

**TURUN  
YLIOPISTO**

## UV- ja US-käsittelyn vaikutus zirkonian ja litiumdisilikaatin pinnan kestävyyden ja hiilivetykontaminaation muutoksiin

**SYVENTÄVIEN OPINTOJEN  
OPINNÄYTETYÖ**

**ANUER AL-RAMMAHI**

Turun yliopisto

Lääketieteellinen tiedekunta

Hammaslääketieteen laitos

Kevätlukukausi 2023

Protetiikka ja parentafysiologia

Vastuuohjaaja: Timo Närhi

Lähiohjaaja: Khalil Shahramian

Asiantuntijatarkastaja: Timo Närhi

Laajuus: 20 op.

TURUN YLIOPISTO  
Hammaslääketieteen laitos

ANUER AL-RAMMAHI: UV- ja US-käsittelyn vaikutus zirkonian ja litiumdisilikaatin  
kastuvuuden ja hiilivetykontaminaation muutoksiin

Syventävien opintojen opinnäytetyö  
Protetiikan- ja parentafysiologian oppiaine  
Toukokuu 2023

---

Keraamisia materiaaleja on käytetty jo vuosikymmeniä hammaslääketieteessä menetetyin hampaan kovakudoksen korvaamiseen. Puuttuvien hampaiden korvaamiseen käytetään nykyään enenevässä määrin implantteja, joiden valmistamiseen voidaan käyttää erilaisia keraamisia materiaaleja. Keraamisten materiaalien pintoihin voi muodostua ajan saatossa hiilivetykontaminaatioita, jotka voivat johtaa erinäisiin ilmeneviin ongelmiin proteettisessa hoidossa.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää keraamisten materiaalien zirkonian ja litiumdisilikaatin biologista ikääntymistä ja UV-käsittelyn sekä ultraäänipuhdistuksen (US) vaikutusta kyseisten materiaalien kastuvuuden muutoksiin. UV-fotofunktionalisaatio on noussut suureen suosioon keraamisten materiaalien pintaominaisuuksien parantamiseksi. Proteettisen hoidon edistämiseksi on tärkeää löytää erilaisia menetelmiä materiaalien ominaisuuksien parantamiseksi.

Tämän tutkimustyön perusteella voidaan todeta, että UV-käsittely vähentää zirkonian materiaalin pinnasta hiilivetykontaminaatioita tehden materiaalin pinnasta hydrofiilisemmän. Samankaltaista UV-käsittelyn vaikutusta litiumdisilikaatin materiaalin pintaan ei havaittu. Toisaalta materiaalien ultraäänipuhdistuksen todettiin poistavan huomattavasti molempien materiaalien pinnoista hiilivetykontaminaatioita tehden näistä hydrofiilisempiä. Tulokset voisivat olla hyödyllisiä hammaslääkäreille ja hammasteknikoille menetelmien soveltamiseksi materiaalien ominaisuuksien parantamiseksi. Jatkotutkimuksia tarvitaan edelleen kuitenkin UV-fotofunktionalisaation tarkemman mekanismin selvittämiseksi ja mahdollisesti soveltamiseksi muihin keraamisiin materiaaleihin tai hammaslääketieteellisiin tarkoituksiin.

Avainsanat: zirkonia, litiumdisilikaatti, UV-fotofunktionalisaatio, kontaktikulmamittaus, vapaa pinta-energia.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>1. KIRJALLISUUSKATSAUS</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Johdanto</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Zirkonia ja litiumdisilikaatti</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 Zirkonia .....	2
1.2.2 Litiumdisilikaatti .....	3
<b>1.3. UV-fotofunktionalisaatio</b> .....	<b>5</b>
1.3.1. Ultravioletivalo ja UV-fotofunktionalisaatio .....	5
1.3.2. UV-säteilytyksen valotusaika .....	6
1.3.3. UV-säteilytyksen haitat .....	6
<b>1.4. UV-fotofunktionalisaation vaikutus materiaalin pintaomaisuuksiin</b> .....	<b>7</b>
1.4.1. Titaanipinnan UV-fotofunktionalisaatio .....	7
<b>2. TUTKIMUSTAUSTA</b> .....	<b>8</b>
<b>3. TUTKIMUSAINEISTO</b> .....	<b>9</b>
<b>3.1. Näytteiden valmistus ja preparointi</b> .....	<b>9</b>
3.1.1. Zirkonia .....	9
3.1.2. Litiumdisilikaatti .....	9
<b>3.2. Näyteryhmät</b> .....	<b>10</b>
<b>3.3. US-käsittely</b> .....	<b>10</b>
<b>3.4. UV-käsittely</b> .....	<b>10</b>
<b>4. TUTKIMUSMENETELMÄT</b> .....	<b>11</b>
<b>4.1. Pintakemia ja -kosteustutkimukset</b> .....	<b>11</b>
4.1.1. Kontaktikulmamittaus .....	11
4.1.2. Vapaa pinta-energia (SFE) .....	11
4.1.3. Röntgenfotoelektronispektroskopia (XPS) .....	12
<b>5. TULOKSET</b> .....	<b>13</b>
<b>5.1. Kontaktikulmamittaukset</b> .....	<b>13</b>
5.1.1. Ennen US-käsittelyä .....	13
5.1.2. US-käsittelyn jälkeen .....	13
<b>5.2. Vapaa pinta-energia (SFE) laskelmat</b> .....	<b>15</b>
5.2.1. Ennen US-käsittelyä .....	15
5.2.2. US-käsittelyn jälkeen .....	15
<b>5.3. Röntgenfotoelektronispektroskopia</b> .....	<b>17</b>
5.3.1. Zirkonia .....	17
5.3.2. Litiumdisilikaatti .....	18
<b>6. POHDINTA</b> .....	<b>20</b>
<b>7. JOHTOPÄÄTÖKSET</b> .....	<b>22</b>
<b>8. LÄHTEET</b> .....	<b>23</b>

# 1. KIRJALLISUUSKATSAUS

## 1.1. Johdanto

Hammasimplantteja on käytetty puuttuvien hampaiden korvaamiseen jo vuosikymmeniä. Implanttihoidon onnistumiseen vaikuttaa olennaisesti useat solutasolla ilmenevät luonnolliset reaktiot. Näistä perustavanlaatuisena ilmiönä voidaan pitää osseointegraatiota, jolla kuvataan funktionaalisen ja rakenteellisen luu-implanttiliitoksen (BIC) muodostumista kudostasolla materiaalin pintaan. Osseointegraatio etenee monimutkaisen luonnollisen tulehdusreaktion kautta, joiden ymmärtäminen on olennaista menestyvän implanttihoidon saavuttamiseksi.<sup>1</sup> Hammasimplantti voidaan kuitenkin menettää suussa ilmenevien sairauksien, kuten peri-implantiitin vuoksi. Implanttihoidossa pyritäänkin edistämään maksimaalisen luu-implanttiliitoksen (BIC) muodostumista materiaalin pintaan hoidon edistämiseksi ja erinäisten implanttisairauksien välttämiseksi.

Implantologiassa pyritään jatkuvasti parantamaan ja kehittämään materiaaleja ihanteellisemmaksi implanttihoidon hyvän ennusteen saavuttamiseksi. Hammasimplanttien ominaisuuksia tarkasteltaessa on tärkeää ottaa huomioon muun muassa materiaalin elastisuus, sidoslujuus, murtumislujuus, sulavuus, kovuus, sitkeys, hydrofiilisuus, pintaenergia ja -karheus, bioyhteensopivuus, korroosio ja korroosionkestävyys. Nykyään hammasimplanteissa käytetyimmät materiaalit ovat titaani ja zirkonia sekä näistä muodostettavat seosmateriaalit. Nämä materiaalit omaavat hyviä proteettiseen hoitoon soveltuvia ominaisuuksia.<sup>2</sup>

Useat tutkimukset ovat osoittaneet, että hammasimplanttien materiaalien mikroskooppitason pintatopografian ja -kemian toimivan kriittisinä tekijöinä haavan paranemisen ja luukudoksen muodostumisen kannalta.<sup>3</sup> Erään tutkimuksen mukaan materiaalien pinnan karheuden lisääminen voi vaikuttaa edistävästi osteoblastien aktivoitumiseen ja edelleen kohonneeseen osseointegraatioon.<sup>4</sup> Zirkonian pinnan karheuden lisääminen esimerkiksi hiekkapuhaltamalla, laserilla tai kemiallisilla menetelmillä voidaan aiheuttaa mikrotasolla materiaalin heikentymistä, joiden epäillään huonontavan implanttihoidon ennustetta.<sup>5</sup>

UV-fotofunktionalisaatio on noussut viime aikoina suureen suosioon edullisena, yksinkertaisena ja vähemmän invasiivisena menetelmänä modifioida materiaalin pintoja. Zirkonian materiaalin pintaa on kyetty parantamaan UV-fotofunktionalisaation avulla

implanttihoidon kannalta edullisemmaksi lisäämällä muun muassa Zirkonian pinnan hydrofiilisyyttä<sup>6</sup>, mikä saavutetaan vähentämällä pinnassa piileviä hiilikontaminaatioitasoja. Nämä ovat olennaisia tekijöitä Zirkonian pinnan bioaktiivisuuden lisäämisen ja osseointegraation edistämisen kannalta.<sup>7</sup>

Tämän tutkielman tavoitteena on selvittää UV-fotofunktionalisaatiota ilmiönä ja sen käyttöä mahdollisesti zirkonian ja litiumdisilikaatin pintaominaisuuksien parantamiseen proteettisen hoidon kannalta edullisemmaksi.

## **1.2. Zirkonia ja litiumdisilikaatti**

### **1.2.1 Zirkonia**

Zirkonia ( $ZrO_2$ ) on kemialliselta rakenteeltaan zirkoniumkideoksidi, joka voi esiintyä kolmessa eri muodossa: monokliinisessä, tetragonaalisessa tai kuutiolisessa muodossa. Zirkonian tetragonaalista faasimuotoa on käytetty lääketieteelliseen tarkoitukseen sen hyvän stabiilisuuden vuoksi lämpötiloissa 1170-2370 °C, mikä on tärkeää ylläpitää zirkonian prosessoinnin polttovaiheessa (sintrauksessa). Zirkonia on myös mekaanisilta ominaisuuksiltaan sopiva materiaali hammaslääketieteellisiin proteettisiin tarkoituksiin.<sup>8</sup>

Zirkonia eli zirkoniumoksidi on luonnostaan epästabiili materiaali. Tästä syystä erilaisia alkuaineita, kuten yttriumia on käytetty zirkonian stabilisoimiseen. Implantologiassa onkin käytetty laajalti yttriolla ( $Y_2O_3$ ) stabiloitua zirkoniaa, joka tunnetaan toisella nimellä yttria-stabiloitu tetragonaalinen zirkonimoksidimonikide (Y-TZP).<sup>9</sup>

Zirkonia on hammaslääketieteellisesti laajalti käytetty erinäisissä proteettisissa rakenteissa, kuten keraamisten kruunujen ja implanttien materiaalina. Zirkonian ominaisuuksia ovat muun muassa hyvä bioyhteensopivuus<sup>10</sup>, joka on proteettisten rakenteiden kannalta ehdoton ominaisuus. Lisäksi zirkonia omaa korkean korroosiokestävyyden ja hyviä esteettisiä ominaisuuksia.<sup>2</sup> Zirkonia on luonnostaan bioinertti materiaali<sup>11</sup>, mikä rajoittaa osittain osseointegraation potentiaalia.

