

# Ispitivanje optimalnih polimerizacijskih protokola za brzo-polimerizirajuće bulk fill kompozitne materijale

---

**Crnadak, Ana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:127:684290>

*Rights / Prava:* [Attribution-NonCommercial 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno 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 Crnadak

**ISPITIVANJE OPTIMALNIH  
POLIMERIZACIJSKIH PROTOKOLA ZA  
BRZO-POLIMERIZIRAJUĆE BULK-FILL  
KOMPOZITNE MATERIJALE**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2020.

Rad je ostvaren na Zavodu za endodonciju i restaurativnu stomatologiju Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

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

Lektor hrvatskog jezika: Ivana Buljubašić Srb, mag. educ. philol. croat.

Lektor engleskog jezika: Dina Lulić, mag. educ. philol. angl.

Sastav Povjerenstva za obranu diplomskog rada:

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

Datum obrane rada: \_\_\_\_\_

Rad sadrži: 44 stranice

1 CD

4 slike

3 tablice

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**

Najprije zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Danijeli Marović na neizmjerne ljubaznosti, pomoći, strpljenju i prenesenom znanju.

Hvala dr. sc. Mateju Paru sa Zavoda za endodonciju i restaurativnu stomatologiju Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na statističkoj analizi i savjetima tijekom izrade rada. Hvala i mojim dragim kolegicama na pomoći prilikom izvođenja mjerenja.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji i Borisu na ljubavi, razumijevanju i podršci da ustrajem u svojim ciljevima.

Hvala mojim prijateljima koji su uvijek bili tu za mene i dragim kolegama što su mi studentske dane ispunili veseljem.

Hvala vam od srca!

# Ispitivanje optimalnih polimerizacijskih protokola za brzo-polimerizirajuće bulk-fill kompozitne materijale

## Sažetak

Svrha ovog istraživanja bila je ispitati utjecaj polimerizacije uređajem vrlo visokog intenziteta zračenja pri kratkom razdoblju od 3 sekunde na polimerizaciju nove generacije *bulk-fill* kompozitnih materijala.

Ispitana su četiri materijala: Filtek One Bulk Fill (3M, St. Paul, SAD), Tetric PowerFill (Ivoclar Vivadent, Schaan, Lihtenštajn), Tetric PowerFlow (Ivoclar Vivadent) te SDR (Dentsply, Konstanz, Njemačka). Materijali ( $n = 5$ ) polimerizirani su standardnim ( $950 \text{ mW/cm}^2$ ) ili 3 s protokolom osvjetljavanja ( $2652 \text{ mW/cm}^2$ ; Bluephase PowerCure, Ivoclar Vivadent). Nakon izrade polimerizirani uzorci 29 dana bili su pohranjeni u mraku u fiziološkoj otopini na  $37^\circ \text{C}$  te skladišteni u tamnom eksikatoru 3 dana. Stupanj konverzije izmjeren je pomoću Ramanovog spektrometra (Spectrum GX Perkin-Elmer, Waltham, MA, SAD) sa snagom lasera  $850 \text{ mW}$  i rezolucijom  $4 \text{ cm}^{-1}$  s 150 skenova/mjerenju. Srednje vrijednosti statistički su uspoređene uporabom jednosmjerne ANOVA-e s Tukeyjevim prilagođavanjem za više usporedbi, na ukupnoj razini značajnosti od 0,05.

Visok stupanj konverzije pokazali su svi ispitani materijali polimerizirani standardnim protokolom osvjetljavanja, kao i 3 s polimerizacijom. Nije bilo razlike u stupnju konverzije između različitih polimerizacijskih protokola za Tetric PowerFill i SDR Plus Bulk Fill Flowable. U skupini uzoraka polimeriziranih 3 s donji uzorci na dubini 2 – 4 mm bili su nešto slabije polimerizirani.

Polimerizacija 3 s fotopolimerizacijskim uređajem vrlo visokog intenziteta ovisi o kemijskom sastavu kompozitnih materijala i potreban je oprez pri kliničkoj uporabi.

**Ključne riječi:** *bulk-fill* kompoziti, polimerizacija s vrlo visokim intenzitetom zračenja, stupanj konverzije

# **Assessment of Optimal Polymerization Protocols for Rapid-Curing of Bulk-Fill Composite Materials**

## **Summary**

The purpose of this study was to examine the effect of polymerization with a very high-intensity curing unit over a short period of 3 seconds on the polymerization of a new generation of bulk-fill composite materials.

Four materials were tested: Filtek One Bulk Fill (3M, St. Paul, USA), Tetric PowerFill (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Tetric PowerFlow (Ivoclar Vivadent), and SDR (Dentsply, Konstanz, Germany). Materials (n = 5) were polymerized with a standard (950 mW/cm<sup>2</sup>) or 3 s illumination protocol (2652 mW/cm<sup>2</sup>; Bluephase PowerCure, Ivoclar Vivadent). After preparation, the polymerized samples were stored in the dark in saline at 37°C for 29 days and stored in a dark desiccator for three days. The degree of conversion was measured using a Raman spectrometer (Spectrum GX Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA). Mean values were statistically compared using a one-way ANOVA with Tukey's adjustment for multiple comparisons, at an overall significance level of 0.05.

A high degree of conversion was shown by all tested materials polymerized both by the standard illumination protocol, as well as with 3 s polymerization. There was no difference in conversion rate between the different polymerization protocols for Tetric PowerFill and SDR Plus Bulk Fill Flowable. In the group of samples polymerized 3 s, the lower samples at a depth of 2 - 4 mm were slightly less polymerized.

Polymerization for 3 s with a high light intensity photopolymerization device depends on the chemical composition of resin composites and caution is advised in clinical application.

**Keywords:** bulk-fill composites, degree of conversion, polymerization with very high light intensity

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1 Kompozitni materijali.....	2
1.1.1 Sastav kompozitnih materijala.....	2
1.1.2 Podjela kompozitnih materijala .....	4
1.1.3 Mehanizam stvrdnjavanja kompozitnih materijala – polimerizacija .....	5
1.1.4 Stupanj polimerizacije kompozitnih materijala .....	5
1.1.5 Fizičko-mehanička svojstva kompozitnih materijala.....	7
1.1.6 Polimerizacijsko skupljanje .....	8
1.1.7 Biokompatibilnost materijala.....	9
1.2 <i>Bulk-fill</i> kompozitni materijali.....	9
1.2.1 Podjela <i>bulk-fill</i> kompozitnih materijala .....	10
1.2.2 Dubina polimerizacije .....	11
1.2.3 Svojstva <i>bulk-fill</i> kompozitnih materijala.....	12
1.2.4 Indikacije za primjenu <i>bulk-fill</i> kompozitnih materijala .....	15
1.3 Izvori svjetla za polimerizaciju.....	15
1.3.1 Svjetlosno polimerizacijski uređaji vrlo visokog intenziteta.....	17
1.4 Svrha rada .....	17
2. MATERIJALI I POSTUPCI.....	19
2.1 Materijali.....	20
2.2 Postupci.....	21
2.2.1 Priprema uzoraka .....	21
2.2.2 Mjerenje.....	22
2.2.3 Statistička obrada .....	23
3. REZULTATI.....	24
4. RASPRAVA .....	28

4.1	Standardna polimerizacija.....	29
4.2	Ultrakratka polimerizacija – 3 s.....	31
4.3	Usporedba ISO polimerizacije i ultrakratke polimerizacije (3 s) .....	32
5.	ZAKLJUČAK .....	34
6.	LITERATURA.....	36
7.	ŽIVOTOPIS.....	44



## Popis skraćenica

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

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

ATR – engl. *attenuated total reflection*, hrv. prigušena totalna refleksija

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

Bis-EMA – bisfenol-A-etil-metakrilat

Bis-GMA – bisfenol-A-glicidil-metakrilat

EDMA – etilen-dimetakrilat

FTIR – engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, hrv. Fourierova transformacija infracrvenog spektra

HEMA – 2-hidroksietil-metakrilat

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

MAA – metakrilna kiselina

MMA – metil-metakrilat

PMMA – polimetil-metakrilat

PPD – fenilpropandion

SDR – engl. *smart dentine replacement*, hrv. „pametna“ zamjena za dentin

TEGDMA – trietilen-glikol-dimetakrilat

UDMA – uretan-dimetakrilat

## **1. UVOD**

## **1.1 Kompozitni materijali**

### **1.1.1 Sastav kompozitnih materijala**

Dentalni kompoziti danas materijal su izbora za direktne restauracije zbog jednostavnog rukovanja i gotovo neograničenog vremena za manipulaciju, kao i izvrsnih estetskih svojstava.

Riječ je o kompleksnoj smjesi sastavljenoj od tri osnovne komponente: organske smolaste matrice, anorganskih čestica punila i međugraničnog vezujućeg sredstva. Uz osnovne komponente kompozitni materijal sadržava male količine brojnih drugih dodatka poput stabilizatora boje, inhibitora i inicijatora (aktivatora) polimerizacije, rendgenskih kontrastnih sredstva te različitih pigmenata (1).

#### **1.1.1.1 Organska smolasta matrica**

Razvoj kompozita kao materijala u dentalnoj medicini započeo je 1960-ih godina kada je Rafael L. Bowen razvio temeljni sastojak kompozitnog materijala, organsku smolastu matricu baziranu na dimetakrilatnim monomerima velike molekularne mase, bisfenol-A-glicidil-metakrilat (Bis-GMA). Dvije su najčešće upotrebljavane organske matrice u kompozitnim materijalima Bis-GMA i uretan-dimetakrilat (UDMA).

Viskoznost Bis-GMA monomera je visoka, stoga se razrjeđuje niskomolekularnim monomerima kao što su trieten-glikol-dimetakrilat (TEGDMA), 2-hidroksi-etil-metakrilat (HEMA) i etilen-glikol-dimetakrilat (EGDMA). Oni također povećavaju čvrstoću i križno povezivanje monomera. Što je veći udio TEGDMA, a manji Bis-GMA to je veći stupanj konverzije, što u konačnici rezultira većom čvrstoćom materijala. S druge strane, veći udio TEGDMA-e uzrokuje i veće polimerizacijsko skupljanje (2). Osim navedenih, kao modifikatori viskoznosti upotrebljavaju se i metil-metakrilat (MMA), metakrilna kiselina (MAA), bisfenol-A-etil-metakrilat (Bis-EMA) (3,4). Za razliku od Bis-GMA, UDMA ima nisku viskoznost i često se upotrebljava kao organska matrica.

Najveći je problem organskih matrica u kompozitnim materijalima njihovo skupljanje tijekom polimerizacije (1).

### 1.1.1.2 Anorgansko punilo

Kao punilo, odnosno dispergirana faza, rabe se različite anorganske čestice. Najčešće su upotrebljavane čestice koloidnog silicija, barij-silikata, stroncij/borosilikatnog stakla, kvarca, cinkova silikata, litij-aluminijeva silikata te itrijevog i iterbijevog trifluorida. Svako od navedenih punila rabi se zbog sebi svojstvenih karakteristika. Čestice anorganskog punila različite su veličine i oblika te se dodaju organskoj matrici do njezina zasićenja.

Fizička svojstva kompozita određena su količinom anorganskog punila. Što je više punila, a time je manji udio organske matrice, to su bolja fizičko-mehanička svojstva kompozitnih materijala. Termički koeficijent ekspanzije, apsorpcija vode i polimerizacijsko skupljanje opadaju, a vlačna i tlačna čvrstoća te modul elastičnosti rastu (5).

### 1.1.1.3 Međugranično vezujuće sredstvo

Vezujuće sredstvo osigurava trajnu vezu punila s organskom matricom. Ono sprječava hidrolitičku degradaciju na granici faza koja bi mogla rezultirati lomovima unutar materijala te omogućuje raspodjelu naprezanja između smole i punila.

Najčešće su upotrebljavana vezujuća sredstva organosilani, pogotovo  $\gamma$ -metaksiloksiopropiltrimetoksisilan, koji se skraćeno naziva jednostavno silan. Silan je bifunkcionalna molekula koja na jednom kraju veže na hidroksilne skupine anorganskog punila reakcijom kondenzacije ostvarujući na taj način siloksanske sveze, dok metakrilne skupine na drugom kraju podliježu adicijskoj polimerizaciji pri kemijskoj ili svjetlosnoj aktivaciji stvrdnjavanja smole (1).

