Utjecaj kratkotrajne polimerizacije svjetlom visokog intenziteta na apsorpciju vode i topljivost bulk-fill kompozita

Klarić, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:127:753404

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-14**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb School of Dental Medicine Repository

Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Nikolina Klarić

UTJECAJ KRATKOTRAJNE POLIMERIZACIJE SVJETLOM VISOKOG INTENZITETA NA APSORPCIJU VODE I TOPLJIVOST BULK-FILL KOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2021.

Rad je ostvaren na Zavodu 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: Kornelija Klarić, mag. educ. philol. croat.; mag. philol. slav. merid.

Lektor engleskog jezika: Jerka Mijić, mag. educ. philol. ang.

Sastav Povjerenstva za obranu diplomskog rada:

1. _____

2. _____

3. _____

Datum obrane rada: _____

Rad sadrži: 39 stranica

5 tablica

8 slika

1 CD

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

Zahvala

Zahvaljujem mentorici, izv.prof.dr.sc. Danijeli Marović na ljubaznosti, dodijeljenim savjetima u izradi ovog rada te prenesenom znanju u našoj dosadašnjoj suradnji preko izbornog kolegija Projekt.

Puno hvala dr.sc. Mateju Paru koji je odgovoran za statističku analizu rezultata ovog istraživanja.

Posebno hvala mojim roditeljima i sestri koji su od početka bili uz mene i kao podrška proživjeli svaki ispit koji sam položila.

Zahvaljujem svojim srednjoškolskim prijateljicama, Nikolini i Mirti na svakom savjetu pri dilemama koje su se pronašle na mome putu tijekom sveučilišnog obrazovanja.

Zahvaljujem svojim kolegicama s fakulteta što smo si međusobno bile podrška.

Zahvaljujem Matiji koji je uspio preživjeti zadnje dane moga obrazovanja.

Najljepše hvala svima!

UTJECAJ KRATKOTRAJNE POLIMERIZACIJE SVJETLOM VISOKOG INTENZITETA NA APSORPCIJU VODE I TOPLJIVOST *BULK-FILL* KOMPOZITA

Sažetak

Svrha ovog istraživanja bila je ispitati utjecaj kratkotrajne polimerizacije visokog intenziteta na apsorpciju vode i topljivost nove generacije *bulk-fill* kompozitnih materijala.

Ispitano je pet materijala: četiri *bulk-fill* kompozita, Filtek One Bulk Fill (3M, St. Paul, SAD), Tetric PowerFill (Ivoclar Vivadent, Schaan, Lihtenštajn), Tetric PowerFlow (Ivoclar Vivadent), SDR (Dentsply, Konstantz, Njemačka) i jedan konvencionalni kompozit Filtek Z250 (3M). Kompozitni uzorci promjera 9 mm i visine 2 mm (n=6) polimerizirani su LED lampom (Bluephase® PowerCure, Ivoclar Vivadent) u kojem je standardna skupina uzoraka polimerizirana tijekom ukupno 40 s obostrano (1193 mW/cm^2) te 3s skupina tijekom 3 s jednostrano (3053 mW/cm^2). Apsorpcija vode i topljivost mjereni su ISO 4049 metodom do 30 dana imerzije. Rezultati su statistički obrađeni pomoću jednosmjerne ANOVA-e uz Tukeyevu post-hoc korekciju, a t-testom uspoređeni su različiti protokoli polimerizacije za isti materijal ($p<0.05$).

Trisekundni potokol polimerizacije utjecao je na apsorpciju vode i topljivost gotovo svih materijala. Filtek One Bulk Fill pokazao je značajno najviše vrijednosti apsorpcije vode i topljivosti, a Tetric PowerFlow pokazao se stabilnim materijalom s niskim vrijednostima ispitanih parametara. Saturacija uzoraka za vrijeme imerzije postignuta je kod niskoviskoznih *bulk-fill* kompozita već nakon dva tjedna, a kod ostalih materijala nije postignuta ni nakon 30 dana.

Utjecaj kratkotrajne polimerizacije na apsorpciju vode bio je ovisan o vrsti materijala. Kratkotrajna polimerizacija uzrokovala je povećanje topljivosti što se može pripisati nastanku kratkolančanih oligomera i izlučivanjem nepolimeriziranih monomera.

Ključne riječi: *bulk-fill* kompoziti*;* kratkotrajna polimerizacija vrlo visokim intenzitetom*;* apsorpcija vode; topljivost

INFLUENCE OF RAPID POLYMERIZATION WITH HIGH LIGHT-INTENSITY ON WATER SORPTION AND SOLUBILITY OF BULK-FILL COMPOSITES

Summary

The aim of the study was to examine the influence of rapid high-intensity polymerisation on water sorption and solubility of contemporary bulk-fill composite materials.

Five composite materials were tested: four bulk-fill materials, Filtek One Bulk Fill (3M, St. Paul, USA), Tetric PowerFill (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Tetric PowerFlow (Ivoclar Vivadent), SDR (Dentsply, Konstanz, Germany), and one conventional composite (Filtek Z250, 3M). Composite specimens, 9 mm in diameter and 2 mm high (n = 6), were polymerized using an LED curing unit (Bluephase® PowerCure, Ivoclar Vivadent). In the standard group, specimens were polymerised for a total of 40 s on both sides (1193 mW/cm^2) and in the 3s group for 3 s on one side (3053 mW/cm^2). Water sorption and solubility were measured by the ISO 4049 method during 30 days of immersion. Results were analysed with one-way ANOVA with Tukey's adjustment, and a t-test compared different polymerisation protocols for the same material ($p<0.05$).

The three-second polymerization protocol affected the water sorption and solubility of almost all materials. Filtek One Bulk Fill showed significantly higher water sorption and solubility, while Tetric PowerFlow proved to be a stable material with low values of tested parameters. Sample saturation during immersion was achieved in low-viscosity bulk-fill composites after only two weeks, while in other materials it was not achieved even after 30 days.

The effect of rapid polymerization on water sorption was material dependent. However, the three-second polymerization method caused an increase in solubility, which can be attributed to the formation of short-chain oligomers and the elusion of unreacted monomers.

Keywords: bulk-fill composites; rapid polymerization with very high light intensity; water sorption; solubility

SADRŽAJ

1. UVOD 1
1.1. Kompozitni materijali 2
1.2. *Bulk-fill* kompoziti 3
1.2.1. Podjela *bulk-fill* kompozita 3
1.2.2. Izmijenjen sastav *bulk-fill* kompozita 4
1.3. Polimerizacijski uređaji 6
1.3.1. LED polimerizacijski uređaji 7
1.3.2. Bluephase PowerCure 8
1.4. Apsorpcija vode i topljivost 9
1.5. Svrha rada 11
2. MATERIJALI I POSTUPCI 12
3.1. Materijali 13
3.2. Postupci 13
3.2.1. Izrada uzoraka i skupine 15
3.2.2. Mjerenja apsorpcije vode i topljivosti 17
3.3.3.Statistička analiza 17
3. REZULTATI 18
4. RASPRAVA 22
4.1. Apsorpcija vode 23
4.1.1. Prva nul-hipoteza 23
4.1.2. Druga nul-hipoteza 24
4.2. Topljivost 26
4.2.1. Treća nul-hipoteza 26
4.2.2. Četvrta nul-hipoteza 27
5. ZAKLJUČAK 29

6. LITERATURA 31
7. ŽIVOTOPIS 38

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

Bis-GMA – bisfenol-A-glicidl-metakrilat

EGDMA – etilen-glikol-dimetakrilat

DEGDMA – dietilen-glikol-dimetakrilat

DMA – dimetakrilat

HEMA – 2-hidroksietil-metakrilat

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

MAA – metakrilna kiselina

MMA – metil-metakrilat

neagl. – neaglomerirano

neagr. – neagregirano

p. – punilo

TEGDMA – trietilen-glikol-dimetakrilat

UDMA – uretan-dimetakrilat

UDMA-Bis-EMA – uretan-dimetakrilat-bisfenol-A-etil-metakrilat

1. UVOD

1.1. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali sastoje se od četiri osnovne komponente:

- polimerne matrice (organskog dijela)
- čestice punila (dispergiranoga anorganskog dijela)
- spojnog sredstva
- sustava inicijatora

te mnogobrojnih dodataka koji upotpunjuju njihova svojstva (Tablica 1.). Kompozitni materijali dijele se prema veličini čestica punila, konzistenciji/viskoznosti, boji i transparentnosti, broju komponenti/načinu polimerizacije, kliničkoj primjeni i djelovanju na tvrdo zubno tkivo (eksperimentalni kompoziti). Značajnija podjela kompozita za ovo istraživanje je podjela prema kliničkoj primjeni u koju se svrstavaju *bulk-fill* kompoziti, a razlikuju se od konvencionalnih kompozita prema debljini nanošenja sloja materijala u kavitet (1, 2).

Tablica 1. Sastav kompozitnih materijala.

SASTAV KOMPOZITNIH MATERIJALA	
Organska matrica	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA, HEMA, EGDMA, MMA, MAA...
Anorgansko punilo	čestice koloidnog silicija, barij-silikata, stroncij/borosilikatnog stakla, kvarca, cinkova silikata, litij-aluminijeva silikata te itrijevog i iterbijevog trifluorida
Međugranično vezujuće sredstvo	γ-metaksiloksipropiltrimetoksisilan, tzv. silan
Inicijatori polimerizacije	Kemijski polimerizirajući: benzoil-peroksid i tercijarni amini Svjetlosno polimerizirajući: kamfokinon (468 nm), lucirin TPO (410 nm), Irgacure (385 nm), Ivocerin (408nm)
Inhibitori polimerizacije	hidrokinon i monoetil-eter
Apsorberi UV zraka	2-hidroksi-4-metoksi-benzofen

Bis-GMA: bisfenol-A-glicidl-metakrilat, Bis-EMA: bisfenol-A-etil-metakrilat, UDMA: uretan-dimetakrilat, TEGDMA: trietilen-glikol-dimetakrilat, HEMA: 2-hidroksietil-metakrilat, EGDMA: etilen-glikol-dimetakrilat, MMA: metil-metakrilat, MAA: metakrilna kiselina

1.2. *Bulk-fill* kompoziti

Konvencionalni kompoziti unose se u kavitet u sloju do 2 mm kako bi se smanjilo polimerizacijsko skupljanje, no nedostatak inkrementalne tehnike duže je vrijeme trajanja izrade restauracije zuba, zarobljivanje zraka između slojeva kompozita te kontaminacija između slojeva. Stoga, kako bi se izbjegli navedeni nedostatci konvencionalnih kompozita, na tržištu se pojavio *bulk-fill* kompozit s kojim se postiže homogenija restaurativna jedinica jer se kompozit postavlja u kavitet i polimerizira u debljini sloja od 4 do 5 mm (3).

