

# Mehanička svojstva bulk-fill kompozitnih materijala pri klinički relevantnim uvjetima polimerizacije

---

**Macan, Matea**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*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:127:633255>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-11**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Matea Macan

**MEHANIČKA SVOJSTVA BULK-FILL  
KOMPOZITNIH MATERIJALA PRI  
KLINIČKI RELEVANTNIM UVJETIMA  
POLIMERIZACIJE**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2023.

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. educ. philol. croat.

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

Rad sadrži: 36 stranica

1 tablicu

8 slika

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.

## **Zahvale**

Ponajviše zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Danijeli Marović, uz koju sam zavoljela znanost u stomatologiji u punom smislu tih riječi i koja je svojim mentorstvom zaslužna da je ovaj rad ugledao svjetlo dana.

Posebno zahvaljujem dr. sc. Mateju Paru za pomoć i podršku prilikom izrade rada.

Također, zahvaljujem im oboma na svom prenesenom znanju, ljubaznosti, razumijevanju, riječima potpore i predivnoj suradnji.

Zahvaljujem svojim prijateljima i kolegama koji su studiranje učinili manje stresnim te podnošljivijim i zauvijek zapamćenim periodom života.

Najveće hvala ide mojim roditeljima i sestri bez kojih ne bih bila tu gdje jesam i to što jesam. Volim vas!

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

# MEHANIČKA SVOJSTVA BULK-FILL KOMPOZITNIH MATERIJALA PRI KLINIČKI RELEVANTNIM UVJETIMA POLIMERIZACIJE

## Sažetak

Svrha rada bila je analizirati savojnu čvrstoću (FS) i modul elastičnosti (FM) *bulk-fill* kompozitnih materijala s naglaskom na klinički relevantne uvjete polimerizacije. Rezultati uzoraka debljine 4 mm uspoređeni su s rezultatima uzoraka debljine 2 mm pripremljenim prema ISO-standardu. Spomenuta svojstva ispitana su i u slučaju ubrzanog starenja materijala.

Ispitano je pet *bulk-fill* kompozitnih materijala, od čega su dva posebno namijenjena za kratkotrajnu polimerizaciju visokim intenzitetom svjetlosti. Izrađeni su uzorci oblika kvadra u dimenzijama: 16 x 2 x 4 mm i 16 x 2 x 2 mm. Rabljena su tri polimerizacijska protokola: (I) ISO: 2-mm uzorci polimerizirani 6 x 20 s (1.000 mW/cm<sup>2</sup>, obostrano); (II) 10s: 4-mm uzorci polimerizirani 3 x 10 s (1.073 mW/cm<sup>2</sup>, jednostrano); (III) 3s: 4-mm uzorci polimerizirani 3 x 3 s (2.589 mW/cm<sup>2</sup>, jednostrano).

Definirana su tri vremena mjerenja, odnosno mehanička su svojstva testirana nakon: jednog dana, termocikliranja (10.000 ciklusa) i termocikliranja (10.000 ciklusa) nakon kojeg je slijedilo 7 dana u apsolutnom alkoholu. FS izmjerena je testom naprezanja u tri točke (Inspekt Duo 5kN-M, Hegewald&Peschke, Nossen, Njemačka), dok je FM izračunat.

FM bio je značajno viši kod uzoraka polimeriziranih prema ISO-protokolu nego kod uzoraka debljine 4 mm. Razlike vrijednosti savojne čvrstoće za sve polimerizacijske protokole izjednačene su nakon termocikliranja i uranjanja u apsolutni alkohol. Svi testirani materijali zadovoljili su zahtjev ISO 4049 savojne čvrstoće (80 MPa) za sve metode polimerizacije i sve uvjete starenja.

Kratkotrajnom polimerizacijom postignute su gotovo optimalne vrijednosti savojne čvrstoće materijala kao one pripremljene ISO-protokolom.

**Ključne riječi:** *bulk-fill* kompoziti, savojna čvrstoća, modul elastičnosti, kratkotrajna polimerizacija visokim intenzitetom, termocikliranje

# EVALUATION OF BULK-FILL COMPOSITES IN CLINICALLY RELEVANT CONDITIONS OF POLYMERISATION

## Summary

The purpose of this study was to analyse the flexural strength (FS) and flexural modulus (FM) of bulk-fill composite materials, with an emphasis on clinically relevant polymerisation conditions. Specimens 4-mm-thick were compared with 2-mm-thick specimens prepared according to the ISO standard. Said properties were also tested under the accelerated ageing conditions.

Five bulk-fill composite materials were tested, two of which are specifically designed for rapid polymerisation with high light intensity. Cuboid-shaped specimens were made, measuring: 16 x 2 x 4 mm and 16 x 2 x 2 mm. Three polymerisation protocols were used: (I) ISO: 2-mm-thick specimens polymerised 6 x 20s (1,000 mW/cm<sup>2</sup>, double-sided); (II) 10s: 4-mm-thick specimens polymerised 3 x 10s (1,073 mW/cm<sup>2</sup>, one-sided); (III) 3s: 4-mm-thick specimens polymerised 3 x 3s (2,589 mW/cm<sup>2</sup>, one-sided).

Three measurement times were defined, that is, the mechanical properties were tested after: one day; thermocycling (10,000 cycles); and thermocycling (10,000 cycles) followed by 7 days in absolute alcohol. The FS was measured by a three-point bending test (Inspekt Duo 5kN-M, Hegewald&Peschke, Nossen, Germany), while the FM was calculated.

The FM was significantly higher in specimens polymerised according to the ISO protocol than in 4-mm-thick specimens. The differences in flexural strength values for all polymerisation protocols were equalised after thermocycling and immersion in absolute alcohol. All tested materials met the ISO 4049 flexural strength requirement (80 MPa) for all polymerisation methods and ageing conditions.

Rapid polymerisation achieved almost optimal values of the FS of tested materials, similar to those prepared under the ISO protocol.

**Keywords:** bulk-fill composites, flexural strength, flexural modulus, high-intensity rapid polymerisation, thermocycling

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
1.1. <i>Bulk-fill</i> kompoziti danas.....	2
1.2. Promjene u sastavu <i>bulk-fill</i> kompozita u odnosu na konvencionalne kompozite .....	3
1.3. Savojna čvrstoća i modul elastičnosti.....	5
1.4. Umjetno starenje materijala.....	6
1.5. Klinički relevantni uvjeti polimerizacije .....	6
1.6. 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. Vremena mjerenja .....	11
2.2.3. Protokol termocikliranja.....	11
2.2.4. Testiranje savojne čvrstoće.....	12
2.2.5. Prikaz Weibullovog modula .....	12
2.2.6. Statistička analiza .....	13
3. REZULTATI.....	14
4. RASPRAVA .....	20
4.1. Utjecaj sastava materijala i stupnja konverzije na savojnu čvrstoću i modul elastičnosti istog.....	21
4.2. Usporedba rezultata među različitim polimerizacijskim protokolima .....	23
4.3. Degradacija materijala .....	24
4.4. Weibull analiza .....	26
5. ZAKLJUČAK .....	27
6. LITERATURA.....	29
7. ŽIVOTOPIS AUTORA.....	34

## **Popis kratica**

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

t – termocikliranje

tA – termocikliranje + alkohol

TEGDMA – trietilen-glikol-dimetakrilat

UDMA – uretan-dimetakrilat



## **1. UVOD**

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

Život u užurbanom tempu diktira i važnost vremena potrošenog u različitim segmentima istog. Citirajući Benjamina Frankilina koji je rekao: „*One today is worth two tomorrows. Lost time is never found again. Time is money.*“ može se zaključiti kako vrijeme jest dragocjeno u svakom poslu pa tako i u stomatologiji. Vrijeme je vrlo vrijedni resurs, stoga ga je važno iskoristiti u punom potencijalu, učiniti stvari brzo i kvalitetno. Kako bi se skratilo vrijeme boravka na stomatološkom stolcu prilikom izrade ispuna, to jest u svrhu jednostavnije i brže primjene materijala, dizajnirani su *bulk-fill* materijali, odnosno u hrvatskoj inačici debeloslojni kompozitni materijali. Nisu samo jednostavnost korištenja i kraće vrijeme primjene razlozi nastanka *bulk-fill* materijala, iako im se spomenuto smatra najvećim prednostima. Isti su se razvili kako bi se smanjili ili čak uklonili neki nedostaci konvencionalnih kompozita. Primjerice, odlika *bulk-fill* materijala jest mala polimerizacijska kontrakcija i/ili osobina amortiziranja polimerizacijskoga stresa (1).

Stavljaju se u sloju od 4 do 5 mm, ovisno o uputama proizvođača, dok se konvencionalni kompozitni materijali upotrebljavaju u debljini do 2 mm. Longitudinalne su studije pokazale kako primjena u debelom sloju za to dizajniranih materijala pri svakodnevnom kliničkom radu nema negativnih utjecaja na kvalitetu ispuna (2, 3). Ključ koji je otvorio vrata mogućnosti debeloslojne primjene materijala jest promijenjeni sastav istog. Proizvođači posežu za različitim promjenama kako bi modificirali i poboljšali konvencionalne materijale te time omogućili primjenu u sloju od 4 mm. Najvažnija je stavka punilo, točnije korištenje manjeg volumnog udjela punila i većih čestica istog, a u skladu s time, i manjim specifičnim površinama. Ova promjena osigurava manje raspršivanje svjetlosti i, posljedično, povoljniji prijenos svjetlosti kroz materijal. Neki proizvođači jednostavno su smanjili količinu pigmenata i koristili veće čestice punila te time poboljšali transparentiju materijala (4). Poneki, još uvijek malobrojni, razvili su nove monomere, fotoinicijatore i druge komponente organske matrice.

*Bulk-fill* kompozite možemo podijeliti u nekoliko kategorija: prema viskoznosti na nisko- i viskoviskozne, prema načinu na koji su polimerizirani na dualno polimerizirajuće i svjetlosno polimerizirajuće, te prema načinu aktivacije na sonično aktivirajuće *bulk-fill* kompozite (5).

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

Možemo navesti nekoliko izdvojenih, značajnijih izmjena u sastavu materijala kojima se postižu bolje odlike materijala.