### 1.1.1.4 Ostale komponente

Inicijatori polimerizacije dodaju se kako bi pokrenuli reakciju polimerizacije. Kod kemijsko stvrdnjavajućih kompozita najčešće su upotrebljavani inicijatori polimerizacije benzoil-peroksid i tercijarni amini (*N,N*-dimetil-*p*-toluidin) koji služe kao izvor slobodnih radikala. Kod svjetlosno stvrdnjavajućih kompozita inicijatori pokreću reakciju polimerizacije pri aktivaciji svjetlom određene valne duljine. Najčešće je upotrebljavan fotoinicijator polimerizacije kamforkinon s maksimumom apsorpcije na 468 nm. Kao fotoinicijatori upotrebljavaju se još i manje žuti fenilpropandion s maksimumom apsorpcije pri 410 nm, lucirin TPO s maksimumom

apsorpcije pri 385 nm, Irgacure s maksimumom apsorpcije pri 379 nm te Ivocerin (bis-(4-metoskibenzoil)dietilgermanij) s maksimumom apsorpcije pri 408 nm (6).

Inhibitori polimerizacije sprječavaju spontanu polimerizaciju pri danjem svjetlu ili svjetlu reflektora. Najčešće su upotrebljavani inhibitori polimerizacije hidrokinon i monometil-eter (7).

Apsorberi UV zraka (UV stabilizatori) dodaju se zbog stabilnosti boje kompozita pri izlaganju UV svjetlosti. Najčešći je UV stabilizator 2-hidroksi-4-metoksi-benzofen (8).

### 1.1.2 Podjela kompozitnih materijala

Postoji nekoliko klasifikacija dentalnih kompozitnih materijala s ciljem lakšeg snalaženja i izbora najpogodnijeg materijala. Najviše se upotrebljava podjela temeljena na veličini čestica punila, pa tako razlikujemo (1):

- makropunjene kompozitne materijale – sadržavaju 70 – 80 % punila, veličine čestica 20 – 50  $\mu\text{m}$ , a njihov je nedostatak hrapavost, odnosno promjena boje ispuna
- mikropunjene kompozitne materijale – sadržavaju 35 – 50 % punila, veličine čestica 0,02 – 0,04  $\mu\text{m}$ , karakterizira ih visoka poliranost i estetski izgled te lošija fizikalna svojstva zbog manjeg udjela punila
- hibridne kompozitne materijale – sadržavaju 70 – 77 % punila, veličine čestica 0,04 – 5  $\mu\text{m}$ , a svojstva su im između makropunjenih i mikropunjenih kompozitnih materijala
- kompozitne materijale s nanopunilom – sadrže 58 – 71 % punila, veličine čestica 0,015 – 0,05  $\mu\text{m}$ , u odnosu na mikrohibridne kompozite imaju unaprijeđena estetska i mehanička svojstva.

Posebnu skupinu čine tekući kompoziti. Njih karakterizira niži udio anorganskog punila, niska viskoznost i niži modul elastičnosti. Indikacije za tekuće kompozite jesu III. i V. razred, minimalno invazivne preparacije te kao podloga gdje djeluju kao amortizirajući sloj koji smanjuje naprezanje nastalo djelovanjem okluzijskog opterećenja. Tekući kompoziti nisu preporučljivi za ispune u području visokog žvačnog tlaka (8).

### **1.1.3 Mehanizam stvrdnjavanja kompozitnih materijala – polimerizacija**

Kompozitni materijali stvrdnjavaju se pretvorbom molekula monomera u makromolekule polimera križnim povezivanjem, pri čemu nastaje mreža u kojoj ostaju zarobljene čestice anorganskog punila. Polimerizacija se može aktivirati kemijski ili osvjetljavanjem plavim svjetlom u intervalu valnih duljina od oko 400 do 500 nm, što odgovara apsorpcijskom maksimumu najčešće rabljenog fotoinicijatora, kamforkinona (468 nm). Da bi otpočela polimerizacija, monomer se mora aktivirati nekom reaktivnom vrstom, što je u slučaju polimerizacije kompozitnih materijala slobodni radikal, te se reakcija naziva radikalna lančana polimerizacija. Radikalna lančana polimerizacija kompozitnih materijala odvija se u 3 stupnja:

1. inicijacija – homolitičkom razgradnjom inicijatora dolazi do oslobađanja primarnog radikala, koji adicijskom reakcijom s monomerom stvara novi slobodni radikal
2. rast ili propagacija lančane reakcije – uzastopna adicija velikog broja monomera uz nastanak makromolekularnih radikala, pri čemu se na svakom kraju lanca monomera nalazi slobodni radikal
3. zaustavljanje ili terminacija rasta makromolekula – povećanjem konverzije polimerizacije dolazi do bimolekularnih reakcija nastalih radikala i zaustavljanja rasta lančanih makromolekula te nastaje stabilna molekula (9).

Faza polimerizacije u kojoj je matrica u viskozno plastičnom stanju naziva se pregelacijska faza. Tijekom te faze moguće je pomicanje monomera unutar matrice te materijal može kontrolirati i kompenzirati polimerizacijsko skupljanje. Daljnjom polimerizacijom dolazi do gel-točke koja predstavlja prelazak iz pregelacijske u postgelacijsku fazu. Od tog trenutka kretanje monomera unutar materijala više nije moguće te dolazi do ireverzibilnog polimerizacijskog skupljanja. Ukupno polimerizacijsko skupljanje materijala određeno je pregelacijskom fazom u kojoj materijal još uvijek može kontrolirati i kompenzirati polimerizacijsko skupljanje (1). Postgelacijska faza ili faza vitrifikacije odgovorna je za pojavu napetosti i naprezanja (10).

### **1.1.4 Stupanj polimerizacije kompozitnih materijala**

Kakvoća polimerizacije kompozitnih materijala mjeri se stupnjem konverzije monomera u polimer. Nakon završene polimerizacije bilo bi idealno da je sav monomer prešao u polimer, ali dio dvostrukih veza monomera ostaje neizreagiran. Količina polimerizacije kompozitnih

materijala izražava se stupnjem konverzije. Stupanj konverzije možemo definirati i kao postotak dvostrukih ugljikovih veza konvertiranih u jednostruke. Stupanj konverzije kompozitnih materijala obično iznosi 55 % – 75 % (11).

Stupanj konverzije ovisi o:

- 1) kemijskoj strukturi monomera – primjerice, najčešće upotrebljavani monomer, Bis-GMA zbog visoke viskoznosti ima ograničenu mobilnost molekula, pa je stupanj konverzije materijala u kojim je Bis-GMA jedini monomer nizak. Stoga mu se dodaju niskomolekularni monomeri (npr. TEGDMA) koji povećavaju mobilnost molekula i omogućuju stvaranje većeg broja križnih veza, a time i viši stupanj konverzije (12).
- 2) udjelu i veličini čestica anorganskog punila – stupanj konverzije obrnuto je proporcionalan udjelu anorganskog punila, zbog raspršenja polimerizacijskog svjetla na česticama punila. Količina raspršenja ovisit će i o veličini čestica punila, a najviše raspršenje bit će prisutno kad je polovica valne duljine ulaznog svjetla jednaka veličini čestica punila.
- 3) translucenciji – translucentniji materijal omogućava bolji prodor svjetlosti i povećava stupanj konverzije.
- 4) debljini sloja – kod konvencionalnih kompozita preporučuje se debljina sloja od 2 mm pogotovo pri uporabi tamnijih materijala, dok kod *bulk-fill* materijala debljina sloja iznosi 4 do 5 mm.
- 5) intenzitetu, vremenu i udaljenosti izvora svjetlosti od površine kompozita.
- 6) sustavu fotoinicijatora (tip i koncentracija) – stupanj konverzije kod svjetlosno polimerizirajućih kompozita s kamforkinonom kao fotoinicijatorom ovisi i o omjeru kamforkinona i *N,N*-dimetil-aminoetil-metakrilata, a najveći je kad taj omjer iznosi 3 : 1 (13).

Visok stupanj konverzije nužan je za postizanje optimalnih fizičkih svojstava materijala te biokompatibilnosti. Neizreagirane metakrilne skupine, koje mogu zaostati u dubokim dijelovima loše polimeriziranih kompozitnih ispuna, predstavljaju citotoksični i genotoksični rizik te njihova topljivost može potaknuti nastanak sekundarnog karijesa (14).

Postoje izravne i neizravne metode određivanja stupnja konverzije. Izravne metode temelje se na vibracijskoj spektroskopiji te izravno određuju količinu neizreagiranih C=C veza (15). U izravne metode ubrajaju se Ramanova spektroskopija te spektroskopija s Fourierovom transformacijom infracrvenog spektra (*FTIR*). Neizravne metode određivanja stupnja

konverzije povezuju stupanj konverzije s vrijednostima mikrotvrdoće te su manje precizne od izravnih (16).

Ramanova spektroskopija temelji se na neelastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja uslijed njegove interakcije s vibracijskim modovima molekule. Molekule u uzorku pobuđene su u virtualno stanje nakon obasjavanja uzorka laserskim svjetlom te se nakon pobude vraćaju u vibracijski nivo osnovnog energetskeg stanja, pritom emitirajući foton energije različite od pobudnog fotona. Ako se molekule nakon pobude u virtualno stanje vraćaju u viši vibracijski nivo osnovnog elektronskog stanja, emitirani foton manje je frekvencije od pobudnog te se pojava naziva Stokesovo raspršenje. Pri anti-Stokesovom raspršenju frekvencija emitiranog fotona veća je od frekvencije pobudnog fotona jer se molekule pobuđene u virtualno stanje iz početnog, višeg vibracijskog nivoa, vraćaju u niži vibracijski nivo osnovnog elektronskog stanja. Energetski spektar emitiranih fotona određen je vibracijskim energetskim stanjem koje je specifično za određenu funkcijsku grupu i kemijsku vezu. Područje na  $1640\text{ cm}^{-1}$  dodijeljeno je vibracijama C=C veze te se relativna promjena u intenzitetu prije i nakon polimerizacije upotrebljava u računanju stupnja konverzije (17).

### **1.1.5 Fizičko-mehanička svojstva kompozitnih materijala**

Svakodnevne promjene u temperaturi, pH vrijednosti i žvačnom naprezanju normalne su u usnoj šupljini. Kako bi bili dugotrajniji, kompozitni materijali moraju, uz nužnu biokompatibilnost, imati vrlo povoljna fizičko-mehanička svojstva. S obzirom na to da su kompozitni materijali sastavljeni od dvije ili više esencijalno netopljive faze, svrstavamo ih u heterogene sustave. U heterogenim sustavima fizičko-mehanička svojstva sustava različita su od onih koje ima svaka faza sustava pojedinačno.

Razlikuje se više fizičko-mehaničkih svojstava kompozita, a to su: čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, otpornost na savijanje, kidanje i torziju, trošenje, toplinska i električna provodljivost, polimerizacijsko skupljanje, termička i hidroskopska ekspanzija. Poželjno je da svojstva poput tvrdoće, čvrstoće, otpornosti na savijanje i elastičnost budu što viša, a trošenje, toplinska i električna vodljivost što niža (1).

Među nepoželjna svojstva ubrajaju se polimerizacijsko skupljanje, hidroskopska ekspanzija i termička ekspanzija. Termička ekspanzija zbog stalnih temperaturnih promjena u usnoj šupljini ovisi o koeficijentu toplinskog širenja materijala i povezana je s polimerizacijskim skupljanjem.



Hidroskopska ekspanzija materijala uzrokovana je apsorpcijom vode u usnoj šupljini, a kao posljedica javlja se rubno obojenje materijala te nastanak rubne pukotine koja omogućava prolazak mikroorganizama (18).

