiji kao kiruški konci, mogu se izraditi od sljedećih materijala: poliglikolida, polilaktida, polikaprolatkona i polidioksanona. Polimerni materijali nezamjenjivi su materijali u stomatologiji i u budućnosti će svojstva materijala biti unaprijedena i postojat će veći izbor materijala za primjenu.

## 2.2.2. Oblici primjene

### 2.2.2.1. Fiksna protetika

Stomatološka protetika je grana stomatologije kojom se nadomještaju izgubljeni zubi, korigiraju se postojeći, tj. poboljšava se funkcija i estetski izgled zuba, a samim tim poboljšava se kvaliteta života pacijenta. Dijeli se na fiksnu i mobilnu.<sup>11</sup>

Fiksna protetika dio je stomatološke protetike koji se u užemu terapijskom smislu bavi izradom krunica i mostova, samostalno ili s ostalim stomatološkim disciplinama.<sup>12</sup> Fiksna protetika odnosi se na trajno fiksiranje protetike na prirodne zube ili implantate.

U fiksnu protetiku spadaju zubne fasete, krunice, mostovi i proteze postavljene na zubne implantate.<sup>13</sup>

1. Zubne fasete (engl. Veneers) predstavljaju najmanje invazivnu metodu za promjenu oblika, položaja i boje zuba. One omogućavaju maksimalno očuvanje zubne strukture uz minimalno brušenje ili čak sasvim bez brušenja zuba.<sup>14</sup> Kod lјuskica za zube, uklanja se do 1 mm cakline prednje površine zuba. Lјuskice su indicirane u slučajevima kada želimo korigirati boju, oblik, položaj, veličinu zuba, a služe za zatvaranje prostora među zubima ili kao nadoknada odlomljenih bridova i rubova.<sup>15</sup>
2. Krunica je fiksni nadomjestak koji se postavlja na prirodne zube, a kojom se nadomještaju jako oštećeni i/ili estetski neprihvatljivi zubi. Zub koji se nadograđuje potrebno je prethodno izbrusiti (prilagoditi), kako bi se na njega mogla postaviti krunica.<sup>11</sup>
3. Zubni most je fiksni protetski nadomjestak kojim se nadomešta jedan ili više izgubljenih zuba, kao što im i sam naziv kaže, dentalni mostovi povezuju prekinute zubne nizove u jednu cjelinu te se na taj način vraća potpuna funkcionalnost. Zubni mostovi se dakle koriste kada želimo ispuniti prazninu između zubi. Uobičajen i najjednostavniji je most sačinje od tri zuba.<sup>11</sup>



**Slika 7.** Ugradnja zubnog implatanta i zubnog mosta<sup>16</sup>

U nekim studijama pokazalo se da su metalnokeramički radovi zastupljeni u 38 % slučajeva u sveukupnom broju fasetiranih protetskih radova. Keramičke fasete pokazuju prednosti pred polimernim fasetama, a razlozi su bolja reprodukcija i postojanost boje, translucentnost, te mogućnost izrade faseta bez retencije. Keramički materijali manje su podložni abraziji i imaju veću čvrstoću od polimernih materijala. Iz tih razloga omogućeni su vrlo dobri estetski rezultati koji su nepromjenjivi kroz duži vremenski period. Sa druge strane, loša karakteristika keramike je lom fasete. Iako se lomovi događaju u svega 2-3 % slučajeva, popravak fasete u usnoj šupljini je često puta onemogućen. Keramika je osjetljiva na udarce i prije postavljanja keramičkih faseta stomatolog bi trebao biti upoznat sa navikama pacijenta. Ukoliko pacijent prakticira neke športske aktivnosti (borilačke vještine, adrenalinski sportovi) treba razmisiliti o implementaciji keramike. U tu svrhu moguće je koristiti polimerne fasete.

Najčešća kontraindikacija koja se javlja u primjeni keramičkih faseta je bruksizam. Bruksizam je poremećaj kretanja stiskanja i škripanja zubima. To je ponavljana aktivnost mišića i zglobova karakterizirana škripanjem i struganjem zubima i/ili stiskanjem donje čeljusti. Bruksizam ima dvije različite manifestacije: može se pojaviti tijekom sna ili u budnom stanju. Najčešći simptom bruksizma je abrazivno trošenje zuba.<sup>17</sup> Budući da se keramička fasa u slučaju puknuća može samo nepotpuno, a uz to i vrlo skupo popraviti, pri ovakvim indikacijama prednost se daje polimernim materijalima. Polimer je moguće popraviti u usnoj šupljini, ukoliko je došlo do loma, nadomeštanjem dijela materijala i ponovnim procesom polimerizacije. Polimernim fasetama osim što se omogućuje funkcionalna i estetska uporaba, zadovoljen je i ekonomski aspekt što polimerne fasete približava većem broju pacijenata. Izazovi s kojima se stomatolozi susreću u domeni keramičkih faseta su teškoće vezane uz tehničku stranu radnog postupka. Naime, oksidni sloj koji se stvara s unutrašnje strane

krunice tijekom pečenja keramičkih slojeva može činiti probleme prilikom namještanja. Polimerni materijali mogu se implementirati kao rješenje ovoga problema.

Današnji polimerni materijali su usavršeni i usavršavaju se još uvek te iz te perspektive mnogi autori ne nalaze ekstremne razlike između polimera i keramike. Današnji polimerni materijali su manje abrazivno osjetljivi. Veliki nedostatak je nepostojanje kemijske veze između polimera i metalne podloge na koju se postavlja.

#### 2.2.2.1.1. Kompozitne fasete

Fasetiranje je postupak nanošenja keramičkih ili polimernih navlaka na zube čija je caklina istrošena, oštećena ili je izgubila prirodnu nijansu, a postoji mogućnost popunjavanja manjih praznina među zubima. Najčešće se izrađuju kod restauracije krune nakon traume ili karijesne destrukcije koja prelazi na vestibularnu (ploha zuba koja je okrenuta prema obrazu ili usnama) površinu. Potpune fasete upotrebljavaju se za zatvaranje dijastema (povećan prostor) između krune i uspostavu kontaktne točke, ispravljanje blagih anomalija boje, veličine ili oblika zuba. Također se koriste i za nadoknadu gubitka jednog ili obaju bridova zuba. S obzirom na način izrade, dijele se na izravne i neizravne kompozitne fasete.<sup>18</sup>



**Slika 8.** Pojednostavljeni prikaz lijepljenja zubne fasete na oštećene zube<sup>4</sup>



**Slika 9.** Primjena faseta za zatvaranje dijastema<sup>19</sup>

Sloj koji se nanosi na metalnu konstrukciju naziva se opaker, a funkcija mu je neutralizirati boju metalne konstrukcije. Opaker je dvokomponentna smjesa tekućine i praha koji se miješaju u omjeru (1:1). Nakon miješanja smjesa se kistom nanosi na metalnu podlogu (u jednom ili više slojeva) i potom se polimerizira. Opakerski materijal najčešće je titanov-oksid ili cink-oksid. Sekundarna funkcija opakera je adhezivno djelovanje pri čemu se nastoje uspostaviti van der Waalsove sile s oksidima metalne površine. Postoje varijante jednokomponentnog opakera koji smanjuje mogućnost pogreške zubotehničara prilikom miješanja. Nakon što se opakerski sloj formira, postavlja se željeni polimerni materijal. Postavljeni polimerni materijal može polimerizirati tlačno-toplinski ili svjetlosno. Za svjetlosnu polimerizaciju primjenjuje se aparat za svjetlosnu polimerizaciju. Nakon toga materijal se obrađuje glodalima (frezama) te se polira.<sup>1</sup>

#### 2.2.2.1.2. Vrste privremenih krunica i mostova izrađenih od polimernih materijala

Prema načinu izrade privremene krunice i mostove dijelimo na:

- konfekcijski izradene krunice
- individualno izradene krunice i mostove

##### 1. Konfekcijske krunice

Najbrži i najjednostavniji način postavljanja privremenog rada je prilagodba konfekcijske krunice na bataljak. Bataljak je dio izbrušenog zuba na koji će se oblikovati budući nadomjestak. Materijali od koji se izrađuju konfekcijske krunice su metal, prozirni celuloid i polikarbonat. Metalne krunice postavljaju se kao privremeno sredstvo zaštite na stražnjim

zubima. Celulozni acetat je transparentni materijal koji je proziran i dodatkom sintetskog materijala modificira se boja krunice. Polikarbonatne krunice imaju izrazito dobra estetska svojstva i najprihvatljivije su kao konfekcijski privremeni nadomjestak zuba.

## 2. Individualno izrađene krunice i mostovi

S obzirom da se na tržištu nude mnogi materijali različitih tvorničkih naziva za izradu privremenih krunica i mostova, najbolje ih je klasificirati prema kemijskom sastavu:

- Poli(metil-metakrilati) (PMMA)
- Poli(etyl-metakrilati) (PEMA)
- Epimini
- Hibridi

Svaka od ovih skupina ima svoje prednosti odnosno nedostatke u odnosu na ostale skupine.

Poli(metil-metakrilati) su vrlo slični, po svojem kemijskom sastavu, onima od kojih se izrađuju proteze u mobilnoj protetici, samo što su obojeni pigmentima u boji zuba. Dobra svojstva ovog materijala su stabilnost boje i postizanje visoke ispoliranosti rubova. Nedostatak akrilatne smole je visoka temperatura polimerizacije ( $74^{\circ}\text{C}$ ) te veliki stupanj kontrakcije. Kontrakcija podrazumijeva sakupljanje tj. stezanje materijala. Polimer sadrži pigmente, aktivator (benzoil-peroksid) za poticanje polimerizacije, dok monomer inhibitore (hidrokinon) za produžetak roka trajanja te vezujuće sredstvo (umreživač, *cross - linking agent*) za povećanu otpornost na površinsko trošenje.

Poli(etyl-metakrilati) (PEMA) imaju nižu temperaturu polimerizacije ( $51.5^{\circ}\text{C}$ ) što ih čini manje štetnim za zubnu pulpu. Loša svojstva ovog materijala su manja tvrdoća i manja otpornost na habanje. Tijekom polimerizacije materijal se nalazi u gumastom stanju čime je omogućena manipulacija i uklanjanje suviška s preostalih zubi. Manja kontrakcija i dulje radno vrijeme čini ga vrlo prihvatljivim za primjenu kao privremena krunica ili most.

Epimini imaju temperaturu polimerizacije oko ( $39^{\circ}\text{C}$ ) te približno 4 % ostatnog monomera nakon polimerizacije. Velika prednost im je mala kontrakcija pri polimerizaciji. Nedostatak je količina zaostalog monomera koji može uzrokovati alergijske reakcije kod nekih pacijenata.

Hibridi predstavljaju kombinaciju više materijala, a u većini slučajeva riječ je o bis-akriličnoj kompozitnoj smoli koja ima, u usporedbi sa drugim materijalima, najveću tvrdoću. Primjenjuju se u slučaju izrade privremenih radova većih raspona. Najteži su za pripremu u usporedbi sa prethodno navedenim materijalima. Manjkavost ovog materijala je pojavljivanje mjehurića koje dovodi do upijanja tekućine iz usne šupljine i promjene boje.<sup>1</sup>

#### 2.2.2.2. Mobilna protetika

U prošlosti su korišteni različiti materijali poput zlata i slonove kosti za izradu zubnih proteza. Otkrićem kaučuka (Goodyear, 1839.) započela je masovna proizvodnja mobilnih proteza. Međutim, kaučuk je bio estetski i higijenski neprihvatljiv jer je apsorbirao vodu, tj. slinu s mikrobiološkim sadržajem te ostacima pića i hrane. Stoga se tragalo prema "idealnjem" materijalu. Sintetski polimeri počeli su se razvijati u razdoblju od 1850. do 1935. godine. Proizvedene su vinilne smole, bakelit i celuloid. Zbog nedostataka, poput savijanja u ustima, teškoća pri oblikovanju i lošeg okusa po kamforu (omekšivač), nisu bili široko primjenjivani. Godine 1935. proizведен je materijal iz metakrilatne smole, pod nazivom Kallodent (ICI Ltd., UK).<sup>1</sup> 1940.-ih akrilatna smola je postala uobičajeni materijal za izradu baza mobilnih proteza, a i danas je široko zastupljena zbog dobrih estetskih svojstava, pristupačne cijene, jednostavnosti tehnologije, mogućnosti popravka i podlaganja. Ipak, idealni materijal ne postoji i svaki materijal ima određene nedostatke, a kod PMMA su to nedovoljna čvrstoća, krhkost i polimerizacijsko skupljanje. Pokušalo se primijeniti i *najlon*, termoplastični poliamid, koji je neupotrebljiv u uvjetima usne šupljine zato što se u vlažnoj sredini savija i deformira pod utjecajem povišenih temperatura te lako gubi boju. Epoksi smole pokazuju dobra mehanička svojstva, visoku čvrstoću, tvrdoću i žilavost te dobru adheziju na metal. Međutim, žuta boja, visoka apsorpcija vode i toksičnost nedostaci su ovog materijala. Polikarbonati su zahtjevni za smekšavanje jer je potrebno dovesti visoke temperature kako bi se oblikovala proteza i nedostatak im je što apsorbiraju vodu.<sup>1</sup>

Danas je najčešći način polimerizacije protezne baze uz pomoć inicijatora u svrhu nastanka slobodnih radikala, a s obzirom na vrstu aktivacije postoje različite vrste polimerizacijskih postupaka. Polimerizacija se aktivira uz pomoć topline ili elektromagnetskih valova različitih valnih duljina (UV-svetlo, vidljivo svjetlo, mikrovalovi,  $\gamma$ -zrake) ili kemijske tvari (najčešće N-dimetil-p-toluidin), što je slučaj kod hladnoplimerizirajućih polimera. Prema ISO

standardu br. 1567:1997, polimeri za izradu baze proteze podijeljeni su u nekoliko vrsta s obzirom na njihov sastav i postupak polimerizacije:<sup>1</sup>

## 1. Toplopolimerizirajući polimeri

Najbolji i najrašireniji način izrade baza mobilnih proteza je topla polimerizacija. Akrilatno „tjesto“ nastaje miješanjem PMMA praha i MMA kapljevine. S obzirom na trajanje postupka i način kivetiranja, postoji nekoliko podvrsta polimerizacijskih postupaka. Podvrste su: uobičajena topla polimerizacija, ubrzana polimerizacija i injekcijska polimerizacija.