1.2.1. Podjela *bulk-fill* kompozita

S obzirom na viskoznost *bulk-fill* kompoziti mogu se podijeliti na visokoviskozne i niskoviskozne; prema načinu polimerizacije na svjetlosno polimerizirajuće i dualno polimerizirajuće, te prema načinu aktivacije na sonično aktivirajuće *bulk-fill* kompozite (4). Tvorničke predstavnike navedene podjele *bulk-fill* kompozita mogu se vidjeti u Tablici 2.

Tablica 2. Podjela *bulk-fill* kompozita.

PODJELA *BULK-FILL* KOMPOZITA	**PRIMJER PROIZVOĐAČA**
Visokoviskozni	Filtek One Bulk-Fill Restorative (3M ESPE, St. Paul, SAD) Tetric EvoCeram Bulk-Fill, Tetric PowerFill (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) X-tra fil (Voco, SAD)
Niskoviskozni	SDR (Dentsply, Konstanz, Njemačka) Filtek Bulk-Fill Flowable (3M ESPE) Tetric EvoFlow Bulk-Fill, Tetric PowerFlow (Ivoclar Vivadent) X-tra base (Voco)
Sonično akitvirajući	SonicFill 3 (KerrOrange, SAD)
Dualno polimerizirajući	Fill Up (Coltene,Altstätten, Switzerland) HyperFil (Parkell, New York, SAD)

Upravo viskoznost *bulk-fill* kompozita određuje dvije tehnike postavljanja kompozita u kavitet. Niskoviskozni *bulk-fill* kompoziti zbog smanjene količine čestica punila preporučaju se stavljati *bulk-fill* tehnikom u dva koraka. U ovoj je tehnici niskoviskozni *bulk-fill* kompozit

zamjena za dentin, a završnim slojem visokoviskoznoga konvencionalnog kompozita ostvaruje se potrebna estetika. Osim estetike, razlog je dodatnog sloja iznad niskoviskoznog *bulk-fill* kompozita zaštita zbog smanjene otpornosti i razine trošenja niskoviskoznog *bulk-fill* kompozita na okluzalne sile. Visokoviskozni *bulk-fill* kompozit zbog dobrih mehaničkih svojstava postavlja se u kavitet tehnikom u jednom koraku, koja ujedno predstavlja pravu *bulk-fill* tehniku kojom se nastoji smanjiti trajanje kliničkog postupka i na taj način ispuniti svrhu *bulk-fill* kompozita (3).

1.2.2. Izmijenjen sastav *bulk-fill* kompozita

Kako bi se omogućila tehnika postavljanja kompozita u kavitet u slojevima od 4 do 5 mm i dostatna polimerizacija takvog kompozita, bila je potrebna prilagodba ili izmjena sastava *bulk-fill* kompozita u odnosu na konvencionalne kompozite.

Stoga se *bulk-fill* kompozit razlikuje od konvencionalnog kompozita u sljedećim elementima:

1) novi sustav fotoinicijatora

   U Tetric EvoCeram Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) materijalu po prvi put ukomponiran je novi sustav fotoinicijatora koji nije temeljen na kamforkinonu i tercijarnom aminu kao koinicijatoru. Komercijalni naziv novog fotoinicijatora je *Ivocerin*, tzv. derivat benzoil germanija (5, 6). Navedeni fotoinicijator reaktivniji je od kamforkinona radi maksimalne apsorpcije vidljivog dijela spektra šire valne duljine od 370 do 460 nm te za razliku od kamforkinona aktivira barem dva slobodna radikala (7).

2) povećanje translucencije

   Dubina polimerizacije ograničena je slabljenjem polimerizacijskog svjetla što je u obrnuto proporcionalnoj korelaciji s povećanjem translucencije kompozita. Podudaranje refraktornog indeksa između matrice i punila, promjena veličine, oblika i premaza čestica punila moguća su rješenja povećanja translucencije *bulk-fill* kompozita (8, 9). Povećanje translucencije kompozita radi dubljeg prodora polimerizacijskog svjetla svakako manje zadovoljava estetske zahtjeve restauracije, no može poslužiti kao izvrsno rješenje *bulk-fill* tehnike u dva koraka.

   No, postoje određeni materijali koji omogućuju velik prodor svjetlosti u dublje slojeve materijala jer imaju veliku translucenciju prije polimerizacije, a pritom

estetika nije narušena. Kod takvih materijala smanjuje se translucencija tijekom polimerizacije i nakon nje poprimaju opakniju boju sličniju dentinu bez narušavanja dostatne polimerizacije. Navedena inovacija zove se „*Aessencio technology*“ i sadrži ju materijal Tetric EvoFlow Bulk Fill te njegov nasljednik Tetric PowerFlow (6).

3) veličina čestica punila

   Povećanjem veličine čestica punila smanjuje se njihova ukupna površina te sama površina kontakta punila sa smolastom matricom. Upravo se na taj način omogućilo manje raspršenje i dublje prodiranje svjetlosti (10). Međutim, nanohibridni kompozitni materijali sadrže nanočestice koje su manje od valne duljine vidljivog spektra te na taj način onemogućuju raspršenje svjetlosti (11).

4) polimerizacijske lampe

   Kako bi se osigurala dostatna polimerizacija debelog sloja kompozita, za polimerizaciju *bulk-fill* materijala koriste se polimerizacijski uređaji visokog intenziteta. Uz novu generaciju uređaja vrlo visokog intenziteta, svakako je potrebno zadovoljiti minimalni intenzitet i njemu pridruženo trajanje prema uputama proizvođača materijala.

5) manje polimerizacijsko skupljanje i naprezanje

   Iako se *bulk-fill* kompoziti postavljaju *bulk-fill* tehnikom, nekoliko je ključnih elemenata u sastavu *bulk-fill* kompozita koji su doprinijeli manjem ili jednakom polimerizacijskom skupljanju u odnosu na konvencionalne kompozite. Tako Filtek One Bulk Fill Restorative sadrži monomer veće molekularne mase, aromatski uretan dimetakrilat (AUDMA) te adicijski fragmentacijski monomer (AFM, engl. *addition fragmentation monomer*). Dodatak monomera veće molekularne mase u sastav kompozita poznat je način smanjenja skupljanja kompozita pri polimerizaciji jer monomeri veće mase u odnosu na monomere manje mase stvaraju manju razliku u smanjenju udaljenosti monomera u polimernom lancu. Što se tiče AFM-a, inovativna je komponenta koja se fragmentira ako pri polimerizaciji dođe do povećanog naprezanja te se kasnije pri nižem nivou naprezanja može ponovno polimerizirati (12).

6) adicijski fragmentacijski reagens s prijenosom lanca (AFCT, engl. *addition-fragmentation chain transfer*):

   Neprestano usavršavanje i izmjena sastava kompozita u svrhu postavljanja *bulk-fill* tehnikom u kavitet doprinijeli su razvoju *bulk-fill* kompozita s dodatkom β-alil

sulfona u organskom matriksu. Današnji jedini komercijalni kompozit koji sadrži navedeni reagens je Tetric PowerFill, a osim postavljanja *bulk-fill* tehnikom reagens omogućuje ultra kratku polimerizaciju od 3 sekunde uz pripadajući uređaj plavih visokosjajnih svjetlećih dioda (LED, engl. *light emitting diode*). Mehanizam djelovanja reagensa skokovita je polimerizacija kojom se stvaraju kratkolančani polimeri. Svjetlosno aktivirani radikal fotoinicijatora stvara jednostruku vezu s AFCT reagensom (β-alil sulfonom) te dovodi do njegove fragmentacije i otpuštanja slobodnog elektrona metakrilatnog monomera. Navedena fragmentacijska komponenta povezat će se s novim monomerom ili će doći do druge reakcije prijenosa lanca te se na taj način terminira polimerizacija u kojoj su stvoreni kratki polimerni lanci. Ovakav način polimerizacije, koji je aktiviran i visokom svjetlosnom energijom, homogeniji je jer se istovremeno aktivira puno više monomera koji su uklopljeni u stabilne kratke polimerne ili oligomerne lance. Skraćeni naziv reakcije adicijski je fragmentacijski prijenos lanaca koji se tijekom polimerizacije natječe s konvencionalnom slobodnom radikalnom reakcijom koju sadrže svi kompozitni materijali. Slobodna radikalna reakcija, za razliku od AFCT-a, rezultira stvaranjem dugih međusobno povezanih polimernih lanaca i zarobljenih nepolimeriziranih monomera u istoj polimernoj mreži (13, 14).

1.3. Polimerizacijski uređaji

Razvojem svjetlosno polimerizirajućih kompozita pojavile su se na tržištu polimerizacijske lampe koje su omogućile inicijaciju polimerizacije pobuđivanjem fotoinicijatora koji je sastavni dio kompozita. Postoji više vrsta polimerizacijskih uređaja koji su se primjenjivali ili se primjenjuju u kliničkom radu:

- halogeni izvori svjetlosti, temeljeni na kvarc-volfram halogenom svjetlu;
- plazma uređaji, temeljeni na izboju plemenitog plina;
- argonski i pulsni laseri;
- LED diode.

LED izvori svjetlosti izbor su u upotrebi pri polimerizaciji kompozita iz razloga što su nadmašili nedostatke u odnosu na prethodno navedene uređaje. Primjer zašto su LED lampe praktičnije u svakodnevnome kliničkom radu od halogenih lampi učinkovito je pretvaranje

električne energije u svjetlosnu, jednostavno napajanje i održavanje, ne sadrže štetne niske i visoke neučinkovite valne duljine, dugotrajnije su i manjih dimenzija (15).

