

Učinak jednovalne i viševalne polimerizacijske svjetlosti na fizikalna i optička svojstva različitih kompozitnih materijala

Repušić, Igor

Doctoral thesis / Disertacija

2019

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:127:330711>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 3.0 Unported](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno 3.0](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**



Repository / Repozitorij:

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





University of Zagreb

Igor Repušić

**UČINAK JEDNOVALNE I VIŠEVALNE
POLIMERIZACIJSKE SVJETLOSTI NA
FIZIKALNA I OPTIČKA SVOJSTVA
RAZLIČITIH KOMPOZITNIH MATERIJALA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

Igor Repušić

**EFFECT OF MONOWAVE AND POLYWAVE
CURING LIGHT ON PHYSICAL AND
OPTICAL PROPERTIES OF DIFFERENT
COMPOSITE MATERIALS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

Igor Repušić

**UČINAK JEDNOVALNE I VIŠEVALNE
POLIMERIZACIJSKE SVJETLOSTI NA
FIZIKALNA I OPTIČKA SVOJSTVA
RAZLIČITIH KOMPOZITNIH MATERIJALA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Zrinka Tarle
dr. sc. Hrvoje Skenderović

Zagreb, 2019.

Rad je izrađen na Zavodu za endodonciju i restaurativnu stomatologiju Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i Institutu za fiziku Sveučilišta u Zagrebu.

Povjerenstvo za ocjenu i obranu doktorskog rada:

1. prof. dr. sc. Katica Prskalo, predsjednica
2. izv. prof. dr. sc. Vlatko Pandurić
3. akademik Goran Pichler
4. izv. prof. dr. sc. Bernard Janković
5. prof. dr. sc. Nada Galić
6. izv. prof. dr. sc. Kristina Goršeta, zamjena

Datum obrane rada 24. svibnja 2019 god.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Zrinki Tarle na mentorstvu, velikoj stručnoj podršci i prenesenom znanju tijekom izrade ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem joj što sam bio dio njezinog istraživačkog tima.

Hvala mentoru dr. sc. Hrvoju Skenderoviću brojnim savjetima i pomoći u eksperimentalnom dijelu rada.

Zahvaljujem dr. sc. Mateju Paru na prijateljskoj suradnji i savjetima tijekom pisanja rada.

Voditelji rada:

prof. dr. sc. Zrinka Tarle

Zavod za endodonciju i restaurativnu stomatologiju

Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Gundulićeva 5.

10 000 Zagreb

dr. sc. Hrvoje Skenderović

Institut za fiziku, Bijenička cesta 46

10 000 Zagreb

Lektor hrvatskog jezika: Kornelija Hanžek, prof.

Ljudevita Gaja 4

49218 Pregrada

Lektor engleskog jezika: Eva Lokotar Vojnović, prof.

Lašćanski Borovec 25

10000 Zagreb

Rad sadrži: 103 stranice

10 tablica

36 slika

1 CD

SAŽETAK

Stvrđjavanje suvremenih kompozitnih materijala za izravne restoracije aktivira se vidljivom svjetlošću iz uređaja za polimerizaciju. Uređaji koji emitiraju uski raspon valnih duljina ograničen na plavu svjetlost nazivaju se jednovalnim, dok viševalni uređaji emitiraju širi spektar koji uz plavu uključuje i ljubičastu svjetlost. Svrha ovog rada bila je istražiti učinak polimerizacije jednovalnom i viševalnom svjetlošću u trajanju od 30 sekundi na sljedeća svojstva konvencionalnih i debeloslojnih kompozitnih materijala: transmisiju svjetlosti, mikrotvrdoću i porast temperature tijekom polimerizacije. Transmisija svjetlosti izračunata je kao udio intenziteta svjetlosti polimerizacijskog uređaja propušten kroz kompozitni sloj debljine od 2 i 4 mm. Porast temperature tijekom polimerizacije izmjeren je termočlankom T-tipa na dnu kompozitnog sloja debljine od 2 i 4 mm. Mikrotvrdoća je izmjerena Vickersovim testom na površini uzoraka te na dnu slojeva debljine od 2 i 4 mm. Omjer mikrotvrdoće na pojedinoj debljini i površinske mikrotvrdoće upotrijebljen je kao mjerilo za učinkovitost polimerizacije. Na transmisiju svjetlosti najznačajnije je utjecala debljina kompozitnog sloja i vrsta materijala, pri čemu su kod konvencionalnih kompozitnih materijala izmjerene značajno niže vrijednosti transmisije nego kod debeloslojnih (0,7 – 16,7 % naspram 2,9 – 27,0 %). Utjecaj vrste polimerizacijske svjetlosti bio je također statistički značajan, ali uz manju snagu učinka od debljine i vrste materijala. Kod svih materijala je tijekom polimerizacije opažen porast svjetlosne transmisije kojim je bilo moguće opisati kinetiku polimerizacije i procijeniti vrijeme završetka polimerizacije. Na porast temperature tijekom polimerizacije najizraženije je utjecala debljina kompozitnog sloja, a zatim vrsta i intenzitet polimerizacijske svjetlosti. Pri polimerizaciji jednovalnim uređajem izmjeren je porast temperature od 4,4 – 7,0 °C, dok je polimerizacija viševalnim uređajem dovela do porasta temperature od 5,5 – 9,2 °C. Na vrijednosti mikrotvrdoće je najizraženiji utjecaj imala vrsta materijala, zatim debljina kompozitnog sloja, dok je na posljednjem mjestu bila vrsta polimerizacijske svjetlosti. Statistički značajne razlike u mikrotvrdoći pri debljinama sloja od 0, 2 i 4 mm je češće opažena kod konvencionalnih kompozitnih materijala, dok su debeloslojni kompozitni materijali pri debljini sloja od 4 mm zadržali vrijednosti mikrotvrdoće iznad 91% u odnosu na površinsku mikrotvrdoću. Zaključno, polimerizacija konvencionalnih i debeloslojnih kompozitnih materijala viševalnom svjetlošću nije rezultirala praktično značajnim prednostima u usporedbi s jednovalnom svjetlošću.

Ključne riječi: dentalni kompozitni materijali, uređaji za polimerizaciju, debeloslojni kompozitni materijal, mikrotvrdoća, temperatura, transmisija

EXTENDED SUMMARY

Aim

The setting reaction of contemporary resin composites is activated by visible light produced from curing units. A wide variety of curing units is available on the dental market, among which the light emission diodes (LED)-based curing units representing state of the art of dental photocuring are recommended for use with modern resin composites. The LED curing units differ by emission spectra, which is the foundation for their general division into narrow-spectrum (monowave) and wide-spectrum (polywave). The curing units from monowave group produce blue light which is efficient for light-curing of composites containing camphorquinone. Most of the resin composites on the dental market nowadays pertain to this group. On the other hand, polywave curing units emit in both violet and blue wavelength range, thus being beneficial for curing of resin composites with alternative photoinitiators. The absorption spectrum of these alternative photoinitiators is typically shifted towards lower wavelengths, rendering blue light produced by monowave units less effective for their activation. According to clinical handling and application, resin composite materials can be divided into conventional and bulk-fill. While conventional resin composites require an application and separate curing of layers which should not exceed 2 mm in thickness, bulk-fill resin composites enable making the whole restoration in a single layer which can reach 4-5 mm in thickness. Most of the bulk-fill resin composites contain classical photoinitiator system based on camphorquinone and tertiary amine, whereas some materials employ additional violet light-absorbing photoinitiators. The aim of this study was to assess the effect of light curing using monowave and polywave curing units on the following properties of conventional and bulk-fill resin composite materials: light transmission, microhardness, and temperature rise during polymerization.

Materials and methods

Three conventional resin composites (Tetric EvoCeram, Gradia Direct Posterior, and Grandio) and three bulk-fill resin composites (Tetric EvoCeram Bulk Fill, X-tra Fil, and Filtek Bulk Fill) were investigated. Discoid resin composite specimens (diameter = 6 mm, height = 2 and 4 mm) were light cured using a monowave curing unit (Bluephase Style M8) or a polywave curing unit (Bluephase Style). Light transmission through resin composite layers of 2 and 4 mm thickness was measured during light curing in real-time using a charge-coupled device visible light spectrometer. Light transmission was calculated as a fraction of

incident curing light intensity which was transmitted through resin composite specimens. Real-time light transmission curves were used to describe polymerization kinetics and to determine the time of polymerization completeness. The temperature rise during light curing was measured in real-time using a T-type thermocouple at the bottom of resin composite layers of 2 and 4 mm in thickness. The specimens for microhardness measurements were stored for 24 hours at 37 °C prior to testing, in order to complete the post-cure polymerization. Microhardness was assessed using a Vickers test at specimen surface and at the bottom of 2 and 4 mm thick resin composite specimens. On each specimen, three indentations were performed using a load of 100 g and dwell time of 15 seconds. The ratio of microhardness at a certain depth and surface microhardness was used as an indicator of polymerization effectiveness. Statistical analysis was performed using a three-way analysis of variance (ANOVA), mixed model ANOVA, and Pearson correlation analysis. Partial eta-squared statistics were used to determine the practical significance of each independent factor from three-way ANOVA. Tukey post-hoc adjustment was used for multiple comparisons. The level of significance for all statistical analyses was set at 0.05.

Results

The greatest effect on light transmission was exerted by layer thickness and resin composite type. Significantly lower light transmission values were measured for conventional resin composites (0.7 – 16.7%) compared to the group of bulk-fill resin composites (2.9 – 27.0%). The influence of curing unit type was statistically significant but with lower effect size compared to layer thickness and material type. An increase in light transmission of various extents was observed during polymerization in all resin composite materials. The curves obtained by plotting the light transmission as a function of time were used to describe polymerization kinetics and to develop a method for assessing the time of polymerization completeness. For clinically relevant layer thickness (2 mm for conventional and 4 mm for bulk-fill resin composites), the time of polymerization completeness ranged between 15.3 and 42.1 seconds. The strongest effect on the temperature increase during light curing was exerted by layer thickness, which was followed by the type and intensity of the curing light. Curing with a monowave unit resulted in a temperature rise of 4.4 – 7.0 °C, whereas specimens cured using polywave unit showed a temperature rise of 5.5 – 9.2 °C. Microhardness values were the most strongly influenced by material type, followed by layer thickness and curing unit type. Statistically significant differences in microhardness values among layer thicknesses of 0, 2, and 4 mm were more frequently identified in conventional

resin composites, while bulk-fill resin composites maintained more than 91% of their surface microhardness at 4 mm thick layers.

Conclusions

Light transmittance, microhardness, and temperature rise during polymerization were most strongly affected by layer thickness and differences in material composition. Although the effect of curing light type on the evaluated properties was formally identified by statistical analysis, the effect size was small compared to other factors, leading to the conclusion that there was no clinically relevant benefit in using polywave over monowave light for the curing of conventional and bulk-fill resin composites evaluated in this study.

Key words: dental resin composites, curing units, bulk-fill resin composites, microhardness, temperature, light transmission

SADRŽAJ

1.UVOD.....	1
1.1. Kompozitni materijali.....	2
1.1.1. Čestice punila.....	2
1.1.2. Organska matrica.....	4
1.1.3. Silanizacija.....	5
1.2. Polimerizacijska svjetlost.....	6
1.3. Proces polimerizacije.....	11
1.4. Debeloslojni kompozitni materijali.....	13
 2. SVRHA ISTRAŽIVANJA I HIPOTEZE.....	 16
2.1. Svrha istraživanja.....	17
2.2. Nul-hipoteze istraživanja.....	17
 3. MATERIJALI I POSTUPCI.....	 18
3.1. Materijali.....	19
3.2. Polimerizacijski uređaji.....	20
3.3 Mjerenje transmisije svjetlosti.....	23
3.4. Mjerenje temperature.....	26
3.5. Mjerenje mikrotvrdoće.....	27
3.6. Određivanje vremena završetka reakcije polimerizacije.....	29
3.7. Statističke metode.....	31
 4. REZULTATI.....	 32
4.1. Transmisija svjetlosti.....	33
4.2. Porast temperature tijekom polimerizacije.....	42
4.3. Mikrotvrdoća.....	48
4.4. Vrijeme završetka polimerizacije.....	54

5. RASPRAVA.....	58
5.1. Transmisija svjetla.....	59
5.1.1. Debljina kompozitnog sloja.....	59
5.1.2. Nijansa kompozitnog materijala.....	62
5.1.3. Sastav i vrsta kompozitnog materijala.....	63
5.2. Temperatura.....	65
5.3. Mikrotvrdoća.....	68
5.4. Jednovalna i viševalna svjetlost.....	71
5.5. Završetak polimerizacije.....	76
 6. ZAKLJUČCI.....	 79
 7. LITERATURA.....	 82
 8. ŽIVOTOPIS.....	 101
8.1. Popis objavljenih radova.....	103

POPIS OZNAKA I KRATICA

Kratika	Značenje
Bis-GMA	bisfenol-A-glicidil metakrilat
Bis-EMA	bisfenol-A-etil metakrilat
BS	Bluephase style (viševalni polimerizacijski uređaj)
BS-M8	Bluephase style M8(jednovalni polimerizacijski uređaj)
C=C	dvostruka kovalentna veza između atoma ugljika
C–C	jednostruka kovalentna veza između atoma ugljika
FBF	Filtek bulk fill
GDP	Gradia direct posterior
GR	Grandio
HV	Mikrotvrdoća prema Vickersu (engl. Hardness Vickers)
LED	visokosjajna svjetleća dioda (engl. light-emitting diode)
PET	polietilen tereftalat
SAD	Sjedinjene Američke Države
TEC-A2	Tetric evoceram A2
TEC-A3	Tetric evoceram A3
TECBF-IVA	Tetric evoceram bulk fill IVA
TECBF-IVB	Tetric evoceram bulk fill IVB
TEGDMA	trietilenglikol dimetakrilat
TPO	2,4,6 – trimetilbenzoildifenil-fosfin oksid
UDMA	uretan dimetakrilat
XF	X-tra fill
ΔT	razlika u temperaturi

1. UVOD

1.1. Kompozitni materijali

Dentalni kompozitni materijali prema svojoj funkciji estetski su restorativni materijali kojima se dugotrajno nadomješta izgubljena zubna struktura, a prema svome sastavu su trodimenzionalna smjesa najmanje dvaju kemijski različitih materijala s jasnom vidljivom granicom među komponentama (1). Glavne komponente dentalnih kompozitnih materijala su: organska matrica, anorganske čestice punila i sredstvo za povezivanje na bazi silana pri čemu svaka komponenta određuje svojstva smjese (2). Organska matrica se sastoji od molekula monomera koje se oslobađanjem slobodnih radikala u procesu svjetlosno aktivirane polimerizacije umrežavaju pri čemu matrica prelazi iz tekućeg u čvrsto stanje. Čestice punila višestruko doprinose svojstvima kompozitnih materijala kao što su: radioopaknost, poboljšavanje modula elastičnosti i toplinske ekspanzije, smanjuju polimerizacijsko skupljanje i površinsko trošenje te određuju estetska svojstva materijala (3). Sredstvo za povezivanje čestica na bazi silana služi kako bi se ostvarila bolja kemijska veza punila s organskom matricom. Dentalni kompozitni materijali također sadrže inicijatore i inhibitore polimerizacije kojima se modulira proces polimerizacije te pigmente kako bi se postigla boja zuba (4). Sastavni elementi dentalnih kompozitnih materijala su se značajno razvijali od kad su kompozitni materijali prvi put uvedeni u kliničku upotrebu prije 50 godina.

1.1.1. Čestice punila

Čestice punila su uglavnom sačinjene od kvarca, keramike i silicijeva dioksida te čine više od 50 % volumnog udjela u dentalnim kompozitnim materijalima (5). Razvojem dentalnih kompozitnih materijala većina promjena u sastavu materijala se temeljila na česticama punila kako bi se poboljšala mehanička svojstva i otpornost na trošenje (4). Tako se povećanjem količine čestica punila u kompozitnom materijalu smanjuje njegovo polimerizacijsko skupljanje, toplinska ekspanzija i apsorpcija vode (6). Veća količina čestica punila u kompozitnom materijalu poboljšava i njegova mehanička svojstva kao sto su tlačna i vlačna otpornost, modul elastičnosti te otpornost na trošenje (7).

Veličina čestica punila je najčešći kriterij za klasifikaciju dentalnih kompozitnih materijala (4). Tako su prvi kompozitni materijali imali veličinu čestica punila od 10-50 μm . Zbog većih čestica punila takve makro-punjene kompozitne materijale bilo je otežano polirati i bili su jako grubi, ali istovremeno i jako čvrsti. Kako bi se poboljšala poliranost površine i estetska svojstva, počele su se koristiti manje čestice punila veličine 0,04 μm dobivene hidrolizom i precipitacijom silicijevog dioksida. Međutim, unatoč boljoj estetici, takvi mikro-punjani

kompozitni materijali imali su slabija mehanička svojstva zbog male ukupne količine čestica punila u kompozitnom materijalu. To se kasnije pokušalo poboljšati uvođenjem prepolimeriziranih čestica (4). Slabija mehanička otpornost mikropunjenih kompozitnih materijala pokušala se poboljšati i dodavanjem čestica punila većih od 1 μm . Takvi hibridni kompozitni materijali koji su sadržavali mikro i nano čestice smatrani su univerzalnim kompozitnim materijalima za prednje i stražnje restoracije zbog zadovoljavajuće čvrstoće i estetike (8). Daljnja istraživanja mogućnosti smanjenja veličine čestica dovela su do razvoja nanopunjenih kompozitnih materijala koji sadrže nanočestice silicijevog ili cirkonijskog oksida veličine 5 – 20 nm. Važno je naglasiti da maksimalna količina čestica punila u kompozitnom materijalu najviše ovisi o veličini i količini najmanjih čestica, njihovoj morfologiji, silanizaciji te viskoznosti i hidrofobnosti organske matrice u kojoj su uklopljene (9). Kod kompozitnih materijala s velikim udjelom nanočestica njihovu disperziju jako je teško kontrolirati te se smanjenjem veličine čestica povećava njihova slobodna površinska energija što dovodi do aglomeracije (9). Nanopunjeni kompozitni materijali imaju neaglomerirane čestice i aglomerirane nanoklastere veličine 0,6 – 10 μm , a da bi se poboljšala njihova disperzija, čestice trebaju biti adekvatno silanizirane. Daljnjim razvojem dobiveni su nanohibridni kompozitni materijali koji osim nanočestica silicijevog i cirkonijskog oksida sadržavaju i čestice veličine 0,6 – 1 μm te prepolimerizirane čestice. Korištenjem različitih veličina čestica postigao se veći udio punila u kompozitnom materijalu jer su manje čestice ispunjavale prostor između većih (5). Tako je omogućen udio čestica u materijalu i do 80 %. Veći volumni udio punila smanjuje količinu monomera u kompozitnom materijalu te posljedično uzrokuje manje polimerizacijsko skupljanje i trošenje, poboljšava estetiku i olakšava rukovanje materijalom (9). Međutim, unatoč boljim optičkim svojstvima zbog veće količine nanočestica u punilu, nanohibridi prema mehaničkim svojstvima tvrdoće i otpornosti na trošenje nisu nadmašili mikrohibridne kompozitne materijale (10, 11). Grubost površine može se prikazati kao udaljenost između brjegov i udolina na površini materijala. Stoga kompozitni materijali s manjom veličinom čestica punila imaju manju udaljenost između brjegov i udolina, odnosno manju grubost, pa se svjetlost pri refleksiji manje raspršuje čime površina izgleda sjajnija i glatkija (12, 13). Osim veličine, važan je i oblik čestica punila, stoga kompozitni materijali koji sadrže okrugle čestice imaju veći udio punila, što je povezano s većom tvrdoćom i modulom elastičnosti (7). Volumni udio čestica punila u kompozitnom materijalu utječe na njegovu viskoznost, što se može primijetiti kod tekućih kompozitnih materijala koji imaju čestice iste veličine kao viskoviskozni, ali u manjem volumnom udjelu zbog čega tekući kompozitni materijali imaju manju viskoznost i mikrotvrdoću (14). Tekući kompozitni materijali s većim udjelom

nanočestica u punilu imaju izraženije svojstvo pseudoplastičnosti (15). To svojstvo snižavanja viskoznosti pod utjecajem tlaka najbolje se može primijetiti kada se materijali apliciraju iz štrcaljke. Čestice punila utječu na radioopaknost dentalnih kompozitnih materijala koja se postiže pomoću radioopaknih čestica stroncija, cirkonija, barija i iterbija od kojih se najčešće koriste barijeve čestice (7, 16). Najveći utjecaj na mehanička svojstva kompozitnih materijala ima volumen čestica punila, zatim njihova masa, dok je utjecaj vrste materijala mali, ali još uvijek značajan (10). Čestice punila imaju najveći utjecaj na otpornost kompozitnih materijala prema frakturi i trošenju materijala (17). Zbog toga se otpornost na frakturu pokušala poboljšati uvođenjem čestica čija je dužina znatno veća od promjera, odnosno vlaknima dužine 1 mm i promjera desetak mikrometara. Takva silanizirana vlakna su znatno otpornija na deformaciju u usporedbi s polimernom matricom te su većeg modula elastičnosti (18, 19). Međutim, vlakna unutar materijala nasumično su poredana te pri aplikaciji materijala dolazi do stvaranja šupljina, a dodatni nedostaci su grubost površine i slaba otpornost na trošenje (17). Kako bi se smanjilo polimerizacijsko skupljanje, počele su se koristiti prepolimerizirane čestice (20). Osim smanjene kontrakcije kompozitnog materijala, prednosti koje daju prepolimerizirane čestice hibridnom kompozitnom materijalu jesu bolja poliranost površine i estetika dok, s druge strane, oslabljuju mehanička svojstva zbog manjeg modula elastičnosti (5, 21). Modificiranjem veličine, vrste i oblika čestica punila poboljšana su mehanička i estetska svojstva suvremenih kompozitnih materijala u usporedbi s ranim materijalima (3).

1.1.2. Organska matrica

Organska matrica u kompozitnim materijalima sastoji se od reaktivnih metakrilatnih monomera od kojih jedni omogućuju čvrstoću i smanjuju polimerizacijsko skupljanje, a drugi služe kao razrjeđivači kako bi se smanjila viskoznost, olakšalo rukovanje i omogućio veći udio punila u materijalu. Molekule monomera primarno u svom kemijskom sastavu imaju dimetakrilat pa su tako korišteni monomeri Bis-GMA (bisfenol-A-glicidil metakrilat), Bis-EMA (bisfenol-A-etil metakrilat) i UDMA (uretan dimetakrilat). Bis-GMA i UDMA su molekule velike molekulske mase koje se pod utjecajem slobodnih radikala povezuju preko terminalnih metakrilatnih grupa. Njihovim povezivanjem se ostvaruje čvrsti polimer zahvaljujući dvama benzenskim prstenima blizu središta molekule (22). Unatoč dobrim mehaničkim svojstvima, brzoj polimerizaciji i malom skupljanju, ti monomeri imaju nedostatke koji se primarno očituju u manjem stupnju konverzije i visokoj viskoznosti. Nedovoljna polimerizacija dovodi do degradacije kompozitnog materijala i slabljenja njegovih fizičkih karakteristika te štetnog učinka na pulpu zuba zbog oslobađanja monomera iz nedovoljno polimeriziranog dijela kompozitnog materijala

(23). Visoka viskoznost monomera onemogućava dodavanje punila u količini od 60 do 87 % kojim se postižu optimalna mehanička svojstva, modul elastičnosti i otpornost na trošenje (24). Kako bi se smanjila viskoznost, dodaju se monomeri niže molekulske mase kao što je TEGDMA (trietilenglikol dimetakrilat). Takvi monomeri, osim što smanjuju viskoznost smjese i time omogućavaju veću količinu punila, povećavaju stupanj umrežavanja i tvrdoću materijala (25, 26). Međutim, dodavanjem monomera niske molekulske mase povećava se ukupna koncentracija dvostrukih veza, što ima i negativan učinak, a to je veće skupljanje materijala zbog smanjenja intermolekularne udaljenosti stvaranjem polimernih lanaca (27). Povećavanjem količine TEGDMA monomera u Bis-GMA/TEGDMA smjesi povećava se stupanj konverzije za što je zaslužna fleksibilnost dugih molekula TEGDMA monomera (28). Bis-GMA monomer posjeduje aromatsku grupu koja joj daje čvrstoću, međutim ne dozvoljava veliku fleksibilnost molekule što utječe na stupanj umrežavanja. U monomere slične molekulske mase kao Bis-GMA, ali manje viskoznosti, spadaju Bis-EMA i UDMA. Bis-EMA ima istu aromatsku jezgru kao Bis-GMA, ali manju viskoznost zahvaljujući fleksibilnijoj molekuli, što utječe na veću konverziju (29). Iako se može koristiti i u kombinaciji s drugim monomerima kao što su Bis-GMA i TEGDMA, UDMA monomer, zahvaljujući svojoj alifatskoj strukturi, stvara fleksibilniji polimer od monomera s aromatskim grupama. UDMA monomer se pojavio kao zamjena Bis-GMA, a zbog svoje niske viskoznosti smanjuje potrebu za dodatnim monomerom kao razrjeđivačem te omogućuje veći stupanj konverzije i čvrstoću od Bis-GMA monomera (30). Kompozitni materijali na bazi metakrilata imaju i određene nedostatke kao što je nepotpuna polimerizacija i umrežavanje što dovodi do oko 10% zaostalih molekula od ukupne količine neizreagiranih C=C veza (22,28). Također su skloni upijanju vode i hidrolizi koja dovodi do rastvaranja polimera. Još jedan od nedostataka kompozitnih materijala temeljenih na metakrilatnim smolama je polimerizacijsko skupljanje. Navedeni nedostaci motivirali su razvoj monomera koji imaju smanjeno skupljanje, hidrofobna svojstva, antikariogeni učinak i visoku čvrstoću (31).

1.1.3. Silanizacija

Silan u sastavu kompozitnih materijala služi kao adhezijsko sredstvo za ostvarivanje kemijske veze između organske matrice i anorganskih čestica punila. Iako količinski najmanje zastupljen u kompozitnom materijalu, silan ima značajan utjecaj na mehanička svojstva (32, 33), posebno kod distribucije stresa između fleksibilnije organske matrice te čvršćih i krućih anorganskih čestica punila (34). Silanizacijom se povećava snaga kompozitnog materijala i do 50 % (35). U dentalnim materijalima najčešće se koristi 3-metakriloksiipropiltrimetoksisilan (γ -MPS) koji

sadrži dvije funkcionalne grupe na svojim krajevima (36). Takav bifunkcionalni silan pomoću alkoksi i C=C grupa na svojim krajevima promovira adheziju između organske matrice i anorganskih čestica punila (5). Silan ostvaruje najčvršću vezu sa česticama punila koje se sastoje od silicija, stalka ili kvarca metodom kondenzacije sa hidroksilnim grupama na njihovoj površini (36). Veza s organskom matricom ostvaruje se stvaranjem nove C–C veze pod utjecajem slobodnih radikala u procesu polimerizacije. Formiranje funkcionalnog sloja silana na površini čestica je neophodno za adheziju, posebno kod nanopunjenih kompozitnih materijala koji zbog znatno veće ukupne površine čestica punila zahtijevaju veći stupanj silanizacije nego kompozitni materijali s većim česticama punila (32, 33). Zbog jače veze silicija i oksida mogu se formirati čvrsti dugi lanci siloksana koji imaju prednost nad kratkim jer imaju veću fleksijsku snagu, a zbog svoje veće mogućnosti vlaženja čestica punila omogućuju i veću količinu punila u kompozitnom materijalu (37). Silanizacijom se poboljšava hidrolitička stabilnost kompozitnog materijala na način da se kemijskim vezanjem silana i čestica silicija smanjuje broj hidrofilnih mjesta, a time i apsorpcija vode (38).

1.2. Polimerizacijska svjetlost

Još od prvih kompozitnih materijala čija se aktivacija polimerizacije temeljila na miješanju dviju pasti tražila se mogućnost izrade estetskih restoracija kod kojih je vrijeme rada bilo neograničeno (39). Kao izvor polimerizacijskog svjetla dentalnih kompozitnih materijala do sad su se koristili različiti izvori kao što su kvarc-tungsten halogene žarulje, plazma, te LED diode (engl. light emitting diode). Kvarc-tungsten halogene žarulje sastoje se od halogenog plina i tungsten žarne niti, a daju svjetlost širokog spektra uključujući ultraljubičasto i infracrveno zračenje (40). Štetni dio spektra koji proizvode halogene žarulje morao se filtrirati tako da se emitiraju samo valne duljine od 400 – 500 nm na proksimalnom dijelu polimerizacijskog uređaja (41). Halogene žarulje veći dio energije troše na zagrijavanje, a samo 10 % energije stvara vidljivu svjetlost od koje je 0,5 – 2 % efikasno za polimerizaciju kompozitnog materijala (42). Zbog velikog zagrijavanja halogene se žarulje trebaju hladiti zrakom te traju u prosjeku 50 radnih sati (40). Mala efektivna snaga zračenja halogenih uređaja za polimerizaciju zahtjeva 40 – 60 sekundi osvjetljavanja kako bi se adekvatno polimerizirao kompozitni sloj debljine 2 mm (43). Plazma svjetlost proizvodi se ionizacijom ksenon plina u komori između dvije tungsten elektrode (41). Plazma polimerizacijski uređaji emitiraju svjetlost intenziteta oko 2000 mW/cm², čime njihovo vrijeme ekspozicije od 3 sekunde

odgovara ekspoziciji halogenog uređaja od 40 – 60 sekundi. Svjetlost koju proizvode plazma uređaji širokog je spektra te uključuje infracrveno i ultraljubičasto zračenje koje uz veliku snagu polimerizacijskog uređaja proizvodi veliku količinu topline te zahtijeva hlađenje. Infracrveno i ultraljubičasto zračenje uklanja se filtriranjem te se kroz različite optičke vodiče regulira valna duljina izlazne svjetlosti ovisno o tome koristi li se svjetlost za polimerizaciju u rasponu od 430 do 460 nm ili za izbjeljivanje u rasponu od 400 do 500 nm (40). LED izvori svjetlosti sastoje se od poluvodičkog elementa ili katode na jednoj strani koja utjecajem električne energije emitira elektrone. Na drugoj strani nalazi se anoda koja je na nižem energetsom nivou te elektroni prelaskom s katode prema anodi višak energije emitiraju kao svjetlost (44). Valna duljina svjetlosti koju emitiraju dentalni LED polimerizacijski uređaji prve generacije odgovara apsorpcijskom spektru kamforkinona čime se postigla znatno veća količina energije pri valnoj duljini 450 – 470 nm od one koje emitiraju halogeni polimerizacijski uređaji (45). Povećavanjem broja emitirajućih dioda na jednoj LED pločici značajno se povećala emisijska snaga LED izvora (46). Tako se razvila druga generacija LED polimerizacijskih uređaja koji emitiraju značajno veću količinu svjetlosti, veću od halogenih i plazma uređaja, čime se značajno skratilo potrebno vrijeme osvjetljavanja (40). Zbog emisije veće energije takve LED pločice je potrebno hladiti. Međutim, druga generacija LED svjetla zadržala je uski emisijski spektar kao i prva, tako da ne emitira svjetlost valne duljine manje od 420 nm što nije omogućavalo aktivaciju alternativnih fotoinicijatora kao što je Lucirin TPO. Kamforkinon s tercijarnim aminima kao koinicijatorima daje žućkastu boju, što može biti problem kod svjetlijih nijansi kompozitnih materijala (47). Tom problemu nastojalo se doskočiti smanjivanjem koncentracije kamforkinona i dodavanjem dodatnih fotoinicijatora kao što je Lucirin TPO. Međutim, takvi alternativni fotoinicijatori su za aktivaciju trebali nižu valnu duljinu svjetla od 410 nm (40). Kako bi se omogućila polimerizacija kompozitnih materijala koji osim kamforkinona sadrže još jedan inicijator polimerizacije, u LED pločice su ugrađene dodatne LED diode koje emitiraju svjetlost kraće valne duljine, što je označilo razvoj treće generacije LED polimerizacijskih uređaja (48). Treća generacija LED polimerizacijskih uređaja osim plave emitira i svjetlost ljubičastog spektra pa se takvi uređaji nazivaju viševalnima (engl. polywave) (40).