### Ubrzana polimerizacija

Ubrzana polimerizacija razlikuje se od konvencionalne toplinske u vremenu trajanja jer je najbrža vrsta toplinske polimerizacije, a cilj je da se u što kraćem vremenu proizvede više proteza. Trajanje ove varijante polimerizacije je oko 30 do 40 minuta, za razliku od konvencionalne koja traje više od 2 sata. Kiveta s akrilatnim tjestom, budućom protezom, stavlja se odmah u kipuću vodu. Da bi se izbjegla plinska poroznost zbog hlapljenja monomera, u akrilatno tjesto dodaje se aktivator. U ovom slučaju prisutna je polimerizacija aktivirana dvostrukim mehanizmom, toplinom i kemijskim aktivatorom. Hlađenje kivete do sobne temperature, nakon polimerizacije kod ovog, kao i kod svih toplinskih vrsta polimerizacije, treba biti postupno. Naglo hlađenje može prouzročiti unutrašnju napetost u proteznoj bazi što će rezultirati deformacijom proteze.

## 2. Hladnopolimerizirajući polimeri

Sastav ove vrste polimera sličan je PMMA materijalu za topnu polimerizaciju. Dodatkom aktivatora u monomer – kapljevinu (MMA) započinje polimerizacija te nije potrebno utrošiti toplinu ili koristiti elektromagnetsko zračenje. Ovakva polimerizacija često se naziva autopolimerizirajućom ili hladnopolimerizirajućom jer se odvija pri sobnoj temperaturi. Aktivator, najčešće N-dimetil-p-toluidin, nakon miješanja polimernog praha i monomerske kapljevine, djeluje na inicijator u PMMA prahu (benzoil-peroksid), pa tako nastaju prvi radikali koji započinju daljnji tijek polimerizacije. Reakcija polimerizacije je egzotermna te se razvija visoka temperatura u akrilatnom tjestu.

### 3. Svjetlosnopolimerizirajući polimeri

Ova vrsta polimerizacije aktivirana je vidljivim svjetlom te se učestalo koristi u dentalnoj patologiji, a postupno je uvedena i u protetiku u izradi baze proteze. Materijal koji se koristi sastoji se od akrilatnog kopolimera i akrilatnog monomera. Sastoji se od uretan-dimetakttilatne osnove s akrilnim kopolimerom, uz dodatak mikro-silikatnog punila. Postoje razne mogućnosti materijala u obliku plastičnih ploča, štapića i gela. Polimerizacija se odvija u aparatu koji kao izvor zračenja ima halogene žarulje, koje daju svjetlo valne duljine 400-500 nm.

### 4. Mikrovalnopolimerizirajući polimeri

Ova vrsta polimerizacije iznimno je korisna zato što je prisutno vrlo malo ostatnog monomera (0,5 – 0,6 %) i protezna baza dimenzionalno je stabilna. Polimerno tijesto, nakon miješanja kapljevine i praha, stavlja se u posebne kivete koje su izrađene od otpornih umjetnih smola, a ne od metala. Naime, metalne kivete ne propuštaju mikrovalove. Polimerizacijski postupak traje 3 minute. Kiveta se okreće u mikrovalnoj pećnici kako bi se polimerno tijesto ravnomjerno obuhvatilo mikrovalovima. Ukoliko se polimeriziraju protezne baze koje imaju metalni skelet, tada se kivete moraju okrenuti nakon 1,5 min te dodatno polimerizirati 1,5 min. Zbog nepropuštanja mikrovalova unutar metalnog dijela, polimerni dio baze proteze ne bi bio u potpunosti polimeriziran. Moguće je pojavljivanje plinske poroznosti kod debljih slojeva protezne baze zbog hlapljenja monomera.

#### 2.2.2.2.1. Proteze i umjetni zubi

Mobilne, parcijalne i potpune proteze često se upotrebljavaju i izrađene su u većini slučajeva od PMMA. Nedostatak im je što je PMMA krhak i može doći do loma proteze zbog naprezanja koja nastaju kao posljedica žvačnog sustava.

PMMA uveden je u stomatologiju 1937. godine kao materijal za izradu baze proteze. Tako je dobro bio prihvaćen od strane stomatologa da je do 1946 godine 98 % svih proteza bilo izrađivano iz PMMA. Akrilati su vrlo korisni i zanimljivih svojstava jer se mogu modelirati u bilo koji oblik ili boju kako bi vjerno oponašali zube, gingivu, ili kožu. Rabe se za izradu baza proteza, umjetnih zuba, za fasete krunica i mostova, privremene krunice i mostove,

ortodontske retainere i maksiofacijalne proteze. Razlog zašto se akrilati koriste za izradu baze proteza su postojanost, zadovoljavajuća termička svojstva, preciznost i dimenzijska stabilnost, kemijska stabilnost, netopljivost i slaba apsorpcija oralnih fluida, manjak okusa i mirisa, biokompatibilnost, prirodni izgled, stabilnost boje, adhezija na akrilat, keramiku i metal, jednostavnost izrade i relativno malen trošak popravka.<sup>1</sup>

U početku su korišteni linearni akrilati, dok se danas koriste umjereno umreženi. Glavne komponente praha su PMMA zrnca koja su dobivena mehaničkim usitnjavanjem većih dijelova polimera, ili mikro-perle dobivene suspenzijskom polimerizacijom koje su veličine 100 μm. Današnja istraživanja otkrivaju svojstva i ponašanje nano zrnaca. Prah PMMA je proziran, staklastog izgleda te mu se dodaju inicijator (benzoil peroksid), anorganski (soli kadmija ili željeza) ili organski pigmenti, opakeri (titan-oksid i cink-oksid) i plastifikator (di-butil-ftalat). Za razliku od praha, kapljevina MMA (metil-metakrilat) je bistra, lako hlapljiva i vrelište je pri temperaturi od 100,3 °C. U nju su dodani: inhibitor (hidrokinon) i umreživač (etilen-glikol-di-metakrilat). MMA kapljevina podložna je adicijskoj polimerizaciji pod utjecajem svjetla stoga joj se dodaje inhibitor kako bi produžio vijek skladištenja i spriječio polimerizaciju monomera pri sobnoj temperaturi. To je ujedno i razlog zašto je MMA kapljevina pakirana u tamno-smeđim staklenim bočicama. Svrha umreživača je poboljšavanje fizikalnih svojstava polimerizata koja se manifestiraju kao veća otpornost od nastanka napuklina.<sup>1</sup>

Staklište (T<sub>g</sub>) uspješno polimerizirane proteze, npr. postupkom dugovremene tople polimerizacije PMMA, iznosi oko 120 °C. Staklište kod hladnopolimerizirajućih polimera je 100 °C, a kod kraćih toplinskih postupaka staklište je oko 105 °C. Ovisno koji materijal se koristi za izradu proteze mijenja se i staklište. Primjerice kod poli(etil-metakrilata) iznosi 65 °C, poli(propil-metakrilata) iznosi 35 °C, a kod poli(butil-metakrilata) iznosi 20 °C. Odabir materijala iznimno je važan zato što može doći do smekšavanja i deformacije proteze pri uporabi vrućih pića ili pri poliranju proteze. S obzirom da su akrilati podložni lomu, bolje je koristiti kopolimere nego li homopolimere te one akrilate s razgranatim polimernim lancima od onih linearnih.<sup>20</sup>

Slaba zamorna i udarna čvrstoća poticaj su za neprestano pronalaženje boljih i pristupačnijih materijala. Modifikacijom polimera tj. dodavanjem sastojaka koji ne ulaze u polimerizacijsku reakciju, može se poboljšati udarna čvrstoća akrilatne smole. Dodaju se elastomeri koji

apsorbiraju energiju udarca i na taj način sprječavaju lom proteze. Na taj način naprave se kopolimeri između akrilatnih smola i elastomera. Primjeri za to su metilmakrilat-butadin ili metil-makrilat-butadien-stiren kopolimeri. Kopolimerizacijom je povećana udarna čvrstoća i do deset puta. Međutim, ovi kopolimeri nisu često korišteni zbog visoke cijene. Zbog slabije zamorne čvrstoće kod ovih materijala, ipak u nekim slučajevima dolazi do loma proteze.

U takvu vrstu materijala spadaju i vinilni kopolimeri. Postoji nekoliko takvih proizvoda, od kojih neki moraju biti kivetirani injekcionim postupkom. Jedan od proizvoda je kopolimer metilmakrilata i hidroksietil-makrilata. Ojačani akrilati su polimeri ojačani butadin-stiren gumom. Čestice gume se povezuju s metil-makrilatom i stvaraju akrilatnu matricu. Polimeriziraju se kao i drugi topolopolimerizirajući akrilati.<sup>1</sup>

Neprestano se razvija ugradnja umjetnih vlakana visokog modula elastičnosti u bazu proteze. U prijašnjim pokušajima pokušavalo se ugraditi staklena vlakna u bazu proteze no bezuspješno zato što su krajevi vlakana često virili izvan površine proteze i irritirali oralnu sluznicu. Današnja vlakna su sofisticiranija, a primjer za to je da se baza proteze ojačava sa umetcima graftnih vlakana. Implementacijom vlakana poboljšava se žilavost materijala, ali ova tehnika nije široko zastupljena zbog kompleksnosti samog postupka i potrebe da se vlakno stavi na točno ona mesta koje su pod najvećim naprezanjem, što nije lako pogoditi. Također, zbog crne boje vlakana mijenjaju se estetska svojstva proteze. Druga vlakna koja se mogu koristiti za ojačavanje baze proteze su aramidna vlakna koja su vrlo žilava. Njihov nedostataci su poteškoće pri ugradnji u bazu proteze i boja samih vlakana. Razvijena su i koriste se i razna druga vlakna, s manjim ili većim uspjehom kao npr.: poli-etylenska, poliesterska, najlonska i poli(metil-makrilatna). U nekim radovima je pokušano ojačati akrilat pomoću metalne konstrukcije (prečke ili mrežice) no one su oslabile polimernu strukturu proteze. Postoji uvjerenje koje je u skladu s rezultatima istraživanja da se akrilat deformira i odvaja od metalne konstrukcije te se stvaraju novi prazni prostori na kojima dolazi do naprezanja. Time se slabi proteza i povećava mogućnost nastajanja loma.<sup>1</sup>

Umjetni zubi mogu se izraditi iz keramičkih ili polimernih materijala. Obje vrste materijala proizvode se u više različitih boja, oblika i veličina kako bi se zadovoljila individualna estetska i funkcionalna potreba pacijenata. Danas se najviše koriste umjetni zubi izrađeni od akrilatnih i modificiranih akrilatnih polimera.

