

# Analiza utjecaja brze polimerizacije na polimerizacijsku kinetiku nove generacije kompozitnih materijala

---

Marošević, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, School of Dental Medicine / Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:127:698373>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-10**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb School of Dental Medicine Repository](#)





Sveučilište u Zagrebu  
Stomatološki fakultet

Ana Marošević

**ANALIZA UTJECAJA BRZE  
POLIMERIZACIJE NA  
POLIMERIZACIJSKU KINETIKU  
NOVE GENERACIJE  
KOMPOZITNIH MATERIJALA**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2024.

Rad je ostvaren u: Zavod za endodonciju i restaurativnu stomatologiju Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Danijela Marović, Zavod za endodonciju i restaurativnu stomatologiju Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Lektor hrvatskog jezika: Anamarija Sućec, mag. edu. h.j. i knjiž.

Lektor engleskog jezika: Mihovila Lozančić, univ. bacc. philol. angl.; univ. bacc. philol. lusit.

Rad sadrži: 33 stranice

2 tablice

3 slike

Rad je vlastito autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu. Osim ako nije drukčije navedeno, sve ilustracije (tablice, slike i dr.) u radu su izvorni doprinos autora diplomskog rada. Autor je odgovoran za pribavljanje dopuštenja za korištenje ilustracija koje nisu njegov izvorni doprinos, kao i za sve eventualne posljedice koje mogu nastati zbog nedopuštenog preuzimanja ilustracija odnosno propusta u navođenju njihovog podrijetla.

## **Zahvala**

Zahvaljujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Danijeli Marović na iznimnoj susretljivosti i ljubaznosti tijekom zajedničke suradnje, na neizmjernej pomoći te savjetima prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Posebno zahvaljujem doc. dr. sc. Mateju Paru na izradi statističke analize ovog diplomskog rada te mnogobrojnim savjetima i pomoći prilikom izrade istog.

Zahvaljujem mojoj dragoj kolegici Matei Macan koja mi je bila od velike pomoći u mojim znanstvenim pothvatima i prilikom pisanja ovog rada.

Zahvaljujem svojim kolegama, prijateljima za cijeli život, koji su mi uvelike olakšali ovih šest godina studiranja i bez kojih ovo ne bi bilo tako zabavno i zanimljivo kao što je i bilo.

Najviše zahvaljujem svojoj obitelji, ponajviše roditeljima i bratu, bez čije bezuvjetne podrške i ljubavi ne bih bila ovdje gdje sam danas.

I za kraj, hvala mom Ivanu koji je moja stijena od prvog dana.

Ovaj je diplomski rad izrađen u sklopu projekta koji je financirala Hrvatska zaklada za znanost, broj IP-2019-04-6183.

# ANALIZA UTJECAJA BRZE POLIMERIZACIJE NA POLIMERIZACIJSKU KINETIKU NOVE GENERACIJE KOMPOZITNIH MATERIJALA

## Sažetak

Cilj istraživanja bio je ispitati kinetiku polimerizacije *bulk-fill* kompozitnih materijala na dubini 4 mm pri brzjoj polimerizaciji koristeći viševalni ili jednovalni polimerizacijski uređaj.

Ispitana su četiri *bulk-fill* kompozitna materijala: Filtek One Bulk Fill Restorative, Tetric PowerFill, Tetric PowerFlow i SDR Plus Bulk Fill Flowable. Valjkasti uzorci (n=6; d=2 mm, h=4 mm) polimerizirani su s (I) Bluephase PowerCure (Ivoclar Vivadent) ili (II) Translux Wave (Kulzer) s ukupno 5 polimerizacijskih programa. Bluephase PowerCure je emitirala ljubičasto-plavi spektar te je imala program za brzu polimerizaciju s 3.000 mW/cm<sup>2</sup> tijekom 3 s, dok je Translux Wave emitirao samo u plavom dijelu spektra te nije imao program za brzu polimerizaciju. Spektri su registrirani u realnom vremenu kontinuirano za vrijeme i nakon svjetlosne polimerizacije tijekom 5 minuta ATR-FTIR spektrometrijom (Nicolet™ iS50 FTIR Spectrometer, Thermo Fisher Scientific Inc.) na dubini od 4 mm.

Svi materijali pokazali su najveći stupanj konverzije za 20 s protokol, a najniži za 3 s protokol na 4 mm dubine. Tetric PowerFlow pokazao je najveći stupanj konverzije i najvišu maksimalnu brzinu polimerizacije za sve polimerizacijske protokole i polimerizacijske uređaje, dok je Filtek One postigao najniže vrijednosti. Vrijeme dostizanja maksimalne brzine polimerizacije bilo je najduže za 20 s polimerizacijske protokole s oba polimerizacijska uređaja, a najkraće za 3 s i 10 s protokol kod Bluephase PowerCure.

Polimerizacija nižim intenzitetom tijekom 20 s dovela je do višeg stupnja konverzije analiziranih *bulk-fill* kompozita. Ultrakratka polimerizacija s visokim intenzitetom svjetlosti nije odgovarajuća za sve materijale.

**Ključne riječi:** *bulk-fill* kompoziti; stupanj polimerizacije; kinetika polimerizacije; ultrakratka polimerizacija s visokim stupnjem intenziteta

# IMPACT OF RAPID POLYMERIZATION ON THE POLYMERIZATION KINETICS OF NEW-GENERATION COMPOSITE MATERIALS

## Summary

The aim of the research was to examine the kinetics of polymerization of bulk-fill composite materials at a 4-mm depth under rapid polymerization using a polywave or monowave polymerization unit.

Four bulk-fill composite materials were examined: Filtek One Bulk Fill Restorative, Tetric PowerFill, Tetric PowerFlow and SDR Plus Bulk Fill Flowable. Cylindrical specimens ( $n=6$ ;  $d=2$  mm,  $h=4$  mm) were polymerized using (I) Bluephase PowerCure (Ivoclar Vivadent) or (II) Translux Wave (Kulzer) in five polymerization protocols. Bluephase PowerCure emitted violet-blue light and had a rapid polymerization mode at  $3.000$  mW/cm<sup>2</sup> during 3 seconds, while Translux Wave emitted only within the blue region and did not have a rapid polymerization module. The spectra were recorded in real time continuously during and after light polymerization for 5 minutes using ATR-FTIR spectrometry (Nicolet™ iS50 FTIR Spectrometer, Thermo Fisher Scientific Inc.) at a 4-mm depth.

All materials showed the highest degree of conversion for the 20 s protocol, and the lowest for the 3 s protocol at a depth of 4 mm. Tetric PowerFlow showed the highest degree of conversion and the highest maximum polymerization rate for all polymerization protocols and polymerization units, whereas Filtek One achieved the lowest values. The time to reach the maximum polymerization speed was the longest for the 20 s polymerization protocols with both polymerization devices, and the shortest for the 3 s and 10 s protocol with Bluephase PowerCure.

Low-intensity polymerization for 20 s led to a higher degree of conversion of the analyzed bulk-fill composites. Ultra-short polymerization with high-intensity is not suitable for all materials.

**Keywords:** bulk-fill composites; degree of polymerization; polymerization kinetics; ultra-short polymerization with high intensity

## Sadržaj

1. UVOD.....	8
1.1. <i>Bulk-fill</i> kompoziti današnjice .....	2
1.2. Promjene u sastavu <i>bulk-fill</i> kompozita u odnosu na konvencionalne kompozite .....	2
1.3. Polimerizacija.....	3
1.3.1. Stupanj konverzije.....	4
1.3.2. Polimerizacijski uređaji .....	5
1.3.3. Brza polimerizacija visokim stupnjem intenziteta .....	6
1.4. Svrha rada.....	7
2. MATERIJALI I POSTUPCI .....	8
2.1. Materijali.....	9
2.2. Postupci .....	10
2.2.1. Izrada uzoraka.....	10
2.2.2. Mjerenje polimerizacijske kinetike.....	10
2.2.3. Statistička analiza.....	11
3. REZULTATI.....	12
4. RASPRAVA.....	16
4.1. Usporedba materijala pri različitim polimerizacijskim protokolima .....	18
4.2. Usporedba rezultata pri različitim polimerizacijskim uređajima.....	21
5. ZAKLJUČAK.....	23
6. LITERATURA.....	25
7. ŽIVOTOPIS .....	32

## **Popis skraćenica**

AFCT – engl. addition-fragmentation chain transfer, hrv. adicijski fragmentacijski reagens s prijenosom lanca

AFM – engl. addition fragmentation monomer, hrv. adicijski fragmentacijski monomer

agl. – aglomerirano

agr. – agregirano

AUDMA – engl. aromatic urethane dimethacrylate, hrv. aromatski uretanski dimetakrilat

Bis-EMA – bisfenol-A-etil-metakrilat

DMA – dimetakrilat

LED – engl. light emitting diode, hrv. svjetleća dioda

neagl. – neaglomerirano

neagr. – neagregirano

p. – punilo





### **1.1. *Bulk-fill* kompoziti današnjice**

Stomatologija je grana koja se izuzetno brzo razvija, neprestano uvodeći nove tehnologije i materijale kako bi poboljšala kvalitetu usluga i udobnost pacijenata. Ovaj brzi napredak posebno je vidljiv u području restaurativne stomatologije, gdje se teži efikasnijim i kraćim rješenjima za izradu ispuna u kraćem vremenu. Jedna vrsta novih, inovativnih materijala jesu i *bulk-fill* kompoziti. Ovi debeloslojni kompozitni materijali omogućavaju bržu i jednostavniju primjenu, smanjujući vrijeme koje pacijenti provode u ordinaciji. Osim toga, *bulk-fill* kompoziti razvijeni su kako bi eliminirali ili umanjili nedostatke konvencionalnih kompozitnih materijala, poput polimerizacijskog stresa, čime dodatno doprinose kvaliteti i trajnosti ispuna (1).