Zirkonian bioinerttisyys vuoksi erilaisilla menetelmillä on yritetty saada materiaalin pintaa bioaktiivisemmaksi esimerkiksi hiekkapuhaltamalla, laser käsittelyllä tai kemiallisilla menetelmillä (sooli-geeli pinnoituksella, vaihtoehtoisella liotusprosessoinnilla tai

biomimeettisellä reitillä). Zirkonian hiekkapuhaltaminen voi kuitenkin johtaa pinnan vaurioitumiseen, joka voi edelleen heikentää osseointegraation potentiaalia.<sup>5</sup>

UV-fotofunktionalisaatiota on käytetty vaihtoehtoisesti useassa tutkimuksessa zirkonian pinnan modifioimiseen, jonka seurauksena hiilikontaminaatiotasot alenivat ja pinta muuttui hydrofiilisemmäksi.<sup>11</sup> Pinnan hydrofiilisyyden voisi edistää edelleen osseointegraation osallistuvien solujen adheesiota ja proliferaatiota. Zirkonian pinnan lyhytaaltainen UV-valon säteilytys voisi edistää implantin osseointegraatiota irrottamalla molekulaarisia sidoksia ja lisäämällä pinnan polaarisuutta.<sup>10</sup> UV-säteilytys toimii eräänlaisena menetelmänä lisätä zirkonian bioaktiivisuutta ja puhdistaa pinnan hiilivetykontaminaatiota.

### **1.2.2 Litiumdisilikaatti**

CAD-CAM eli tietokoneavusteinen suunnittelu ja tuotanto on kasvanut suureen suosioon hammaslääketieteessä. CAD-CAM-tekniikka mahdollistaa tietokoneavusteisesti hampaiston ja limakalvojen jäljentämisen optisella intraoraaliskannerilla, jonka välittämä 3D-tieto siirtyy automaattisesti tietokoneen järjestelmään. Järjestelmään välitetty 3D-kuva voidaan edelleen käsitellä manuaalisesti erilaisten ohjelmistojen avulla. Jyrsintälaitteistoon voidaan välittää tietokoneesta digitaalisesti virtuaalinen muotoilu mallista, jonka jälkeen jyrsinlaite jyrsii asetetusta raakamateriaalista mallikappaleen. CAD-CAM-tekniikkaa voidaan käyttää hammaslääketieteessä erinäisten proteettisten restauraatioiden ja ortodonttisten kojeiden valmistukseen. Proteettisissa kiinteissä restauraatioissa käytetään nykyään laajalti materiaaleina muun muassa litiumdisilikaattia tai zirkoniaa sekä näiden yhdistelmiä.<sup>12</sup>

Litiumdisilikaatti (LS2,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) on lasikeraaminen materiaali, joka omaa erinomaisia hammaslääketieteellisiä ominaisuuksia. LS2 (Empress 2, Ivoclar Vivadent, Lichtenstein) tuli ensimmäistä kertaa hammaslääketieteelliseen käyttöön vuonna 1998, jolloin se sisälsi vielä litiumdisilikaatin ja lasimatriisiseoksen.<sup>13</sup> Nykyisin laajalti tunnettu litiumdisilikaatti IPS e.max Press (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) korvasi vuonna 2009 edeltävän muodon litiumdisilikaatista. IPS e.max Press omaa suotuisia optisia ja mekaanisia ominaisuuksia hammaslääketieteellistä käyttöä varten.<sup>14</sup> Litiumdisilikaattiteknot ovat nykyään pienempiä ja tasaisemmin jakautuneita, mikä mahdollistaa monipuolisemman käytön monoliittisiin restauraatioihin. Monoliittisilla restauraatioilla on todettu muun muassa vähemmän murtumia.<sup>15</sup> Monoliittinen restauraatio on valmistettu yhdestä materiaalista, jolla voidaan

korvata hammaslääketieteessä puuttuva hammas tai anatominen rakenne muun muassa implantti- tai keraamisen kruunun muodossa. CAD-CAM litiumdisilikaattiset monoliittiset restauraatiot vaativat esimerkiksi posteriorisilla alueilla vähintään 2,0 mm materiaalin paksuuden okklusaalisesti, jotta ne kestäisivät hyväennusteisesti purentavoimia.<sup>16</sup>

LS2 käytetäänkin kliinisesti erinomaisten esteettisten ja mekaanisten ominaisuuksien vuoksi. Lisäksi materiaalin helppo käsittely valmistuksen, happoetsauksen, silanoinnin ja sidostuksen yhteydessä mahdollistaa minimaalisesti invasiivisen lähestymistavan sekä kohtalaisen edullisen ja nopean restauroinnin. LS2 käytetään paljon yksittäisten kruunujen, laminaattien ja implanttien raakamateriaalina.<sup>17</sup> LS2 ja zirkoniasta valmistetuilla yksittäisillä kruunuilla on raportoitu olevan hyvä kliininen ennuste, joka on verrattavissa lähes metallokeramisten kruunujen ennusteeseen.<sup>18</sup>

Materiaalien bioyhteensopivuus on tärkeä ominaisuus hammaslääketieteellisiä restauraatioita ajatellen. Restauratioiden tulisi olla bioyhteensopivia kudosten kanssa, jotta välttyttäisiin erinäisten suusairauksien ja komplikaatioiden muodostumiselta. LS2 bioyhteensopivuudesta on kirjallisuudessa ristiriitaisia tutkimuksia. Erään in vitro - tutkimuksen mukaan LS2 on ollut sytotoksisempi verrattaessa esimerkiksi komposiittimateriaaleihin ja kiillotuksen jälkeen sytotoksisuusarvot nousivat.<sup>19</sup> Toisen tutkimuksen epiteelikudosviljelmien analyysit osoittivat kuitenkin LS2 paremman bioyhteensopivuuden verrattaessa zirkoniaan tai kromi-kobolttiseoksiin.<sup>20</sup> Eräät in vivo - tutkimukset myös osoittavat, että LS2:n ja zirkonian välillä ei ole pystytty osoittamaan eroavaisuuksia paradontologisten sairauksien ilmentymisen osalta.<sup>21,22</sup> Brunot-Gohin *et al.* (2016) ovat tutkineet LS2 (IPS e.max Press) bioyhteensopivuutta, joiden mukaan LS2 ei havaittu olevan sytotoksinen. Lisäksi se omaa hyviä esteettisiä ominaisuuksia hyvillä mekaanisilla ominaisuuksilla.<sup>23</sup>

Epäsuoralla tekniikalla valmistetut restauraatiot säilytetään ja varastoidaan yleensä ilmakehän olosuhteissa, jonka seurauksena keraamisten materiaalien pintaan voi kertyä erilaisia hiilivetyymolekyylejä. Hiilivetyjen absorboituminen keraamisten materiaalien pintoihin voi lisätä edelleen hydrofobisuutta, joka voidaan todeta muun muassa kontaktikulmamittauksilla ja vapaan pintaenergian laskelmien avulla. Näin ollen restauraatiot voivat ikääntyä ilmakehässä tapahtuvan hiilikontaminaation vuoksi, mitä valmistuksen jälkeen tapahtuu väistämättömästi kunnes saapuvat hammaslääkärin

vastaanotolle sidostettavaksi tai asennettavaksi. Tämä voi johtaa ennenaikaisiin restauration komplikaatioihin, kuten paradontologisiin sairauksiin.<sup>24</sup>

UV-fotofunktionalisaatiota on käytetty alun perin titaanipintoihin ikääntymisestä johtuvan lisääntyneen hiilikontaminaatiotasojen vähentämiseen.<sup>25,26,27</sup> UV-fotofunktionalisaation havaittiin vähentävän titaanipinnan hiilikontaminaatiota ja lisäävän pinnan hydrofiilisyyttä, mikä oletettavasti edistäisi muodostuvan luun osseointegraatiota titaani-implantin pintaan.<sup>27,28,29,30</sup>

Kirjallisuudesta löytyykin hyvin rajallisesti tietoa litiumdisilikaatin UV-käsittelystä ja sen käyttöä menetelmänä materiaalin pinnan hiilikontaminaatiotasojen alentamiseen ja hydrofiilisyyden lisäämiseen.

## **1.3. UV-fotofunktionalisaatio**

### **1.3.1. Ultraviolettivalo ja UV-fotofunktionalisaatio**

Ultraviolettivalo tai UV-valo on sähkömagneettista säteilyä aallonpituuksilla 10-400 nm. UV-valo voidaan luokitella kolmeen eri aallonpituuksien alueeseen: UVC (10-290 nm), UVB- (290-320 nm) ja UVA- (320-400 nm). UV-säteily luokitellaan eri aallonpituusalueisiin biologisen vaikutusten perusteella. Terveydelle haitallista säteilyä on UVC-säteily, joka absorboituu pääasiallisesti ilmakehän otsonikerrokseen. UV-säteily ei kuitenkaan kykene ionisoimaan materiaalien pintoja, mutta pystyy muuttamaan molekyylien kemiallisia sidoksia sekä elektronien energiatiloja.<sup>31</sup>

UV-fotofunktionalisaatio voidaan määritellä ilmiönä, jossa materiaalin pinnan fysikaaliset, kemialliset ja biologiset ominaisuudet modifioituvat UV-säteilyn vaikutuksesta. UV-säteilyn on raportoitu lisäävän muun muassa TiO<sub>2</sub> -pinnan bioaktiivisuutta erityisesti UVA-aallonpituuksilla. Materiaalien bioaktiivisuuden parantuminen voisi edistää esimerkiksi implanttienmateriaalien kiinnittymistä edistämällä luonnollista luutumisosessia. UV-fotofunktionalisaatiota onkin hyödynnetty hammaslääketieteessä esimerkiksi titaani-implanttien käytettävyyden parantamisessa. UV-käsitelty titaani-implantin on raportoitu saavuttavan erään koe-eläintutkimuksen mukaan lähes 100 % luu-implanttiliitoksen. UV-fotofunktionalisaatiota voitaisiinkin käyttää tehokkaana menetelmänä materiaalien pinnan modifiointiin.<sup>28</sup>

### 1.3.2. UV-säteilytyksen valotusaika

UV-säteilytysaika on fysikaalinen suure, jonka avulla voidaan ilmaista materiaaliin kohdistettavan UV-säteilytyksen kestoa. Materiaalin pintaan kohdistuva UV-säteily aiheuttaa atomitasolla elektronien energiatilojen muutoksia UV-säteilyn absorptioon vuoksi. Materiaalien UV-säteilytysaika vaihtelee huomattavasti käyttösovelluksen mukaan ja kirjallisuudessa on raportoitu vaihtelevasti säteilytysajoiksi 12 minuutista 48 tuntiin. On myös ehdotettu, että materiaalin kohdistettavan UV-altistuksen tulisi olla vähintään 16 sekuntia.<sup>32,33</sup> Iwasa *et al.* havaitsivat, että biologisesti ikääntyneet titaanipinnat muuttuivat superhydrofiiliseksi 48 tunnin UV-käsittelyn jälkeen, mikä lisäsi edelleen titaanin bioaktiivisuutta.<sup>34</sup>

Eräässä tutkimuksessa käytettiin kaupallisesti saatavia hammasimplantteja koirilla. Näitä implantteja käsiteltiin UV-säteilyllä 15 minuuttia juuri ennen asennusta. Tarkkaa käytettyä aallonpituutta ei ilmoitettu. Neljän viikon paranemisen jälkeen BIC:n todettiin olevan noin 95 %, kun taas UV-käsittelemättömissä implanteissa BIC oli noin 70 %.<sup>35</sup>

Sopivin UV-säteilytysaika on kuitenkin edelleen vielä määrittämättä ja tarkkaa terapeutista aallonpituusaluetta ei ole vielä määritetty.<sup>32,33</sup>

### 1.3.3. UV-säteilytyksen haitat

Liiallisesta UV-säteilystä voi olla haittaa, sillä UV-säteily voi heikentää elimistön vastustuskykyä ja voi vaurioittaa silmiä sekä aiheuttaa ihon punoitusta tai palamista. Lisäksi UV-säteily voi aiheuttaa ihon solujen DNA-vaurioita, jotka voivat edelleen lisätä ihosyövän riskiä. UV-säteilystä terveydelle haitallisin aallonpituusalue on alle 390 nm.<sup>36</sup>

Laboratorio- tai vastaanotto-olosuhteissa henkilökunnan tulisi käyttää suojavarusteita UV-säteilyä käyttäessä. Suojavarusteina voivat toimia esimerkiksi UV-suodattimella varustetut silmäsuojat.