Polimerni zubi izrađuju se u slojevima s različitim bojama, debljinom i translucencijom, a cilj je postizanje što prirodnijeg izgleda. Umjetne zube moguće je proizvesti pomoću metalnih

kalupa u koje se postavlja polimerno tijesto koje se oblikuje tlačnim ili injekcijskim postupkom. Gingivalni i središnji dio zuba izrađuje se iz neumreženog ili manje umreženog polimera kako bi se omogućila bolja veza s polimerom baze proteze. Vanjski, tj. površinski sloj polimernog zuba izrađen je iz umreženog polimera jer se time postiže veća otpornost od stvaranja napuklina. Akrilatni zubi kemijski se vežu za bazu proteze, lako se bruse kako bi se konturirao oblik zuba. Slojevitost polimernog materijala pomaže u oponašanju boje i translucencije prirodnog zuba. Nedostatak umjetnih polimernih zuba je što su mekši od keramičkih zuba i puno brže se troše. Koriste se više od keramičkih jer postoji uvjerenje da manje opterećuju zubne grebene od keramičkih zuba.<sup>1</sup>

#### 2.2.2.3. Materijali za otiske i njihova primjena

Otisni materijali koriste se za snimanje oblika zubi i alveolarnih grebena. Postoji širok izbor dostupnih otisnih materijala svaki sa svojim svojstvima, prednostima i nedostacima. Materijali u uobičajenoj primjeni mogu biti klasificirani kao elastični i neelastični po sposobnosti materijala da se izvadi preko podminiranih mesta i vrati u prvobitni oblik. Elastični materijali za otiske mogu se rastezati i saviti bez da pretrpe deformaciju. Koriste se za izradu djelomičnih i pokrovnih proteza, protetskih radova na implantatima, te krunica i mostova. Elastični materijali su hidrokoloidi, polisulfidi, polieteri i silikoni. Neelastični materijali su kompozicijski termoplastični materijali, otisni gips, cink-oksid eugenol i otisni voskovi.<sup>21</sup>

Potpuna proteza protetski je nadomjestak za izgubljene prirodne zube i tkiva usne šupljine. Koristi se kao terapija kako bi uspostavila narušenu zvačnu, fonetsku i estetsku funkciju. Da bi se dobile informacije o stanju u usnoj šupljini koristi se funkcijski otisak. Primjenom funkcijskog otiska omogućuje se određivanje fiziološke granice, veličina ležišta te mnoge druge varijable koje omogućuju stabilan ležaj potpune proteze, a uz to i nesmetano nošenje za pacijenta. Najčešće se primjenjuje tehnika mukodinamskog otiska za uzimanje funkcijskog otiska. Kod ove metode koristi se individualna žlica na kojoj se izrađuju stoperi i oblikuju se rubovi od različitih materijala.

Cilj uzimanja otiska je dobivanje najpreciznijih informacija o stanju u usnoj šupljini. Kako bi se osigurao najtočniji otisak potrebno je primijeniti najbolji materijal te biti upoznat s mogućnostima takvog materijala u različitim situacijama i uvjetima. Materijal koji se

upotrebljava trebao bi pokazivati iznimno dobra svojstva kako bi se koristio. Neka od tih svojstava su: vrijeme stvrdnjavanja, dobra hidrofilna svojstva, otpornost na trganje, otpornost na deformacije, elastičnost, dimenzijska stabilnost te miris i okus materijala.

Prvi anatomske otiske uzima se od alginata (ireverzibilni hidrokoloid) koji se mora držati u vlažnoj posudici prije izljevanja. Potom slijedi dezinfekcija otiska potapanjem otiska nekoliko minuta u otopinu hipoklorita. Također, pacijent treba prije uzimanja otiska isprati usnu šupljinu sa dezinfekcijskim sredstvom kako bi se umanjio broj bakterija.<sup>22</sup>

S obzirom na elastičnost materijale za otiske moguće je klasificirati u dvije skupine. Prvu skupinu čine neelastični materijali: sadra, kompozicijske termoplastične mase, cink oksid eugenol paste i voskovi. Drugu skupinu čine elastični materijali poput sintetičkih elastomera (polisulfidi, silikoni, adicijskog i kondenzacijskog tipa, polieteri) i hidrokoloidi (reverzibilni i ireverzibilni).<sup>10</sup>

**Tablica 4.** Prednosti i nedostaci materijala za funkcione otiske<sup>10</sup>

MATERIJAL	PREDNOSTI	NEDOSTACI
Ireverzibilni hidrokoloidi	Brzo vezivanje, jednostavna tehnika, niska cijena	Nedovoljan prikaz detalja
Reverzibilni hidrokoloidi	Hidrofilni, produljeno radno vrijeme, niska cijena	Slaba stabilnost, niska otpornost na trganje, potrebna posebna oprema
Polisulfidni polimeri	Visoka otpornost na trganje, jednostavno lijevanje modela	Upitna stabilnost, neugodan miris, dugo vrijeme vezivanja, potrebna pažnja pri uporabi
Kondenzacijski silikoni	Jednostavni za uporabu, ugodni za pacijenta, kratko vrijeme vezivanja	Hidrofobni, loše vlaženje površine, dimenzionalno nestabilni
Adicijski silikoni	Dimenzionalno stabilni, ugodni za pacijenta, kratko vrijeme vezivanja, automatizirano miješanje	Hidrofilni, cijena

## 1. Neelastični materijali za uzimanje funkcijskih otisaka

### 1.1.Termoplastični materijali

Glavna karakteristika ove grupacije materijala je termoplastičnost, odnosno plastičnost tijekom zagrijavanja, a stvrdnjavanje pri hlađenju. Sastav termoplastičnog kompozicijskog materijala sastoji se od termoplastičnih smola i voskova, organskih kiselina, punila i anorganskog pigmenta. Pri temperaturi od 45 °C termoplastični materijal unosi se u usnu šupljinu, a nakon toga hlađi se na temperaturu usne šupljine (37 °C) pri čemu postaje tvrd. Proces razmekšavanja i stvrdnjavanja je reverzibilni fizički proces, a nije kemijska reakcija. Ovisan je o temperaturi. Da bi se termoplastični materijal mogao ispravno upotrebljavati zahtijeva spretnost pri rukovanju. Izrazito je važno da razmekšavanje materijala ne utječe štetno na fizička svojstva zbog produženog zagrijavanja ili pregrijavanja. Prednost ovog materijala je što se relativno brzo stvrdne na sobnoj temperaturi ili temperaturi usne šupljine.<sup>10</sup>

### 1.2. Voskovi

Voskovi su složene organske tvari. Prema primjeni dijele se na pomoćne voskove, voskove za modeliranje i gotove tvorničke voštane strukture. Sa topim voskom moguće je vrlo jednostavno rukovati i može ga se rezati nakon hlađenja. Vosak kod većeg broja pacijenata ne uzrokuje iritacije i nema neugodnog mirisa. Nedostatak je iskrivljavanje pri vađenju iz žlice. Uz to, ohlađeni vosak je veoma krhak i podložan pucanju.<sup>10</sup>

### 1.3. Autopolimerizirajuće akrilatne smole

Autopolimerizirajuće akrilatne smole (samostvrdnjavajuće ili hladno-stvrdnjavajuće) su ona vrsta smola koje polimeriziraju bez djelovanja izvora topline. Neke smole su iritirajuće i stvaraju nelagodu kod pacijenata. Mogu biti vrlo intenzivnog i neugodnog mirisa. Uslijed egzotermne reakcije polimerizacije povećava se temperatura materijala pa ga je potrebno izvaditi iz usne šupljine prije nego što polimerizacija završi. Povećanje temperature može biti neugodno za pacijenta.<sup>10</sup>

## 2. Elastični materijali za uzimanje funkcijskih otisaka

Elastični materijali dijele se u dvije skupine po kemijskom sastavu: sintetički elastomeri (gumasti materijali) i hidrokoloidi. Zajednička im je osobina da nakon stvrdnjavanja ostaju elastični.

### 2.1. Polisulfidi

Pojavili su se 1953.godine i bili su prvi gumasti materijali za primjenu u stomatologiji. Prije nego što se postave, potrebno je osnovnu masu i aktivator istisnuti na papirnatu podlogu u istom dužinskom omjeru te ih promiješati do homogenosti.

Prednosti su:

- dimenzijska stabilnost
- preciznost otiska
- dostupnost otisaka različitih viskoznosti

Loše karakteristike polisulfida su:

- neugodan miris po sumporu
- smeđa obojenost materijala (od olovnog oksida)
- dugo povezivanje materijala u ustima (10 - 12 minuta)

Zbog navedenih negativnih osobina, polisulfidni materijali rijetko su zastupljeni u praktičnom radu.<sup>10</sup>

### 2.2. Silikoni

Silikoni su polimerni organosilicijevi spojevi u kojima su silicijevi atomi naizmjenično povezani s kisikovim atomima u velike lančane (linearne) ili umrežene strukture.<sup>21</sup>

Ovisno o načinu kemijske reakcije pripravljanja silikona, razlikuju se dva tipa silikona: kondenzacijski i adicijski tip.

### 2.2.1. Kondenzacijski silikoni (polisilanoli)

Kondenzacijski silikoni se još nazivaju i K - silikoni ili C - silikoni (engl. *condensation*). Osnovu kondenzacijskog tipa čini polisilosan s OH skupinama. Pri njegovu vezivanju oslobađaju se nusprodukti, alkohol ili vodik. Ukoliko se oslobađa alkohol, rezultat je gubitak materijala na težini i deformacija materijala, tj. dolazi do neželjenih dimenzijskih promjena. Na slici 10. prikazan je otisak od ovog tipa materijala.

Prednosti kondenzacijskih silikona su što se mogu obojiti u bilo koju boje te im je kraće vrijeme otvrđnjavanja u ustima te su bez mirisa. Vrijeme otvrđnjavanja u ustima im je (6-8 min) što je relativno kratko u usporedbi sa drugim materijalima i to ih čini prihvatljivijim od polisulfida, osobito iz perspektive ugodnosti za pacijenta. Nedostatak ovog materijala je njegov izrazito hidrofobni karakter te slaba mogućnost ovlaživanja.<sup>10</sup>

### 2.2.2. Adicijski silikoni (polivinilsilosani, A-silikoni)

Adicijski silikoni nastaju adicijskom polimerizacijom bez oslobađanja nusprodukata. Takva vrsta reakcije im omogućuje dimenzijsku stabilnost i preciznost otiska s 0.05 % kontrakcije što je izrazito korisno. Nakon što se otisak izvadi iz usne šupljine, osjetljiv je na vlagu pa ga je potrebno čuvati na suhom mjestu kako bi zadržao dobru dimenzijsku stabilnost. U usporedbi sa kondenzacijskim silikonima adicijski silikoni imaju veću dimenzijsku stabilnost. Posebnost ovoga materijala je da su osjetljivi na manipulaciju rukavicama koje sadrže lateks, a one se često primjenjuju u stomatološkim ordinacijama. Na slici 10. prikazan je otisak od adicijskog silikona.<sup>10</sup>

## 2.3. Polieteri

Polimerizacija polietera razlikuje se od ostalih elastomera, tj. nema nusprodukata što rezultira dobrom dimenzijskom stabilnošću. Materijalu je potrebno da se poveže oko 5 minuta što ga čini izrazito ugodnim za pacijenta. U rijetkim slučajevima uočene su kontraindikacije poput iznenadnog pečenja, bockanja, svraba i opće nelagode u ustima. Potrebno je biti oprezan pri implementaciji ovih materijala kod pacijenata koji su skloni razvijanju alergijskih reakcija. Tada je potrebno izabrati drugi elastomerni materijal. Nedostaci polietera su što je vrlo čvrst nakon stvrđnjavanja te se teško vadi iz nekih područja. Današnja primjena bazirana je isključivo na otiskivanju bezubih nepodminiranih čeljusti. Izrazito su skupi i pri korištenju

ovog materijala pojavljuju se česte pogreške zbog pripreme otiska. Potrebna je vještina i iskustvo kako bi se postigla pravilna masa tako da se materijal može postaviti u žlicu za otiske.<sup>10</sup>

Ring opening polimerizacija je važna vrsta polimerizacije u stomatologiji kod pripreme materijala za otiske. Etilenamin reakcije koriste se u reakcijama stvrdnjivanja polietera.<sup>1</sup>

## 2.4. Hidrokoloidi

Hidrokoloidi spadaju u skupinu elastičnih materijala, ali se po svojem sastavu bitno razlikuju od sintetičkih elastomera. Većinu sastava čini voda, stoga je logično da su izrazito hidrofilni, ali će svaka promjena u količini vode utjecati na preciznost otiska. Fenomeni koji su važni za hidrokoloide su: isparavanje vode (evaporacija), upijanje vode (imbibicija) i sinereza. U usta pacijenta unose se hidrokoloidi u tekućem stanju (sol), zatim slijedi gelatinizacija materijala kako bi poprimio želatinozno (gel) stanje kada je dovoljno elastičan da se može izvaditi iz usta. Hidrokoloide je moguće klasificirati u dvije skupine: ireverzibilni i reverzibilni hidrokoloidi.<sup>23</sup>

### 2.4.1. Ireverzibilni hidrokoloidi

Ireverzibilni hidrokoloidi pojavljuju se u prahu koji se miješa s vodom kako bi se postigla pasta kojom je moguće dobiti otisak pacijenta. Kako se tehnologije proizvodnje svakim danom sve više usavršavaju, ovi materijali postaju sve precizniji za otiske, ali još uvek nedovoljno precizni za izradu modela na kojima se izrađuju fiksno-protetički radovi. Studijski modeli izrađuju se od ireverzibilnih hidrokoloidea. Spremnići u kojima se prah skladišti moraju biti dobro zatvoreni kako prah ne bi stupio u kontakt s vlagom. Način miješanja i količina vode izrazito su važani kako se ne bi uzrokovala deformacija nakon vađenja otiska iz usne šupljine. Nakon što se otisak izvadio iz usne šupljine, ispiri se hladnom vodom kako bi se odstranila slina.