Preporuča se aplikacija konvencionalnih kompozitnih materijala u debljini od 2 mm. Primjenom *bulk-fill* kompozitnih materijala otvara se mogućnost debeloslojne primjene, odnosno materijal se stavlja u kavitet u sloju od 4-5 mm. Dakle, modificiranje sastava kompozitnih materijala omogućilo je veću debljinu materijala u kavitetu (2). Najbitnija je izmjena manji volumni udio punila i veće čestice, sukladno tome i manje specifične površine. Na taj način smanjuje se raspršivanje svjetlosti i poboljšava se prijenos svjetlosti kroz materijal. Mnogi proizvođači samo su smanjili količinu pigmenta i koristili veće čestice punila kako bi povećali transparentiju (3). Vrlo rijetki odlučili su razviti nove komponente organske matrice, monomere i fotoinicijatore.

Današnje *bulk-fill* kompozite možemo podijeliti na: niskoviskozne, viskoviskozne, sonično aktivirane, dualno polimerizirajuće i vlaknima ojačane (4).

### **1.2. Promjene u sastavu *bulk-fill* kompozita u odnosu na konvencionalne kompozite**

Jedna je od bitnih promjena izmjena fotoinicijatora. Na tržištu se pojavljuje Ivocerin, proizvod Ivoclar Vivadenta. Ovaj je fotoinicijator derivat benzoil germanija i, kao takav, temelji se na kamforkinonu i tercijarnom aminu kao koinicijatoru. Poboljšanje svojstava materijala Ivocerinom leži u fragmentiranju u dva slobodna radikala pri aktivaciji ljubičasto-plavim svjetlom, za razliku od kamforkinona čijom se aktivacijom stvara samo jedan slobodni radikal. Na taj način postiže se veća dubina polimerizacije, a posljedično se smanjuje vrijeme potrebno za polimerizaciju (5).

Filtek One Bulk Fill (3M, St. Paul, MN, SAD) u svom sastavu ima adicijski fragmentacijski monomer (AFM). Odlika je AFM-a da uslijed povećanog naprezanja kod već polimeriziranog

materijala dolazi do njegove fragmentacije. Kad se naprezanje smanji, kemijska veza se iznova ostvaruje. Uz AFM važno je spomenuti i aromatski uretanski dimetakrilat (AUDMA). AUDMA ima veću molekularnu masu i manji broj reaktivnih skupina koje ograničavaju polimerizacijsko skupljanje (6). Osim toga, zbog bliskog refraktivnog indeksa punila i monomera u organskoj matrici dolazi do povećane translucencije prije polimerizacije. Nakon procesa polimerizacije refraktorni indeks polimera postaje viši od refraktornog indeksa monomera te dolazi do značajnog smanjenja translucencije, što je i estetski prihvatljivije (7). Ta tehnologija prisutna je i u materijalima Tetric PowerFlow i Tetric PowerFill (Ivoclar, Schaan, Lichtenstein), tzv. „*Aessencio technology*“ koja daje opaknost, a istovremeno ne narušava kvalitetu polimerizacije (8).

U sastavu *bulk-fill* materijala Tetric PowerFill (Ivoclar) pronalazimo tehnologiju adicijskog fragmentacijskog prijenosa lanaca (AFCT). Radi se o reagensu,  $\beta$ -alil sulfonu, koji potiče tzv. skokovitu AFCT polimerizaciju (9, 10). Monomeri stvaraju jednostruku vezu s  $\beta$ -alil sulfonom zbog svjetlosno aktiviranog radikala fotoinicijatora te se AFCT reagens fragmentira i otpušta slobodni radikal metakrilatnog monomera. Sljedeći korak može se odvititi u dva smjera: dolazi do reakcije prijenosa lanca i time se terminira polimerizacija, u kojoj su nastali kratki polimerni lanci, ili se prethodno fragmentirana komponenta može povezati s novim monomerom. Ovaj način polimerizacije je ujednačeniji zato što dolazi do istodobne aktivacije većeg broja monomera koji bivaju uklopljeni u stabilne oligomerne ili kratke polimerne lance. AFCT se istovremeno natječe sa standardnom slobodnom radikalnom reakcijom. Za usporedbu, pri slobodnoj radikalnoj reakciji polimerizacije dolazi do stvaranja dugih polimernih lanca, koji su međusobno povezani i koji su gušće umreženi u dijelu kompozita bližem izvoru svjetlosti, a rjeđi linearni lanci se stvaraju na udaljenijim područjima. Također, dolazi do zaostajanja nepolimeriziranih polimera koji bivaju zarobljeni u polimernoj mreži (11, 12).

### 1.3. Polimerizacija

Stvrdnjavanje kompozitnih materijala, tj. polimerizacija, odvija se pretvorbom monomera u polimere. Polimerizacija se aktivira kemijski ili plavim svjetlom u rasponu valnih duljina od oko 400 do 500 nm. U spomenutom je intervalu i najčešće korišteni fotoinicijator kamforkinon (468 nm) (13).

Reakcija počinje tako da se monomer aktivira slobodnim radikalom te dolazi do radikalne lančane polimerizacije koja se odvija u tri faze:

1. inicijacija – primarni radikal veže se za ugljikov atom monomera i pritom ostavlja slobodni radikal na drugoj strani
2. propagacija – uzastopno dodavanje novih molekula monomera na makromolekularni radikal, uz zadržavanje slobodnog radikala na kraju lanca monomera
3. terminacija – nastaje stabilna molekula koja nema radikalni karakter (14)

### 1.3.1. Stupanj konverzije

Stupanj konverzije iskazuje se kao postotak dvostrukih ugljikovih veza koje su se konvertirale u jednostruke. To je svojstvo svih kompozitnih materijala, uključujući i *bulk-fill* kompozitne materijale. Prosječno iznosi 55 % - 75 %. Može ovisiti o sastavu materijala, odnosno komponentama kao što su: vrsta fotoinicijatora, monomeri smolaste matrice, udio čestica punila, translucencija i nijansa materijala, viskoznost i pokretljivost monomera za vrijeme polimerizacije. Također, bitna je svjetlosna aktivacija polimerizacije, tj. polimerizacijski uređaj: vrijeme osvjetljenja, udaljenost uređaja za polimerizaciju i njegov nagib, intenzitet polimerizacije, homogenost snopa svjetlosti te poklapanje emisijskog spektra polimerizacijskog uređaja i spektra fotoinicijatora. Ostali čimbenici koji utječu na stupanj konverzije jesu prisutnost atmosferskog zraka, početna temperatura materijala i debljina sloja koji se polimerizira (14,15).

Stupanj konverzije temelj je kompozitnih materijala. O njegovoj uspješnosti ovise mnoga druga svojstva kao što su biokompatibilnost i mehanička svojstva materijala (14). Manje vrijednosti stupnja konverzije, u konačnici, oslabljuju kompozitni ispun i povećavaju njegovu mogućnost pucanja.

Za vrijeme polimerizacije dolazi do znakovitog pada stupnja konverzije od površine prema dnu. To je posljedica slabljenja intenziteta svjetlosti polimerizacijskog uređaja prilikom prolaska kroz kompozitni materijal. Dio svjetlosti polimerizacijskih uređaja apsorbira se u molekulama fotoinicijatora, dio se reflektira natrag, a dio se pak raspršuje na površini čestica punila. Slabljenje mehaničkih svojstava rezultat je nedovoljne polimerizacije (14).

Stupanj konverzije može se mjeriti neizravnim i izravnim metodama. Jedna od neizravnih metoda je određivanje stupnja konverzije uz pomoć usporedbe mikrotvrdoće materijala na površini i na određenoj dubini, a najčešće se koriste Knoopova i Vickersova čvrstoća. U izravne metode ubrajaju se Fourier transform infracrvena spektroskopija (FTIR) i Ramanova spektroskopija (16).

### 1.3.2. Polimerizacijski uređaji

Vrlo bitan faktor koji utječe na stupanj konverzije, a samim time i na polimerizacijsku kinetiku izbor je polimerizacijskog uređaja (15). Danas se koriste različiti polimerizacijski uređaji kao što su kvarc-tungsten-halogeni uređaji, plazma-uređaji, laseri (kontinuirani argonski i pulsni) i visoko sjajne svjetleće diode (engl. *light emitting diode*; LED) (17).

Jedni od najčešće rabljenih polimerizacijskih uređaja su halogeni izvori svjetlosti. Halogene žarulje emitiraju bijelo svjetlo koje se filtrira te je izlazni rezultat plavi dio spektra valne duljine od 350 do 520 nm. Jako mali postotak nastale energije emitira se kao svjetlo, dok se najveći dio energije pretvara u toplinu. Prednost ovog uređaja leži u tome što pokriva apsorpcijski spektar kamforkinona, najčešće korištenog fotoinicijatora u kompozitnim materijalima (18).