Svjetlost polimerizacijskog uređaja ključni je dio svjetlosno aktivirane polimerizacije kompozitnih materijala. Ipak važnost polimerizacijske svjetlosti i načina njezinog korištenja kako bi se dobio zadovoljavajući rezultat često je podcijenjena. Adekvatno osvjetljavanje svjetlosno polimerizirajućih kompozitnih materijala jest neophodno kako bi se dobila svojstva

koje predviđa proizvođač te je preduvjet dugotrajnog kliničkog uspjeha restoracije (49). Istraživanjem polimerizacijskih uređaja koji se koriste u kliničkoj praksi pokazalo se da je kod većine uređaja stvarna snaga manja od njihove deklarirane snage (50, 51). Jedan od načina kojima se pokušalo povećati emisiju svjetlosti na manjoj površini je korištenje turbonastavka. Njihova prvenstvena namjena je bila da sakupe veću količinu svjetla na manju površinu pomoću šireg proksimalnog dijela optičkog vodiča te koncentriraju tu količinu svjetla na užem izlaznom kraju nastavka (52). Tako je postignuta ista količina energije na oba kraja optičkog vodiča zbog toga što se snop optičkih vlakana u vodiču na distalnom dijelu sužavao, što dovodi do 1,6 puta jačeg zračenja po jedinici površine. Međutim, zbog slabijeg usmjeravanja izlazne svjetlosti, odnosno većeg raspršenja, takvi nastavci pokazali su slabije performanse (53). Tako se svjetlost pri izlazu iz turbonastavka raspršuje pod dvostruko većim kutom nego kod standardnog nastavka (54). Dokazano je smanjenje intenziteta svjetlosti i posljedičnog stupnja konverzije materijala u ovisnosti o primjeni standardnog ili turbonastavka kod istog polimerizacijskog uređaja (55). Inicijalno turbo nastavi daju veću energiju, ali na udaljenosti većoj od 5 mm standardni optički nastavci imaju veću gustoću svjetlosne energije (54). Jedan od načina kako se može kompenzirati smanjenje intenziteta svjetla s povećanjem udaljenosti jest povećanje vremena osvjetljavanja čime se može postići odgovarajuća količina svjetlosne energije u materijalu (55). Produženo vrijeme osvjetljavanja do 30 sekundi pokazalo je pozitivan učinak na parametre kao što su stupanj konverzije i mikrotvrdoća kompozitnog materijala koji su pokazatelji dubine polimerizacije (56). Količina prenesene svjetlosne energije pri polimerizaciji predstavlja kombinaciju snage polimerizacijskog svjetla i vremena osvjetljavanja te ima značajan utjecaj na stupanj konverzije i posljedično mehanička svojstva kompozitnog materijala (57). Svaka količina energije kao kombinacija snage polimerizacijskog svjetla i vremena osvjetljavanja ima specifična svojstva te ponekad veća snaga svjetla i dulje vrijeme osvjetljavanja rezultiraju slabijim mehaničkim svojstvima nego ona postignuta manjom količinom energije. Ne postoji recipročan odnos između snage polimerizacijskog svjetla i vremena osvjetljavanja (57, 58). Kliničari najčešće produžuju vrijeme osvjetljavanja kompozitne restoracije kako bi bili sigurni u adekvatnu polimerizaciju. Međutim, udvostručavanjem vremena osvjetljavanja neće se postići dvostruka dubina polimerizacije (59), naprotiv, produženo osvjetljavanje može dovesti do pregrijavanja zuba i okolnih struktura što posljedično može dovesti do komplikacija (60, 61). U kliničkoj praksi koriste se različiti radiometri kako bi se izmjerila snaga polimerizacijskog uređaja. To mjerenje se temelji na činjenici da postoji minimalni iznos energije potreban za optimalnu polimerizaciju kompozitnih materijala (62). Tako je halogenim polimerizacijskim uređajem snage 400 mW/cm² potrebno

osvjetljivati 60 sekundi kako bi se adekvatno polimerizirao kompozitni sloj debljine do 2 mm (63). Ograničenja ovakvog mjerenja očituju se u tome što mjerenje ukupne izlazne snage svjetla polimerizacijskog uređaja ne prikazuje distribuciju snage na površini izlaznog dijela optičkog vodiča uređaja. Na taj se način ne detektiraju moguće razlike u distribuciji i snazi pojedinih valnih duljina svjetlosti na istoj površini (40). Međutim, bilo da je emitiraju halogeni, plazma ili LED uređaji, intenzitet i spektar svjetlosti nije uniforman na površini optičkog vodiča (64, 65) što uzrokuje da različiti dijelovi restoracije primaju različite količine svjetlosne energije različite valne duljine. Klasični radiometri detektiraju samo ukupni iznos osvjetljavanja na samom kraju optičkog vodiča ne prikazujući učinkovitost polimerizacijskog uređaja na određenoj udaljenosti od kompozitne restoracije (66). Tako je za sve testirane izvore polimerizacijske svjetlosti utvrđeno da se stupanj konverzije smanjuje linearno s povećanjem udaljenosti izvora svjetlosti od površine iako smanjenje intenziteta svjetla nije pratilo u istom iznosu smanjenje stupnja konverzije (55). To može biti od velikog kliničkog značaja obzirom na to da se u jednoj studiji pokazalo kako gingivno dno kaviteta u klasi II preparacije može biti 6.3 ($\pm$ 0.7) mm udaljeno od vrha polimerizacijskog uređaja (54). Navedeno znači da značajno manja količina svjetlosti može doprijeti do nižih slojeva kompozitnog materijala s povećanjem udaljenosti izvora svjetla. Također postoji disproporcija između vanjskog promjera vrha optičkog vodiča polimerizacijskog uređaja i njegova aktivnog dijela, tako da je za osvjetljavanje restoracije promjera 5 mm potreban promjer vrha od najmanje 7 mm (49). Osim toga, kod svih se polimerizacijskih uređaja se intenzitet svjetla smanjuje prema rubu površine vrha svjetlovodiča (64). To može biti klinički značajno ako marginalni greben nije primio dovoljnu količinu svjetla za adekvatnu polimerizaciju te lako može frakturirati (49). Različita količina osvjetljavanja po površini kompozitnog materijala osim što može dovesti do različitog stupnja polimerizacije, dovodi i do različitog stupnja zagrijavanja (49). Kako bi se izmjerile valne duljine vidljivog dijela spektra polimerizacijskih uređaja, koriste se spektrometri. Pomoću *cosine* korektora prikuplja se svjetlost polimerizacijskog uređaja pod kutom od 180° te pomoću optičkog kabla vodi u spektrometar koji analizira valne duljine prikupljenog spektra u vremenu (40). Nedostatak ovog uređaja je što ne može mapirati varijacije snage i valne duljine na površini izlaza optičkog vodiča polimerizacijskog uređaja, već za prikupljene vrijednosti snage pojedine valne duljine daje srednju vrijednost (40). Prikazivanje profila izlaznog svjetla je neophodno kako bi se dvodimenzionalno okarakterizirala snaga i valna duljina izlazne svjetlosti polimerizacijskog uređaja. Analizom izlaznog profila svjetlosti mjeri se homogenost distribucije valnih duljina na površini optičkog vodiča polimerizacijskog uređaja. Za uređaje koji emitiraju široki spektar, kao halogeni i plazma uređaji, nema toliko razlike jer svi dijelovi

izlaznog profila svjetla sadrže sve valne duljine koje emitira izvor. Međutim, kod treće generacije LED polimerizacijskih uređaja, različite LED pločice emitiraju različitu svjetlost prikazujući u izlaznom profilu svjetlosti područja koja emitira pojedina LED pločica s vrlo malim udjelom miješanja svjetlosti iz susjedne pločice (67). Emisijski spektar viševalnih LED polimerizacijskih uređaja nije jednak na cijeloj površini vrha svjetlovodiča (64) zbog različitog položaja LED pločica. To se pokazalo i kod drugih vrsta polimerizacijskih uređaja koji su u određenim dijelovima emisijskog profila imali minimalni intenzitet svjetlosti koji je bio 19 – 80% od maksimalnih vrijednosti (65). Prikazivanjem profila izlaznog svjetla kod mnogih polimerizacijskih uređaja mogu se primijetiti područja visokog intenziteta svjetla koja se nazivaju „hot spot“ te područja slabog intenziteta, tzv. „cold spot“ (67, 68). Iako u materijalu dolazi do raspršivanja svjetlosti, to ne kompenzira učinak nehomogenosti svjetla jer se pokazalo da se značajna nehomogenost svjetla preslikava na značajnu nehomogenost distribucije mikrotvrdoće na površini kompozitnog materijala (65, 69). U jednom istraživanju pokušalo se ispitati može li se nehomogenost svjetla kompenzirati povećanjem udaljenosti vrha optičkog vodiča od materijala, međutim, pokazalo se da se zrake svjetlosti iz susjednih vlakana optičkog vodiča neće preklapati na materijalu u potpunosti čak ni kad je vrh polimerizacijskog uređaja udaljen 5 mm od površine (65). Udaljavanjem vrha optičkog vodiča od materijala dolazi do raspršenja svjetlosti, ali i gubitka intenziteta. Taj gubitak zbog raspršenja nije jednak za sve polimerizacijske uređaje što ovisi o vrsti optičkog vodiča te rasporedu optičkih vlakana (55, 70). Međutim, i kad je vrh polimerizacijskog uređaja preblizu mekih tkiva ili je preostali dio zubne strukture tanak, može doći do toplinskih oštećenja kod uređaja intenziteta većeg od 1200 mW/cm² (70). Kliničko pozicioniranje polimerizacijskog uređaja može imati ključan učinak na količinu svjetlosti i valnu duljinu koju prime različiti dijelovi kompozitne restoracije. Kako bi se snaga i valna duljina nehomogenog svjetla bolje distribuirale na kompozitnom materijalu, kliničarima je predloženo da cirkularno pomiču vrh polimerizacijskog uređaja tijekom polimerizacije. Međutim, istraživanjem mikrotvrdoće tako polimeriziranih kompozitnih materijala utvrđena je znatno slabija distribucija tvrdoće unutar materijala nego kada se isti optički vodiči koriste u fiksnom položaju (72). Postojala su razmišljanja da se korištenjem polimerizacijskog svjetla jače snage može postići isti učinak kao dužim osvjetljavanjem slabije snage i na taj način uštedjeti vrijeme (73). Brza polimerizacija dovodi do bržeg povezivanja polimernih lanaca, a zbog ranog umrežavanja brzo se postiže čvrsto stanje te nema daljeg rasta lanaca (74). Takva brza polimerizacija negativno utječe na mehanička svojstva kompozitnog materijala (75). Pokušavajući smanjiti štetne učinke brze polimerizacije, koristili su se različiti programi osvjetljavanja polimerizacijskih uređaja. Temeljili su se na slabijem osvjetljavanju na

početku polimerizacije te kasnijem pojačavanju do pune snage te intermitentnom osvjetljavanju u svrhu postizanja veće mobilnosti molekula monomera i stvaranja dužih polimernih lanaca. Klinički se pokazalo da takav način kontrole polimerizacije nije doprinio boljim rezultatima u smislu smanjivanja polimerizacijskog stresa i skupljanja materijala (76).

1.3. Proces polimerizacije

Polimerna matrica kompozitnih materijala nastaje povezivanjem velikog broja manjih molekula monomera. Većina monomera koji se koriste u dentalnim materijalima povezuje se lančanom reakcijom polimerizacije koju karakterizira povezivanje monomera preko istih funkcionalnih grupa koje su najčešće dvostruke veze ugljika. Pod utjecajem slobodnih radikala kida se dvostruka veza i stvara makroradikal koji omogućuje povezivanje s drugom molekulom monomera. Na taj se način stvara polimerni lanac koji raste sve dok se reaktivni centar molekule ne otkloni u fazi terminacije. Konačna veličina i oblik polimernog lanca postiže se brzo nakon započinjanja reakcije što znači da se formira dugački lanac ili mreža (77). Lančana reakcija polimerizacije ima tri faze: inicijacija, propagacija i terminacija. U prvoj fazi, fazi inicijacije, fotoinicijator aktiviran svjetlosnom energijom stvara slobodni radikal koji svojim reaktivnim centrom kida dvostruke veze na prvoj molekuli monomera stvarajući makroradikal. Makroradikal koji je spoj slobodnog radikala i molekule monomera dalje reagira spajanjem sa sljedećom molekulom monomera koja postaje aktivna. Tijekom faze propagacije u procesu povezivanja molekula monomera reaktivni centar se kontinuirano prenosi na svaku sljedeću molekulom monomera. Tako polimerni lanac raste velikom brzinom. U posljednjoj fazi terminacije reaktivni centar je uništen kombinacijom dvaju makroradikala ili disproporcijom te je dodavanje novih molekula monomera onemogućeno. Tijekom polimerizacije te tri faze događaju se jedna za drugom pri čemu jedna od faza prevladava nad drugom ovisno o trajanju procesa i mobilnosti medija reakcije. Pri tome nekoliko faktora utječe na napredak reakcije, a to su: koncentracija slobodnih radikala, inicijalna viskoznost medija, reaktivnost monomera i razlika između temperature polimerizacije i temperature vitifikacije (78, 79). Na početku reakcije polimerizacije, stope propagacije i terminacije ovise o količini slobodnih radikala i monomera što znači da je reakcija u ovoj fazi kemijski kontrolirana. Kako još nema velikih molekula koje bi povećale viskoznost medija i otežale difuziju molekula, stopa propagacije i terminacije približno je ista. Međutim, napredovanjem reakcije stvaraju se veće molekule koje se počinju umrežavati što dovodi do povećane viskoznosti. Kako viskoznost

raste, smanjena je mobilnost molekula te reakcija postaje difuzijom kontrolirana. Zbog smanjene mobilnosti molekula otežana je terminacija te propagacija preuzima veću ulogu što dovodi do autoakceleracije. Gelacija se definira kao točka u kojoj makromolekule premoštavaju cijeli uzorak (80). Propagacija nastavlja dominirati reakcijom i postiže svoj maksimum na razini od 5 – 20 % ukupne konverzije (30), dok se gelacija počinje događati pri oko 5 % konverzije (81). Postignuti stupanj konverzije u fazi gelacije te stupanj konverzije na kraju autoakceleracije, odnosno točki maksimalne propagacije, imaju značajan utjecaj na ukupan stupanj konverzije i stupanj stresa. Napredovanjem polimerizacije dolazi do ograničavanja mobilnosti malih molekula što se očituje u smanjenju propagacije te brzina konverzije pokazuje opadajuću krivulju. Početak autodeceleracije je ujedno i početak vitrifikacije te su u toj fazi ograničene daljnje mogućnosti preslagivanja molekula u svrhu smanjenja stresa. Na kraju faze autodeceleracije matrica je postigla gotovo kompletnu vitrifikaciju što znači da svako daljnje povećanje konverzije povećava stres (82). Stupanj konverzije predstavlja postotak dvostrukih veza koje su pretvorene u jednostruke. Važno je postići visok konačan stupanj konverzije kako bi se poboljšala kemijska i fizička svojstva polimera te smanjilo otpuštanje slobodnog monomera. Međutim, metakrilat ima ograničen stupanj konverzije koji iznosi od 50 % do 81 % zbog zarobljenih slobodnih radikala u polimernoj mreži što je posljedica postignutog vrlo niskog stupnja konverzije u fazi gelacije i vitrifikacije (77, 80, 83, 84). Bilo koji mehanizam koji je sposoban odgoditi fazu gelacije i vitrifikacije ima značajan utjecaj na smanjivanje stresa pri polimerizaciji. Naime, dugi lanci imaju manju mobilnost i odgađaju fazu terminacije, ali su odgovorni za povećanje brzine polimerizacije, odnosno autoakceleraciju. S druge strane, dodavanjem male koncentracije tiola smanjuje se stupanj polimerizacije i dužina lanaca (77). Kada se radikal s propagirajućeg lanca prenese na tiol, taj radikal se prenosi dalje na stvaranje drugog polimernog lanca. Na taj se način smanjuje veličina lanaca i umrežavanje što dovodi do smanjenja stresa. Konverzija metakrilata i dalje napreduje, ali u manjem stupnju što odgađa fazu gelacije/vitrifikacije. Odgađanjem gelacije stvara se homogenija polimerna mreža zbog produljenja mogućnosti gibanja molekula (85).

Stupanj polimerizacije ovisi o koncentraciji fotoinicijatora i koinicijatora (86) te njihovoj interakciji s monomerom (87). Inicijatori su kemijske supstance koje pod utjecajem energije oslobađaju slobodne radikale. Slobodni radikali su reaktivne kemijske vrste koje posjeduju slobodni elektron čime započinju reakciju polimerizacije. Većina kompozitnih materijala sastoji se od dvije ili više vrsta različitih monomera, a njihov omjer određuje svojstva materijala. Kompozitni materijali u svom sastavu posjeduju i molekule koje uspoređuju ili

ubrzavaju reakciju polimerizacije. Tako inhibitori usporavaju ili odgađaju početak polimerizacije reagirajući s inicirajućim ili propagirajućim radikalima pretvarajući ih u neaktivne ili nedovoljno aktivne da započnu proces propagacije. Postoje dvije vrste inhibitora polimerizacije: reverzibilni inhibitori koji usporavaju, ali ne zaustavljaju reakciju i ireverzibilni inhibitori koji sprečavaju njezino započinjanje. Inhibitori se koriste kako bi se promijenila svojstva organske matrice kao i produžila trajnost nepolimeriziranog kompozitnog materijala. Katalizatori, s druge strane, povećavaju brzinu kemijske reakcije i omogućuju reakciju koja bi inače bila blokirana ili usporena kinetičkom barijerom. Na proces polimerizacije utječe i temperatura pa se tako povećanjem temperature s 22 °C na 35 °C, koliko je u ustima, povećava stupanj konverzije za 6 – 10 %, te tvrdoća i umreženost polimera (88) što je posljedica veće mobilnosti molekula monomera.

1.4. Debeloslojni kompozitni materijali

Pri restoraciji kaviteta konvencionalnim svjetlosno polimerizirajućim kompozitnim materijalima, materijal se nanosi u slojevima do debljine 2 mm kako bi se izbjegla nedovoljna polimerizacija i smanjilo polimerizacijsko skupljanje koje dovodi do savijanja stijenki kaviteta (23, 89). Na taj se način produžuje vrijeme rada posebno kod dubljih kaviteta gdje je potrebno nanijeti više slojeva što znatno produžuje postupak. Tehnika slojevanja ima i drugih nedostataka kao što su zarobljeni mjehurići zraka, nedovoljno spajanje slojeva, nečistoće između slojeva, otežana aplikacija slojeva u malim kavitetima te produženje vremena rada (90). Kako bi se skratilo vrijeme rada, proizvedeni su debeloslojni kompozitni materijali koji se mogu učinkovito polimerizirati do debljine od 4 mm. Debeloslojni kompozitni materijali mogu se podijeliti u dvije skupine: viskoviskozni i niskoviskozni (91, 92). Razlika između niskoviskoznih i viskoviskoznih debeloslojnih kompozitnih materijala uočljiva je u mehaničkim svojstvima i načinu aplikacije materijala. Za razliku od viskoviskoznih debeloslojnih kompozitnih materijala, niskoviskozni se ne trebaju sabijati što dodatno skraćuje vrijeme aplikacije (93). Međutim, niskoviskozni kompozitni materijali pokazuju male površinske defekte koji češće dovode do stvaranja pukotine. Prema tome, ispuni napravljeni od niskoviskoznih debeloslojnih kompozitnih materijala u površinskom se sloju moraju završiti postavljanjem sloja konvencionalnog kompozitnog materijala, dok kod viskoviskoznih to nije potrebno (70). Niža viskoznost kompozitnih materijala koristi se kao prednost kod aplikacije materijala pri izradi ispuna time što olakšava rukovanje i omogućuje bolje adheriranje na zubnu

strukturu. Niskoviskozni kompozitni materijali apliciraju se u kavitet iz štrcaljke te su korisni kod otežanog pristupa različitim dijelovima kaviteta (26). Postoje debeloslojni viskoviskozni kompozitni materijali koji postaju niskoviskozni pod utjecajem zvučnih vibracija, pri čemu promjena viskoznosti olakšava aplikaciju materijala. Takav kompozitni materijal je SonicFill 2 koji je viskopunjen česticama punila te zbog tog posjeduje modifikatore koji se aktiviraju pod utjecajem zvučne energije čime mu se smanjuje viskoznost pri aplikaciji nakon koje se u kavitetu vraća u viskoviskozno stanje (94). Većina debeloslojnih kompozitnih materijala je svjetlosno polimerizirajuća, iako ima onih koji posjeduju dvostruki način polimerizacije. Proizvođači su kod debeloslojnih kompozitnih materijala povećali dubinu svjetlosno aktivirane polimerizacije povećavanjem veličine čestica punila, smanjivanjem njihove količine (95) te korištenjem dodatnog fotoinicijatora (96). Povećavanjem veličine čestica punila na 20 μm i više kod istog ukupnog volumena punila, smanjuje se ukupna površina čestica punila kao i površina kontakta sa smolastom matricom što dovodi do manjeg raspršenja i dubljeg prodiranja svjetla (95). Pojedini debeloslojni kompozitni materijali pod nazivom nanohibridi sadrže i određenu količinu nanočestica čija je dimenzija znatno manja od valne duljine vidljivog svjetla (400 – 800 nm) čime se onemogućuje raspršenje svjetla. Takva veličina čestica neće raspršiti niti apsorbirati svjetlo što povećava translucenciju i estetiku kompozitnog materijala (97). Od kliničkog je značaja postići dovoljnu količinu svjetlosti na dnu svakog apliciranog dijela kompozitnog materijala kako bi se postigla dovoljna polimerizacija koja određuje mehanička svojstva, biokompatibilnost, stabilnost boje i klinički uspjeh restoracije (98). Povećana dubina polimerizacije kod debeloslojnih kompozitnih materijala omogućena je većom translucencijom zbog manje količine i veće pojedinačne veličine čestica punila, s obzirom na to da je kod većine kompozitnih materijala manje učestala razlika u sustavu fotoinicijatora (95). Tekući debeloslojni kompozitni materijali su translucentniji od visoko viskozni što ima za posljedicu bržu polimerizaciju (99). Najčešće korišten fotoinicijator kod konvencionalnih, a i kod debeloslojnih, kompozitnih materijala je kamforkinon koji pokazuje širok apsorpcijski spektar svjetlosti između 400 i 550 nm (maksimum na 468 nm). Kada odgovarajuća valna duljina svjetlosti dopre do kamforkinona, foton inducira stvaranje kompleksa kamforkinona s amin koinicijatorom pri čemu se stvara aminoalkil radikal koji može aktivirati proces polimerizacije u monomeru (47). Nedostaci kamforkinon-amin fotoinicijatora su toksičnost iskorištenih amina kao i žućkasta boja zbog oksidacije onečišćenih amina (100). Pojedini su proizvođači korištenjem učinkovitijih fotoinicijatora namjeravali poboljšati stupanj polimerizacije u dubljim slojevima debeloslojnih kompozitnih materijala pa se tako kod materijala Tetric EvoCeram Bulk Fill koristi fotoinicijator Ivocerin na bazi germanija. Fotoinicijatori na bazi

benzoiil germanija imaju veći fotopolimerizacijski potencijal od kamforkinona zbog većeg apsorpcijskog potencijala pri valnim duljinama između 400 i 450 nm te formiranju najmanje dva slobodna radikala za razliku od kamforkinona koji formira samo jedan. Zbog toga fotoinicijatori na bazi germanija imaju veći potencijal skraćivanja vremena polimerizacije i veću učinkovitost pri slabom intenzitetu svjetlosti u dubljim slojevima. Osim toga, benzoiil germanij fotoinicijatori ne trebaju dodatni amin kao koinicijator, što osigurava bolja estetska svojstva (47). Druga važna prednost debeloslojnih kompozitnih materijala nad konvencionalnim jest manji stupanj polimerizacijskog skupljanja (101, 102). Polimerizacijsko skupljanje može dovesti do neuspjeha na najslabijem dijelu restoracije, a to je spoj stijenke zuba s restorativnim materijalom (103). Navedeno može kasnije dovesti do brojnih potencijalnih problema uključujući sekundarni karijes, rubno obojenje, lom dijela krune zuba i preosjetljivost. Kod materijala Tetric EvoCeram Bulk Fill polimerizacijsko skupljanje i stres su smanjeni korištenjem prepolimeriziranih čestica (102). Kod materijala Filtek Bulk-Fill smanjenje stresa riješeno je korištenjem alil-sulfid funkcionalnih grupa u sastavu monomera. Dodavanje alil-sulfida u monomer omogućuje smanjivanje stresa reorganiziranjem polimerne mreže kidanjem kovalentnih veza i stvaranjem novih veza bez gubitka stupnja umrežavanja polimerne matrice (104). Jedan od nedostataka debeloslojnih kompozitnih materijala u usporedbi s konvencionalnim hibridnim kompozitnim materijalima jest neodgovarajuća nijansa i translucencija. Zbog ograničenih mogućnosti nijansiranja i translucencije potrebnih za zadovoljavajuću estetiku restoracije, preporuča se njezin završni sloj izraditi od konvencionalnog kompozitnog materijala (105).

2. SVRHA ISTRAŽIVANJA I HIPOTEZE

2.1. Svrha istraživanja

Svrha istraživanja bila je izmjeriti učinak svjetlosno aktivirane polimerizacije jednovalnim i viševalnim polimerizacijskim uređajem na transmisiju svjetlosti, mikrotvrdoću i porast temperature tijekom polimerizacije kod visokoviskoznih debeloslojnih i konvencionalnih kompozitnih materijala.

Promjene transmisije tijekom svjetlosno aktivirane polimerizacije izmjerene su na debljinama kompozitnog sloja od 2 i 4 mm kako bi se usporedila svjetlosna transmisija konvencionalnih i debeloslojnih kompozitnih materijala, s obzirom na tvrdnje proizvođača o dopuštenoj debljini sloja od 4 mm kod debeloslojnih kompozitnih materijala. Kako bi se odredilo vrijeme potrebno za optimalnu polimerizaciju kompozitnog sloja određene debljine, na temelju podataka o promjenama svjetlosne transmisije u stvarnom vremenu razvijena je metoda za određivanje završetka polimerizacije.

Kako bi se procijenila učinkovitost polimerizacije, vrijednosti mikrotvrdoće izmjerene na slojevima debljine od 2 i 4 mm uspoređene su s površinskim vrijednostima mikrotvrdoće. Navedena usporedba predstavlja indirektni pristup mjerenju učinkovitosti polimerizacije, a za svaki pojedini materijal korelira sa stupnjem konverzije.

S ciljem procjene mogućeg štetnog učinka svjetlosno aktivirane polimerizacije na zubnu pulpu, izmjeren je porast temperature tijekom polimerizacije na dnu kompozitnog sloja debljine od 2 i 4 mm.

2.2. Nul-hipoteze istraživanja

- Količina transmitirane svjetlosti ne smanjuje se s povećanjem debljine uzorka.
- Nijansa materijala ne utječe na količinu transmitirane svjetlosti.
- Sastav i vrsta materijala ne utječu na količinu transmitirane svjetlosti.
- Porast temperature u materijalu ne ovisi o količini transmitirane svjetlosti.
- Mikrotvrdoća materijala ne ovisi o količini transmitirane svjetlosti.
- Nema razlike u svojstvima pri polimerizaciji jednovalnom i viševalnom svjetlošću.

3. MATERIJALI I POSTUPCI

3.1. Materijali

U ovom istraživanju ispitana su tri konvencionalna i tri debeloslojna kompozitna materijala (Tablica 1). Dva materijala (Tetric EvoCeram i Tetric EvoCeram Bulk Fill) ispitana su u dvije različite nijanse.

Tablica 1. Informacije o kompozitnim materijalima prema specifikacijama proizvođača.