### 2.4.2. Reverzibilni hidrokoloidi

Na tržištu su prisutni proizvodi u gel stanju u tubama (viskozniji) ili štapićima koji su hermetički zatvoreni kako ne bi došlo do isušivanja materijala. U aparatu sa zagrijanim kupeljima materijal se prevodi u sol stanje. Otiskivanje se provodi uz specijalne žlice sa

dvostrukim dnom kroz kojeg struji hladna voda. Ona će materijal u ustima iz sol stanja prevesti u gel stanje (tijekom 10 minuta). Njihova karakteristika je da mogu ocrtati fine detalje preparacije na zubu pa ih neki stručnjaci smatraju i najpreciznijim otisnim materijalima. Zbog većinskog sastava vode (više od 80 %) dimenzijski su nestabilni zbog pojave evaporacije pa ih se nakon otvaranja mora brzo izliti.<sup>23</sup>

#### 2.4.3. Dezinfekcija otisaka

Nakon što je izvađen iz usta, otisak je potrebno dezinficirati jer je bio u doticaju s tjelesnim tekućinama i izvor je potencijalnih zaraznih bolesti (hepatitis, HIV, TBC) koje je moguće prenijeti putem krvi. Na dimenzijske promjene nakon dezinfekcije najmanje su osjetljivi polisulfidi i silikoni pa se za njihovu dezinfekciju mogu upotrebljavati gotovo svi preparati. Najčešće se upotrebljavaju preparati jodoforma, klora i fenola. Za dezinfekciju polietera preporučuju se pripravci klora, a za hidrokoloide dezinficijensi na bazi klora i jodoforma.<sup>20</sup>



**Slika 10.** Funkcijski otisci izrađeni od: adicijskog silikona (lijevo), kondenzacijskog silikona (sredina) i cink oksid eugenol paste (desno) – klinička slika<sup>10</sup>



**Slika 11.** Funkcijski otisci izrađeni od: sadre (lijevo), adicijski silikon (sredina) i termoplastičnog materijala (desno) – klinička slika<sup>10</sup>

#### 2.2.2.4. Punila (ispune)

Punjene korijenskog kanala podrazumijeva brtvljenje korijenskih kanala biološki neaktivnim materijalima. Smisao brtvljenja je ispuniti prostor glavnoga korijenskoga kanala i što potpunije zabrtviti apeksni otvor (otvor koji pripada vršku zubnog korijena). Punjenje korijenskog kanala moguće je ostvariti kada je kanal dovoljno oblikovan i pripremljen za zahvat, tj. kada je sterilan (negativan bakteriološki nalaz). Kanal treba biti isušen i ne smije biti akutnih upala u periapikalnom (područje vrška korijena) području. S obzirom da nijedan materijal na zadovoljava u potpunosti sve potrebne uvjete za punjenje kanala, primjenjuju se najmanje dvije vrste punila. Najčešće je to kombinacija gutaperke (polutvrdog materijala) i punila koje se stvrdnjuje u kanalu (cement).<sup>20</sup>

##### 1. Gutaperka

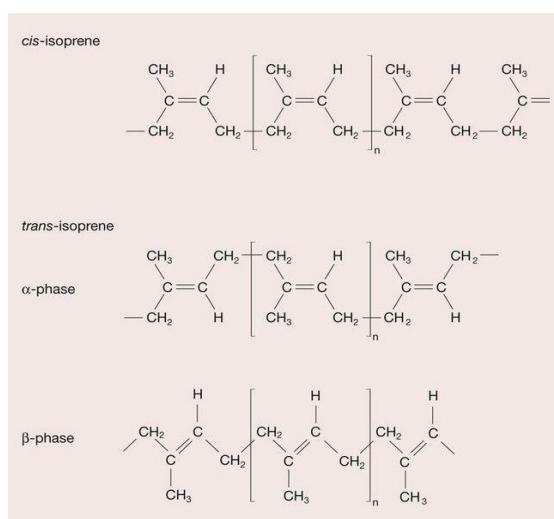
Vrste punila s obzirom na konzistenciju dijele se na: meka punila koja ostaju trajno meka (paste), meka punila koja se s vremenom stvrdnjavaju u korijenskom kanalu (cementi), polutvrda (štapić gutaperke), tvrda punila (mogu biti elastična kao što su srebrni i zlatni štapić i rigidna npr: krom-kobaltni štapić). Kao zasebnu skupinu može se izdvojiti materijale koji se temelje na biokeramici.<sup>20</sup>

Gutaperka se za punjenje korijenskog kanala koristi se od 1867. godine. Gutaperka predstavlja osušen mlječni sok dobiven iz biljne vrste *Palaquium gutta*. Mlijecni sok moguće je dobiti zarazivanjem kore drveta ili ekstrakcijom lišća. Gutaperka je zapravo *trans*-poliizopren za razliku od kaučuka koji je *cis*-poliizopren. S obzirom na strukturu ovih politerpena razlikuju se njihova svojstva. Gutaperka je tvrđa, krhija i manje elastična od kaučuka.<sup>24</sup> Gutaperka je dugi hidrokarbonski lanac i izoprenski dio prirodne gume. Crvenkaste je boje, krut je i translucentan materijal na sobnoj temepraturi. Pri 25 °C postaje elastična, a omekašava pri temperaturama većim od 60 °C. Gutaperka ne provodi toplinu, a svojstvo plastičnosti postiže kada je zagrijana na temperaturu od 40 do 45 °C. Otapa se u organskim otapalima, a najbolje u kloroformu, benzenu, eukaliptusovu ulju, ali i u eteru i acetonu. Linearna struktura gutaperke (*trans*-poliizopren) posljedica je položaja CH<sub>2</sub> grupe na suprotnoj strani od dvostrukе veze. Prirodna guma (*cis*-poliizopren) ima CH<sub>2</sub> lance na istoj strane dvostrukе veze. Iz tog razloga je gutaperka tvrđa, krhkija i manje elastična od prirodne gume.



**Slika 12.** Biljna vrsta *Palaquium gutta*<sup>25</sup>

Ukoliko se prirodno stvorena  $\alpha$  kristalična gutaperka zagrije na 65 °C, nastaje amorfna kapljevina. Polaganim hlađenjem (0,5 °C/h) ponovno se stvara  $\alpha$ -gutaperka. Brzim hlađenjem kristalizira  $\beta$ -forma gutaperke. Nakon određenog vremena  $\beta$ -gutaperka prelazi u stabilniju  $\alpha$ -gutaperku i kao posljedica toga prijelaza materijal postaje krhak. Da bi se izbjegao taj prijelaz, gutaperka se drži na hladnom mjestu. Ukoliko dođe do pojave krhkosti, potrebno je gutaperku držati u vrućoj vodi 1 minutu. Za uporabu u dentalnoj medicini, gutaperka dolazi u obliku standardiziranih i nestandardiziranih štapića koji promjerom i oznakama (brojevi ili boja) odgovaraju endodontskim instrumentima. Štapići gutaperke zapravo sadržavaju samo 18 do 22 % gutaperke, a 56 do 75 % cinkova oksida, 1,5 do 17 % sulfata teških metala, te voska i smole od 1 do 4 %. Gutaperka je relativno netoksična, a citotoksičnost ovisi o dodatcima.<sup>20</sup>



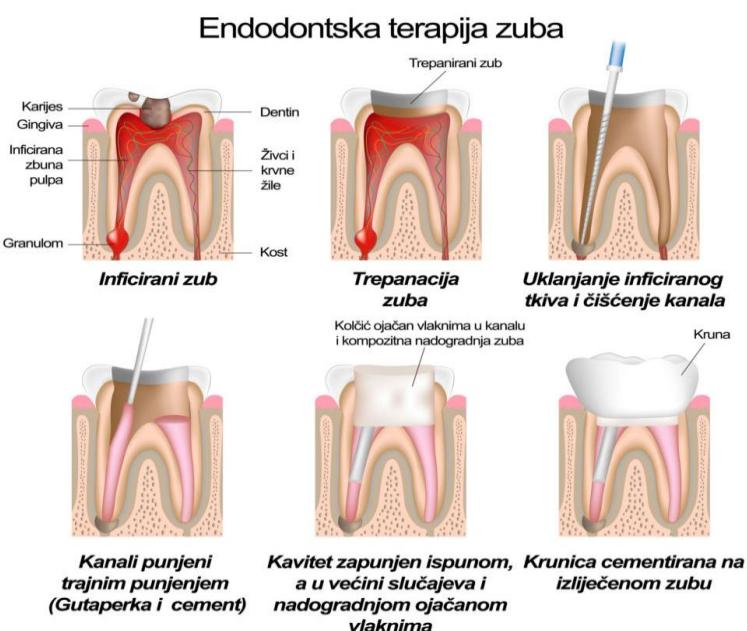
**Slika 13.** Strukturna formula gutaperke u  $\alpha$ - i  $\beta$ -fazi<sup>20</sup>

## 1. Meka punila koja se stvrdnjuju u korijenskom kanalu

Primjenjuju se cementi koji se unose u kanal kada su mekani, a nakon određenog vremena se stvrdnu. Glavni predstavnici su: kloroperka, eukaperka i jodoformni cement. Kloroperka se dobiva kada se gutaperka otopi u kloroformu, no kako je kloroform kancerogen, kloroperka se ne preporučuje za upotrebu. Pozitivno svojstvo jodoformnog cementa je jako antiseptičko djelovanje koje se uz dodatak cinkova oksida može sporo resorbirati. Sve dok se ne resorbira, izaziva dugotrajnu iritaciju i bol. Jodoformni cement je toksičan i zbog teškog uklanjanja iz korijenskog kanala ne preporuča se kao sredstvo za punjenje kanala. Materijal sa pozitivnim svojstvima je eukaperka koji se dobiva otapanjem gutaperke u eukaliptolu, koji ima antibakterijski i protuupalni učinak. Eukaperka se unosi u kanal u pastoznom stanju te kako otapalo hlapi ona se postepeno stvrdnjuje. Tijekom stvrdnjavanja dolazi do promjene volumena i poroznosti materijala.<sup>1</sup>

## 2. Cementi temeljeni na umjetnim smolama

Cementi temeljeni na umjetnim smolama su: epoksi smole, epoksi-aminske smole te cementi temeljeni na akrilatu i polietilenu, polikarboksilatni cementi i staklenoionomerni cementi, dok su cementi temeljeni na polivinilskim smolama povučeni iz uporabe.<sup>1</sup>



Slika 14. Pojednostavljeni prikaz endodontske terapije zuba i punjenje korijenskog kanala<sup>27</sup>

### 3. Dentalni amalgami

Dentalni amalgam također se koristi kao materijal za ispune zuba. Amalgam je slitina žive s jednim ili više metala. Zbog svojih svojstava bio je najčešće upotrebljavan materijal u restaurativnoj stomatologiji, a spominje se već u 6.stoljeću pr.n.e. u medicinskim spisima Su Kunga iz doba dinastije Tang.<sup>28</sup>

Prednosti dentalnih amalgama su njihova niska trošivost, otpornost na djelovanje pritisnog opterećenja, niska cijena i jednostavno rukovanje. Nedostaci su neestetski izgled, opasnost od toksičnog djelovanja žive te nemogućnost vezivanja za tvrda zubna tkiva.