Tehnologiju adicijskog fragmentacijskog prijenosa lanaca (AFCT) u sastav Tetric PowerFill-a implementirao je Ivoclar Vivadent AG (Schaan, Lihtenštajn). Za nju je odgovoran reagens  $\beta$ -alil sulfon, tj. AFCT molekule koje potiču tzv. skokovitu polimerizaciju (6, 7). Skokovitom se polimerizacijom stvaraju kratkolančani polimeri. Reagens omogućuje kratkotrajnu polimerizaciju u trajanju od 3 sekunde uz pripadajući LED uređaj visokog intenziteta zračenja. Svjetlosno aktivirani radikal fotoinicijatora stvara jednostruku vezu s AFCT reagensom, odnosno  $\beta$ -alil sulfonom, i omogućuje njegovu fragmentaciju te time uzrokuje otpuštanje slobodnog elektrona metakrilatnog monomera. Zatim slijedi jedna od dvije mogućnosti: prva je da se navedena fragmentacijska komponenta poveže s novim monomerom, dok je druga da dolazi do reakcije prijenosa lanca čime se terminira polimerizacija u kojoj su nastali kratki polimerni lanci. Zaključno, spomenuti način polimerizacije, koji je također aktiviran visokom svjetlosnom energijom, homogeniji je zato što se istodobno aktivira veći broj monomera koji su uklopljeni u stabilne kratke polimerne ili oligomerne lance. Reakcija se skraćeno naziva adicijski fragmentacijski prijenos lanaca. Ista se za vrijeme polimerizacije natječe s konvencionalnom slobodnom radikalnom reakcijom, koja se istovremeno odigrava, a koja je standard za sve kompozitne materijale. Slobodna radikalna reakcija, za razliku od AFCT-a, dovodi do stvaranja dugih, međusobno povezanih, polimernih lanaca i zarobljenih nepolimeriziranih monomera u istoj polimernoj mreži (8, 9).

Kod Tetric PowerFill-a i niskoviskozne inačice zvane Tetric PowerFlow (Ivoclar Vivadent) dolazi do povećanja opaciteta tijekom polimerizacije. Prevedeno u brojke, transmisija plave svjetlosti iznosi približno 28 % u nepolimeriziranom stanju kod materijala Tetric PowerFlow, što dopušta inicijaciju polimerizacije na dubini od 4 mm. Prirodno nisku transmisiju svjetlosti, manju od 10 %, sličnu dentinu, odlikuje Tetric PowerFlow nakon polimerizacije (6).

Tehnologija slična spomenutoj, koju primjenjuje Ivoclar Vivadent, ali s potpuno različitom svrhom, prethodno je bila implementirana u materijalu Filtek One Bulk Fill (3M, St. Paul, MN, SAD). Taj materijal u svom sastavu ima adicijski fragmentacijski monomer (AFM). On fragmentira u slučaju visokog polimerizacijskog stresa. Dakle, fragmentira se pod uvjetom da pri procesu polimerizacije dođe do povećanog naprezanja. Kasnije se, pri nižem stupnju naprezanja, može iznova polimerizirati (10). Također, karakterizira ga bliski refraktivni indeks

punila i organske matrice s povećanom translucencijom prije polimerizacije. Translucencija se značajno smanjuje nakon procesa polimerizacije u svrhu postizanja poboljšanog estetskog izgleda (11). U svrhu dubljeg prodora polimerizacijskog svjetla, povećanje translucencije kompozita ide nauštrb estetike. Ipak, postoje materijali koje odlikuje mogućnost velikog prodora svjetlosti u njihove dublje slojeve, zato što ih prije polimerizacije odlikuje velika translucencija. Kod takvih je materijala prisutno smanjenje translucencije za vrijeme procesa polimerizacije zbog razlika u refraktornim indeksima svjetlosti nepolimeriziranih monomera i polimerne mreže. Zatim dobivaju opakniji izgled, sličniji dentinu, bez narušavanja zadovoljavajuće polimerizacije. „*Aessencio technology*“ ime je tog noviteta i sadrži ga materijal Tetric PowerFlow (12).

Inovacije na području fotoinicijatora idu u prilog poboljšanju *bulk-fill* kompozitnih materijala u odnosu na konvencionalne inačice. Tako je primjerice Ivoclar Vivadent počeo koristiti tzv. Ivocerin. Riječ je o fotoinicijatoru koji je zapravo derivat benzoil germanija; dakle, ne temelji se na kamforkinonu i tercijarnom aminu kao koinicijatoru (12, 13). Ivocerin je reaktivniji od kamforkinona jer se pri aktivaciji ljubičasto-plavim svjetlom fragmentira u dva slobodna radikala i tako omogućava veću dubinu polimerizacije te svrsishodno skraćuje vrijeme polimerizacije (14).

Promjene u sastavu materijala prati i tehnologija izrade lampi koje se koriste za polimerizaciju materijala. Razvoj novih polimerizacijskih lampi koje u kratkom vremenskom periodu vrlo visokim intenzitetom dovode do polimerizacije materijala u kavitetu jest sveprisutan (4). Kako je dolazilo do poboljšanja uređaja za svjetlosnu polimerizaciju, tako su definirani novi protokoli za proces polimerizacije u skladu s prethodnim izmjenama uređaja. To je generalno uključivalo povećanje intenziteta zračenja i sužavanje spektra emisije na korisni raspon valnih duljina (15). Tako je i u ovome istraživanju korištena jedna od lampi nove generacije – Bluephase PowerCure (Ivoclar Vivadent) LED polimerizacijska lampa s nekoliko programa visokog intenziteta.

U svrhu smanjenja polimerizacijskog skupljanja i naprezanja, osim već spomenutog AFM-a, važno je naglasiti i dodatak monomera veće molekularne mase u sastavu kompozita. Uspoređujući promjene pri procesu polimerizacije kod monomera veće mase s promjenama pri polimerizaciji monomera koji imaju manju masu uočava se da dolazi do stvaranja manje razlike u smanjenju udaljenosti monomera u polimernom lancu u slučaju većih monomera.

Tako Filtek One osim AFM-a sadrži i aromatski uretan dimetakrilat (AUDMA), što je zapravo monomer veće molekularne mase.

### 1.3. Savojna čvrstoća i modul elastičnosti

Jedan od najčešćih problema s kojim se kliničari susreću jesu upravo frakture ispuna i / ili zuba nastale kao posljedica djelovanja sile, kada je vrijednost stresa i naprezanja veća od one koju materijal korišten za izradu ispuna može podnijeti (16). Dakle, stres i naprezanje izazvani su prevelikim opterećenjem. Isti se prenose kroz materijal na zub, stoga je izrazito važno poznavati svojstva i ponašanje materijala u različitim uvjetima.

Čvrstoća je jedno od najvažnijih svojstava materijala, a definira se kao otpornost na savijanje, tlak, smicanje, vlak i torziju. Drugim riječima, čvrstoća jest svojstvo opiranja djelovanju sile. Vrijednost joj je jednaka naprezanju koje uzrokuje lom tog materijala (17). Savojna čvrstoća, koja je bila predmet ispitivanja u ovome istraživanju, definira potrebnu silu koja se mora primijeniti kako bi došlo do pucanja uzorka (18).

U svrhu testiranja savojne čvrstoće potrebno je oponašati djelovanje okluzalnih sila, odnosno sile, pod čijim je utjecajem materijal u ustima nakon izrade ispuna. Sa željom da se rezultati uspoređuju, isti moraju biti dobiveni korištenjem jednake metode ispitivanja uzoraka. Razlikuju se sljedeći testovi: test naprezanja u četiri točke, test naprezanja u tri točke i biaksijalni test savojne čvrstoće. Ispitivanje materijala najčešće se provodi testom savijanja u tri točke u kojem se kombiniraju tlačna i vlačna naprezanja. Taj se test koristio i u ovom istraživanju. Vrš se tako da se uzorak oslanja na dvije točke, a opterećenje je usmjereno na gornju stranu uzorka, u projekciji sredine između potpornih točaka. Tako je gornji dio uzorka podvrgnut tlačnim silama, a donji dio uzorka izložen vlačnim silama.

Deformacija materijala, koja je uzrokovana stresom materijala, naziva se modul elastičnosti. Riječ je o svojstvu materijala da se opire savijanju (19). Njegove su vrijednosti značajne za polimerizacijsko naprezanje. Ono nastaje kao posljedica sila nastalih zbog polimerizacijskog skupljanja i antagonizma s adhezivnim silama koje djeluju u suprotnom smjeru. Do oštećenja marginalnog integriteta ispuna može doći zbog previsokih vrijednosti modula elastičnosti.

#### 1.4. Umjetno starenje materijala

Kako bi se oponašali uvjeti koji su prisutni u usnoj šupljini i time dobili vjerodostojniji rezultati prilikom ispitivanja svojstava materijala, uzorci *in vitro* moraju biti podvrgnuti nekom od oblika umjetnog starenja. Degradacija se materijala može postići jednostavnim odlaganjem materijala u destiliranu vodu ili pak nešto zahtjevnijim i / ili kompleksnijim postupcima. Primjer jesu izlaganje materijala na duži vremenski period umjetnoj slini ili na kraće vrijeme alkoholu ili enzimskim otopinama (20). Proces umjetnog starenja postiže se i termocikliranjem. Termocikliranje i izlaganje apsolutnom alkoholu bili su načini degradiranja materijala u ovome istraživanju.

Termocikliranje se definira kao *in vitro* proces u kojem su materijali izloženi temperaturnim ekstremima. Ti su ekstremi sukladni uvjetima u usnoj šupljini. Termocikliranje se temelji na difuziji topline, a kod poroznih materijala i vlage, unutar i izvan ispitnog uzorka (21). Ovaj proces može biti jako dobar alat u ispitivanju restaurativnih materijala jer, upravo simulirane promjene temperature i medija za pohranu, mogu značajno utjecati na stanje *bulk-fill* materijala. Dakle, posljedično dolazi do promjene mehaničkih svojstava i morfoloških značajki istog (22).

Degradacija mehaničkih svojstava materijala povezuje se s upotrebom etanola, odnosno otopina na bazi etanola, i sličnih organskih otapala (23). Najčešće se rabi etanol zato što je njegova topivost slična onoj koju imaju dimetakrilatni monomeri rabljeni u većini kompozitnih materijala. Molekule alkohola stoga lako penetriraju u materijal te izazivaju plastifikaciju smole (24) i degradaciju mehaničkih svojstava (25).

#### 1.5. Klinički relevantni uvjeti polimerizacije

Ono što čini jednu od osnova ovoga rada jest upravo oponašanje klinički relevantnih uvjeta. Željelo se ispitati savojnu čvrstoću i modul elastičnosti na uzorcima koji su polimerizirani u debljini sloja kojeg nalaže proizvođač i onako kako bi to bilo izvedeno u ustima pacijenta, samo s gornje strane.