## 1.4. UV-fotofunktionalisaation vaikutus materiaalin pintaominaisuuksiin

### 1.4.1. Titaanipinnan UV-fotofunktionalisaatio

Implantologiassa pyritään jatkuvasti parantamaan ja kehittämään materiaaleja ihanteellisemmaksi onnistuneen implanttihoidon saavuttamiseksi.<sup>37</sup> Nykyään hammasimplanteissa käytetyimmät materiaalit ovat titaani ja zirkonia sekä näistä muodostettavat seosmateriaalit. Nämä materiaalit omaavat implanttihoitoon hyvin soveltuvia ominaisuuksia. Lisäksi UV-fotofunktionalisaation on todettu aiheuttavan titaanipinnan fysikaalis-kemiallisia muutoksia, kuten hiilikontaminaatioitasojen alenemisen ja pinnan muutoksen superhydrofiiliseksi.<sup>38</sup>

UV-fotofunktionalisaatiota onkin käytetty tuloksekkaasti titaanipintojen ominaisuuksien optimointiin. Luonnollisesti titaani ja titaaniseokset muodostavat hapen kanssa ohuen suojaavan oksidikerroksen, jonka ansiosta titaanipinta omaa hyvän korroosionkestävyyden ja bioyhteesopivuuden. Titaanipinnan oksidikerroksen on kuitenkin raportoitu olevan hajanainen, mekaanisesti heikko ja edistävän huonosti haavan paranemista.<sup>38</sup>

UV-fotofunktionalisaation on havaittu parantavan titaanipinnan biologista käytettävyyttä ja fysikokemiallisia ominaisuuksia.<sup>29,39</sup> UV-fotofunktionalisaation avulla voitaisiinkin parantaa materiaalien pintaominaisuuksia muuttamatta tärkeitä tekijöitä, kuten materiaalin topografiaa, karheutta ja muita pintaominaisuuksia.<sup>39</sup> Titaanipinnan UV-käsittely muuntaa pinnan hydrofobisen tilan superhydrofiiliseksi ja samalla eliminoi materiaalin pinnan päällä piilevän hiilivetykontaminaation.<sup>40,41,42</sup>

UV-fotofunktionalisaation avulla voidaankin saada parannettua titaanipinnan ja osteoblastien välistä vuorovaikutusta, joka suurentaa huomattavasti osteoblastien kiinnittymistä ja jakautumista, mikä edelleen johtaa parantuneeseen titaani-implanttien osseointegraatioon.<sup>35,43,44,45</sup> TiO-pinnan UV-käsittely indusoi pintaelektronien energiaa.<sup>28</sup> Elektronien suurentunut energiatila johtaa suurentuneeseen solujen kiinnittymiseen ja osteosyyttien kontaktiin, mikä voi johtua hemidesmosomaalisen kemian vuorovaikutuksen lisääntymisestä.<sup>39</sup> UV-säteily toimii titaanipintoihin pääasiassa fotokemiallisesti suurentamalla pinnan hydrofiilisyyttä, mikä voisi osittain selittää myös osseointegraation lisääntymisen.<sup>34,39</sup> Tarkkaa ilmiön mekanismia ei tiedetä.

## 2. TUTKIMUSTAUSTA

Litiumdisilikaatista tai zirkoniumoksidista valmistetut keraamiset kruunut ovat saaneet kasvavaa suosiota digitaalisen hammaslääketieteen ja CAD/CAM-tekniikan kehityksen myötä.<sup>46</sup> Pintaominaisuuksien lisäksi on todettu, että pintakontaminaatiolla on myös vaikutusta bakteerien tai solujen kolonisaation ja haavan paranemiseen sekä implanttien osseointegraatioon. Titaani-implanttipinta voi saastua asteittain ilmakehässä piilevistä orgaanisista epäpuhtauksista, kuten hiilivedyistä ja polykarbonyyleista esimerkiksi hyllyvarastoinnin aikana. Titaanipinnan UV-säteilytyksen tiedetään vähentävän muun muassa hiilivetykontaminaatiopitoisuutta muuttaen pinnan ominaisuuden elektronegatiivisesta elektropositiiviseksi.<sup>47</sup> Tämä ilmiö parantaa ilmeisesti negatiivisesti varautuneen plasmaproteiinin ja osteogeenisten solujen solunulkoisen matriisin adsorptiota titaanimplantin pintaan ja lisää myöhemmin solujen kiinnittymistä. Tämän seurauksena on myös otettu käyttöön uudet ohjeet liittyen implanttien ja abutmenttien pakkaamiseen ja käsittelyyn ennen suuhun asentamista.<sup>48</sup>

Kruunun kervikaalisella osuudella tiedetään olevan rooli implantti-kompleksi/kudoskontaktien muodostumisessa, mutta kirjallisuudessa ei ole tietoa siitä, kuinka vastaanotolla tai hammaslaboratoriossa valmistetut keraamiset implanttikruunut tulisi käsitellä ennen niiden asettamista suuhun. Nykyisin suurin osa hammaslääketieteellisistä laboratorioista luottaa yksinomaan yksinkertaisiin puhdistustoimenpiteisiin ennen kruunujen toimittamista hammaslääkäreille.

Tässä opinnäytetyössä perehdytään zirkonian ( $ZrO_2$ ) ja litiumdisilikaatin ( $Li_2Si_2O_5$ ) pintaominaisuuksiin ja tutkitaan UV- ja US-käsittelyn vaikutusta pintaominaisuuksiin ja mahdollisena puhdistusmenetelmänä. Tulokset voisivat olla hammaslääkäreille ja hammasteknikoille informatiivisia ja voisivat myös kertoa, että tarvitaanko mahdollisesti keraamisiin kruunuihin tai implanteihin muita puhdistustoimenpiteitä ennen näiden asentamista potilaiden suuhun.

## **3. TUTKIMUSAINEISTO**

### **3.1. Näytteiden valmistus ja preparointi**

#### **3.1.1. Zirkonia**

Kaikkiaan valmistettiin 40 kappaletta yttriumilla stabiloitua zirkonia (ZirkonZahn, Prettau 2 Dispersive, 19,70%, Taufers, Italy) näytettä. Zirkonia valmistettiin leikkaamalla kirurgisella sahalla (Struers Secotom-50, Copenhagen, Denmark) ilman vesijähdytystä neliönmuotoiset 12 × 12 × 2,4 mm näytteet. Zirkonia kutistuu noin 19,70 % sintrausprosessoinnin aikana, mikä otettiin huomioon valmistusvaiheessa. Zirkonia näytteiden valmistuksessa tulee huomioida myös kuivat olosuhteet, sillä materiaalin koostumus voi muuttua kosteuden vuoksi. Tämän välttämiseksi Zirkonia-näytteiden valmistuksessa pyrittiin säilyttämään mahdollisimman kuivat olosuhteet.

Leikkauksen jälkeen näytteet kiillotettiin käyttämällä peräkkäin #400, #800, #1000 ja #1200 karheuden omaavia piikarbidi-hiekkapapereita (LaboPol 21, Struers A/S, Rodovre, Denmark). Näytteiden pinnat puhallutettiin suuripaineisella ilmalla ylimääräisen irtoavan aineksen poistamiseksi. Näytteet sintrattiin lopuksi valmistajan ohjeiden mukaisesti ja puhdistettiin vielä ultraäänellätehostetulla asetoni- ja etanoliliuoksessa sekä tislatussa vedessä 10 minuutin ajan. Näytteet ilmakehässä kuivatettiin ja säilöttiin puhtaassa suljetuissa pusseissa valolta suojattuna tutkimusta varten.

#### **3.1.2. Litiumdisilikaatti**

Kaikkiaan valmistettiin 40 kappaletta litiumdisilikaatti (IPS e.max CAD) näytettä. E.max näytteet valmistettiin leikkaamalla blokeista kirurgisella sahalla (Struers Secotom-50, Copenhagen, Denmark) vesijähdytyksessä neliönmuotoiset 10 × 10 × 2 mm kappaleet.

Näytteet kiillotettiin leikkaamisen jälkeen käyttämällä peräkkäin #400, #800, #1000 ja #1200 karheuden omaavia piikarbidi-hiekkapapereita (LaboPol 21, Struers A/S, Rodovre, Denmark). Näytteiden pinnat puhallutettiin suuripaineisella ilmalla ylimääräisen irtoavan aineksen poistamiseksi. Näytteiden pintoihin applikoitiin suihkemuotoinen erikoislasite (IPS e.max CAD Crystallization Glaze Spray), jonka jälkeen näytteet käsiteltiin uunissa valmistajan ohjeiden mukaisesti.

### **3.2. Näyteryhmät**

Zirkonia- ja emax-näytteet jaettiin puhdistusprotokollan mukaisesti kahteen ryhmään: ultraäänipuhdistetut (US) ja puhdistamattomat näytteet. Näytteet jaettiin edelleen vielä kolmeen pääryhmään: UV-käsittelemättömät näytteet, UV-säteilytetyt näytteet ja 24 tuntia aiemmin UV-säteilytetyt ja pakatut näytteet.

### **3.3. US-käsittely**

Puolet näytteistä puhdistettiin asetoni- ja etanoliliuoksessa sekä tislatussa vedessä ultraäänitehostettuna (US) 10 minuutin ajan. Näytteet ilmakeivattiin ja säilöttiin puhtaassa suljetuissa pusseissa valolta suojattuna tutkimusta varten.

### **3.4. UV-käsittely**

Zirkonia- ja emax-näytteiden pinnat säteilytettiin UV-valolampulla (Puritec HNS S11W UV-C, Osram, Augsburg, Germany) 15 minuutin ajan. UV-lamppua käytettiin tuottamaan UV-säteilyä näytteille teholla 0,05 mW / cm<sup>2</sup> ( $\lambda = 360 \pm 20$  nm) ja 2 mW / cm<sup>2</sup> ( $\lambda = 250 \pm 20$  nm). Näillä parametreilla on raportoitu fotokatalyyttinen vaikutus zirkonian materiaalin pintaan.<sup>49</sup>

## 4. TUTKIMUSMENETELMÄT

### 4.1. Pintakemia ja -kosteustutkimukset

Näytteiden hydrofiilisyyserot tutkittiin puhdistusmenetelmien ja UV-käsittelyn jälkeen mittaamalla kontaktikulmat kolmella eri koetinnesteellä ja näistä laskettiin materiaalien vapaat pintaenergiat. Lisäksi näyteryhmien pintojen kemiallinen koostumus arvioitiin röntgenfotoelektronispektroskopiolla.

#### 4.1.1. Kontaktikulmamittaus

Kontaktikulmamittaria (Attension Theta, Biolin Scientific, Sweden) käytettiin näytteiden kontaktikulmien ( $\theta, CA$ ) mittaamiseen käyttämällä nesteen pisaramenetelmää neliönmuotoisiin näytteisiin (10x10x2 mm). Laitteiston videokameralla tallennettiin automaattisesti kuvia näytteen pinnalle pudotetusta pisarasta. Kontaktikulmat laskettiin laitteiston kuva-analyysiohjelmistolla käyttämällä Young-Laplace-yhtälöä ( $\Delta p = 2\gamma r$ , missä  $r$  on pinnan pisaran kaarevuussäde,  $\gamma$  on nesteen pintajännitys ja  $\Delta p$  on paineen muutos kaasun ja nesteen rajapinnalla). Young-Laplace-yhtälön avulla saatiin laskettua pisaran kontaktikulmat molemmin puolin ja laskettua näistä edelleen keskiarvo.

Kontaktikulmamittauksessa käytettiin kolmea eri nestettä: tislattua vettä, diiodimetaania (DIM) ja formamidia (F). Kontaktikulman arvo riippuu rajapinnalla olevien aineiden ominaisuuksista. Mitä suurempi pintaan muodostuva kontaktikulma on, sitä suurempi ero aineiden ominaisuuksissa yleensä vallitsee. Näin ollen hydrofobisen ja hydrofiilisen aineen muodostama kontaktikulma on useimmiten suuri. Aineiden muodostama pieni kontaktikulma voisikin kertoa siitä, että aineet omaavat samankaltaisia ominaisuuksia.