1.3.1. LED polimerizacijski uređaji

LED diode uređaji su temeljeni na tehnologiji zasnovanoj na plavim visokosjajnim svjetlećim diodama. To su poluvodički izvori svjetlosti koji na jednoj strani imaju katodu koja emitira elektrone pod utjecajem električne energije, a na drugoj strani anodu koja je nižega energetskog nivoa te emitira svjetlost kao višak energije koji nastaje prilikom prelaska elektrona s katode na anodu (16).

Prva generacija LED polimerizacijskih uređaja emitirala je plavo svjetlo spektra valne duljine u rasponu s maksimalnom apsorpcijom kamforkinona, ali su uređaji imali malu izlaznu snagu zbog čega se mislilo kako ti uređaji proizvode malo ili nimalo topline (17).

Promjenom konstrukcije LED polimerizacijskog uređaja u korist emisijske snage pojavila se druga generacija. Povećanjem broja emitirajućih dioda u jednoj LED pločici sada se isporučila veća količina fotona od halogenih i plazma izvora svjetlosti. Jedino što je ostalo isto u odnosu na prethodnu generaciju, uski je emisijski spektar što je značilo da nisu mogle pobuditi tadašnje alternativnije fotoinicijatore od kamforkinona kao što je Lucirin TPO za koji je trebalo obuhvatiti valne duljine manje od 420 nm (17).

Stoga se trećom generacijom LED polmerizacijskih uređaja nastojalo doskočiti problemu koji se nije riješio u prvoj i drugoj generaciji. U LED pločicu dodale su se dodatne LED diode koje su emitirale kraće valne duljine i tako su ti uređaji emitirali svjetlost plavoga i ljubičastog svjetla te su poznati pod nazivom viševalni („polywave“) uređaji (17). Ova generacija uređaja naglasila je problem nepodudaranja interpretiranoga prosječnog intenziteta svjetlosti od strane proizvođača koji nije bio istovjetan s homogenosti izlaznog snopa zraka (tzv. „beam profile“). S obzirom na to da izlazni snop zraka viševalnih uređaja ne dostavlja u svakom svojem području spektar plavoga i ljubičastog svjetla, izrazito je bitan njegov pravilan način upotrebe, a to je da se položaj izlaznog dijela uređaja rotira pri svakom novom ciklusu osvjetljavanja kako bi se osiguralo jednakomjerno stvrdnjavanje kompozitnog materijala (18).

Po uzoru na plazma polimerizacijske uređaje nastala je četvrta generacija LED polimerizacijskih uređaja s vrlo visokim intenzitetom zračenja, približno 3050 mW/cm^2. Naime, plazma polimerizacijski uređaji započeli su koncept kratkotrajne polimerizacije

svjetlošću vrlo visokog intenziteta koji je temeljen na recipročnoj vezi intenziteta zračenja i vremena osvjetljavanja kompozita (19). Plazma uređaji imali su izlazni intenzitet zračenja približno 2000 mW/cm^2 te, iako su zagovarali 3s polimerizaciju, nisu se našli u širokoj primjeni. Istraživanja su pokazala da takva polimerizacija ipak nije bila dovoljna za kvalitetnu polimerizaciju i zahtijevali su višestruke 3s polimerizacije kako bi kompoziti zadovoljili kliničku primjenu (20, 21).

1.3.2. Bluephase PowerCure

Bluephase PowerCure predstavnik je LED polimerizacijskih uređaja četvrte generacije koji sadrži četiri polimerizacijska programa s pripadajućim intenzitetima zračenja i vremenom ekspozicije koji su prikazani u Tablici 3. Uređaj je kompatibilan sa svjetlosno polimerizirajućim kompozitima koji sadrže fotoinicijatore koji se mogu aktivirati u rasponu valnih duljina od 385 nm do 515 nm (22).

Tablica 3. Polimerizacijski programi lampe Bluephase PowerCure.

PROGRAM	INTENZITET ZRAČENJA	VRIJEME EKSPOZICIJE
PreCure program	950 mW/cm^2 +/-10%	2 sekunde
High Power program	1200 mW/cm^2 +/-10%	5, 10, 20 sekundi
Turbo program	2100 mW/cm^2 +/-10%	5 sekundi
3s Cure-Mode	3050 mW/cm^2 +/-10%	3 sekunde

Od navedenih programa posebnu pažnju privlači 3s polimerizacijski protokol. Proizvođač navodi da su kompatibilni materijali koji se s tim protokolom mogu polimerizirati Adhese Universal, Tetric PowerFlow i Tetric PowerFill (svi Ivoclar Vivadent). Trisekundni program omogućuje dva ciklusa osvjetljavanja kompozita nakon čega slijedi pauza od 30 sekundi prije sljedećeg osvjetljavanja. Prema proizvođaču program se preporučuje koristiti za osvjetljavanje I. i II. razreda s okluzalne strane kada se može osigurati idealna pozicija polimerizacijske lampe. Kontraindikacije za korištenje 3s programa duboki su kaviteti, odnosno duboki karijesi te kaviteti V. razreda (22).

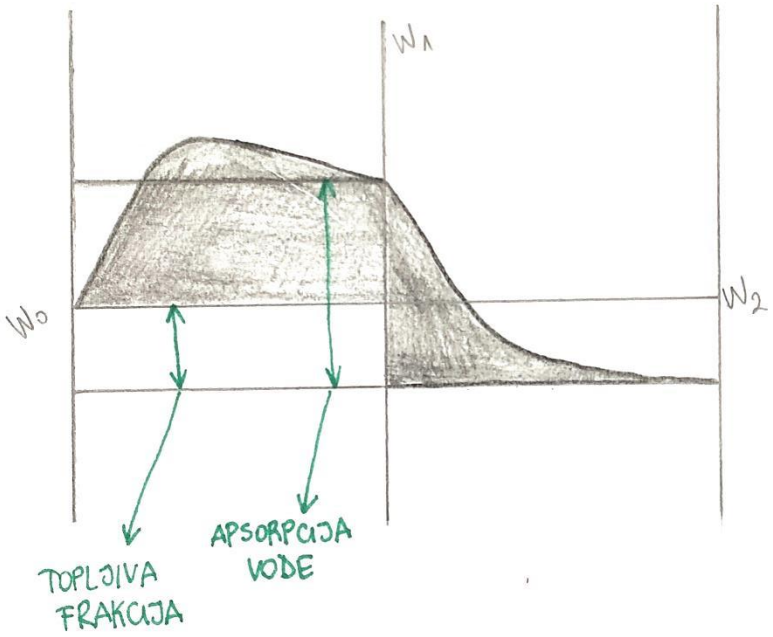
Osim vrlo visokog intenziteta svjetlosti, uređaj sadrži i *polyvision* tehnologiju, tzv. asistent za sigurnu polimerizaciju. Navedena inovacija omogućuje polimerizacijskoj svjetlosti prepoznati neadekvatnu poziciju polimerizacijske lampe tijekom osvjetljavanja kompozita. Ovisno o

poziciji lampe i kako bi se prevenirala redukcija količine energije koja je dostavljena kompozitu, uređaj zavibrira i produži vrijeme osvjetljavanja za 10%. Ako se uređaj nađe izvan usne šupljine, isti se automatski ugasi. Princip rada *polyvision* tehnologije temelji se na mjerenju reflektirane svjetlosti unutar 100 ms (22, 23, 24).

1.4. Apsorpcija vode i topljivost

Usna je šupljina agresivni medij jer se dentalni materijali uz neprestano prisustvo sline mogu disocirati, otpustiti topljive komponente, obojiti te korodirati u prisustvu kiseline. Navedeni kemijski procesi slabe svojstva, stabilnost i trajnost dentalnih materijala, a otpuštanje njihovih sastavnih komponenti u usnoj šupljini može negativno utjecati i na njegovu biokompatibilnost. Apsorpcija vode i topljivost pripadaju kemijskim svojstvima materijala, a većina restaurativnih dentalnih materijala podložni su apsoprciji vode i topljivosti. Uspoređujući apsorpciju vode kompozita s ostalim restaurativnim materijalima, kompoziti su pokazali najmanju količinu apsorbirane vode (0,17%), iza kojih ih slijede kompomeri (1,1%), pa smolom-modificirani staklenoionomerni cementi koji su pokazali najlošije rezultate (6%) (25). Takvi rezultati ipak su logični s obzirom na različitost sastava i hidrofilnosti pojedinih komponenti navedenih materijala. Staklenoionomerni cementi hidrofilni su i apsorbirana voda ima posrednu ulogu u acido-baznoj reakciji stvrdnjavanja, reakciji koja je bitna za razvoj svojstva materijala (25).

S obzirom na to da kompozitni materijali apsorbiraju vodu i indicirani su za direktne rastauracije u vlažnom mediju usne šupljine, bitno je istražiti utjecaj i posljedice apsorpcije vode na svojstva kompozitnih materijala. Posljedice su apsorbirane vode na kompozitni materijal diskoloracija direktne kompozitne restauracije i promjena mehaničkih svojstava zbog hidrolitičke degradacije punila koja narušava vezu smolasta matrica-punilo ili vezu između silana i čestica punila (26). Količina apsorbirane vode i topljivost kompozita uvjetovane su vrstom i količinom kompozitne smole, količinom punila i stupnjem konverzije monomera u polimer. Organski matriks najzaslužniji je za difuzijski kontroliran proces apsorpcije vode, a sastav punila za topljivost (27, 28).



Slika 1. Kinetika apsorpcije vode i topljivosti

Najjednostavniji je način mjerenja apsorpcije i topljivosti materijala pomoću praćenja promjene mase uzoraka za vrijeme imerzije, a zatim desikacije uzoraka do postignute konstantne mase. Slika 1. prikazuje graf kinetike apsorbirane vode i topljivosti. Na grafu se može iščitati da se oba procesa događaju istodobno te da je količina apsorbirane vode puno viša nego što se topljive komponente otpuštaju iz uzorka. Vrhunac izmjerene mase uzorka posljedica je količine vode koja difundira u uzorak i količina topljive komponente materijala koja difundira iz uzorka. Nakon postignutog vrhunca mase uzorka dolazi do smanjenja mase za vrijeme imerzije zato što počinje dominirati topljivost materijala jer tome dodatno pomaže otapanje u apsorbiranoj vodi (29).