Internacionalna organizacija za standardizaciju (ISO) iznijela je više preporuka za testiranje materijala. Oznaka 4049 naznačava postupke vezane uz istraživanje restaurativnih materijala na polimernoj osnovi u dentalnoj medicini (26). Prema ISO 4049, debljina uzoraka za ispitivanje savojne čvrstoće i modula elastičnosti iznosi 2 mm, što je prilagođeno

konvencionalnim kompozitima. Međutim, kada se koriste *bulk-fill* materijali u kliničkoj praksi, onda doktori dentalne medicine imaju mogućnost aplicirati sloj materijala debljine 4 mm. Za razliku od ISO 4049 gdje se preporučuje polimerizacija uzorka s dvije strane, pri izradi ispuna u ustima pacijenta isti se polimerizira samo s jedne strane. Dakle, smjernice prema ISO-standardu ne daju mogućnost da se vjerodostojno interpretiraju dobiveni rezultati mehaničkih svojstava materijala koji se, pod realno drugačijim uvjetima, polimeriziraju u ustima.

### **1.6. Svrha rada**

Svrha rada bila je evaluirati mehanička svojstva *bulk-fill* materijala uspoređujući uzorke debljine 2 mm pripremljene prema ISO-standardu i uzorke pripremljene u sloju od 4 mm izložene kratkotrajnoj polimerizaciji vrlo visokog intenziteta zračenja, odnosno standardnoj polimerizaciji umjerenim intenzitetom zračenja, jednostrano, što čini klinički relevantne uvjete.

Postavljene su sljedeće nul-hipoteze:

1. Nema razlike u savojnoj čvrstoći ni modulu elastičnosti određenog *bulk-fill* kompozita uspoređujući uzorke debljine 2 mm i 4 mm
2. Nema razlike u savojnoj čvrstoći ni modulu elastičnosti određenog *bulk-fill* kompozita uspoređujući različite polimerizacijske protokole.
3. Nema razlike u savojnoj čvrstoći ni modulu elastičnosti određenog *bulk-fill* kompozita nakon 24 h, termocikliranja i termocikliranja uz 7 dana u apsolutnom alkoholu.
4. Nema razlike u savojnoj čvrstoći ni modulu elastičnosti među materijalima.

## **2. MATERIJALI I POSTUPCI**



## 2.1. Materijali

Ispitano je pet *bulk-fill* kompozitnih materijala, od toga tri visokoviskozna materijala i dva niskoviskozna materijala. Navedeni su u Tablici 1.

Tablica 1. Sastav korištenih materijala u istraživanju prema uputama proizvođača

NAZIV MATERIJALA (KRATICA)	NAZIV PROIZVOĐAČA; GRAD, DRŽAVA [EC REP]	SASTAV – ORGANSKI DIO	SASTAV – ANORGANSKI DIO (mas%/vol%)	MASENI / VOLUMNI UDIO PUNILA (%)
QuiXfil® Posterior Restorative (QXL)	Dentsply Sirona; Charlotte, SAD	Bis-EMA, UDMA, TEGDMA, dimetakrilatna i trimetakrilatna smola, karboksilnom kiselinom modificirana dimetakrilatna smola	silanizirano aluminij-natrij-fluor- fosfatno staklo	86 / 66
3M™ Filtek™ One Bulk Fill Restorative (FIL)	3M ESPE Dental Products; St. Paul, MN, SAD	AUDMA, diuretan-DMA, 1,12-dodekan- DMA	neagl./neagr. silicijsko p. neagl./neagr. cirkonijsko p. agr. cirkonij/silicij klaster p. iterbij-trifluorid p. (agl. čestice)	~ 76,5 / ~ 58,5
Tetric® PowerFill (PFL)	Ivoclar Vivadent AG; Schaan, Lihtenštajn	matrica monomera – dimetakrilat (w = 20 – 21 %)	barijevo staklo, iterbij-trifluorid, miješani oksid, kopolimeri (w = 79 – 80 %)	76 – 77 / 53 – 54
SDR® Plus Bulk Fill Flowable (SDR)	Dentsply Caulk; Milford, DE, SAD [Dentsply DeTrey GmbH; Konstanz, Njemačka]	smolasta matrica – modificirana UDMA, TEGDMA, dimetakrilatna smola i trimetakrilatne smole	silanizirano barij-aluminij-fluor- borosilikatno staklo, silanizirano stroncij aluminij-fluor-silikatno staklo, površinski tretirana silika, iterbij-fluorid, sintetički anorganski pigmenti željezovog oksida, titanij- dioksid	70,5 / 47,4
Tetric® PowerFlow (PFW)	Ivoclar Vivadent AG; Schaan, Lihtenštajn	matrica monomera – dimetakrilat (w = 28 %)	barijevo staklo, iterbij-trifluorid, kopolimeri (w = 71 %)	68,2 / 46,4

## **2.2. Postupci**

Polimerizacija je provedena LED lampom četvrte generacije (PowerCure, Ivoclar Vivadent). Rabljena su tri polimerizacijska protokola:

1. 3 sekunde s vrijednostima intenziteta prosječno  $2.589 \text{ mW/cm}^2$
2. 10 sekundi s prosječnom vrijednosti od  $1.073 \text{ mW/cm}^2$
3. 20 sekundi s prosječno  $1.000 \text{ mW/cm}^2$

Mjerenje intenziteta svjetlosti prevedeno je tri puta ručnim radiometrom (Bluephase meter, Ivoclar Vivadent) prije svakog postupka izrade uzoraka te je izračunata srednja vrijednost.

Provedeno je ispitivanje savojne čvrstoće i modula elastičnosti na uzorcima debljine 2 i 4 mm. Mjerenja su provedena kratkoročno i nakon ubrzanog starenja.

### **2.2.1. Izrada uzoraka**

Za pripremu uzoraka koristili su se teflonski kalupi. Isti su imali utor veličine  $16 \times 2 \times 2 \text{ mm}$  i  $16 \times 2 \times 4 \text{ mm}$ . Kalupi su bili postavljeni na staklenu podlogu te su imali teflonski okvir. On je svojim prijanjanjem uz same kalupe omogućio dimenzionalnu stabilnost utora u koji se unosio materijal. Za prekrivanje gornje i donje površine kalupa korištena je transparentna folija (Folije za spiralni uvez A4 200MIC 100/1 prozirna, Fellowes Leonardi, Camerano, Italija). Materijal je stavljen u kalup pomoću instrumenta OptraSculpt (Ivoclar Vivadent), uvijek u malom suvišku te je zatim prekriven folijom. Potom je na njega stavljen uteg u svrhu istiskivanja viška materijala prije polimerizacije kako bi u konačnici bio dobiven uzorak prethodno definiranih dimenzija,  $16 \times 2 \times 2 \text{ mm}$  ili  $16 \times 2 \times 4 \text{ mm}$ . Polimerizacija je provedena LED lampom četvrte generacije (Bluephase® PowerCure).

Izrađeno je po 20 uzoraka za svaki materijal i vrijeme testiranja, što ukupno čini 900 uzoraka. Isti su bili podijeljeni u tri skupine:

1. ISO-skupina – uzorci debljine 2 mm polimerizirani prema ISO 4049 (22) – 3 puta po 20 sekundi lampom intenziteta  $1.000 \text{ mW/cm}^2$  obostrano (ukupno 6 puta)
2. 10s-skupina – uzorci debljine 4 mm polimerizirani 3 puta po 10 sekundi lampom intenziteta  $1.073 \text{ mW/cm}^2$  jednostrano (ukupno 3 puta)
3. 3s-skupina – uzorci debljine 4 mm polimerizirani 3 puta po 3 sekunde lampom intenziteta  $2.589 \text{ mW/cm}^2$  jednostrano (ukupno 3 puta)

Svaki je uzorak nakon polimerizacije bio ručno obrađen brusnim papirom (Silicon carbide grinding paper, Grit500/P1000, Buehler; Lake Bluff, Illinois, SAD) kako bi se uklonio suvišak materijala i osigurala uniformnost dimenzija svih uzoraka. Dimenzije uzoraka provjerene su korištenjem digitalne pomične mjerke (Alpha Professional Tools; Franklin, NJ, SAD).

Nakon izrade, uzorci su bili pohranjeni u plastične posude koničnog dna i volumena 5 mL (u svakoj po max. 10 uzoraka) u destiliranoj vodi na tamnom mjestu, točnije u inkubatoru, na temperaturi od  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **2.2.2. Vremena mjerenja**

Definirana su bila tri vremena mjerenja:

- a) nakon jednog dana u destiliranoj vodi
- b) nakon termocikliranja (t)
- c) nakon termocikliranja i 7 dana u apsolutnom alkoholu (tA)

### **2.2.3. Protokol termocikliranja**

Dvije trećine od ukupnog broja uzoraka ( $n = 600$ ) nakon izrade pohranjeno je u destiliranoj vodi 21 dan na tamnom mjestu, odnosno u inkubatoru, na temperaturi od  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon toga podvrgnuti su procesu termocikliranja (Thermocycler, SD Mechatronik; Feldkirchen-Westerham, Njemačka). Uzorci su za vrijeme procesa termocikliranja bili zamotani u sterilnu gazu stegnutu plastičnom vezicom za kablove u svrhu očuvanja skupina uzoraka.

Proces termocikliranja činilo je 10.000 ciklusa u trajanju od 30 sekundi u kupeljima destilirane vode na temperaturi od 5 °C i od 55 °C. Pola od tih uzoraka ( $n = 300$ ) podvrgnuto je testiranju savojne čvrstoće nakon završenih 10.000 ciklusa, dok je druga polovica ( $n = 300$ ) prebačena u apsolutni alkohol u plastičnim posudama koničnog dna volumena 5 mL (u svakoj po max. 10 uzoraka) na 7 dana. Nakon 7 dana vršilo se daljnje testiranje svojstava materijala.

#### 2.2.4. Testiranje savojne čvrstoće

Svi su uzorci bili podvrgnuti testu naprezanja u tri točke na univerzalnom uređaju za testiranje (Inspekt Duo 5 kN-M, Hegewald & Peschke, Meß- und Prüftechnik GmbH, Nossen, Germany) brzinom 1 mm/min. Savojna čvrstoća izračunata je po formuli:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} [\text{MPa}],$$

u kojoj  $F$  predstavlja maksimalnu silu;  $L$  udaljenost između potpornih točaka;  $b$  je širina i  $h$  je visina uzorka.