#### 4.1.2. Vapaa pinta-energia (SFE)

Vapaa pintaenergia (SFE) voidaan luonnehtia materiaalin pinnan vetovoimana, jolla voidaan ilmentää pinnan hydrofiilisyyttä. SFE voidaan laskea käyttämällä kahta teoreettista mallia Owens-Wendt (OW) ja Van-Oss (VO) -menetelmiä.<sup>50</sup> OW-mallin -menetelmä antaa SFE:n pitkän kantaman dispersion (Lifshitz-van der Waals,  $\gamma_d$ ) ja lyhyen kantaman polaariset (vetysidos,  $\gamma_p$ ) komponentit. VO-mallin menetelmä toisaalta antaa dispersiiviset ( $\gamma_{LW}$ ) ja polaariset komponentit sekä happo-emäs ( $\gamma_{ab}$ ) komponentit. Happo-emäs ( $\gamma_{ab}$ ) komponentit on jaettu kahteen osaan, happamaan ( $\gamma^+$ ) ja emäksiseen ( $\gamma^-$ ).

OW-menetelmän mukaisesti dispersiivinen SFE ( $\gamma_S$ ) saadaan yhtälöstä, joka ottaa laskuihin mukaan SFE:n dispersiivisen komponentin (yhtälö 1.1). Polaarinen SFE saadaan ottamalla laskuihin mukaan polaarinen komponentti (yhtälö 1.2).<sup>50</sup>

Yhtälö 1.1. 
$$(\gamma_S^d)^{0.5} = \frac{\gamma_d(\cos\theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w(\cos\theta_w + 1)}{2 \left( \sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \frac{\gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right)}$$

Yhtälö 1.2. 
$$(\gamma_S^p)^{0.5} = \frac{\gamma_w(\cos\theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}}$$

Missä

$\gamma_S^d$ — materiaalin SFE dispersiivinen komponentti,

$\gamma_S^p$ — materiaalin SFE polaarinen komponentti,

$\gamma_d$ — diiodimetaanin SFE,

$\gamma_d^d$ — diiodimetaanin dispersiivinen komponentti,

$\gamma_d^p$ — diiodimetaanin polaarinen komponentti,

$\gamma_w$ — veden SFE,

$\gamma_w^d$ — veden dispersiivinen komponentti,

$\gamma_w^p$ — veden polaarinen komponentti,

$\theta_d$ — diiodimetaanin kontaktikulma,

$\theta_w$ — veden kontaktikulma.

### 4.1.3. Röntgenfotoelektronispektroskopia (XPS)

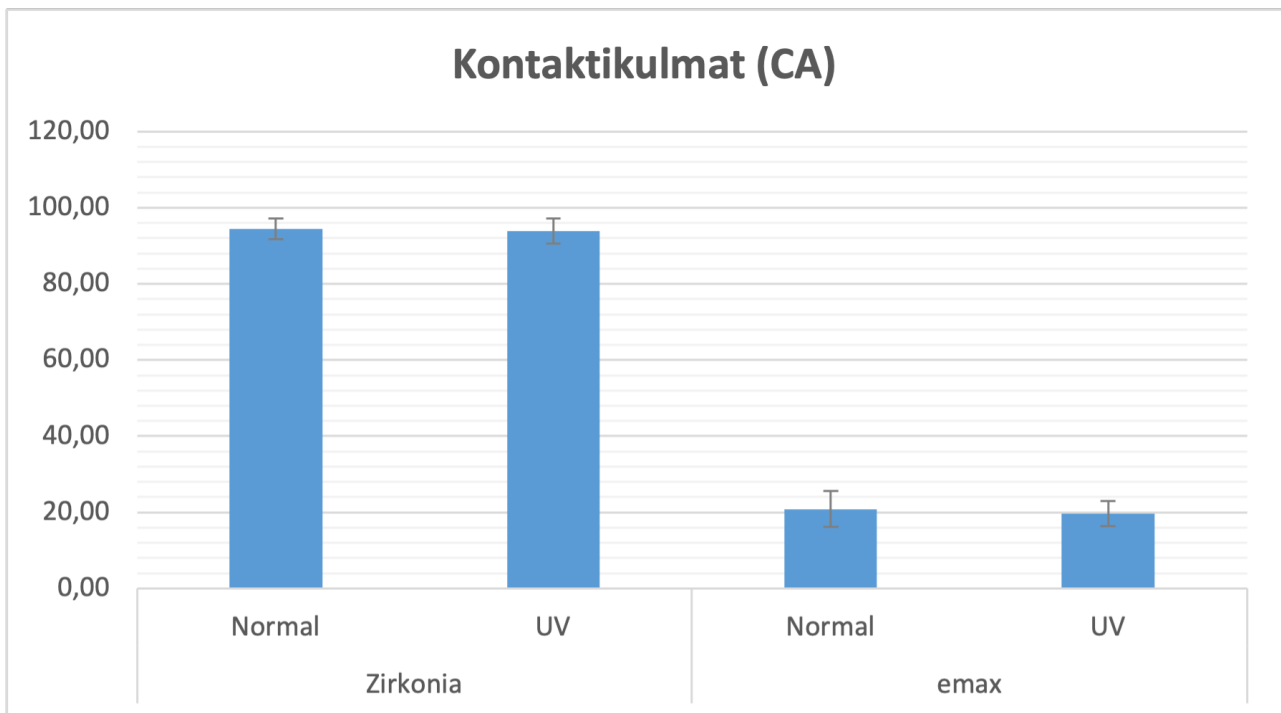
Eri näyteryhmien pintojen kemiallinen koostumus arvioitiin röntgenfotoelektronispektroskopiolla (XPS) (K-alpha; Thermo VG, UK) käyttämällä monokromaattista Al K- $\alpha$ -linjaa (1486,6 eV) seuraavilla parametreilla: 12 kV, 3 mA ja pistekoko 400  $\mu$ m. Jokaista ryhmää kohden käytettiin yhtä näytettä ( $n = 1$ ) ja tärkeimmistä tunnusomaisista huipuista (K(2p), C-C/C-H, C-O-C C 1s ja C=O) suoritettiin yksityiskohtaiset tutkimusskannaukset 90°:n nousukulmalla. Alifaattisen C-C -sidoksen C-1s-sitoutumisenergiaa 284,7 eV:ssa käytettiin sisäisenä vertailuarvona. Piikkien tunnistaminen ja korjaus perustui XPS:n päälinjojen NIST-tietokantaan.

## 5. TULOKSET

### 5.1. Kontaktikulmamittaukset

#### 5.1.1. Ennen US-käsittelyä

Zirkonian ja emaxin kontaktikulmat (CA) todettiin ennen US-puhdistusta erilaisiksi ( $P < 0.001$ ). Näytteiden UV-käsittelyn ei havaittu vaikuttavan zirkonian tai emaxin kontaktikulmiin eli pintojen hydrofiilisyyteen ( $p = 1$ ). (Kaavio 1)



**Kaavio 1.** Zirkonian ja emaxin kontaktikulmat (CA) mitattuna ennen US-käsittelyä, jossa verrataan myös UV-käsittelyn vaikutusta materiaalien kontaktikulmiin. (Ei merkitsevää eroa,  $p = 1$ ).

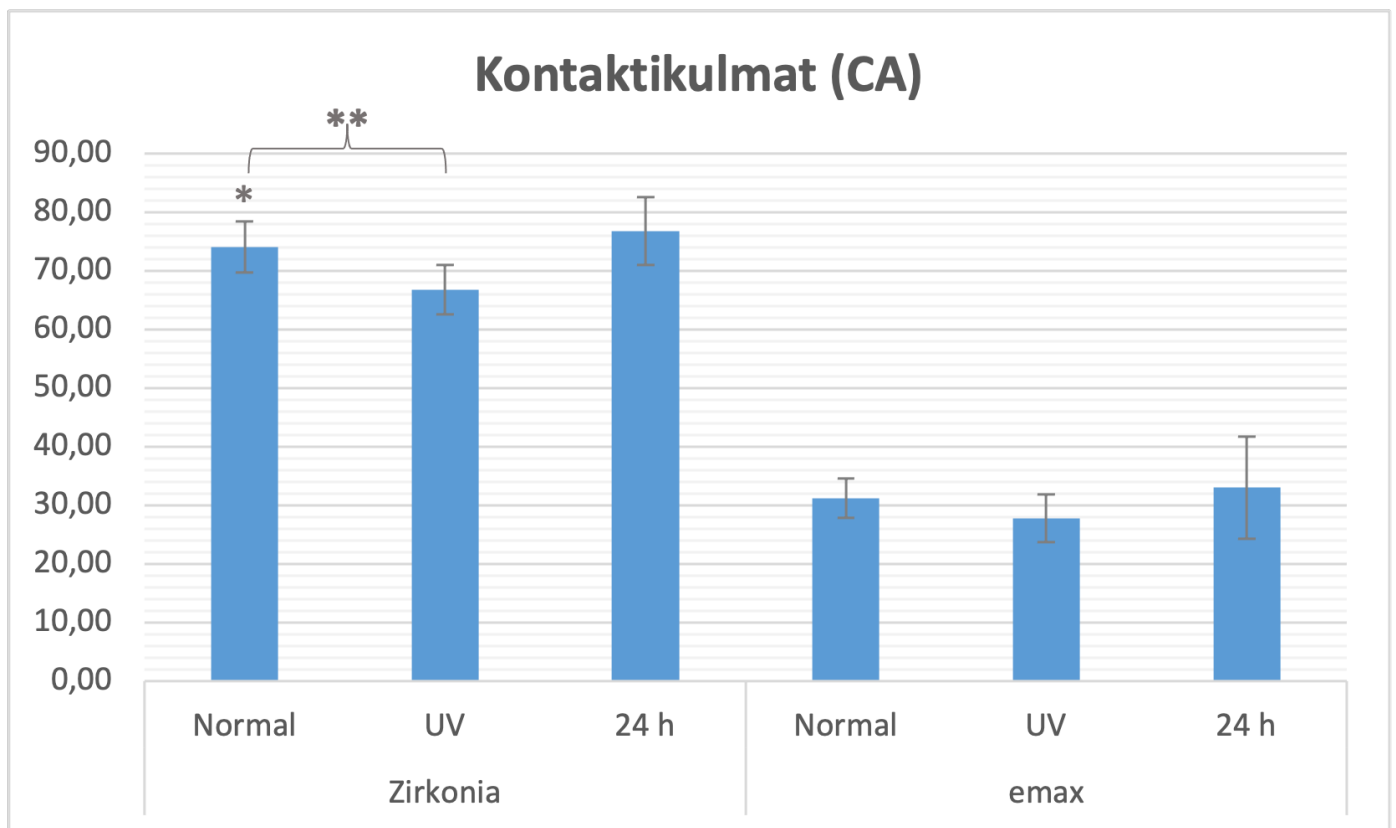
#### 5.1.2. US-käsittelyn jälkeen

Zirkonian ja emaxin kontaktikulmat (CA) todettiin US-puhdistuksen jälkeen erilaisiksi ( $P < 0.001$ ). UV-käsittely ilmeisesti vaikuttaa zirkonia- ja emax-näytteiden pintojen kontaktikulmiin (kaavio 2).

Ultraäänipuhdistetun zirkonian pinnan havaittiin muuttuvan hydrofiilisemmäksi kontaktikulman laskiessa merkittävästi 95:stä 73:een ( $*p < 0.001$ ). Toisaalta US-puhdistus lisäsi merkittävästi emax-näytteiden kontaktikulmia 20:stä 31:een tehden pinnoista hydrofobisempia ( $p < 0,001$ ).

Toisaalta US-puhdistetuilla zirkonia-näytteillä UV-säteilytyksen todettiin alentavan kontaktikulmia merkittävästi tehden näytteistä hydrofiilisempia (\*\* $p < 0.001$ ). Zirkonian UV24-ryhmällä havaittiin kuitenkin korkeammat kontaktikulmat verrattaessa välittömästi UV-käsiteltyjen zirkonia-näytteiden pintoihin ( $p < 0.001$ ), mutta ei havaittu suurta eroa UV-käsittelemättömään ryhmään ( $p = 1$ ).

UV-säteilyllä ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta emaxin kontaktikulmiin ( $p = 0,928$ ).