Vrijednosti apsorpcije vode i topljivosti mogu se pratiti i međusobno uspoređivati s prikazom rezultata u obliku apsolutnih vrijednosti, kao udio od početne mase (%) ili kao promjena mase po jedinici volumena (Tablica 4.).

Tablica 4. Jednadžbe prikaza rezultata apsorpcije vode i topljivosti.

	prikaz apsolutnih vrijednosti (g)	**udio od početne mase (%)**	**promjena mase po jedini volumena (g/mm^3)**
Apsorpcija vode	$m_2(eq)-m_3$	((m2(eq)-m1)/m1)*100	$(m_2(eq)-m_3)/V$
Topljivost	m_1-m_3	((m1-m3)/m1)*100	$(m_1-m_3)/V$

1.5. Svrha rada

Svrha ovog istraživanja bila je utvrditi utjecaj polimerizacije uređajem vrlo visokog intenziteta zračenja pri kratkom vremenu ekspozicije od 3 sekunde na apsorpciju vode i topljivost *bulk-fill* kompozitnih materijala te ga usporediti sa standardnim načinom polimerizacije.

Postavljene nul-hipoteze glase:

1) nema razlike u apsorpciji vode između različitih *bulk-fill* kompozita unutar jednog načina polimerizacije

2) nema razlike u apsorpciji vode između istih *bulk-fill* kompozita polimeriziranih standardnim načinom polimerizacije ili kratkom polimerizacijom 3 sekunde s visokim intenzitetom zračenja

3) nema razlike u topljivosti između različitih *bulk-fill* kompozita unutar jednog načina polimerizacije

4) nema razlike u topljivosti između istih *bulk-fill* kompozita polimeriziranih standardnim načinom polimerizacije ili polimeriziranih 3 sekunde s visokim intenzitetom zračenja.

2. MATERIJALI I POSTUPCI

3.1. Materijali

Ispitalo se pet kompozitnih materijala, od toga dva visokoviskozna *bulk-fill* materijala:

- Tetric Powerfill (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein),
- Filtek One Bulk Fill Restorative (3M, St. Paul, SAD);

dva niskoviskozna *bulk-fill* materijala:

- Tetric PowerFlow (Ivoclar Vivadent),
- SDR Plus Bulk Fill Flowable (Dentsply Sirona, Charlotte, SAD),

te jedan konvencionalni kompozit:

- Filtek Z250 (3M).

U Tablici 5. navedeni su sastavi testiranih materijala te preporuke proizvođača o debljini sloja polimerizacije.

3.2. Postupci

Etičko povjerenstvo Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu odobrilo je provođenje ovog istraživanja pod rednim brojem: 05-PA-30-XXIII-1/2021.

Tablica 5. Sastav materijala korištenih u istraživanju prema uputama proizvođača i preporučena debljina sloja.

NAZIV MATERIJALA (KRATICA)	NAZIV PROIZVOĐAČA; GRAD, DRŽAVA [EC REP]; {LOT (i) EXP}	SASTAV – ORGANSKI DIO	SASTAV – ANORGANSKI DIO	VELIČINA ČESTICA ANORGANSKOG PUNILA	MASENI / VOLUMNI UDIO PUNILA (%)	DEBLJINA SLOJA
3M™ Filtek™ Z250 Universal Restorative	3M ESPE Dental Products; St. Paul, MN, SAD {NC44979 27.7.2023.}	UDMA, Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA	cirkonij/silicij	0,01-3,5 µm	-/ 60	od 2 do 2,5 mm
Tetric® PowerFill IVA	Ivoclar Vivadent AG; Schaan, Lihtenštajn {X56571 14.9.2022.}	matrica monomera – dimetakrilat (w = 20 - 21 %)	barijevo staklo, iterbij-trifluorid, miješani oksid, kopolimeri (w = 79 - 80 %)	40 nm – 3 µm	76 - 77 / 53 - 54	do 4 mm
3M™ Filtek™ One Bulk Fill Restorative A2	3M ESPE Dental Products; St. Paul, MN, SAD {NA61219 28.5.2022.}	AUDMA, diuretan-DMA, 1,12-dodekan-DMA	neagl./neagr. silicijsko p.	20 nm	~ 76,5 / ~ 58,5	do 5 mm
			neagl./neagr. cirkonijsko p.	4 - 11 nm		
			agr. cirkonij/silicij klaster p.	silicij: 20 nm cirokonij: 4 - 11 nm		
			iterbij-trifluorid p. (agl. čestice)	100 nm		
SDR® Plus Bulk Fill Flowable U (SDR)	Dentsply Caulk; Milford, DE, SAD [Dentsply DeTrey GmbH; Konstanz, Njemačka] {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 4mm
Tetric® PowerFlow IVA	Ivoclar Vivadent AG; Schaan, Lihtenštajn {Y15023 09.4.2021./ Z00V4H 20.7.2022.}	matrica monomera – dimetakrilat (w = 28 %)	barijevo staklo, iterbij-trifluorid, kopolimeri (w = 71 %)	0,1 µm – 30 µm	68,2 / 46,4	do 4 mm (za ispune I. i II. razreda)

neagl.: neaglomerirano, neagr.: neagregirano, agr.: agregirano, agl.: aglomerirane, p.: punilo, AUDMA: aromatični uretan-dimetakrilat, DMA: dimetakrilat, UDMA: uretan-dimetakrilat, TEGDMA: trietilenglikol-dimetakrilat

3.2.1. Izrada uzoraka i skupine

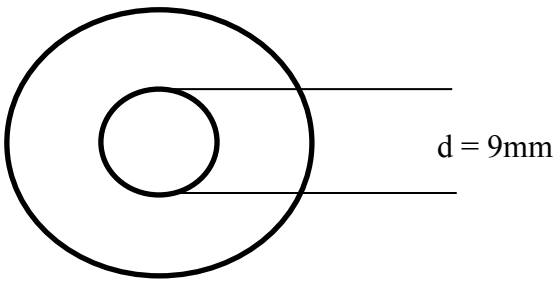
Za svaku skupinu i način polimerizacije prethodno navedenih materijala napravljeno je šest uzoraka. Kompozitni uzorci za apsorpciju vode i topljivost bili su izrađeni pomoću teflonskih kalupa, dimenzija promjera 9 mm i visine 2 mm (Slika 2.). Kalup je bio postavljen na transparentnu foliju i ispunjen nepolimeriziranim kompozitnim materijalom. Na kalup ispunjen materijalom bila je postavljena još jedna folija, a kalup s folijama bio je pritisnut aluminijskim utegom (promjera 40 mm i visine 3 mm) da bi se postigla ravna površina materijala prije polimerizacije.

Polimerizacija je provedena LED lampom četvrte generacije (Bluephase PowerCure, Ivoclar Vivadent) s jednim od dva načina polimerizacije:

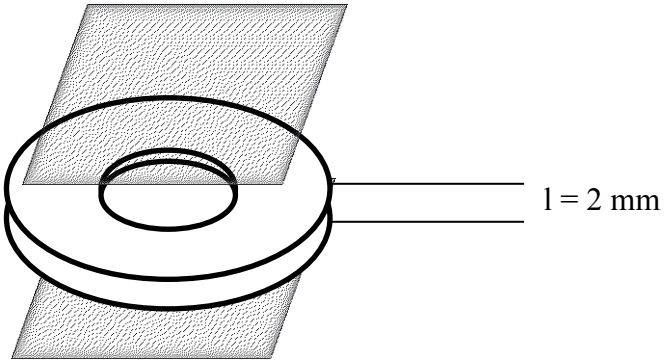
1. tijekom 3 sekunde s jedne strane s vrijednostima prosječno 3053,33 mW/cm^2 ili
2. 20 sekundi obostrano s vrijednostima prosječno 1193,33 mW/cm^2.

Mjerenje intenziteta svjetlosti provedeno je tri puta radiometrom ugrađenim u postolje lampe (Bluephase PowerCure, Ivoclar Vivadent) prije svakog postupka izrade uzoraka te je izračunana srednja vrijednost intenziteta.

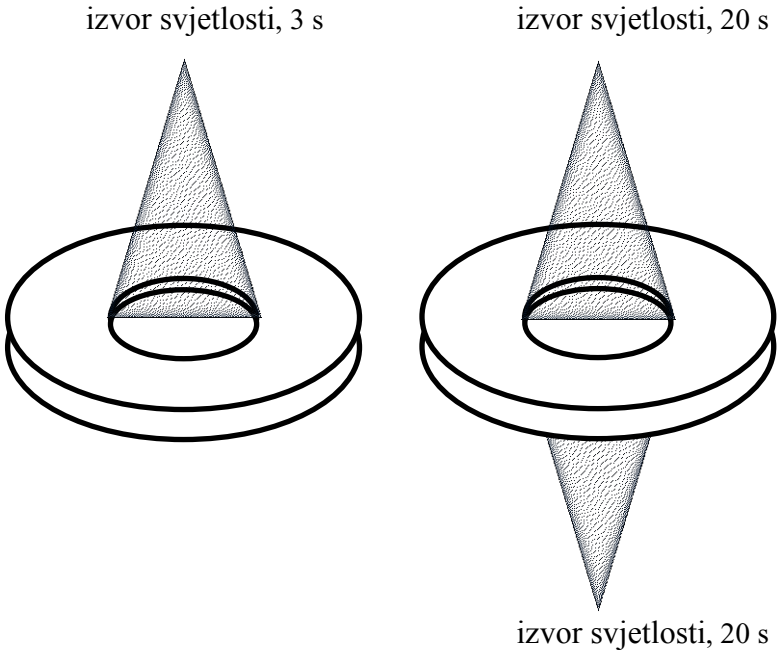
Rubovi polimeriziranih uzoraka bili su obrađeni brusnim papirom (Silicon carbide grinding paper, wet or dry, Grit500/P1000, Buehler, Lake Bluff, Illinois, SAD).



Slika 2. Horizontalan prikaz – promjer kalupa.



Slika 3. Prikaz visine kalupa i završna postava kalupa s transparentnim folijama prije polimerizacije.



Slika 4. Usporedba 3s polimerizacije (lijevo) i standardne skupine uzoraka (desno).