Materijal (skraćeno)	Nijansa LOT broj rok trajanja	Sastav	Udio čestica punila težinski (%) / volumni (%)	Proizvođač	Minimalno vrijeme osvjetljavanja (prema uputama proizvođača)*
X-tra fil (XF)	U 1441587 2017-04	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, Ba-B-Al-Si staklo	86/70	Voco, Cuxhaven, Njemačka	10 sekundi za >800 mW/cm ²
Filtek Bulk Fill (FBF)	A2 N621319 2017-08	AUDMA, UDMA, 1, 12-dodekan-DMA, cirkonijev/silicijev dioksid, iterbij trifluorid	76/58	3M /ESPE, St. Paul, MN, SAD	40 sekundi za <1000 mW/cm ² 20 sekundi za >1000 mW/cm ²
Tetric EvoCeram Bulk Fill (TECBF-IVA)	IVA S21840 2017-05	Dimetakrilati, Ba-Al-Si-staklo, prepolimeri (čestice stakla i iterbijev trifluorid), miješani oksidi	80/61 (uključujući prepolimere 17%)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Lihtenštajn	10 sekundi za >1000 mW/cm ²
Tetric EvoCeram Bulk Fill (TECBF-IVB)	IVB R77065 2016-10				
Tetric EvoCeram (TEC-A2)	A2 T26729 2018-07	UDMA, Bis-GMA, Bis-EMA, iterbijev trifluorid	76/54	Ivoclar Vivadent, Schaan, Lihtenštajn	20 sekundi za <1000 mW/cm ² 10 sekundi za >1000 mW/cm ²
Tetric EvoCeram (TEC-A3)	A3 S12959 2018-07				
Gradia Direct Posterior (GDP)	A3 1406252 2017-06	UDMA, dimetakrilat, F-Al-Si staklo	77/65	GC Corp., Tokyo, Japan	20 sekundi za <1200 mW/cm ² 10 sekundi za >1200 mW/cm ²
Grandio (GR)	A3 1428354 2018-01	Ba-Al-B staklo, SiO ₂ nano čestice, Bis-GMA, TEGDMA, Bis-EMA	87/71	Voco, Cuxhaven, Njemačka	20 sekundi za >500 mW/cm ²

* Proizvođači uobičajeno preporučuju minimalno vrijeme potrebno za potpunu polimerizaciju slojeva debljine od 2 mm za konvencionalne i 4 mm za debeloslojne kompozitne materijale. Preporuke također uključuju i minimalni intenzitet polimerizacijskog uređaja za određeno vrijeme polimerizacije.

3.2. Polimerizacijski uređaji

Za polimerizaciju ispitivanih kompozitnih materijala primijenjeni su jednovalni polimerizacijski uređaj Bluephase Style M8 i viševalni uređaj Bluephase Style (Tablica 2).

Tablica 2. Specifikacije LED polimerizacijskih uređaja.

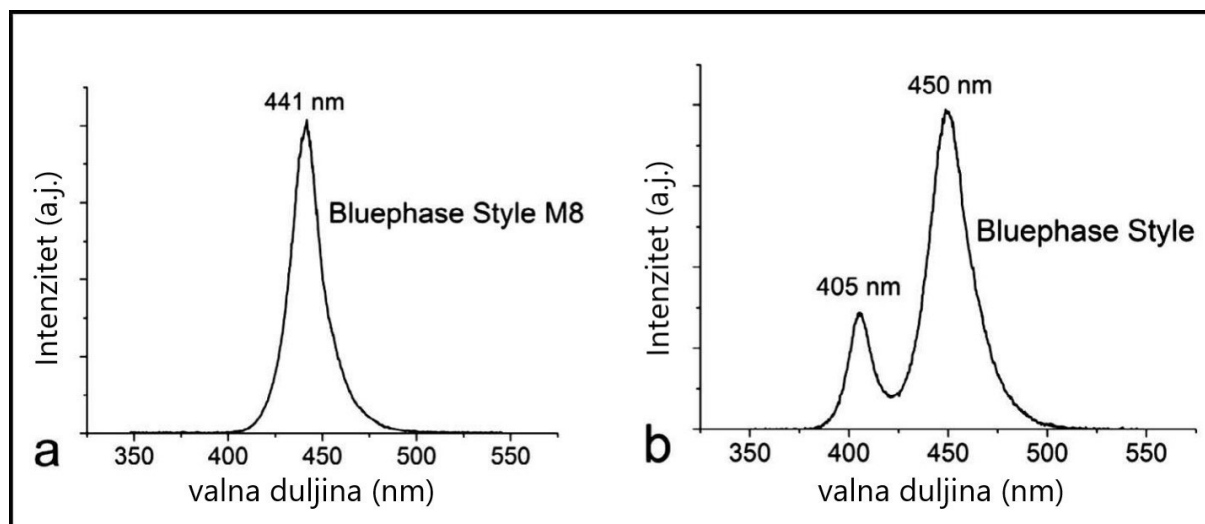
Polimerizacijski uređaj (kratica)	Proizvođač	Maksimalna emisija (nm) ^a	Intenzitet: nominali ^b / stvarni ^c (mW/cm ²)
Bluephase® Style M8 BS-M8	Ivoclar-Vivadent, Schaan, Lihtenštajn	441	800 / 658
Bluephase® Style BS	Ivoclar-Vivadent, Schaan, Lihtenštajn	450, 405	1100 / 938

^a – mjereno spektrometrom HR4000 (Ocean Optics, Dunedin, FL, SAD)

^b – prema specifikacijama proizvođača

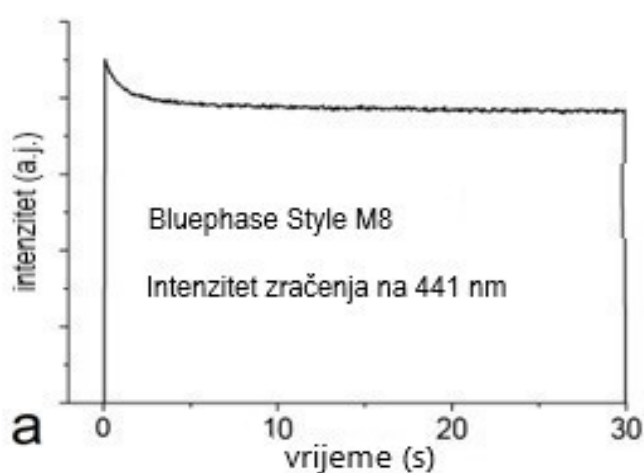
^c – vrijednosti platoa izmjerene integrirajućom sferom (IS, Gigahertz Optik GmbH, Puchheim, Njemačka)

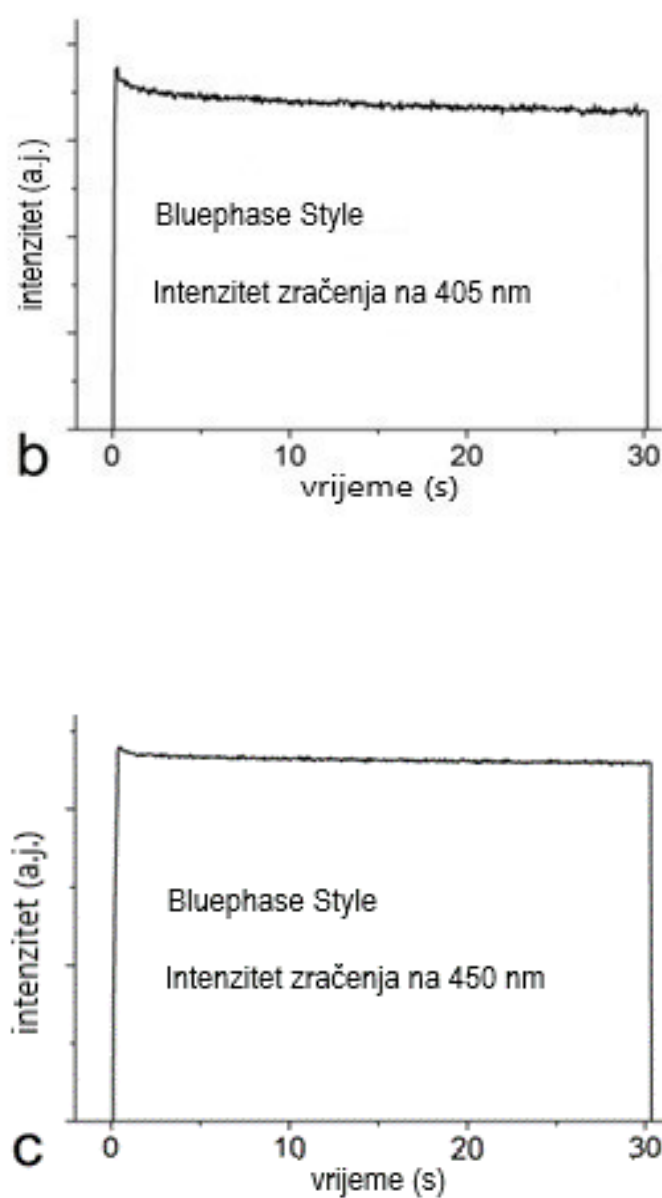
Intenzitet polimerizacijskih uređaja provjeren je prije i poslije mjerenja kako bi se potvrdilo da nema smanjenja intenziteta emisije pojedinog uređaja. Polimerizacijski uređaji su se razlikovali u intenzitetu i emisijskom spektru valnih duljina, naime BS-M8 pokazuje jedan, a BS dva područja najjačeg zračenja određenih valnih duljina (Slika 1).



Slika 1. Emisijski spektar jednovalnog polimerizacijskog uređaja BS-M8 (a) i viševalnog polimerizacijskog uređaja BS (b).

Na Slici 2 je prikazana emisija svjetla polimerizacijskih uređaja u područjima njihova najvećeg intenziteta pri najdužem mogućem pojedinačnom osvjetljavanju navedenih uređaja (30 sekundi).

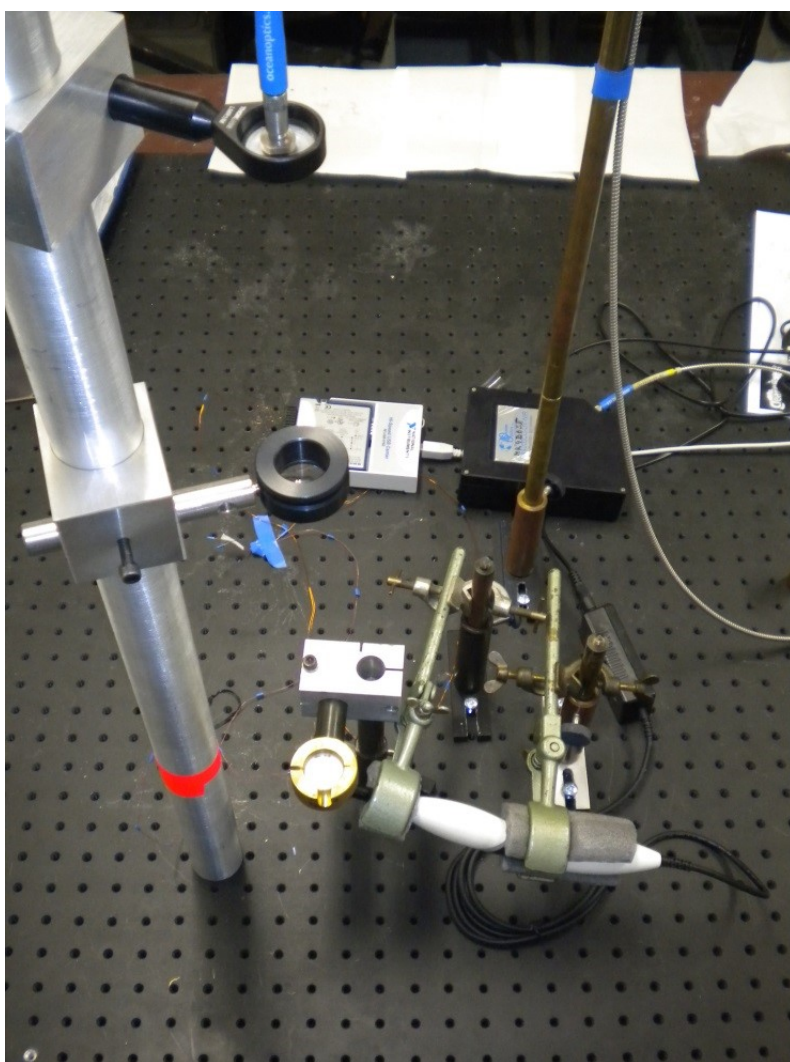




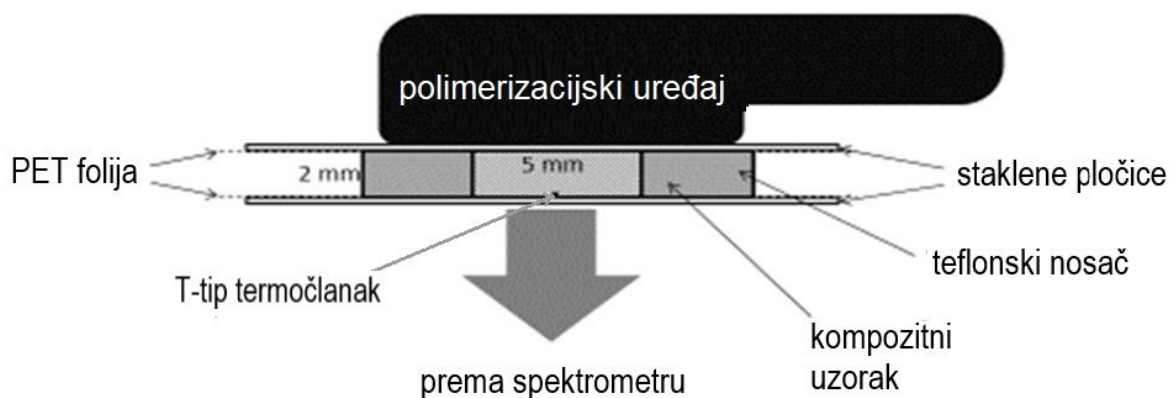
Slika 2. Emisijski profil polimerizacijskih uređaja u području valnih duljina najvećeg intenziteta za BS-M8 (a) i BS (b, c). Neposredno nakon uključivanja polimerizacijskih uređaja opažene su vršne vrijednosti u trajanju od nekoliko sekundi nakon kojih su uslijedili platoi stabilnog intenziteta.

3.3. Mjerenje transmisije svjetlosti

Nepolimerizirani kompozitni materijali postavljeni su u cilindrične teflonske nosače (promjer = 6 mm, visina = 2 ili 4 mm), prekriveni s obje strane sa polietilen tereftalat (PET) folijom debljine 0,05 mm i umetnuti između dvije staklene pločice debljine 1 mm. Zatim su pritisnuti između metalnih utega ravne površine kako bi se uklonio suvišak materijala. Nakon toga su postavljeni u eksperimentalni postav kao na Slikama 3 i 4. Napravljena su četiri ponavljanja ($n = 4$) za svaku kombinaciju materijala / debljine / polimerizacijskog uređaja.



Slika 3. Eksperimentalni postav za mjerenje transmisije tijekom svjetlosno aktivirane polimerizacije kompozitnih materijala.



Slika 4. Shematski prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje transmisije tijekom svjetlosno aktivirane polimerizacije kompozitnih materijala.

Vrh optičkog vodiča polimerizacijskog uređaja postavljen je neposredno ispod staklene pločice, centriran ispod otvora teflonskog prstena sa smjerom svjetla okomitim na površinu kompozitnog uzorka. Svjetlo koje je prošlo kroz otvor teflonskog nosača ispunjenog uzorkom kompozitnog materijala dovedeno je optičkim vodičem u spektrometar HR4000 (Ocean Optics, Dunedin, FL, SAD) koji je detektirao valne duljine od 350-550 nm tijekom osvjetljavanja od 30 sekundi. Uređaj je prikupljao podatke o intenzitetu i valnim duljinama svjetla pri brzini od 20 mjerenja u sekundi. Mjeren je i intenzitet svjetla kroz cijeli eksperimentalni postav bez kompozitnog uzorka (teflonski nosač, dvije PET folije i dvije staklene pločice). U obradi podataka uziman je u obzir ukupan intenzitet svih valnih duljina koje su prošle kroz uzorak u određenom vremenskoj točki (I_{uzorak}). Na isti način je obrađivan intenzitet svjetla kroz prazni eksperimentalni postav (I_{prazno}). Transmisija svjetla kroz uzorak izračunata je kao omjer transmisije eksperimentalnog postava sa i bez uzorka ($I_{\text{uzorak}}/I_{\text{prazno}}$). Poznato je da intenzitet polimerizacijskih uređaja može varirati u vremenu (107), što je opaženo i u ovom istraživanju

(Slika 2). Varijabilnost intenziteta polimerizacijskog uređaja tijekom vremena je kompenzirana prilikom kalkulacije transmisije uzimajući u obzir intenzitet polimerizacijskog uređaja u svakoj pojedinoj vremenskoj točki za I_{prazno} umjesto jedinstvene prosječne vrijednosti. Porast transmisije u uzorku tijekom polimerizacije dobiven je uspoređivanjem vrijednosti transmisije na početku polimerizacije s transmisijom na kraju osvjetljavanja.

3.4. Mjerenje temperature

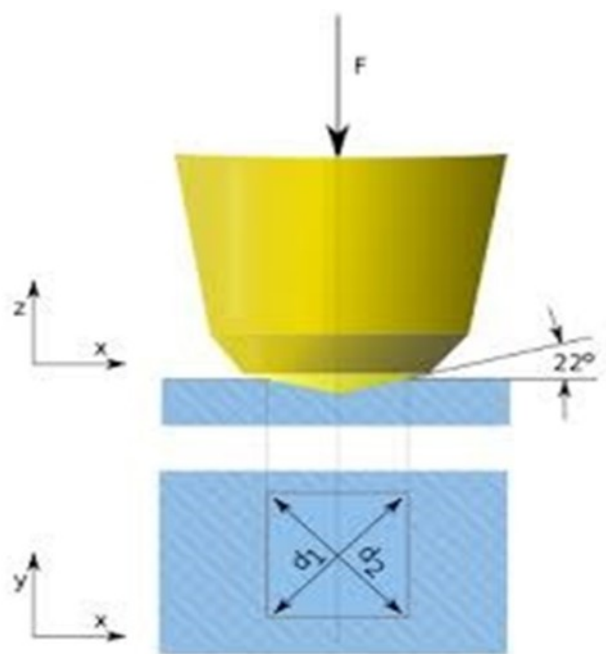
Temperatura je mjerena istovremeno s transmisijom koristeći termočlanak T-tipa postavljen centralno između PET folije i staklene pločice na suprotnoj strani od izvora polimerizacijskog svjetla (Slika 4). Tijekom osvjetljavanja materijala polimerizacijskim uređajima BS i BS-M8 temperatura uzorka mjerena je u stvarnom vremenu (brzina prikupljanja podataka od 30 s^{-1}) pomoću računalnog programa vlastite izrade pripremljenog u softverskom paketu LabVIEW 2011 (National Instruments, Austin, Texas, SAD). Temperatura prostorije u kojoj je obavljeno laboratorijsko ispitivanje izmjerena je T-tipom termočlanka te je njezina vrijednost neposredno prije početka mjerenja u stvarnom vremenu iznosila $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Iznosi povišenja temperature uzorka (ΔT) dobiveni su oduzimajući od najviše temperature postignute za vrijeme polimerizacije (T_{maks}) početnu temperaturu neposredno prije početka polimerizacije (T_{min}). Za obradu i uspoređivanje podataka za pojedinu kombinaciju materijala / debljine / polimerizacijske lampe upotrijebljene su dobivene vrijednosti povišenja temperature ΔT .

3.5. Mjerenje mikrotvrdoće

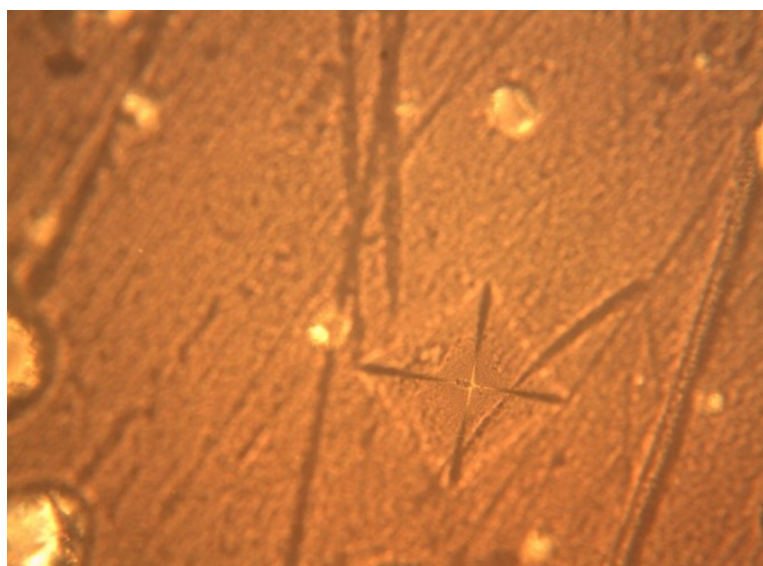
Za određivanje mikrotvrdoće kompozitnih uzoraka na debljinama od 0, 2 i 4 mm pripremljeni su uzorci koji su prethodno svjetlosno polimerizirani 30 sekundi pri ispitivanju transmisije i temperature. Nakon polimerizacije uzorci su pohranjeni 24 sata u tamnoj posudi ispunjenoj destiliranom vodom na temperaturi od 37 °C. Ispitivane površine uzoraka polirane su brusnim papirom gruboće 1200 i 4000 kako bi se uklonile površinske nepravilnosti i kisikom inhibirani sloj. Nakon toga su uzorci stavljeni na uređaj za ispitivanje mikrotvrdoće Leitz Miniload 2 (Slika 5). Mikrotvrdoća je mjerena prema Vickersovoj metodi (VH, engl. Vickers hardness) utiskujući indentacije pri opterećenju od 100 g tijekom 15 sekundi (Slike 6 i 7). Za svaku pojedinu mjernu debljinu učinjena su tri ponavljanja. Ispitivana je mikrotvrdoća uzoraka za svaku kombinaciju materijala / debljine / polimerizacijskog uređaja na debljinama uzoraka od 0, 2 i 4 mm. Za svaku kombinaciju materijala, debljine i polimerizacijskog uređaja napravljeno je ukupno 12 mjerenja. Mikrotvrdoća je izračunata prema Vickersovoj formuli $HV = 189 \times F / d^2$, gdje je F = sila pritiska, a d = dijagonala utisnutog romba (Slika 6).



Slika 5. Uređaj za ispitivanje mikrotvrdoće Leitz Miniload 2 (Leitz, Oberkochen, Njemačka).



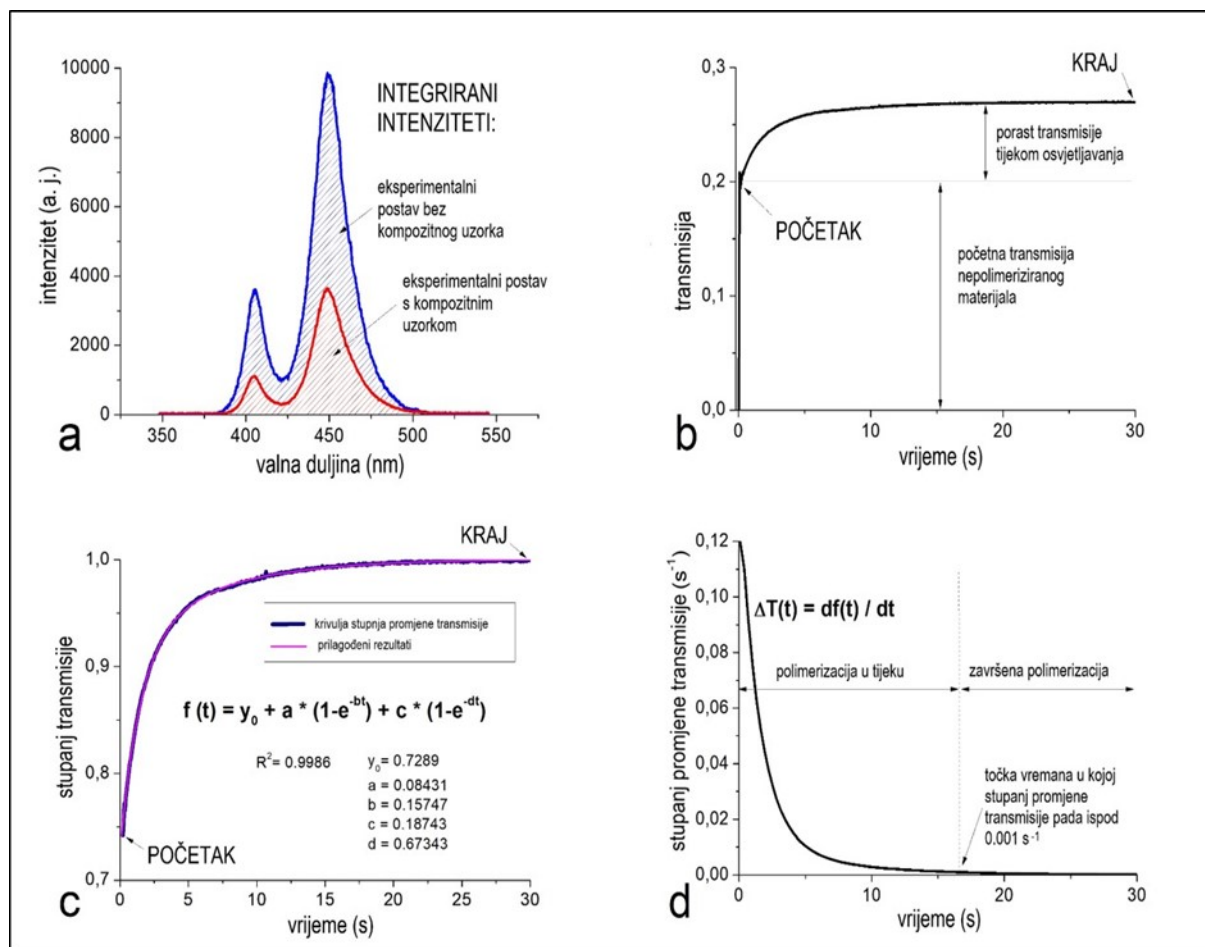
Slika 6. Shema Vickersovog testa na kompozitnom uzorku.



Slika 7. Indentacija napravljena na kompozitnom uzorku.

3.6. Određivanje vremena završetka reakcije polimerizacije

Za određivanje završetka polimerizacije krivulje transmisije su prilagođene tako da se y-vrijednost nalazila u rasponu od 0 do 1, pri čemu je vrijednost 1 predstavljala najvišu vrijednost transmisije dosegnutu nakon 30 sekundi (Slika 8). Ovim su pristupom promjene u transmisiji stavljene na zajedničku skalu, neovisno o stvarnim vrijednostima transmisije koje su se razlikovale između materijala i debljina kompozitnog sloja. Krivulje su prilagođene prema funkciji $f(t) = y_0 + a(1 - \exp(-bt)) + c \cdot (1 - \exp(-dt))$. Navedena funkcija je predstavljena u prijašnjim opisima promjene stupnja konverzije kao funkcije vremena te se također pokazala prikladnom za prikaz promjena svjetlosne transmisije tijekom polimerizacije (108). Za razliku od krivulja stupnja konverzije kod kojih parametri a , b , c i d predstavljaju određene fizikalne procese (108), kod krivulje transmisije navedeni parametri nisu bili izravno povezani sa specifičnim fizikalnim procesima. Spomenuta eksponencijalna funkcija s četiri parametra poslužila je samo kao empirijski matematički model promjene svjetlosne transmisije tijekom polimerizacije. Prva derivacija funkcije $f(t)$ izračunata je kao $\Delta T(t) = df(t)/dt$ i predstavljala je brzinu promjene transmisije tijekom osvjetljavanja. Iz funkcije $\Delta T(t)$ određeno je vrijeme završetka polimerizacije ($t_{\text{završeno}}$). Kako navedena funkcija nema nul-točaka na x-osi, polimerizacija se smatrala završenom kada je bio zadovoljen uvjet $\Delta T(t) = 0,001 \text{ s}^{-1}$. Za neke kombinacije materijala/debljina vrijednost $\Delta T(t) = 0,001 \text{ s}^{-1}$ nije dosegnuta tijekom 30 sekundi osvjetljavanja. U tom slučaju vrijeme završetka polimerizacije određeno je ekstrapolacijom (iscrtavanjem krivulje funkcije $\Delta T(t)$ iznad 30 sekundi) i pronalaženjem vrijednosti t za koje je $\Delta T(t) = 0,001 \text{ s}^{-1}$. Ekstrapolacija je primijenjena s obzirom na to da je maksimalno kontinuirano vrijeme osvjetljavanja polimerizacijskih uređaja iznosilo 30 sekundi.



Slika 8. Primjer određivanja vremena završetka polimerizacije analizom transmisije svjetla kroz uzorak materijala XF debljine od 2 mm osvijetljen pomoću uređaja BS. Integrirani intenzitet svjetla kroz kompozitni uzorak i bez uzorka (a). Promjena transmisije kroz uzorak kao funkcija vremena (b). Točke označene kao početak i kraj predstavljaju oznake za početak i završetak krivulje transmisije za vrijeme polimerizacije. Rezultati u vremenu od 30 sekundi za normalizirane vrijednosti transmisije u rasponu od 0 do 1 prikazane su u (c). Navedena krivulja prilagođena je eksponencijalnoj funkciji čija je prva derivacija predstavljala brzinu promjene transmisije (d). Polimerizacija se smatrala završenom kada su y-vrijednosti derivacije pale ispod $0,001 s^{-1}$.