Drugi najčešće rabljeni polimerizacijski uređaj temelji se na LED tehnologiji. Njegova je prednost viši intenzitet emitiranog svjetla i manja proizvodnja topline u odnosu na halogene uređaje. Emitira plavo svjetlo čija je valna duljina od 450 do 490 nm (19). Zbog vrlo uskog spektra emitiranja treba paziti na vrstu fotoinicijatora koji sadrži kompozitni materijal. Uređaji prve i druge generacije imaju spektar emitiranja u apsorpcijskom spektru kamforkinona. Treća generacija, viševalni (tzv. *polywave*) polimerizacijski LED uređaji, nastali su uvođenjem fotoinicijatora koji imaju apsorpcijski spektar u nižim valnim duljinama od kamforkinona. Takvi uređaji uz plavu sadrže i ljubičastu diodu s kojom je pokriven apsorpcijski spektar nižih valnih duljina (20). Posljednju, četvrtu generaciju LED polimerizacijskih uređaja, predstavlja Bluephase PowerCure (Ivoclar Vivadent). Ovaj uređaj može isporučiti zračenje veće od 3000 mW/cm<sup>2</sup>. Uz standardnu polimerizaciju od 1200 mW/cm<sup>2</sup> taj uređaj omogućuje ultrakratku polimerizaciju od 3 sekunde vrlo visokim intenzitetom zračenja. Četvrta generacija LED uređaja sadrži i mogućnost detekcije pravilnog pozicioniranja svjetlosnog vodiča polimerizacijskih uređaja (tzv. *polyvision* tehnologija). Njezin temelj leži u refleksiji svjetlosti. Dio svjetlosti reflektira se povratno prema uređaju kada svjetlost iz polimerizacijskog uređaja

dode u kontakt s površinom zuba koja je reflektirajuća površina. Ovaj proces odvija se prije polimerizacije te, ako je iznos reflektiranog svjetla odgovarajući, započinje proces polimerizacije (21).

Zaključno, viševalni polimerizacijski uređaji neophodni su za polimerizaciju kompozitnih materijala koji sadrže druge fotoinicijatore koji nisu kamforokinon, ali su također adekvatni za polimerizaciju materijala koji ga ne sadrže.

### **1.3.3. Brza polimerizacija visokim stupnjem intenziteta**

Prvotna ideja skraćivanja vremena polimerizacije bazirala se na principu reciprociteta izlaganja (eng. *exposure reciprocity*) koji kaže da što je veći intenzitet svjetlosti, to je manje vremena potrebno za polimerizaciju materijala, zato što ne dolazi do promjene u ukupnoj predanoj energiji potrebnoj za početak polimerizacije, tj. ona ostaje ista (22).

Plazma polimerizacijski uređaji bili su konstruirani prema toj ideji. Njihov izlazni intenzitet iznosio je oko 2000 mW/cm<sup>2</sup> i vrijeme polimerizacije trajalo je 2 – 5 sekundi. Međutim, istraživanja su pokazala da je polimerizacija plazma uređajima neadekvatna zbog nedovoljne polimerizacije materijala (23, 24).

Vrijeme polimerizacije skraćeno je na 3 sekunde kada su se konvencionalnom fotoinicijatoru Norrish tipa II (kamforokinon/tercijarni amin) dodali Norrish tip I fotoinicijatori (npr. monoacilfosfin oksid, Lucirin-TPO, derivati dibenzoilgermanija) uz povećanje intenziteta zračenja (> 500 mW/cm<sup>2</sup>, interval valnih duljina 395 – 415 nm). Kod Norrish tipa I dolazi do homolitičke razgradnje molekule tijekom izlaganja ultraljubičastom svjetlu i nastaju dva slobodna radikala, dok kod Norrish tipa II nastaje samo jedan slobodni radikal. Ovaj princip mogao se implementirati u kompozite tek kada su se promijenile karakteristike u polimerizacijskim uređajima. Točnije, u dodatku ultraljubičastog svjetla izlaznom spektru LED polimerizacijskog uređaja. To je postignuto u LED polimerizacijskim uređajima treće i četvrte generacije. LED polimerizacijski uređaji četvrte generacije mogu isporučiti više od 3000 mW/cm<sup>2</sup> (7).

Uz navedene promjene neki kompozitni materijali kao što su Tetric PowerFill i PowerFlow sadrže već prethodno spomenuti Norrish tip I fotoinicijator zasnovan na germanijumu, Ivocerin (9).

#### 1.4. Svrha rada

Svrha rada bila je ispitati kinetiku polimerizacije i stupanj konverzije *bulk-fill* kompozitnih materijala na dubini 4 mm pri različitim polimerizacijskim protokolima koristeći jedan jednovalni i jedan viševalni polimerizacijski uređaj. Cilj je bio utvrditi efikasnost ultrakratke polimerizacije vrlo visokim intenzitetom uspoređujući je sa standardnom polimerizacijom.

Postavljene su sljedeće nul-hipoteze:

1. Nema razlike u stupnju konverzije testiranih *bulk-fill* kompozita uspoređujući različite polimerizacijske protokole, polimerizacijske uređaje i materijale.
2. Nema razlike u maksimalnoj brzini polimerizacije testiranih *bulk-fill* kompozita uspoređujući različite polimerizacijske protokole, polimerizacijske uređaje i materijale.
3. Nema razlike u vremenu dostizanja maksimalne brzine polimerizacije testiranih *bulk-fill* kompozita uspoređujući različite polimerizacijske protokole, polimerizacijske uređaje i materijale.

## **2. MATERIJALI I POSTUPCI**



## 2.1. Materijali

Ispitana su četiri *bulk-fill* materijala, dva niskoviskozna i dva viskoviskozna materijala. Njihova svojstva navedena su u Tablici 1.

Tablica 1. Materijali korišteni u istraživanju i njihov sastav prema uputama proizvođača.

NAZIV MATERIJALA (KRATICA)	NAZIV PROIZVOĐAČA; GRAD, DRŽAVA [EC REP]	SASTAV – ORGANSKI DIO	SASTAV – ANORGANSKI DIO (mas%/vol%)	MASENI / VOLUMNI UDIO PUNILA (%)	PREPORUČENI PROTOKOL POLIMERIZACIJE NA 4 MM
<b>3M™ Filtek™ One Bulk Fill Restorative (Filtek One)</b>	3M ESPE Dental Products; St. Paul, MN, SAD	AUDMA, diuretan-DMA, 1,12-dodekan- DMA	neagl./neagr. circonijsko p. neagl./neagr. silicijsko p. agr. cirkonij/silicij iterbij-trifluorid p. (agl. čestice) klister p.	~ 76,5 / ~ 58,5	20 sekundi s $\geq 1.000$ mW/cm <sup>2</sup>
<b>Tetric® PowerFill (PowerFill)</b>	Ivoclar Vivadent AG; Schaan, Lihtenštajn	matrica monomera – dimetakrilat (w = 20 – 21 %)	miješani oksid, iterbij-trifluorid, kopolimeri (w = 79 – 80 %), barijevo staklo	76 – 77 / 53 - 54	3 sekunde s 3.000 mW/cm <sup>2</sup>
<b>Tetric® PowerFlow (PowerFlow)</b>	Ivoclar Vivadent AG; Schaan, Lihtenštajn	matrica monomera – dimetakrilat (w = 28 %)	iterbij-trifluorid, kopolimeri (w = 71 %), barijevo staklo	68,2 / 46,4	3 sekunde s 3.000 mW/cm <sup>2</sup>
<b>SDR® Plus Bulk Fill Flowable (SDR)</b>	Dentsply Caulk; Milford, DE, SAD [Dentsply DeTrey GmbH; Konstanz, Njemačka]	smolasta matrica – modificirana TEGDMA, UDMA, dimetakrilatna smola i trimetakrilatne smole	površinski tretirana silika, sintetički anorganski pigmenti željezovog oksida, iterbij-fluorid, titanij-dioksid, silanizirano stroncij aluminij- fluor-silikatno staklo, silanizirano barij-aluminij- fluor-borosilikatno staklo	70,5 / 47,4	20 – 40 sekundi s $\geq$ 550 mW/cm <sup>2</sup>

## 2.2. Postupci

### 2.2.1. Izrada uzoraka

Uzorci su pripremljeni u silikonskom kalupu u obliku valjka promjera 2 mm i visine 4 mm. Kalup je postavljen na sredinu kristala FTIR spektrofotometra (Nicolet™ iS50 FTIR Spectrometer, Thermo Fisher Scientific Inc.) te je ispunjen nepolimeriziranim materijalom. Gornja površina kalupa i nepolimeriziranog materijala prekrivena je PET folijom. Prije aktivacije polimerizacijskog uređaja, prikupljen je spektar nepolimeriziranog materijala. Uzorci su zatim polimerizirani LED lampama (Bluephase PowerCure i Translux Wave) u trajanju i polimerizacijskom modu navedenom u Tablici 2. te je spektar kontinuirano mjereno 5 minuta u stvarnom vremenu ATR-FTIR spektrometrijom (Nicolet™ iS50 FTIR Spectrometer, Thermo Fisher Scientific Inc; Madison, USA).

Tablica 2. Paralelni prikaz polimerizacijskih uređaja i protokola.

<b>POLIMERIZACIJSKI UREĐAJ</b>	<b>Bluephase® PowerCure (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)</b>	<b>Translux® Wave (Kulzer GmbH, Hanau, Njemačka)</b>
<b>POLIMERIZACIJSKI PROTOKOLI</b>	<b>3 s</b> - 3 sekunde s 3.000 mW/cm <sup>2</sup> <b>10 s</b> - 10 sekundi s 1.000 mW/cm <sup>2</sup> <b>20 s</b> - 20 sekundi s 1.000 mW/cm <sup>2</sup>	<b>10 s</b> - 10 sekundi s 1.000 mW/cm <sup>2</sup> <b>20 s</b> - 20 sekundi s 1.000 mW/cm <sup>2</sup>

Izrađeno je po 6 uzoraka za svaki materijal, polimerizacijski protokol i polimerizacijski uređaj, ukupno 192 uzorka.