Savojni modul elastičnosti izračunat je prema formuli:

$$E = \frac{FL^3}{4bh^3d} [\text{Gpa}],$$

u kojoj  $d$  predstavlja defleksiju uzorka prema opterećenju  $F$ .

#### 2.2.5. Prikaz Weibullovog modula

Nagib pravca dobiven je crtanjem grafa u kojem je apscisa definirana kao prirodni logaritam vrijednosti savojne čvrstoće, koje su rastući poredane, a ordinata je dupli prirodni logaritam recipročne vjerojatnosti da uzorak pukne izračunata prema formuli:

$$Pf = \frac{i - 0,5}{n},$$

gdje  $Pf$ , odnosno vjerojatnost pucanja, ovisi o broju iteracija  $i$  te o broju uzoraka  $n$ . Za sve materijale unutar svih načina polimerizacije i vremena mjerenja napravljena je analiza u vidu grafova.

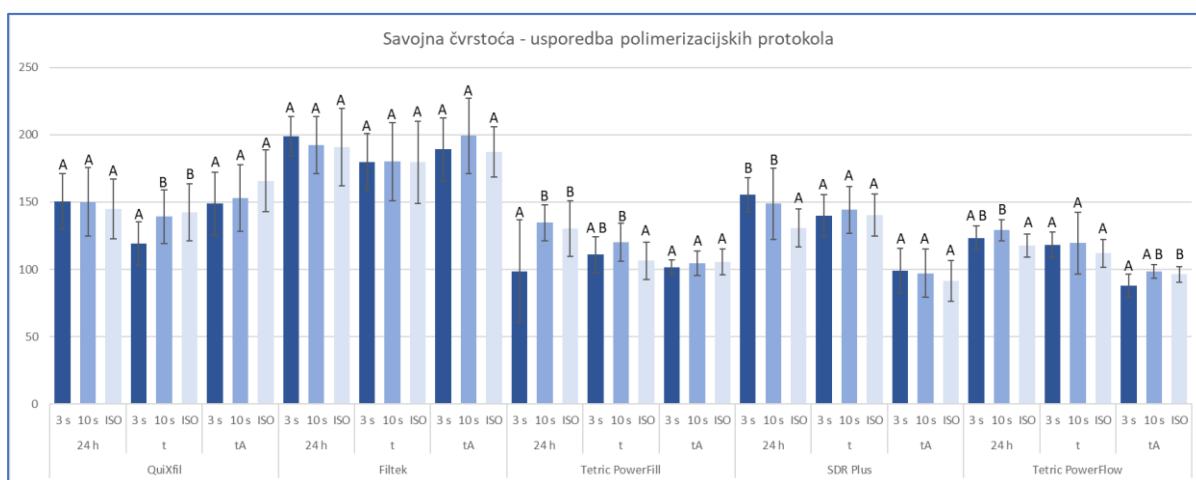
### **2.2.6. Statistička analiza**

Za mjerenja mehaničkih svojstava, normalnost distribucije formalno je potvrđena Shapiro Wilkovim testom i normalnim Q-Q dijagramima. Vrijednosti savojne čvrstoće i savojnog modula uspoređene su pomoću trosmjerne analize varijance (ANOVA) s faktorima „materijal“, „protokol polimerizacije“ i „vrijeme“. S obzirom na statistički značajne interakcije spomenutih faktora, za faktore „materijal“ i „protokol polimerizacije“ dodatno je provedena jednosmjerna ANOVA uz Tukeyevu post-hoc korekciju za višestruke usporedbe. Za faktor „vrijeme“ usporedbe su izvedene pomoću t-testa za nezavisna opažanja uz pretpostavku nehomogenih varijanci.

Sveukupna razina značajnosti u svim analizama bila je 0,05. Statistička analiza provedena je pomoću softverskog paketa SPSS (verzija 25; IBM, Armonk, NY, SAD).

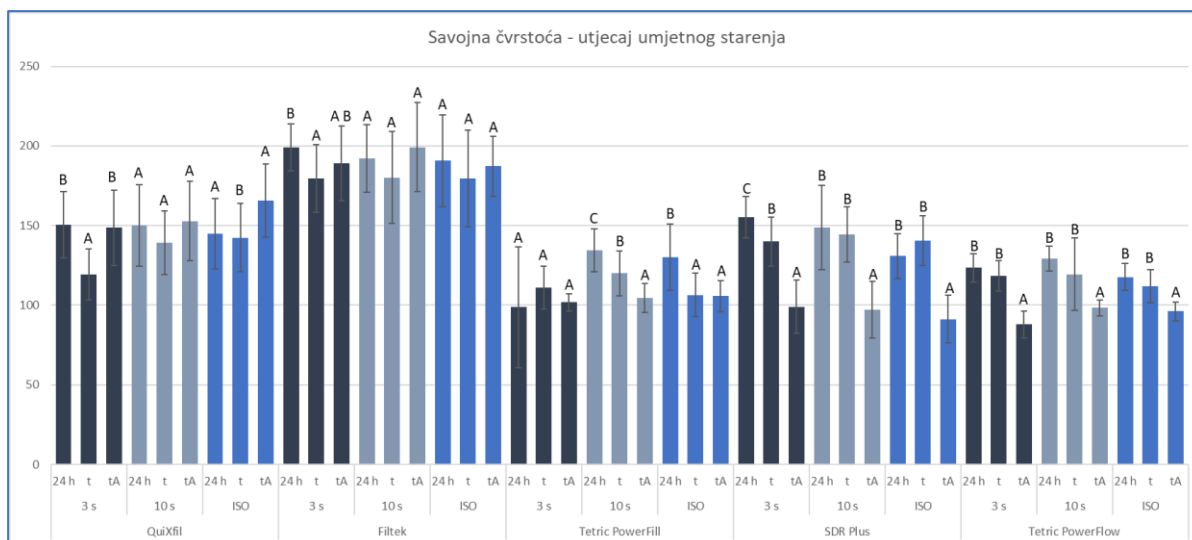
### **3. REZULTATI**

Slike 1. i 2. pokazuju vrijednosti savojne čvrstoće svih materijala uzimajući u obzir različite protokole polimerizacije unutar tri vremena mjerenja. Općenito najviše vrijednosti savojne čvrstoće ima Filtek One, na čije vrijednosti savojne čvrstoće nisu imali utjecaj ni polimerizacijski protokoli kao ni umjetno starenje. Na Slici 1. vidljivo je kako je 3s-protokol jedino negativno utjecao na savojnu čvrstoću Tetric PowerFill-a nakon 24 sata, no te razlike izjednačile su se s ISO-protokolom nakon procesa umjetnog starenja. Generalno govoreći, nakon termocikliranja uz izlaganje etanolu savojna čvrstoća svih protokola polimerizacije bila je jednaka, uz jedan izuzetak – Tetric PowerFlow.



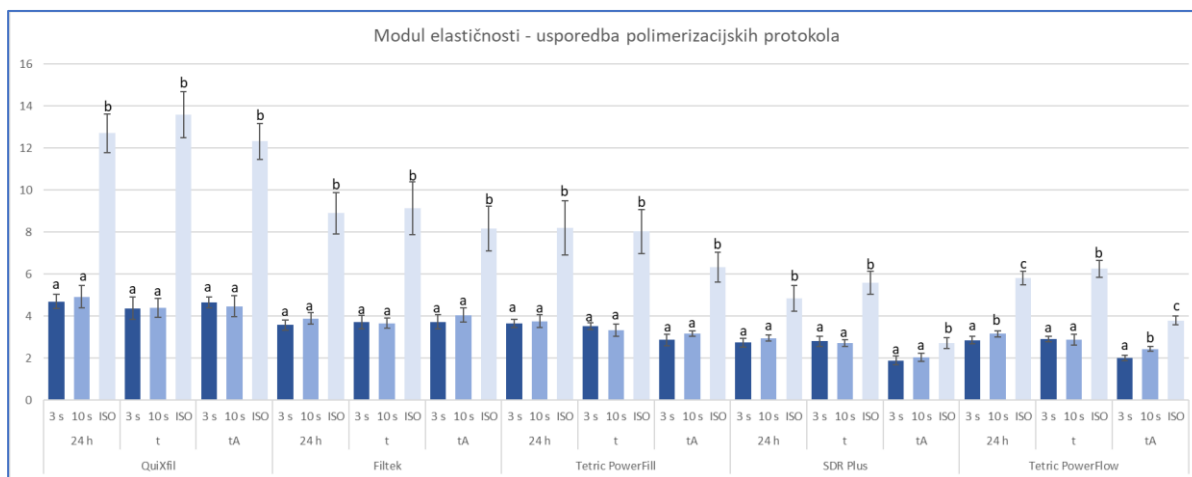
**Slika 1.** Srednje vrijednosti ( $\pm$ s.d.) savojne čvrstoće (MPa) uspoređujući različite protokole polimerizacije unutar istih vremenskih točaka, zasebno za svaki materijal. Jednaka slova prikazuju statistički homogene skupine za pojedinu vremensku točku ( $p < 0,05$ ). t: termocikliranje, tA: termocikliranje + alkohol

Na Slici 2. kod većine uzoraka vidljiv je pad vrijednosti savojne čvrstoće nakon termocikliranja, uspoređujući ih s vrijednostima dobivenima mjerenjem nakon 24 sata. Iznimka tome jesu SDR (ISO-protokol) i Tetric PowerFill (3s-protokol). Zanimljivo je kako neki uzorci, poput QuiXfil-a (3s-protokol), imaju više vrijednosti savojne čvrstoće nakon termocikliranja i 7 dana u alkoholu nego nakon termocikliranja.