3.7. Statističke metode

Normalna distribucija i homogenost varijanci potvrđene su koristeći Shapiro-Wilkov i Leveneov test. Srednje vrijednosti porasta temperature i transmisije su uspoređene koristeći trosmjernu analizu varijance (ANOVA) koja je uključivala čimbenike „materijal“, „debljina“ i „polimerizacijski uređaj“. Metoda parcijalnih eta-kvadrata primijenjena je kako bi se procijenio relativni utjecaj ispitivanih čimbenika i njihovih interakcija. Srednje vrijednosti mikrotvrdoće uspoređene su u sličnoj trosmjernoj analizi, ali uz primjenu mješovitog modela ANOVA-e kako bi se uzela u obzir ponavljanja mjerenja na istim uzorcima ($n=3$) koja su predstavljala zavisna opažanja. Višestruke usporedbe napravljene su koristeći Tukey HSD test. Pearsonova analiza linearne korelacije je primijenjena za ispitivanje korelacija dobivenih rezultata transmisije svjetla i mikrotvrdoće. Statistička analiza provedena je u programu SPSS 20 (IBM, Armonk, NY, SAD) uz $\alpha=0,05$.

4. REZULTATI

4.1. Transmisija svjetlosti

Vrijednosti svjetlosne transmisije i rezultati statističke analize prikazani su u Tablici 3. Vrijednosti transmisije izmjerene na početku i kraju polimerizacije prikazane su u Tablici 3. Skupina debeloslojnih kompozitnih materijala u pravilu pokazuje veće vrijednosti transmisije (2,9 % – 27,0 %) nego konvencionalni kompozitni materijali (0,7 % – 16,7 %). Vrijednosti transmisije tijekom polimerizacije povećavaju se za sve kompozitne materijale sa značajnom razlikom u iznosu (minimalno povećanje 0,2 % i maksimalno povećanje 7,0 %). Uočena je značajna razlika u povećanju transmisije između jednovalne (0,2 % – 3,0 %) i viševalne svjetlosti (0,8 % – 7,0 %).

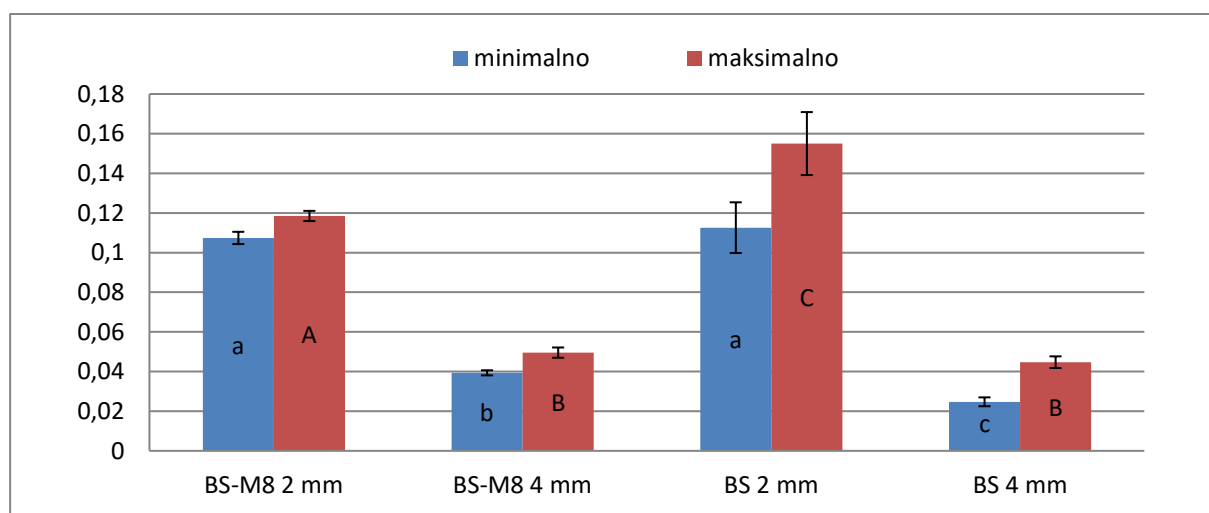
Tablica 3. Srednje vrijednosti transmisije (%). Standardne devijacije su prikazane u zagradama. Početne i konačne vrijednosti transmisije predstavljaju vrijednosti izmjerene na početku i na kraju osvjetljavanja.

Kompozitni materijal	2 mm				4 mm			
	Bluephase Style		Bluephase Style M8		Bluephase Style		Bluephase Style M8	
	početna	konačna	početna	konačna	početna	konačna	početna	konačna
	Debeloslojni							
XF	20,85 (1,55) Aa	27,02 (1,49) Aa	13,11 (0,15) Ab	15,29 (0,11) ABb	6,87 (0,45) Ac	11,08 (0,69) Bc	5,41 (0,20) Ac	7,29 (0,19) Ad
FBF	16,26 (0,19) Ba	22,21 (0,39) Ba	7,90 (0,26) Db	9,84 (0,30) Db	4,95 (0,18) Cc	8,96 (0,50) Cc	2,95 (0,10) Ed	4,34 (0,14) Cd
TECBF-IVA	19,68 (2,19) Aa	26,70 (2,18) Aa	11,86 (0,56) Bb	14,76 (0,52) Bb	5,47 (0,12) BCc	10,65 (0,20) Bc	4,58 (0,30) Bc	7,31 (0,41) Ad
TECBF-IVB	18,33 (2,18) ABa	24,73 (1,94) ABa	12,40 (0,26) ABb	15,44 (0,28) Ab	6,06 (0,67) Bc	12,25 (0,91) Ac	4,25 (0,04) BCc	6,86 (0,07) Ad
Konvencionalni								
TEC-A2	11,26 (1,28) Ca	15,50 (1,59) Ca	10,74 (0,31) Ca	11,85 (0,26) Cb	2,47 (0,22) Db	4,47 (0,29) Dc	3,94 (0,13) CDc	4,96 (0,26) Bc

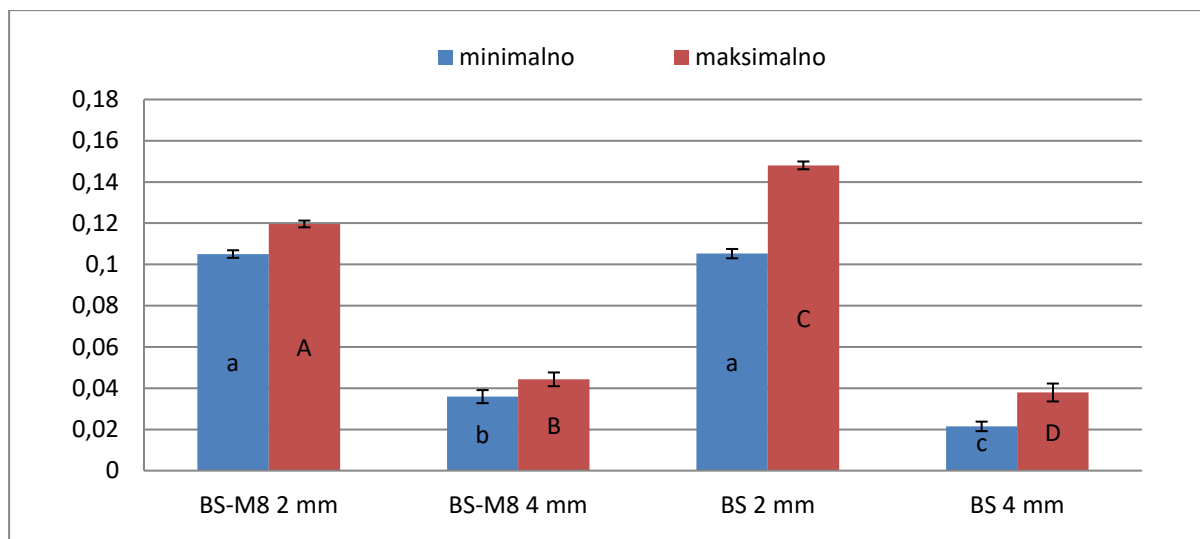
TEC-A3	10,52 (0,23) Ca	14,80 (0,19) CDa	10,51 (0,18) Ca	11,96 (0,16) Cb	2,15 (0,23) Db	3,79 (0,43) DEc	3,59 (0,32) Dc	4,43 (0,33) BCd
GDP	11,51 (0,20) Ca	16,68 (0,57) Ca	6,99 (0,41) Eb	8,51 (0,33) Eb	2,40 (0,19) Dc	4,36 (0,39) DEc	0,93 (0,07) Fd	1,62 (0,12) Dd
GR	9,81 (0,42) Ca	11,79 (0,46) Da	3,05 (0,15) Fb	3,55 (0,18) Fb	2,44 (0,15) Dc	3,25 (0,20) Eb	0,68 (0,04) Fd	0,89 (0,04) Ec

Ista velika slova označavaju statistički slične vrijednosti transmisije unutar stupca. Ista mala slova prikazuju statistički slične vrijednosti unutar retka u određenoj točki vremena (početna/konačna).

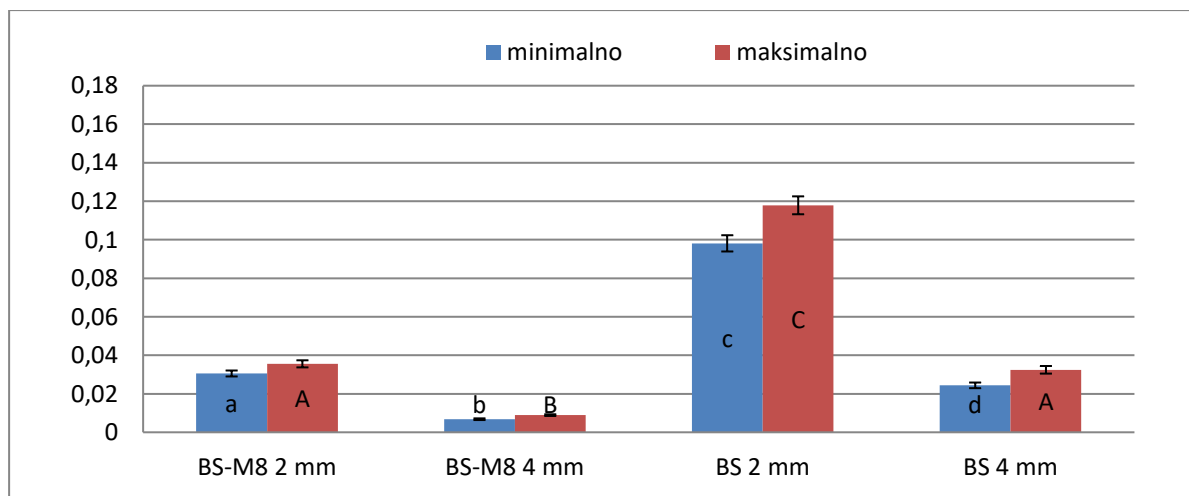
Slike 9-16 prikazuju početne i konačne vrijednosti svjetlosne transmisije za pojedini kompozitni materijal. Slike omogućuju izravnu usporedbu transmisije izmjerene tijekom polimerizacije uređajima BS-M8 i BS kroz slojeve različitih debljina. Svi materijali su pokazali značajnu razliku u količini transmitirane svjetlosti na debljinama 2 i 4 mm na početku i na kraju osvjetljavanja (Slike 9-16). Gotovo svi materijali su pokazali veću ili jednaku transmisiju viševalne svjetlosti, osim TEC-A3 na debljini 4 mm na početku i kraju osvjetljavanja te TEC-A2 debljine 4 mm na početku osvjetljavanja (Slika 9 i 10).



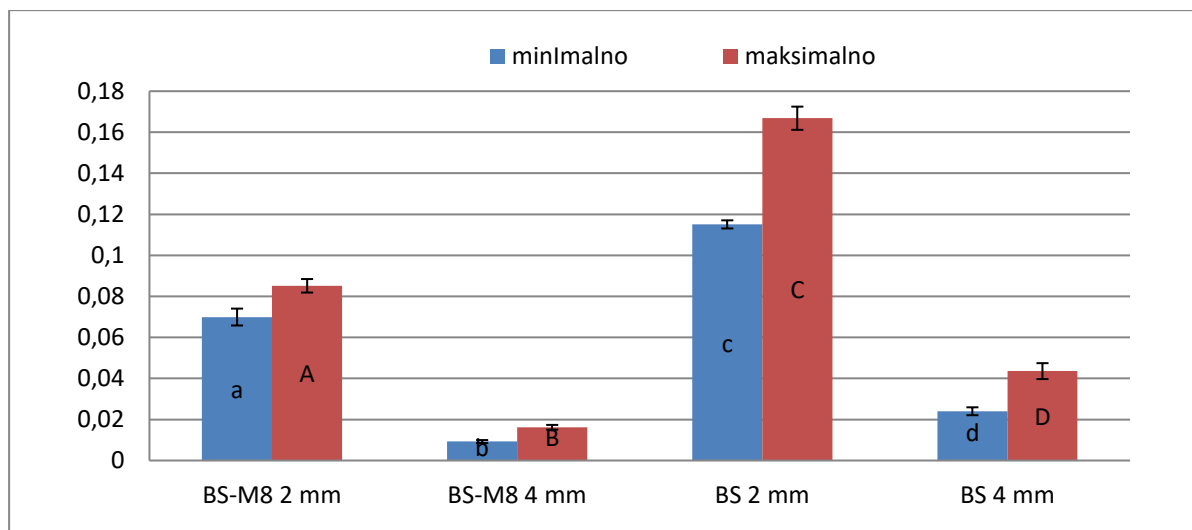
Slika 9. Početne i konačne vrijednosti transmisije svjetlosti pri osvjetljavanju TEC-A2 kompozitnog materijala jednovalnom i viševalnom svjetlošću na debljinama 2 i 4 mm. Ista mala slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Ista velika slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



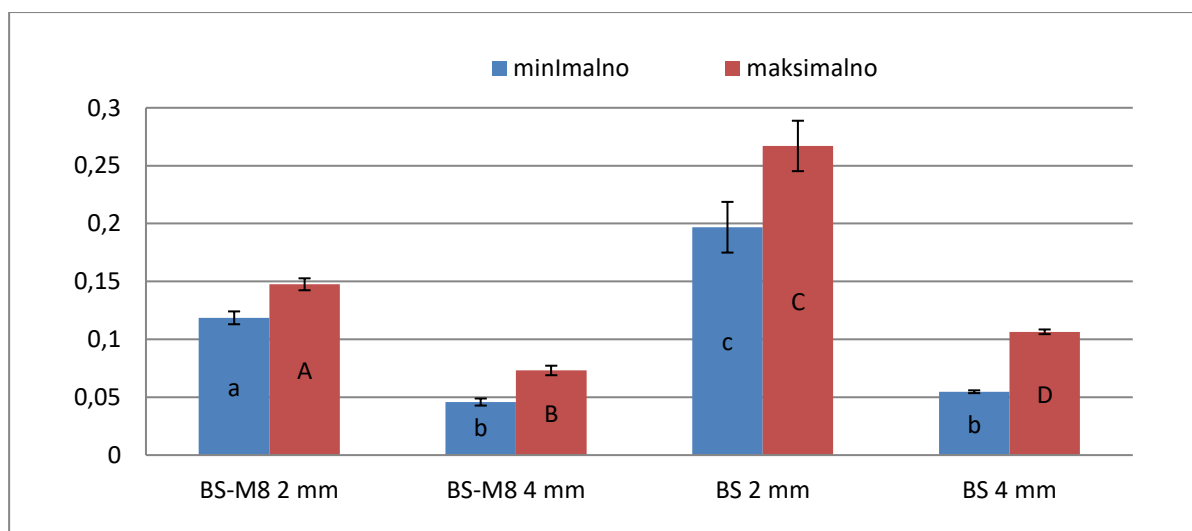
Slika 10. Početne i konačne vrijednosti transmisije svjetlosti pri osvjetljavanju TEC-A3 kompozitnog materijala jednovalnom i viševalnom svjetlošću na debljinama 2 i 4 mm. Ista mala slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Ista velika slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



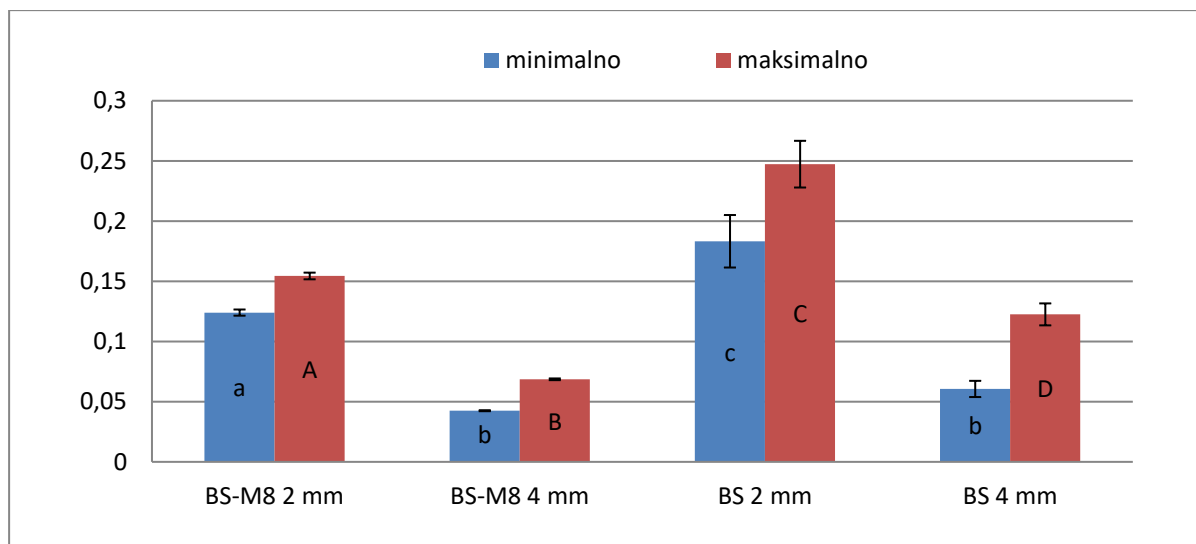
Slika 11. Početne i konačne vrijednosti transmisije svjetlosti pri osvjetljavanju GR kompozitnog materijala jednovalnom i viševalnom svjetlošću na debljinama 2 i 4 mm. Ista mala slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Ista velika slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



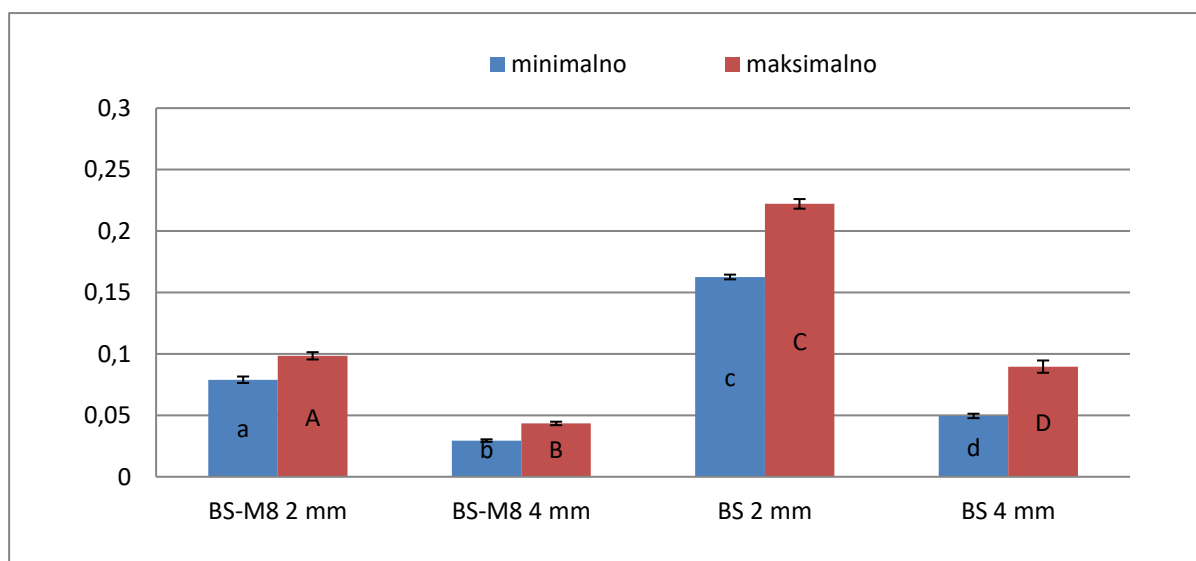
Slika 12. Početne i konačne vrijednosti transmisije svjetlosti pri osvjetljavanju GDP kompozitnog materijala jednovalnom i viševalnom svjetlošću na debljinama 2 i 4 mm. Ista mala slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Ista velika slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



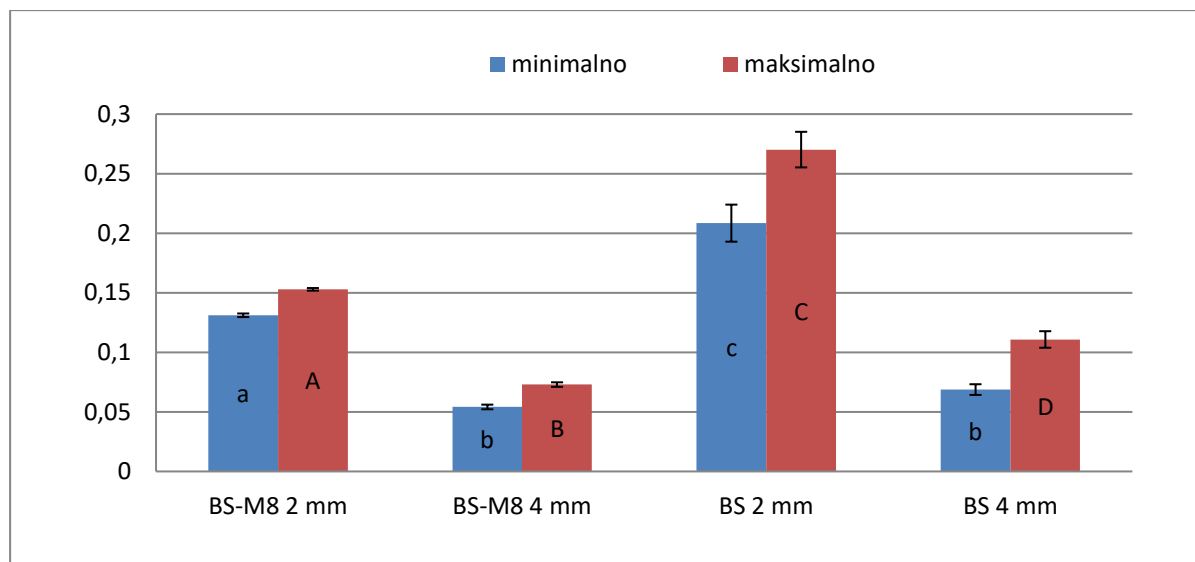
Slika 13. Početne i konačne vrijednosti transmisije svjetlosti pri osvjetljavanju TECBF-IVA kompozitnog materijala jednovalnom i viševalnom svjetlošću na debljinama 2 i 4 mm. Ista mala slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Ista velika slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



Slika 14. Početne i konačne vrijednosti transmisije svjetlosti pri osvjetljavanju TECBF-IVB kompozitnog materijala jednovalnom i viševalnom svjetlošću na debljinama 2 i 4 mm. Ista mala slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Ista velika slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.

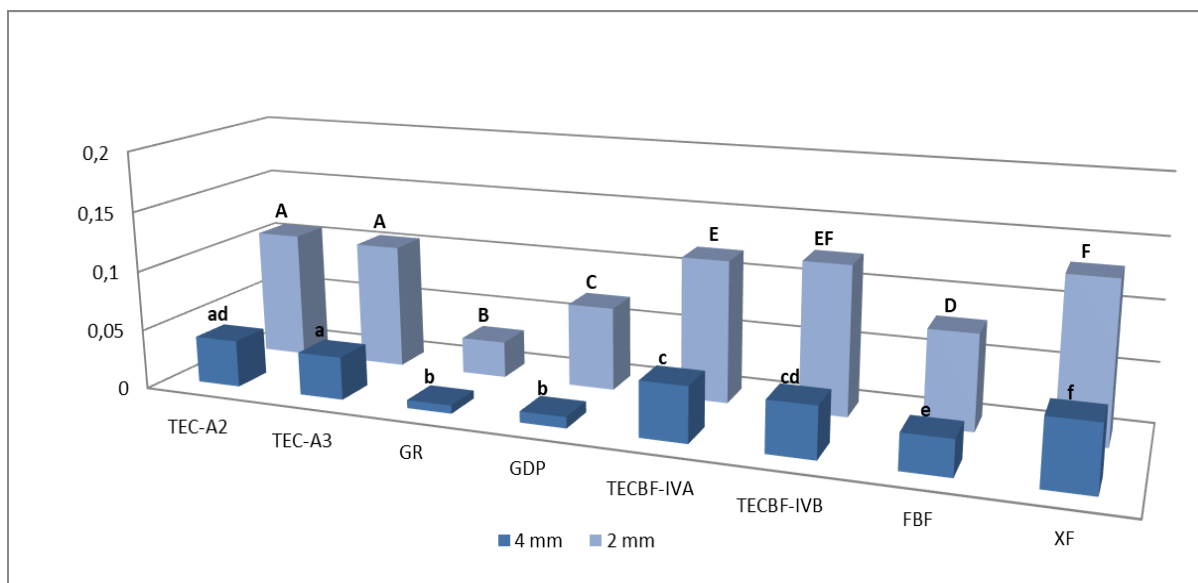


Slika 15. Početne i konačne vrijednosti transmisije svjetlosti pri osvjetljavanju FBF kompozitnog materijala jednovalnom i viševalnom svjetlošću na debljinama 2 i 4 mm. Ista mala slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Ista velika slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.

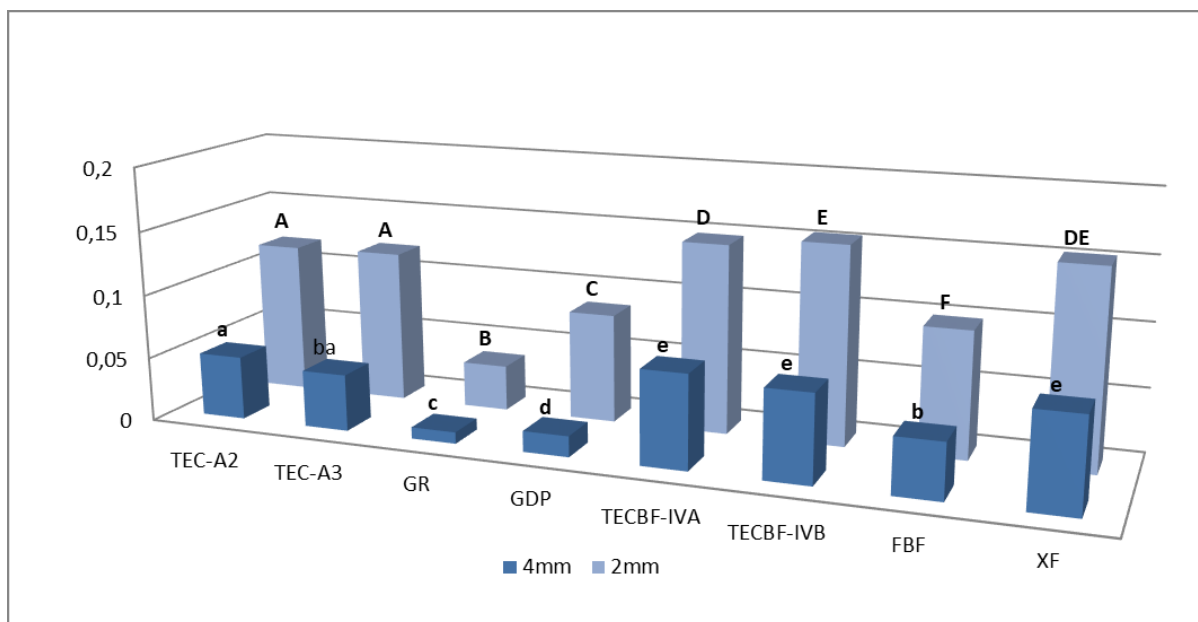


Slika 16. Početne i konačne vrijednosti transmisije svjetlosti pri osvjetljavanju XF kompozitnog materijala jednovalnom i viševalnom svjetlošću na debljinama 2 i 4 mm. Ista mala slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Ista velika slova prikazuju statistički slične vrijednosti transmisije između stupaca iste boje. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.

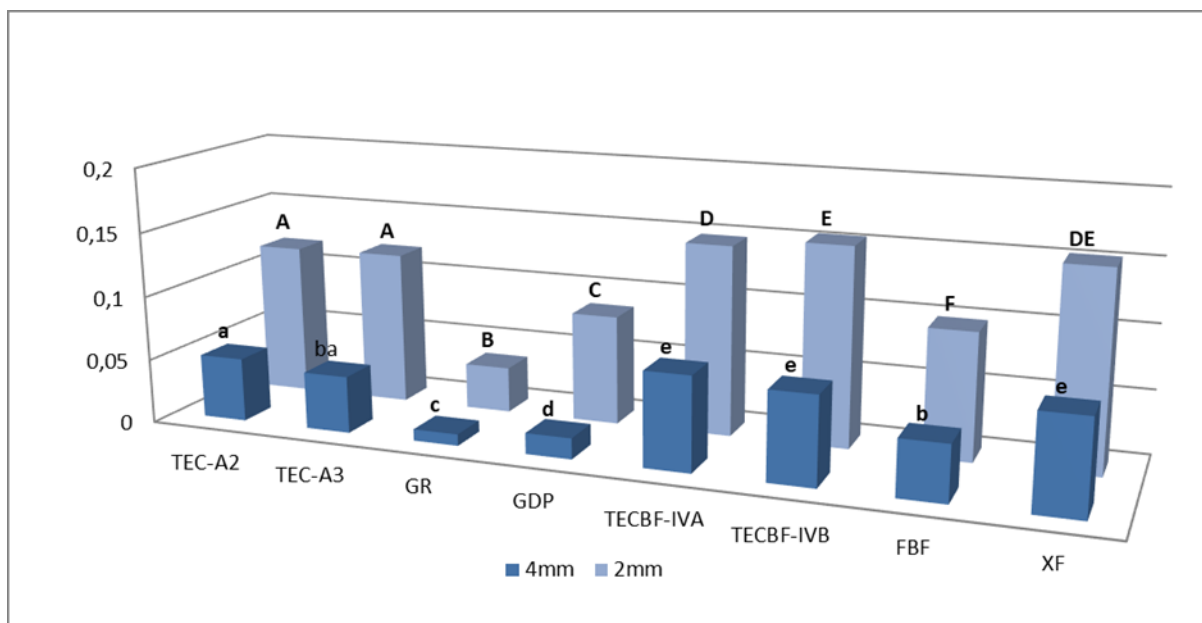
Slike 17-20 prikazuju početne i konačne vrijednosti svjetlosne transmisije izmjerene tijekom osvjetljavanja jednovalnim i viševalnim polimerizacijskim uređajem. Za pojedini materijal i polimerizacijski uređaj u određenoj točki vremena transmisija kroz uzorke debljine 4 mm bila je 2 do 7,5 puta manja nego kroz uzorke debljine 2 mm. Razlika u količini transmitirane svjetlosti među materijalima je izraženija kod jednovalne nego kod viševalne svjetlosti (Slike 17-20). Viševalna svjetlost je u pravilu pokazala veće vrijednosti transmisije (2,1%-27,0%) kroz ispitivane materijale od jednovalne svjetlosti (0,7%-15,3%). Razlika u transmisiji između istih materijala različite boje vidljiva je kod konačne transmisije jednovalne svjetlosti na debljini 2 mm i viševalne na debljini 4 mm u slučaju debeloslojnih kompozitnih materijala TECBF-IVA i TECBF-IVB (Slike 17 i 20).