3.2.2. Mjerenja apsorpcije vode i topljivosti

Nakon što su uzorci napravljeni, bili su postavljeni u eksikator sa svježe isušenim silika-gelom. Uzorci su bili izvagani na analitičkoj vagi svaki dan (MS105 NewClassic, Mettler-Toledo AG, Švicarska) sve dok razlika između masa nije pala ispod 0,1 mg, tj. dok se nije uspostavila ravnoteža mase uzorka. Izmjerena vrijednost bila je označavala početnu masu uzorka (m_1). Nakon toga je svaki uzorak bio uronjen u plastične posude koničnog dna s 4 mL destilirane vode, koje su bile pohranjene na tamnom u inkubatoru na 37 ± 1^o C i izvagani nakon 1., 2., 3., 7., 14., 21., 28. i 30. dana imerzije ($m_2(t)$; t označava interval od početka imerzije). Prema uputama ISO standarda 4049, uzorci su prilikom mjerenja bili izvađeni iz destilirane vode, obrisani s jedne i s druge strane na staničevini sve dok više nije bilo vidljive vlage, a nakon toga su bili osušeni mahanjem 15 s u zraku. Nakon završetka imerzije uzorci su bili ponovno smješteni u eksikator sa silika-gelom te su bili vagani sve dok nisu postigli konstantnu masu (razlika mase između mjerenja manja od 0,1 mg) koja je označavala završnu masu (m_3). Ukupno je vrijeme desorpcije bilo 48 dana. Prema uputi proizvođača analitičke vage, prije svakog vaganja vrijednosti na vagi bile su stabilizirane na nulu, a masa uzorka bila je zapisana nakon zvučnog signala te oznake na zaslonu vage da je težina bila stabilna. Apsorpcija vode i topljivost bile su prikazane apsolutnim vrijednostima u gramima, a vrijednosti su bile dobivene razlikom između krajnjih vrijednosti:

$$\text{apsorpcija vode} = (m_2(eq) - m_3)\ \text{g}$$

$$\text{topljivost} = m_1 - m_3\ \text{g}$$

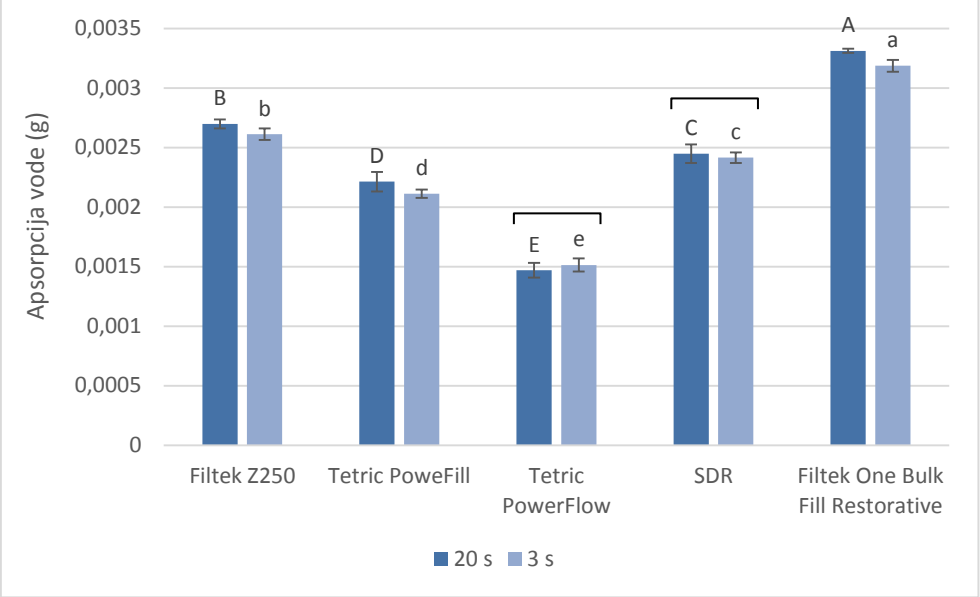
gdje $m_2(eq)$ predstavlja masu pri ekvilibriju.

3.3.3.Statistička analiza

Vrijednosti apsorpcije vode i topljivosti uspoređene su između materijala pomoću jednosmjerne ANOVA-e uz Tukeyevu post-hoc korekciju. Različiti protokoli polimerizacije za isti materijal usporedili su se t-testom. Za sve testove, p-vrijednosti manje od 0,05 smatrane su statistički značajnim.

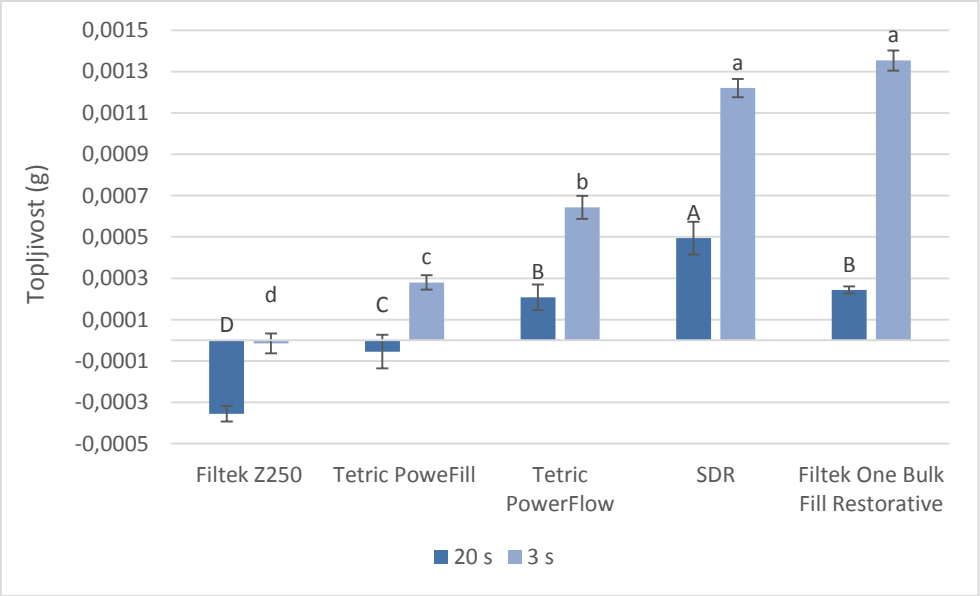
3. REZULTATI

Filtek One Bulk Fill materijal pokazao je najveću apsorpciju vode na obje skupine uzoraka, a Tetric PowerFlow pokazao je najmanju apsorpciju na obje skupine u odnosu na ostale materijale. Razlika apsorpcije vode između obje skupine statistički je značajna na sve materijale osim na Tetric PowerFlow i SDR. Apsorpcija vode veća je u gotovo svim skupinama materijala uzoraka koji su polimerizirani standardnim načinom osim na Tetric PowerFlow.



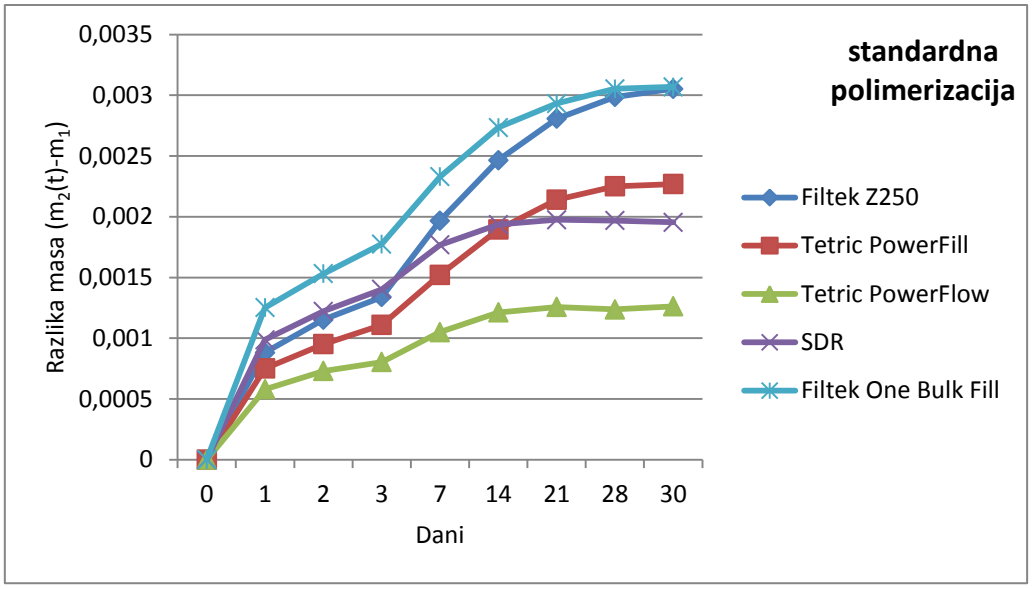
Slika 5. Usporedba apsorpcije vode između standardno polimeriziranih uzoraka i 3s polimeriziranih uzoraka. Ista slova (velika za 20 s, mala za 3 s) označavaju homogene skupine unutar protokola osvjetljavanja. Statistički slični parovi između skupina (20 s vs. 3s) označeni su uglatim zagradama.

Topljivost materijala veća je za sve skupine uzoraka koji su polimerizirani 3s protokolom. SDR uzorci polimerizirani standardnim protokolom pokazali su najveću topljivost za tu skupinu uzoraka, dok su Filtek One Bulk Fill i SDR pokazali najveću topljivost za 3s skupinu. Statistički slične vrijednosti topljivosti imaju Tetric PowerFlow i Filtek One Bulk Fill u standardnoj skupini nakon SDR-a. Negativne vrijednosti topljivosti pokazao je Filtek Z250 za obje skupine uzoraka te Tetric PowerFill za skupinu uzoraka polimeriziranu standardnim protokolom.