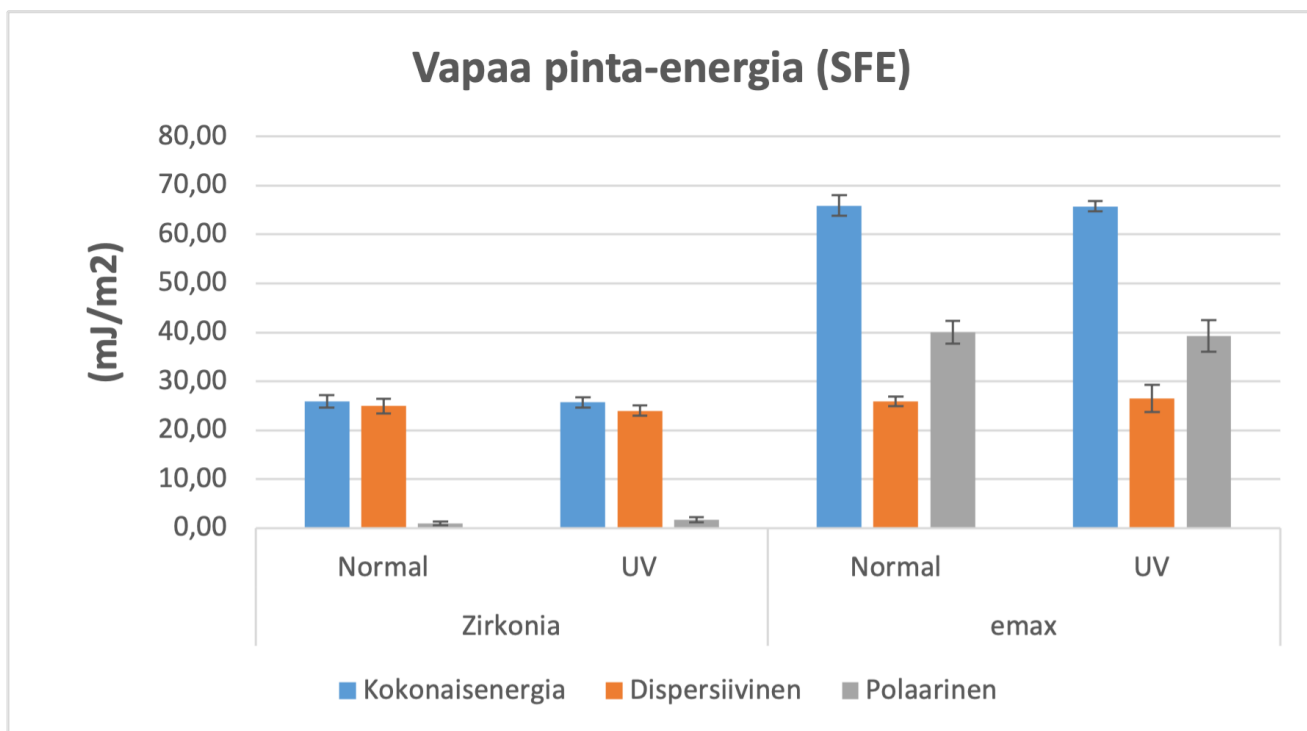
**Kaavio 2.** Zirkonian ja emaxin kontaktikulmat (CA) mitattuna US-käsittelyn jälkeen, jossa verrattiin myös UV-käsittelyn ja 24 tunnin odotusajan vaikutuksia materiaalien. \*Tilastollisesti merkitsevä ero ryhmien välillä ( $p < 0,001$ ). \*\*Tilastollisesti merkitseviä eroja ryhmien välillä ( $p < 0,001$ ).

## 5.2. Vapaa pinta-energia (SFE) laskelmat

### 5.2.1. Ennen US-käsittelyä

Zirkonian ja emaxin SFE erosivat merkittävästi toisistaan riippumatta US-käsittelystä ( $p < 0,001$ ).

US-puhdistamattomien zirkonia ja emax-näytteiden UV-käsittelyllä ei ollut vaikutusta näytteiden SFE:n kokonaismäärään tai SFE:n dispersiiviseen komponenttiin ( $p = 0,705$  ja  $0,096$ ).

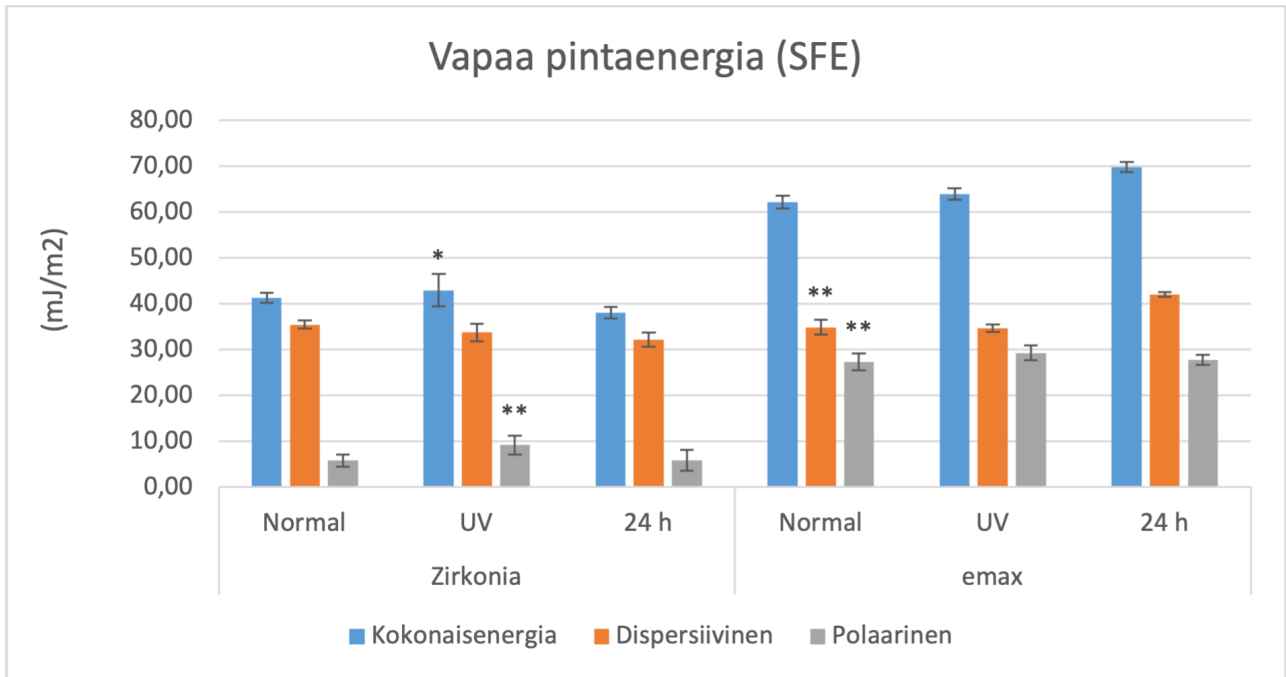


**Kaavio 3.** Zirkonian ja emaxin vapaa pintaenergian (SFE) dispersiiviset ( $\gamma^D$ ), polaariset ( $\gamma^P$ ), and kokonaisenergia ( $\gamma^{TOT}$ ) -komponentit laskettuna käyttämällä Owens-Wendt -menetelmää ennen US-käsittelyä. Kaaviossa on eriteltyä myös UV-käsittelyn vaikutuksia materiaalien SFE-komponentteihin.

### 5.2.2. US-käsittelyn jälkeen

US-puhdistetuissa zirkonia-näytteissä UV-käsittely johti merkittävään kasvuun SFE:n kokonaismäärässä ja polaarisisissa komponenteissa ( $*p = 0,03$  ja  $**p < 0,001$ ). Lisäksi UV24-näytteiden kokonais-SFE:n havaittiin olevan merkittävästi pienempi kuin UV-käsittelemättömien ja UV-käsiteltyjen näytteiden vastaavat arvot ( $**p < 0,001$ ). UV24- ja UV-käsittelemättömien näytteiden SFE:n polaarisisissa komponenteissa ei havaittu eroja ( $p = 0,468$ ).

US-puhdistus johti emax-näytteissä dispersiivisessä SFE:n merkittävään lisääntymiseen, kun taas näytteiden polaariset SFE:n laski merkittävästi (\*\*p=0,001). Myös näytteiden kokonais-SFE pieneni merkittävästi (\*\*p<0,001). UV-käsittely ei vaikuttanut SFE:hen riippumatta siitä, oliko näyte puhdistettu ultraäänellä vai ei (p=0,288). UV24-näytteillä oli suurempi kokonais- ja dispersiivinen pintaenergia verrattuna UV-käsittelemättömiin (p=0,003) ja UV-käsiteltyihin näytteisiin (p=0,002).



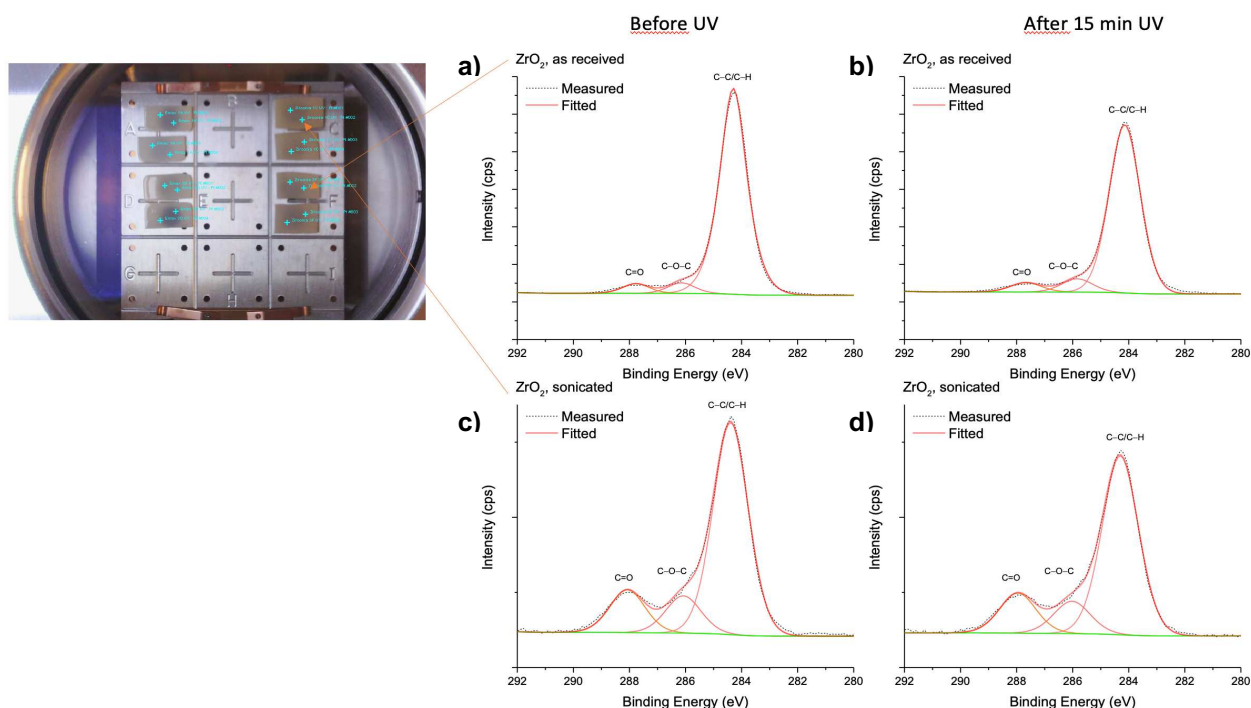
**Kaavio 4.** Zirkonian ja emaxin vapaa pintaenergian (SFE) dispersiiviset ( $\gamma^D$ ), polaariset ( $\gamma^P$ ), and kokonaisenergia ( $\gamma^{TOT}$ ) -komponentit laskettuna käyttämällä Owens-Wendt -menetelmää US-käsittelyn jälkeen. Kaaviossa on eriteltynä myös UV-käsittelyn ja 24 tuntia odotusajan vaikutuksia materiaalien SFE-komponentteihin. \*Tilastollisesti merkitseviä eroja (p=0,03). \*\* Tilastollisesti merkitseviä eroja (p<0,001)