Kompozitni materijali počeli su se primjenjivati kao zamjena za potencijalno toksične amalgame koji sadrže elementarnu živu. Kompozitni materijali umjetno su proizvedeni višefazni materijali željene kombinacije najboljih svojstava konstitutivnih faza. Sastoje se od kontinuirane faze (matrice) koju okružuje dispergirana/ diskontinuirana faza. Primjenjuju se u restaurativnoj stomatologiji, a to je grana stomatologije koja se bavi složenim intervencijama na oboljeloj ili traumatski oštećenoj pulpi zuba (najčešće je riječ o karijesu). Kompozitni materijali zamijenili su dentalne amalgame zbog njihovog potencijalnog toksičnog učinka zbog prisutnosti elementarne žive koja se rabi pri njihovoj izradi. Štetni utjecaji mogu biti lokalni, u usnoj šupljini, ali i sustavni zbog širenja na ostale dijelove organizma. Kompozitni materijali moraju zadovoljavati svojstva ovisna o sastavu i međusobnom odnosu pojedinih sastojaka te odnosa pojedinog materijala prema promjenjivim uvjetima u usnoj šupljini. Temperatura u usnoj šupljini varira između 32 i 37 °C, ovisno o vanjskoj temperaturi i otvaranju usta. Unošenjem različite hrane i pića temperatura može dosegnuti i raspon od 0 do 70 °C. Znatan utjecaj na kompozitni materijal ima i pH sline koja u uravnateženim uvjetima ima vrijednost od 4 do 8,5. Ukoliko pacijent često konzumira kisela pića i koristi lijekove, često se u tim situacijama mijenja pH sline i povećava se raspon od 2 do 11.<sup>29</sup>



**Slika 15.** Usporedba amalgama i polimernih materijala<sup>30</sup>

Mehanizam očvršćavanja kompozita ostvaruje se trostupnjevitom reakcijom radikalne polimerizacije i umreživanjem, pri čemu nastaje makromolekularna mreža u kojoj ostaju zarobljene čestice anorganskog punila. Polimerizaciju je moguće pokrenuti kemijski ili fotokemijski ovisno o vrsti korištenih inicijatora. Stupnjevi radikalske polimerizacije su:

1. Inicijacija – homolitičkom razgradnjom inicijatora oslobadaju se radikali koji adicijskom reakcijom s monomerima stvaraju nove radikale
2. Propagacija – kontinuirana adicija velikog broja molekula monomera uz nastajanje makromolekularnih radikala
3. Terminacija – povećanjem konverzije polimerizacije dolazi do zaustavljanja rasta lančanih makromolekula

Tijekom očvršćavanja kompozita dolazi do promjene volumena tijekom polimerizacije, a razlog tome su pomicanja i stvaranje prostorne organizacije molekula monomera u molekule polimera. Promjena volumena, tj. stezanje materijala može biti od 1,6 do 5,7 %, no uobičajeno je stezanje do 3%.<sup>9</sup>

Polimerizacija aktivirana svjetлом ima prednost pred kemijskom polimerizacijom. Razlozi su sljedeći: dugo vrijeme rukovanja, viši stupanj konverzije, manja poroznost jer se inicijator homogenizira u smjesu, veća postojanost boje te ušteda vremena. Zbog prethodno navedenih razloga, kemijski inicirana polimerizacija rijetko se koristi u restaurativnoj stomatologiji.<sup>29</sup>

#### 2.2.2.5. Biorazgradljivi polimeri i primjena kao kируški konci

Biorazgradnja ili biološka razgradnja proces je tijekom kojeg se organske tvari razlažu uz pomoć mikroorganizama i njihova enzimskog djelovanja pri čemu im se bitno mijenja kemijska struktura. Proizvodi razgradnje su ugljični dioksid, biomasa i voda ili metan. Može biti u prisutnosti kisika (aerobna razgradnja) ili u odsutnosti kisika (anaerobna). Biorazgradljivi polimeri su polimeri koji se razgrađuju u biološkoj okolini: tlu, moru, vodi (rijeke, jezera), ljudskom ili životinjskom tijelu enzimskom ili neenzimskom razgradnjom. Brzina biorazgradnje ovisi o: okolišu (temperatura, prisutnost kisika, vlage) i svojstvima polimernog materijala (struktura, morfologija, kristalnost, topljivost i molekulska masa).<sup>31</sup>

Naime, polimeri na bazi laktične (mlječne) i glikolne kiseline odnosno materijali koji sadrže poli(dioksanon), poli(trimetilen-karbonat), poli( $\epsilon$ -kaprolakton) imaju svojstvo biorazgradljivosti. Da bi polimer bio biorazgradljiv mora zadovoljavati sljedeće čimbenike:

- ne smije biti toksičan ni izazivati upalne procese,
- nakon upotrebe mora se probaviti u organizmu bez ostavljanja tragova,
- mora biti jednostavan za proizvodnju i obradu,
- vijek trajanja mu mora biti dovoljan za primjenu za koju je namijenjen

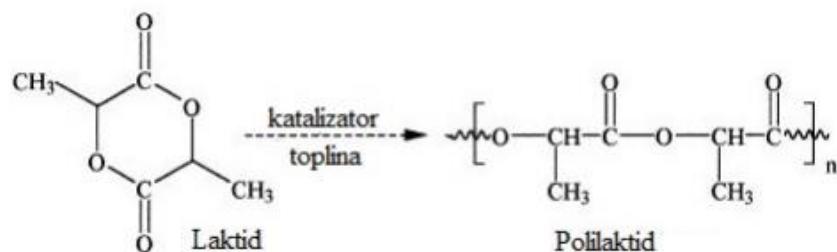
Standardni kiruski konci poput polietilena, polipropilena, svile, lana, pamuka zahtijevaju ponovni dolazak stomatologu zato što nisu biorazgradljivi, stoga je prednost biorazgradljivih polimera u tome što će se resorbirati u tijelu i izbjegći će se mogućnost nastanka infekcije tijekom zarastanja rane u usnoj šupljini.

##### 1. Poliglikolid (PGA)

Poliglikolid (PGA) je poliester koji je nastao sintetiziranjem glikolne kiseline. Ima visoki stupanj kristalizacije pa je zbog toga otporan na organska otapala. Staklište mu je na 35 °C, a temperatura tečenja oko 220 °C. Zbog visoke čvrstoće razgradnja ovih vlakana započinje tek nakon dva tjedna. Nakon dva tjedna čvrstoća opada za 50 %. Nakon četiri tjedna potpuno gube čvrstoću, a apsorpcija raspadnutog materijala završava nakon četiri do šest mjeseci.<sup>4</sup>

## 2. Polilaktid (PLA)

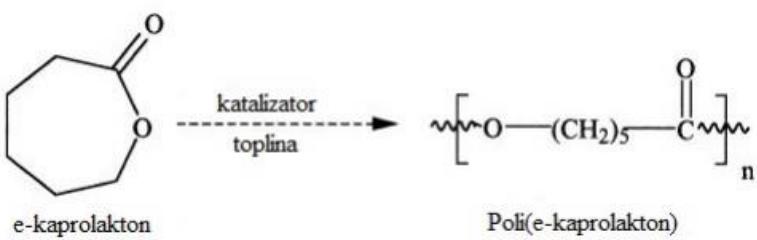
Polilaktid (PLA) nastaje sintezom mliječne kiseline. Postoji u obliku dva razgranata izomera, L-laktid i DL-laktid. LPLA polimer ima kristalnu strukturu i pogodniji je od amorfnih polimera za upotrebu u pričvršćivanju prekinutog tkiva i šivanju rana. DLPLA je amorfni polimer niže prekidne čvrstoće i nižeg modula elastičnosti. Primjenjuje se za dostavu lijekova u organizmu. Staklište je oko 60 °C, a temperatura tečenja LPLA je 175 °C. Vrijeme raspada za LPLA je znatno duže od DLPLA. Ukoliko se kopolimeriziraju L-laktid sa glikolidom i DL-laktidom, dovodi se do raspada kristalne strukture L-laktida i time se postiže kraće vrijeme raspada. Takva kombinacija se najčešće koristi u stomatologiji.<sup>4</sup>



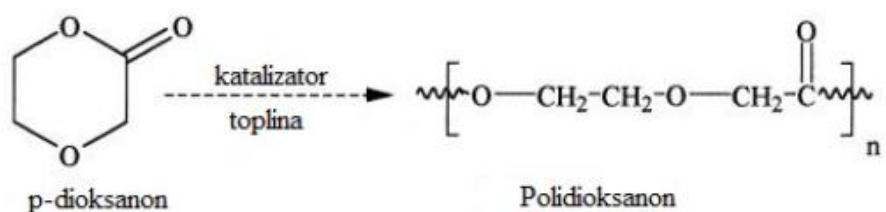
Slika 16. Dobivanje polilaktida<sup>4</sup>

## 3. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) i polidioksanon (PDS)

Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) je semikristalni polimer. Staklište i temperatura tečenja imaju istu vrijednost, a ona je 60 °C. Semikristalnost PCL-a utječe na dužu razgradnju ovog materijala (oko 2 godine) pa se često umrežuje sa DL-laktidom zbog skraćivanja tog procesa. Polidioksanon (PDS) ima staklište u intervalu od -10 do 0 °C. PDS je bio prvi odobreni polimerni materijal za izradu kiruskih konaca od samo jednog vlakna zbog dobrih svojstava biokompatibilnost i netoksičnost.<sup>4</sup>



**Slika 17.** Dobivanje poli( $\varepsilon$ -kaprolaktona)<sup>4</sup>



**Slika 18.** Dobivanje polidioksanona<sup>4</sup>

### **3. METODIKA**

U ovom je radu dan pregled vrsta, svojstava i primjene polimernih materijala u stomatologiji. Najvažnija svojstva koja polimerni materijal za primjenu mora zadovoljavati su biokompatibilnost, netoksičnost, postojanost i abrazijska otpornost pa su ona razmotrena na konkretnim primjerima materijala korištenih u stomatologiji.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

### **4.1. SVOJSTVA MATERIJALA U PRIMJENI**

Neka od svojstava koja mora zadovoljavati polimerni materijal su sljedeća:<sup>1</sup>

- ne smije biti toksičan, uzrokovati alergije, izazivati upalu ili djelovati kancerogeno kako kod pacijenata pri korištenju nadomjestka, tako i kod priprave istog od strane stomatologa ili zubnog tehničara
- treba biti inertan, ne smije biti topljav u slini, piću i hrani te apsorbirati sastojke okoline kako ne bi nastali neugodni mirisi i okusi,
- mora imati dobra mehanička svojstva: visok modul elastičnosti i visoku čvrstoću, mora imati dobru udarnu čvrstoću, treba biti dovoljno tvrd, otporan na habanje, treba zadržati sjaj i glatkoću,
- treba imati dobra fizikalna svojstva: specifična težina treba biti niska, posebno za gornju protezu zbog prisutnosti gravitacijske sile, staklište (Tg), tj. temperatura mekšanja treba biti više od temperature pića i hrane, materijal mora biti dimenzijski stabilan,
- kako bi trajno zadržao boju i željeni oblik materijal mora biti estetski prihvatljiv
- treba biti radio-kontrastan kako bi ga se moglo detektirati ukoliko dođe do gutanja ili inhaliranje fragmenata proteze
- pozitivna strana svakako je da materijal bude ekonomski prihvatljiv većem broju pacijenata

Kako je najzastupljeniji materijal u stomatologiji PMMA, njegova svojstva poput čvrstoće, toplinske provodljivosti, dimenzijske stabilnosti i preciznosti opisana su u ovom poglavljju.

#### **1. Čvrstoća**

Akrilati imaju nisku čvrstoću gdje im tlačna čvrstoća iznosi 76 MPa, a vlačna čvrstoća 55 MPa. Kada ih se uspoređuje s amalgamom koji ima tlačnu čvrstoću od 415 MPa, uočava se da su manje čvrsti. Akrilati nisu tvrdi materijali i zbog toga nisu otporni na abraziju. Relativno su dobro otporni na zamor materijala jer se mogu savijati prije puknuća, ali postoji mogućnost loma uslijed pada npr. proteze.

## 2. Toplinska provodljivost

Akrilati se ponašaju kao izolatori jer ne provode struju i toplinu. Između oralnih tkiva i vrućih jela i pića djeluju kao izolator.

## 3. Termički koeficijent ekspanzije (TKE)

Termički koeficijent ekspanzije za akrilate veći je u odnosu na druge materijale. Dodatak punila poput silicijevog dioksida smanjiti će TKE. Toplinsko rastezanje akrilata utječe na ležište proteze i zbog toga proteza može imati dobro ležište kada je na modelu, a kada se postavi u usta može doći do promjene ležišta.

## 4. Polimerizacijska kontrakcija

Gustoća monomera metil-metakrilata je  $0,945 \text{ g/cm}^3$  pri  $20^\circ\text{C}$ , a polimera poli(metilmetakrilata)  $1,18 \text{ g/cm}^3$ . Tijekom polimerizacije volumen se smanji za 21 % od početnoga i to je razlog za povećanje gustoće nastalog polimera. Svjetlosnopolimerizirajući akrilat ima nisku kontrakciju čija vrijednost iznosi 3 %.