### 2.2.2. Mjerenje polimerizacijske kinetike

Stupanj konverzije izmjeren je FTIR spektrometrijom (Nicolet™ iS50 FTIR Spectrometer, Thermo Fisher Scientific Inc; Madison USA). Stupanj konverzije izračunao se uspoređujući

relativnu promjenu integriranih intenziteta vrpce na  $1638\text{ cm}^{-1}$  (alifatske C=C veze) i referentne vrpce na  $1608\text{ cm}^{-1}$  (aromatske C••C veze), osim za SDR gdje je za referentnu vrpcu bila na  $1600\text{ cm}^{-1}$  (25).

Vrijednosti integriranih intenziteta uvrstile su se u formulu:

$$DC = 1 - \frac{R_{polimerizirano}}{R_{nepolimerizirano}} \times 100 [\%],$$

gdje je R definiran kao:

$$R = \frac{\text{alifatski C=C integrirani intenzitet}}{\text{aromatski C••C integrirani intenzitet}}.$$

Stupanj konverzije iscrtan je kao funkcija vremena te su izračunate prve derivacije koje predstavljaju brzinu reakcije polimerizacije. Dobivena brzina reakcije predstavljena je kao funkcija vremena kako bismo odredili maksimalnu brzinu reakcije ( $R_{\max}$ ) i vrijeme potrebno za postizanje maksimalne brzine reakcije ( $t_{\max}$ ). Dodatno, procijenili smo DC vrijednosti postignute na kraju 5-minutnog razdoblja promatranja ( $DC_{5\text{ min}}$ ).

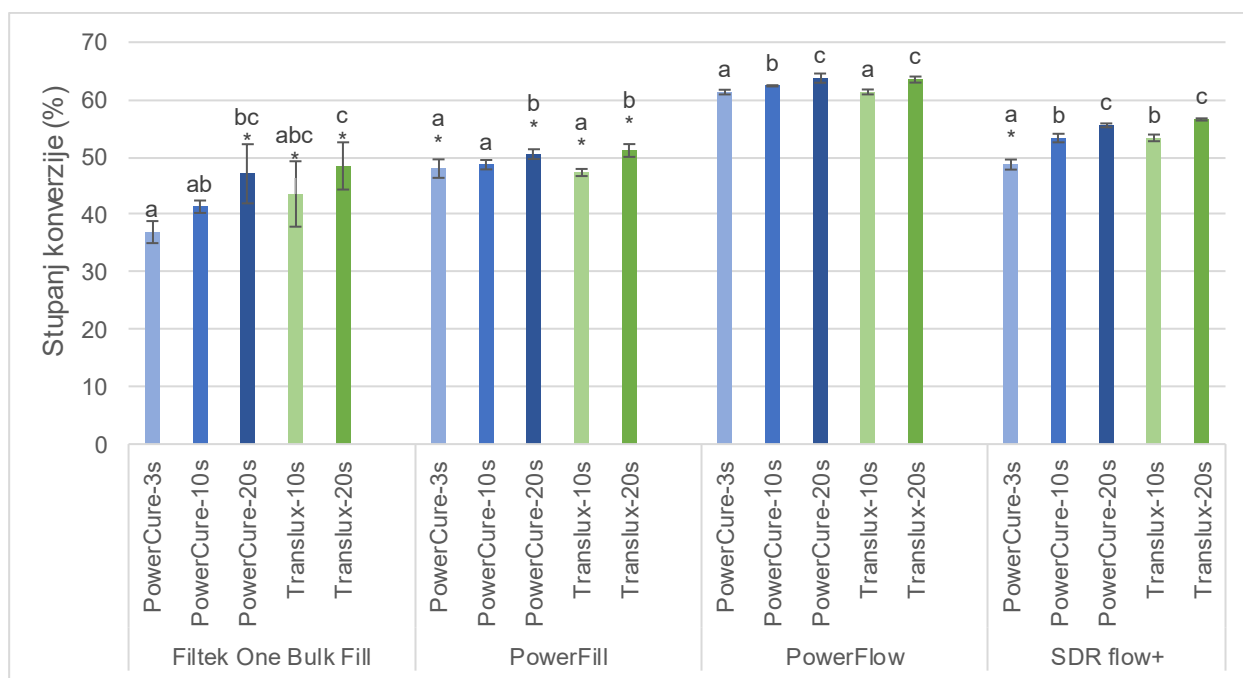
### 2.2.3. Statistička analiza

Kako distribucija podataka nije značajno odstupala od pretpostavke normalnosti (procijenjeno pomoću Shapiro-Wilkovog testa i normalnih Q-Q dijagrama), statističke usporedbe između kombinacija protokola polimerizacije i debljine kompozitnog sloja provedene su pomoću jednosmjerne analize varijance (ANOVA) za varijable: stupanj konverzije, maksimalna brzina polimerizacije i vrijeme dostizanja maksimalne brzine polimerizacije. Za višestruke usporedbe upotrijebljen je Tukey *post hoc* test. P-vrijednosti niže od 0,05 smatrale su se statistički značajnim. Statistička analiza provedena je pomoću softverskog paketa SPSS, verzija 25.0 (IBM, Armonk, NY, SAD).

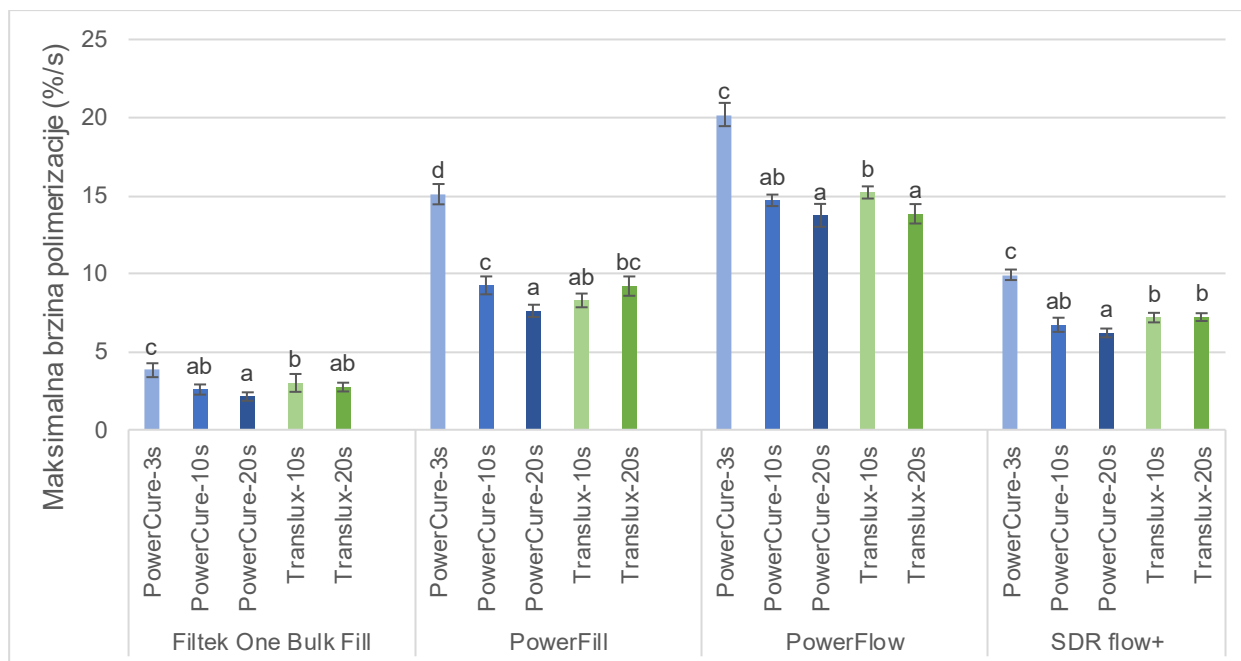


Promatrajući Sliku 1. možemo utvrditi da je za sve materijale protokol od 20 sekundi pokazao najviše vrijednosti stupnja konverzije za sve polimerizacijske uređaje, dok su vrijednosti za protokol od 3 sekunde generalno najniže. Iznimke su PowerFill i FiltekOne u kojima su 3 s i 10 s protokol statistički slični. PowerFlow je pokazao općenito najviše vrijednosti za sve polimerizacijske protokole i polimerizacijske uređaje, ali i najvišu vrijednost stupnja konverzije za 3 s protokol uspoređujući ga s rezultatima svih drugih materijala. Filtek One pokazuje najmanje vrijednosti za sve polimerizacijske protokole kraće od 20 sekundi.

Uspoređujući oba polimerizacijska uređaja u 10 s i 20 s protokolu, možemo uočiti da nema razlike u vrijednostima stupnja konverzije među lampama. Izuzetak je PowerFlow, čije su vrijednosti stupnja konverzije bile više za 1,07 % kada je polimeriziran s Bluephase PowerCure u odnosu na polimerizaciju s Translux Wave. Bitno je istaknuti da materijali SDR i PowerFill pokazuju statistički slične vrijednosti za PowerCure 3 s protokol.