## 5.3. Röntgenfotoelektronispektroskopia

### 5.3.1. Zirkonia

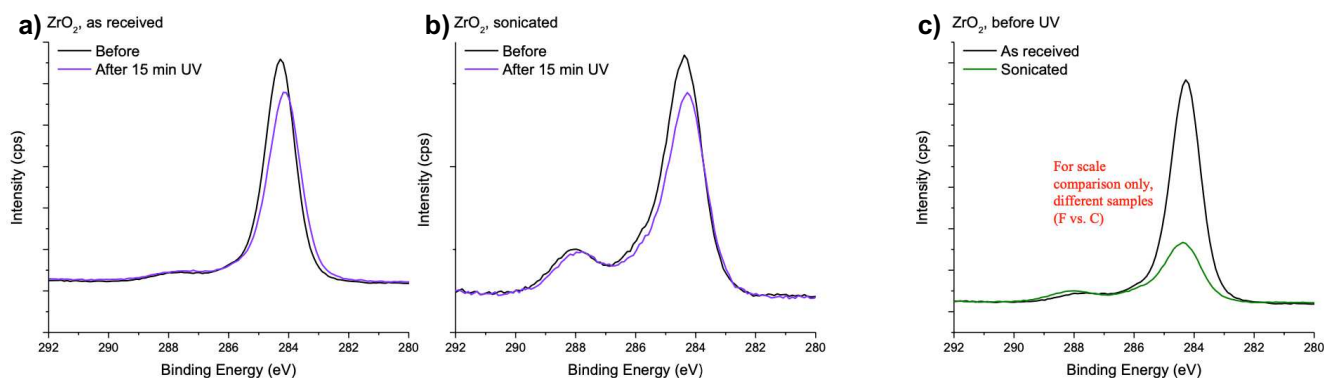
Zirkonianäytteiden pintojen kemiallisesta koostumuksesta saatiin tietoa röntgenfotoelektronispektreistä ennen UV- ja US-käsittelyä, jolloin havaittiin tunnusomaisia huippuja (C-C/C-CH, C-O-C 1s ja C=O). Korkein huippu saavutettiin noin 284,7 eV:ssa (C-C/C-CH, 1s). (Kaavio 5a.)

UV-säteilytyksen ei havaittu vaikuttavan zirkonianäytteiden pintojen kemialliseen koostumukseen (C-C/C-CH, C-O-C 1s ja C=O) tai näiden suhteellisiin pitoisuuksiin (Kaavio 5b.). US-käsiteltyjen näytteiden UV-säteilytyksen havaittiin pienentävän hieman korkeimman huipun (C-C/C-CH, 1s) intensiteettiä (Kaavio 5d.). US-käsittelyn jälkeen havaittiin korkeimman huipun intensiteetin laskevan huomattavasti. Korkeimman huipun intensiteetti todettiin myös US-käsittelynkin jälkeen moninkertaiseksi verrattaessa muihin havaittuihin tunnusomaisiin huippuihin (C-O-C, 1s ja C=O). (Kaavio 5c.)



**Kaavio 5.** Kaavioissa eriteltynä zirkonianäytteiden UV- ja US-käsittelyiden vaikutukset pintojen kemialliseen koostumukseen. a) Näytteiden pintojen hiilivetykoostumus ennen UV-käsittelyä b) näytteiden pintojen hiilivetykoostumus 15 minuuttia UV-käsittelyn jälkeen c) US-puhdistettujen näytteiden pintojen hiilivetykoostumus ennen UV-käsittelyä d) US-puhdistettujen näytteiden pintojen hiilivetykoostumus 15 minuuttia UV-käsittelyn jälkeen.

US-käsittelmättömien zirkonianäytteiden UV-käsittelyn ei todettu vaikuttavan merkittävästi näytteen kemialliseen koostumukseen (Kaavio 6a.). Toisaalta US-käsiteltyjen zirkonianäytteiden UV-käsittelyn todettiin vähentävän hieman korkeimman intensiteetin arvoa (Kaavio 6b.). US-käsittely vähensi kuitenkin merkittävästi UV-käsittelmättömien näytteiden huipun intensiteettiä (Kaavio 6c.).

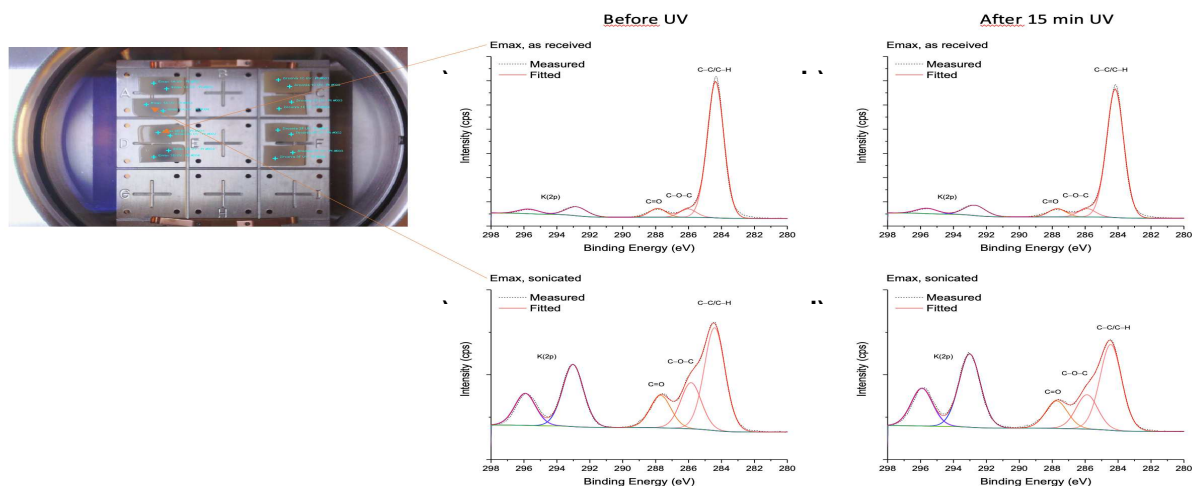


**Kaavio 6.** Kaaviossa verrattu eri menetelmien vaikutuksia keskenään a) Näytteiden UV-käsittely ilman US-puhdistusta b) UV-käsittelyn vaikutus US-puhdistettuihin näytteisiin c) US-käsiteltyjen näytteiden kemiallinen koostumus ennen UV-käsittelyä.

### 5.3.2. Litiumdisilikaatti

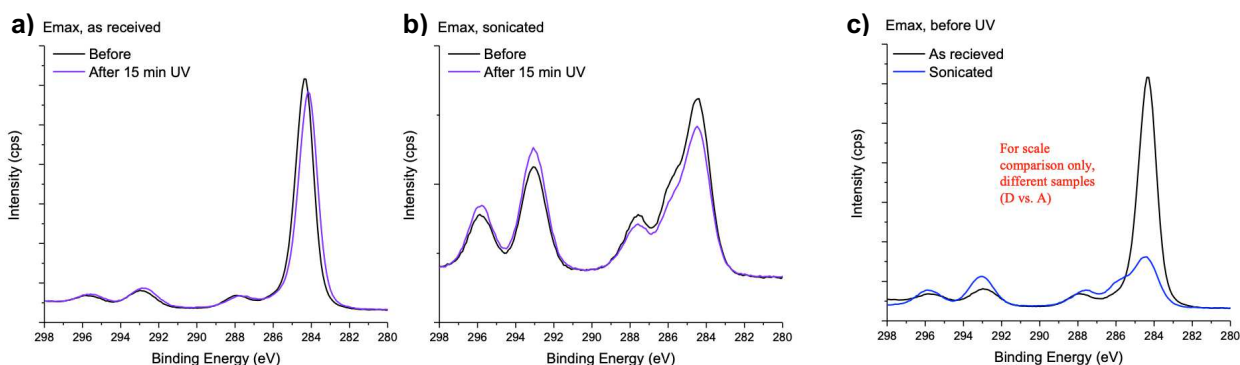
Litiumdisilikaattinäytteiden pintojen kemiallisesta koostumuksesta saatiin tietoa röntgenfotoelektronispektreistä ennen UV- ja US-käsittelyä, jolloin havaittiin tunnusomaisia huippuja (K(2p), C-C/C-CH, C-O-C 1s ja C=O). Korkein huippu saavutettiin noin 284,7 eV:ssa (C-C/C-CH, 1s). (Kaavio 7a.)

UV-säteilytyksen ei havaittu vaikuttavan litiumdisilikaattinäytteiden pintojen kemialliseen koostumukseen (C-C/C-CH, C-O-C 1s ja C=O) tai näiden suhteellisiin pitoisuuksiin (Kaavio 7b.). US-puhdistettujen näytteiden UV-säteilytyksen havaittiin pienentävän hieman korkeimman huipun (C-C/C-CH, 1s) intensiteettiä (Kaavio 7d.). US-käsittelyn jälkeen havaittiin korkeimman huipun intensiteetin vähentyneen huomattavasti lähes samalle intensiteettitasolle verrattaessa muihin havaittuihin tunnusomaisiin huippuihin (K(2p), C-O-C ja C=O), mutta omaa hieman korkeamman intensiteetin (Kaavio 7c.).



**Kaavio 7.** Kaavioissa eriteltynä litiumdisilikaattinäytteiden UV- ja US-käsittelyiden vaikutukset pintojen kemialliseen koostumukseen. a) Näytteiden pintojen hiilivetykoostumus ennen UV-käsittelyä b) Näytteiden pintojen hiilivetykoostumus 15 minuuttia UV-käsittelyn jälkeen c) US-puhdistettujen näytteiden pintojen hiilivetykoostumus ennen UV-käsittelyä d) US-puhdistettujen näytteiden pintojen hiilivetykoostumus 15 minuuttia UV-käsittelyn jälkeen.

US-käsittelmättömien litiumdisilikaattinäytteiden UV-käsittelyn ei todettu vaikuttavan merkittävästi näytteen kemialliseen koostumukseen (Kaavio 8a.). Toisaalta US-käsiteltyjen litiumdisilikaattinäytteiden UV-käsittelyn todettiin vähentävän hieman korkeimpien intensiteettien huippujen arvoa (Kaavio 8b.). US-käsittely vähensi kuitenkin merkittävästi UV-käsittelmättömien näytteiden korkeimman huipun intensiteettiä (Kaavio 8c.).



**Kaavio 8.** Kaaviossa verrattu eri menetelmien vaikutuksia keskenään a) Näytteiden UV-käsittely ilman US-puhdistusta b) UV-käsittelyn vaikutus US-puhdistettuihin näytteisiin c) US-käsiteltyjen näytteiden kemiallinen koostumus ennen UV-käsittelyä.

## 6. POHDINTA

Zirkonia on saavuttanut suurta suosiota hammaslääketieteessä viime aikoina ja sitä onkin käytetty moniin eri restauraatioissa, kuten implanteissa, kruunuissa ja epäsuorissa täytteissä. Tämän tutkimuksen avulla pyrittiin selvittämään voidaanko UV-käsittelyllä poistettua zirkonian ja litiumdisilikaatin pinnasta hiilivetykontaminaatiota tehden pinnoista mahdollisesti hydrofiilisempiä. Pintojen hiilivetykontaminaatioiden väheneminen ja hydrofiilisyyden lisääntyminen voisi tarkoittaa sitä, että materiaaleja voitaisiin soveltaa optimaalisemmin proteettisiin tarkoituksiin. Pinnan hydrofiilisyyden ja vapaa energia ovat merkittäviä parametreja tutkittaessa eri materiaalien pinnoissa tapahtuvaa solujen lisääntymistä, adheesiota tai morfologisia muutoksia.<sup>9</sup> Tutkimus toteutettiin arvioiden UV- ja US-käsittelyn kliinistä merkittävyyttä menetelmien soveltamiseksi.