## 5. Dimenzijska stabilnost i preciznost

Kada je proteza uspješno polimerizirana, dimenzijska stabilnost i ležište proteze vrlo su dobri. Međutim, ukoliko se primjeni previsoka temperatura tijekom poliranja, može doći do pojave distorzije (iskriviljenja).

## 6. Apsorpcija vode i topljivost

Dimenzijske gotovog materijala mogu se promijeniti apsorpcijom vode. Promjena je reverzibilnog karaktera i ovisi o tome je li proteza u vodenom mediju ili na suhom. Volumno povećanje bit će prisutno kada se proteza stavlja u voden medij (vađenje mobilnih proteza tijekom noći).

## 7. Otpornost prema kiselinama, bazama i organskim otapalima

Otpornost proteze prema slabim kiselinama i bazama iznimno je dobra. Otpornost je prisutna i na organska otapala, a poli(metil-metakrilat) otporniji od polivinil-akrilata. Akrilati su topljivi u aromatskim ugljikovodicima, ketonima i esterima.

## 8. Svojstva adhezije

Adhezivnost akrilata na obrađeni metal ili keramiku je slaba. Akrilati se postavljaju na osnovnu metalnu konstrukciju učvršćivanjem pomoću opakerskog sloja. Smanjena adhezivnost akrilata dovodi do stvaranja mikropukotina te stvaranja uvjeta za rast mikroorganizama, a time se smanjuje čistoća proteze.<sup>20</sup>

## 4.2. BIOKOMPATIBILNOST

Biokompatibilnost je moguće definirati kao svojstvo materijala da je biološki kompatibilan bez uzrokovavanja lokalnog ili sustavnog oštećenja živog organizma ili određenog tkiva.<sup>32</sup>

Svaki stomatolog trebao bi djelovati prema davno utemeljenom postulatu "Ponajprije nemoj naškoditi". – *Primum non nocere*. Biokompatibilnost se ne vezuje samo uz materijal koji se implementira, već je to međudjelovanje materijala i biološke okoline u kojoj se materijal nalazi. Idealni materijal bio bi onaj koji ne bi pokazivao nikakvo međudjelovanje s okolnim tkivom niti bi imao kratkoročne ili dugoročne utjecaje, tj. bio bi inertan. Takav materijal još uvijek ne postoji te je do sada dokazano da svi materijali u oralnom mediju korodiraju te posljedično dovode do nekog utjecaja na tkivo. Kao posljedica toga, može doći do direktnog oštećenja stanica te proizvodnje obrambenih stanica kao odgovor imunološkog sustava. Današnji moderni "pametni" materijali izazivaju željenu reakciju s tkivom, bilo da potiču rast kosti, pospješuju cijeljenje pulpe ili ispuštaju terapijsku tvar u usnu šupljinu.<sup>20</sup>

Potrebno je provesti neke od brojnih testova za detekciju mogućih toksičnih utjecaja koji su rezultat kontakta primijenjenog materijala s tkivom. Polimerni materijal mora biti podvrgnut obaveznim testiranjima prije nego što se koristi u primjeni. Prema ISO 10993-5 citotoksičnost može biti evaluirana korištenjem različitih metoda, a neke od njih su *in vitro*: direktna ekstrakcija stanične kulture, test agar difuzije, test filterne difuzije, cjelokupni membranski

test. Kako bi se biokompatibilnost nekog materijala mogla ocijeniti, potrebno je provesti opsežno kliničko, histološko i mikrobiološko testiranje. U svim dosadašnjim ispitivanjima, polimerni materijali pokazuju slabije rezultate od drugih primijenjenih materijala poput keramike i lijevnih legura. Lošiji rezultati polimernih materijala proizašli su iz provedenih istraživanja pomoću plak-indeksa i indeksa krvarenja. Najbolje rezultate pokazala je keramika.<sup>20</sup>

SBI (engl. *Sulcus bleeding index*) je mjera krvarenja gdje se mjerena provode na središnjim, stražnjim, bukalnim (regije uz usne i obraze) i govornim područjima u usnoj šupljini.<sup>33</sup>

**Tablica 5.** Kriteriji mjerena za SBI<sup>33</sup>

Vrijednost 0	kada je određeni materijal postavljen uz zubno meso i nema nikavog krvarenja
Vrijednost 1	manji tragovi krvarenja
Vrijednost 2	krv formira slijevajuće pritoke niz površinu zuba
Vrijednost 3	intenzivno krvarenje



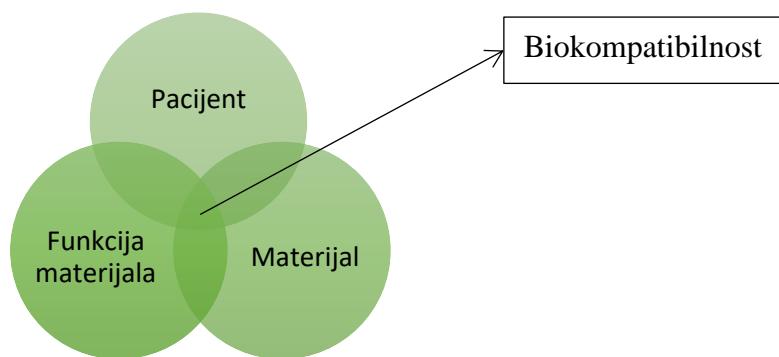
**Slika 19.** Prikaz krvarenja iz sulkusa<sup>28</sup>

Ugradnjom polimernima fasetiranih mostova pojavljuje se najjača upala ispod tijela mosta u usporedbi s drugim materijalima za fasetiranje što je dokazano analizom histoloških nalaza

sluznice. Naseljenje bakterija moguće je u prostore između metalne konstrukcije i polimernog materijala zbog postojanja slabe veze.

Nijedan materijal nije u potpunosti inertan i bez rizika za primjenu u ljudskom tijelu. Zbog toga, ispitivanje biokompatibilnosti počinje procjenjivanjem potencijalnog rizika. Prosudbu rizika moguće je donijeti u skladu s definiranim normama ADA (*American Dental Association*), FDI (*Foreign Dental Investment*), ISO (*International Standard Organization*) i CEN (*Comité Européen de Normalisation*). U Hrvatskoj, kao članici EU, vrijede ISO norme koje su usklađene s regulativama EU te svaki proizvod koji je plasiran na tržiste treba sadržavati CE znak.<sup>20</sup>

Osnovni model testiranja biokompatibilnosti dentalnih materijala je *in vitro* ispitivanje. Cilj takvih ispitivanja simulirati je biološki odgovor na materijal koji se unosi u tijelo ili je u vanjskom kontaktu s tkivom. Za vrijeme ispitivanja u laboratorijima, razvijaju se kulture stanica, najčešće stanice bakterijskog, životinjskog i humanog podrijetla. Ispitivanja na životinjama kontraverzani su način ispitivanja biokompatibilnosti, no rijetko su zastupljena na životnjskim vrstama: miševa, štakora, zečeva, svinja, koza, ovaca, psa, mački, babuna i konja. Pojedine vrste pokazale su sličnost s ljudskim organizmom.



**Slika 20.** Biokompatibilnost polimernih materijala

Ispitivanja na embrijima ili mladim jedinkama ljudske vrste etički su neprihvatljiva stoga su uz obavezno dopuštenje etičkih povjerenstava istraživačkih institucija moguća na životnjskim vrstama. Tim istraživanjima dobiju se važni podaci o utjecaju materijala na

organizam u svim fazama razvoja ljudskoga tijela. U ispitivanju biokompatibilnosti dentalnih materijala prema normi ISO 7405:2008 preporučuje se uključivanje odraslih primata. Međutim, izrazito negativne strane ovakvih istraživanja vezane su uz korištenje živih bića u ispitivanjima, ali i znanstvena upitnost vezana uz usporedbu životinjskog modela i ljudskog organizma jer razlike u odgovoru na primijenjeni materijal mogu biti značajne.<sup>20</sup>

Završna faza za testiranje biokompatibilnosti novih dentalnih materijala kliničko je ispitivanje na pacijentima. U toj fazi testira se jedino onaj materijal koji je pokazao netoksičnost i dobru integraciju u tkivima. Nadalje, ovakva ispitivanja zahtijevaju visoku razinu kontrole znanstvenih i etičkih odbora nadležnih institucija.<sup>20</sup>

### **4.3. TOKSIČNOST**

Toksične tvari kemijski su elementi koji imaju štetno djelovanje na žive organizme, mogu poremetiti biološke funkcije. Toksičnost je sposobnost tvari da uzrokuje ozljedu na biološkom tkivu. Opasnost takve tvari karakterizirana je brzinom djelovanja, sposobnošću apsorpcije i razgradnje. Što je veća doza tvari, učinak će biti štetniji.

U odnosu na vrijeme izloženosti, toksične tvari mogu biti kronične kada djeluju kroz dulje vremensko razdoblje i akutne kada trenutno štete organizmu. Akutnu toksičnost prepoznaje se prema vrlo brzom ispoljavanju nakon kontakta s alergenom. Kronična ili subakutna toksičnost označava učinke koji se ispoljavaju s odgodom nakon dugotrajne izloženosti toksičnoj tvari. Ako je vrijeme i učestalost izloženosti akutno, to se odnosi na vrijeme do 24 h, a ako je subakutno, to je manje od 1 mjeseca. Nadalje, ako je izloženost subkronična, to se odnosi na vremensko razdoblje od 1 do 3 mjeseca, a ako je kronična, onda je to više od 3 mjeseca ili cijeli život. Načići načini izloženosti su putem usta, probavnog, dišnog sustava i preko kože i očiju.<sup>34</sup>

Brojni polimeri koriste se u stomatologiji i mogu biti toksični, a najveću citotoksičnost (oštećenje stanica) posjeduju hladnopolimerizirajući dok manju citotoksičnost imaju topopolimerizirajući akrilati. Akrilati mogu imati negativan utjecaj na zdravlje čovjeka u vidu iritacije, inflamacije i alergijskih reakcija. Najčešće reakcije su pečenje u ustima,

primarno na nepcu, jeziku i sluznici u ustima koje se manifestiraju crvenilom, otokom, vezikulama i ulceracijama.<sup>35</sup>

U djelovanju polimera s okolnim tkivima može doći do:

- a) citotoksičnosti pri čemu je destruktivno djelovanje vidljivo na razini stanice
- b) genotoksičnosti gdje je štetni utjecaj vidljiv na genetskom materijalu
- c) alergijske reakcije, tj. preosjetljivosti kod koje dolazi do patogenog odgovora imunološkog sustava na strano tijelo

Od svih štetnih utjecaja polimera, najznačajnije su ipak alergijske reakcije koje se javljaju kad organizam prepozna neki materijal kao strani, a imunološki sustav neprimjereno reagira te dolazi do reakcije i oštećenja tkiva. Alergijske reakcije javljaju se neovisno o količini štetne tvari dok toksične reakcije ovise o dozi i jačini štetne tvari.

Za alergijske reakcije nije potreban dugotrajajni kontakt materijala i organizma te se reakcije javljaju u vrlo kratkom periodu, posebno kada se unose materijali za uzimanje otiska. Reakcija se u nekim slučajevima pojavljuje nakon par minuta. Dugotrajno izlaganje materijala uvjetima usne šupljine može promijeniti njihova svojstva. Materijal može potaknuti alergijske reakcije koje se manifestiraju kontaktnim reakcijama (stomatitis, gingivitis i dr.).<sup>20</sup>

Kod alergijskih reakcija dolazi do promjena u imunološkom sustavu što znači da se takva reakcija na određeni materijal neće javiti kod svih ljudi, nego kod onih alergičnih na neku tvar. Postavljanje fiksног ili mobilnog protetskog materijala uz oralnu sluznicu može potaknuti korozivne procese na površini materijala i otpuštanje iona koji su uzrok alergijske reakcije. Nadalje, polimeri bazirani na MMA i PMMA glavni su uzrok kontaktnog dermatitisa kod stomatološkog osoblja. Prema svemu navedenom, može se zaključiti da ni jedan stomatološki nadomjestak nije u potpunosti siguran.<sup>34</sup>

Izbjegavanje štetnog djelovanja i otpuštanja komponenti, npr. iz kompozita, moguće je dugotrajnjom polimerizacijom, praćenjem ispravnosti polimerizacijskih uređaja te optimalnom udaljenosti između lampe i ispuna tijekom polimerizacije.