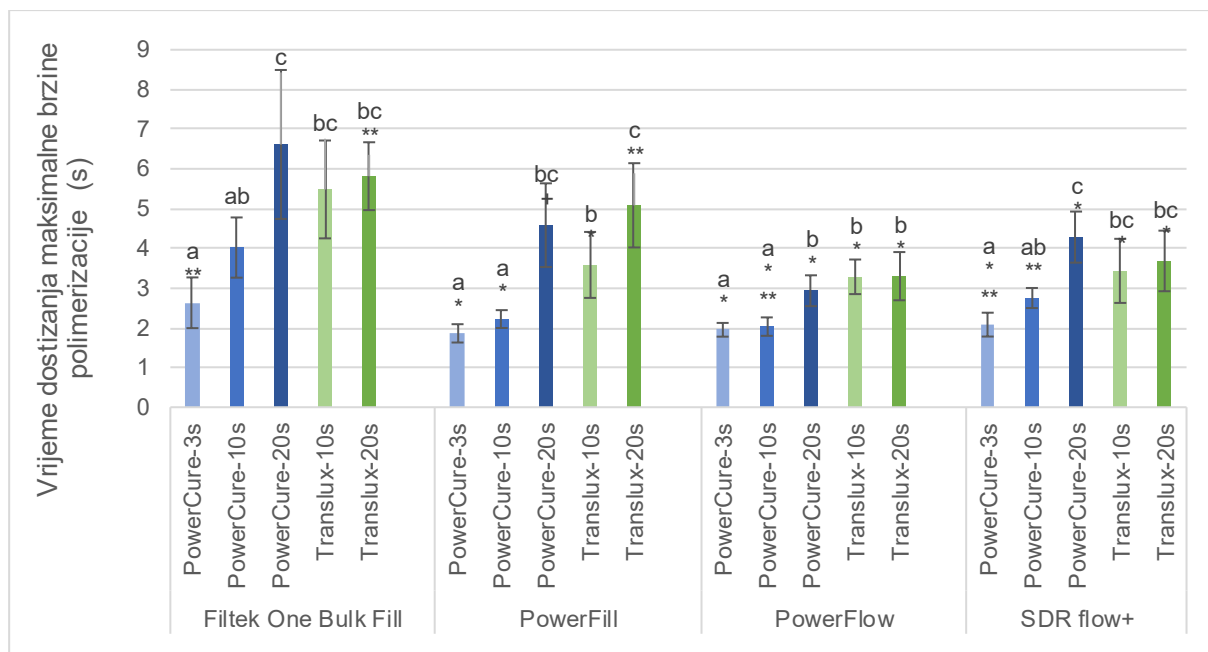


Slika 1. Stupanj konverzije (%) (srednja vrijednost  $\pm$  s.d.) nakon 5 minuta na dubini od 4 mm uspoređujući polimerizacijske protokole i polimerizacijske uređaje za četiri materijala. Jednaka slova prikazuju statički slične skupine unutar materijala. Uspoređujući materijale unutar istog polimerizacijskog protokola statistički homogene skupine označene su zvjezdicama (\*, \*\*).



Slika 2. Maksimalna brzina polimerizacije (%/s) (srednja vrijednost  $\pm$  s.d.) nakon 5 minuta na dubini od 4 mm uspoređujući polimerizacijske protokole i polimerizacijske uređaje za četiri materijala. Jednaka slova prikazuju statički slične skupine unutar materijala. Uspoređujući materijale unutar istog polimerizacijskog protokola statistički homogene skupine označene su zvjezdicama (\*, \*\*).

Uspoređujući maksimalnu brzinu polimerizacije na Slici 2, uočava se da PowerFlow pokazuje najbržu polimerizaciju, a Filtek One najsporiju za sve polimerizacijske protokole i polimerizacijske uređaje. 3 s protokol s PowerCure lampom pokazuje najveću brzinu polimerizacije kod svih materijala, od kojih je najveća kod već spomenutog PowerFlowa, a slijedi ju PowerFill. Najniže vrijednosti prisutne su pri svim polimerizacijskim uređajima za protokol od 20 sekundi s PowerCure lampom.



Slika 3. Vrijeme dostizanja maksimalne brzine polimerizacije (s) (srednja vrijednost  $\pm$  s.d.) nakon 5 minuta na dubini od 4 mm uspoređujući polimerizacijske protokole i polimerizacijske uređaje za četiri materijala. Jednaka slova prikazuju statički slične skupine unutar materijala.

Uspoređujući materijale unutar istog polimerizacijskog protokola statistički homogene skupine označene su zvjezdicama (\*, \*\*).

Ako promotrimo Sliku 3. vidjet ćemo da je vrijeme potrebno za dostizanje maksimalne brzine polimerizacije općenito bilo produženo produživanjem vremena osvjetljavanja uzorka. 20 s protokol je za obje lampe doveo do sličnih vremena dostizanja maksimalne brzine polimerizacije unutar istog materijala, dok je 10 s protokol Bluephase PowerCure lampe skratio taj isti period u odnosu na 10 s protokol Translux Wave lampe. Također, 3 s i 10 s protokol Bluephase PowerCure lampe pokazao se statistički sličan za sve ispitivane materijale u pogledu vremena dostizanja maksimalne brzine polimerizacije. Među materijalima, najduži period za postizanje maksimalne brzine polimerizacije uočen je kod Filtek One za sve polimerizacijske protokole i polimerizacijske uređaje, izuzev za 3 s protokol, u kojem pokazuje slične vrijednosti kao SDR.





Svrha ovog rada bila je ispitati učinak ultrakratke polimerizacije vrlo visokim intenzitetom na polimerizacijsku kinetiku *bulk-fill* kompozitnih materijala. Odabrana visina uzorka od 4 mm preporučena je od strane proizvođača kao debljina *bulk-fill* materijala koju je moguće polimerizirati, za razliku od konvencionalnih kompozita koji se mogu koristiti samo u debljini do 2 mm. Sa sve većom pojavom *bulk-fill* kompozitnih materijala s inovativnim sastavom organske matrice te s AFCT reagensima u svom sastavu, pojavila se potreba ispitati mogu li se ultrakratkim programom polimerizirati i drugi *bulk-fill* kompoziti osim onih za koje proizvođač to eksplicitno navodi. Ovo istraživanje isključuje tu mogućnost.

Sve tri nul-hipoteze djelomično su odbačene.

Prva nul-hipoteza djelomično je odbačena jer se stupanj konverzije značajno razlikuje između 3 s te 10 s i 20 s polimerizacijskih protokola, dok uglavnom nije bilo razlike između polimerizacijskih uređaja unutar 10 s i 20 s protokola za isti materijal. Međutim, utvrđena je razlika između materijala kod korištenja iste lampe i polimerizacijskog protokola. Kod svih ispitivanih materijala 20 s protokol dao je najviše vrijednosti stupnja konverzije.

Također, djelomično je odbačena i druga nul-hipoteza jer se vrijednosti maksimalne brzine polimerizacije značajno razlikuju za ispitivane materijale, pri čemu je kod svih ispitivanih protokola uočljiv sljedeći redoslijed, u padajućem nizu: Tetric PowerFlow > Tetric PowerFill > SDR Plus > Filtek One. Također, maksimalna brzina polimerizacije bila je za sve materijale najviša za 3 s protokol, a najniža za 20 s protokol s Bluephase PowerCure lampom.

Treća nul-hipoteza nije u potpunosti odbačena jer se vrijeme dostizanja maksimalne brzine polimerizacije razlikuje između različitih polimerizacijskih uređaja i protokola polimerizacije. Vrijeme dostizanja maksimalne brzine 3 s i 10 s programom s Bluephase PowerCure bilo je skraćeno, i to za sve materijale.

Rezultati pokazuju da se dugotrajnu polimerizaciju od 20 sekundi, kao zlatni standard, ne može nadomjestiti ultrakratkom polimerizacijom vrlo visokim intenzitetom zračenja za sve *bulk-fill* materijale, unatoč brojnim izmjenama u sastavu materijala. Bitno je naglasiti da je sastav materijala, posebno udio smolaste matrice, utjecao na dobivene rezultate polimerizacijske kinetike. Materijali s većim udjelom smolaste matrice / manjim udjelom punila pokazali su više vrijednosti stupnja konverzije.

#### 4.1. Usporedba materijala pri različitim polimerizacijskim protokolima

U ovom ispitivanju ispitivala se primjena pet polimerizacijskih protokola dostavljenih s dva polimerizacijska uređaja na *bulk-fill* kompozite. Polimerizacijski uređaj Bluephase PowerCure je za 3 s modul ultrakratke polimerizacije imao vrlo visoki intenzitet zračenja, dok Translux Wave nije imao modul za ultrakratku polimerizaciju vrlo visokim intenzitetom zračenja te je služio kao kontrola. Oba polimerizacijska uređaja imala su slične nominalne intenzitete svjetlosti od  $1.000 \text{ mW/cm}^2$  u 10 s i 20 s protokolu i istih energija zračenja, te stoga i pokazuju statistički slične rezultate u svakom od navedenih protokola zasebno. Ukupna količina energije koja je dostavljena na površinu uzorka najmanja je za 3 s protokol i iznosi  $9 \text{ J/cm}^2$  ( $3 \times 3000 \text{ mW/cm}^2$ ); za 10 s protokol je slična i iznosi  $10 \text{ J/cm}^2$  ( $10 \times 1000 \text{ mW/cm}^2$ ), dok je dvostruko veća za 20 s protokol te iznosi  $20 \text{ J/cm}^2$  ( $20 \times 1000 \text{ mW/cm}^2$ ). Sukladno isporučenim energijama, najmanji stupanj konverzije ostvaren je s 3 s protokolom, a slijede 10 s i 20 s protokol (obje lampe). Iznimka je materijal Tetric PowerFill, koji pokazuje statistički sličan stupanj konverzije osvjetljavanjem s 3 s ili 10 s protokolom.