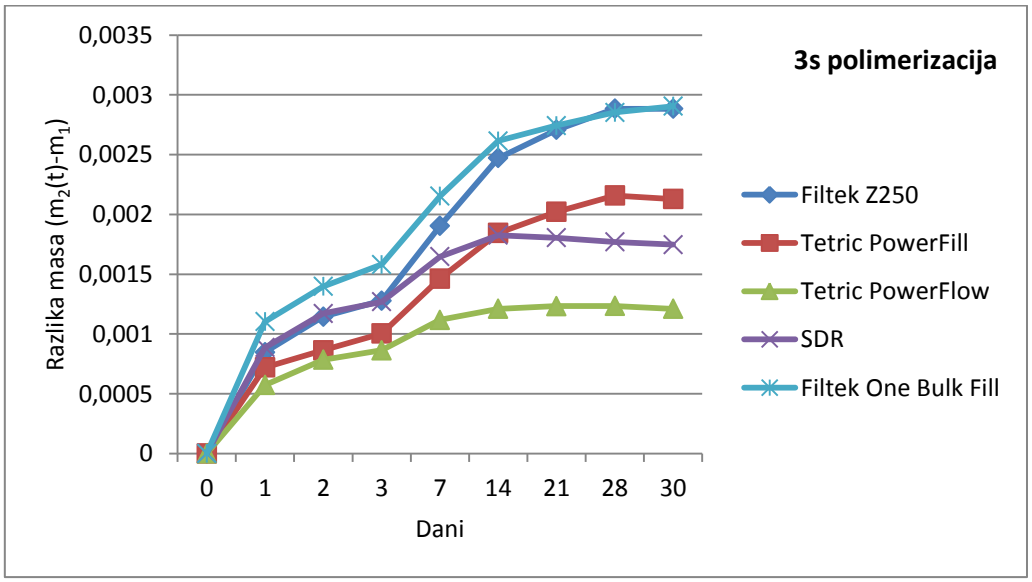


Slika 6. Usporedba topljivosti između standardno polimeriziranih uzoraka i 3s polimeriziranih uzoraka. Ista slova (velika za 20 s, mala za 3 s) označavaju homogene skupine unutar protokola osvjetljavanja. Postoji statistički značajna razlika pri usporedbi 3 s i 20 s polimerizacijskog protokola unutar istog materijala.

Na Slikama 7. i 8. možemo uočiti kako su uzorci Tetric PowerFlow i SDR materijala postigli plato promjene mase za vrijeme imerzije uzoraka već nakon dva tjedna, a drugi materijali to nisu postigli ni za 30 dana. Iznimka je Tetric PowerFill polimeriziran 3s protokolom nakon 28 dana (Slika 8.).



Slika 7. Razlika promjene mase uzorka po danima za vrijeme imerzije uzoraka polimeriziranih standardnim načinom.



Slika 8. Razlika promjene mase uzorka po danima za vrijeme imerzije uzoraka polimeriziranih 3s polimerizacijom.

4. RASPRAVA

U svrhu skraćenja trajanja kliničkih postupaka na tržištu su se pojavili *bulk-fill* kompoziti nove generacije koji se polimeriziraju svjetlom vrlo visokog intenziteta u kratkom trajanju osvjetljavanja. Prema trenutnim spoznajama, količina vode koju apsorbiraju te količina topljive komponente koju otpuštaju nije dosad ispitana u ovim eksperimentalnim uvjetima. Apsorpcija vode ima negativne posljedice na kompozitni materijal poput degradacije mehaničkih svojstava i skraćene dugotrajnosti ispuna, kao i njihove diskoloracije.

Stoga je svrha provedenog istraživanja odrediti apsorpciju vode i topljivost *bulk-fill* kompozitnih materijala nakon standardne polimerizacije i kratkotrajne polimerizacije visokog intenziteta tijekom 3 s. Budući da su utvrđene značajne razlike u apsorpciji vode i topljivosti među različitim materijalima, kao i značajne razlike između dva ispitivana polimerizacijska protokola za isti materijal, sve nul-hipoteze se odbacuju. Prva i četvrta nul-hipoteza su u potpunosti odbačene, a druga i treća djelomično.

4.1. Apsorpcija vode

Apsorpcija vode je difuzijski kontrolirani proces koji je prvenstveno vezan za organski dio kompozitnih materijala pa je obično smanjena kod materijala koji su više punjeni (30). Apsorpcija vode objašnjava se pomoću dviju teorija: jedna govori u prilog slobodnom volumenu u polimeriziranom kompozitu, a druga teorija o interakciji vode sa sastavnicama kompozita. Teorija slobodnog volumena objašnjava se apsorpcijom otapala u slobodne prostore polimerne mreže, a teorija interakcije objašnjava se stvaranjem veze između vode i hidrofilne ionske grupe polimernog lanca (31).

4.1.1. Prva nul-hipoteza

U našem istraživanju, količina punila nije bila korelirana s intenzitetom apsorpcije vode jer su dva najviše punjena materijala, Filtek One Bulk Fill i kontrolni konvencionalni kompozit Filtek Z250 bili dva materijala koja su pokazala najveću apsorpciju. Svi materijali pokazali su različitu apsorpciju pa je prva nul-hipoteza odbačena.

Razlog visokoj apsorpciji vode za materijal Filtek One Bulk Fill vjerojatno leži u činjenici da sadrži nano-punila koja imaju tendenciju aglomeraciji zbog njihovog visokog udjela, velike površine nano-čestica i relativno malom udjelu smole. Aglomerirane čestice ne dozvoljavaju

penetraciju smole u njihovo središte pa se stvara lošija veza između punila i smole u tako polimeriziranome materijalu. Osim nepostojanja fizičkih barijera difuziji vode u središte uzorka preko aglomeriranih punila, možemo pretpostaviti da je jedan od uzroka visokoj apsorpciji vode također i silanizacija punila. Silan, koji se nalazi na površini čestica punila, pokazuje sklonost hidrolizi, osobito ako nije prisutna kopolimerizacija sa smolastim monomerima organskog matriksa (32). Molekule silana, osobito u nevezanom obliku kakav se nalazi kod čestica punila koje imaju preveliku silanizaciju ili u već spomenutom slučaju aglomeracije čestica, pri izlaganju vode lako hidroliziraju te tako stvaraju difuzijske putove kojima se olakšava daljnja apsorpcija vode. Visok udio punila ne mora značiti nižu apsorpciju vode, već kakva su ta punila, nesilanizirana, prepolimerizirana ili aglomerirana, što su razmatrala i prijašnja istraživanja (33, 34). Naše prethodno dugoročno istraživanje apsorpcije vode uzoraka polimeriziranih standardnim protokolom tijekom 90 dana potvrđuje sadašnje rezultate jer su zamijećeni isti obrasci apsorpcije na Tetric PowerFlow i Filtek One Bulk Fill (35).

Apsorpcija vode kod materijala Filtek Z250 također je neočekivana zbog velikog udjela punila. Kako ovaj materijal, za razliku od Filtek One Bulk Fill, ne sadrži nano-punila, ne može se ponuditi isto objašnjenje. Alshali i sur. zaključuju da su kompoziti temeljeni na smoli Bis-EMA i uretan-dimetakrilat-bisfenol-A-etil-metakrilat (UDMA-Bis-EMA) hidrofobniji, a kompoziti temeljeni na Bis-GMA i dietilen-glikol-dimetakrilat (DEGDMA) smoli hidrofilniji (33). Hidrofilnost smole objašnjava se povećanim afinitetom vode na skupine molekula koje smola sadrži u svojoj strukturi te se lako veže na hidroksilne grupe Bis-GMA ili eterske grupe TEGDMA-e za razliku od Bis-EMA smole koja ne sadrži hidroksilne grupe. Upravo zamjenom TEGDMA-e s Bis-EMA-om ili UDMA-om u kompozitima temeljenim na Bis-GMA smoli dovest će do smanjenja apsorpcije (30). Proizvođač navodi kako je većina TEGDMA izbačena iz sastava Filtek Z250, što je potvrđeno u istraživanju Boaro i sur. Tragovi TEGDMA-e u ovom materijalu mogli bi doprinijeti povećanoj hidrofilnosti i posljedičnoj apsorpciji vode (36).

4.1.2. Druga nul-hipoteza

Drugom nul-hipotezom željeli smo ispitati utjecaj načina osvjetljavanja na apsorpciju vode. Količina apsorbirane vode kompozitnih materijala ovisi o učinkovitosti polimerizacije, hidrofilnosti organske smolaste matrice, količini i vrsti punila (37). Rezultati apsorpcije vode

u istraživanjima najčešće se uspoređuju sa stupnjem konverzije i gustoćom polimernih lanaca (37, 38). Korelacija apsorbirane vode sa stupnjem konverzije obrnuto je proporcionalna jer se većim povezivanjem monomera u polimer smanjuje slobodni prostor za difuziju vode između kompozitne polimerne mreže (37).

Druga nul-hipoteza djelomično se odbacuje jer se usporedbom različitih polimerizacijskih protokola na apsorpciju vode u rezultatima ovog istraživanja vidi kako je način polimerizacije značajno utjecao na sve materijale, osim na SDR i Tetric PowerFlow.

U našem prethodnom istraživanju ispitivana su mehanička svojstva i stupanj konverzije identičnih materijala i sličnih polimerizacijskih protokola, ali različitih dimenzija uzoraka te se utvrdilo da svi ispitivani materijali postižu visok stupanj konverzije (13). Kod materijala Tetric PowerFill i SDR nije bilo statistički značajne razlike u stupnju konverzije pri standardnom protokolu polimerizacije i pri 3s polimerizaciji na 2 mm dubine. U ovom istraživanju upravo je SDR pokazao isti obrazac ponašanja pri apsorpciji vode bez obzira na način osvjetljavanja. Ovakvi rezultati mogu se povezati s visokom translucencijom materijala pri kojem nepromijenjen stupanj konverzije na različite polimerizacijske protokole dovodi i do nepromijenjenih vrijednosti apsorbirane vode. Ovaj materijal, kao i drugi tekući materijal Tetric PowerFlow, postigli su zasićenje već nakon 7, odnosno 14 dana imerzije.

Tetric PowerFlow je u prethodnom istraživanju pokazao nešto lošiji stupanj konverzije pri kratkotrajnoj polimerizaciji visokim intenzitetom (manji za 2,5%), stoga se za ovaj materijal iste vrijednosti apsorpcije vode pri različitim protokolima ne mogu objasniti stupnjem konverzije (13). Zbog samo djelomičnog poznavanja sastava materijala, koje proizvođač zadržava, teško je donositi znanstveno opravdane zaključke.