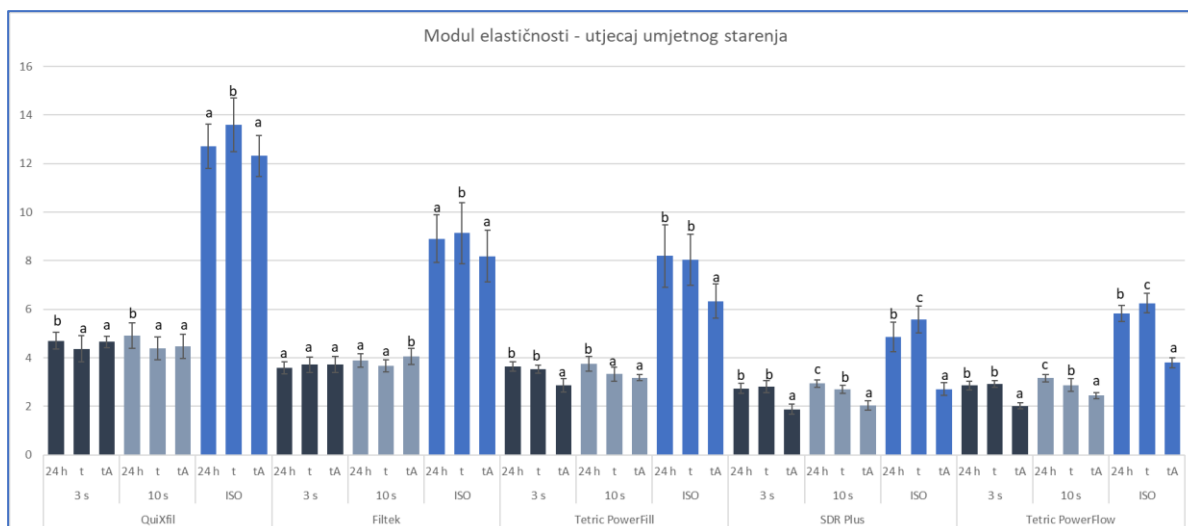
**Slika 2.** Srednje vrijednosti ( $\pm$ s.d.) savojne čvrstoće (MPa) uspoređujući različite vremenske točke unutar istih protokola polimerizacije, zasebno za svaki materijal. Jednaka slova prikazuju statistički homogene skupine za pojedini način polimerizacije ( $p < 0,05$ ). t: termocikliranje, tA: termocikliranje + alkohol

Slike 3. i 4. paralelno prikazuju vrijednosti modula elastičnosti svih materijala između različitih vremenskih točaka uz definirane načine polimerizacije. Vidljivo je kako vrijednosti modula elastičnosti rastu s porastom udjela punila, pri čemu najviše vrijednosti ima QuiXfil polimeriziran prema ISO-standardu u sve tri vremenske točke.



**Slika 3.** Srednje vrijednosti ( $\pm$ s.d.) modula elastičnosti (GPa) uspoređujući protokole polimerizacije unutar istih vremenskih točaka, zasebno za svaki materijal. Jednaka slova prikazuju statistički homogene skupine za pojedinu vremensku točku ( $p < 0,05$ ). t: termocikliranje, tA: termocikliranje + alkohol



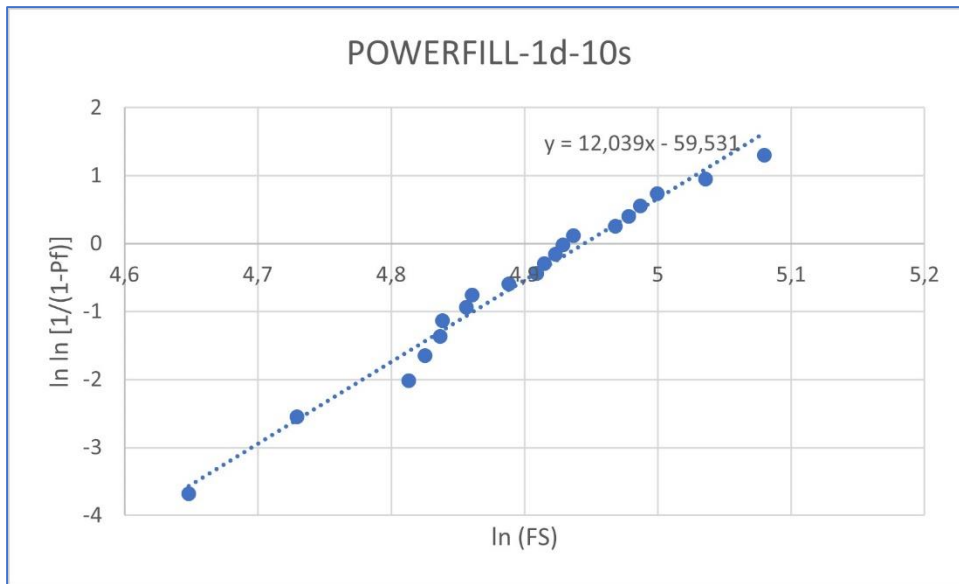


**Slika 4.** Srednje vrijednosti ( $\pm$ s.d.) modula elastičnosti (GPa) uspoređujući različite vremenske točke unutar istih protokola polimerizacije, zasebno za svaki materijal. Jednaka slova prikazuju statistički homogene skupine za pojedini način polimerizacije ( $p < 0,05$ ). t: termocikliranje, tA: termocikliranje + alkohol

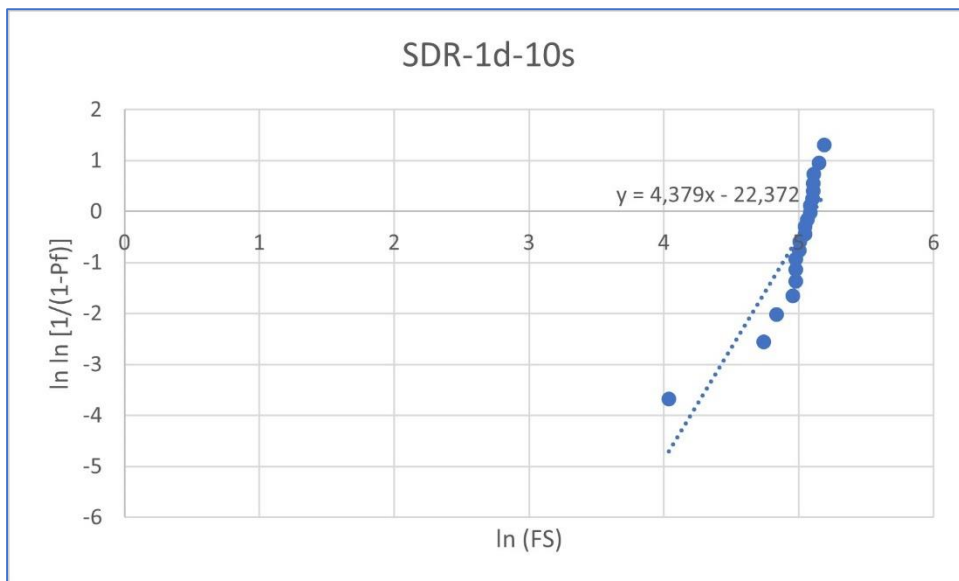
Zanimljivo je na Slici 3. kako uzorci svih materijala, osim Tetric PowerFlow-a, polimerizirani 3s- i 10s-protokolom pripadaju homogenim skupinama unutar definirane vremenske točke, dok se rezultati uzoraka polimeriziranih po ISO-standardu značajno ističu drugačijim, mnogo višim vrijednostima.

Promatrajući svaki materijal zasebno na Slici 4. uočava se kako su vrijednosti modula elastičnosti uvijek značajno više pri polimerizaciji po ISO-protokolu nego pri polimerizaciji 3s- ili 10s-protokolima. Očekivana degradacija modula elastičnosti nakon termocikliranja nije se pokazala kod nekih uzoraka, nego su njihove vrijednosti čak i više od vrijednosti onih koji pripadaju istoj skupini mjerenoj nakon 24 sata. Dobar su primjer toga rezultati uzoraka niskoviskoznih materijala, SDR-a i Tetric PowerFlow-a, polimerizirani prema ISO-protokolu.

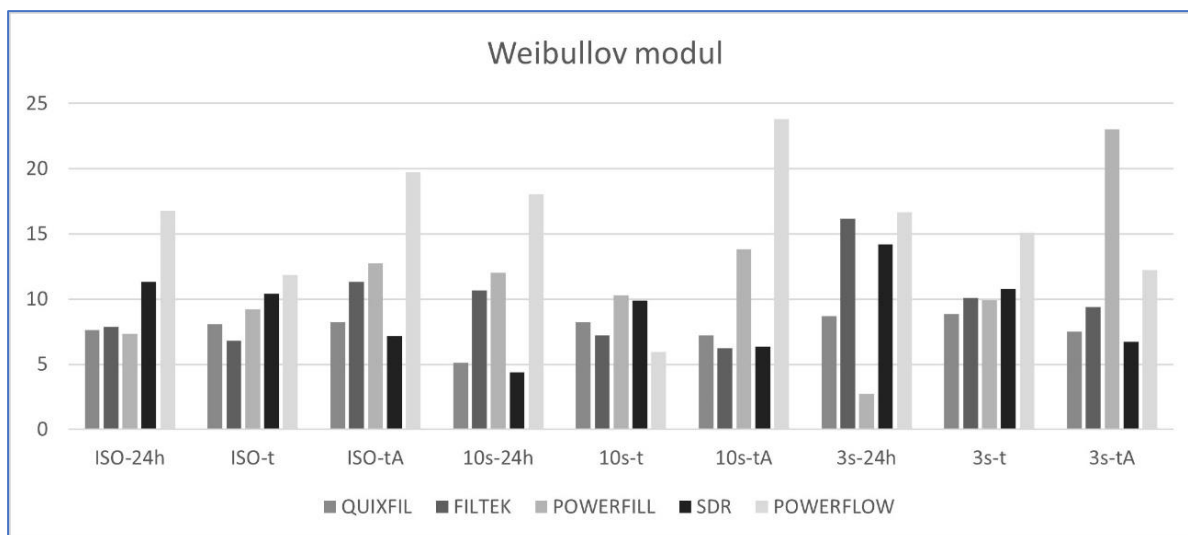
Slike 5. – 8. prikazuju rezultate Weibull analize. Slike 5. i 6. izdvojene su kao primjer iz cjelokupne analize kako bi se prikazao raspored defekata i pouzdanost materijala. Slike 7. i 8. zbirno prikazuju vrijednosti nagiba pravca, odnosno Weibullovog modula, za svaki materijal ovisno o načinu polimerizacije i vremenu mjerenja.