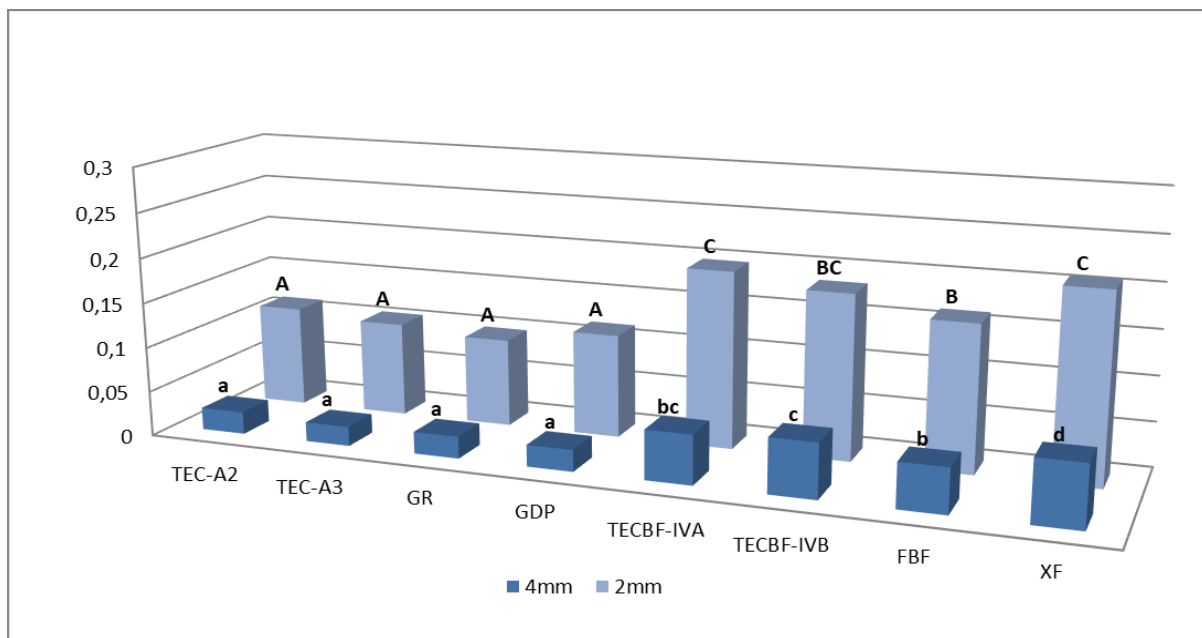
Slika 17. Razlike u transmisiji između materijala na debljinama 2 i 4 mm pri osvjetljavanju jednovalnom svjetlošću na početku ciklusa osvjetljavanja materijala. Ista slova iznad stupaca iste boje predstavljaju statistički slične vrijednosti.



Slika 18. Razlike u transmisiji između materijala na debljinama 2 i 4 mm pri osvjetljavanju jednovalnom svjetlošću na kraju ciklusa osvjetljavanja materijala. Ista slova iznad stupaca iste boje predstavljaju statistički slične vrijednosti.

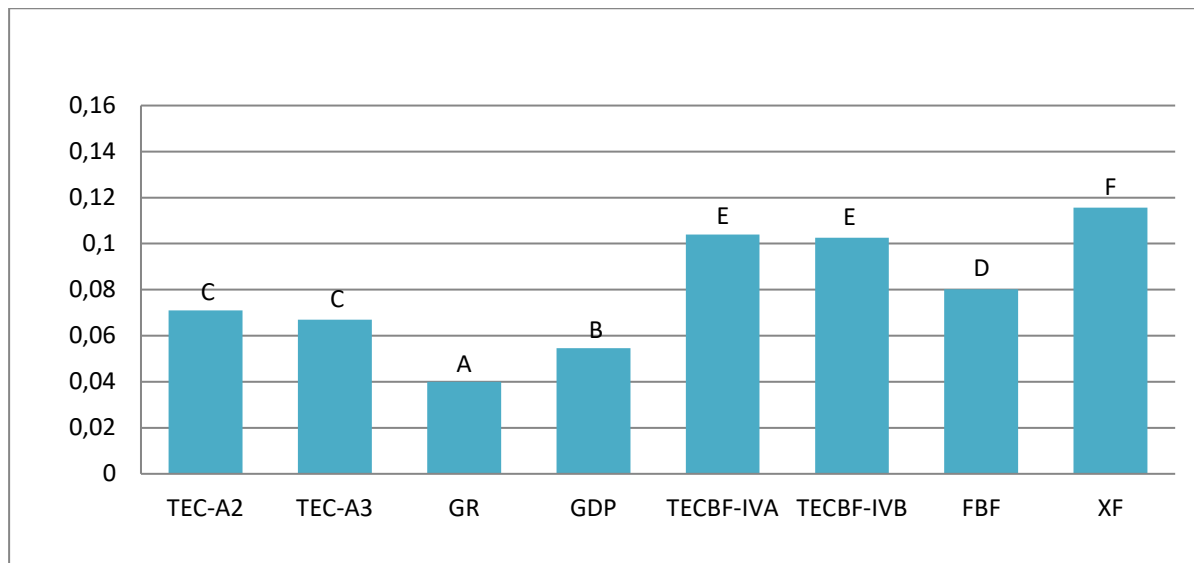


Slika 19. Razlike u transmisiji između materijala na debljinama 2 i 4 mm pri osvjetljavanju viševalnom svjetlošću na početku ciklusa osvjetljavanja materijala. Ista slova iznad stupaca iste boje predstavljaju statistički slične vrijednosti.

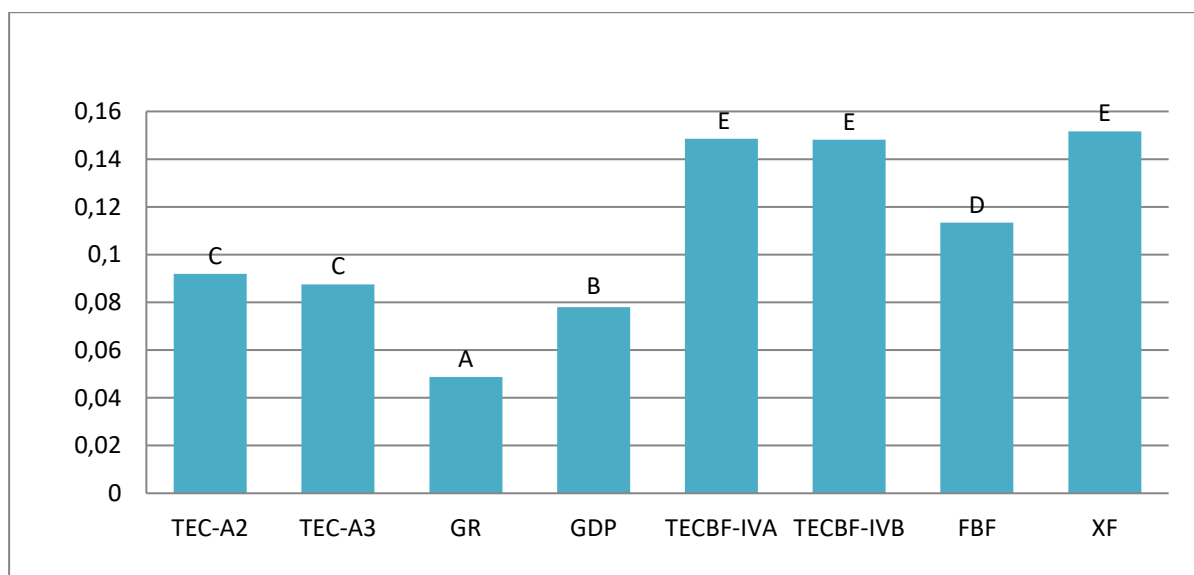


Slika 20. Razlike u transmisiji između materijala na debljinama 2 i 4 mm pri osvjetljavanju viševalnom svjetlošću na kraju ciklusa osvjetljavanja materijala. Ista slova iznad stupaca iste boje predstavljaju statistički slične vrijednosti.

Srednje vrijednosti svjetlosne transmisije kroz uzorke debljine 2 i 4 mm prikazane su na slikama 21 i 22.



Slika 21. Usporedba srednjih vrijednosti transmisije kroz uzorke različitih materijala debljine 2 i 4 mm na početku osvjetljavanja. Ista slova iznad stupaca predstavljaju statistički slične vrijednosti.



Slika 22. Usporedba srednjih vrijednosti transmisije kroz uzorke različitih materijala debljine 2 i 4 mm na kraju osvjetljavanja. Ista slova iznad stupaca predstavljaju statistički slične vrijednosti.

Praktični značaj i relativna snaga utjecaja pojedinih čimbenika na vrijednosti početne i konačne transmisije procijenjeni su statistikom parcijalnih eta-kvadrata (Tablica 4). Svi čimbenici pokazuju značajan utjecaj na zavisnu varijablu svjetlosna transmisija, među kojima “debljina” i „materijal“ imaju značajniji utjecaj nego „polimerizacijski uređaj“. Također su opažene značajne interakcije među ispitivanim čimbenicima.

Tablica 4. Utjecaj debljine materijala, vrste materijala i polimerizacijskog uređaja te njihovih interakcija na početne i konačne vrijednosti transmisije.

čimbenik	početna transmisija		konačna transmisija	
	p	parcijalni η^2	p	parcijalni η^2
debljina	<0,001	0,973	<0,001	0,977
materijal	<0,001	0,925	<0,001	0,96
polimerizacijski uređaj	<0,001	0,821	<0,001	0,936
debljina x materijal	<0,001	0,645	<0,001	0,617
materijal x polimerizacijski uređaj	<0,001	0,702	<0,001	0,768
debljina x polimerizacijski uređaj	<0,001	0,709	<0,001	0,802

4.2. Porast temperature tijekom polimerizacije

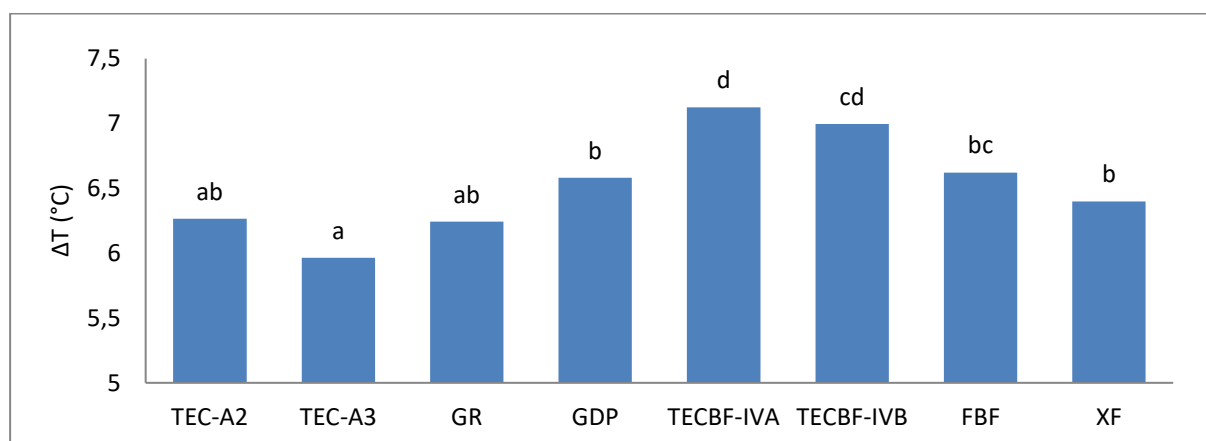
Tablica 5 prikazuje porast temperature (ΔT) za vrijeme polimerizacije ispitivanih kompozitnih materijala na debljinama 2 i 4 mm osvjetljavanih jednovalnom (BS-M8) i viševalnom (BS) svjetlošću.

Tablica 5. Porast temperature tijekom polimerizacije. Vrijednosti standardnih devijacija nalaze se u zagradama.

kompozitni materijal		BS-M8	BS
TEC-A2	2 mm	5,9 (0,26)	8,6 (0,24)
	4 mm	4,5 (0,19)	6,1 (0,35)
TEC-A3	2 mm	6,1 (0,23)	7,7 (0,58)
	4 mm	4,6 (0,13)	5,5 (0,58)

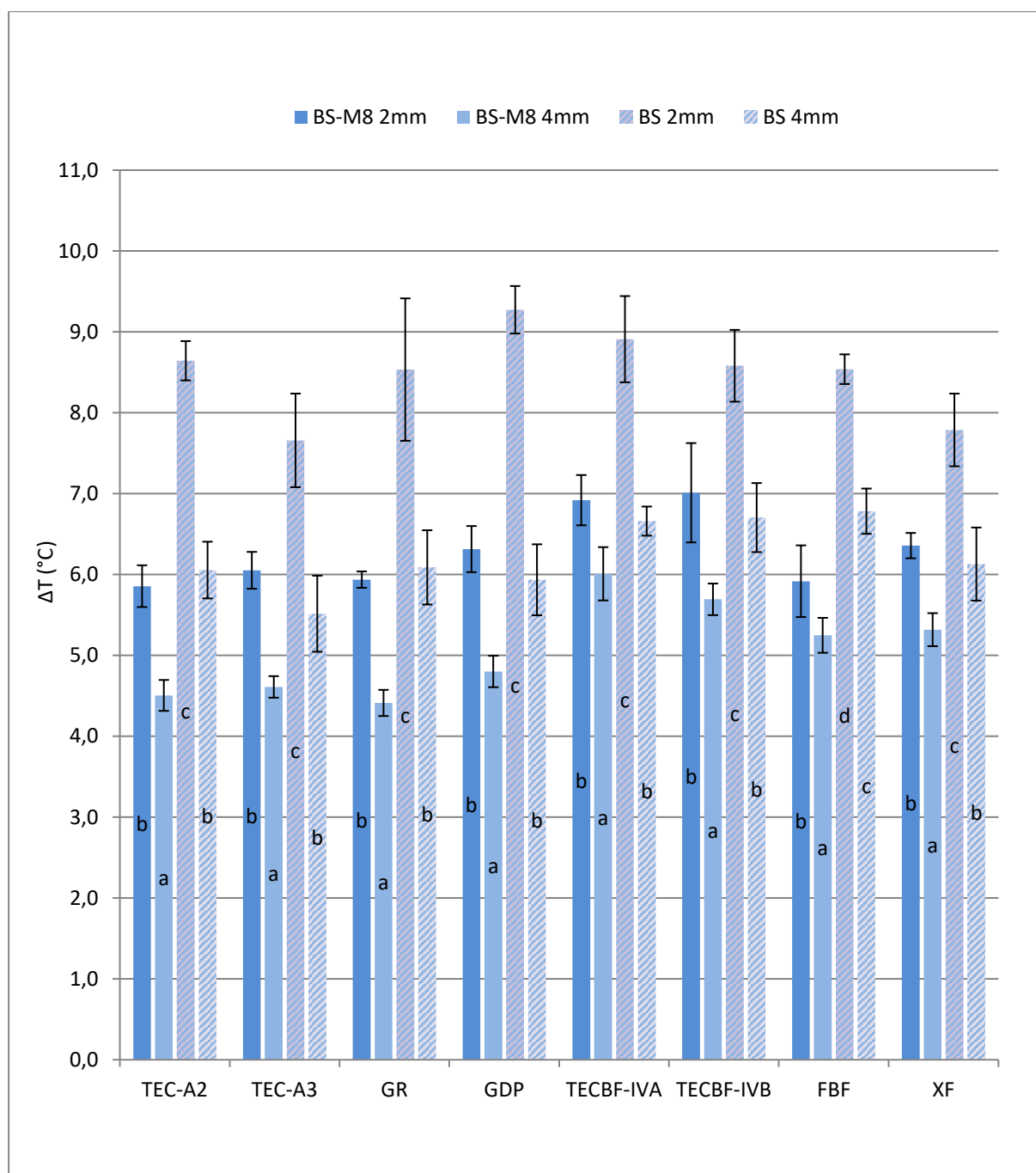
GR	2 mm	5,9 (0,10)	8,5 (0,88)
	4 mm	4,4 (0,16)	6,1 (0,46)
GDP	2 mm	6,3 (0,29)	9,3 (0,29)
	4 mm	4,8 (0,19)	5,9 (0,44)
TECBF-IVA	2 mm	6,9 (0,31)	8,9 (0,53)
	4 mm	6,0 (0,33)	6,7 (0,18)
TECBF-IVB	2 mm	7,0 (0,61)	8,6 (0,44)
	4 mm	5,7 (0,20)	6,7 (0,43)
FBF	2 mm	5,9 (0,44)	8,5 (0,18)
	4 mm	5,2 (0,22)	6,8 (0,28)
XF	2 mm	6,4 (0,16)	7,8 (0,45)
	4 mm	5,3 (0,20)	6,1 (0,45)

Ukupne vrijednosti porasta temperature tijekom polimerizacije pojedinih materijala (za oba polimerizacijska uređaja i obje debljine sloja) prikazane su na Slici 23.



Slika 23. Srednje vrijednosti zbroja svih mjerenja povišenja temperature (ΔT) pojedinih materijala. Ista slova iznad stupaca prikazuju statistički slične vrijednosti.

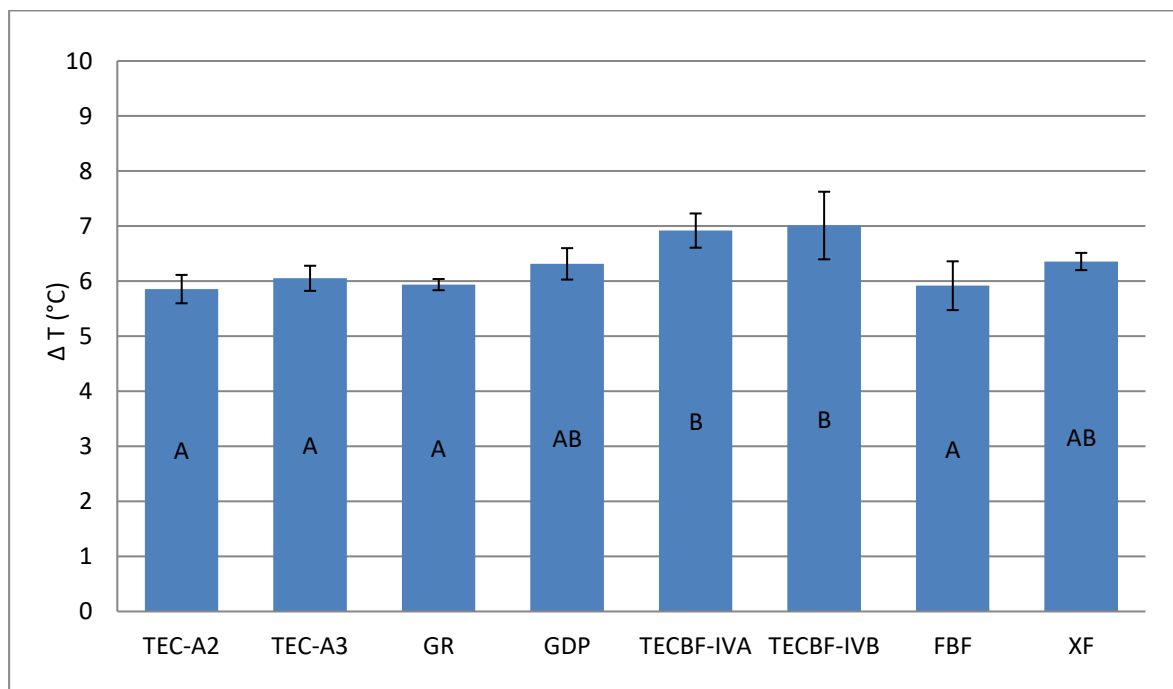
Srednje vrijednosti porasta temperature tijekom polimerizacije prikazane kao funkcija polimerizacijskog uređaja i debljine sloja prikazane su s rezultatima statističke analize na Slici 24. Utvrđene su značajne razlike u povišenju temperature unutar materijala tijekom polimerizacije u ovisnosti o debljini materijala i vrsti polimerizacijskog uređaja. Uzorci debljine 2 mm (5,9 °C – 9,3 °C) pokazali su veće povišenje temperature od uzoraka debljine 4 mm (4,4 °C – 6,9 °C). Kod polimerizacijskog uređaja BS-M8 (4,4 °C – 7,0 °C) opaženo je manje povišenje temperature nego kod BS (5,5 °C – 9,2 °C).



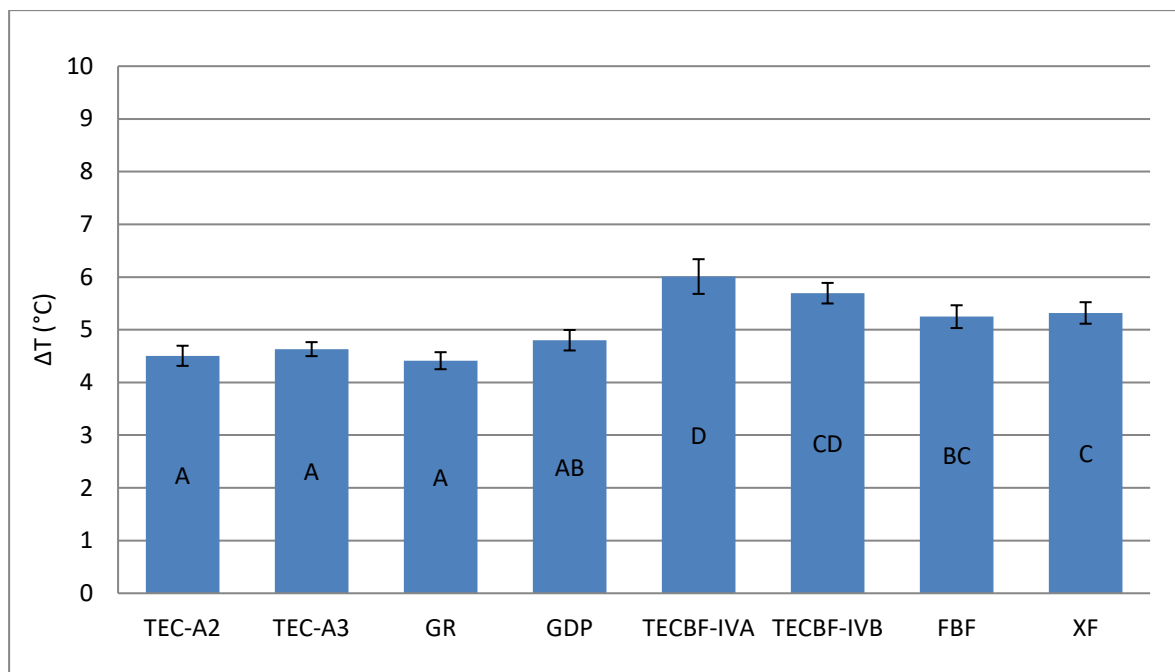
Slika 24. Stupanj povišenja temperature kompozitnih uzoraka debljine 2 i 4 mm osvijetljenih jednovalnom (BS-M8) i viševalnom (BS) svjetlošću. Statistički značajne razlike u povišenju temperature unutar pojedinog materijala pri polimerizaciji BS-M8 i BS na debljinama 2 i 4 mm označene su različitim slovima. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.

Srednje vrijednosti porasta temperature i rezultati statističke analize s obzirom na vrstu polimerizacijskog uređaja i debljinu sloja prikazane su na Slikama 25 – 28. Kod osvijetljavanja

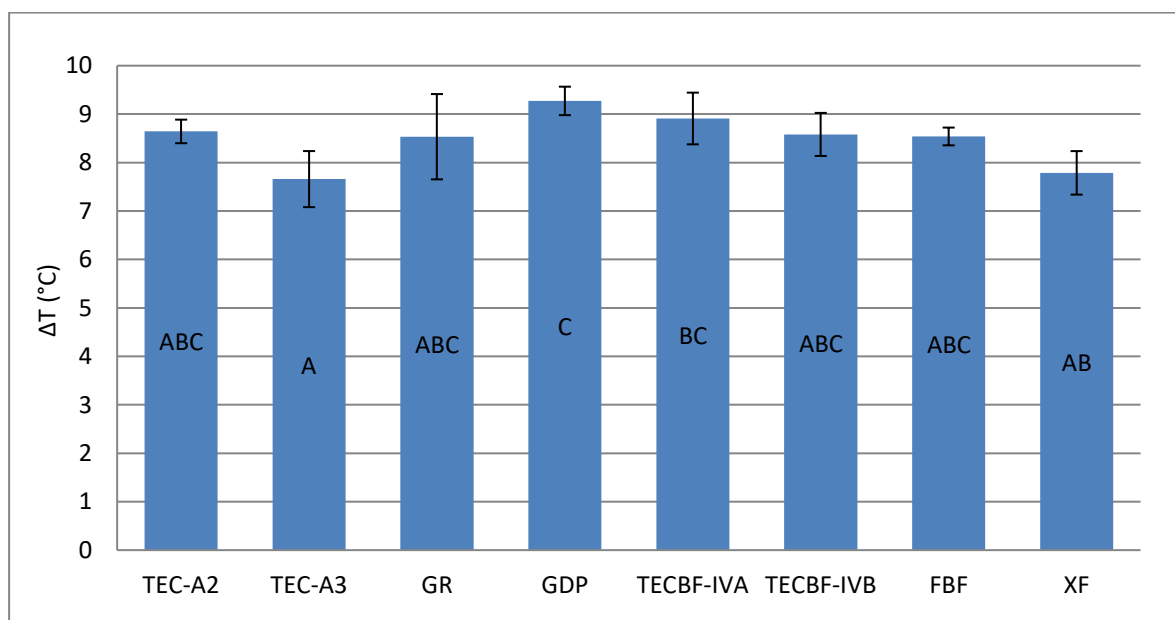
polimerizacijskim uređajem BS-M8 na debljini uzoraka od 4 mm uočena je značajnija razlika u povišenju temperature između konvencionalnih i debeloslojnih kompozitnih materijala, osim između GDP i FBF (Slika 26).



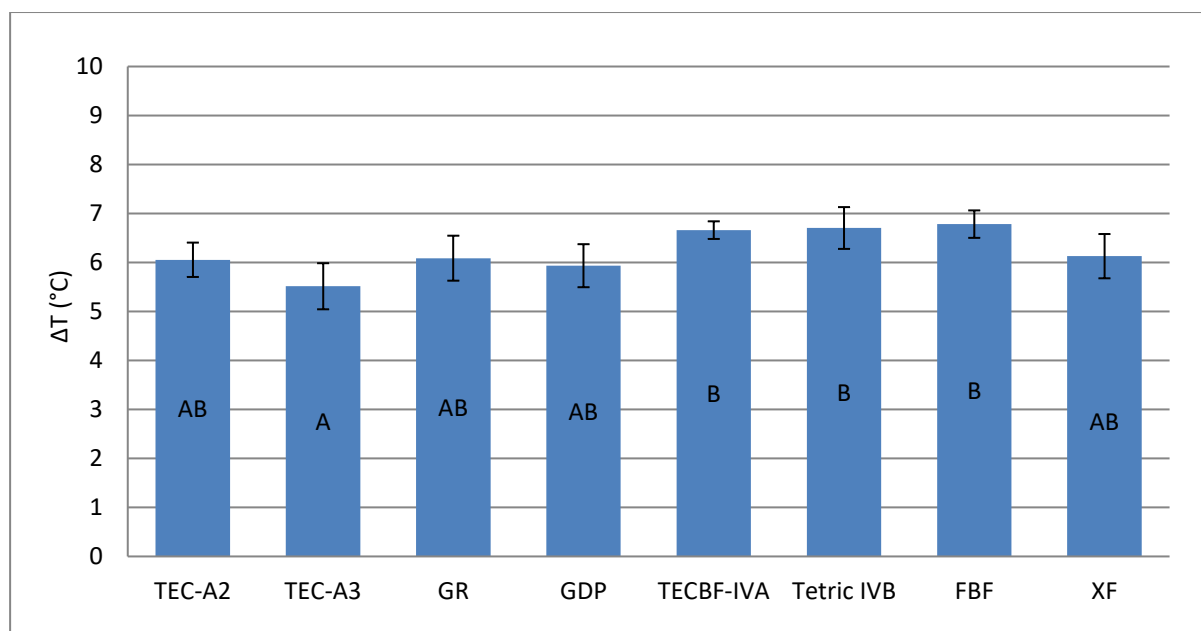
Slika 25. Razlika u povišenju temperature ΔT kod različitih kompozitnih materijala debljine 2 mm osvijetljenih jednovalnom svjetlošću. Ista slova unutar stupaca predstavljaju statistički slične vrijednosti. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



Slika 26. Razlika u povišenju temperature ΔT kod različitih kompozitnih materijala debljine 4 mm osvijetljavanih jednovalnom svjetlošću. Ista slova unutar stupaca predstavljaju statistički slične vrijednosti. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



Slika 27. Razlika u povišenju temperature ΔT kod različitih kompozitnih materijala debljine 2 mm osvijetljavanih viševalnom svjetlošću. Ista slova unutar stupaca predstavljaju statistički slične vrijednosti. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



Slika 28. Razlika u povišenju temperature ΔT kod različitih kompozitnih materijala debljine 4 mm osvijetljivanih viševalnom svjetlošću. Ista slova unutar stupaca predstavljaju statistički slične vrijednosti. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.