**Tablica 6.** Mogućnost alergije, genotoksičnosti i mutagenosti za dentalne materijale<sup>36</sup>

Materijal	Područje primjene	Djelovanje
MMA	Materijal za bazu proteze	Toksično
HEMA	Materijal za povezivanje	Alergijsko
EGDMA	Monomer u kompozitima	alergijsko i citotoksično
UDMA	Monomer u kompozitima	alergijsko i genotoksično
TEGDMA	Materijal u kompozitima	alergijsko i genotoksično
Bis-DMA	Materijal u kompozitima	Alergijsko
Bis-GMA	Materijal za ispune	alergijsko i genotoksično
Bisfenol A	Prisutan kao nečistoća u nekim materijalima	Alergijsko

#### 4.4. TRAJNOST

Poznavanje procesa razgradnje polimernih materijala vrlo je bitno u njihovoј primjeni. Kemijska postojanost materijala ili korozija otpornost materijala definira se kao sposobnost materijala da se suprotstavi razaranju uslijed fizikalnih i kemijskih promjena izazvanih djelovanjem okolnog medija (plina, kapljevina ili krutih čestica). Pojam korozije primarno se odnosi samo na metale i legure, no kod polimera označava otapanje jer su polimeri, kao organski spojevi, osjetljivi na djelovanje različitih otapala.<sup>37</sup>

Keramičke fasete i kompozitne fasete imaju dugi vijek trajanja, no keramičke fasete ipak traju dulje. Uz kvalitetnu oralnu higijenu, njihov životni vijek može doseći 20 godina i više dok kompozitne fasete mogu trajati oko 10 godina.<sup>38</sup>

Konfekcijske krunice koje su izrađene od polimernih materijala imaju rok trajnosti od 1 do 2 godine. Trajanost zubne krunice takođe ovisi o oralnom zdravlju pacijenta, a posebice ovisi o povlačenju zubnog mesa i problemima izazvanim paradontozom.<sup>39</sup>

Razgradnjom polimera dolazi do promjene njegovih početnih svojstava, događaju se promjene polimernih molekula, mijenja se njihova molekulska masa i stupanj umreženja. Starenjem materijal gubi mehanička i kemijska svojstva, mijenja boju i izgled. Promjene u polimernom materijalu mogu biti toplinske, oksidacijske, mehaničke, kemijske, radijacijske i dr.<sup>1</sup>

Primjerice, razlozi zbog koji može doći do starenja polimernog materijala su reakcije oksidacije. Kisik difundira u polimer te dolazi do slabljenja van der Waalsovih sila u markomolekulama i mijenja se hrapavost površine, gubi se sjaj i obojenost materijala i smanjuje se otpornost na lom.<sup>31</sup>

#### **4.5. ABRAZIJSKA OTPORNOST**

Za abrazijsku otpornost, izrazito je važan sastav materijala. Primjerice, abrazijska otpornost polimernih materijala za fasetiranje često se smatra nezadovoljavajućom. Međutim, poboljšanja u tehnologiji polimerizacije i promjena sastava polimernog materijala donijeli su bolje rezultate u primjeni, ali klinički rezultati i dalje pokazuju prisutnost defekata na polimernim fasetama zbog sila u procesu žvakanja. Broj defekata ovisi o sastavu hrane koju pacijent konzumira, individualnom tipu žvakanja i o fasetiranoj plohi. Abrazijska otpornost povećava se presvlačenjem akrilata polisilosanom.<sup>29</sup>

Ukoliko nije zadovoljena određena abrazijska otpornost, doći će do erozije organskog matriksa, pojavit će se i promjena boje faseta te pojačano taloženje plaka. To je dokazano kliničkim istraživanjima, a rezultati govore da su u 5 % mosnih konstrukcija i 10 % krunica vidljivi dijelovi metalne konstrukcije. Potrebne su dugogodišnje kliničke analize kako bi se unaprijedila svojstva faseta.

#### **4.6. UTJECAJ pH NA DEGRADACIJU POLIMERA I POJAVU BAKTERIJA**

pH vrijednost ima utjecaj na degradaciju polimera i pojavu bakterija na polimernoj matrici materijala za primjenu u stomatologiji. Bakterijski plak specifičan je biofilm koji se formira na oralnom tkivu, restaurativnim materijalima i ortodontskim dijelovima. Nesavršenosti dentalnih materijala povećavaju razvoj bakterijskih kolonija. Koloniziranje bakterija unutar i

na površini restaurativnih materijala potiče razvoj karijesa, gingivitisa i peridontalnih bolesti. Promjenjivi uvjeti u oralnom području, utjecaj pH i vlage mogu povećati degradaciju kompozitnog materijala tijekom upotrebe gdje niz različitih faktora (pH sline, unos hrane i pića, higijenske navike pacijenta, način žvakanja, upotreba duhanskih proizvoda itd.) može uzrokovati pucanje veza između punila i polimerne matrice.

Provedeno je istraživanje u kojem je polimerni materijal dimenzija 10 mm x 2 mm stavljen u tri vrste otopina: G1 – kava, G2 – Coca Cola i G3 –limunska kiselina i u svakoj je otopini materijal ostao 7 dana.<sup>40</sup> Analizirane su masa (g) i hrapavost površine ( $\mu m$ ). Pratilo se i formiranje bakterijskih kolonija *Streptococcus mutans* (slika 20.).

Korištene su različite polimerne matrice: Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGMA, metakrilatni monomeri, fotoinicijatori, inhibitori i pigmenti. Kao postupak pripreme uzorka, koristila se svjetlosna polimerizacija. Mjeren je pH svake otopine uz pomoć pH-metra.

Izmjereni pH bio je sljedeći:

1. Otopina koja predstavlja kavu – 5.27
2. Coca-Cola – 2.90
3. Limunska kiselina – 3.74

Uzorci su bili izloženi svjetlosti i čuvani na sobnoj temperaturi sedam dana.

**Tablica 7.** Rezultati hrapavosti ( $\mu m$ ) prije i nakon kontakta s kiselim medijem<sup>40</sup>

Početna hrapavost ( $\mu m$ )		
Otopina	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
Kava	0,1861	0,0359
Coca-Cola	0,2209	0,0136
Limunska kiselina	0,1705	0,0294
Konačna hrapavost ( $\mu m$ )		
Kava	0,2091	0,0457
Coca-Cola	0,2262	0,0577
Limunska kiselina	0,1756	0,0283

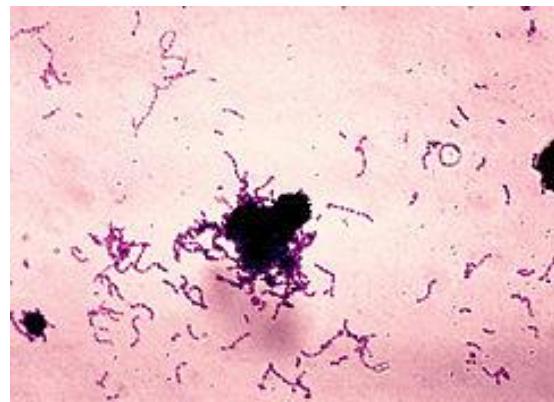
**Tablica 8.** Rezultati promjene mase i nastajanja kolonije bakterija ( $\times 10^4$  CFU/mg)<sup>40</sup>

Početna masa ( $\times 10^4$ CFU/mg) ( $\times 10^4$ Colony forming unit/mg)		
Otopina	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
Kava	0,3560	0,0131
Coca-Cola	0,3980	0,0117
Limunska kiselina	0,3485	0,0102
Konačna masa (mg)		
Kava	0,3536	0,0121
Coca-cola	0,3843	0,0178
Limunska kiselina	0,3482	0,0107
Naseljavanje kolonija bakterija ( $\times 10^4$ CFU/mg) ( $\times 10^4$ Colony forming unit/mg)		
Otopina	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
Kava	7,17	1,041
Coca-Cola	3,83	0,764
Limunska kiselina	2,83	1,258

U Tablici 7. prikazani su statistički parametri vrijednosti koji su pronađeni za hrapavost prije i nakon izlaganja kiselom mediju. Materijal koji je bio uronjen u kavu (pH 5.27), pokazao je najveću promjenu u hrapavosti na površini u usporedbi s Coca-Colom (pH 2.90) i limunskom kiselinom (pH 3.74). Tablica 8. pokazuje vrijednosti u promjeni mase u gramima prije i nakon izlaganja kiselim otopinama. Gubitak mase primjećen je u svim grupama i najznačajnije je izražen u Coca Coli ( $p>0.05$ ). Tablica 8. pokazuje koliki broj kolonija je naseljen.

Kiseli medij utječe prvenstveno na polimernu matricu. Limunska kiselina koja je prisutna u mnogim pićima i sokovima, predstavlja veliki rizik za eroziju materijala. Međutim, u ovoj studiji, kava s najvišim pH ima najveći utjecaj na prosječnu hrapavost. Coca-Cola koja sadrži fosfornu kiselinu uzrokuje najveću promjenu mase.

Dakle, osvježavajuća pića slična Coca-Cola koja imaju izrazito nizak pH, uzrokuju promjene u strukturi i na površini materijala. Ukoliko se često konzumiraju ovakva pića (s pH vrijednošću manjom od 3.0), doći će do degradacije zubne cakline i polimernih kompozita prisutnih u obliku stomatoloških nadomjestaka.<sup>40</sup>



**Slika 21.** *Streptococcus mutans*<sup>35</sup>

## 5. ZAKLJUČAK

- ❖ U stomatologiji je najraširenija primjena PMMA zbog vrlo dobrih optičkih, estetskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava. PMMA je translucentan materijal jer propušta 93 % vidljivog svjetla. Koristi se kao materijal za izradu baze proteze, umjetnih zuba te kao organska matrica u kompozitnim materijalima za izradu faseta, krunica, mostova.
- ❖ Zubne krunice najčešće se izrađuju od PMMA, PEMA, epimina i hibrida.
- ❖ Pozitivne strane polimernih materijala su niska cijena i mogućnost popravka u usnoj šupljini što je onemogućeno kod keramičkih materijala. Kako bi se smanjila degradacija PMMA i povećala otpornost na abraziju, PMMA se prevlači slojem polisilosana. Tim postupkom otpornost na abraziju mu se poveća za 75 puta.
- ❖ Slaba udarna i zamorna čvrstoća akrilatne smole može se poboljšati modificiranjem i kopolimerizacijom s elastomerima. Elastomeri apsorbiraju energiju udarca i na taj način sprečavaju lom proteze.
- ❖ Najbolja svojstva kao materijali za otiske imaju reverzibilni hidrokoloidi koji najbolje ocrtavaju detalje funkcijskog otiska. Pozitivna svojstva imaju i polieteri koji se povežu u vremenskom periodu od 5 minuta te su izrazito ugodni za pacijenta. Uspoređujući adicijske i kondenzacijske silikone, adicijski imaju veću dimenzijsku stabilnost što je izrazito bitno za protetičke rade. Najlošija svojstva imaju polisulfidi jer imaju neugodan miris po sumporu i relativno dugo vrijeme vezivanja (12 minuta).
- ❖ Kao materijal za ispune, koristi se gutaperka. Ona se pojavljuje u obliku štapića koji se postavljaju u korijenski kanal. Moguća je primjena eukaperke kao mekog punila. Također, koriste se kompozitni materijali čija je organska matrica sastavljena od: Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, HEMA. Prethodno navedeni materijali sve više istiskuju sa tržišta dentalne amalgame zbog potencijalno toksičnog djelovanja žive.
- ❖ Primjena biorazgradljivih polimera koristi se za izradu kruških konaca na bazi poliglikolida, polilaktida i polikaprolaktona. Moguće je koristiti neresorptivne kruške konce na bazi svile, pamuka, poliamida i polipropilena.

- ❖ Trajnost kompozitnih faseta uz kvalitetnu oralnu higijenu iznosi od 5 do 7 godina. Privremene polimerne krunice mogu trajati od 1-2 godine.
- ❖ Kompozitni materijali zamijenili su dentalne amalgame zbog estetike, lakšeg rukovanja, niske toplinske provodnosti, mehaničke adhezije za tvrdo zubno tkivo, a prvenstveno zbog opasnosti od toksičnog djelovanja žive iz dentalnih amalgama.
- ❖ Manjkavost kompozitnih faseta je promjena boje, nastanak hraptavosti materijala, naseljavanje bakterija i promjena mase. Konzumiranje gaziranih pića, kave i lijekova utječe na promjene materijala tijekom upotrebe.
- ❖ Hladnopolimerizirajući polimeri pokazuju veću koncentraciju zaostalog monomera (5 %) u usporedbi s topolopolimerizirajućim. Najmanja koncentracija monomera postiže se mikrovalnom polimerizacijom (0,5–0,6 %), no može doći do pojave plinske poroznosti zbog hlapljenja monomera. Izbjegavanje štetnog djelovanja i otpuštanja komponenti iz kompozita moguće je dugotrajnjom polimerizacijom, praćenjem ispravnosti polimerizacijskih uređaja te optimalnom udaljenosti između lampe i ispuna tijekom polimerizacije.
- ❖ Polimerni materijali na bazi akrilata biokompatibilni su i ne oštećuju tkiva i organizam. Jedini nedostatak je što kod manjeg broja pacijenata mogu uzrokovati alergijske reakcije. Alergijske reakcije mogu uzrokovati: HEMA, EGDMA, UDMA, TEGDMA, Bis-DMA i Bis-GMA.
- ❖ Polimerni materijali na bazi akrilata ekonomski su prihvatljiviji od keramičkih te pristupačniji širem broju pacijenata.