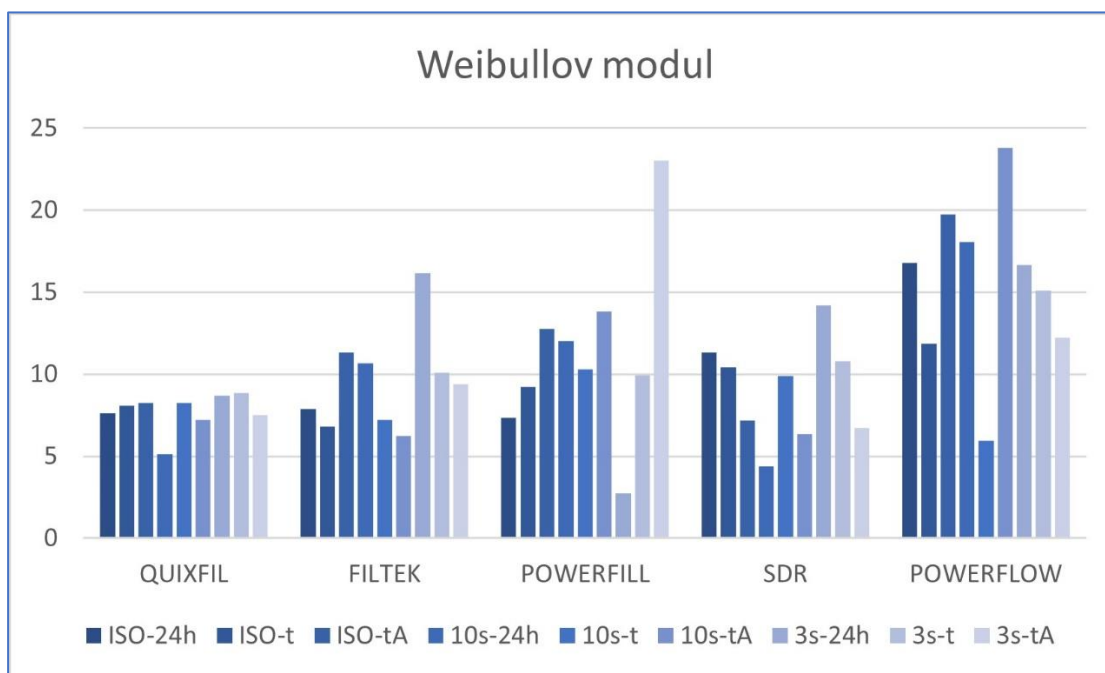
**Slika 5.** Distribucija defekata podijeljenih u tri veće subpopulacije.



**Slika 6.** Izdvojeni prikaz strmog pravca što upućuje na veću pouzdanost materijala, odnosno lomove uzoraka u uskom rasponu.



**Slika 7.** Zbirni prikaz nagiba pravca, Weibullovog modula, za sve ispitivane materijale u ovisnosti načina polimerizacije i vremena mjerenja.



**Slika 8.** Zbirni prikaz vrijednosti nagiba pravca, Weibullovog modula, unutar svakog materijala zasebno uspoređujući različite načine polimerizacije i vremena mjerenja.



Svrha ovoga istraživanja bila je utvrditi jesu li mehanička svojstva *bulk-fill* kompozitnih materijala polimeriziranih vrlo visokim intenzitetom u kratkom vremenu i u sloju debljine 4 mm u korelaciji s rezultatima dobivenim analizom uzoraka koji su rađeni po ISO 4049 metodologiji (debljine 2 mm). Debljinu sloja od 4 mm kao i vrijeme polimerizacije preporučio je proizvođač. Drugim riječima, željelo se dokazati da u praksi, odnosno pri klinički relevantnim uvjetima polimerizacije, mehanička svojstva materijala jesu dostatna za izradu debeloslojnih ispuna koristeći vrlo visoki intenzitet izvora svjetlosti pri kratkotrajnoj polimerizaciji, isključivo jednostranoj.

Uzevši u obzir da su dva od pet ispitivanih materijala specifično namijenjena za polimerizaciju u trajanju od samo 3 sekunde svjetlom vrlo visokog intenziteta, ispitan je i utjecaj načina polimerizacije na mehanička svojstva materijala. Također, umjetno starenje materijala u oralnoj šupljini u trajanju od godine dana simulirano je termocikliranjem (27). Termocikliranjem uzoraka s naknadnim izlaganjem etanolu nastojalo se postići njihovu dodatnu hidrolitičku degradaciju, a ujedno je to i najagresivniji pristup kojim se degradiraju mehanička svojstva.

Rezultati koji pokazuju kako je modul elastičnosti značajno veći kod uzoraka debljine 2 mm pripremljenih prema ISO-protokolu u odnosu na druge dvije skupine uzoraka debljine 4 mm dovode do odbacivanja prve nul-hipoteze. Druga i treća nul-hipoteza također su odbačene jer su dobivene smanjene vrijednosti savojne čvrstoće kod nekih materijala pri polimerizaciji od 3 sekunde u odnosu na druge skupine uzoraka, iako je kasnije došlo do izjednačavanja razlika među polimerizacijskim protokolima nakon starenja i najagresivnijeg izlaganja termalnim ekstremnim vrijednostima i hidrolitičkoj degradaciji u etanolu. Završno, zbog ovisnosti savojne čvrstoće, prvenstveno o sastavu materijala i udjelu čestica punila, odbačena je i četvrta nul-hipoteza.

#### **4.1. Utjecaj sastava materijala i stupnja konverzije na savojnu čvrstoću i modul elastičnosti istog**

Kompozitni materijali na bazi smole koji su dio svakodnevne prakse u stomatologiji imaju određena mehanička svojstva ovisna o više čimbenika. Kao glavni faktor koji definira ponašanje materijala jest punilo, odnosno njegove karakteristike, poput veličine, sadržaja, geometrijskog oblika i kemijskog sastava. Upravo količinu punila kao glavni čimbenik koji određuje modul elastičnosti sugeriraju Masouras i sur. (28), dok oblik i veličina punila imaju sekundarnu ulogu (29). U ovome je istraživanju materijal s najvišim udjelom punila QuiXfil

imao i očekivano najviše vrijednosti modula elastičnosti. Isti opada kod materijala s nižim udjelom punila. Uspoređujući druga dva viskoviskozna materijala može se uočiti kako Filtek One ima više vrijednosti modula elastičnosti od Tetric PowerFill-a. Odgovor na pitanje zašto je to tako leži upravo u česticama punila. Filtek One u svom sastavu ima čvrste cirkonij i silika nanočestice. Tetric PowerFill pak sadrži prepolimerizirane čestice punila koje se sastoje od organske matrice s inkorporiranim staklenim mikropunilom. Randolph i sur. (30) naglašavaju da materijali koji sadržavaju prepolimerizirane čestice imaju niže vrijednosti modula elastičnosti u odnosu na druge testirane materijale. Iako prepolimerizirane čestice doprinose smanjenju stresa, ne doprinose značajno unapređenju mehaničkih svojstava. Pretpostavlja se da zato Filtek One ima više vrijednosti modula elastičnosti od Tetric PowerFill-a (31). Prema Rueggebergu i sur. (32), teško je razlikovati utjecaj veličine i oblika punila na mehanička svojstva komercijalnih kompozita. Čak je i usporedba eksperimentalnih kompozitnih formulacija rezultirala nalazima koji nemaju jasan smisao (32).

Dodatno, Ilie i Hickel (23) navode kako je volumni udio punila značajniji podatak u procjeni mehaničkih svojstava kompozita od njegovog masenog udjela jer nam govori i o veličini i o gustoći čestica punila.

SDR i Tetric PowerFlow imaju najniži udio punila te su, shodno tome, pokazali najniže vrijednosti modula elastičnosti. Tetric PowerFill kao viskoviskozni i Tetric PowerFlow kao niskoviskozni materijal imaju gotovo identičan sastav punila, ali je prisutna značajna razlika u udjelu punila. To je razlog viših vrijednosti modula elastičnosti i savojne čvrstoće u svim polimerizacijskim protokolima u korist viskoviskoznog materijala.

Mehanička svojstva uvelike ovise i o stupnju konverzije u polimer i o unakrsnoj povezanosti polimernih lanaca (30). Promatrajući organski dio kompozitnih materijala, poznata je činjenica koja potvrđuje povezanost mehaničkih svojstava i stupnja konverzije – vrijednosti modula elastičnosti padaju proporcionalno s vrijednostima stupnja konverzije, istovremeno se linearnost polimerne strukture povećava (33). Ono što ide dodatno u prilog tome, kada govorimo o *bulk-fill* kompozitima jest njihova mogućnost da bolje propuštaju svjetlost od konvencionalnih kompozita (34). Međutim, dublji slojevi, zbog atenuacije svjetlosti, ne ostvaruju jednako dobru polimerizaciju kao slojevi na površini jer i za *bulk-fill* kompozite vrijedi Beer-Lambertov zakon, koji nalaže da intenzitet svjetlosti eksponencijalno opada s povećanjem duljine puta svjetlosti (35).

S navedenim se mogu povezati i rezultati modula elastičnosti ovoga istraživanja. Modul elastičnosti značajno je viših vrijednosti kod ISO-skupine uzoraka nego kod uzoraka polimeriziranih prema 3s- i 10s-protokolima. Razlog tome leži u njihovoj debljini i dvostranoj polimerizaciji. Uzorci napravljeni prema ISO-standardu jesu debljine 2 mm i polimeriziraju se 3 puta po 20 sekundi sa svake strane, što čini njihovu strukturu polimera gušće umreženom. Posljedično dolazi do veće krutosti i povišenog modula elastičnosti. Uzorci debljine 4 mm polimerizirani su samo s jedne strane čime su bili simulirani uvjeti u usnoj šupljini gdje terapeut nije u mogućnosti izvršiti polimerizaciju materijala s obje strane. Dijelovi uzoraka koji su se nalazili bliže izvoru svjetlosti ostvarili su bolju unakrsnu povezanost polimerne mreže. Istovremeno, donji su slojevi vjerojatno imali linearnu polimernu strukturu zbog već spomenute atenuacije svjetlosti (36), što se, naposljetku, odražava i na mehanička svojstva. Ovu teoriju potvrđuju i rezultati prošlog istraživanja gdje su uzorci, jednostrano polimerizirani, bili razdijeljeni folijom, čime su se razlikovali gornji i donji uzorci. Za sve *bulk-fill* materijale koji su korišteni u istraživanju gornji uzorak bio je statistički više polimeriziran od donjeg (8).