UV-käsittely laski merkittävästi zirkonian pintaan muodostuvien kontaktikulmien (CA) arvoja tehden pinnoista hydrofiilisempiä, mikä on linjassa kirjallisuudesta löytyvien aikaisempien tutkimusten tulosten kanssa.<sup>5,51,52</sup> Tässä tutkimuksessa UV-säteilytys ei kuitenkaan laskenut huomattavasti zirkonian CA-arvoa, jotta käsittely tekisi pinnasta superhydrofiilisen. Joidenkien tutkimusten mukaan Zirkonian UV-käsittely voisi kuitenkin tehdä pinnasta superhydrofiilisen.<sup>5,15,51,52,54</sup>

UV-käsittelyn ei havaittu laskevan merkittävästi litiumdisilikaatin kontaktikulmien (CA) arvoa, jolloin ei todettu merkittäviä muutoksia pintojen hydrofiilisyydessä. Litiumdisilikaatin UV-fotofunktionalisaatiolla ei ilmeisesti saada samankaltaista kemiallista vaikutusta kuin zirkonian pinnassa, jolloin ilmiön hyödyntäminen hiilivetykontaminaatioiden puhdistamiseen ei ole välttämättä kemiallisesti mahdollista litiumdisilikaatin pinnoilla. Litiumdisilikaatista valmistettavissa proteettisissa rakenteissa käytetäänkin useimmiten erikoislasitessuihketta (IPS e.max CAD Crystall), mikä tekee jo itsestään litiumdisilikaatin pinnasta hydrofiilisemmän.

Zirkonian kiillotusvaiheessa materiaalin pintaan saattaa muodostua irtojäännöksiä, jotka voisivat estää UV-säteiden vaikutusta zirkonian pinnassa. Tämä voisi selittää myös sen, että miksi vasta US-käsittelyn ja UV-käsittelyn jälkeen nähtiin muutoksia zirkonian hydrofiilisyydessä, mutta pelkästään pinnan UV-käsittelyllä ei nähty merkittävää muutosta hydrofiilisyydessä.

UV24-ryhmän kontaktikulmat (CA) havaittiin olevan lähes samanlaiset kuin ennen UV-käsittelyä, mikä voisi viitata siihen, että UV-fotofunktionalisaation ilmiö voisi olla ohimenevä ja käännteinen ajan kuluessa. Pintoihin voi kerääntyä ilmasta hiilivetykontaminaatioita, jotka muuttavat pintojen hydrofiilisyyksiä takaisin alkuperäiseen tilaan.

Zirkonian vapaassa pinta-energiassa (kokonais-SFE) havaittiin, että UV-käsittely lisäsi kokonais-SFE:n arvoa jopa ilman US-puhdistusta. Pelkästään UV-käsittelyn havaittiin nostavan polaarisen SFE:n arvoa. Zirkonian UV24-ryhmän havaittiin omaavan pienemmän kokonaisenergian ja polaarinen komponentti vastaa käsittelemättömän zirkonian pintaa. Tämä on myös sopusoinnussa kirjallisuuden kanssa, sillä UV-käsittelyllä on todettu olevan vaikutusta SFE: polaariseen komponenttiin.<sup>5,15</sup> UV24-ryhmän ja alkutilanteen käsittelemättömien pintojen SFE-arvojen perusteella UV-fotofunktionalisaatio voisi olla ohimenevä ja käännteinen ilmiö.

Litiumdisilikaatin US-käsittely pienentää SFE:n arvoa, mikä on myös yhdenmukainen CA-arvojen kanssa. UV-käsittelyn havaittiin nostavan SFE:n dispersiivisen komponentin arvoa, mutta vähentävän polaarisen komponentin arvoa. Litiumdisilikaatin UV24-ryhmällä havaittiin korkeammat SFE:n ja dispersiiviset komponenttien arvot verrattaessa muihin tuloksiin.

Materiaalin kervikaalisen osuuden pintaominaisuuksilla on suuri merkitys solutason reaktioihin ja kontaktien muodostumisessa, mutta vastaanotolla vakiintunutta ja kirjallisuuteen pohjautuvaa puhdistusmenetelmää ei ole toistaiseksi saatavilla. Suurin osa hammaslaboratorioista toteuttavat yksinkertaisia puhdistustoimenpiteitä ennen restauroitoiden toimittamista hammaslääkäreille.

US-käsittelyllä voisi olla kliinisesti merkitystä näytteiden hiilivetykontaminaatioiden puhdistamisessa ja voisi toimia eräänlaisena hyödyllisenä lisäpuhdistusmenetelmänä ennen litiumdisilikaatista tai zirkoniasta valmistettujen proteettisten rakenteiden asentamista. Lisäksi havaittiin, että UV-käsittely teki zirkonian pinnasta hydrofiilisemmän, mikä voisi edistää plasmaproteiinien ja osteogeenisten solujen adsorptiota ja edelleen lisätä solujen adheesiota implantin pintaan.<sup>51,52</sup> Toisaalta litiumdisilikaatin UV-käsittelyllä ei saada samankaltaista hydrofiilisyyden muutosta kuin zirkonian pinnoissa todettiin.

## 7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Useimmat hammasimplanttihoidot epäonnistuvat puutteellisen osseointegraation tai ilmenevien implanttisairauksien vuoksi.<sup>55-57</sup> Biologisen ikääntyminen uskotaan olevan merkittävä tekijä osseointegraation epäonnistumiseen.<sup>58</sup> Tämän tutkimuksen tavoitteena oli tutkia UV-säteilyn vaikutusta zirkonian ja litiumdisilikaatin pintaominaisuuksiin. Tässä tutkimuksessa verrattiin keskenään US- ja UV-käsiteltyjen näytteiden pintoja suhteessa käsittelemättömiin pintoihin.

UV-käsittely johti merkityksettömiin eroihin zirkonian ja litiumdisilikaattien hiilivetykontaminaatioitasojen muutoksissa verrattaessa näytteiden US-käsittelyn tuloksiin. UV-käsittely vähensi kuitenkin merkittävästi zirkonian hiilivetykontaminaatioita tehden materiaalista hydrofiilisemmän, mikä on linjassa kirjallisuuden tuloksien kanssa. UV-käsittelyä voitaisiinkin käyttää zirkonian pinnan modifioimisessa edullisemmaksi proteettisen hoidon kannalta. Samankaltaista UV-käsittelyn vaikutusta ei havaittu litiumdisilikaatin pinnassa, joka voisi viitata siihen, että UV-käsittelyllä ei olisi vaikutusta litiumdisilikaatin pintaan.

US-käsittely poisti XPS-tulosten mukaan merkittävästi hiilivetykontaminaatiota (C-C, C-H) zirkonian ja litiumdisilikaatin pinnoilta tehden molemmista materiaaleista hydrofiilisempiä. Näin ollen US-käsittelyä voitaisiinkin käyttää mahdollisesti puhdistusprotokollana zirkonian ja litiumdisilikaattipintojen hiilivetykontaminaatioiden vähentämiseen ennen näistä materiaaleista valmistetuista restauraatioiden asentamisesta suuhun.

UV-fotofunktionalisaation vaikutusta keraamisiin materiaaleihin tulisi kuitenkin tutkia tarkemmin jatkotutkimuksilla. UV-säteilyn vaikutukset voivat muuttua erilaisten laitteistojen parametrien, kuten UV-valon voimakkuuden ja UV-säteilytysajan mukaan, mitkä voivat vaikuttaa merkittävästi tutkimusten tuloksiin. Tämän tutkimuksen tulokset osoittavat myös, että UV-fotofunktionalisaation ilmiö voisi olla ohimenevä ja käänteinen ajan saatossa. UV-fotofunktionalisaation taustalla oleva mekanismi vaatii tarkempaa selvitystä ja lisätutkimuksia sekä mahdollisesti ilmiön soveltamista muihin keraamisiin materiaaleihin tai hammaslääketieteellisiin tarkoituksiin.

## 8. LÄHTEET

1. Guo, L., Zou, Z., Smeets, R., Kluwe, L., Hartjen, P., Cacaci, C., Henningsen, A. (2020). Time Dependency of Non-Thermal Oxygen Plasma and Ultraviolet Irradiation on Cellular Attachment and mRNA Expression of Growth Factors in Osteoblasts on Titanium and Zirconia Surfaces. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(22), 8598–. <https://doi.org/10.3390/ijms21228598>
2. Montazeri, M., Hashemi, A., Houshmand, B., & Faghihi, S. (2019). The effect of bio-conditioning of titanium implants for enhancing osteogenic activity. *The Journal of Oral Implantology*, 45(3), 187–195. <https://doi.org/10.1563/aaid-joi-D-18-00020>
3. Özkurt, Z., & Kazazoglu, E. (2011). Zirconia dental implants: a literature review. *The Journal of Oral Implantology*, 37(3), 367–376. <https://doi.org/10.1563/AAID-JOI-D-09-00079>
4. Jaikumar, R., Karthigeyan, S., Ramesh Bhat, T., Naidu, M., Praveen Raj, G., & Natarajan, S. (2021). Analysis of surface roughness and three-dimensional scanning topography of zirconia implants before and after photofunctionalization by atomic force microscopy: An In Vitro study. *Journal of Pharmacy & Bioallied Science*, 13(5), 766–771. [https://doi.org/10.4103/jpbs.JPBS\\_724\\_20](https://doi.org/10.4103/jpbs.JPBS_724_20)
5. Tuna, T., Wein, M., Swain, M., Fischer, J., & Att, W. (2014). Influence of ultraviolet photofunctionalization on the surface characteristics of zirconia-based dental implant materials. *Dental Materials*, 31(2), e14–e24. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.10.008>
6. Krautwald, L., Smeets, R., Stolzer, C., Rutkowski, R., Guo, L., Reitmeier, A., Henningsen, A. (2022). Osseointegration of Zirconia Implants after UV-Light or Cold Atmospheric Plasma Surface Treatment In Vivo. *Materials*, 15(2), 496–. <https://doi.org/10.3390/ma15020496>
7. Altmann, B., Kohal, R. J., Steinberg, T., Tomakidi, P., Bächle-Haas, M., Wennerberg, A., & Att, W. (2013). Distinct cell functions of osteoblasts on UV-functionalized titanium- and zirconia-based implant materials are modulated by surface topography. *Tissue Engineering Part C : Methods*, 19(ja), 850–863. <https://doi.org/10.1089/ten.TEC.2012.0695>
8. Han, A., Ding, H., Tsoi, J. K. H., Imazato, S., Matinlinna, J. P., & Chen, Z. (2020). Prolonged UV-C Irradiation is a Double-Edged Sword on the Zirconia Surface. *ACS Omega*, 5(10), 5126–5133. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04123>
9. Shahramian, K., Abdulmajeed, A., Kangasniemi, I., Söderling, E., & Närhi, T. (2019). TiO<sub>2</sub> Coating and UV Photofunctionalization Enhance Blood Coagulation on Zirconia Surfaces. *BioMed Research International*, 2019, 8078230–8078230. <https://doi.org/10.1155/2019/807823>
10. Al Qahtani, M. S., Wu, Y., Spintzyk, S., Krieg, P., Killinger, A., Schweizer, E., Rupp, F. (2015). UV-A and UV-C light induced hydrophilization of dental implants. *Dental Materials*, 31(8), e157–e167. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.04.011>
11. Alagiriswamy, G., Krishnan, C., Ramakrishnan, H., Jayakrishnakumar, S., Mahadevan, V., & Azhagarasan, N. (2020). Surface characteristics and bioactivity of zirconia (Y-TZP)