Najveću maksimalnu brzinu polimerizacije i najkraće vrijeme dosezanja maksimalne brzine polimerizacije ostvaruje protokol od 3 sekunde. Razlog tome leži upravo u tome što je u kratkom roku isporučen vrlo visoki intenzitet svjetlosti od  $3.000 \text{ mW/cm}^2$  te su istodobno aktivirani brojni fotoinicijatori kao nukleacijske točke iz kojih su pokrenute reakcije polimerizacije (11). U pre-gel fazi, dok je još moguća velika mobilnost monomera, rapidno se povezuju jednostrukim kovalentnim vezama. Tako se u 3 s polimerizaciji postotak jednostrukih veza brzo multiplicira, dovodeći do većeg postotka jednostrukih veza u sekundi, brže nego inače (10 - 12). Materijali dizajnirani za 3 s polimerizaciju, PowerFill i PowerFlow su očekivano imali najbržu polimerizaciju zbog fotoinicijatora baziranog na germanijumu koji se dijeli na dva slobodna radikala sa samo jednim fotonom, te zbog  $\beta$ -alil sulfona koji omogućuje nastavak polimerizacije i nakon terminacije jednog oligomera (7). Suprotno tome, najsporija brzina polimerizacije i najduže vrijeme dostizanja maksimuma polimerizacije ostvareni su za protokol od 20 sekundi zbog niskog intenziteta koji je isporučen kroz duži vremenski period.

Na svojstva kompozitnih materijala iznimno utječe sastav punila, što je potvrđeno u brojnim dosadašnjim istraživanjima (26 - 29). Konkretnije, materijali, koji u svom sastavu imaju manji udio čestica punila, imaju smanjeno raspršenje svjetlosti i omogućuju bolju polimerizaciju, odnosno veći stupanj konverzije, što Galvão i sur. (30) potvrđuju u svom istraživanju. Prema tome, niskoviskozni materijali s nižim udjelom punila, PowerFlow i SDR, imali su najviše

vrijednosti stupnja konverzije, a visokoviskozni materijali s višim udjelom punila, Filtek One i PowerFill, niže.

Imajući na umu da su dva materijala, Tetric PowerFill i Tetric PowerFlow, napravljena za ultrakratku polimerizaciju vrlo je zanimljivo promatrati njihove rezultate. Tetric PowerFlow opravdao je status jer je pokazao najviše vrijednosti stupnja konverzije i maksimalne brzine polimerizacije. Ultrakratka polimerizacija od 3 sekunde vrlo visokim intenzitetom zračenja postigla je minimalnu vrijednost od 55 % upravo za Tetric PowerFlow, dok drugi materijali nisu zadovoljili minimalni stupanj konverzije. Norrish tip I fotoinicijator Ivocerin čini ga kompatibilnim za ovu vrstu polimerizacije. Osim toga, on sadrži i najmanji udio punila, te je i najtranslucentniji materijal zbog sličnih refraktornih indeksa punila i monomera. Tetric PowerFill u svom sastavu uz Ivocerin sadrži i već opisani AFCT reagens ( $\beta$ -alil sulfon) koji mu omogućuje skokovitu polimerizaciju. Njegov stupanj konverzije pri polimerizaciji 3 s protokolom s Bluephase PowerCure bio je statistički jednak polimerizaciji 10 s protokolom istom lampom, te niži od 20 s protokola. To je i očekivano s obzirom na AFCT reagens te sličnu količinu energije koji su primili uzorci Tetric PowerFilla u 3 s i 10 s protokolu (9 i 10 J/cm<sup>2</sup>). Rezultati ovog ispitivanja u skladu su s rezultatima istraživanja Ilie i Wattsa (7), koji su prikazali jednake vrijednosti za 3 s i 10 s polimerizaciju, također na dubini od 4 mm. Slične rezultate objavili su i Labrie i sur. (31). Za razliku od 3 s i 10 s protokola, s 20 s protokolom dostavljeno je dvostruko više energije. Usprkos velikim razlikama, promatrajući apsolutne vrijednosti, vidimo da se radi o razlici od samo 2,5 % između 3 s i 20 s protokola.

Podaci o stupnju konverzije određenog materijala važni su, između ostalog, i zbog toga što snažno umrežena polimerna mreža pridonosi poboljšanju mehaničkih svojstava kompozitnog materijala (10). U prethodnom ispitivanju Macan i sur. ispitivao se utjecaj brze polimerizacije na mehanička svojstva istih materijala kao u ovom istraživanju (32). Iako su inicijalno, nakon 24 h, savojna čvrstoća i savojni modul bili manji pri 3 s polimerizaciji u odnosu na 20 s polimerizaciju Bluephase PowerCure lampom, što reflektira i rezultate trenutnog istraživanja, utvrđeno je kako nema razlike u mehaničkim svojstvima nakon provedenog akceleriranog umjetnog starenja (32).

Bitno je istaknuti da su vrijednosti Tetric PowerFill-a za 3 s ultrakratku polimerizaciju s Bluephase PowerCure statistički slične vrijednostima za SDR. Iako SDR ne sadrži AFCT reagens, čini se kako su modifikacije UDMA monomera u smolastoj matrici ovog materijala bile dostatne za postizanje zadovoljavajućih rezultata ultrakratke polimerizacije. SDR je, uz Tetric PowerFlow, materijal najveće translucencije. U skladu s tim dolazi do povećanja stupnja

konverzije. (33, 34). Modificirani UDMA monomer također smanjuje polimerizacijsko skupljanje na 3,5 % koje je manje u odnosu na tradicionalne tekuće kompozite. Sa smanjenjem polimerizacijskog skupljanja smanjuje se i polimerizacijski stres (35, 36). Zbog nepotpunog poznavanja sastava ovog materijala teško je donositi zaključke koji mogu imati znanstvenu podlogu.

Daleko najniže vrijednosti stupnja konverzije materijala Filtek One mogu se pripisati njegovom sastavu, tj. AUDMA monomeru. To je dugolančani monomer visoke molekulske mase koji čini veliki dio organske matrice ovog kompozitnog materijala (6, 32). Zbog toga je i vrijeme dostizanja maksimalne brzine polimerizacije najduže za ovaj materijal. Sukladno tome, ovaj je materijal „tromiji“ i ultrakratka polimerizacija od 3 sekunde ne može se smatrati dostatnom za postizanje zadovoljavajućeg ishoda prilikom izrade ispuna u ustima pacijenta. Njegova translucencija najniža je od svih ispitivanih materijala (34) te je, uz slabo mobilni AUDMA monomer, uvelike utjecala na transmisiju svjetlosti u dubinu, a posljedično i na niže vrijednosti stupnja konverzije i maksimalne brzine polimerizacije. Ovakvi rezultati potvrđeni su i u istraživanju iz 2023. godine u kojem je Filtek One imao najniže vrijednosti stupnja konverzije pri ultrakratkoj polimerizaciji (37).

Ferracane i sur. (38) su 1997. uspoređivali stupanj konverzije kompozitnih materijala i okluzalno trošenje ispuna te su utvrdili minimalni stupanj konverzije od 55 %, koji se povezivao s najvećim trošenjem. Nakon toga, mnogobrojni autori preuzimaju vrijednost stupnja konverzije od 55% kao referentnu vrijednost adekvatnog stupnja konverzije za okluzalne dijelove ispuna koji dolaze u kontakt s antagonistima, iako u nekim istraživanjima stupanj konverzije varira od 45 % do 75 % (39), a u nekima čak od 35 % do 77 % (40 - 42). Međutim, bitno je napomenuti kako se u radu Ferracane i sur. (38) ne navodi s kojeg su mjesta sastrugani uzorci za mjerenje stupnja konverzije FTIR-om te da su mjerenja napravljena 24 h nakon polimerizacije. S druge strane, stupanj konverzije varira u vremenu i prostoru, opadajući s udaljenosti od izvora svjetlosti, te rastući i nakon završenog osvjetljavanja. Mjerenja u ovom istraživanju su napravljena samo 5 minuta nakon osvjetljavanja te na klinički relevantnoj dubini od 4 mm. Također, postoji velika varijabilnost među pojedinim spektrometrijskim tehnikama određivanja stupnja konverzije (Raman, FTIR, FT-Raman), kao i metodama izračuna (43).

Ukoliko uzmemo prag od 55 % za adekvatan stupanj konverzije, možemo zaključiti da je jedini materijal, koji je u potpunosti ispunio minimalne vrijednosti stupnja konverzije za sve polimerizacijske protokole i polimerizacijske uređaje, Tetric PowerFlow; ujedno je on i jedini prikladan za ultrakratku polimerizaciju vrlo visokim intenzitetom zračenja. SDR polimeriziran

20 s protokolom također zadovoljava taj kriterij. Analizom rezultata kao najslabija opcija postavlja se Filtek One. Pri upotrebi ovog materijala standardna 20 s polimerizacija i dalje je najbolji odabir.

Iako mjerenje naknadne polimerizacije nije bio predmet ovog istraživanja možemo pretpostaviti da bi se vrijednosti stupnja konverzije povećale nakon 24 sata kao što je to potvrđeno za SDR u istraživanju Para i sur. (33). U tom istraživanju vrijednosti stupnja konverzije povećale su se za čak 20,6 % nakon 7 dana za materijal SDR. Ovakvo povećanje stupnja konverzije za *bulk-fill* kompozitne materijale nakon naknadne polimerizacije potvrđeno je u brojnim studijama (44 - 46). Rezultati dobiveni u ovom istraživanju u skladu su s već provedenim istraživanjima (11, 22, 47). Ultrakratka polimerizacija vrlo visokim intenzitetom nije dovoljna za adekvatnu polimerizaciju svih *bulk-fill* materijala. I dalje je potrebna duža polimerizacija kako bi se ostvario odgovarajući stupanj konverzije.