Veća elastičnost uzoraka debljine 4 mm vodila je odgođenoj točki loma uzorka te su posljedično njihove konačne vrijednosti savojne čvrstoće bile slične onima koje su imali uzorci napravljeni po ISO-protokolu. Zanimljivo, SDR je pritom pokazao fleksibilnost prilikom lomljenja. To je sposobnost materijala da se prije pucanja maksimalno deformira pod utjecajem sile. Samim time njegove su vrijednosti savojne čvrstoće više u odnosu na rezultate koje su ostvarili, na primjer Tetric PowerFlow i Tetric PowerFill. Ovdje je važno naglasiti da na fleksibilnost materijala utječe i organska komponenta sastava materijala. Kod SDR-a, riječ je o primarno UDMA-i, a zatim i TEGDMA-i. Utjecaj organske komponente može se uočiti u najnižim vrijednostima modula elastičnosti (SDR) među svim ispitanim materijalima, uspoređujući ih unutar različitih protokola polimerizacije. Isto potvrđuju i druga istraživanja na tu temu (8, 37, 38).

#### **4.2. Usporedba rezultata među različitim polimerizacijskim protokolima**

Gledajući rezultate modula elastičnosti kod uzoraka polimeriziranih 3s- i 10s-protokolima, jedina statistički značajna razlika koja se može uočiti je kod Tetric PowerFlow-a prilikom mjerenja nakon 24 h te nakon termocikliranja i dodatnih 7 dana u etanolu. Vrijednosti savojne čvrstoće pak, uspoređujući 3s- i 10s-protokole unutar svakog materijala, statistički su pokazale

značajnu razliku kod materijala QuiXfil (nakon termocikliranja) i Tetric PowerFill (nakon 24 h). Dakle, većina je rezultata unutar statistički homogenih skupina.

Razlike u rezultatima unutar istog materijala između protokola mogu se povezati sa stupnjem konverzije, s obzirom na to da viši stupanj konverzije dovodi do viših vrijednosti savojne čvrstoće materijala. To se može dovesti u vezu s količinom energije koju su uzorci primili tijekom procesa polimerizacije. Ako se uspoređuju izloženosti izvoru zračenja (engl. *radiant exposure*) pri različitim protokolima polimerizacije, može se uočiti značajna razlika: u 3s-protokolu ono čini 77 % vrijednosti istog u 10s-protokolu, te samo 18 % vrijednosti u ISO-protokolu. Shodno tome, manja količina ukupnih fotona stigne do donjih dijelova uzorka, manje je aktiviranih fotoinicijatora i slobodnih radikala, a posljedično dolazi do manjeg broja aktivnih mjesta širenja polimerizacije (9, 39).

ISO standard 4049 za određivanje savojne čvrstoće i modula elastičnosti zahtijeva uzorke poprečnog presjeka dimenzija 2 x 2 mm. S druge strane, u klinici se naglasak stavlja na prednost *bulk-fill* kompozitnih materijala, u odnosu na konvencionalne kompozite, koja im omogućuje postavljanja u slojevima dubine 4 – 5 mm (40). Zbog toga su u ovom istraživanju korišteni uzorci debljine 4 mm kod 3s- i 10s-protokola. Uzorci pripremljeni prema ISO-standardu polimerizirani su 3 puta po 20 sekundi sa svake strane, dok su ostali polimerizirani jednostrano i kraće, time simulirajući uvjete u usnoj šupljini. Dakle, uzorci iz 3s- i 10s-skupine ne samo da su deblji, nego su i primili manju količinu energije, tako da je očekivano da će rezultati modula elastičnosti uzoraka iz ISO-skupine biti viših vrijednosti.

### **4.3. Degradacija materijala**

Od kompozitnih se materijala očekuje da u ustima budu godinama kemijski stabilni, nepromijenjeni i funkcionalni. No, kako se zahtjevni uvjeti u usnoj šupljini kroz dan mijenjaju, tako su i materijali podvrgnuti različitim utjecajima – toplina, vlaga, visoka kiselost, djelovanje mastikatornih sila i slično. Stoga je nužno provesti istraživanja koja uključuju degradaciju materijala, tj. umjetno starenje istih. Navodi se da savojna čvrstoća konvencionalnih kompozita opada za oko 60 % nakon godine dana izlaganja vodi (41). Degradacija materijala može se u laboratorijskim uvjetima provesti na više načina. Upotreba otopine na bazi etanola ili nekog drugog organskog otapala povezana je s degradacijom mehaničkih svojstava (23). U ovom je istraživanju u tu svrhu proveden postupak termocikliranja i upotrijebljen je apsolutni alkohol.



Postupak termocikliranja proveden u ovom istraživanju (10.000 ciklusa u izmjeni temperaturnih vrijednosti od 5 do 55 °C, svaki u trajanju od 30 sekundi) prihvaća većina znanstvenika (9, 42, 43, 44, 45). On simulira temperaturne promjene koje se događaju u usnoj šupljini tijekom godine dana, odnosno od 20 do 50 ciklusa unutar jednog dana (46). U svrhu postizanja još jače degradacije materijala dio je uzoraka podvrgnut utjecaju apsolutnog etanola u trajanju od 7 dana nakon procesa termocikliranja. Time se, dodatnom hidrolitičkom razgradnjom, dovelo do najgoreg mogućeg ishoda u procesu umjetnog starenja materijala. Alkohol je jako otapalo i kao takvo lakše penetrira u manje umreženu polimernu mrežu. Dolazi do razdvajanja fizičkih veza među lancima, poput van der Waalsovih sila, i tako slabi struktura organskog dijela matrice. Posljedično, oni materijali, koji imaju čvrste kemijske unakrsne ugljikove veze među lancima, na koje alkohol ne djeluje bit će manje podložni slabljenju mehaničkih svojstava u alkoholu od materijala koji imaju fizičke veze u svojoj strukturi (9).

Rezultati istraživanja potvrđuju kako je proces termocikliranja uz izlaganje alkoholu doveo do jače degradacije materijala kod materijala s većim udjelom organske matrice i s prepolymeriziranim česticama. Također, kratkotrajna polimerizacija u trajanju od 3 sekunde vrlo visokim intenzitetom dovela je do većeg smanjenja modula elastičnosti pri izlaganju alkoholu, što uglavnom nije zamijećeno kod uzoraka koji su podvrgnuti samo termocikliranju.

Iako je bilo provedeno rigorozno starenje materijala, bitno je naglasiti da kod nijednog materijala nije došlo do smanjenja savojne čvrstoće ispod 80 MPa postuliranih kao minimum od strane ISO-a (26). Svi ispitivani materijali zadovoljili su za kliničku upotrebu, i to u svim polimerizacijskim protokolima, uključujući uvjete ubrzanog starenja. Zaključno, modul elastičnosti i savojna čvrstoća klinički su relevantni parametri jer prikazuju sposobnost materijala za opiranje pucanju. Heintze i sur. (47) u metaanalizi utvrdili su značajnu korelaciju između pada savojne čvrstoće nakon starenja u alkoholu i kliničkog indeksa. Time se stavlja naglasak na vrijednost rezultata ovog istraživanja u kliničkoj praksi. Smanjenja vrijednosti modula elastičnosti u uzorcima debljine 4 mm koja su vidljiva u rezultatima također čine relevantan podatak. Visoki modul elastičnosti važan je kako bi bio što sličniji vrijednostima dentina, istovremeno je niži modul elastičnosti potreban za minimiziranje negativnih posljedica stresa nastalog polimerizacijskim skupljanjem (38). Mogući razlog dobre kliničke uspješnosti ovih materijala potencijalno leži u činjenici da je sniženi modul elastičnosti u slojevima od 4 mm *bulk-fill* kompozita.

#### 4.4. Weibull analiza

Weibull analizu možemo definirati kao poveznicu između savojne čvrstoće ispitanih materijala i vjerojatnosti loma prilikom djelovanja sile na uzorak. Odnosno, riječ je o mjeri pouzdanosti materijala koju definira Weibullov modul (25), tj. koeficijent smjera (nagib) pravca ili praktično rasap distribucije.

Što je vrijednost nagiba pravca manja, pravac je strmiji, a pouzdanost materijala veća. Pouzdanost materijala je veća kad kod većine uzoraka dolazi do loma u uskom rasponu. Dakle, materijal dosljednije puca u uskom rasponu, što se jasno može vidjeti na Slici 6. kod materijala SDR čiji su uzorci polimerizirani prema 10s-protokolu, a mjerenja su provedena nakon 24 h. U ovom radu, grafovi na Slikama 5. i 6. izdvojeni su kao primjeri (2 od sveukupno 45 grafova) zbog ograničenosti prikaza širine rada, kako bi se objasnila svrha Weibullove analize i prikazao način računanja samog Weibullovog modula.

Na Slikama 7. i 8. se jasno može uočiti kako Tetric PowerFlow ima generalno najviše vrijednosti što ga čini najmanje pouzdanim, dok QuiXfil pak ima općenito najniže vrijednosti. Relativno dobru pouzdanost pokazuje i Filtek One, s izuzetkom mjerenja nakon 24 h pri polimerizaciji od 3 sekunde. Predvidljivost materijala poželjno je svojstvo materijala koje daje kliničaru jasniju sliku o potencijalnom ponašanju materijala u usnoj šupljini. Materijal Tetric PowerFill sa starenjem materijala biva sve nepouzdaniji.

Defekt, koji se nalazi na mjestu najvećeg opterećenja, uzrokuje nastanak fraktura. On se može nalaziti na rubu uzorka ili ispuna, ili u sredini. Makroskopski, pozicija defekta teško se može kontrolirati. Općenito, manje defekata zamijećeno je kod visokoviskoznih materijala, vjerojatno zbog potrebe za jačom kondenzacijom i time manjom pojavnosti inkluzija mjehurića zraka. Materijal s najviše punila, QuiXfil, imao je i najvišu viskoznost, pa stoga i veću pouzdanost u Weibull analizi. Možemo zaključiti kako u ovom istraživanju viskoviskozni kompoziti pokazuju bolju predvidljivost rezultata.



Na savojnu je čvrstoću naročito utjecala vrsta materijala i udio punila. Nakon ubrzanog starenja i degradacije materijala nije bilo razlike u savojnoj čvrstoći, neovisno o načinu polimerizacije.

Duže vrijeme polimerizacije dovodi do povoljnijih mehaničkih svojstava ispitivanih *bulk-fill* kompozita. Ipak, ultrakratkom polimerizacijom ostvaruju se vrijednosti savojne čvrstoće koje su bliske optimalnima, no ne i za modul elastičnosti. Zbog nerealno visokih vrijednosti modula elastičnosti koje se ostvaruju u uzorcima debljine 2 mm utvrđena je neprimjenjivost ISO 4049 na testiranje makromehaničkih svojstava *bulk-fill* kompozita. Stoga se predlaže novi način testiranja mehaničkih svojstava *bulk-fill* kompozita opisanih u ovom radu. Uzimajući u obzir ubrzanje rada te smanjenje mogućnosti pogreške, ali i izjednačavanje razlika između načina polimerizacije starenjem, ultrakratka polimerizacija može biti prihvatljiva u kliničkom radu.