### **1.1.6 Polimerizacijsko skupljanje**

Unatoč dugogodišnjem usavršavanju kompozitnih materijala i izvora svjetlosti, polimerizacijsko volumetrijsko skupljanje još uvijek predstavlja jedan od najvećih problema u radu s kompozitnim materijalima. Prepoznajući taj problem, razvijene su brojne strategije kako kompenzirati polimerizacijsko skupljanje. U te strategije ubrajaju se promjene sastava materijala dodavanjem ekspandirajućih monomera, slojevita tehnika postavljanja materijala u kavitet te optimalna polimerizacija materijala (19).

Kompozitni materijali stvrdnjavaju se pretvorbom molekula monomera u makromolekule polimera križnim povezivanjem, pri čemu nastaje mreža u kojoj ostaju zarobljene čestice anorganskog punila. S obzirom na to da polimer zauzima manje prostora od monomera, nastaje svojstvo koje nazivamo polimerizacijsko skupljanje. Za vrijeme procesa polimerizacije udaljenost između lanaca monomera smanjuje se jer umjesto slabih Van der Waalsovih sila nastaju kovalentne veze. Polimerizacijsko skupljanje varira od 1,5 do 5 % te dovodi do naprezanja unutar kompozita, a posljedično i do dodatnog naprezanja na spojnoj površini zuba i kompozitnog ispuna (20).

Ukupno skupljanje može se podijeliti na pregelacijsku i postgelacijsku fazu. Tijekom pregelacijske faze kompozitni materijal nije još potpuno stvrdnut, pa monomeri imaju mogućnost preraspodjele unutar formirajuće polimerne mreže, odnosno skupljanje se može kompenzirati deformacijom i tečenjem materijala. U postgelacijskoj fazi monomeri gube tu mogućnost, pa zbog skupljanja materijala nastaje naprezanje na okolnim stijenkama zuba i na samoj svezi zuba s kompozitnim materijalom. Naprezanje zbog polimerizacijskog skupljanja dovodi do stvaranja pukotine na spojnoj površini kompozitnog ispuna i zuba što rezultira mikropropuštanjem, postoperativnom osjetljivošću, obojenjem rubova ispuna te rekurentnim karijesom (7).

### 1.1.7 Biokompatibilnost materijala

Brojne komponente iz kompozita mogu biti otpuštene u usnu šupljinu. Nevezani monomer i/ili dodaci mogu se otpuštati nakon završetka polimerizacije, a s vremenom dolazi do degradacije ispuna i otpuštanja pojedinih komponenti. Kompoziti temeljeni na Bis-GMA/TEGDMA smolama, kao i oni koji u svom sastavu posjeduju 4-META/MMA pokazuju bolju biokompatibilnost u odnosu na kompozite koji u svom sastavu imaju HEMA. Nuspojave mogu biti posljedica toksičnih ili alergijskih reakcija koje mogu biti lokalne i/ili sustavne. Iako rijetke, lokalne reakcije na oralnoj mukozi javljaju se u obliku vidljivih površinskih iritacija s proliferacijom epitela ili kao lihenoidna reakcija. U pulpi može doći do pojave hiperemije ili nekroze. Sustavne reakcije na kompozitne materijale vrlo su rijetke, no zabilježene su reakcije preosjetljivosti (1).

Kako bi se izbjeglo moguće štetno djelovanje kompozitnih materijala, predlaže se pravilna polimerizacija te praćenje ispravnosti polimerizacijskih uređaja u ordinaciji te uporaba podloge pri dubokim kavitetima (21).

### 1.2 *Bulk-fill* kompozitni materijali

Konvencionalni kompozitni materijali zbog velikog raspršenja svjetlosti ne mogu biti prikladno polimerizirani na dubinama većim od 2 mm. Stoga pravilna izrada kompozitnog ispuna zahtijeva postavljenje slojeva do 2 mm dubine. Postupak je često kompliciran i dugotrajan za stomatologa, ali i za samog pacijenta. Iz potrebe da se proces izrade kompozitnog ispuna učini jednostavnijim, osmišljeni su *bulk-fill* kompozitni materijali. Prednost *bulk-fill* kompozitnih materijala u tome je što se apliciraju u kavitet u slojevima od 4 do 5 mm, što smanjuje broj slojeva, vrijeme rada te mogućnost inkluzije zraka i nečistoća između slojeva.

Najčešće promjene *bulk-fill* materijala u odnosu na konvencionalne kompozite očituju se u njihovu sastavu, vrsti i veličini anorganskog punila, funkcijskog monomera i modifikatora viskoznosti te inicijatora polimerizacije. *Bulk-fill* kompozitni materijali upotrebljavaju se za izradu ispuna na stražnjim zubima, dobro imitiraju boju zuba te im se fizičko-mehanička svojstva gotovo ne razlikuju u usporedbi s konvencionalnim kompozitima.

### 1.2.1 Podjela *bulk-fill* kompozitnih materijala

*Bulk-fill* kompozitni materijali dijele se na (22):

- 1) niskoviskozne
- 2) viskoviskozne
- 3) sonično aktivirane
- 4) dualno polimerizirajuće
- 5) vlaknima ojačane.

Niskoviskozni, odnosno tekući, *bulk-fill* kompozitni materijali prvi su se pojavili na tržištu. Pokazuju visok stupanj polimerizacije, ali i veliku translucenciju te niske vrijednosti mikrotvrdoće. Budući da nemaju zadovoljavajuća fizičko-mehanička svojstva, potrebno ih je prekriti slojem konvencionalnog kompozita ili slojem viskoviskoznog *bulk-fill* kompozita. Najčešće se upotrebljavaju kao baze u kavitetima stražnje regije. Niskoviskozni *bulk* kompoziti dobro se prilagođavaju na stijenke kaviteta te uz njih nije potrebno upotrebljavati druge podloge. Predstavnici su Filtek BulkFill Flowable (3M, St. Paul, SAD), Venus BulkFill (Heraeus Kulzer, Hanau, Njemačka), x-tra base (VOCO, Indian Land, SAD) i SDR (Dentsply, Konstanz, Njemačka) (23).

Viskoviskozni kompoziti imaju zadovoljavajuća fizičko-mehanička svojstva u usporedbi s niskoviskoznim *bulk* kompozitima i mogu se postavljati samostalno u kavitet, bez potrebe za dodatnim slojem. Materijal je potrebno nabijačem ili nekim drugim instrumentom prilagoditi stijenkama kaviteta te modelirati. Predstavnici su Tetric EvoCeram Bulk Fill (Ivoclar Vivadent AG; Schaan, Lihtenštajn) i Filtek One Restorative (3M).

Sonično aktivirani *bulk* kompoziti podvrsta su viskoviskoznih *bulk* materijala koji se u kavitet postavljaju uz pomoć ultrazvučnog instrumenta. Djelovanjem ultrazvučnih vibracija smanjuje se viskoznost materijala te je omogućeno lakše unošenje u kavitet i bolja adaptacija. Poslije se ponovo vraća u viskoviskozno stanje kako bi se olakšala modelacija ispuna. Za sada na tržištu postoji samo jedan sonično aktivirani *bulk-fill* kompozit, SonicFill 3<sup>TM</sup> (Kerr Co, Orange, SAD).

Za sad postoji manji broj *bulk-fill* kompozitnih materijala koji dualno polimeriziraju, odnosno kombiniraju svjetlosnu i kemijski aktiviranu polimerizaciju (22). Površina ispuna polimerizira se svjetlosno, a polimerizacija cijelog ispuna postiže se kemijskom polimerizacijom u roku od nekoliko minuta. Takav tip polimerizacije prigodan je za izradu ispuna u kavitetima veće dubine

(više od 5 mm) kada želimo staviti jedan sloj materijala. Predstavnik je Fill-Up! (Coltène Whaledent AG, Altstätten, Švicarska).

Vlaknima ojačani *bulk-fill* kompozitni materijali noviji su materijali na tržištu, a glavni je predstavnik everX posterior (GC Co, Tokyo, Japan). Materijal se sastoji od kratkih E-staklenih vlakana koja su raspoređena u različitim smjerovima te organskog matriksa koji čine Bis-GMA, TEGDMA i polimetil-metakrilat. Materijal se upotrebljava kao zamjena za dentinsko tkivo, a kako staklena vlakna ne bi apsorbirala vlagu iz usne šupljine, materijal obavezno treba prekriti slojem konvencionalnog kompozita (24).

### 1.2.2 Dubina polimerizacije

Dubina je polimerizacije kod *bulk-fill* kompozitnih materijala 4 do 5 mm ili više, ovisno o materijalu i proizvođaču, za razliku od uobičajenih slojeva od 2 mm. Kako bi povećanje debljine sloja materijala bilo moguće, uvedene su određene modifikacije kod *bulk-fill* kompozita. Neke su od važnijih modifikacija smanjenje količine anorganskog punila, promjena veličine čestica anorganskog punila, povećana translucencija materijala te primjena alternativnih fotoinicijator (25).

Konvencionalni kompozitni materijali sadrže u svom sastavu visok udio manjih čestica anorganskog punila. Zbog toga dolazi do odbijanja i loma svjetlosti na površini čestica punila. Svjetlost prodire do dubine 1,5 do 2 mm, čime je i uvjetovana debljina sloja kompozitnog materijala. Obrnuto od sastava konvencionalnih kompozita, kod *bulk-fill* kompozitnih materijala upotrebljavane su veće čestice u manjim količinama. Manjim udjelom punila i povećanjem veličine čestica smanjila se ukupna površina čestica punila i time ujedno smanjila površina na kojoj se svjetlost lomi i reflektira te povećala količina apsorbiranog svjetla koje aktivira fotoinicijatore.

Translucencija, tj. mogućnost djelomičnog prolaska svjetlosti kroz materijal, utječe na dubinu polimerizacije. Svjetliji, translucentniji kompozitni materijali omogućavaju bolju prodornost svjetlosti nego tamniji, neprozirni kompoziti. Većina *bulk-fill* kompozitnih materijala ima vrlo visoku translucenciju, pogotovo niskoviskozni *bulk-fill* kompoziti. S obzirom na to da se niskoviskozni materijali moraju prekriti još slojem konvencionalnog kompozita zbog slabih mehaničkih svojstava, smanjena estetika zbog visoke translucencije ne predstavlja problem kao

kod visokoviskoznih *bulk-fill* kompozita koji se postavljaju samostalno (26). Povećana transmisija svjetlosti omogućena je i smanjenjem količine pigmenta u kompozitima (27) .

Povećanje dubine polimerizacije kod nekih materijala omogućeno je i usklađivanjem refraktornih indeksa organske matrice i anorganskog punila. Refraktorni indeks nepolimerizirane smjese monomera usklađen je s refraktornim indeksom punila što dovodi do povećane translucencije nepolimeriziranog materijala. Za vrijeme procesa polimerizacije svjetlost putuje kroz translucentni materijal bez prepreke. Privođenjem procesa polimerizacije kraju materijal postaje sve neprozirniji te poprima opacitet dentina. Taj princip, nazvan *Aessencio Technology*, rabljen je kod materijala Tetric PowerFlow (Ivoclar Vivadent).

Sam fotoinicijator ima vrlo važnu ulogu u dubini polimerizacije. *Bulk-fill* materijali sadrže posebno patentirane fotoinicijatore poput Ivocerina, koji se upotrebljava kod kompozita Tetric EvoCeram BulkFill (Ivoclar Vivadent). Taj je fotoinicijator temeljen na germaniju i ima izvrsna svojstva apsorpcije svjetla (28). Reaktivniji je od kamforkinona te nakon osvjetljavanja materijala polimerizacijskim uređajem dolazi do većeg stvaranja slobodnih radikala, što omogućuje potpuniju polimerizaciju do dubine od 4 mm (12).

Za polimerizaciju *bulk-fill* kompozitnih materijala upotrebljavaju se polimerizacijski uređaji visokog izlaznog intenziteta zračenja. Najčešće se upotrebljavaju halogene lampe koje daju izlazni intenzitet zračenja minimalno  $1000 \text{ mW/cm}^2$  u trajanju najmanje 10 s ili LED uređaji izlaznog intenziteta zračenja od barem  $550 \text{ mW/cm}^2$  tijekom 20 s, no najbolje je pridržavati se uputa proizvođača.