Oba niskoviskozna materijala u ovom istraživanju postigla su zasićenje vodom već nakon 7, odnosno 14 dana za oba načina polimerizacije. Osim toga, promatrane krivulje apsorpcije vode (Slika 7. i 8.) sadrže povećanje na početku imerzije nakon kojeg se postigne najviši nivo apsorbirane vode, odnosno najviša izmjerena masa te nakon toga plato. Kod SDR-a je vidljiv čak i blagi pad, što znači da je počeo prevladavati proces otpuštanja topljivih komponenti (39, 40). Različit udio anorganskog i organskog dijela između visokoviskoznih i niskoviskoznih kompozita mogao bi imati važnu ulogu u dobivenim rezultatima. Veći udio organske matrice stvara veći difuzijski gradijent vodi u unutrašnjost uzorka, što dovodi do bržeg zasićenja materijala vodom, pogotovo ako ta organska matrica sadrži hidrofilnu smolu poput TEGDMA-e koju nalazimo u SDR-u.

Za ostale ispitivane materijale utvrđena je nešto viša apsorpcija pri standardnoj polimerizaciji uzoraka. Iako je stupanj polimerizacije pri standardnom načinu osvjetljavanja (13) bio nešto viši, apsorpcija vode bila je statistički značajno povećana u odnosu na 3s polimerizaciju. Ovakvo ponašanje kontradiktorno je dosad prihvaćenim teorijama difuzivnosti vode kod svjetlosno polimerizirajućih dimatakrilatnih kompozitnih materijala (30). Naime, čvrsto unakrsno umrežene polimerne dimetakrilatne mreže kakve se inače stvaraju standardnim načinom polimerizacije umjereno visokim intenzitetom svjetlosti kroz uobičajeni period od 20 s, smanjene su permeabilnost polimera i apsorpcija vode. No, pri kratkotrajnoj polimerizaciji izrazito visokim intenzitetom svjetlosti kakav je korišten u 3s protokolu osvjetljavanja, konvencionalni kompoziti, koji imaju samo slobodno radikalnu polimerizaciju, obično stvaraju slabo umrežene polimerne lance niže makromolekularne gustoće zbog brze vitrifikacije koja imobilizira monomere i ne dozvoljava unakrsno povezivanje polimera (41). Teoretski, posljedica bimolekularne terminacije kratki su lanci i ciklizacija monomera koji dopuštaju veću penetraciju vode u odnosu na guste polimerne mreže. Ferracane navodi kako povećanu gustoću polimernih lanaca može nadvladati hidrofilnost polimernog lanca u korist apsorbirane vode (30, 37, 42, 43). Osim hidrofilnosti polimera i stupnja polimerizacije, evidentno je da postoje i drugi čimbenici koji utječu na polimernu mrežu, koji za sad ostaju nerazjašnjeni.

4.2. Topljivost

Količina topljivosti pojedinoga kompozitnog materijala uvjetovana je količinom neizreagiranog monomera, promotorima polimerizacije, oligomerima, ionskim česticama punila te produktima degradacijskih procesa u kompozitnom materijalu (30, 37, 44). U većini slučajeva topljivost je u korelaciji s apsorpcijom vode zbog toga što otapalo mora penetrirati u kompozitni materijal kako bi se neizreagirane komponente otpustile iz materijala, no korelaciju ipak može poremetiti stupanj konverzije i gustoća polimerne mreže (45).

4.2.1. Treća nul-hipoteza

Potvrdni odgovor na treću nul-hipotezu djelomično je prihvaćen zato što je Tetric PowerFlow dobio statistički slične rezultate topljivosti pri standardnoj polimerizaciji kao i Filtek One Bulk Fill. Iako je Tetric PowerFlow dizajniran za 3s polimerizaciju, nema navedeni AFCT

reagens koji se nalazi u Tetric PowerFill-u i u odnosu na svog prethodnika Tetric EvoFlow Bulk Fill nema izmijenjen sastav. U navedenom materijalu bliskim je refraktornim indeksima organske matrice i punila u nepolimeriziranom stanju postignuta visoka translucencija od 28% što mu je omogućilo dublji prodor svjetlosti, a pri polimerizaciji dolazi do gubitka iste na manje od 10% (6). Pri kratkotrajnoj polimerizaciji visokog intenziteta dolazi do bržeg gubitka translucencije te posljedično tome do insuficijentnije polimerizacije, a time se može objasniti lošiji rezultat topljivosti pri 3s polimerizaciji zbog veće količine neizreagiranog monomera. Negativne vrijednosti topljivosti pokazali su Filtek Z250 za obje skupine polimeriziranih uzoraka te Tetric PowerFill za standardni način polimerizacije, no takav rezultat ne znači zaista da je topljivost odsutna, već se vjerojatno radi o niskoj razini topljivosti. Rezultati negativne topljivosti zabilježeni su i u drugim istraživanjima, a objašnjeni su stvaranjem vodikovih veza između molekula apsorbirane vode i polarnih grupa polimernih lanaca (46). Vodikove veze ne mogu se ukloniti i ne dozvoljavaju daljnji prolaz vode (46). Hidrofilna smola zbog stvorenih vodikovih veza s vodom može ometati eliminaciju vode u drugom razdoblju skladištenja uzoraka (38).

4.2.2. Četvrta nul-hipoteza

Zadnja nul-hipoteza u potpunosti se odbacuje jer su ispitani materijali vidno pokazali povećanu topljivost kratkotrajnim polimerizacijskim protokolom. Emitiranjem svjetlosti vrlo visokog intenziteta od 3053 mW/cm^2, poput 3s programa Bluephase PowerCure lampe rabljene u ovom istraživanju, oslobodilo se nešto više od dva i pol puta fotona u sekundi u odnosu na standardni protokol s 1193 mW/cm^2. Takva polimerizacija puno je brža 3s programom, nego standardnim programom jer će svaki foton aktivirati jednu molekulu fotoinicijatora, odnosno oslobodit će se puno slobodnih radikala koji pokreću radikalnu reakciju polimerizacije. Posljedično će se stvoriti više kratkolančanih polimera bez velikoga unakrsnog polimeriziranja. Tako nastali kratkolančani polimeri te oligomeri mobilniji su i lakše izlaze s površine uzorka. Upravo na temelju ovih podataka i istraživanja Marović i sur. možemo razjasniti visoke vrijednosti topljivosti za Filtek One Bulk Fill (13). Razlog povećanoj topljivosti pri standardnoj polimerizaciji vjerojatno leži u prethodnom objašnjenju za apsorpciju vode i aglomerirana nanopunila, a topljivost se dodatno pojačava pri kratkotrajnoj polimerizaciji svjetlom vrlo visokog intenziteta. Takvoj polimerizaciji za taj materijal svakako ne pridonosi ni smanjena translucencija u odnosu na druge materijale, ni smanjena mobilnost velikih monomera u mjesta inicijacije kojih je mnogo pri takvoj

polimerizaciji velikim intenzitetom pri čemu ostavljaju neizreagirane monomere i kratke polimerne lance koji se lakše otpuste s površine materijala (42, 47).

Određena istraživanja navode kako veličina neizreagiranog monomera igra ulogu u količini topljivosti, npr. za TEGDMA-u navodi se kako ima veću i bržu tendenciju otpuštanja iz materijala zbog manje molekularne mase (48, 49). Sideridou i sur. ustanovili su kako TEGDMA kao kopolimer određenim monomerima i u određenim koncentracijama stvara gušću polimernu mrežu koja je fleksibilna, smanjene apsorpcije vode, no nešto veće topljivosti povezane s otpuštanjem neizreagiranog TEGDMA monomera (30). Stoga donošenje zaključaka o utjecaju veličine monomera na topljivost ne možemo donositi zbog nepotpuno definiranog sastava za pojedine materijale (Tablica 5.).

Najmanju topljivost pokazali su Filtek Z250 i TetricPowerFill, a jedno od objašnjenja moglo bi biti to što navedeni materijali sadrže najviše punila (Tablica 5.) (50). No, niske vrijednosti topljivosti Tetric PowerFill-a u odnosu na ostale *bulk-fill* kompozite pri 3s polimerizaciji, mogu se objasniti i skokovitom polimerizacijom pomoću β-alil sulfona, tzv. AFCT-a čime se dovodi do stabilnije polimerizacije u kojoj nema ostatnih neizreagiranih monomera (13, 14).

Skokovita bi polimerizacija Tetric PowerFill materijala mogla objasniti krivulje kinetike za vrijeme imerzije (Slika 8.). Uočava se da je Tetric PowerFill polimeriziran 3s programom postigao plato nakon 28 dana, a drugi ispitani visokoviskozni materijali to nisu postigli ni nakon 30 dana. Iako Tetric PowerFill nema veći udio organske matrice poput niskoviskoznih materijala, ipak ima AFCT polimerizaciju, vjerojatno zbog toga što umreženje polimerne mreže ima važniju ulogu na kinetiku apsorpcije vode, nego na konačne vrijednosti apsorpcije vode, odnosno apsorpciju vode po volumenu (51).

Prema ISO 4049:2009 standardu, dobiveni rezultati apsorpcije vode i topljivosti za sve ispitivane materijale i za oba polimerizacijska programa su u skladu s preporučenim vrijednostima za kompozitne materijale, a to je 40 $\mu g/mm^3$ za apsorpciju vode i 7,5 $\mu g/mm^3$ za topljivost (52).

5. ZAKLJUČAK

Prema trenutnim spoznajama, ovo je prvo istraživanje koje proučava utjecaj kratkotrajne polimerizacije vrlo visokim intenzitetom svjetlosti na apsorpciju vode i topljivost suvremenih *bulk-fill* kompozitnih materijala. Utvrđeno je kako su apsorpcija vode i topljivost u skladu s preporučenim vrijednostima za kompozitne materijale prema ISO 4049:2009 standardu, bez obzira na način polimerizacije. Ipak, topljivost je bila značajno povišena za sve ispitivane materijale kod kratkotrajne polimerizacije vrlo visokim intenzitetom svjetlosti, što se povezuje s nastankom kratkolančanih oligomera i izlučivanjem nepolimeriziranih monomera. Utjecaj kratkotrajne polimerizacije na apsorpciju vode ovisio je o vrsti materijala. Tekući *bulk-fill* materijali u ovom istraživanju bili su neosjetljivi na polimerizacijski protokol, a kratkotrajna je polimerizacija imala pozitivan učinak na visokoviskozne materijale i smanjenu apsorpciju vode.