#### **4.2. Usporedba rezultata pri različitim polimerizacijskim uređajima**

Zbog pojave materijala koji sadrže nove alternativne fotoinicijatore kao što je Ivocerin, razvila se potreba za polimerizacijskim uređajima koji mogu isporučiti svjetlost na više valnih duljina. Uz plavi, potreban je i ljubičasti dio spektra. Teoretski, viševalni polimerizacijski uređaji nisu nužni za materijale koji kao fotoinicijator sadrže kamforčinon jer je za njega dovoljan jednovalni polimerizacijski uređaj koji isporučuje svjetlost u rasponu plavog spektra (48). Međutim, u ovom ispitivanju oba polimerizacijska uređaja ostvarila su vrlo slične rezultate uspoređujući iste polimerizacijske programe, 10 s ili 20 s.

Translux Wave odabran je kao polimerizacijski uređaj s jednim emisijskim maksimumom na 453 nm u plavom području spektra. Bluephase PowerCure sadrži jedan emisijski maksimum u plavom (449 nm) i jedan dodatni maksimum u ljubičastom području na 409 nm.

Filtek One i SDR sadrže kao fotoinicijator samo kamforčinon kao najčešće korišteni fotoinicijator u kompozitnim materijalima. On apsorbira valne duljine u rasponu od 410 do 500 nm, a maksimalna apsorpcija mu je u plavom dijelu spektra na 468 nm (14). Tetric PowerFill i Tetric PowerFlow uz kamforčinon sadrže prethodno opisani Ivocerin. Ivocerin ima nešto niži raspon apsorpcije, od 370 do 460 nm. Njegova maksimalna apsorpcija je na 408 nm, u ljubičastom dijelu spektra (48 - 50). Reaktivniji je od kamforčinona te omogućuje polimerizaciju dubljih slojeva (51).

Za materijale PowerFill i PowerFlow koji u svom sastavu sadrže dodatni fotoinicijator Norrish tip I očekivalo se da će ostvariti najviše rezultate pri uređaju Bluephase PowerCure s dva emisijska maksimuma. To je bio slučaj samo kod PowerFlow-a, i to za 10 s modul u kojem su više vrijednosti stupnja konverzije ostvarene s Bluephase PowerCure nego s Translux Wave, i to za samo 1 %. Razlog takvim rezultatima možemo pronaći u prirodi svjetlosti nižih valnih duljina, za koje je karakteristično da imaju manju prodornost te ostaju u površinskim slojevima kompozita (11, 33), nemajući priliku da aktiviraju fotoinicijatore na dubini od 4 mm, na kojoj je i ovo ispitivanje napravljeno.

Također, ljubičaste LED diode imaju manji intenzitet zračenja svjetlosti (47). Dokazano je u prethodnim ispitivanjima da neki uređaji imaju nedovoljnu homogenizaciju izlaznog snopa svjetlosti zbog pozicioniranja plave i ljubičaste LED diode te da rezultiraju manjim stupnjem konverzije kompozitnih materijala osvjetljenih najviše ljubičastim svjetlom (47, 52 - 54). Bluephase PowerCure nije jedan od tih uređaja te je za njega utvrđena jedna od najboljih homogenizacija svjetlosti među LED lampama treće i četvrte generacije (31, 55). Translux Wave, jednovalni polimerizacijski uređaj, pokazao je vrlo visoke vrijednosti stupnja konverzije, podjednake kako u skupini niskoviskoznih, tako i u skupini viskoviskoznih materijala. Ovi rezultati mogu se objasniti činjenicom veće prodornosti plavog dijela spektra u odnosu na ljubičasti (56).



Možemo zaključiti da je sastav materijala utjecao na ishod stupnja konverzije i posljedično time na polimerizacijsku kinetiku. Materijali s nižim udjelom čestica punila, translucetniji materijali, pokazali su više vrijednosti stupnja konverzije. Iako su Tetric PowerFlow i Tetric PowerFill osmišljeni za ultrakratku polimerizaciju vrlo visokim intenzitetom, jedino je Tetric PowerFlow pokazao da se 3 s polimerizacijom može ostvariti jednako visok stupanj konverzije kao s 20 s standardnom polimerizacijom umjereno visokog intenziteta svjetlosti. Unatoč brojim preinakama koje proizvođači rade u sastavu, ultrakratka polimerizacija vrlo visokim intenzitetom nije adekvatan izbor za svaki materijal te je duža polimerizacija nižim intenzitetom zračenja ipak rezultirala većim stupnjem konverzije kod ispitivanih *bulk-fill* kompozitnih materijala.





1. Canjuga M. Bulk-fill kompozitni restaurativni materijali [master's thesis]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2018. 2 p.
2. Marovic D, Spanović N, Par M, Crnadak A, Sekelja A, Negovetic Mandic V, Tarle Z. Polymerization of bulk-fill composite materials with short exposure time of high light emission. In: Klaric Sever E, editor. 6th International Congress of the School of Dental Medicine University of Zagreb; 2020; Zagreb, Croatia. *Acta Stomatol Croat.* 2020;54(2):210–21.
3. Ilie N. Sufficiency of curing in high-viscosity bulk-fill resin composites with enhanced opacity. *Clin Oral Investig.* 2019;23(2):747-755.
4. Chesterman J, Jowett A, Gallacher A, Nixon P. Bulk-fill resin-based composite restorative materials: A review. *Br Dent J.* 2017;222(5):337–44.
5. Tarle Z, Attin T, Marovic D, Andermatt L, Ristic M, Tauböck TT. Influence of irradiation time on subsurface degree of conversion and microhardness of high-viscosity bulk-fill resin composites. *Clin Oral Investig.* 2015;19(4):831–40.
6. 3M Filtek One Bulk Fill Restorative. Overcoming the myths of bulk fill composite materials [internet]. 3M, Auckland. 2017 [cited 2024 May 22]. Available from: <https://multimedia.3m.com/mws/media/1460827O/4-overcome-the-myths-ofbulk-fill.pdf>
7. Ilie N, Watts DC. Outcomes of ultra-fast (3 s) photo-cure in a RAFT-modified resin-composite. *Dent Mater.* 2020;36(4):570–9.
8. Ivoclar Vivadent. Aessencio technology & Ivocerin – Ivoclar Vivadent Report No. 20 [internet]. Ivoclar Vivadent, India. 2015 [cited 2024 May 24]. 31 p. Available from: <https://www.ivoclarvivadent.in/en-in/download-centre/scientific-documentation/>
9. Todd JC. Scientific documentation: 3s PowerCure. [internet]. Schaan: Ivoclar Vivadent; 2019. [updated 2019 Mar; cited 2024 May]. Available from: [https://cdn2.hubspot.net/hubfs/2241343/IV%20Italia/Scientific%20Documentation\\_3sCure%20PowerSystem.pdf](https://cdn2.hubspot.net/hubfs/2241343/IV%20Italia/Scientific%20Documentation_3sCure%20PowerSystem.pdf)
10. Gorsche C, Koch T, Moszner N, Liska R. Exploring the benefits of  $\beta$ -allyl sulfones for more homogeneous dimethacrylate photopolymer networks. *Polym Chem.* 2015;6(11):2038–

47.

11. Marovic D, Par M, Crnadak A, Sekelja A, Negovetic Mandic V, Gamulin O, et al. Rapid 3 s curing: What happens in deep layers of new bulk-fill composites? *Materials*. 2021;14(3):1–17.

12. Graf N, Ilie N. Long-term stability of a RAFT-modified bulk-fill resin-composite under clinically relevant versus ISO-curing conditions. *Materials*. 2020;13(23):1–15.

13. Polimerizacija kompozitnih smola [internet]. Dental 4u.ba. 2015 [cited 2024 May 29]. Available from: <http://dental4u.ba/aktuelnosti-iz-stomatologije/clanci/polimerizacija-kompozitnihsmola>

14. Tarle Z i sur. Kompozitni materijali. In: Tarle Z i sur. *Restaurativna dentalna medicina*. Zagreb: Medicinska naklada; 2019. p. 227–59.

15. Matošević D, Pandurić V, Janković B, Knežević A, Klarić E, Tarle Z. Intenzitet svjetlosti polimerizacijskih uređaja u ordinacijama dentalne medicine u Zagrebu, Hrvatska. *Acta Stomatol Croat*. 2011;45(1):31–40.

16. Sartori N, Knezevic A, Peruchi LD, Phark JH, Duarte S Jr. Effects of light attenuation through dental tissues on cure depth of composite resins. *Acta Stomatol Croat*. 2019;53(2):95–105.

17. Knezević A, Tarle Z, Meniga A, Sutalo J, Pichler G, Ristić M. Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. *J Oral Rehabil*. 2001;28:586-91.

18. Knežević A, Ristić M, Tarle Z, Pichler G, Musić S. Stupanj konverzije i temperaturi porast kod kompozita polimeriziranih LED-uređajima različitog intenziteta. *Acta Stomatol Croat*. 2008;42(1):19–29.

19. Sethi N. Light curing: do we underestimate the importance of our light source? [internet]. 2014 [cited 2024 Jun 8]. Available from: <https://www.dentistry.co.uk/2014/10/29/light-curing-underestimate-importance-light-source/>

20. Crnadak A. Ispitivanje optimalnih polimerizacijskih protokola za brzo-polimerizirajuće bulk fill kompozitne materijale [master's thesis]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u

Zagrebu; 2018. 15–7 p.