### **1.2.3 Svojstva *bulk-fill* kompozitnih materijala**

#### **1.2.3.1 Polimerizacijsko skupljanje *bulk-fill* kompozitnih materijala**

Polimerizacijsko skupljanje predstavlja jedan od glavnih nedostataka svih kompozitnih materijala, pa tako i *bulk-fill* kompozita, te se to svojstvo nastojalo na različite načine reducirati. Čimbenici su koji utječu na polimerizacijsko skupljanje: stupanj polimerizacije kompozitnog materijala, udio punila u materijalu, vrsta monomera i fotoinicijatora te modul elastičnosti od čimbenika vezanih za svojstva materijala, kao i volumen postavljenog materijala i tehnika postavljanja materijala od čimbenika vezanih za aplikaciju materijala (28).

SDR (engl. *Smart Dentine Replacement*, Dentsply) jest *bulk-fill* kompozit koji služi za zamjenu dentinskog tkiva. Vrlo je sličan tekućem kompozitu. U svom sastavu sadrži modificirani UDMA koji je manje viskozan i fleksibilniji od Bis-GMA (29). Polimerizacijsko skupljanje materijala iznosi 3,5 % i ne razlikuje se mnogo od skupljanja ostalih tekućih kompozita, no ima smanjeno naprezanje uzrokovano polimerizacijskim skupljanjem te viši stupanj konverzije. To ostvaruje tako da prilikom osvjetljavanja dolazi do cijepanja kemijskih veza u oligomeru čime se ostvaruje veća fleksibilnost u molekuli tijekom polimerizacije. Time se smanjuje naprezanje, ali i nastaje veći broj radikalskih mjesta u polimerizaciji čime se povećava stupanj konverzije (30). Naprezanje uzrokovano polimerizacijskim skupljanjem za SDR iznosi 1,5 MPa, za razliku od tekućih kompozita čije je naprezanje čak 4 MPa. Nanosi se u slojevima debljine 4 mm te se obasjava polimerizacijskom LED lampom (550mW/cm<sup>2</sup>) 20 sekundi (31).

Tetric EvoCeram Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) ubraja se u skupinu nanohibridnih *bulk-fill* kompozitnih materijala. Polimerizacijsko skupljanje materijala iznosi 1,9 %, za razliku od konvencionalnih kompozita čije skupljanje iznosi 3 – 3,5 % (12). Za nisko polimerizacijsko skupljanje zaslužne su ponajprije prepolimerizirane čestice stakla (62,5 mas. %) koje služe kao *shrinkage stress reliever* (hrv. reduktor stresa tijekom skupljanja). Prepolimerizirane čestice imaju nizak modul elastičnosti (10 GPa) te djeluje poput opruge koja se lagano rasteže pri rastu polimerizacijskih sila (6,28). U svom sastavu osim kamforkinona sadrži i fotoinicijator temeljen na germaniju, komercijalnog naziva *Ivocerin*, za koji proizvođač navodi kako omogućuje potpuniju polimerizaciju.

U nanohibridne bulk kompozite ubraja se i 3M Filtek One Bulk Fill Restorative (3M). Taj materijal sadrži dvije važne sastavnice za smanjenje polimerizacijskog skupljanja te naprezanja koje skupljanje uzrokuje. Prva je inovativna komponenta adicijski fragmentacijski monomer (AFM, engl. *addition fragmentation monomer*). AFM je smola čija je jedinstvena karakteristika da, tijekom polimerizacije, središnja skupina može fragmentirati kako bi se ublažilo naprezanje. Fragmenti mogu ponovo polimerizirati u nižem stanju naprezanja. Druga je inovativna komponenta aromatski uretanski dimetakrilat (AUDMA). AUDMA je veći monomer od monomera koji se nalaze u UDMA-i, s manjim brojem reaktivnih skupina, što ograničava polimerizacijsko skupljanje. To pomaže smanjiti količinu stezanja i naprezanja koji nastaju u procesu polimerizacije (32).

Kompaktni, visokoviskozni Tetric PowerFill (Ivoclar Vivadent) te tekući niskoviskozni Tetric PowerFlow (Ivoclar Vivadent) novi su *bulk-fill* materijali na tržištu. S adhezivom Adhese

Universal (Ivoclar Vivadent) i polimerizacijskom lampom Bluephase PoweCure (Ivoclar Vivadent) čine takozvani „3 s PowerCure sustav“. Proizvođač navodi da je moguće postavljanje tih kompozitnih materijala u sloju od 4 mm uz osvjetljavanje vrlo visokim intenzitetom zračenja ( $3050 \text{ mW/cm}^2$ ) u trajanju od 3 sekunde, što se odnosi i na primjenu tankog sloja adheziva iz tog sustava. Kako bi kratkotrajno osvjetljavanje materijala uređajem vrlo visokog intenziteta postiglo zadovoljavajuće rezultate, prilagođen je sastav materijala. U organsku matricu dodani su reagensi poput  $\beta$ -alil sulfona, koji omogućuju adicijski fragmentacijski prijenos lanaca ili monomera. Umjesto nekontroliranog rasta dugih polimernih lanaca, polimerizacija se odigrava u koracima, stvarajući kratkolančane polimere i homogeniju polimerizaciju (33).

### **1.2.3.2 Fizičko-mehanička svojstva *bulk-fill* kompozitnih materijala**

Fizičko-mehanička svojstva kompozitnih materijala ovise ponajviše o udjelu anorganskog punila, odnosno što je više punila, bolja su fizičko-mehanička svojstva materijala. Zbog modifikacija u sastavu *bulk-fill* kompozitnih materijala, u kojima je smanjen udio anorganskog punila radi povećanja dubine polimerizacije, postavlja se pitanje jesu li fizičko-mehanička svojstva *bulk-fill* kompozita zadovoljavajuća.

U većini provedenih istraživanja *bulk-fill* kompozitni materijali pokazuju jednaka ili nešto slabija fizičko-mehanička svojstva u usporedbi s visokoviskoznim konvencionalnim kompozitima, ali znatno bolja od tekućih kompozita (34). Svojstva koja se većinom proučavaju jesu površinska tvrdoća (mikrotvrdoća), savojna čvrstoća te modul elastičnosti. Većina tekućih *bulk-fill* kompozita općenito ima malu otpornost na lom i abraziju te je nužno postaviti dodatni sloj visokoviskoznog *bulk-fill* ili konvencionalnog kompozitnog materijala.

### **1.2.3.3 Estetska svojstva**

Iako kompozitni materijali već sami po sebi predstavljaju velik napredak u estetici restaurativnih materijala, kada se međusobno usporede estetska svojstva kompozitnih materijala, uočava se problem u povećanoj translucenciji *bulk-fill* kompozita. Time je postignuta veća dubina polimerizacije materijala, ali je ograničena estetika materijala. Većina *bulk-fill* kompozitnih materijala dolazi u nijansama A1, A2 i B1 (35).

Razvojem nanotehnologije razvila se inovativna tehnologija za pametno upravljanje opacitetom (engl. *Smart Contrast Ratio Management*) koja je upotrebljena u proizvodnji Filtek One Bulk Fill Restorative (3M). Tom tehnologijom omogućeno je upravljanje optičkim svojstvima kako bi se podudarao refraktorni indeks anorganskog punila i organskog matriksa. Proizvođač tvrdi kako je taj materijal opakniji od ostalih, a da pritom nije došlo do smanjenja dubine polimerizacije (32).

#### 1.2.4 Indikacije za primjenu *bulk-fill* kompozitnih materijala

Originalna namjena *bulk-fill* kompozitnih materijala jesu ispuni na stražnjim zubima, odnosno kaviteti I. i II. razreda prema Blacku. Razvojem materijala sve su šire indikacije za upotrebu *bulk-fill* kompozita. Indicirani još za (36):

- ispune V. razreda
- ispune na mliječnim zubima
- kao podloga ispod direktnih restauracija (niskoviskozni *bulk-fill* kompoziti)
- izradu indirektnih ispuna
- izradu udlage
- izgradnju jezgre kao pripreme za brušenje i postavljanje krunica.

### 1.3 Izvori svjetla za polimerizaciju

Na stupanj konverzije svjetlosno polimerizirajućih materijala, osim svojstava materijala, znatno utječe izbor svjetlosno polimerizacijskog uređaja (14).

Kao izvor svjetla upotrebljavaju se standardni halogeni polimerizator (kvarc-tungsten-halogen lamp), kontinuirani argonski laser, pulsni laser, plazma-tehnologija i plave visokosjajne svjetleće diode (engl. *light emitting diode*; LED). Danas su najčešće u uporabi LED uređaji i halogene lampe. Plazma-uređaji te pulsni i argonski laser zbog veličine i visoke cijene nisu u raširenoj upotrebi.

Minimalan intenzitet svjetlosti polimerizacijskog uređaja za uspješno osvjetljavanje 2 mm kompozitnog materijala ovisi o materijalu koji se osvjetljava. Uzrok je tome različit kemijski sastav kompozitnih materijala različitih proizvođača. Minimalni izlazni intenzitet zračenja



polimerizacijskog uređaja za polimerizaciju 2 mm kompozitnog materijala iznosi 300 – 400 mW/cm<sup>2</sup> (37). Razvojem tehnologije polimerizacijskih uređaja standardna vrijednost izlaznog intenziteta zračenja LED i halogenih polimerizacijskih uređaja danas iznosi oko 1000 mW/cm<sup>2</sup> (37).

Halogeni uređaji prvi su upotrebljavani svjetlosno polimerizacijski uređaji. Uređaj sadrži halogenu žarulju koja emitira bijelo svjetlo koje se zatim filtrira kako bi postalo plavo u valnim duljinama od 350 do 520 nm. Veći dio proizvedene energije halogenog uređaja manifestira se kao toplina, a vrlo mali postotak emitira se kao svjetlo. Tijekom vremena intenzitet svjetla iz halogenog uređaja opada zbog više čimbenika (oštećenje filtera, žarulje, reflektora) te imaju relativno kratak vijek trajanja (30 – 50 sati). Prednost je halogenih uređaja što emitirani spektar pokriva apsorpcijski spektar kamforkinona, ali i ostalih fotoinicijatora koji mogu biti dio kompozitnog materijala (38).

LED uređaji proizvode više učinkovitog svjetla uz minimalnu proizvodnju topline što uklanja potrebu za ventilatorom te smanjuje opasnost od zagrijavanja materijala. LED uređaji emitiraju plavo svjetlo uske valne duljine (najčešće 450 – 490 nm) što zahtjeva manju snagu uređaja, pa se mogu upotrebljavati kao bežični uređaji na baterije (39). Pri radu s LED uređajem treba izbjegavati izravno gledanje u svjetlost zbog mogućeg oštećenja vida te pojave glavobolja (40). Zbog toga što emitiraju relativno uski spektar valnih duljina treba obratiti pozornost na vrstu fotoinicijatora u materijalu koji želimo osvjetliti. Vrhunac emitirajućeg spektra uređaja prve i druge generacije nalazi se u apsorpcijskom spektru kamforkinona koji je fotoinicijator u većini dentalnih kompozita. Uvođenje drugih fotoinicijatora s apsorpcijskim spektrom u nižim valnim duljinama od kamforkinona dovelo je do razvoja treće generacije, tzv. *polywave* polimerizacijskih LED uređaja. Ti uređaji proizvode dvostruko emitirajuću valnu duljinu, a osim plave diode sadržavaju i ljubičastu diodu koja pokriva apsorpcijski spektar nižih valnih duljina. Četvrtu generaciju polimerizacijskih LED uređaja predstavlja Bluephase PowerCure (Ivoclar Vivadent). Bluephase PowerCure ima izlaznu jačinu emisije zračenja 3050 mW/cm<sup>2</sup>. Uređaj se može upotrebljavati za standardno osvjetljavanje kompozitnih materijala emisijom svjetlosti od 1200 mW/cm<sup>2</sup>, a u kombinaciji s materijalima 3 s PowerCure sustava upotrebljava se za polimerizaciju vrlo visokim intenzitetom u trajanju od 3 sekunde. Uz mogućnost osvjetljavanja vrlo visokim intenzitetom zračenja, ta generacija uređaja donosi na tržište tzv. *Polyvision* tehnologiju. *Polyvision* tehnologija temelji se na refleksiji svjetlosti. Prije same polimerizacije, kada svjetlost iz uređaja za polimerizaciju dođe u kontakt s reflektirajućom površinom poput zuba, dio svjetlosti reflektira se natrag prema uređaju. Uređaj zatim mjeri i

procjenjuje iznos reflektiranog svjetla te ako je taj iznos zadovoljavajući, započinje program polimerizacije. Time je omogućena detekcija pravilnog pozicioniranja uređaja te prilagodba trajanja osvjetljavanja ako je nagib ili udaljenost svjetlosnog vodiča za vrijeme osvjetljavanja nepogodan (33).