## **6. LITERATURA**

- 1 Canjuga M. Bulk-fill kompozitni restaurativni materijali [master's thesis]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2018. 2 p.
- 2 Heck K, Manhart J, Hickel R, Diegritz C. Clinical evaluation of the bulk fill composite QuiXfil in molar class I and II cavities: 10-year results of a RCT. *Dent Mater.* 2018;34(6):138–47.
- 3 van Dijken JW, Pallesen U. Posterior bulk-filled resin composite restorations: A 5-year randomized controlled clinical study. *J Dent.* 2016;51:29–35.
- 4 Ilie N. Sufficiency of curing in high-viscosity bulk-fill resin composites with enhanced opacity. *Clin Oral Investig.* 2019;23(2):747-755.
- 5 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.
- 6 Todd J-C. Scientific documentation: 3s PowerCure. [Internet]. Schaan: Ivoclar Vivadent; 2019. [updated 2019 Mar; cited 2023 Aug]. 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)
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 3M Filtek One Bulk Fill Restorative. Overcoming the myths of bulk fill composite materials [Internet]. 3M, Auckland. 2017 [cited 2023 Aug 20]. Available from: <https://multimedia.3m.com/mws/media/1460827O/4-overcome-the-myths-ofbulk-fill.pdf>
- 11 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.
- 12 Ivoclar Vivadent. Aessencio technology & Ivocerin – Ivoclar Vivadent Report No. 20 [Internet]. Ivoclar Vivadent, India. 2015 [cited 2023 Aug 20]. 31 p. Available from: <https://www.ivoclarvivadent.in/en-in/download-centre/scientific-documentation/>
- 13 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):901–7.

- 14 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.
- 15 Price RB. The dental curing light. In: Miletic, V, editor. *Dental composite materials for direct restorations.* Cham: Springer; 2018. p. 43-62.
- 16 van Noort R. Mechanical properties. In: van Noort R. *Introduction to Dental Materials.* 4th ed. Edinburgh: Mosby/Elsevier; 2013. p. 31-6.
- 17 Tarle Z. Kompozitni materijali. In: Tarle Z i sur. *Restaurativna dentalna medicina.* Zagreb: Medicinska naklada; 2019. p. 227-50.
- 18 Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, Stansbury JW, Cadenaro M, Ferracane JL. Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part I-Mechanical properties. *Dent Mater.* 2017;33(8):880-94.
- 19 Trenchlesspedia. Flexural modulus. [Internet]. Trenchlesspedia - Janalta Interactive Inc. Edmonton; 2017 [cited 2023 Aug 20]. Available from: <https://www.trenchlesspedia.com/definition/2684/flexural-modulus>
- 20 Abdi H, Williams LJ. Tukey's honestly significant difference (HSD) test. *Encyclopedia of research design,* 2010;3.1:1-5.
- 21 Tibballs J. Thermocycling [Internet]. Sognsveien: Niom.no.; 2022. [cited 2023 Aug 20]. Available from: <https://niom.no/thermocycling/>
- 22 Szczesio-Wlodarczyk A, Sokolowski J, Kleczewska J, Bociong K. Ageing of dental composites based on methacrylate resins-a critical review of the causes and method of assessment. *Polymers (Basel).* 2020;12(4):882.
- 23 Ilie, N, Hickel, R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig.* 2009;13(4):427–38.
- 24 Sideridou ID, Karabela MM, Bikiaris DN. Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. *Dent Mater.* 2007;23(9):1142–49.
- 25 Par M, Tarle Z, Hickel R, Ilie N. Mechanical properties of experimental composites containing bioactive glass after artificial aging in water and ethanol. *Clin Oral Investig.* 2019;23(6):2733-41.
- 26 International Organization for Standardization. *ISO 4049:2009 Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials.* 3rd ed. Geneva: International Organization for Standardization; 2000.

- 27 Morresi AL, D'Amario M, Capogreco M, Gatto R, Marzo G, D'Arcangelo C, Monaco A. Thermal cycling for restorative materials: does a standardized protocol exist in laboratory testing? A literature review. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2014;29:295-308.
- 28 Masouras K, Akhtar R, Watts DC, Silikas N. Effect of filler size and shape on local nanoindentation modulus of resin-composites. *J Mater Sci Mater Med.* 2008;19(12):3561–6.
- 29 Leprince J, Palin WM, Mullier T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Investigating filler morphology and mechanical properties of new low-shrinkage resin composite types. *J Oral Rehabil.* 2010;37(5):364–76.
- 30 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.
- 31 Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater.* 2007;23(1):51-9.
- 32 Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW Jr, Davis HC. Factors affecting cure at depths within lightactivated resin composites. *Am J Dent.* 1993;6(2):91–5.
- 33 Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomater* 2003;24:655-65.
- 34 Bucuta S, Ilie N. Light transmittance and micro-mechanical properties of bulk fill vs. conventional resin based composites. *Clin Oral Investig.* 2014;18(8):1991-2000.
- 35 Musanje L, Darvell BW. Curing-light attenuation in filled-resin restorative materials. *Dent Mater.* 2006;22(9):804-17.
- 36 Yap AU, Soh MS, Han TT, Siow KS. Influence of curing lights and modes on cross-link density of dental composites. *Oper Dent.* 2004; 29(4):410-5.
- 37 Fronza BM, Ayres APA, Pacheco RR, Rueggeberg FA, Dias CT, Giannini M. Characterization of inorganic filler content, mechanical properties, and light transmission of bulk-fill resin composites. *Oper Dent.* 2017;42(4):445–55.
- 38 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)
- 39 Stansbury JW. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. *Dent Mater.* 2012;28(1):13-22.



- 40 Pijanović B. Bulk kompozitni materijali [master's thesis]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2019. 38 p.
- 41 Curtis AR, Shortall AC, Marquis PM, Palin WM. Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. *J Dent.* 2008;36(3):186–93.
- 42 Al-Thobity AM, AlOtaibi AM, Alhumaidan AE, Aldossary AA, Siddiqui IA, Helal MA, Alsalman A. Impact of thermocycling on surface roughness, microhardness and optical properties of three different lithium disilicate ceramics. *Saudi Dent J.* 2022;34(7):589-595.
- 43 Kim SY, Bae HJ, Lee HH, Lee JH, Kim YJ, Choi YS, Lee JH, Shin SY. The Effects of Thermocycling on the Physical Properties and Biocompatibilities of Various CAD/CAM Restorative Materials. *Pharmaceutics.* 2023;15(8):2122.
- 44 Bahari M, Kahnamoui MA, Chaharom MEE, Kimyai S, Sattari Z. Effect of curing method and thermocycling on flexural strength and microhardness of a new composite resin with alkaline filler. *Dent Res J (Isfahan).* 2021;18:96.
- 45 Stewardson DA, Shortall AC, Marquis PM. The effect of clinically relevant thermocycling on the flexural properties of endodontic post materials. *J Dent.* 2010;38(5):437-42.
- 46 Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *J Dent.* 1999;27(2):89-99.
- 47 Heintze SD, Ilie N, Hickel R, Reis A, Loguercio A, Rousson V. Laboratory mechanical parameters of composite resins and their relation to fractures and wear in clinical trials-A systematic review. *Dent Mater.* 2017;33(3):e101-e114.



Matea Macan rođena je 27. srpnja 1996. u Zagrebu gdje završava osnovnu školu i opću gimnaziju te 2015. godine upisuje Stomatološki fakultet u Zagrebu. Tijekom svog školovanja veći dio vremena posvećuje učenju stranih jezika. Tečno govori engleski i talijanski, aktivno se služi njemačkim te poznaje osnove francuskoga i švedskoga jezika. U lipnju 2021. godine uspješno polaže ispit za certifikat o znanju talijanskog jezika CILS na razini C1.

Sudjelovala je u dva znanstvena projekta za vrijeme studiranja i bila koautor tri originalna znanstvena rada te nekoliko sažetaka na međunarodnim kongresima. Jedan je semestar provela u sklopu Erasmus+ programa mobilnosti za studente na talijanskom sveučilištu u gradu Sassariju, gdje je sudjelovala u volonterskom programu organizacije Oxfam.

U akademskim godinama 2017./2018. i 2018./2019. bila je demonstrator na studentskim vježbama na kolegiju Morfologija zubi s dentalnom antropologijom.

Akadske godine 2022./2023. upisuje absolventsku godinu i odrađuje stručnu praksu u Njemačkoj, također u sklopu Erasmus+ programa.

Za vrijeme studiranja radila je više studentskih poslova, uključujući asistiranje u privatnoj stomatološkoj ordinaciji u Zagrebu. Svoj rad želi dalje usmjeriti ponajviše u znanstvenom smjeru.

#### 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. PMID: 37445183; PMCID: PMC10343486.

Marovic D, Par M, Macan M, Klarić N, Plazonić I, Tarle Z. Aging-Dependent Changes in Mechanical Properties of the New Generation of Bulk-Fill Composites. *Materials*. 2022; 15(3):902. <https://doi.org/10.3390/ma15030902>

Klarić N, Macan M, Par M, Zrinka Tarle Z, Marović D. Effect of Rapid Polymerization on Water Sorption and Solubility of Bulk-fill Composites. *Acta stomatol Croat*. 2022;56(3):235-245.

2022 15.-17-09.2022 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, Marseille, Francuska (oralna prezentacija) J Dent Res 2022; 101(Spec Iss C):P193 (PER-IADR)

2022 8-9.4.2022 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)

2021 21-22.05.2021 Klarić N, Macan M, Par M, Tarle Z, Marović D. Long-term investigation of water sorption and solubility of contemporary bulk-fill composites. 7. Međunarodni kongres Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Rovinj, Hrvatska (oralna prezentacija) Acta stomatol Croat. 2021;55(2):221-222.

2020 23-24.10.2020 Klarić N, Crnadak A, Macan M, Plazonić I, Šekelja A, Par M, Marović D. Rapid (3s) polymerization of a new generation of bulk-fill composite materials. Sinergija znanosti i kliničkog rada: IV. kongres s međunarodnim sudjelovanjem, Zagreb, Hrvatska (oralna prezentacija) Acta stomatol Croat. 2020;54(4):445.