Tablica 6. prikazuje relativni utjecaj čimbenika „debljine“, „materijala“ i „polimerizacijskog uređaja“ na povišenje temperature. Svi čimbenici pokazuju značajan utjecaj na zavisnu varijablu, među kojima „debljina“ i „polimerizacijski uređaj“ imaju veći utjecaj nego „materijal“. Također su opažene značajne interakcije među ispitivanim čimbenicima.

Tablica 6. Utjecaj čimbenika „debljine“, „materijala“ i „polimerizacijskog uređaja“ te njihovih interakcija na vrijednosti porasta temperature pri svjetlosno aktiviranoj polimerizaciji.

čimbenik	porast temperature	
	p	parcijalni η^2
debljina	<0,001	0,844
polimerizacijski uređaj	<0,001	0,834
materijal	<0,001	0,490
debljina x polimerizacijski uređaj	<0,001	0,325
materijal x polimerizacijski uređaj	<0,001	0,254
debljina x materijal	<0,001	0,192

4.3. Mikrotvrdoća

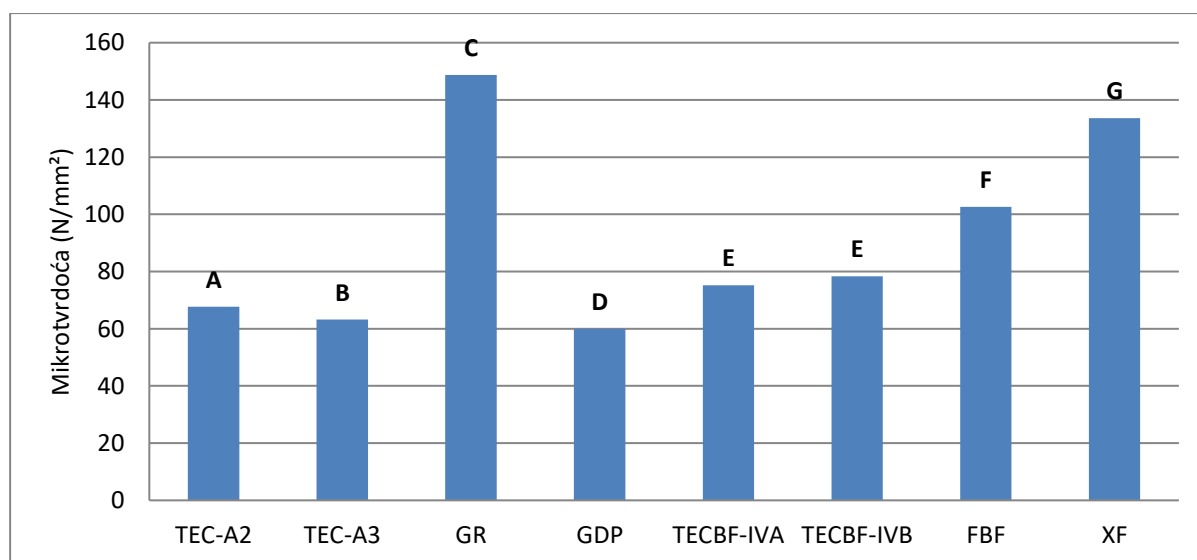
Srednje vrijednosti mikrotvrdoće prikazane su u Tablici 7. Kako bi se procijenila učinkovitost polimerizacije na slojevima debljine 2 i 4 mm, izračunat je omjer mikrotvrdoće na pojedinoj dubini i površinske mikrotvrdoće. Konvencionalni kompozitni materijali TEC-A2 i GDP polimerizirani jednovalnim polimerizacijskim uređajem na debljini 4 mm pokazali su vrijednosti omjera mikrotvrdoće ispod 80 % u odnosu na mikrotvrdoću na površini (TEC-A2 70,1 % i GDP 74,7 %) te TEC-A3 (70,2 %) polimeriziran viševalnim polimerizacijskim uređajem na istoj debljini. Debeloslojni kompozitni materijali na debljini 4 mm zadržali su vrijednosti mikrotvrdoće iznad 91 % u odnosu na površinu.

Tablica 7. Mikrotvrdoća (N/mm²) kompozitnih materijala na debljinama 0, 2 i 4 mm pri polimerizaciji jednovalnom (BS-M8) i viševalnom (BS) svjetlošću. U zgradama se nalaze standardne devijacije. Navedeni su omjeri (iskazani u %) mikrotvrdoće na debljinama 2 i 4 mm u odnosu na površinsku mikrotvrdoću istog materijala polimeriziranog istom vrstom svjetlosti. Omjeri mikrotvrdoće manji od 80 % označeni su zvjezdicom (*).

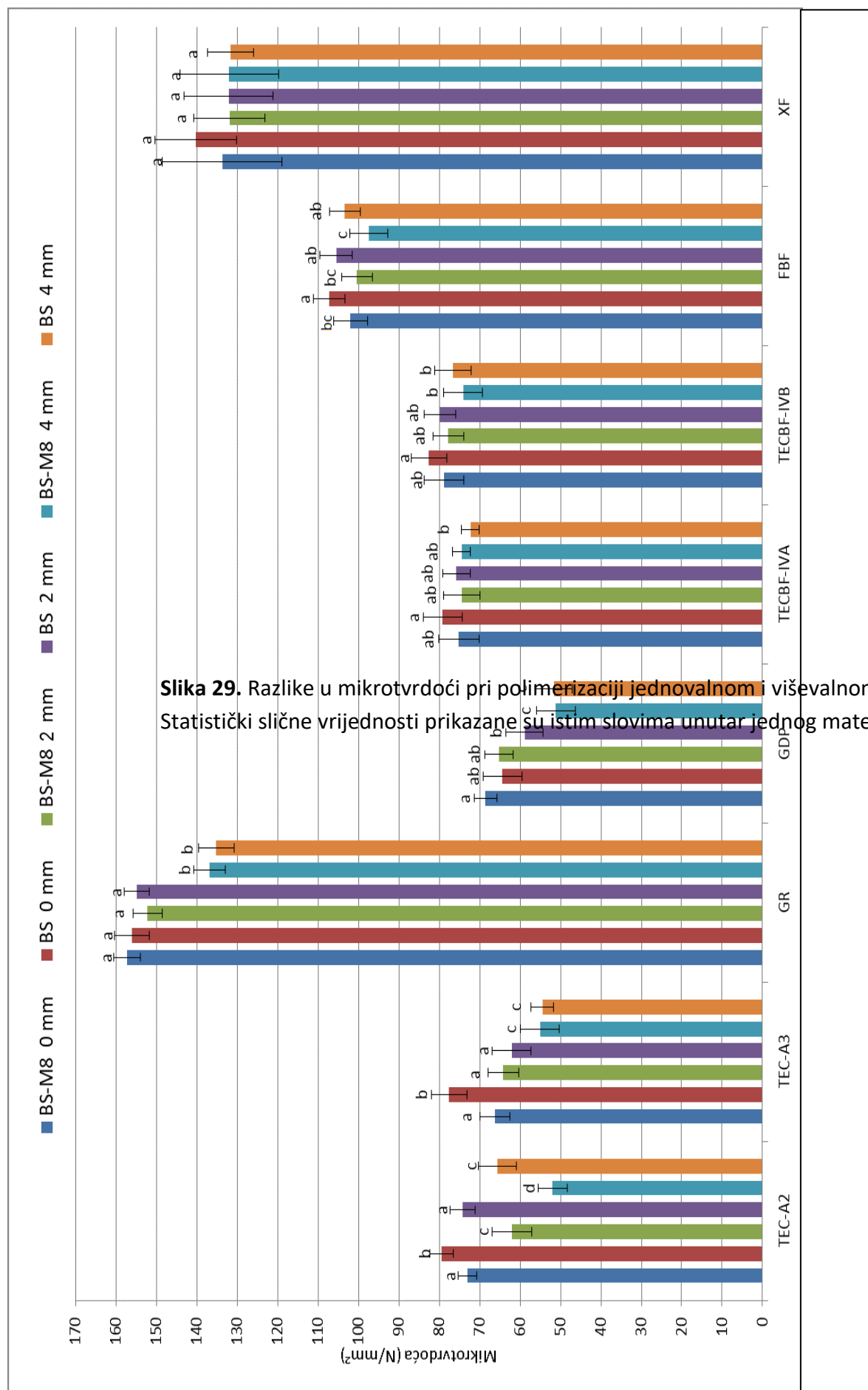
	Bluephase Style M8			Bluephase Style		
kompozitni materijal	0 mm	2 mm	4 mm	0 mm	2 mm	4 mm
TEC-A2	73,04 (2,30)	62,06 (2,89) 85,0 %	51,94 (4,86) 71,1 %*	79,35 (3,14)	74,19 (3,54) 93,5 %	65,55 (4,73) 82,6 %
TEC-A3	66,15 (3,69)	64,12 (4,41) 96,9 %	55,11 (3,82) 83,3 %	77,61 (4,80)	62,06 (4,76) 80,0 %*	54,45 (2,82) 70,2 %*
GR	157,18 (3,30)	152,21 (4,29) 96,8 %	136,85 (3,58) 87,1 %	156,00 (3,10)	154,77 (3,97) 99,2 %	135,18 (4,36) 86,7 %
GDP	68,53 (2,74)	65,21 (4,76) 95,2 %	51,19 (3,52) 74,7 %*	64,33 (4,61)	58,87 (4,81) 91,5 %	51,55 (4,48) 80,1 %*
TECBF-IVA	75,14 (4,94)	74,50 (4,81) 99,1 %	74,50 (4,49) 99,1 %	79,15 (3,47)	75,75 (2,14) 95,7 %	72,28 (2,25) 91,3 %
TECBF-IVB	78,87 (4,91)	77,75 (4,38) 98,6 %	74,10 (3,82) 94,0 %	82,60 (3,85)	79,80 (4,83) 96,6 %	76,60 (4,45) 92,7 %

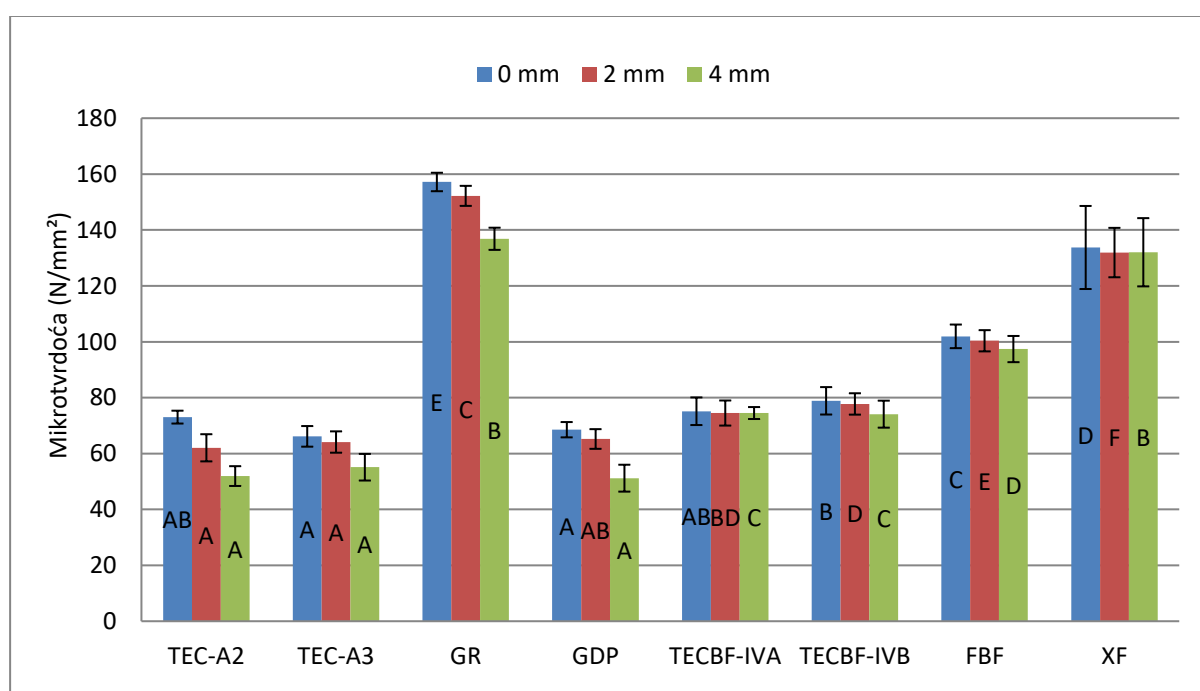
FBF	101,94 (4,22)	100,36 (3,91) 98,5 %	97,39 (3,80) 95,5 %	107,25 (4,06)	105,53 (4,69) 98,4 %	103,37 (3,82) 96,4 %
XF	133,74 (14,86)	131,92 (10,09) 98,6 %	132,03 (8,84) 98,7 %	140,19 (10,99)	132,11 (12,21) 94,2 %	131,59 (5,68) 93,9 %

Pronađene su značajne razlike u mikrotvrdoći između različitih materijala (Slike 29 – 32). Konvencionalni i debeloslojni kompozitni materijali koji su imali slične vrijednosti mikrotvrdoće na debljini 0 mm pokazali su značajnu razliku u mikrotvrdoći na debljini 4 mm (Slike 31 i 32). Statistički značajna razlika u mikrotvrdoći na debljinama 0, 2 i 4 mm češće je pronađena kod konvencionalnih nego kod debeloslojnih kompozitnih materijala (Slika 29). Razlika u mikrotvrdoći pri osvjetljavanju jednovalnom i viševalnom svjetlošću kod konvencionalnih materijala na istoj debljini pronađena je kod TEC-A2 na 0 mm (73,04/79,35), na 2 mm (62,06/74,19), i na 4 mm (51,94/65,55), te kod TEC-A3 na debljini 0 mm (66,15/77,61). Kod debeloslojnih kompozitnih materijala ta razlika pronađena je kod FBF na debljini 0 mm (100,36/105,53) i na debljini 4 mm (97,39/103,37).

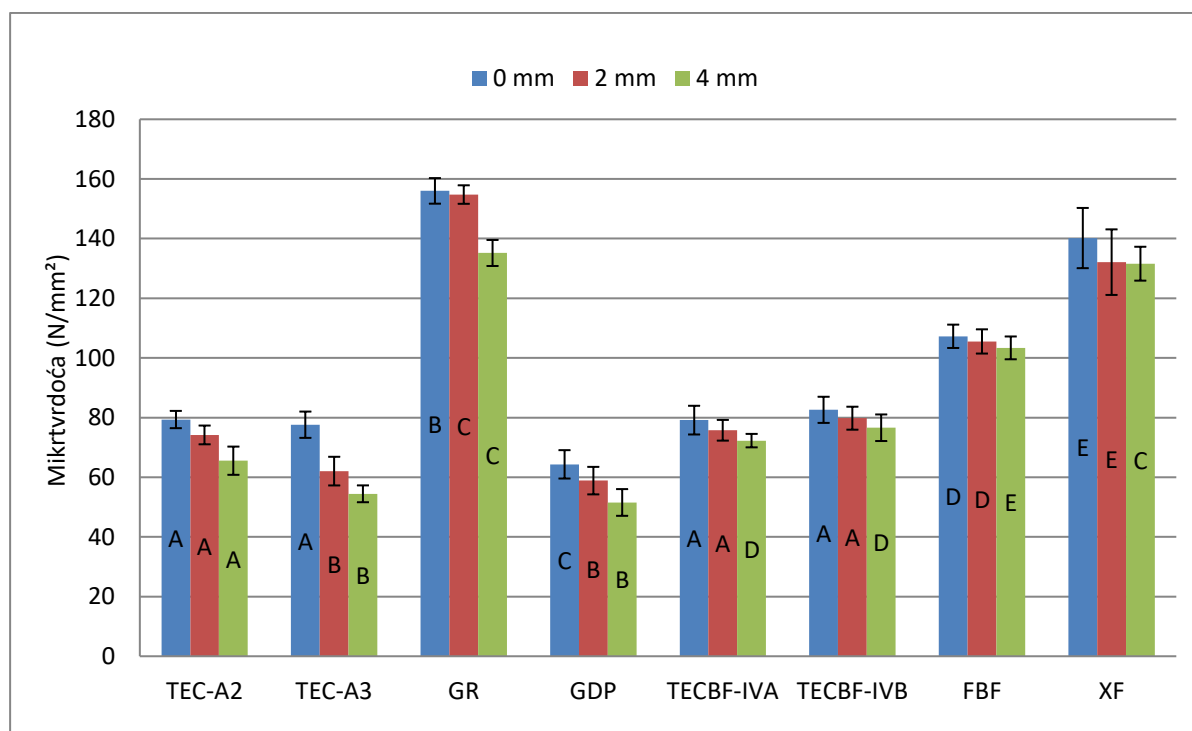


Slika 30. Prosječne vrijednosti mikrotvrdoće zbroja svih mjerenja za pojedini materijal. Ista slova iznad stupaca označavaju statistički slične vrijednosti.

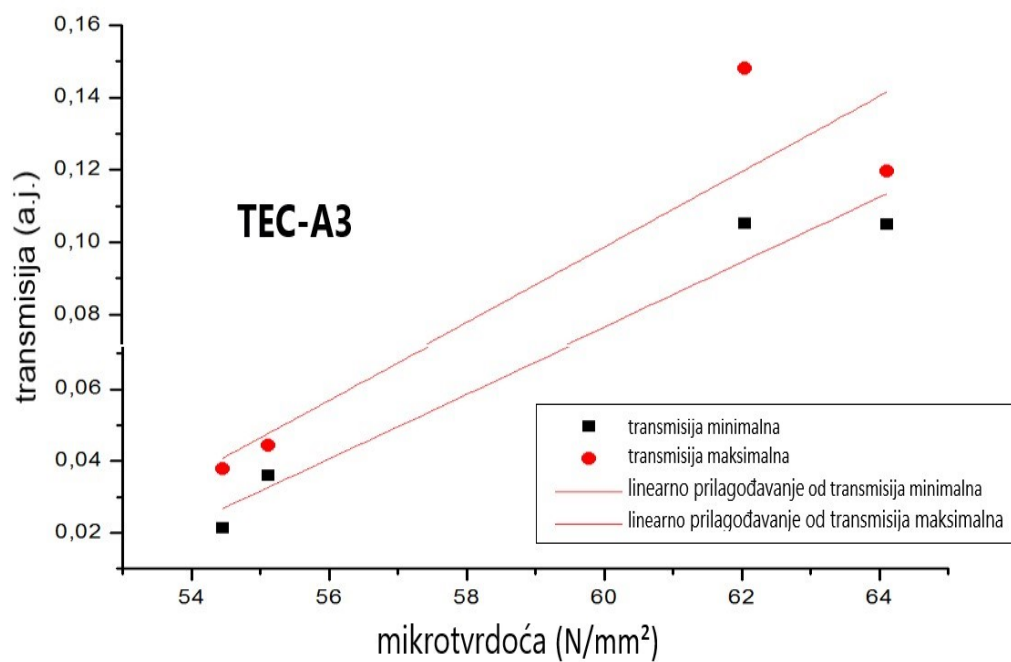




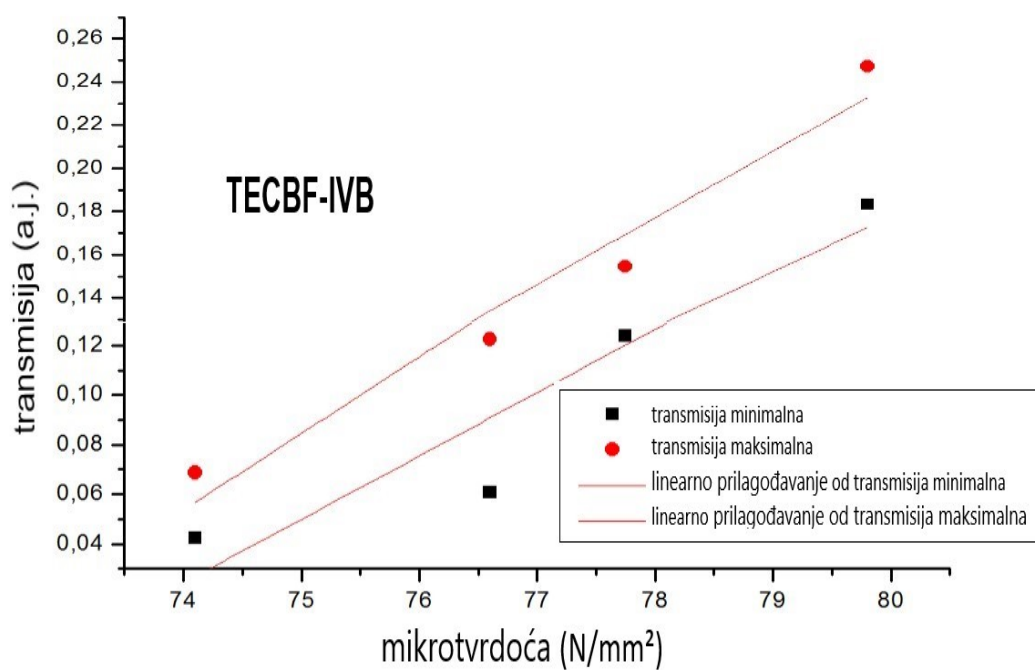
Slika 31. Razlike u mikrotvrdoći između ispitivanih kompozitnih materijala na dublinama 0, 2 i 4 mm pri osvjetljavanju jednovalnom svjetlošću. Ista slova unutar stupaca iste boje prikazuju statistički slične vrijednosti između istih. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



Slika 32. Razlike u mikrotvrdoći između ispitivanih kompozitnih materijala na debljinama 0, 2 i 4 mm pri osvjetljavanju viševalnom svjetlošću. Ista slova unutar stupaca iste boje prikazuju statistički slične vrijednosti između istih. Stupci pogreške označavaju ± 1 standardnu devijaciju.



Slika 33. Korelacija mikrotvrdoće i transmisije za materijal TEC-A3.



Slika 34. Korelacija mikrotvrdoće i transmisije za materijal TECBF-IVB

Tablica 8. Prikazuje relativni utjecaj čimbenika „debljine“, „materijala“ i „polimerizacijskog uređaja“ na mikrotvrdoću. Svi čimbenici pokazuju značajan utjecaj na zavisnu varijablu, među kojima materijal pokazuje najveći utjecaj, zatim debljina, dok vrsta polimerizacijskog uređaja ima mali utjecaj na mikrotvrdoću.

Tablica 8. Utjecaj čimbenika „debljine“, „materijala“, „polimerizacijskog uređaja“ i njihovih interakcija na vrijednosti mikrotvrdoće.

čimbenik	mikrotvrdoća	
	p	parcijalni η^2
materijal	<0,001	0,987
debljina	<0,001	0,622
polimerizacijski uređaj	<0,001	0,125
materijal x debljina	<0,001	0,413
materijal x polimerizacijski uređaj	<0,001	0,227
polimerizacijski uređaj x debljina	0,202	0,017
materijal x debljina x polimerizacijski uređaj	0,007	0,142

4.4. Vrijeme završetka polimerizacije

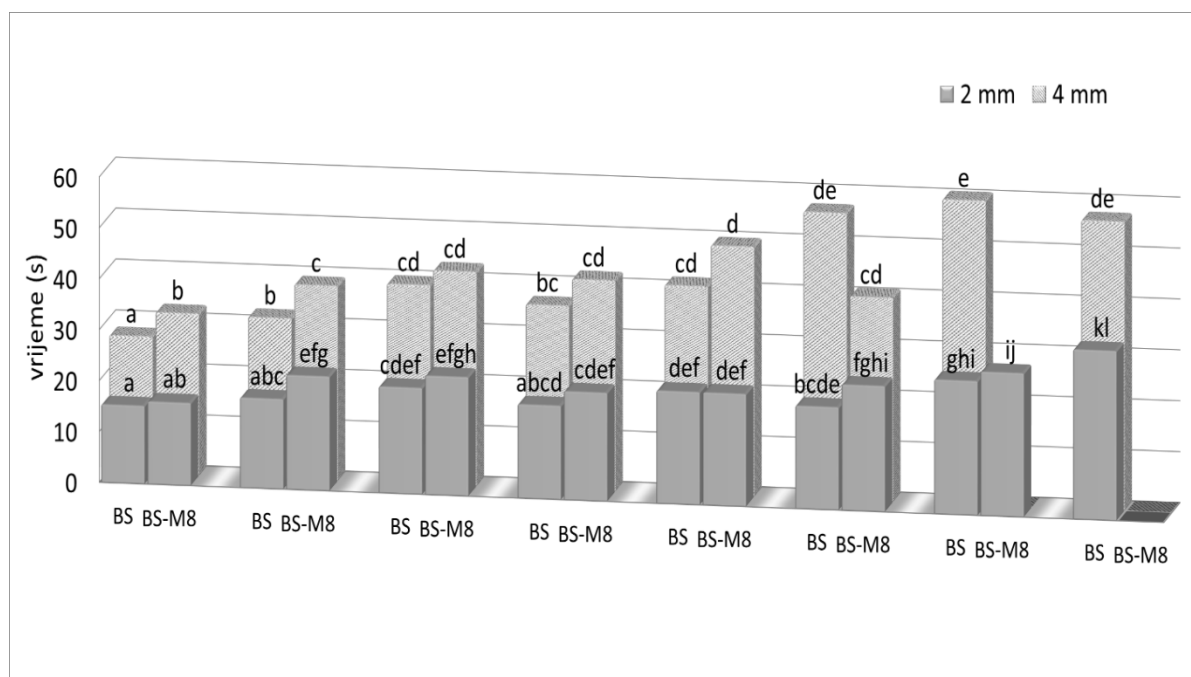
Srednje vrijednosti $t_{\text{završeno}}$ prikazane su u Tablici 9. Najkraća vremena (15,3 – 23,3 sekunde) zabilježena su kod debeloslojnih kompozitnih materijala na debljini od 2 mm, Usporedno duže vrijeme zabilježeno je kod konvencionalnih kompozitnih materijala na debljini od 2 mm (20,2 – 33,3 sekunde), a zatim kod debeloslojnih kompozitnih materijala na debljini od 4 mm (26,9 – 42,1 sekunde). Za pojedine kombinacije čimbenika materijal / debljina / polimerizacijski uređaj zbog lošeg omjera signal/šum dobivena je visoka varijabilnost rezultata (do 100 %) te su odgovarajući rezultati u Tablici 9 označeni kao nedostupni (N/D).

Tablica 9. Vrijeme potrebno za potpunu polimerizaciju. Prikazane su srednje vrijednosti sa standardnim devijacijama u zagradama.

Kompozitni materijal	2 mm		4 mm	
	Bluephase Style	Bluephase Style M8	Bluephase Style	Bluephase Style M8
Debeloslojni				
XF	15,29 (1,12)	16,19 (0,80)	26,94 (0,73)	31,78 (1,36)
FBF	17,64 (1,21)	22,42 (0,74)	31,54 (1,55)	38,28 (0,68)
TECBF-IVA	20,85 (1,04)	23,32 (1,13)	39,10 (0,53)	42,05 (1,87)
TECBF-IVB	18,39 (2,31)	21,28 (0,80)	36,08 (1,36)	41,38 (0,66)
Konvencionalni				
TEC-A2	22,09 (2,42)	22,08 (2,90)	40,90 (3,80)	49,03 (4,03)
TEC-A3	20,15 (0,82)	24,66 (2,56)	56,33 (12,88)	40,05 (8,71)
GDP	26,32 (2,80)	28,20 (0,80)	59,78 (4,75)	N/D
GR	33,25 (0,81)	N/D	56,70 (8,64)	N/D

Skraćenice: N/D nije dostupno

Srednje vrijednosti ^{tzavršeno} prikazane su grafički na Slici 35 i prikazuju razlike između različitih kombinacija materijala, debljina i polimerizacijskog uređaja.



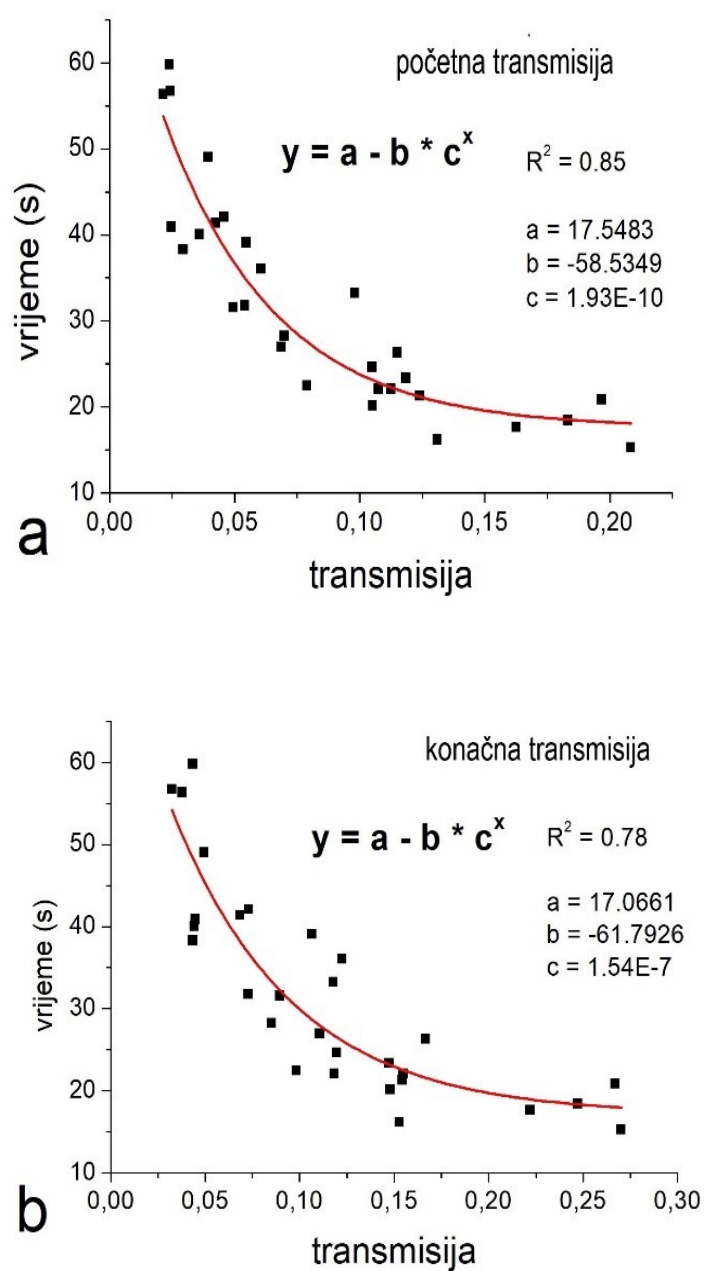
Slika 35. Vrijeme potrebno za potpunu polimerizaciju. Ista slova prikazuju statistički slične vrijednosti. Tri stupca koja nedostaju predstavljaju podatke koji nisu dostupni.