### 1.3.1 Svjetlosno polimerizacijski uređaji vrlo visokog intenziteta

Modificirani protokoli (*soft-start* i pulsno odgođena polimerizacija) nisu pokazali zadovoljavajuće rezultate u svakodnevnom kliničkom radu, pa su se proizvođači stomatološke opreme ponovno usredotočili na povećanje intenziteta svjetlosti polimerizacijskih uređaja. Ideja se bazirala na principu *exposure reciprocity*, odnosno što je veći intenzitet svjetlosti, to je manje vremena potrebno za polimerizaciju materijala jer ukupna predana energija potrebna za početak polimerizacije ostaje ista (41).

Plazma-uređaji za osvjetljavanje jedni su od prvih uređaja osmišljenih prema toj ideji. Plazma-uređaj davao je izlazni intenzitet zračenja oko  $2000 \text{ mW/cm}^2$  te je predviđeno vrijeme osvjetljavanja kompozitnog materijala tim uređajem iznosilo 2 – 5 s. Istraživanja su pokazala da je takva vrsta osvjetljavanja neprikladna za uporabu zbog nedostatne polimerizacije materijala (42,43) te čestog nepodudaranja između fotoinicijatora i valne duljine svjetlosti.

Nov pristup kratkotrajnoj polimerizaciji polimerizacijskim uređajem vrlo visokog intenziteta omogućen je napretkom u proizvodnji LED dioda. LED uređaji 4. generacije mogu proizvesti izlazni intenzitet zračenja više od  $3000 \text{ mW/cm}^2$  u precizno definiranoj valnoj duljini. No, kako bi adekvatna polimerizacija bila moguća, nedavno su se na tržištu pojavili novi materijali sastava prilagođenog osvjetljavanju uređajima vrlo visokog izlaznog intenziteta zračenja.

## 1.4 Svrha rada

Svrha ovog istraživanja bila je utvrditi utjecaj polimerizacije uređajem vrlo visokog intenziteta zračenja pri kratkom razdoblju od 3 sekunde na stupanj polimerizacije nove generacije *bulk-fill* kompozitnih materijala te ga usporediti sa standardnim načinom polimerizacije. Postavljene nul-hipoteze glase:

- 1) nema razlike u stupnju polimerizacije između različitih *bulk-fill* kompozita polimeriziranih standardnim načinom polimerizacije ili polimeriziranih 3 sekunde s visokim intenzitetom zračenja
- 2) nema razlike u stupnju polimerizacije između različitih dubina testiranih *bulk-fill* kompozita polimeriziranih standardnim načinom polimerizacije ili 3 sekunde s visokim intenzitetom zračenja i
- 3) nema razlike u stupnju polimerizacije između istih *bulk-fill* kompozita polimeriziranih standardnim načinom polimerizacije ili kratkom polimerizacijom 3 sekunde s visokim intenzitetom zračenja.

## **2. MATERIJALI I POSTUPCI**

## 2.1 Materijali

Ispitana su dva visokoviskozna i dva niskoviskozna *bulk-fill* kompozitna materijala (Tablica 1.)

Tablica 1. *Materijali rabljeni u ovom ispitivanju i sastav prema specifikacijama proizvođača*

Naziv materijala (kratica)	Naziv proizvođača; grad, država [EC REP]; {LOT (i) EXP}	Sastav – organski dio	Sastav – anorganski dio	Maseni / volumni udio punila (%)	Preporuka proizvođača za debljinu sloja
<b>Tetric®</b>	Ivoclar Vivadent	matrica monomera	barijevo staklo,	76 – 77 /	do 4 mm
<b>PowerFill (TEPFILL)</b>	AG; Schaan, Lihtenštajn {X56571 14.9.2022.}	– dimetakrilat (w = 20 – 21 %)	iterbij-trifluorid, miješani oksid, kopolimeri (w = 79 – 80 %)	53 – 54	
<b>3M™ Filtek™ One Bulk Fill Restorative (FILTEK)</b>	3M ESPE Dental Products; St. Paul, MN, SAD {NA61219 28.5.2022.}	AUDMA, diuretan-DMA, 1,12-dodekan-DMA	neagl./neagr. silicijsko punilo neagl./neagr. cirkonijsko punilo agr. cirkonij/silicij klaster punilo iterbij-trifluorid punilo	~ 76,5 / ~ 58,5	do 5 mm
<b>Tetric® PowerFlow (TEPFLW)</b>	Ivoclar Vivadent AG; Schaan, Lihtenštajn {Y15023 09.4.2021.}	matrica monomera – dimetakrilat (w = 28 %)	barijevo staklo, iterbij-trifluorid, kopolimeri (w = 71 %)	68,2 / 46,4	do 4 mm (za ispune I. i II. razreda)
<b>SDR® Plus Bulk Fill Flowable (SDR)</b>	Dentsply Caulk; Milford, DE, Sjedinjene Američke Države {00028647 12.8.2022.}	smolasta matrica – modificirana UDMA, TEGDMA, dimetakrilatna 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	do 4 mm

AUDMA: aromatski uretanski dimetakrilat; DMA: dimetakrilat; UDMA: uretan-dimetakrilat; TEGDMA: trietilen-glikol-dimetakrilat; neagl.: neaglomerirano; neagr.: neagregirano; agr.: agregirano

## 2.2 Postupci

Etičko povjerenstvo Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu odobrilo je provođenje ovog istraživanja pod rednim brojem: 05-PA-30-XIX-9/2020.

### 2.2.1 Priprema uzoraka

Uzorci su podijeljeni u tri skupine:

- I. Standardna polimerizacija – skupina polimerizirana 6 x 20 sekundi s  $950 \text{ mW/cm}^2$
- II. 3 s polimerizacija – skupina dvostrukih uzoraka polimerizirana uređajem vrlo visoke emisije zračenja u kratkom razdoblju (3 x 3 sekunde s  $2652 \text{ mW/cm}^2$ );
- III. skupina nepolimeriziranih uzoraka.

Za svaku skupinu izrađeno je 5 uzoraka po materijalu ( $n = 5$ ).

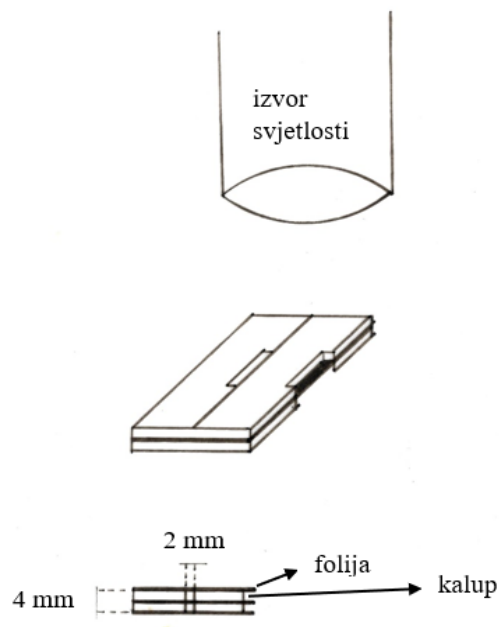
Polimerizacija je provedena LED lampom četvrte generacije (PowerCure, Ivoclar Vivadent) u polimerizacijskom modu *high-power* ili „3 s“ polimerizacijskom modu. Prije početka polimerizacije emisija zračenja izmjerena je uz pomoć radiometra (Bluephase® Meter, Ivoclar Vivadent). Vrijednosti moda 3 s bile su u rasponu od  $2630 \text{ mW/cm}^2$  do  $2700 \text{ mW/cm}^2$ , dok su u *high-power* modu bile od 930 do  $1150 \text{ mW/cm}^2$ .

Za pripremu polimeriziranih uzoraka rabljen je metalni kalup sastavljen od dvije metalne pločice. Spajanjem dva dijela dobiven je otvor dimenzija  $16 \times 2 \times 2 \text{ mm}$ , u koji je postavljen materijal uz pomoć instrumenta OptraSculpt (Ivoclar Vivadent). Gornja i donja površina uzorka bili su prekriveni polietilenskom folijom kako bi se izbjegla inhibicija polimerizacije kisikom. Nakon izrade polimerizirani uzorci 29 dana bili su pohranjeni u mraku u fiziološkoj otopini na  $37^\circ \text{C}$  te su nakon toga skladišteni u tamnom eksikatoru 3 dana.

- I. Prvu skupinu čine uzorci ( $n = 5$ ) sva četiri materijala visine 2 mm osvijetljeni šest puta po 20 sekundi s  $950 \text{ mW/cm}^2$  na tri mjesta po dužini uzorka sa svake strane, sveukupno 2 min. polimerizacije.
- II. Drugu skupinu čine dvostruki uzorci ( $n = 5$ ) koji se sastoje od gornjeg i donjeg uzorka, ukupne visine 4 mm. Gornji uzorci simulirali su debljinu uzorka 0 – 2 mm, a donji od 2 – 4 mm. Slika 1. prikazuje eksperimentalni postav za izradu te skupine uzoraka. Dva kalupa ispunjena materijalom postavljena su jedan na drugi pazeći da se otvor gornjeg kalupa poklapa s položajem utora donjeg kalupa s jednom transparentnom folijom između njih. Namješten je stoper i oba uzorka

polimerizirana su samo s jedne strane 3 puta po 3 s lampom prosječnog intenziteta  $2652 \text{ mW/cm}^2$ .

III. Treću skupinu čine nepolimerizirani uzorci ( $n = 5$ ) svakog materijala.



Slika 1. Eksperimentalni postav izrade dvostrukih uzoraka

### 2.2.2 Mjerenje

Snimanje spektara polimeriziranih i nepolimeriziranih uzoraka provedeno je spektrometrom FT-Raman (Spectrum GX, PerkinElmer, Waltham, SAD) s laserom NdYAG na valnoj duljini od  $1064 \text{ nm}$ , sa snagom lasera od  $800 \text{ mW}$  te rezolucijom od  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Ekspozirana veličina uzorka iznosila je  $0,5 \text{ mm}$  u promjeru. Dva mjerenja napravljena su za svaki uzorak: gornja površina, koja je bila neposredno uz izvor svjetlosti i donja površina,  $2 \text{ mm}$  od svjetlosnog vodiča polimerizacijske lampe. Snimljeno je 150 skenova za svaki spektar. Spektri su obrađeni u programu Matlab (Mathworks, Natick, Massachusetts, SAD).