21. Ivoclar Vivadent. Scientific Documentation 3sPowerCure Product system [internet]. Ivoclar Vivadent, Schaan. 2019 [cited 2024 Jun 9]. Available from: <https://www.ivoclarvivadent.in/en-in/download-centre/scientific-documentation/>
22. Daugherty MM, Lien W, Mansell MR, Risk DL, Savett DA, Vandewalle KS. Effect of high-intensity curing lights on the polymerization of bulk-fill composites. *Dent Mater.* 2018;34(10):1531–41.
23. Hofmann N, Hugo B, Schubert K, Klaiber B. Comparison between a plasma arc light source and conventional halogen curing units regarding flexural strength, modulus, and hardness of photoactivated resin composites. *Clin Oral Investig.* 2000;4(3):140–7.
24. Park HY, Kloxin CJ, Abuelyaman AS, Oxman JD, Bowman CN. Novel dental restorative materials having low polymerization shrinkage stress via stress relaxation by addition-fragmentation chain transfer. *Dent Mater.* 2012;28(11):1113–9.
25. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, Tarle Z. Raman spectroscopic assessment of degree of conversion of bulk-fill resin composites--changes at 24 hours post cure. *Oper Dent.* 2015;40(3):E92–101.
26. Wang Y, Zhu M, Zhu XX. Functional fillers for dental resin composites. *Acta Biomater.* 2021;122:50–65.
27. Randolph LD, Palin WM, Leloup G, Leprince JG. Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dent Mater.* 2016;32(12):1586–99.
28. Habib E, Wang R, Wang Y, Zhu M, Zhu XX. Inorganic fillers for dental resin composites: Present and future. *ACS Biomater Sci Eng.* 2016;2(1):1–11.
29. Eltouby P, Shyha I, Li C, Khaliq, J. Factors affecting the piezoelectric performance of ceramic-polymer composites: A comprehensive review. *Ceramics International.* 2021;47(13):17813–25.
30. Galvão MR, Caldas SG, Bagnato VS, de Souza Rastelli AN, de Andrade MF. Evaluation of degree of conversion and hardness of dental composites photo-activated with different light

guide tips. *Eur J Dent.* 2013;7(1):86–93.

31. Labrie D, Price RB, Sullivan B, Salazar AM, Gautam D, Stansbury JW, Ferracane JL. Effect of thickness on the degree of conversion of two bulk-fill and one conventional posterior resin-based composites at high irradiance and high temporal resolution. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2022;136:105489.

32. Macan M, Marošević A, Špiljak B, Šimunović L, Par M, Marovic D, Juric-Kacunic D, Tarle Z. Proposition of new testing procedure for the mechanical properties of bulk-fill materials. *Materials (Basel).* 2023;16(13):4868.

33. Par M, Lapas-Barisic M, Gamulin O, Panduric V, Spanovic N, Tarle Z. Long term degree of conversion of two bulk-fill composites. *Acta Stomatol Croat.* 2016;50(4):292–300.

34. Daničić P, Bojo G, Par M, Tarle Z, Marović D. Light transmission during the polymerization of Composite materials with curing units of different spectral characteristics [abstract]. *Acta Stomatol Croat.* 2023;57(4):403.

35. Haugen HJ, Marovic D, Par M, Thieu MK LE, Reseland JE, Johnsen GF. Bulk fill composites have similar performance to conventional dental composites. *Int J Mol Sci.* 2020;21(14):5136.

36. Dentsply Sirona. Scientific manual SDR® flow+ Bulk Fill Flowable. [internet]. Dentsply Sirona, Konstanz, 2017 [cited 2024 May 28]. Available from: [https://www.dentsplysirona.com/content/dam/flagship/en/explore/restorative/sdr\\_flow\\_plus\\_eu-version/SM%20SDR%20FlowPlus%20V01%202017-12-08.pdf.coredownload.pdf](https://www.dentsplysirona.com/content/dam/flagship/en/explore/restorative/sdr_flow_plus_eu-version/SM%20SDR%20FlowPlus%20V01%202017-12-08.pdf.coredownload.pdf)

37. Negovetic Mandic V, Par M, Marovic D, Rakić M, Tarle Z, Klarić Sever E. Blue laser for polymerization of bulk-fill composites: influence on polymerization kinetics. *Nanomaterials (Basel).* 2023;13(2):303.

38. Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. *J Dent Res.* 1997;76(8):1508–16.

39. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: The monomer systems. *Eur. J. Oral Sci.* 1997;105:97–116.

40. Ferracane J.L. Current trends in dental composites. *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*

1995;6:302–18.

41. Ferracane J.L. Elution of leachable components from composites. *J. Oral Rehabil.* 1994;21:441–52.

42. Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. *Scand. J. Dent. Res.* 1982;90:490–96.

43. Bolaños-Carmona V, Benavides-Reyes C, González-López S, González-Rodríguez P, Álvarez-Lloret P. Influence of spectroscopic techniques on the estimation of the degree of conversion of bulk-fill composites. *Oper Dent.* 2020;45(1):92–103.

44. Alrahlah A, Silikas N, Watts DC. Post-cure depth of cure of bulk fill dental resin-composites. *Dent Mater.* 2014;30(2):149–54.

45. Lee CI, Yi MD, Gage BM, Yarbrough LN, Kirkwood BJ, Lien W. Post-cure polymerization and depth-of-cure behaviors of dental bulk-Fill resin-based composites. *Med J (Ft Sam Houst Tex).* 2021;(PB 8-21-10/11/12):74–82.

46. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, Tarle Z. Effect of temperature on post-cure polymerization of bulk-fill composites. *J Dent.* 2014;42(10):1255–60.

47. Price RB, Ferracane JL, Shortall AC. Light-curing units: A review of what we need to know. *J Dent Res.* 2015;94(9):1179–86.

48. Harlow JE, Rueggeberg FA, Labrie D, Sullivan B, Price RB. Transmission of violet and blue light through conventional (layered) and bulk cured resin-based composites. *J Dent.* 2016;53:44–50.

49. Moszner N, Fischer UK, Ganster B, Liska R, Rheinberger V. Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. *Dent Mater.* 2008;24(7):901–07.

50. Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater.* 2007;23(7):807–13.

51. Ivoclar Vivadent. TetricEvo Ceram Bulk Fill Scientific Documentation. 2013;

Available

from:<http://www.ivoclarvivadent.com/en/all/products/restorativematerials/composites/tetric-evocream-bulk-fill>

52. Soto-Montero J, Nima G, Rueggeberg FA, Dias C, Giannini M. Influence of multiple peak light-emitting-diode curing unit beam homogenization tips on microhardness of resin composites. *Oper Dent.* 2020;45(3):327–38.
53. Price RB, Labrie D, Rueggeberg FA, Sullivan B, Kostylev I, Fahey J. Correlation between the beam profile from a curing light and the microhardness of four resins. *Dent Mater.* 2014;30(12):1345–57.
54. Rocha MG, Oliveira D, Felix C, Roulet JF, Sinhoreti MAC, Correr AB. Beam profiling of dental light curing units using different camera-based systems. *Eur J Dent.* 2022;16(1):64–79.
55. Yang J, Algamaiah H, Watts DC. Spatio-temporal temperature fields generated coronally with bulk-fill resin composites: A thermography study. *Dent Mater.* 2021;37(8):1237–47.
56. Menees TS, Lin CP, Kojic DD, Burgess JO, Lawson NC. Depth of cure of bulk fill composites with monowave and polywave curing lights. *Am J Dent.* 2015;28(6):357–61.





Ana Marošević rođena je 15. kolovoza 1997. u Zagrebu. Odrasla je u Kutini gdje završava osnovnu školu i opću gimnaziju s odličnim uspjehom. Tokom srednjoškolskog obrazovanja članica je školske odbojkaške i atletske ekipe te sudjeluje u učeničkoj razmjeni u gradovima Krakow i Carcassonne. Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu upisuje 2018. godine. Tijekom fakultetskog obrazovanja članica je studentske sekcije za protetiku u sklopu koje vodi predavanja i radionice na Studentskom simpoziju studenata dentalne medicine. Članica je organizacije Zdravo Sveučilište te organizacijskog odbora Drugog i Trećeg studentskog kongresa: *Priča o oralnom karcinomu – upoznaj i prepoznaj!* Za vrijeme studija asistira u više privatnih poliklinika i ordinacija dentalne medicine. Sudjeluje u dva znanstvena projekta u sklopu kolegija Projekt. Koautorica je originalnog znanstvenog rada te nekoliko sažetaka na međunarodnim kongresima. Dobitnica je nagrade za najbolju oralnu prezentaciju na 8. Međunarodnom kongresu Stomatološkog fakulteta u Rovinju.

#### Objavljeni radovi:

Macan M, Marošević A, Špiljak B, Šimunović L, Par M, Marovic D, Juric-Kacunic D, Tarle Z. Proposition of New Testing Procedure for the Mechanical Properties of Bulk-Fill Materials. *Materials (Basel)*. 2023 Jul 7;16(13):4868. doi: 10.3390/ma16134868.

Marošević A, Par M, Tarle Z, Marović D. Measurement of kinetics and degree of conversion of bulk-fill composites in clinically relevant conditions, Zagreb, Hrvatska, 20-21.10.2023, 7th International Congress „Science and Clinical Work Sinergy“ (oralna prezentacija). *Acta stomatol Croat*. 2023;57(4):403.

Macan M, Negovetic Mandic V, Par M, Šimunović L, Špiljak B, Tarle Z, Marošević A, Marovic D. Rapid 3s Curing: Effect on Mechanical Properties of Bulk-Fill Composites. 2022 PER-IADR Oral Health Research Congress, 15.-17-09.2022, Marseille, Francuska (oralna prezentacija) *J Dent Res* 2022; 101(Spec Iss C):P193 (PER-IADR)

Macan M, Marošević A, Šimunović L, Par M, Tarle Z, Marović D. Testing of flexural strength and modulus of bulk-fill composite materials: methodological analysis, Rovinj, Hrvatska, 8-9.4.2022, 8. Međunarodni kongres Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (oralna prezentacija)