Tablica 10 prikazuje učinak čimbenika „materijala“, „debljine“, „polimerizacijskog uređaja“ i njihovih interakcija na transmisiju i $t_{\text{završeno}}$. Svi ispitivani čimbenici pokazali su značajan učinak na zavisne varijable, od kojih su „materijal“ i „debljina“ pokazali veći utjecaj nego „polimerizacijski uređaj“.

Tablica 10. Utjecaj čimbenika „debljine“, „materijala“, „polimerizacijskog uređaja“ i njihovih interakcija na početne i konačne vrijednosti transmisije te vrijeme završetka polimerizacije.

	početna transmisija		konačna transmisija		vrijeme potpune polimerizacije	
faktor	p	parcijalni η^2	p	parcijalni η^2	p	parcijalni η^2
debljina	<0,001	0,973	<0,001	0,977	<0,001	0,966
materijal	<0,001	0,925	<0,001	0,960	<0,001	0,918
polimerizacijski uređaj	<0,001	0,821	<0,001	0,936	<0,001	0,625
debljina x materijal	<0,001	0,645	<0,001	0,617	<0,001	0,352
Materijal x polimerizacijski uređaj	<0,001	0,702	<0,001	0,768	0,005	0,231
Debljina x polimerizacijski uređaj	<0,001	0,709	<0,001	0,802	0,004	0,112

Ovisnost vremena završetka polimerizacije o svjetlosnoj transmisiji na početku i na kraju polimerizacije bilo je moguće matematički modelirati pomoću eksponencijalne funkciju s tri parametra (Slika 36)



Slika 36. Odnos između transmisije svjetla i vremena potpune polimerizacije.

5. RASPRAVA

5.1. Transmisija svjetla

5.1.1. Debljina kompozitnog sloja

Prva nul-hipoteza ovog istraživanja da se količina transmitirane svjetlosti ne smanjuje s povećanjem debljine uzorka kompozitnog materijala je odbačena. Naime, potvrđena je statistički značajno manja transmisija svjetlosti kod uzoraka debljine 4 mm od onih debljine 2 mm. Razlika u količini transmitirane svjetlosti kod debljina 2 i 4 mm bila je statistički značajna kako na početku tako i na kraju osvjetljavanja, bilo da se koristi jednovalna ili viševalna svjetlost. Transmisija je za pojedine materijale i polimerizacijski uređaj u određenoj točki vremena kroz uzorke debljine 4 mm bila 2 do 7,5 puta manja nego kroz uzorke debljine 2 mm. Od ispitivanih čimbenika „materijal“, „debljina“ i „polimerizacijski uređaj“ te njihovih kombinacija, najveći utjecaj na transmisiju svjetlosti kroz materijal imala je debljina (Tablica 4). To se može lako objasniti eksponencijalnim povećanjem atenuacije svjetla produljivanjem puta svjetlosti kroz materijal (109, 110). Glavni razlog povećane transmisije svjetla tijekom polimerizacije kod materijala koji ne sadrže čestice punila je skupljanje materijala koje je u praksi ograničeno oblikom kaviteta (100). Skupljanje materijala nastaje zbog nastajanja kraćih kovalentnih veza između molekula monomera i njihova umrežavanja. Na taj se način smanjuju makroskopske dimenzije materijala i posljedično skraćuje put svjetlosti. Volumno skupljanje tijekom polimerizacije povećava transmisiju što je u skladu s Beer-Lambertovim zakonom (93) prema kojem količina apsorbirane svjetlosti u obojenom sloju otopine ovisi o debljini tog sloja i množinskoj koncentraciji obojene otopljene tvari. Prema Beer-Lambertovom zakonu, za smanjenje transmisije svjetlosti kroz kompozitni materijal drugi najznačajniji faktor je koncentracija čestica punila na kojima se svjetlost raspršuje. Da je materijal, odnosno njegov sastav, drugi najznačajniji čimbenik koji utječe na transmisiju, potvrđeno je i u ovom istraživanju. Put svjetlosti kroz kompozitni materijal nije pravocrtan, kao što je slučaj kod monofaznih medija (98). To dokazuje činjenica da organska matrica bez punila transmitira više od 90 % upadne svjetlosti, osim u valnim duljinama najveće apsorpcije fotoinicijatora (111). Povećavanje debljine materijala dovodi do većeg raspršenja svjetla na česticama punila što uzrokuje veću atenuaciju svjetla pri prolasku kroz kompozitni materijal (112).

Svi kompozitni materijali su pokazali povećanje transmisije svjetla tijekom osvjetljavanja polimerizacijskim uređajem (Tablica 3). Različite kombinacije materijala/debljine/polimerizacijskog uređaja pokazale su velike razlike u iznosima transmisije. Na primjer, transmisija TEC-A2 uzorka debljine 2 mm osvjetljenog jednovalnom svjetlošću

povećala se za faktor 0,1, dok se za uzorak TECBF-IVB debljine 4 mm osvijetljen viševalnom svjetlošću transmisija povećala za faktor 1,0. Iznosi za koje se transmisija povećavala kod drugih kompozitnih materijala nalaze se između ove dvije krajnje vrijednosti. Praktična važnost porasta transmisije tijekom osvijetljavanja materijala očituje se u postupnom poboljšanju prodiranja svjetla kroz materijal čime se omogućuje veći iznos svjetlosne energije na dnu materijala pri aplikaciji debljih slojeva što se ponekad događa u kliničkoj praksi. Slojevi prekomjerne debljine često su nedovoljno osvijetljeni, međutim, značajno povećanje transmisije tijekom polimerizacije može kompenzirati nedovoljno osvijetljavanje u slučaju kada se materijal dovoljno dugo osvijetljava. U ovom slučaju kompozitni materijali čija se transmisija povećava u većem iznosu mogu imati veće koristi od produljenog osvijetljavanja (56) što može pomoći uspješnom izbjegavanju slučajeva nedovoljnog osvijetljavanja debelih slojeva kompozitnog materijala.

Proizvođači kompozitnih materijala uobičajeno daju upute o potrebnom minimalnom intenzitetu svjetla i vremenu osvijetljavanja potrebnom za polimerizaciju jednog sloja materijala (Tablica 1). Ti se podaci odnose na slojeve debljine 2 mm kod konvencionalnih kompozitnih materijala i 4 mm za debeloslojne kompozitne materijale. Neki proizvođači također preporučuju da se vrijeme osvijetljavanja može skratiti kada se koriste polimerizacijski uređaji intenziteta većih od navedenih. Uz uporabu polimerizacijskih uređaja visokih intenziteta, neke je kompozitne materijale preporučeno osvijetljivati 10 sekundi. Međutim, kratko vrijeme osvijetljavanja može dovesti do nepotpune polimerizacije i narušiti svojstva kompozitnog materijala.

Ispitivanjem debeloslojnih kompozitnih materijala osvijetljivanih LED polimerizacijskim uređajem intenziteta 1170 mW/cm² pronađene su suboptimalne vrijednosti stupnja konverzije i mikrotvrdoće kod uzoraka debljine 4 mm osvijetljivanih prema uputama proizvođača (83). U spomenutom istraživanju također je pronađena mogućnost poboljšanja mehaničkih svojstava kompozitnih materijala ako se vrijeme osvijetljavanja produži na 30 sekundi. U sličnom istraživanju u kojem je korišten polimerizacijski uređaj intenziteta 1200 mW/cm² uspoređivano je vrijeme osvijetljavanja od 30 sekundi naspram preporučenog vremena od 10 do 20 sekundi (56). Produljeno vrijeme osvijetljavanja od 30 sekundi rezultiralo je poboljšanjem mikrotvrdoće i stupnja konverzije kod nekoliko debeloslojnih i jednog konvencionalnog kompozitnog materijala. Istraživanjem mikrotvrdoće i stupnja konverzije pokušalo se utvrditi optimalno vrijeme za polimerizaciju kompozitnih materijala korištenjem polimerizacijskog uređaja intenziteta 1100 mW/cm² čime se pokazalo da je vrijeme osvijetljavanja od 10 sekundi dovoljno

za tekuće debeloslojne kompozitne materijale dok je za viskoviskozne debeloslojne kompozitne materijale potrebno 20 sekundi (99). Daljnjim istraživanjem vremena i intenziteta svjetla za polimerizaciju kompozitnog materijala utvrđeno je da je potrebno minimalno 23,5 J/cm² svjetlosne energije kako bi se kompozitni materijal adekvatno polimerizirao, što odgovara 20 sekundi osvjetljavanja svjetlom intenziteta 1176 mW/cm². U ovom istraživanju ispitani su polimerizacijski uređaji manjih intenziteta (658 i 938 mW/cm²) što je rezultiralo dužim vremenom potrebnim za adekvatnu polimerizaciju. Utvrđeno je da nije potrebna velika količina energije za polimerizaciju dijela kompozitnog materijala koji je izravno izložen svjetlu (113). Međutim, u ovom istraživanju primijenjeno je duže osvjetljavanje, odnosno veća količina svjetlosne energije, kako bi se osiguralo da će svjetlost doprijeti do dna kompozitnog sloja i adekvatno ga polimerizirati. Zbog toga je i porast transmisije koji nastupa tijekom polimerizacije jako koristan jer omogućuje dopiranje veće količine svjetlosti na dno sloja gdje je to potrebno. Kliničari u pravilu koriste duže vrijeme osvjetljavanja nego što to preporučuju proizvođači kako bi izbjegli nedovoljnu polimerizaciju materijala (40). Važno je naglasiti da su upute proizvođača temeljene na podacima dobivenim u idealnim laboratorijskim uvjetima, koji su rijetko u skladu sa složenom kliničkom situacijom. Osvjetljavanje materijala dovoljnom količinom svjetlosne energije često je otežano udaljenošću i nagibom vrha optičkog vodiča polimerizacijskog uređaja. Većina parametara povezanih s učinkovitošću osvjetljavanja (stvarni intenzitet svjetla i njegovo slabljenje tijekom vremena, nehomogenost izlaznog svjetla, valne duljine svjetla i njihova učinkovitost na pojedini fotoinicijator) nepoznata je kliničaru, dok su drugi činitelji (položaj polimerizacijskog uređaja u odnosu na restoraciju) katkad izvan njihove kontrole. Međutim, većina ovih nepogodnosti može se kompenzirati produženim osvjetljavanjem (56,83) čime se dodatno potvrđuje prednost osvjetljavanja dužeg nego što preporučuju proizvođači.

Ograničenja mjerenja svjetlosne transmisije u sklopu ovog istraživanja uključuju i mjerenje kroz uzorak materijala u odnosu na usporedno mjerenje bez materijala. Naime, svjetlost koja se raspršuje prolaskom kroz materijal dalje od otvora uređaja za prikupljanje i mjerenje svjetlosti možebitno nije bila zabilježena spektrometrom. Takav gubitak na rubovima može utjecati na rezultate mjerenja pri čemu se raspršeni dio svjetla može zamijeniti s apsorbiranim pri korištenju malih otvora uređaja za prikupljanje svjetlosti (114).

5.1.2. Nijansa kompozitnog materijala

Kompozitni materijali TEC i TECBF ispitani su u dvije nijanse. Istraživanje je pokazalo da nema značajnije razlike u transmisiji svjetlosti među istim materijalima različite nijanse, osim kod debeloslojnih kompozitnih materijala TECBF-IVA i TECBF-IVB pri konačnoj transmisiji jednovalne svjetlosti na debljini 2 mm i viševalne svjetlosti na debljini 4 mm. Ispitane različite nijanse istog materijala prema svom su osnovnom sastavu vrlo slične i međusobno se razlikuju samo prema maloj količini pigmenata. Ove male razlike u sastavu nisu uzrokovale statistički značajnu razliku u količini transmitirane svjetlosti između dviju ispitanih nijansi. U prijašnjem istraživanju gdje je ispitivano više nijansi istog kompozitnog materijala potvrđeno je da su svjetlije nijanse imale veći porast transmisije na dnu kompozitnog sloja nego tamnije (113), što je bio slučaj i pri ponovnom osvjetljavanju. To se objašnjava manjom apsorpcijom svjetla kod kompozitnih materijala svjetlijih nijansi zbog manje količine apsorbirajućih pigmenata, čime se omogućava bolji prolaz svjetla kroz materijal (115). Također se različite nijanse istog materijala mogu razlikovati prema vrsti i količini fotoinicijatora (116) što može uzrokovati različitu ukupnu transmisiju svjetlosti kao i razliku u transmisiji pojedinih valnih duljina. Ovim istraživanjem nije potvrđeno da nijansa materijala utječe na količinu transmitirane svjetlosti jer nije opažena razlika u transmisiji između različitih nijansi istog konvencionalnog kompozitnog materijala. Stoga je druga nul-hipoteza prihvaćena.

Boja i nijansa kompozitnog materijala koja se vizualno opaža nastaje kao rezultat selektivne apsorpcije pigmenata i refleksije određene boje, odnosno valne duljine svjetlosti (117). Djelomična refleksija svjetlosti događa se na svim mjestima gdje dolazi do promjene indeksa loma svjetlosti što na granici dvaju faza dovodi do raspršenja svjetlosti (98). Kako se kod kompozitnih materijala raspršenje svjetlosti događa na površini čestica punila, tako i sastav punila utječe na optička svojstva materijala i njegovu boju. U jednom istraživanju pokazano je da se boja materijala koji sadrže nepravilne čestice punila pomiče prema zelenoj i žućkastoj na crveno-zelenoj i žuto-plavoj osi, dok se kod materijala koji sadrže okrugle čestice punila na istim osima, boja pomiče više prema crvenoj i plavoj (111). To se objašnjava različitom površinom čestica punila ovisno o njihovom obliku i veličini što ima direktan utjecaj na valnu duljinu reflektirane i propuštene svjetlosti. Dok je transmisija svojstvo propuštanja svjetlosti, translucencija je svojstvo materijala da propušta, ali i raspršuje svjetlost tako da se objekti ne mogu jasno vidjeti kroz materijal, a može se opisati kao stanje između potpune opakosti i potpune transparentnosti (117). Valna duljina svjetlosti ima veliki utjecaj na translucenciju kompozitnih materijala tako što se parametri boje (ton, zasićenje i svjetlina) razlikuju kod

različitih valnih duljina zbog različitog stupnja raspršenja i apsorpcije različitih valnih duljina svjetlosti ovisno o sastavu kompozitnog materijala (118). Tako je utvrđen pomak boje na spoju dvaju slojeva istog materijala zbog većeg raspršenja i smanjene transmisije u spojnom sloju bogatom organskom matricom (119). Međutim, na translucenciju osim punila utječe i količina pigmenta kao jednog od parametara boje tako što su tamnije nijanse kompozitnih materijala manje translucentne (118). Opaknije nijanse kompozitnih materijala koje sadrže više pigmenata mogu smanjiti prolazak svjetla i stupanj polimerizacije (120). Na apsorpciju određene valne duljine svjetlosti utječu i fotoinicijatori, uglavnom malim dijelom jer je i njihova koncentracija u kompozitnom materijalu ograničena zbog žućkaste boje određenih fotoinicijatora (98). Zbog svog heterogenog sastava kompozitni materijali predstavljaju optički translucentan medij kod kojeg je percipirana boja kompleksna kombinacija optičkih svojstava njegovih sastavnih dijelova.

5.1.3. Sastav i vrsta kompozitnog materijala

Vrijednosti transmisije svjetlosti kroz različite kompozitne materijale pokazale su statistički značajne razlike (Tablica 3). Razlog tome su razlike u vrsti čestica punila, njihovoj količini i obliku, kao i različit sastav organske matrice te različiti pigmenti (121). Nakon debljine, vrsta materijala je drugi najznačajniji čimbenik koji utječe na transmisiju svjetlosti (Tablica 4). Ovim je opovrgnuta treća nul-hipoteza da sastav i vrsta materijala ne utječu na količinu transmitirane svjetlosti. Naime, tijekom procesa svjetlosno aktivirane polimerizacije svjetlost koja prolazi kroz kompozitni materijal može biti apsorbirana i raspršena ovisno o veličini čestica punila i indeksima loma organske matrice i čestica punila (122). Navedeno dovodi do smanjenja intenziteta svjetla s povećanjem debljine materijala. Manji intenzitet svjetla u debljim slojevima dovodi do manjeg stupnja konverzije materijala koja uključuje proces vitifikacije pa će manje svjetla prodrijeti do dubljih slojeva (122). Raspršivanje svjetla na česticama punila glavni je ograničavajući čimbenik transmisije svjetla, stoga je bilo očekivano smanjenje transmisije s povećanjem količine čestica punila (123). Međutim, u ovom istraživanju nije opažena korelacija između transmisije i količine čestica punila, vjerojatno zbog toga što na transmisiju značajno utječu i drugi čimbenici kao što je oblik čestica punila i nepodudaranje indeksa loma između čestica punila i organske matrice. Sama količina čestica punila nije bila dostatan pokazatelj transmisije svjetlosti kroz materijal. Time se može objasniti činjenica da je najmanje translucentan materijal (GR) i najviše translucentan materijal (XF) imaju sličnu količinu čestica punila, u iznosima od 71 % i 70 %. Ta razlika u transmisiji može biti objašnjena veličinom čestica punila koja kod GR iznosi 0,1 – 2,5 μm (124), a koje uzrokuju veće raspršenje plavog

svjetla (125) nego što to čine znatno veće čestice punila (2-3 μm) koje sadrži XF (124). Dodatno zanimljivo zapažanje u ovom istraživanju je da je XF pokazao najviši stupanj transmisije unatoč činjenici da je među kompozitnim materijalima s najvećom količinom čestica punila (Tablica 1), pokazujući da visoki postotak čestica punila nije u suprotnosti sa svojstvima debeloslojnih kompozitnih materijala. U istraživanju u kojem je elektronskim mikroskopom ispitivana veličina, oblik i distribucija čestica punila ustanovljeno je da XF i GR imaju čestice punila nepravilnog oblika i različite veličine (93). Nepravilan oblik čestica nepovoljno utječe na transmisiju za razliku od okruglih čestica koje sadrži TECBF (111). To se objašnjava većom površinom kontakta nepravilnih čestica punila s organskom matricom na kojoj se svjetlost lomi i raspršuje (93). Pri istim volumnim udjelima kompozitni materijali koji sadrže veće čestice punila pokazuju manje raspršenje od kompozitnih materijala s manjim česticama. Naime, korištenjem većih čestica pri istom volumnom udjelu također se smanjuje površina kontakta organske matrice sa česticama punila. To posljedično dovodi do većeg stupnja transmisije svjetlosti što je i karakteristika debeloslojnih kompozitnih materijala koji sadrže veće čestice. Međutim, s druge strane, pokazalo se da povećanje veličine čestica u rasponu vrijednosti od 0,05 do 2 μm smanjuje transmisiju (126) jer se čestice veličinom približavaju valnoj duljini plavog svjetla. Manje čestice imaju manju vjerojatnost raspršenja svjetla jer su veličinom ispod polovice valne duljine plavog svjetla; zbog toga nanočestice ne uzrokuju raspršenje. U drugom istraživanju je potvrđeno da se s povećanjem valne duljine svjetlosti (400 – 800 nm) povećava i stupanj njegovog prodiranja u materijal (122). Pokazalo se da su kraće valne duljine uzrokovale veće raspršenje kod mikropunjenih kompozitnih materijala, dok su veće valne duljine imale isti učinak kod makropunjenih kompozitnih materijala (127). Iz navedenog se može zaključiti da su čestice punila koje sadrži GR prema svojim dimenzijama bile bliže valnoj duljini plavog svjetla, što je dovelo do većeg raspršenja i smanjene transmisije.

Da sama količina čestica punila nije najznačajniji ograničavajući čimbenik transmisije svjetlosti kroz materijal, može se opaziti i usporedbom dvaju debeloslojnih kompozitnih materijala FBF s udjelom punila od 58 % i XF s udjelom punila od 70 %. Unatoč manjoj količini čestica punila FBF je pokazao značajno manju transmisiju svjetlosti od XF (Tablica 3). FBF za razliku od svih ostalih ispitivanih materijala u sastavu punila sadrži cirkonijev oksid (128). Dodavanjem čestica cirkonijevog oksida nastojalo se poboljšati mehanička svojstva zbog njihove velike otpornosti na savijanje i visoke tvrdoće (129). Međutim, čestice cirkonijevog oksida smanjuju transmisiju zbog svoje opaknosti koja je rezultat većeg raspršenja zbog velikog kuta loma svjetlosti na njihovoj površini. Naime, velika razlika indeksa loma čestica cirkonijevog oksida

(2,22) i organske matrice UDMA (1,48) povećava opaknost kompozitnog materijala i smanjuje transmisiju (130). Kako su čestice punila u materijalu FBF veličinom unutar nanovrijednosti, pri čemu su čestice cirkonijevog oksida veličine 4-10 nm, a silicijevog oksida 20 nm, moglo bi se zaključiti da ne mogu uzrokovati raspršenje. Ipak se dio čestica cirkonijevog i silicijevog dioksida nalazi u aglomeratima (128). Moguće je da takvi aglomerati koji su posljedica povezivanja malih čestica zbog njihove velike površinske energije (9) imaju svojstvo većih čestica s obzirom na to da imaju smanjenu mogućnost silanizacije i disperzije u organskoj matrici (131). Moguće je da takve veće čestice uz veliku razliku indeksa loma na svojoj površini uzrokuju smanjenu transmisiju plave svjetlosti.

5.2. Temperatura

U ovom istraživanju na porast temperature najveći je utjecaj imala debljina materijala (Tablica 6). Pritom su uzorci debljine 2 mm (5,9 °C – 9,3 °C) pokazali veći porast temperature od uzoraka debljine 4 mm (4,4 °C – 6,9 °C). S obzirom na to da se debljina materijala pokazala kao najznačajniji čimbenik koji utječe na transmisiju svjetla, može se utvrditi da je smanjena količina fotona na dnu debljih slojeva uzrokovala manji porast temperature. Uz to, uzorci debljine 4 mm su zbog dvostruko većeg volumena imali su dvostruko veći toplinski kapacitet od uzoraka debljine 2 mm. Time je odbačena četvrta nul-hipoteza da porast temperature ne ovisi o količini transmitirane svjetlosti. Naime, prema zakonima fotokemije svaki foton koji posjeduje određenu energiju mora biti apsorbiran u kemijskoj tvari kako bi aktivacijom fotoinicijatora nastali slobodni radikali koji započinju proces polimerizacije (132). Također, svaki foton koji se apsorbira u materijalu zagrijava ga izravno ili tijekom reakcije polimerizacije (133). Toplina koja nastaje zbog emisije polimerizacijskog uređaja i egzotermne reakcije polimerizacije smanjuje se uslijed atenuacije svjetla pri prolasku kroz kompozitni sloj, što uzrokuje manji porast temperature na dnu kaviteta (134). U površinskim slojevima reakcija započinje s većim brojem slobodnih radikala i odvija se brže, dok se s udaljenošću od površine viskoznost reakcijskog medija i kinetika reakcije mijenja jer je stupanj aktivacije kamforkinona vrlo nizak i ovisan o vremenu (135). Nadalje, pronađen je obrnuto proporcionalan odnos između udaljenosti mjerenog područja od izvora svjetla i porasta temperature unutar svakog sloja kompozitnog materijala (136). U prethodnim istraživanjima utvrđeno je da su kod većih uzoraka zabilježene veće vrijednosti porasta temperature zbog veće ukupne količine organske matrice u uzorku (134, 136, 137). Stoga bi uzorci debljine 4 mm trebali pokazati veće

vrijednosti porasta temperature od uzoraka debljine 2 mm, što u ovom istraživanju nije bio slučaj. Naime, pokazalo se da je temperatura na istoj dubini u središtu kompozitnog uzorka veća nego na periferiji zbog manje količine reaktivnog monomera na periferiji (136, 138). Također, debljina i opacitet materijala osim atenuacije svjetla mogu smanjiti i provođenje topline tijekom polimerizacije kompozitnog materijala (139). Viskoznost smolaste matrice kao i kinetika reakcije polimerizacije se mijenja s udaljenošću od izvora svjetla, što znači da dublji slojevi kompozitnog materijala trebaju duže vrijeme osvjetljavanja kako bi se polimerizirali do maksimalnog stupnja konverzije (135). Produljivanje vremena osvjetljavanja dovodi do veće mikrotvrdoće na donjoj površini koja se dijelom može pripisati i učinku zagrijavanja materijala svjetlom iz polimerizacijskog uređaja (140). Produljeno vrijeme osvjetljavanja ima najveći utjecaj na porast temperature (71). Duže vrijeme osvjetljavanja je opravdano ako neće uzrokovati povišenje temperature koje može ugroziti vitalitet zuba. Naime, pokazalo se da je toplina koja nastaje tijekom nekih dentalnih postupaka glavni uzrok ozljeda zubne pulpe (141). Osvjetljavanje jakim intenzitetom tijekom dužeg vremena može uzrokovati ozljede pulpe (142). Zach i Cohen su pokazali da se povećanjem temperature u pulpi za 5,5 °C uzrokuje značajno oštećenje pulpnog tkiva i gubitak vitaliteta u 15 % zubi (143). U ovom *in vitro* istraživanju najviše opaženo povećanje temperature je bilo 9,3 °C, a izmjereno je kao odstupanje od početne sobne temperature koja je iznosila 25 ± 1 °C. Zbog prisutnih ograničenja na osnovi dobivenih povećanja temperature u ovom istraživanju nije moguće pretpostaviti koliki bi bio porast temperature u pulpi pri osvjetljavanju ispitivanih materijala i debljina u kliničkim uvjetima. Naime, temperatura na početku mjerenja bila je niža od intraoralne, zatim nije uzeta u obzir niska toplinska vodljivost dentina kao ni debljina preostalog dentina na pulpnom zidu kaviteta koja korelira s porastom temperature u pulpi (144, 145). Također nije bilo simulacije mikrocirkulacije u pulpi i temperaturno stabilizirajuće okoline koja bi odvela dio topline (137, 146).

U ovom istraživanju materijal je bio drugi najznačajniji čimbenik koji utječe na porast temperature. Stoga su kod različitih materijala uočene različite vrijednosti porasta temperature (Slika 23). Različite vrijednosti maksimalnog porasta temperature kod pojedinih materijala mogu se objasniti njihovim različitim sastavima, primjerice, materijali s većim udjelima organske matrice i sukladno tome manjim udjelom čestica punila pokazali su veći porast temperature (147, 148). Toplina koja se oslobađa zbog konverzije dvostrukih veza u jednostruke je veća kod kompozitnih materijala koji imaju veći udio organske matrice (137). Čestice punila kemijski su inertne i ne pridonose kemijskoj reakciji te apsorbiraju određenu

količinu energije koja inače može pridonijeti povećanju temperature (147). Međutim, i sastav monomera ima utjecaj na porast temperature i stupanj konverzije (149). Najviša maksimalna vodljivost topline izravno je povezana sa stupnjem polimerizacije (137). Na vodljivost topline ima utjecaj i vrsta čestica punila. Tako najvišu toplinsku difuziju pokazuju kompozitni materijali koji sadrže kvarc, silicijev dioksid ili nitrid/silika čestice, dok kompozitni materijali koji sadrže radioopakne čestice kao barij i stroncij pokazuju manju toplinsku difuziju (150).

U ovom istraživanju utvrđene su značajne razlike u porastu temperature unutar materijala tijekom polimerizacije u ovisnosti o debljini uzorka i vrsti polimerizacijskog uređaja (Slika 24). Unutar istog materijala polimerizacija pomoću BS-M8 uzrokovala je manji porast temperature ($4,4\text{ }^{\circ}\text{C} - 7,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) nego BS ($5,5\text{ }^{\circ}\text{C} - 9,2\text{ }^{\circ}\text{C}$). S obzirom na to da je i polimerizacijski uređaj BS-M8 pokazao manje vrijednosti transmisije ($0,7\% - 15,3\%$) kroz ispitivane materijale od BS ($2,1\% - 27,0\%$), može se zaključiti da je porast temperature bio povezan s količinom transmitirane svjetlosti. Razlike porasta temperature pri osvjetljavanju pomoću BS-M8 i BS mogu se pripisati razlikama u intenzitetima polimerizacijskih uređaja (Tablica 2) kao i učinku njihova emisijskog spektra na porast temperature pojedinih kompozitnih materijala (Slike 27 – 30). U prijašnjim je istraživanjima je utvrđeno da polimerizacijski uređaji koje emitiraju svjetlost većeg intenziteta uzrokuju veći porast temperature (137, 144). Pritom veći porast temperature kao posljedica većeg intenziteta polimerizacijskog uređaja nije samo rezultat veće toplinske energije svjetlosti nego i veće egzotermne reakcije polimerizacije kao posljedica veće brzine reakcije i većeg konačnog stupnja konverzije (133). Iako je porast temperature u materijalu posljedica zagrijavanja polimerizacijskim uređajem i egzotermne reakcije polimerizacije, veći relativni doprinos potječe od zagrijavanja polimerizacijskim uređajem (133, 151, 152). Međutim, porast temperature više je povezan s ukupnom količinom energije zračenja nego sa samim intenzitetom polimerizacijskog uređaja pri čemu je vrijeme osvjetljavanja značajan čimbenik povišenja temperature (71, 142). U ovom je istraživanju osvjetljavanje trajalo 10 sekundi duže od preporuka proizvođača, što ima značajan učinak na veći stupanj konverzije u dubljim slojevima koji se očitovao adekvatnom mikrotvrdoćom svih ispitivanih konvencionalnih i debeloslojnih kompozitnih materijala na preporučenim debljinama. Duže vrijeme osvjetljavanja imalo je pozitivan učinak na reakciju polimerizacije povećanjem količine fotona u dubljim slojevima. Svaki foton koji se apsorbira u materijalu ga zagrijava izravno ili neizravno aktivacijom reakcije polimerizacije (133). Povećavanjem temperature kompozitnog materijala smanjuje se njegova viskoznost (25, 153). Niža viskoznost kao posljedica povećane mobilnosti molekula monomera vodi do njihove veće konverzije u

polimer (78, 154). Povećanje temperature uzrokuje i veći stupanj umrežavanja polimerne mreže što dovodi do boljih mehaničkih svojstava i mikrotvrdoće (155).