Stupanj konverzije izračunat je uspoređujući relativnu promjenu integriranih intenziteta vrpce na  $1640 \text{ cm}^{-1}$  (alifatske C=C veze) i referentne vrpce na  $1610 \text{ cm}^{-1}$  (aromatske C=C veze) na nepolimeriziranim i polimeriziranim uzorcima. Stupanj konverzije izračunat je uvrštavanjem vrijednosti integriranih intenziteta u formulu:

$$DC = 1 - R_{\text{polimerizirano}}/R_{\text{nepolimerizirano}} (\%)$$

Gdje je  $R = (\text{alifatski C=C integrirani intenzitet}) / (\text{aromatski C=C integrirani intenzitet})$

### 2.2.3 Statistička obrada

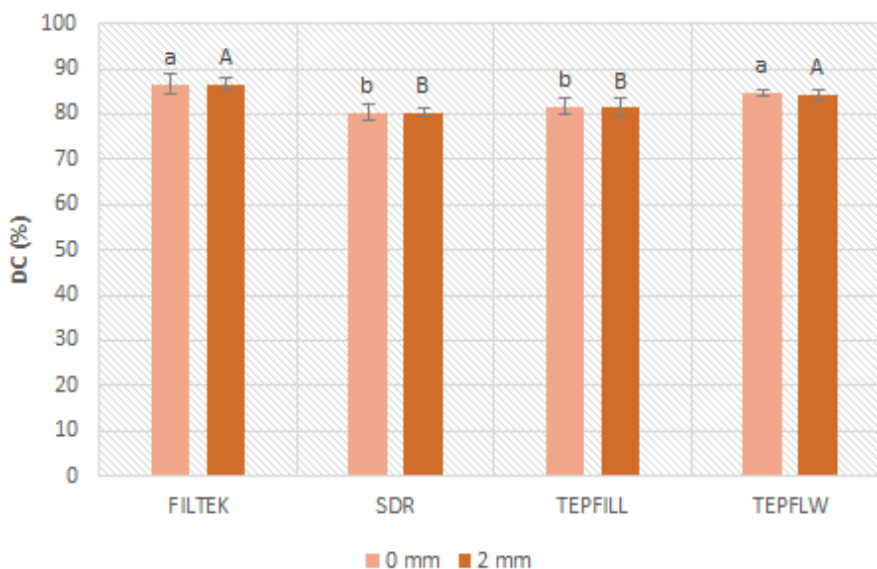
Shapiro-Wilkovim testom i inspekcijom Q-Q grafikona utvrđeno je kako podaci u pojedinim eksperimentalnim skupinama ne odstupaju značajno od normalne raspodjele. Stoga su sve statističke analize provedene pomoću parametrijskih testova. Za potrebe jednosmjerne ANOVA-e, pretpostavka homoskedastičnosti provjerena je Leveneovim testom. Pretpostavka sferičnosti za usporedbe pomoću ANOVA-e za ponavljana mjerenja provjerena je Mauchlyjevim testom. Vrijednosti stupnja konverzije između materijala uspoređene su jednosmjernom ANOVA-om, uz Tukeyjevu post-hoc korekciju za višestruke usporedbe. Usporedbe stupnja konverzije na različitim dubinama (0 mm i 2 mm) za svaki pojedini materijal provedene su t-testom za nezavisna mjerenja uz pretpostavku homogenih varijanci. Za usporedbu stupnja konverzije kod pojedinog materijala na više od dvije dubine (0 mm, 2 mm gornji, 2 mm donji, 4 mm) upotrijebljena je jednosmjerna ANOVA s Tukeyjevom post-hoc korekcijom. Stupanj konverzije izmjeren nakon standardne polimerizacije i polimerizacije od 3 s uspoređen je t-testom za nezavisna mjerenja uz pretpostavku homogenih varijanci.

Za sva ispitivanja p-vrijednosti manje od 0,05 smatrane su statistički značajnim.



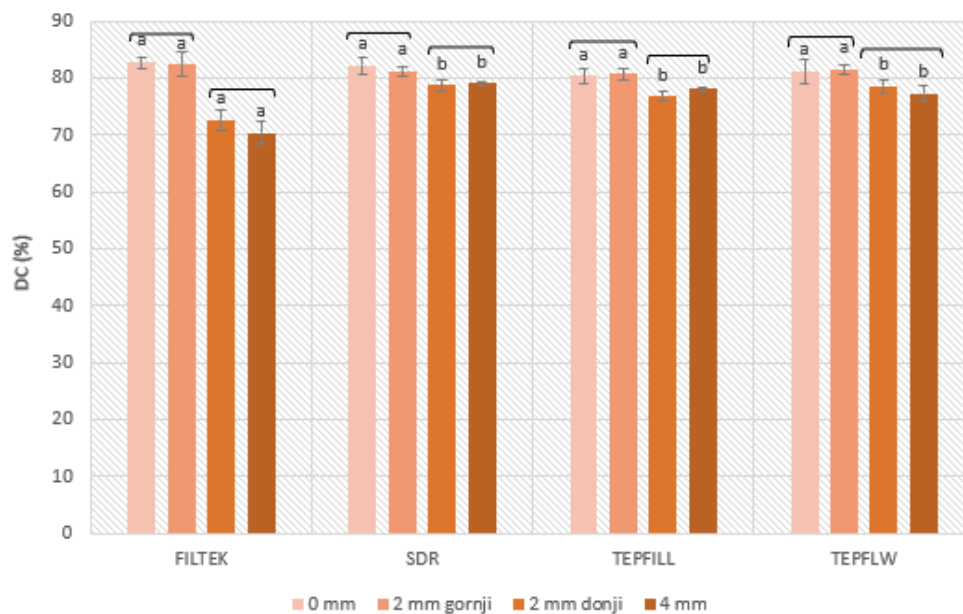
### **3. REZULTATI**

Skupina I, polimerizirana standardnim načinom polimerizacije (Slika 2.), pokazala je kako su FILTEK i TEPFLW bolje polimerizirani od SDR-a i TEPFILL-a. Vrijednosti stupnja konverzije kod svih parova materijala (0 mm i 2 mm) bile su statistički slične.



Slika 2. Usporedba vrijednosti stupnja konverzije (%) za materijale polimerizirane prema standardnom protokolu. Stupci prikazuju srednju vrijednost, a stupci pogreške standardnu devijaciju. Svi parovi (0 mm vs. 2 mm) bili su statistički slični. Mala slova označavaju statistički homogene skupine na 0 mm, dok velika slova označavaju homogene skupine na 2 mm ( $p < 0,05$ ).

Na Slici 3. prikazani su rezultati stupnja konverzije Skupine II, polimerizirane 3 s na dubinama 0 mm do 4 mm. Svi materijali pokazali su statistički jednake vrijednosti stupnja polimerizacije na gornjem uzorku, 0 i 2 mm, dok je FILTEK imao najslabije polimerizirani donji uzorak na 2 i 4 mm, kao i najveću razliku između gornjeg i donjeg uzorka. Donji uzorci na ostala tri testirana materijala bili su statistički jednaki i bolje polimerizirani od FILTEK-a. Svi materijali pokazuju na svim testiranim dubinama vrlo visoke vrijednosti stupnja konverzije. Vrijednosti stupnja konverzije prikazane su u Tablici 2.



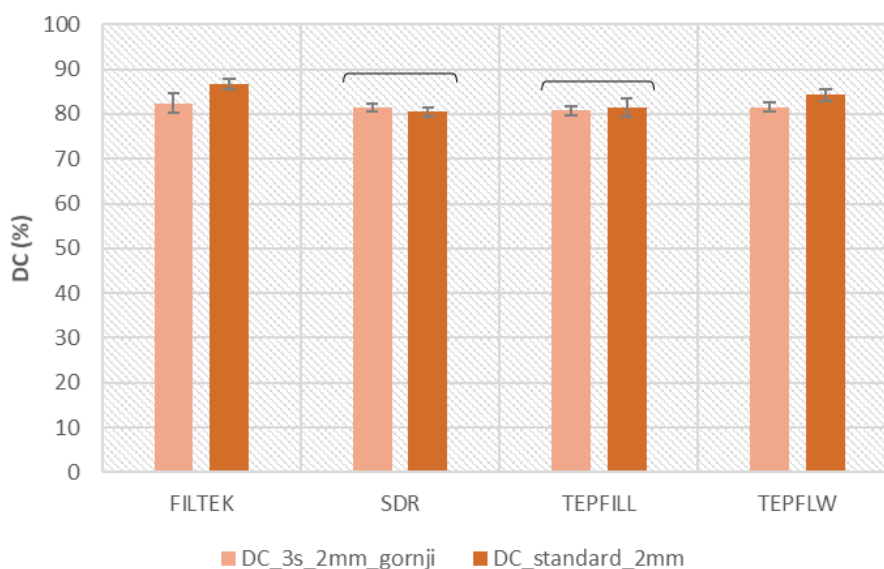
Slika 3. Usporedba vrijednosti stupnja konverzije (%) za materijale polimerizirane lampom vrlo visokog intenziteta zračenja u trajanju od 3 s. Stupci prikazuju srednju vrijednost, a stupci pogreške standardnu devijaciju. Mala slova označavaju statistički homogene skupine za pojedinu dubinu, dok zagrade označavaju statistički homogene skupine za pojedini materijal ( $p < 0,05$ ).

Tablica 2. Vrijednosti stupnja konverzije materijala polimeriziranih lampom vrlo visokog intenziteta zračenja u trajanju od 3 s

	0 mm		2 mm gornji		2 mm donji		4 mm	
	srednja vrijednost (%)	SD	srednja vrijednost (%)	SD	srednja vrijednost (%)	SD	srednja vrijednost (%)	SD
<b>FILTEK</b>	82,81	1,01	82,42	2,08	72,64	1,78	70,39	2,00
<b>SDR</b>	82,20	1,53	81,31	0,87	78,74	0,96	79,10	0,36
<b>TEPFILL</b>	80,38	1,24	80,73	1,09	76,83	0,85	78,12	0,41
<b>TEPFLW</b>	81,16	2,05	81,52	0,92	78,58	1,09	77,31	1,29

SD – standardna devijacija

Na Slici 4. uspoređene su vrijednosti stupnja konverzije gornjih uzoraka polimeriziranih 20 s ili 3 s. Svi ispitivani materijali pokazuju vrlo visok stupanj konverzije na dubini od 2 mm, više od 80 % (Tablica 3.). Nije bilo razlike u polimerizaciji 3 s uređajem vrlo visokog intenziteta zračenja ili standardne polimerizacije kod SDR-a i TEPFILL-a. FILTEK i TEPFLW pokazali su više vrijednosti kada se polimeriziraju standardnom nego 3 s polimerizacijom.



Slika 4. Usporedba vrijednosti stupnja konverzije (%) između standardno polimeriziranih uzoraka i uzoraka polimeriziranih 3 s na dubini od 2 mm. Stupci prikazuju srednju vrijednost, a stupci pogreške standardnu devijaciju. Zgrade označavaju statistički slične parove 3 s i standardno polimeriziranih uzoraka istog materijala ( $p < 0,05$ ).

Tablica 3. Vrijednosti stupnja konverzije uzoraka polimeriziranih 20 s s  $950 \text{ mW/cm}^2$  (standard) i gornjih uzoraka polimeriziranih 3 s s  $2652 \text{ mW/cm}^2$  (3 s) na 2 mm od izvora svjetlosti

	3 s_2mm_gornji		standard_2mm	
	srednja vrijednost (%)	SD	srednja vrijednost (%)	SD
<b>FILTEK</b>	82,43	2,08	86,67	1,14
<b>SDR</b>	81,31	0,88	80,40	1,01
<b>TEPFILL</b>	80,73	1,09	81,33	2,00
<b>TEPFLW</b>	81,52	0,93	84,20	1,20

SD – standardna devijacija



Pojavom *bulk-fill* kompozitnih materijala koji se mogu postavljati u slojevima debljine od 4 do 5 mm proces izrade kompozitnog ispuna znatno je pojednostavljen. Nedavno je na tržištu predstavljena nova generacija *bulk-fill* kompozitni materijala prilagođena sastava, s kojom se dodatno skraćuje vrijeme izrade ispuna stvrdnjavanjem materijala ultrakratkim izlaganjem polimerizacijskom svjetlu u trajanju od 3 s.

Ovo istraživanje provedeno je u svrhu određivanja i usporedbe stupnjeva konverzije viskoviskoznih i niskoviskoznih *bulk-fill* kompozitnih materijala nakon standardne polimerizacije s  $950 \text{ mW/cm}^2$  tijekom 20 s i kratkotrajne polimerizacije s  $2652 \text{ mW/cm}^2$  tijekom 3 s na dubinama od 4 mm. Sve su tri testirane nul-hipoteze odbačene.

#### 4.1 Standardna polimerizacija

Stupanj konverzije temeljno je svojstvo kompozitnih materijala o kojem ovisi većina ostalih svojstava, uključujući mehanička svojstva materijala, apsorpcija vode i biokompatibilnost. U literaturi se često navodi arbitrarna vrijednost od 55 % kao minimalni stupanj konverzije za kliničku primjenu kompozitnih materijala, odnosno omjer mikrotvrdoće površine i dna kompozitnog uzorka od 0,8 (44,45). U izvanrednom radu Bolanos-Carmona i suradnika (46) koji su usporedili stupanj konverzije *bulk-fill* kompozita mjeren Ramanovom spektrometrijom te spektrometrom FTIR i ATR-FTIR, utvrdili su kako se apsolutne vrijednosti ne mogu uspoređivati između različitih studija, nego samo unutar istih eksperimentalnih uvjeta.