- with different surface treatments. *Journal of Pharmacy & Bioallied Science*, 12(5), 114–123. [https://doi.org/10.4103/jpbs.JPBS\\_39\\_20](https://doi.org/10.4103/jpbs.JPBS_39_20)
12. Turgut, S., Kılınc, H., & Bağış, B. (2019). Effect of UV aging on translucency of currently used esthetic CAD-CAM materials. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 31(2), 147–152. <https://doi.org/10.1111/jerd.12460>
13. Lien, W., Roberts, H. W., Platt, J. A., Vandewalle, K. S., Hill, T. J., & Chu, T.-M. G. (2015). Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass–ceramic. *Dental Materials*, 31(8), 928–940. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.05.003>
14. Zarone, F., Ferrari, M., Mangano, F. G., Leone, R., & Sorrentino, R. (2016). Digitally Oriented Materials " : Focus on Lithium Disilicate Ceramics. *International Journal of Dentistry*, 2016, 9840594–10. <https://doi.org/10.1155/2016/9840594>
15. Kern, M., Sasse, M., & Wolfart, S. (2012). Ten-year outcome of three-unit fixed dental prostheses made from monolithic lithium disilicate ceramic. *The Journal of the American Dental Association (1939)*, 143(3), 234–240. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2012.0147>
16. Zhao, K., Wei, Y.-R., Pan, Y., Zhang, X.-P., Swain, M. V., & Guess, P. C. (2013). Influence of veneer and cyclic loading on failure behavior of lithium disilicate glass-ceramic molar crowns. *Dental Materials*, 30(2), 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.11.001>
17. Blatz, M. B., Hariton-Gross, K., Anadioti, E., Mante, F., Zhang, Y., & Saleh, N. (2022). Prospective 5-year clinical evaluation of posterior zirconia fixed dental prostheses veneered with milled lithium disilicate (CADon). *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 34(1), 136–144. <https://doi.org/10.1111/jerd.12877>
18. Rauch, A., Reich, S., & Schierz, O. (2017). Chair-side generated posterior monolithic lithium disilicate crowns: clinical survival after 6 years. *Clinical Oral Investigations*, 21(6), 2083–2089. <https://doi.org/10.1007/s00784-016-1998-6>
19. Messer, R. L. ., Lockwood, P. E., Wataha, J. C., Lewis, J. B., Norris, S., & Bouillaguet, S. (2003). In vitro cytotoxicity of traditional versus contemporary dental ceramics. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 90(5), 452–458. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(03\)00533-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(03)00533-X)
20. Forster, A., Ungvári, K., Györgyey, Á., Kukovecz, Á., Turzó, K., & Nagy, K. (2013). Human epithelial tissue culture study on restorative materials. *Journal of Dentistry*, 42(1), 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2013.11.008>
21. Li, R. W., Chow, T. W., & Matinlinna, J. P. (2014). Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: state of the art. *Journal of prosthodontic research*, 58(4), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2014.07.003>
22. Ariaans, K., Heussen, N., Schiffer, H., Wienert, A.-L., Plümäkers, B., Rink, L., & Wolfart, S. (2016). Use of molecular indicators of inflammation to assess the biocompatibility of all-ceramic restorations. *Journal of Clinical Periodontology*, 43(2), 173–179. <https://doi.org/10.1111/jcpe.12500>

23. Hallmann, L., Ulmer, P., & Kern, M. (2018). Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 82, 355–370. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.02.032>
24. Ishikawa, K., Yamauti, M., Tichy, A., Ikeda, M., Ueno, T., Wakabayashi, N., Hosaka, K. (2021). UV-Mediated Photofunctionalization of Indirect Restorative Materials Enhances Bonding to a Resin-Based Luting Agent. *BioMed Research International*, 2021, 9987860–9987868. <https://doi.org/10.1155/2021/9987860>
25. Hori, N., Att, W., Ueno, T., Sato, N., Yamada, M., Saruwatari, L., Ogawa, T. (2009). Age-dependent Degradation of the Protein Adsorption Capacity of Titanium. *Journal of Dental Research*, 88(7), 663–667. <https://doi.org/10.1177/0022034509339567>
26. Att, W., Hori, N., Iwasa, F., Yamada, M., Ueno, T., & Ogawa, T. (2009). The effect of UV-photofunctionalization on the time-related bioactivity of titanium and chromium–cobalt alloys. *Biomaterials*, 30(26), 4268–4276. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.04.048>
27. Ueno, T., Yamada, M., Suzuki, T., Minamikawa, H., Sato, N., Hori, N., ... Ogawa, T. (2009). Enhancement of bone–titanium integration profile with UV-photofunctionalized titanium in a gap healing model. *Biomaterials*, 31(7), 1546–1557. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.018>
28. Ogawa, T. (2014). Ultraviolet photofunctionalization of titanium implants. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 29(1), e95–e102. <https://doi.org/10.11607/jomi.te47>
29. Iwasa, F., Hori, N., Ueno, T., Minamikawa, H., Yamada, M., & Ogawa, T. (2009). Enhancement of osteoblast adhesion to UV-photofunctionalized titanium via an electrostatic mechanism. *Biomaterials*, 31(10), 2717–2727. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.12.024>
30. Lorenzetti, M., Bernardini, G., Luxbacher, T., Santucci, A., Kobe, S., & Novak, S. (2015). Surface properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> coatings in relation to the in vitro plasma protein adsorption. *Biomedical materials (Bristol, England)*, 10(4), 045012. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/10/4/045012>
31. Flanagan, D. (2016). Photofunctionalization of Dental Implants. *The Journal of Oral Implantology*, 42(5), 445–450. <https://doi.org/10.1563/aaid-joi-D-15-00145>
32. Rupp, F., Haupt, M., Eichler, M., Doering, C., Klostermann, H., Scheideler, L., von Ohle, C. (2012). Formation and Photocatalytic Decomposition of a Pellicle on Anatase Surfaces. *Journal of Dental Research*, 91(1), 104–109. <https://doi.org/10.1177/0022034511424901>
33. Jimbo, R., Ono, D., Hirakawa, Y., Odatsu, T., Tanaka, T., & Sawase, T. (2011). Accelerated Photo-Induced Hydrophilicity Promotes Osseointegration: An Animal Study: Accelerated Photo-Induced Hydrophilicity Promotes Osseointegration. *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, 13(1), 79–85. <https://doi.org/10.1111/j.1708-8208.2009.00179.x>
34. Iwasa F, Tsukimura N, Sugita Y, Kanuru R., Kubo K, Hasnain H, Att W, & Ogawa T. (2011). TiO<sub>2</sub> micro-nano-hybrid surface to alleviate biological aging of UV-

- photofunctionalized titanium. *International Journal of Nanomedicine*, 2011(default), 1327–1341. <https://doi.org/10.2147/IJN.S22099>
35. Pyo, S.-W., Park, Y. B., Moon, H. S., Lee, J.-H., & Ogawa, T. (2013). Photofunctionalization enhances bone-implant contact, dynamics of interfacial osteogenesis, marginal bone seal, and removal torque value of implants: a dog jawbone study. *Implant Dentistry*, 22(6), 666–675. <https://doi.org/10.1097/ID.0000000000000003>
36. Riley, D. J., Bavastrello, V., Covani, U., Barone, A., & Nicolini, C. (2005). An in-vitro study of the sterilization of titanium dental implants using low intensity UV-radiation. *Dental Materials*, 21(8), 756–760. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.01.010>
37. Chen, X., & Zhao, Y. (2019). Genetic involvement in dental implant failure: Association with polymorphisms of genes modulating inflammatory responses and bone metabolism. *The Journal of Oral Implantology*, 45(4), 318–326. <https://doi.org/10.1563/aaid-joi-D-18-00212>
38. Areid, N., Peltola, A., Kangasniemi, I., Ballo, A., & Närhi, T. O. (2018). Effect of ultraviolet light treatment on surface hydrophilicity and human gingival fibroblast response on nanostructured titanium surfaces. *Clinical and Experimental Dental Research*, 4(3), 78–85. <https://doi.org/10.1002/cre2.108>
39. Aita, H., Hori, N., Takeuchi, M., Suzuki, T., Yamada, M., Anpo, M., & Ogawa, T. (2008). The effect of ultraviolet functionalization of titanium on integration with bone. *Biomaterials*, 30(6), 1015–1025. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.11.004>
40. Tsukimura, N., Yamada, M., Iwasa, F., Minamikawa, H., Att, W., Ueno, T., ... Ogawa, T. (2011). Synergistic effects of UV photofunctionalization and micro-nano hybrid topography on the biological properties of titanium. *Biomaterials*, 32(19), 4358–4368. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.03.001>
41. Funato, A., & Ogawa, T. (2013). Photofunctionalized dental implants: a case series in compromised bone. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 28(6), 1589–1601. <https://doi.org/10.11607/jomi.3232>
42. Funato, A., Yamada, M., & Ogawa, T. (2013). Success rate, healing time, and implant stability of photofunctionalized dental implants. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 28(5), 1261–1271. <https://doi.org/10.11607/jomi.3263>
43. Miyauchi, T., Yamada, M., Yamamoto, A., Iwasa, F., Suzawa, T., Kamijo, R., Ogawa, T. (2010). The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO<sub>2</sub> layers on biomaterials surfaces. *Biomaterials*, 31(14), 3827–3839. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.133>
44. Minamikawa, H., Ikeda, T., Att, W., Hagiwara, Y., Hirota, M., Tabuchi, M., ... Ogawa, T. (2014). Photofunctionalization increases the bioactivity and osteoconductivity of the titanium alloy Ti6Al4V: Photofunctionalization of Ti Alloy. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 102(10), 3618–3630. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35030>
45. Sugita, Y., Honda, Y., Kato, I., Kubo, K., Maeda, H., & Ogawa, T. (2014). Role of photofunctionalization in mitigating impaired osseointegration associated with type 2

- diabetes in rats. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 29(6), 1293–1300. <https://doi.org/10.11607/jomi.3480>
46. Miyazaki, T., Nakamura, T., Matsumura, H., Ban, S., & Kobayashi, T. (2013). Current status of zirconia restoration. *Journal of Prosthodontic Research*, 57(4), 236–261. <https://doi.org/10.1016/J.JPOR.2013.09.001>
47. Park, J. H., Olivares-Navarrete, R., Baier, R. E., Meyer, A. E., Tannenbaum, R., Boyan, B. D., & Schwartz, Z. (2012). Effect of cleaning and sterilization on titanium implant surface properties and cellular response. *Acta Biomaterialia*, 8(5), 1966–1975. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.026>
48. Choi, S. H., Jeong, W. S., Cha, J. Y., Lee, J. H., Lee, K. J., Yu, H. S., Hwang, C. J. (2017). Effect of the ultraviolet light treatment and storage methods on the biological activity of a titanium implant surface. *Dental Materials*, 33(12), 1426–1435. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.09.017>
49. Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology. C, Photochemistry Reviews*, 1(1), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
50. Rupp, F., Gittens, R. A., Scheideler, L., Marmur, A., Boyan, B. D., Schwartz, Z., & Geis-Gerstorfer, J. (2014). A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects. *Acta Biomaterialia*, 10(7), 2894–2906. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.040>
51. Tuna, T., Wein, M., Altmann, B., Steinberg, T., Fischer, J., & Att, W. (2015). Effect of ultraviolet photofunctionalisation on the cell attractiveness of Zirconia implant materials. *European Cells & Materials*, 29, 82–96. <https://doi.org/10.22203/eCM.v029a07>
52. Roy, M., Pompella, A., Kubacki, J., Piosik, A., Psiuk, B., Klimontko, J., ... Hedzelek, W. (2017). Photofunctionalization of dental zirconia oxide: Surface modification to improve bio-integration preserving crystal stability. *Colloids and Surfaces, B, Biointerfaces*, 156, 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.05.031>
53. Brezavšček, M., Fawzy, A., Bächle, M., Tuna, T., Fischer, J., & Att, W. (2016). The effect of UV treatment on the osteoconductive capacity of zirconia-based materials. *Materials*, 9(12), 958–958. <https://doi.org/10.3390/ma9120958>
54. Yang, Y., Zhou, J., Liu, X., Zheng, M., Yang, J., & Tan, J. (2015). Ultraviolet light-treated zirconia with different roughness affects function of human gingival fibroblasts in vitro: The potential surface modification developed from implant to abutment. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, 103(1), 116–124. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33183>
55. Merin, R. L. (2014). Repair of peri-implant bone loss after occlusal adjustment: A case report. *The Journal of the American Dental Association (1939)*, 145(10), 1058–1062. <https://doi.org/10.14219/jada.2014.65>
56. Tawil, G. (2008). Peri-implant bone loss caused by occlusal overload: Repair of the peri-implant defect following correction of the traumatic occlusion. A case report. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 23(1), 153–157.

57. Albrektsson, T., Dahlin, C., Jemt, T., Sennerby, L., Turri, A., & Wennerberg, A. (2014). Is Marginal Bone Loss around Oral Implants the Result of a Provoked Foreign Body Reaction? *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, 16(2), 155–165. <https://doi.org/10.1111/cid.12142>

58. Bowers, K. T., Keller, J. C., Randolph, B. A., Wick, D. G., & Michaels, C. M. (1992). Optimization of surface micromorphology for enhanced osteoblast responses in vitro. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 7(3), 302–310.