6. LITERATURA

1. Tarle Z, Klarić E. Materijali u restaurativnoj dentalnoj medicini i endodonciji: Kompozitni materijali i adhezijski sustavi: Kompozitni materijali. In: Mehulić K, editor. Dentalni materijali. Zagreb: Medicinska naklada; 2016. p. 108-19.

2. Tarle Z. Kompozitni materijali. In: Tarle Z i sur. Restaurativna dentalna medicina. Zagreb: Medicinska naklada; 2019. p. 227-50.

3. Arbildo-Vega HI, Lapinska B, Panda S, Lamas-Lara C, Samad Khan A, Lukomska-Szymanska M. Clinical effectiveness of bulk-fill and conventional resin composite restorations: Systematic review and meta-analysis. Polymers (Basel). 2020;12(8):1786.

4. Chesterman J, Jowett A, Gallacher A, Nixon P. Bulk-fill resin-based composite restorative materials: A review. Br Dent J. 2017;222(5):337–44.

5. 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.

6. Ivoclar Vivadent. Aessencio technology & Ivocerin – Ivoclar Vivadent Report No. 20 [Internet]. Ivoclar Vivadent, Schaan. 2015 [cited 2021 Jun 25]. 31 p. Available from: https://www.ivoclarvivadent.in/en-in/download-centre/scientific-documentation/

7. Ilie N. Impact of light transmittance mode on polymerisation kinetics in bulk-fill resin-based composites. J Dent. 2017;63:51–9.

8. van Ende A, de Munck J, Lise DP, van Meerbeek B. Bulk-fill composites: A review of the current literature. J Adhes Dent. 2017;19(2):95–109.

9. 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.

10. 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.

11. Kim JJ, Moon HJ, Lim BS, Lee YK, Rhee SH, Yang HC. The effect of nanofiller on the opacity of experimental composites. J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater. 2007;80(2):332–8.

12. 3M Filtek One Bulk Fill Restaurative, Overcoming the myths of bulk fill composite materials [Internet]. 3M, United States. 2017 [cited 2021 Jun 28]. p. 1–8. Available from: https://multimedia.3m.com/mws/media/1460827O/4-overcome-the-myths-of-bulk-fill.pdf

13. 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.

14. 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.

15. Tarle Z. Polimerizacija. In: Tarle Z i sur. Restaurativna dentalna medicina. Zagreb: Medicinska naklada; 2019. p. 253-68.

16. Jandt KD, Mills RW. A brief history of LED photopolymerization. Dent Mater. 2013;29(6):605–17.

17. Price RB. The dental curing light. In: Miletic V, editor. Dental composite materials for direct restorations. Berlin: Springer International Publishing; 2018. p. 43–62.

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

19. Musanje L, Darvell BW. Polymerization of resin composite restorative materials: Exposure reciprocity. Dent Mater. 2003;19(6):531–41.

20. Rueggeberg FA. State-of-the-art: Dental photocuring - A review. Dent Mater. 2011;27(1):39–52.

21. Deb S, Sehmi H. A comparative study of the properties of dental resin composites polymerized with plasma and halogen light. Dent Mater. 2003;19(6):517–22.

22. Ivoclar Vivadent. Scientific Documentation 3s PowerCure Product system [Internet]. Ivoclar Vivadent, Schaan. 2019 [cited 2021 Jun 30]. 73 p. Available from: https://www.ivoclarvivadent.in/en-in/download-centre/scientific-documentation/

23. Ivoclar Vivadent clinical. Bluephase PowerCure The intelligent curing light: Instruction for use. Ivoclar Vivadent, Schaan. 2019. 4-19 p.

24. Price RB, Christensen GJ, Braga SSL. Light-emitting diode polymerization curing lights: Attributes and uses. J Cosm Dent. 2020;36(1):66-77.

25. Musanje L, Shu M, Darvell BW. Water sorption and mechanical behavior of cosmetic direct restorative materials in artificial saliva. Dent Mater 2001;17(5):394–401.

26. Söderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M. Hydrolytic degradation of dental composites. J Dent Res. 1984;63(10):1248–54.

27. Braden M, Clarke RL. Water absorption characteristics of dental microfine composite filling materials. I. Proprietary materials. Biomaterials. 1984;5(6):369–72.

28. Braden M, Causton EE, Clarke RL. Diffusion of water in composite filling materials. J Dent Res. 1976;55(5):730–2.

29. van Noort R. Introduction to dental materials. 4th ed. Edinburgh: Mosby/Elsevier; 2013. Chapter 1.8., Chemical properties; p. 45-9.

30. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. Biomaterials. 2003;24(4):655–65.

31. Yiu CK, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MR, et al. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. Biomaterials. 2004;25(26):5789–96.

32. Xavier TA, Fróes-Salgado NR, Meier MM, Braga RR. Influence of silane content and filler distribution on chemical-mechanical properties of resin composites. Braz Oral Res. 2015;29(1):1–8.

33. Alshali RZ, Salim NA, Satterthwaite JD, Silikas N. Long-term sorption and solubility of bulk-fill and conventional resin-composites in water and artificial saliva. J Dent. 2015;43(12):1511–8.

34. Kalachandra S. Influence of fillers on the water sorption of composites. Dent Mater. 1989;5(4):283–8.

35. Klarić N, Macan M, Par M, Tarle Z, Marović D. Dugoročno ispitivanje apsorpcije vode i topljivosti suvremenih debeloslojnih kompozita. In: Tarle Z, editor. 7. Međunarodni kongres Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu; 2021 svibanj 21-22; Rovinj. Zagreb: Acta Stomatol Croat. 2021;55(2):213-36.

36. Boaro LC, Gonçalves F, Guimarães TC, Ferracane JL, Pfeifer CS, Braga RR. Sorption, solubility, shrinkage and mechanical properties of “low-shrinkage” commercial resin composites. Dent Mater. 2013;29(4):398–404.

37. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. Dent Mater. 2006;22(3):211–22.

38. Gajewski VE, Pfeifer CS, Fróes-Salgado NR, Boaro LC, Braga RR. Monomers used in resin composites: Degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. Braz Dent J. 2012;23(5):508–14.

39. Asaoka K, Hirano S. Diffusion coefficient of water through dental composite resin. Biomaterials 2003; 24(6): 975-9.

40. Par M, Spanovic N, Bjelovucic R, Marovic D, Schmalz G, Gamulin O, Tarle Z. Long-term water sorption and solubility of experimental bioactive composites based on amorphous calcium phosphate and bioactive glass. Dent Mater J. 2019;38(4):555-64.

41. 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.

42. da Silva EM, Poskus LT, Guimarães JGA, Barcellos ADAL, Fellows CE. Influence of light polymerization modes on degree of conversion and crosslink density of dental composites. J Mater Sci Mater Med. 2008;19(3):1027–32.

43. 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.

44. da Silva EM, Gonçalves L, Guimarães JG, Poskus LT, Fellows CE. The diffusion kinetics of a nanofilled and a midifilled resin composite immersed in distilled water, artificial saliva, and lactic acid. Clin Oral Investig. 2011;15(3):393–401.

45. Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. Dental Materials 2006;22(12):1143–9.

46. Misilli T, Gönülol N. Water sorption and solubility of bulk-fill composites polymerized with a third generation LED LCU. Braz Oral Res. 2017;31:e80.

47. Rueggeberg F. Contemporary issues in photocuring. Compend Contin Educ Dent Suppl. 1999 25(25):S4-15.

48. Örtengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE. Water sorption and solubility of dental compositesand identification of monomers released in an aqueous environment. J Oral Rehabil. 2001;28(12):1106–15.

49. Putzeys E, Nys S De, Cokic SM, Duca RC, Vanoirbeek J, Godderis L, et al. Long-term elution of monomers from resin-based dental composites. Dent Mater. 2019;35(3):477–85.

50. Pongprueksa P, De Munck J, Duca RC, Poels K, Covaci A, Hoet P, et al. Monomer elution in relation to degree of conversion for different types of composite. J Dent. 2015;43(12):1448–55.

51. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: The monomer systems. Eur J Oral Sci. 1997;105(2):97–116.

52. International Organization for Standardization. ISO 4049:2009 Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials. 3rd ed. Geneva: International Organization for Standardization; 2000.

7. ŽIVOTOPIS

Nikolina Klarić rođena je 25. studenog 1996. godine u Sisku. Nakon završene osnovne škole u Kutini 2011. godine upisuje Srednju školu Tina Ujevića u Kutini, smjer prirodoslovno-matematička gimnazija. Stomatološki fakultet u Zagrebu upisuje 2015. godine s odličnim srednjoškolskim uspjehom.

Tijekom srednjoškolskoga i sveučilišnog obrazovanja rado se uključuje u niz volonterskih i izvannastavnih aktivnosti, bilo društvenoga, javnozdravstvenoga ili znanstvenog karaktera. Tijekom ljeta 2015. i 2019. godine kao lokalni volonter sudjeluje u Internacionalnome volonterskom kampu u Kutini u organizaciji Udruge za društveni razvoj UP! i Volonterskog centra Zagreb. Na drugoj godini studija (2016./2017.) aktivno se uključuje u rad preventivnog projekta Javnozdravstveni odbor, a na petoj godini (2019./2020.) postaje voditeljica projekta.

U akademskoj godini 2016./2017., 2017./2018. bila je demonstrator na studentskim vježbama na kolegiju Histologija s embriologijom, a 2018./2019. na kolegiju Morfologija zubi s dentalnom antropologijom.

Na završnoj godini studija sudjeluje na dva kongresa s oralnim prezentacijama dvaju istraživanja koja se temom nadovezuju na temu ovoga diplomskog rada.

Godine 2018. osvojila je posebnu Rektorovu nagradu za društveno koristan rad u akademskoj i široj javnosti pod nazivom *Svjetski dan oralnog zdravlja 2018.*

U svibnju 2021. godine osvojila je nagradu za najljepši ispun na studentskom natjecanju u organizaciji Stomatološkog fakulteta u Zagrebu i Ivoclar Vivadenta.