U ovom istraživanju svi materijali polimerizirani standardnim protokolom osvjetljavanja pokazali su visok stupanj konverzije na površini uzorka te na dubini od 2 mm, pri čemu nije bilo statistički značajne razlike između površine i dna uzorka. Ostvarene su visoke vrijednosti više od 80 % za svaki od njih. Takav rezultat nije iznenađujući jer su u prvoj ispitivanoj skupini zadovoljene, čak i premašene, sve preporuke proizvođača, zbog toga što su uzorci visine 2 mm polimerizirani ukupno 120 sekundi s  $950 \text{ mW/cm}^2$ . Tim pristupom nastojalo se proučiti koje se maksimalne vrijednosti mogu ostvariti osvjetljavanjem srednje visokim intenzitetom te koliko struktura i sastav samih materijala utječu na konačnu razinu polimerizacije. Utvrđeno je da sporija polimerizacija nižom energijom zračenja najviše odgovara materijalima FILTEK i TEPFLW, koji su ostvarili statistički više rezultate od ostala dva materijala. Prva hipoteza odbačena je jer su ustanovljene razlike u polimerizaciji među različitim materijalima.

Takvi rezultati mogu se objasniti sastavom tih dvaju materijala. Naime, FILTEK u svom sastavu sadrži, osim uobičajenih, dvije specijalne vrste monomera koje su specifične za taj

materijal, AFM (adicijski fragmentacijski monomer) te AUDMA (aromatski uretan dimetakrilat). Proizvođač navodi da se molekula AFM može u situacijama visokog naprezanja uzrokovanog polimerizacijskim skupljanjem razdvojiti te ponovno spojiti, po čemu je kemijski slična specijalnom reagensu u materijalu TEPFILL, koji sadržava adicijski fragmentacijski reagens s prijenosom lanca (AFCT). No, za razliku od molekule AFM, koja je inicijalno uključena u dugolančane unakrsno polimerizirane lance, molekule AFCT potiču tzv. skokovitu polimerizaciju u kojoj je spriječeno stvaranje dugih polimera. Naprotiv, AFCT terminira polimerizaciju i stvara stabilne kratke polimerne ili oligomerne lance koji uključuju više metakrilnih skupina ako se aktivira s visokom svjetlosnom energijom. Iz navedenog proizlazi, a rezultati ovog istraživanja to potvrđuju, da je TEPFILL dovoljno aktivirati polimerizacijskom lampom visokog intenziteta zračenja, dok će se potpunija polimerizacija ostvariti ako se materijal FILTEK polimerizira svjetlom nižeg intenziteta s duljim vremenom polimerizacije. Osim toga, monomer AUDMA, koja čini znatan udio u organskoj matrici FILTEK, također će utjecati na stvaranje dugolančanih polimera zbog svoje visoke molekulske mase.

Sastav materijala TEPFLW identičan je materijalu prethodniku, Tetric EvoFlow Bulk-Fill (Ivoclar Vivadent), te ne sadržava AFCT poput pastoznog materijala TEPFILL, istog proizvođača. Dubina polimerizacije od 4 mm ostvarena je bliskim refraktornim indeksima organske matrice i punila u nepolimeriziranom stanju, što ga čini visoko translucentnim materijalom s translucencijom oko 28 %. Prilikom polimerizacije refraktorni indeks polimerizirane organske matrice udaljava se od refraktornog indeksa punila te materijal postaje zamućenog izgleda s translucencijom manjom od 10 % (47). Kada polimerizacijska lampa emitira svjetlost vrlo visokog intenziteta od  $2652 \text{ mW/cm}^2$ , poput 3 s programa uređaja upotrebljenog u ovom istraživanju, oslobađa se gotovo tri puta više fotona u sekundi u odnosu na standardni program s  $950 \text{ mW/cm}^2$ . Teoretski, ako svaki foton aktivira jednu molekulu fotoinicijatora, ona će osloboditi jedan slobodni radikal koji pokreće reakciju polimerizacije. Tako će u 3 s programu reakcija polimerizacije biti znatno brža nego u standardnom programu, što će uzrokovati i brži gubitak translucencije materijala TEPFILL. Iako kinetika polimerizacije nije bila dio ovog istraživanja, možemo pretpostaviti da je upravo brzina polimerizacije i brži gubitak translucencije uzrokovao nešto više rezultate stupnja konverzije kod materijala TEPFILL pri standardnoj polimerizaciji.

#### 4.2 Ultrakratka polimerizacija – 3 s

Promatrajući vrijednosti stupnja konverzije svih materijala osvijetljenih programom izrazito visokog intenziteta svjetlosti tijekom 3 s, dominantan je nalaz značajne razlike između gornjeg i donjeg uzorka. Homogene skupine bile su podijeljene na gornji i donji uzorak, pri čemu su 0 i 2 mm gornjih uzoraka bile statistički jednake i vrlo visoke polimerizacije, dok su donji uzorci bili nešto slabije polimerizirani, također bez razlike između gornje i donje strane donjeg uzorka, označeni kao 2 i 4 mm. Time je odbačena i druga hipoteza. Gornji i donji uzorci za svaki su materijal bili razdvojeni transparentnom polietilenskom folijom kako bi se zadovoljile propozicije za mehaničko testiranje, koje je provedeno prije mjerenja stupnja konverzije, prikazanih ovdje. Za upotrebljen tip folije u preliminarnim ispitivanjima različitih folija spektrometrom UV-Vis utvrđena je najviša transmisija svjetlosti u području od 350 do 550 nm. Ipak, iz rezultata proizlazi zaključak da je utjecaj folije bio značajan, što je ujedno i najveći nedostatak ovog istraživanja. Kinetika polimerizacije ovisi o debljini uzorka, što je jasno jer je onemogućen transfer slobodnih radikala folijom, a takav zaključak potvrđen je i u nedavno objavljenom radu autora Algamaiah i sur. (48).

Unatoč ograničenjima postava eksperimenta, evidentno je da je površina svih testiranih materijala bez obzira na sastav izvrsno polimerizirana bez statistički potvrđenih razlika među njima. Donja polovica uzorka bila je slabije polimerizirana, što je bilo najviše izraženo za FILTEK. Kao što je navedeno, kemijski sastav tog materijala ne dopušta visoki stupanj polimerizacije u dubljim slojevima, vjerojatno zbog teže mobilnosti velikih monomera koji ne uspijevaju doseći slobodna radikalna mjesta na molekulama u dubljim slojevima. Osim toga, FILTEK ima najnižu translucenciju od testiranih materijala, što je zasigurno otežalo transmisiju svjetlosti do dubljih slojeva. Takav nalaz potvrđen je i u prethodnom istraživanju u kojem je FILTEK bio najslabije polimerizirani materijal s ultrakratkom polimerizacijom lampom visoke svjetlosne emisije, a u kojem nije bilo restrikcija mobilnosti s polietilenskom folijom poput one u trenutačnom eksperimentalnom postavu (49).

U uvjetima provedenog istraživanja sva četiri testirana materijala postižu zadovoljavajući stupanj konverzije do dubine od 4 mm osvijetljenih 3 s programom. Pozornost treba ipak obratiti na FILTEK koji je pokazao najniže vrijednosti stupnja konverzije na dubini od 4 mm. Potrebna su dodatna istraživanja kako bi se utvrdila kvaliteta polimerizacije tog materijala nakon kratkotrajne polimerizacije.



### 4.3 Usporedba ISO polimerizacije i ultrakratke polimerizacije (3 s)

Prema „potpunom energijskom konceptu”, odnosno „zakonu reciprociteta izloženosti” (engl. *exposure reciprocity law*), idealna je vrijednost  $16000 \text{ mW/cm}^2$  ( $16 \text{ J/cm}^2$ ) (50–52), a prema nekim autorima za učinkovitu polimerizaciju 1 – 2 mm debelog sloja kompozita potrebno je 18 –  $24 \text{ J/cm}^2$  (53,54). Drugim riječima, jednaka polimerizacija i mehanička svojstva kompozitnih materijala očekuju se ako se osvijetle lampom od  $400 \text{ mW/cm}^2$  tijekom 40 s ili lampom intenziteta  $1600 \text{ mW/cm}^2$  tijekom 10 s. Međutim, ubrzo se shvatilo da se potpuni energijski koncept ne može primijeniti na sve kompozitne materijale, osobito niskoviskozne, te da su svojstva materijala različita ovisno o tome rabi li se svjetlost visokog intenziteta kratko ili slabi intenzitet svjetlosti kroz dulje razdoblje. Plazma-lampe, od kojih su pojedine ostvarivale visoke intenzitete do  $7500 \text{ mW/cm}^2$ , nisu u kratkom razdoblju uspijevale dovoljno polimerizirati kompozitne materijale te nisu zaživjele u kliničkoj praksi.

Uočene anomalije u potpunom energijskom konceptu za određene niskoviskozne kompozite objašnjene su bimolekularnom terminacijom slobodnih radikala. Naime, u brznoj reakciji inicijacije veliki broj fotona aktivira posljedično veliki broj fotoinicijatora te slobodnih radikala. Pri tako velikoj koncentraciji slobodni radikali ne aktiviraju samo monomere, nego se međusobno poništavaju, čime se smanjuje mogućnost daljnje aktivacije i propagacije radikalske polimerizacije. Posljedica je niži stupanj konverzije takvih materijala i slabija savojna čvrstoća te modulus elastičnosti (55). Kod viskoviskoznih materijala čestice punila usporavaju tu reakciju, pa posljedice nisu jasno vidljive kao kod niskoviskoznih. Razvojem novih *bulk-fill* kompozitnih materijala izmijenjenog kemijskog sastava te ponovnom pojavom lampi visokog intenziteta pojavila se potreba za istraživanjem mogućnosti primjene totalnog energijskog koncepta na njih kako bi se stomatolozima praktičarima mogle dati adekvatne i znanstveno utemeljene preporuke o njihovom načinu uporabe.

Uspoređujući stupanj konverzije na dubini od 2 mm gornjeg uzorka, vidi se sličnost u stupnju konverzije kod materijala polimeriziranih prema standardnom i 3 s protokolu. SDR i TEPFILL imaju statistički slične vrijednosti stupnja konverzije bez obzira na način polimerizacije, dok su FILTEK i TEPFLW potvrdili bolju polimerizaciju standardnim protokolom, čime odbacujemo i treću postavljenu hipotezu. Ne iznenađuje da je TEPFILL, materijal s kemizmom adicijskog fragmentacijskog prijenosa lanaca ostvario kvalitetnu polimerizaciju s 3 s programom. Naši rezultati potvrđeni su i u radovima drugih autora (27,43,56). Također, FILTEK kao visoko

punjeni materijal velike viskoznosti ima sporiju reakciju polimerizacije, u skladu s više navedenim teorijama autora Hadis i sur. (55).

Suprotno ponašanje navedenoj teoriji pokazuje SDR. Iako niskoviskozni materijal, način polimerizacije nije utjecao na stupanj konverzije. Taj je materijal bio predmetom proučavanja mnogobrojnih studija zbog svojih izvrsnih *in vitro* (57), ali i kliničkih rezultata (58). Visoke vrijednosti stupnja konverzije višestruko su potvrđene (59–61). Iako je SDR u našem istraživanju ostvario stupanj konverzije od 80 %, bio je niže polimerizirani materijal po standardnom protokolu, dok je polimeriziran 3 s osvjetljavanjem ostvario čak blagi rast s konačnom vrijednosti 82 % na gornjem uzorku, što nije bilo statistički značajno. Zbog samo djelomičnog poznavanja sastava materijala, koje proizvođač zadržava, teško je donositi znanstveno opravdane zaključke. Možemo pretpostaviti da su naši rezultati povezani s visokom translucencijom materijala, kao i mogućnosti fotoaktivnog cijepanja modificiranog oligomera UDMA prilikom svjetlosne polimerizacije (17,29,62).