## 6. LITERATURA

1. V. Jerolimov i suradnici: *Osnove stomatoloških materijala*, Zagreb, 2005., str. 62-99, 161-176
2. Z. Janović: *Polimerizacije i polimeri*, Zagreb, 1997., str 15-45
3. S. Brkić: *Primjena polimernih kompozita u kirurgiji*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2013.), [https://bib.irb.hr/datoteka/869713.Sanja\\_Burazer\\_Polimeri.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/869713.Sanja_Burazer_Polimeri.pdf) (pristup 10. travnja 2018.)
4. S. Krnjajić: *Povezanost medicine i tehnike u primjeni polimernih*, Veleučilište u Karlovcu, Strojarski odjel, završni rad (2017.)
5. [https://www.researchgate.net/figure/Free-radical-polymerisation-of-Methyl-methacrylate-MMA-monomer-to-Poly-Methyl\\_fig1\\_315097980](https://www.researchgate.net/figure/Free-radical-polymerisation-of-Methyl-methacrylate-MMA-monomer-to-Poly-Methyl_fig1_315097980) (pristup 12.lipnja 2018.)
6. [http://www.wikiwand.com/sh/Benzoil\\_peroksid\\_\(pristup 12.lipnja 2018.\)](http://www.wikiwand.com/sh/Benzoil_peroksid_(pristup 12.lipnja 2018.))
7. [http://www.prizmadent.com/index.php?option=com\\_k2&view=item&id=38:fasetiranje-zuba&Itemid=13&lang=sbh\\_\(pristup 20.travnja 2018.\)](http://www.prizmadent.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=38:fasetiranje-zuba&Itemid=13&lang=sbh_(pristup 20.travnja 2018.))
8. <http://www.dentalvukic.com/hr/stomatoloske-usluge/protetika/o-zubu-i-zubnoj-kruni/> (pristup 20.travnja 2018.)
9. [http://www.dimeofamilydental.com/wp-content/uploads/2015/05/crown-bridge-Hobe-Sound-dentist.png\\_\(pristup 20.travnja 2018.\)](http://www.dimeofamilydental.com/wp-content/uploads/2015/05/crown-bridge-Hobe-Sound-dentist.png_(pristup 20.travnja 2018.))
10. P.Krhen; N.Petričević: *Materijali za funkcijeske otiske u mobilnoj protetici i njihova primjena*, Zavod za mobilnu protetiku, Stomatološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, <http://sonda.sfgz.hr/wp-content/uploads/2015/04/Krhen-P-at-al.-%E2%80%93-Materijali-za-funkcijeske-otiske-u-mobilnoj-protetici-i-njihova-primjena.pdf> (pristup 25. travnja 2018.)
11. [https://www.dcd.hr/stomatoloske-usluge/zubna-protetika\\_\(pristup 16.svibnja 2018.\)](https://www.dcd.hr/stomatoloske-usluge/zubna-protetika_(pristup 16.svibnja 2018.))
12. <http://struna.ihjj.hr/naziv/fiksna-protetika/15496/> (pristup 20.ožujka 2018.)
13. <https://www.arenapoliklinika.hr/protetika/> (pristup 16.svibnja 2018.)
14. <https://ordinacijacvejanovic.com/fasete/> (pristup 16.svibnja 2018.)
15. <http://www.stomatologija-i-estetika.hr/hr/zubna-protetika/> (pristup 16.svibnja 2018.)
16. <https://img2.cgtrader.com/items/672526/bc045133b0/large/human-lower-teeth-crown-and-dental-implant-3d-model-animated-max-obj-3ds-fbx-mtl.jpg> (pristup 6.lipnja 2018.)

17. F.K. Mardnli: *Bruksizam, klinička slika, dijagnostika i terapija*, Stomatološki fakultet u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
18. V. Pandurić: *Kompozitne fasete*, Zavod za endodonciju i restaurativnu stomatologiju, Stomatološki fakultet u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
19. <https://zabolekar-ralev.com/wp-content/uploads/2012/10/predi-sled-faseti.jpg>
20. K. Mehulić i suradnici: *Dentalni materijali*, Medicinska naklada Zagreb , 2017. str. 128-157, 208-225, 242-266
21. I. Perić: *Otisni materijali i tehnike otiskivanja u fiksnoj protetici*, Medicinski fakultet u Rijeci, Sveučilište u Rijeci, 2012.
22. N. Petričević: *Priprema i izljevanje prvih otisaka u zubotehničkom laboratoriju*, Univerzitet u Beogradu, <https://www.docsity.com/sr/izlivanje-otiska-slajdovi-stomatoloska-protetika-stomatologija/203474/> (pristup 08. lipnja 2018.)
23. D.Vojvodić: *Uvod u kolegij; Definicije; svrha i djelokurg struke; Zubotehničko radno mjesto; Instrumenti, aparati i uređaji za rad*, [http://www.sfgz.unizg.hr/\\_download/repository/Lab.fiksna\\_protetika\\_-\\_tekstovi.doc](http://www.sfgz.unizg.hr/_download/repository/Lab.fiksna_protetika_-_tekstovi.doc) (pristup 18. svibnja 2018.)
24. Ž. Maleš; K. Ledić: *Gutaperka – obilježja i primjena u dentalnoj medicini*, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zavod za farmaceutsku botaniku, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
25. [https://en.wikipedia.org/wiki/Palaquium\\_gutta#/media/File:Palaquium\\_gutta\\_-\\_K%C3%B6hler%CE%80%93s\\_Medizinal-Pflanzen-099.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Palaquium_gutta#/media/File:Palaquium_gutta_-_K%C3%B6hler%CE%80%93s_Medizinal-Pflanzen-099.jpg) (pristup 1.kolovoza 2018.)
26. <https://pocketdentistry.com/wp-content/uploads/285/image007812.jpeg> (pristup 20.lipnja 2018.)
27. <https://4smile.hr/wp-content/uploads/2017/04/Endodontska-terapija-zuba-997x1024.jpg> (pristup 20.lipnja 2018.)
28. <https://www.slideshare.net/drishtii/indices-in-periodontology> (pristup 26.travnja 2018.)
29. I. Štefanac: *Kompozitni materijali u stomatologiji*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu (2011.), <https://hrcak.srce.hr/file/116686> (pristup 26. travnja 2018.)
30. <https://www.bing.com/images/search?view=detailV2&ccid=VoNetJik&id=58C67B1F702225F7A9A723FFDEB09976FCDEB571&thid=OIP.VoNetJikOch5AX3b620jwHaFX&mediaurl=http%3a%2f%2fdental4u.ba%2fwp->

- content%2fuploads%2f2016%2f02%2fvita.jpg&exp=293&expw=404&q=dentalni+amalgam+i+polimer&simid=608031500081168563&selectedIndex=12&ajaxhist=0\_(pristup 26.travnja 2018.)
31. Lj. Kratofil Krehula: *Degradacija i modifikacija polimera*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu, predavanja, [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/DiMP\\_1\\_predavanje\\_\\_2016\\_2201.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DiMP_1_predavanje__2016_2201.pdf) (preuzeto 17.svibnja 2018.)
32. O.Yildiz; M.Seyrek; K.G.Ulusoy: *Biocompatibility of Dental Polymers*, Ankara, Turkey, Department of Medical Pharmacology, Gulhane School of Medicine, [https://www.researchgate.net/publication/309390257\\_Biocompatibility\\_of\\_Dental\\_Polymers](https://www.researchgate.net/publication/309390257_Biocompatibility_of_Dental_Polymers), (2016.), str. 89-95
33. Robert J. Genco, Ray C. Williams: *Epidemiology of Periodontal Diseases*, str. 24-42
34. R. Vaccaro: *Alergije na dentalne materijale*, Stomatološki fakultet u Rijeci, Sveučilište u Rijeci, diplomski rad, 2017.
35. [https://en.wikipedia.org/wiki/Streptococcus\\_mutans#/media/File:Streptococcus\\_mutans\\_01.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Streptococcus_mutans#/media/File:Streptococcus_mutans_01.jpg) (pristup 26.lipnja 2018.)
36. Lill K. Nilsen, Marit Eidissen: *Adverse Reactions to Dental Resin Based Materials*, Universitet Tromso, Institutt for Klinisk Odontologi, <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1031.6992&rep=rep1&type=pdf> (pristup 29. lipnja 2018.)
37. Dr. sc. Lidija Ćurković, izv. prof.: *Kemijska postojanost materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1510747073-0-2.-5.predavanja.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1510747073-0-2.-5.predavanja.pdf), (pristup 18. travnja 2018.)
38. <http://blog.ordinacijacvejanovic.com/kompozitne-fasete/> (pristup 20.lipnja 2018.)
39. M. Nikolić: *Krunice*, Uvod u dentalnu medicinu, Zdravstvena škola Split, [http://ss-zdravstvena-st.skole.hr/upload/ss-zdravstvena-st/images/static3/1762/attachment/UVOD\\_U\\_DENTALNU\\_MEDICINU-\\_definicija,\\_ciljevi\\_WHO.pptx](http://ss-zdravstvena-st.skole.hr/upload/ss-zdravstvena-st/images/static3/1762/attachment/UVOD_U_DENTALNU_MEDICINU-_definicija,_ciljevi_WHO.pptx) (pristup 22. lipnja 2018.)
40. C.F.do Couto., M.de Almeida Solon de Mello., W. Carvalho., V.V.Mendes., C.V.D.de Gouvea: *Degradation of Acidic solutions and bacterial adherence on the surface of indirect polymeric matrix*, International Journal of Science Dentistry **8** (2012), str. 47-53

## **7. POPIS SIMBOLA**

ADA – *American Dental Association*

Bis-GMA – bisfenol-A-glicidil-dimetakrilat

BSI – *British Standards Institution*

CE – *Conformite Europeenne*

CE – kolinesteraza

CEN – *Comite Europeen de Normalisation*

CFU – *Colony forming unit*

DIN – *Drug Identification Number*

DMA – dimetakrilat

DP – eng. *degree of polymerisation* – stupanj polimerizacije

EP – epoksidne smole

FDI – *Foreign Dental Investment*

GOI – granični indeks kisika

HEMA – hidroksietil-metakrilat

ISO – *International Standard Organisation*

IUPAC – *International Union of Applied and Pure Chemistry*

MF – melamin-formaldehidne smole

MMA – metil-metakrilat

PA – poliamid

PC – polikarbonat

PCL – polikaprolatkon

PDS – polidioksanon

PE-HD – polietilen visoke gustoće

PE-LD – polietilen niske gustoće

PEMA – poli(etil-metakrilat)

PET – poli(etilen-tereftalat)

PF – fenol-formaldehidne smole

PGA – poliglikolid

PLA – polilaktid

PMMA – poli(metil-metakrilat)

PP – polipropilen

PS – polistiren

PTFE – poli(tetrafluoretilen)

PUR – linearni poliuretan

PVC – poli(vinil-klorid)

SBI – *Sulcus bleeding index* – indeks krvarenja iz sulkusa

TEGDMA – trieten-glikol-dimetakrilat

TKE – termički koeficijent ekspanzije

UDMA – uretan dimetakrilat

UK – Ujedinjeno Kraljevstvo

UP – nezasićene poliesterske smole

4-META/MMA – 4-akriloksietil-trimelitat anhidrid/metil-metakrilat

## **8. ŽIVOTOPIS**

### **Osobni podaci**

Ime i prezime: Stipe Barać

[REDACTED]

[REDACTED]

### **Obrazovanje**

(2014.-2018.) Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Sveučilište u Zagrebu

(2010.-2014.) Prva sušačka hrvatska gimnazija u Rijeci

(2002.-2010.) Osnovna škola Vežica, Rijeka, Hrvatska

### **Stručna praksa**

(2016.-2017.) Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost, Ministarstvo zaštite okoliša i energetike

### **Strani jezici**

engleski (C1), njemački (B1)

### **Ostalo**

član Studentske sekcije HDKI-ja

sudjelovanje na međunarodnom sportsko-znanstvenom natjecanju Tehnologijada (2016.) i (2017.) u odbojkaškom timu

novinar za časopis Reaktor ideja

demonstrator na kolegiju Fizikalna kemija 2. (2017.)

poznavanje Microsoft programskog paketa (Excel, Word, Power Point)