No, promatrajući apsolutne vrijednosti stupnja polimerizacije, vidljivo je da su svi uzorci bili visoko polimerizirani s vrijednostima više od 80 %. U uvjetima ovog istraživanja polimerizacija u trajanju od 3 s lampom vrlo visokog intenziteta bila je dostatna za kvalitetnu polimerizaciju ispitanih materijala.



Uspoređujući vrijednosti stupnja konverzije ispitanih materijala polimeriziranih prema standardnom protokolu te pomoću lampe vrlo visokog intenziteta zračenja ultrakratkom 3 s polimerizacijom zaključujemo da je 3 s polimerizacija lampom vrlo visokog intenziteta svjetlosti dovoljna za polimerizaciju materijala Tetric PowerFill koji je dizajniran za tu namjenu te može biti prikladna i za druge materijale, poput SDR Plus Bulk Fill Flowable. No, za materijal Tetric PowerFlow standardna polimerizacija daje više rezultate stupnja konverzije. Kvaliteta polimerizacije 3 s protokolom visoko je ovisna o vrsti i kemijskom sastavu materijala.

## **6. LITERATURA**

1. Mehulić K i sur. Kompozitni materijali i adhezijski sustavi. In: Mehulić K i sur. Dentalni materijali. Zagreb: Medicinska naklada; 2017. p. 108–19.
2. Tarle Z, Marović D, Pandurić V. Contemporary concepts on composite materials. Rad Hrvatske Akad Znan i Umjet Med Znan. 2012;38:23–37.
3. Tarle Z i sur. Kompozitni materijali. In: Tarle Z i sur. Restaurativna dentalna medicina. Zagreb: Medicinska naklada; 2019. p. 230–34.
4. Tarle Z, Knežević A. Kompozitni materijali. Sonda. 2004;10:29–34.
5. Zimmerli B, Strub M, Jeger F, Stadler O, Lussi A. Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review. Schweiz Monatsschr Zahnmed. 2010;120(11):972–86.
6. Ivoclar Vivadent. Scientific Documentation TetricEvo Ceram Bulk Fill [Internet]. Ivoclar Vivadent Schaan. 2013. p. 12-4. Available from: <https://www.ivoclarvivadent.com/en/p/all/products/restorative-materials/composites/tetric-evoceram-bulk-fill>
7. Štefanec I. Kompozitni materijali u stomatologiji. Polimeri. 2011;32:136–8.
8. Baroudi K, Rodrigues JC. Flowable resin composites: A systematic review and clinical considerations. J Clin Diagnostic Res. 2015;9(6):18–24.
9. Polimerizacija kompozitnih smola [Internet]. Dental 4u.ba. 2015. Available from: <http://dental4u.ba/aktuelnosti-iz-stomatologije/clanci/polimerizacija-kompozitnih-smola>
10. Milosevic M. Polymerization mechanics of dental composites-advantages and disadvantages. Procedia Eng. 2016;149:313–20.

11. Al-Ahdal K, Ilie N, Silikas N, Watts DC. Polymerization kinetics and impact of post polymerization on the degree of conversion of bulk-fill resin-composite at clinically relevant depth. *Dent Mater.* 2015;31(10):1207–13.
12. Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater.* 2006;22(12):1143–9.
13. Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med.* 2001;12(2):136–51.
14. 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.
15. Shin WS, Li XF, Schwartz B, Wunder SL, Baran GR. Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. *Dent Mater.* 1993;9(5):317–24.
16. Marovic D, Panduric V, Tarle Z, Ristic M, Sariri K, Demoli N, et al. Degree of conversion and microhardness of dental composite resin materials. *J Mol Struct.* 2013;1044:299–302.
17. 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):92–101.
18. Hasani E, Panahandeh N, Shamszadeh S, Abrandabadi AN, Sheikh-Al-Eslamian SM. Hygroscopic expansion of bulk fill composites: A three-month report. *Brazilian Dent Sci.* 2018;21(2):172–6.
19. Ferracane JL. Buonocore memorial lecture: Placing dental composites - A stressful experience. *Oper Dent.* 2008;33(3):247–57.

20. Kim RJ, Kim YJ, Choi NS, Lee IB. Polymerization shrinkage, modulus, and shrinkage stress related to tooth-restoration interfacial debonding in bulk-fill composites. *J Dent.* 2015;43(4):430–9.
21. Goldberg M. In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components: A review. *Clin Oral Investig.* 2008;12(1):1–8.
22. 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.
23. Corral Núñez C, Vildósola Grez P, Bersezio Miranda C, Alves Dos Campos E, Fernández Godoy E. Revisión del estado actual de resinas compuestas bulk-fill. *Rev Fac Odontol.* 2015;27(1):177–96.
24. Garoushi S, Säilynoja E, Vallittu PK, Lassila L. Physical properties and depth of cure of a new short fiber reinforced composite. *Dent Mater.* 2013;29(8):835–41.
25. Hickel R, Einsatztechnik N. Bulk Fill-Komposite. 2014;124:19–28.
26. Mihanović D, Barić J, Varga K. Bulk kompozitni materijali. *Sonda.* 2014;12:72–3.
27. 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.
28. Osredečki M, Rezo V, Janković B. Kompozitni materijali male kontrakcije. *Sonda.* 2012;13:71–3.
29. Fugolin AP, Pfeifer CS. New resins for dental composites. *J Dent Res.* 2017;96(10):1085–91.
30. Haugen HJ, Marovic D, Par M, Thieu MK, Reseland JE, Johnsen GF. Bulk fill composites have similar performance to conventional dental composites. *Int J Mol Sci.* 2020;21(14):1–20.



31. Vyver A Van Der. Clinical application of a new flowable base material for direct and indirect restorations. *Int Dent Sa.* 2010;12(5):18–27.
32. 3M Filtek One Bulk Fill Restaurative, Overcoming the myths of bulk fill composite materials [Internet]. 3M, United States. 2017. p. 1–8.  
Available from: <https://multimedia.3m.com/mws/media/1460827O/4-overcome-the-myths-of-bulk-fill.pdf>
33. Ivoclar Vivadent. Scientific Documentation 3sPowerCure Product system [Internet]. Ivoclar Vivadent, Schaan. 2019. p. 10–2.  
Available from: <https://www.ivoclarvivadent.in/en-in/download-centre/scientific-documentation/>
34. Leprince JG, Palin WM, Vanacker J, Sabbagh J, Devaux J, Leloup G. Physico-mechanical characteristics of commercially available bulk-fill composites. *J Dent.* 2014;42(8):993–1000.
35. Dr. Bizga T. Five things you need to know about bulk fill composite resins. Dental products report Ebook, Bisco [Internet]. 2017.  
Available from: <https://www.dentalproductsreport.com/view/five-things-you-need-know-about-bulk-fill-composite-resins>
36. Miloš M. Primjena Filtek bulk fill posterior kompozitnog materijala u restaurativnoj dentalnoj medicini. *Vjesnik dentalne medicine.* 2015;23:20–2.
37. Price RB, Ferracane JL, Shortall AC. Light-curing units. *J Dent Res.* 2015;94(9):1179–86.
38. Knežević A, Ristić M, Tarle Z, Pichler G, Musić S. Stupanj konverzije i temperaturni porast kod kompozita polimeriziranih LED-uređajima različitog intenziteta. *Acta stomatologica Croatica.* 2008;42(1):19–29.

39. Sethi N. Light curing: do we underestimate the importance of our light source? [Internet]. 2014. Available from: <https://www.dentistry.co.uk/2014/10/29/light-curing-underestimate-importance-light-source/>
40. Ham WT, Mueller HA, Ruffolo JJ, Clarke AM. Sensitivity of the retina to radiation damage as a function of wavelength. *Photochem Photobiol.* 1979;29(4):735–43.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. Bouschlicher MR, Rueggeberg FA, Wilson BM. Correlation of bottom-to-top surface microhardness and conversion ratios for a variety of resin composite compositions. *Oper Dent.* 2004;29(6):698–704.
45. Moore BK, Platt JA, Borges G, Chu TMG, Katsilieri I. Depth of cure of dental resin composites: ISO 4049 depth and microhardness of types of materials and shades. *Oper Dent.* 2008;33(4):408–12.
46. Bolaños-Carmona V, Benavides-Reyes C, González-López S, González-Rodríguez P, Alvarez-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.
47. R&D Report Tetric EvoCeram Bulk Fill, Tetric EvoFlow Bulk Fill, No.20 March 2015. Ivoclar Vivadent AG. Available from: <http://www.ivoclarvivadent.com>

48. Algamaiah H, Silikas N, Watts DC. Conversion kinetics of rapid photo-polymerized resin composites [published online ahead of print, 2020 Aug 11]. *Dent Mater.* 2020;S0109-5641(20)30195-0. doi:10.1016/j.dental.2020.07.008
49. 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 Feb 28-29; Zagreb, Croatia. *Acta stomatol Croat.* 2020;54(2):210–21.
50. Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. Energy dependent polymerization of resin-based composite. *Dent Mater.* 2002;18(6):463–9.
51. Emami N, Söderholm KJ. How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-cured resin composites. *Eur J Oral Sci.* 2003;111(6):536–42.
52. Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. *J Dent Res.* 2005;84(7):659–62.
53. Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis Jr JW. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. *Oper Dent.* 1994;19(1):26–32.
54. Selig D, Haenel T, Hausnerová B, Moeginger B, Labrie D, Sullivan B, et al. Examining exposure reciprocity in a resin based composite using high irradiance levels and real-time degree of conversion values. *Dent Mater.* 2015;31(5):583–93.
55. Hadis M, Leprince JG, Shortall AC, Devaux J, Leloup G, Palin WM. High irradiance curing and anomalies of exposure reciprocity law in resin-based materials. *J Dent.* 2011;39(8):549–57.
56. Par M, Marovic D, Attin T, Tarle Z, Tauböck TT. The effect of rapid high-intensity light-curing on micromechanical properties of bulk-fill and conventional resin composites. *Sci Rep.* 2020;10(1):1–10.

57. Ilie N, Bucuta S, Draenert M. Bulk-fill resin-based composites: An in vitro assessment of their mechanical performance. *Oper Dent*. 2013;38(6):618–25.
58. van Dijken JWV, Pallesen U. Posterior bulk-filled resin composite restorations: A 5-year randomized controlled clinical study. *J Dent*. 2016;51:29–35.
59. Lempel E, Óri Z, Szalma J, Lovász BV, Kiss A, Tóth Á, et al. Effect of exposure time and pre-heating on the conversion degree of conventional, bulk-fill, fiber reinforced and polyacid-modified resin composites. *Dent Mater*. 2019;35(2):217–28.
60. Anand Yokesh CA, Hemalatha P, Muthalagu M, Robert Justin M. Comparative evaluation of the depth of cure and degree of conversion of two bulk fill flowable composites. *J Clin Diagnostic Res*. 2017;11(8):86–9.
61. Yu P, Yap AUJ, Wang XY. Degree of conversion and polymerization shrinkage of bulk-fill resin-based composites. *Oper Dent*. 2017;42(1):82–9.
62. Alshali RZ, Silikas N, Satterthwaite JD. Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals. *Dent Mater*. 2013;29(9):213–7.

## 7. ŽIVOTOPIS

Ana Crnadak rođena je 15. lipnja 1995. godine u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole 2010. godine upisuje V. gimnaziju u Zagrebu gdje s odličnim uspjehom maturira 2014. godine. Te godine upisuje Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Akadske godine 2015./2016. i 2016./2017. bila je demonstratorica na Katedri za histologiju i embriologiju, a 2018./2019. na Zavodu za restaurativnu dentalnu medicinu i endodonciju. Članica je studentske sekcije za oralnu kirurgiju te je kao predavač sudjelovala na 1., 2. i 3. Kongresu studenata dentalne medicine. Od akademske godine 2018./2019. voditeljica je „Geronto projekta“ koji se bavi oralnim zdravljem osoba starije životne dobi. Sudjelovala je i na aktivnostima projekta „Zubić“.

U listopadu 2018. pohađa radni tečaj „Strojne tehnike obrade kanala i termoplastične tehnike punjenja korijenskog kanala“.

Tijekom studiranja asistirala je u nekoliko privatnih ordinacija.

Niz godina volontira s djecom i mladima u Odredu izviđača „MP“.