5.3. Mikrotvrdoća

Od ispitivanih čimbenika koji su imali utjecaj na mikrotvrdoću materijala (Tablica 8) drugi najznačajniji čimbenik je bila debljina kompozitnog sloja. S obzirom na to da je na transmisiju svjetla kroz materijal najveći utjecaj imala debljina materijala (Tablica 4), može se zaključiti da je količina transmitirane svjetlosti imala značajan utjecaj na mikrotvrdoću. Time je opovrgnuta peta nul-hipoteza da mikrotvrdoća materijala ne ovisi o količini transmitirane svjetlosti. Transmisija svjetlosti kroz materijal sastoji se od pravocrtne i difuzne transmisije koja je rezultat raspršenja svjetla na česticama punila. S povećanjem debljine kompozitnog sloja raste raspršenje svjetla te se smanjuje udio pravocrtne i povećava udio difuzne transmisije. Na taj način debljina materijala mijenja karakteristike propuštenog svjetla (156). Pozitivna linearna korelacija između mikrotvrdoće i količine transmitirane svjetlosti opažena je samo kod TEC-A3 i TECBF-IVB (Slike 35 i 36). Navedeno se može objasniti različitim sastavom pojedinih materijala s obzirom na to da stupanj mikrotvrdoće, osim o stupnju konverzije i umrežavanja, ovisi i o sastavu materijala (9, 157, 158). Čestice punila osim što svojom količinom i sastavom izravno utječu na mikrotvrdoću (68, 70, 95), predstavljaju i glavni ograničavajući čimbenik transmisije svjetla kroz materijal te uz pigmente i fotoinicijatore utječu na dubine polimerizacije zbog raspršenja i apsorpcije svjetla (9, 98, 159). Spektar i intenzitet pojedinih valnih duljina promijenjeni su raspršivanjem i apsorpcijom u dubljim slojevima te refleksijom s površine kompozitnog materijala tako da su svojstva svjetla različita na različitim dubinama (160). Spektar transmitirane svjetlosti mijenja se kontinuirano kroz materijal, pri čemu promjene ovise o koncentraciji apsorbirajućih tvari i duljini puta svjetlosti (98). Takav različit spektar i intenzitet pojedinih valnih duljina će rezultirati u različitom stupnju različitom stupnjem konverzije na različitim debljinama materijala (75).

Ovo istraživanje pokazalo je da od ispitivanih čimbenika „debljine“, „materijala“ i „vrste polimerizacijskog uređaja“, najznačajniji utjecaj na mikrotvrdoću ima materijal, zatim debljina pa vrsta polimerizacijskog uređaja (Tablica 8). Značajan utjecaj sastava materijala na mikrotvrdoću neovisno o količini transmitirane svjetlosti potvrđen je i usporedbom TEC-A2, TEC-A3 i GR kod konvencionalnih te TECBF-IVA, TECBF-IVB i FBF kod debeloslojnih kompozitnih materijala. Naime, iako su materijali TEC-A2 i TEC-A3 imali značajno veću

transmisiju svjetlosti (Slike 21 i 22), kod tih materijala nije opažen veći stupanj mikrotvrdoće od GR (Slike 32-34). Isti slučaj je i kod usporedbe debeloslojnih kompozitnih materijala TECBF-IVA i TECBF-IVB s FBF. Objašnjenje se može naći u količini i sastavu punila koji značajno utječe na mehanička svojstva (93). GR ima veću količinu čestica punila (87/71 težinski/volumni udio) od punila kod TEC (76/54 težinski/volumni udio) koja poboljšavaju mehanička, ali smanjuju optička svojstva. U prethodnim istraživanjima opažena je pozitivna korelacija između težinskog i volumnog udjela čestica punila i mikromehaničkih svojstava (95, 161, 162). Međutim, gustim rasporedom čestica punila dolazi do intenzivnijeg raspršenja svjetlosti tako da će količina fotona koja dopire do dna materijala biti smanjena, a posljedično i stupanj polimerizacije (163). TECBF u svom sastavu ima okrugle čestice punila koje pozitivno utječu na transmisiju (111), ali i 17 % volumnog udjela prepolimeriziranih čestica koje omogućavaju niže polimerizacijsko skupljanje (96), ali pod cijenu slabijih mehaničkih svojstava (164). FBF u svom sastavu ima mali udio cirkonijevih i cirkonij/silika čestica punila koje su dodane kako bi se poboljšala mehanička svojstva, ali uz istovremeno smanjenje optičkih svojstava materijala.

U ovom istraživanju opažena je statistički značajna razlika u količini transmitirane svjetlosti na debljinama od 2 i 4 mm kod svih ispitivanih kompozitnih materijala, dok je značajna razlika u mikrotvrdoći na debljinama od 2 i 4 mm opažena samo kod konvencionalnih kompozitnih materijala. Karacolak i sur. Pronašli su pozitivnu korelaciju između količine svjetlosne energije i mikrotvrdoće debeloslojnih kompozitnih materijala XF, TECBF i FBF pri osvjetljavanju od 20 sekundi (159). U ovom istraživanju to nije bio slučaj s obzirom na to da su kompozitni materijali osvjetljavani 10 sekundi duže, pa su stoga i primili veću količinu zračenja. U dubljim slojevima kompozitnih materijala kod produljenog osvjetljavanja ne postoji značajna razlika u stupnju konverzije i mikrotvrdoće (83, 165, 166). Samo kod suboptimalne polimerizacije razlike u stupnju konverzije očituju se razlikama u mikrotvrdoći (165). Rezultati mikrotvrdoće kod debeloslojnih kompozitnih materijala u skladu su s prethodnim istraživanjem u kojem za kompozitne materijale s visokim vrijednostima transmisije nije pronađena korelacija između stupnja konverzije i debljine sloja, što se objašnjava dostatnom količinom svjetlosti za adekvatnu polimerizaciju na dnu kompozitnog sloja (167). To potvrđuju i dobiveni rezultati mikrotvrdoće (Tablica 7), pri čemu su debeloslojni kompozitni materijali na debljini 4 mm postigli i više od 91 % površinske mikrotvrdoće. Omjer mikrotvrdoće izmjerene na dnu i površini kompozitnog sloja koji je veći od 0,8 (tj. 80 %) smatra se kriterijem za adekvatnu polimerizaciju kroz cijelu debljinu sloja (168, 169). Također je procijenjeno da 80 % postignute

mikrotvrdoće na dnu u odnosu na površinu odgovara 90 % stupnja konverzije dna u odnosu na površinu (160). Navedeni izračun omjera mikrotvrdoće dna u odnosu na površinu kompozitnog sloja može se koristiti kao jednostavan test adekvatne polimerizacije na određenoj debljini materijala neovisno o sastavu kompozitnog materijala (160). Značajna razlika u mikrotvrdoći na debljinama od 0, 2 i 4 mm češće je pronađena kod konvencionalnih nego kod debeloslojnih kompozitnih materijala (Slika 29). Pri tome su konvencionalni kompozitni materijali TEC-A2 i GDP polimerizirani jednovalnom i TEC-A3 polimeriziran viševalnom svjetlošću na debljini od 4 mm pokazali vrijednosti mikrotvrdoće ispod 80 % u odnosu na površinu (Tablica 7). Opisani nalaz u skladu je s preporukama da se konvencionalni kompozitni materijali ne koriste u sloju debljem od 2 mm unatoč produženom osvjetljavanju. Značajna razlika u mikrotvrdoći na debljinama od 0, 2 i 4 mm je češće pronađena kod konvencionalnih kompozitnih materijala. Iz tih su razloga proizvedeni debeloslojni kompozitni materijali koji zadržavaju adekvatan stupanj polimerizacije na debljini od 4 mm. To je potvrđeno i u ovom istraživanju usporedbom konvencionalnih i debeloslojnih kompozitnih materijala koji su unatoč sličnim vrijednostima mikrotvrdoće na površini pokazali značajnu razliku u mikrotvrdoći na debljini 4 mm (Slika 31 i 32). Značajna razlika u mikrotvrdoći između debljina 0 i 4 mm kod debeloslojnih kompozitnih materijala pronađena je samo kod TECBF-IVA i TECBF-IVB polimeriziranih viševalnom svjetlošću (Slika 29). Naime, TECBF u svom sastavu uz kamforkinon sadržava i alternativni fotoinicijator Ivocerin koji je osjetljiv na svjetlo valnih duljina ispod 420 nm (47, 113), ali je i mnogo reaktivniji od kamforkinona pa je učinkovit pri niskim intenzitetima zračenja (113,170). Međutim, navedena se prednost gubi kod debljih slojeva kompozitnog materijala zbog smanjenog propuštanja kraćih valnih duljina u dublje slojeve zbog njihovog većeg raspršenja te velikog apsorpcijskog potencijala Ivocerina (171, 172). Smanjena mikrotvrdoća na debljini 4 mm u odnosu na površinu posljedica je smanjenog prolaza ljubičastog dijela spektra emitiranog iz viševalnog polimerizacijskog uređaja (69).

Ograničenja ovog istraživanja su i u tome što ispitivani LED polimerizacijski uređaji imaju nehomogenu distribuciju izlaznog svjetla što može uzrokovati nehomogenu distribuciju mikrotvrdoće kako na površini, tako i u dubljim slojevima materijala (65, 69). Navedeni nedostatak je izraženiji kod viševalnih LED polimerizacijskih uređaja, pri čemu zbog različitog položaja LED dioda različiti dijelovi restoracije primaju svjetlost različite energije i različite valne duljine, što može uzrokovati različit stupanj polimerizacije. Difuzija svjetlosti u materijalu ne može u potpunosti kompenzirati učinak nehomogenosti ulaznog svjetla prvenstveno zato što iznos raspršenja ovisi o valnoj duljini svjetlosti, karakteristikama čestica

punila, opacitetu materijala i fotoinicijatorima (100). Ovisno o fotoinicijatoru koji je sadržan u materijalu, položaj viševalnog LED polimerizacijskog uređaja može uzrokovati nedovoljnu polimerizaciju i slaba mehanička svojstva (64). U jednom je istraživanju pokazano da polimerizacijski uređaj BS na 32,4 % emitirane površine ima intenzitet ispod 400 mW/cm^2 (64). To je klinički zabrinjavajuće s obzirom na to da se intenzitet od 400 mW/cm^2 smatra minimalno potrebnim za adekvatnu polimerizaciju kompozitnog sloja debljine 2 mm (63). S druge strane, na pojedinim dijelovima emisijske površine istog polimerizacijskog uređaja pronađene su točke intenziteta većeg od 5000 mW/cm^2 što predstavlja preveliku količinu energije na malom području te može uzrokovati nepotrebno zagrijavanje zuba (64). U kliničkom radu pozicioniranje polimerizacijskog uređaja može imati ključan učinak na količinu svjetlosti i valnu duljinu koju prime različiti dijelovi kompozitne restoracije.

5.4. Jednovalna i viševalna svjetlost

U usporedbi transmisije svjetla ispitanih polimerizacijskih uređaja u slučaju kad su svi ostali čimbenici identični, općenito veće vrijednosti transmisije opažene su kod BS (Tablica 3). Transmisija svjetla je većim dijelom uvjetovana intenzitetom raspršenja svjetlosti (126), a koje ovisi o valnoj duljini ulaznog svjetla, obliku čestica punila i razlici indeksa loma čestica punila i organske matrice (125).

U ovom istraživanju je uočena značajna razlika u povećanju transmisije između jednovalne (0,2% – 3,0%) i viševalne svjetlosti (0,8% – 7,0%) što upućuje na veću učinkovitost viševalne svjetlosti u započinjanju procesa polimerizacije. Takav nalaz se može pripisati većem fotopolimerizacijskom potencijalu alternativnih fotoinicijatora (Ivocerin i Lucirin TPO) sadržanim u nekim od ispitivanih kompozitnih materijala. Takvi alternativni fotoinicijatori aktivirani su nižim valnim duljinama viševalne svjetlosti (47), a zbog svoje veće reaktivnosti omogućavaju veću brzinu polimerizacije i veći stupanj konverzije na osvijetljenoj površini (173). Drugi mogući razlog povećane brzine polimerizacije je veći porast temperature kompozitnog uzorka pri osvjetljavanju viševalnom svjetlošću (Tablica 5). Povećanjem temperature povećava se početna brzina reakcije polimerizacije zbog povećane mobilnosti molekula monomera (88). Viševalni polimerizacijski uređaj u ovom istraživanju osim većeg ukupnog intenziteta (Tablica 2) emitira i ljubičastu svjetlost koja ima veću energiju nego plava (132). Također su opažene veće vrijednosti transmisije za viševalni polimerizacijski uređaj (2,1 % – 27,0 %) koji emitira valne duljine od 450 nm i 405 nm, za razliku od jednovalnog uređaja

s maksimumom emisije na 441 nm, za koji se transmisija kretala u rasponu od 0,7 % – 15,3%. Opisani rezultati su u skladu s prethodnim istraživanjima koja navode da je raspršenje svjetlosti znatno veće kod svjetlosti kraćih valnih duljina, dok svjetlost većih valnih duljina lakše prolazi kroz materijal (174, 175). Svako povećanje debljine kompozitnog materijala značajno smanjuje količinu svjetlosti koja dopire do dna, što je mnogo izraženije kod ljubičaste nego plave svjetlosti (69, 176). Stoga transmisija polimerizacijske svjetlosti raste prema višim valnim duljinama zbog veće atenuacije kraćih valnih duljina. Na razlike u transmisiji kao funkcije valne duljine najveći utjecaj ima vrsta i debljina materijala (176).

Kod konvencionalnog kompozitnog materijala TEC različitih nijansi, unatoč sličnim vrijednostima transmisije, uočena je razlika u mikrotvrdoći pri polimerizaciji viševalnom svjetlošću u slojevima debljine 2 i 4 mm (Slika 32). S druge strane, za različite nijanse materijala TEC nije bilo značajne razlike u mikrotvrdoći na površini. Takav nalaz se može objasniti različitim sastavom i količinom fotoinicijatora kod različitih nijansi istog materijala, s obzirom na to da zaostali amini koji imaju ulogu koinicijatora oksidacijom daju žućkastu boju koja je nepoželjna kod svjetlijih nijansi kompozitnih materijala (47,100). Kako bi se nadoknadila manja koncentracija fotoinicijatorskog sustava kamforkinon-amin, moguće je da svjetlije nijanse kompozitnih materijala u svom sastavu imaju dodatni alternativni fotoinicijator koji se aktivira ljubičastom svjetlošću. Naime, dodatkom visokoreaktivnog alternativnog fotoinicijatora dolazi do većeg oslobađanja slobodnih radikala i efikasnije polimerizacije (177). Time se može objasniti veća mikrotvrdoća kod TEC-A2 u usporedbi s TEC-A3 pri polimerizaciji viševalnom svjetlošću, što nije bio slučaj kod primjene jednovalne svjetlosti. U prethodnim istraživanjima kromatografskom analizom svijetlih nijansi materijala TEC nađeni su tragovi alternativnog fotoinicijatora trimetilbenzoildifenil-fosfin oksida, poznatijeg pod komercijalnim nazivom Lucirin TPO (178). Također, postoje podaci da eksperimentalne smjese organske matrice koje sadržavaju samo Lucirin TPO postižu veći ili jednak stupanj konverzije od onih koje sadržavaju kamforkinon s tercijarnim aminom (106, 179). Takvi rezultati mogu se objasniti većim polimerizacijskim potencijalom alternativnih fotoinicijatora zbog oslobađanja većeg broja slobodnih radikala. Kako nije uočena statistički značajna razlika u transmisiji svjetlosti između TEC-A2 i TEC-A3, moguće je isključiti utjecaj većeg udjela pigmenta kod TEC-A3 na transmisiju i posljedično na mikrotvrdoću. U sastavu dviju nijansi materijala TEC nema razlike navedene od strane proizvođača.

Pri osvjetljavanju ispitivanih materijala jednovalnom i viševalnom svjetlošću svi materijali su pokazali veću ili jednaku transmisiju viševalne svjetlosti osim TEC-A2 na početku

osvjetljavanja te TEC-A3 na početku i kraju osvjetljavanja na debljini 4 mm. Veća količina transmitirane jednovalne svjetlosti na početku te kasnije izjednačavanje količine transmitirane obje vrste svjetlosti na kraju osvjetljavanja kod TEC-A2 na debljini od 4 mm može se objasniti većim stupnjem polimerizacije. Naime, upotrebom viševalne svjetlosti dolazi do aktiviranja dodatnog fotoinicijatora Lucirin TPO ljubičastom svjetlošću i posljedičnog većeg stupnja konverzije organske matrice koji vodi do veće transmisije (180). Veći stupanj konverzije kod TEC-A2 je u korelaciji s postignutim većim stupnjem mikrotvrdoće upotrebom viševalne svjetlosti (Slika 29). Stoga je kod TEC-A2 na debljini od 2 i 4 mm izmjerena veća mikrotvrdoća kod viševalne nego kod jednovalne svjetlosti. Naime, pri polimerizaciji kompozitnog materijala dolazi do smanjenja razlike indeksa loma svjetlosti između organske matrice i čestica punila što utječe na količinu transmitirane svjetlosti kroz materijal, pri čemu manja razlika dovodi do veće transmisije. Stoga se početne promjene transmisije svjetlosti tijekom osvjetljavanja pripisuju početnom smanjenju razlike indeksa loma između punila i matrice (100, 180). Početnu veću transmisiju jednovalne svjetlosti kod TEC-A2 i TEC-A3 na debljini 4 mm (Slika 9 i 10) može se pripisati manjem gubitku energije kod upotrebe svjetlosti većih valnih duljina, dok kod viševalnog polimerizacijskog uređaja dio ukupne energije otpada na kraće valne duljine koje se lakše gube u dubljim slojevima zbog većeg raspršenja. U transmisijskom spektru postoji značajna razlika u distribuciji pojedinih valnih duljina ovisno o materijalu. Tako svi materijali pokazuju veće smanjivanje transmisije svjetlosti sa skraćivanjem valne duljine, posebno kad se valna duljina približava veličini čestica punila (111). Materijal TEC-A3 je na debljini od 4 mm također pokazao veću transmisiju jednovalne svjetlosti na početku osvjetljavanja, međutim, kod tog materijala nije bilo naknadnog povećanja ili izjednačavanja transmisije viševalne svjetlosti s obzirom na to da nije bilo dovoljne količine dodatnog fotoinicijatora koji bi se aktivirao ljubičastom svjetlošću i doveo do većeg stupnja konverzije. Osim toga, ljubičasta svjetlost zbog svoje kraće valne duljine ima veće raspršenje te manje dopire do dna materijala (176). Međutim, na površini materijala TEC-A3 opažena je veća mikrotvrdoća kod viševalne svjetlosti. Takav nalaz se može objasniti činjenicom da za adekvatnu polimerizaciju na površini nije potrebna velika količina energije, već je potrebna odgovarajuća valna duljina (113, 181). Viševalna svjetlost ima najveći intenzitet plavog svjetla pri valnoj duljini od 450 nm koji je bliži apsorpcijskom spektru kamforkinona na 468 nm u usporedbi s najvećim intenzitetom jednovalnog plavog svjetla na 441 nm. Osim toga, i mala količina prisutnog alternativnog fotoinicijatora u sastavu TEC-A3 bit će aktivirana kraćim valnim duljinama na površini materijala. Veći apsorpcijski potencijal fotoinicijatora Lucirin TPO naspram kamforkinona smanjiti će prolaz kraćih valnih duljina u dublje slojeve (172).

Zbog male količine alternativnog fotoinicijatora i većeg raspršenja ljubičaste svjetlosti u dubljim slojevima, kod TEC-A3 nije opažena razlika u mikrotvrdoći pri polimerizaciji različitim vrstama svjetlosti.

Kod preostala dva konvencionalna kompozitna materijala (GDP i GR) unatoč opaženoj razlici u količini transmitirane jednovalne i viševalne svjetlosti nije uočena značajna razlika u mikrotvrdoći s obzirom na osvjetljavanje različitim vrstama svjetlosti. Slične vrijednosti mikrotvrdoće mogu se objasniti dovoljnom količinom energije plave svjetlosti koja je postignuta u dubljim slojevima pri osvjetljavanju obama polimerizacijskim uređajima s obzirom na to da su materijali osvjetljavani 10 sekundi duže nego što preporučuje proizvođač (158). GDP i GR sadržavaju samo kamforkinon kao fotoinicijator, stoga na polimerizaciju ovih materijala ljubičasta svjetlost viševalnog polimerizacijskog uređaja nije imala utjecaj.

Kod debeloslojnih kompozitnih materijala uočena je jednaka ili veća količina transmitirane viševalne svjetlosti na početku osvjetljavanja te veća količina transmitirane viševalne svjetlosti na kraju osvjetljavanja. Međutim, nije bilo značajnije razlike u mikrotvrdoći među slojevima iste debljine kod istog materijala pri osvjetljavanju različitim vrstama svjetlosti osim kod FBF na površini i debljini od 4 mm. Veću količinu transmitirane viševalne svjetlosti može se pripisati većoj translucenciji debeloslojnih materijala koji su sastavom prilagođeni većem propuštanju svjetlosti (93). Debeloslojni kompozitni materijali u pravilu sadržavaju manji volumni udio čestica punila koje uz to svojom veličinom manje raspršuju svjetlost i omogućuju veću transmisiju (93). Budući da je polimerizacija jednovalnim i viševalnim uređajem dovela do razlika u vrijednostima svjetlosne transmisije, porasta temperature i mikrotvrdoće kod pojedinih materijala, šesta nul-hipoteza djelomično je odbačena.

Manja mikrotvrdoća materijala FBF na površini i na debljini od 4 mm pri osvjetljavanju jednovalnom svjetlošću može se pripisati njegovom sastavu koji utječe na optička svojstva i posljedično mikrotvrdoću. FBF je pokazao i veću transmisiju viševalne svjetlosti na debljinama od 2 i 4 mm jer u svom sastavu posjeduje nanočestice koje uzrokuju manje raspršenje i veći prolazak ljubičaste svjetlosti (158). Prolazak kraćih valnih duljina u dublje slojeve može uzrokovati veće zagrijavanje i posljedično veći stupanj konverzije (88). Dopiranjem veće količine ljubičaste svjetlosti kod FBF, TEC-A2 i XF u dublje slojeve može se objasniti i velika razlika u porastu temperature tijekom polimerizacije (1,6 °C) pri osvjetljavanju jednovalnom i viševalnom svjetlošću među ispitivanim materijalima kod uzoraka debljine 4 mm (Tablica 5). TECBF-IVA i TECBF-IVB nisu pokazali razliku u mikrotvrdoći pri osvjetljavanju

jednovalnom ili viševalnom svjetlošću iako u svom sastavu sadržavaju dodatni alternativni fotoinicijator Ivocerin. Ivocerin je unatoč apsorpcijskom maksimumu na 408 nm osjetljiv na svjetlo valnih duljina do 460 nm, a gotovo 50 % njegove apsorpcije odvija se na 440 nm, čime se objašnjava činjenica da plava svjetlost može aktivirati Ivocerin (47). Može se pretpostaviti da je došlo do preklapanja apsorpcijskog spektra Ivocerina s emisijskim spektrom jednovalne svjetlosti (Slika 1). Optimalnu mikrotvrdoću može se pripisati dostatnoj količini plave svjetlosti koja je doprla do debljine od 4 mm, s obzirom na to da je materijal osvjetljavao duže od preporuke proizvođača. Navedeno je u skladu s istraživanjem Maghaireh i sur. prema kojem viševalna svjetlost u odnosu na jednovalnu nije poboljšala polimerizaciju kod debeloslojnih kompozitnih materijala (182). Može se zaključiti da se razlika u mikrotvrdoći između viševalne i jednovalne polimerizacijske svjetlosti očitovala prije svega u plićim slojevima materijala koji su sadržavali alternativni fotoinicijator Lucirin TPO aktiviran ljubičastom svjetlošću, što je u skladu s prethodnim istraživanjem (178).

Pravilan izbor polimerizacijskog uređaja trebalo bi prilagoditi svakoj vrsti kompozitnog materijala kako bi se postigao optimalan stupanj polimerizacije uz što manje nepotrebnog zagrijavanja (133, 177). Osim što kompozitni materijal mora biti osvjetljen adekvatnom valnom duljinom kako bi se aktivirali fotoinicijatori, mora se postići i dovoljna količina energije (J/cm^2) kako bi se materijal optimalno polimerizirao što je posebno važno u debljim slojevima (57, 183). Nije opaženo značajnije povećanje mikrotvrdoće pri osvjetljavanju viševalnim polimerizacijskim uređajima kod kompozitnih materijala koji ne sadrže alternativni fotoinicijator. Naprotiv, upotreba viševalne svjetlosti u tom slučaju može uzrokovati nepotrebno podizanje temperature svjetlošću kraćih valnih duljina čiji fotoni imaju veću energiju (132, 176). Veća količina energije postiže se većim intenzitetom svjetlosti i produženim vremenom osvjetljavanja, što za posljedicu ima veće povišenje temperature (184). Potrebno je spomenuti i kako je zagrijavanje koje uzrokuje polimerizacijski uređaj znatno veće od egzotermne reakcije polimerizacije (133). Prema tome, upotreba treće generacije LED polimerizacijskih uređaja koji imaju širi spektar i uključuju plavu i ljubičastu svjetlost dovodi do jednakog ili većeg stupnja mikrotvrdoće u usporedbi s polimerizacijom LED uređajima koji emitiraju samo plavo svjetlo (185).

5.5. Vrijeme završetka polimerizacije

Stopa promjene transmisije prikazana je kao funkcija vremena tijekom osvjetljavanja polimerizacijskim uređajem, pri čemu se za vrijednosti iznad $0,001 \text{ s}^{-1}$ smatralo da proces polimerizacije još uvijek traje. Kada stupanj promjene transmisije padne ispod navedenog praga, polimerizacija se smatra završenom, što je označeno kao $t_{\text{završeno}}$ (Slika 8). Tijekom osvjetljavanja transmisija se povećavala za sve ispitivane kompozitne materijale, međutim, iznos povećanja razlikovao se među pojedinim materijalima. Promjena transmisije tijekom polimerizacije moguća je i u suprotnom smjeru, pri čemu niža transmisija u polimeriziranom materijalu osigurava bolja estetska svojstva debeloslojnih kompozitnih materijala (186). Također, usklađivanjem indeksa loma čestica punila i organske matrice može se dobiti ista razlika indeksa loma na početku i na kraju osvjetljavanja (100). Oba navedena svojstva kompozitnih materijala kompatibilna su s opisanom metodom određivanja završetka polimerizacije s obzirom na to da se metoda zasniva samo na promjenama transmisije neovisno o njihovom iznosu i smjeru.

Predstavljena metoda ima i neka ograničenja što je primijećeno kod konvencionalnih kompozitnih materijala pri slojevima debljine od 4 mm kod kojih su vrijednosti $t_{\text{završeno}}$ dosežale do 40,1-59,8 sekundi. S obzirom na to da je osvjetljavanje trajalo 30 sekundi, vrijednosti $t_{\text{završeno}}$ iznad tog vremena određene su ekstrapolacijom. Metodi ekstrapolacije je svojstvena nepreciznost koja je veća što su vrijednosti udaljenije od mjerenog raspona. Time se objašnjava veća varijabilnost dobivenih vrijednosti $t_{\text{završeno}}$ za uzorke konvencionalnih kompozitnih materijala debljine od 4 mm. Za razliku od ostalih kombinacija materijala i debljina, uzorci konvencionalnih kompozitnih materijala debljine 4 mm imaju $t_{\text{završeno}}$ najviše udaljeno od mjerenog intervala od 0 do 30 sekundi. Predstavljena metoda određivanja završetka polimerizacije daje ponovljive rezultate za vrijednosti $t_{\text{završeno}}$ koje su sadržane u vremenskom intervalu rada polimerizacijskog uređaja, kao i za vrijednosti dobivene ekstrapolacijom do 40 sekundi. Procjene $t_{\text{završeno}}$ iznad 40 sekundi pokazale su veću nepreciznost i većinom su bile vezane uz konvencionalne kompozitne materijale pri slojevima debljine od 4 mm. Međutim, navedene su procjene od male kliničke važnosti obzirom da se konvencionalni kompozitni materijali ne koriste u slojevima debljine od 4 mm. Drugo ograničenje metode određivanja završetka polimerizacije jest slaba ponovljivost rezultata u slučajevima kada je mali porast transmisije tijekom polimerizacije (0,7 %), popraćen malim vrijednostima ukupne transmisije (0,7% – 3,6%). Navedena kombinacija parametara je uzrokovala loš omjer signal/šum, što posljedično dovodi do visokog koeficijenta varijabilnosti (iznad 100 %) što je bio slučaj kod

mjerenja 3 eksperimentalne skupine za koje su podaci u Tablici 9 označeni kao nedostupni. Još jedan aspekt reakcije polimerizacije multifunkcionalnih metakrilata koji opisana metoda ne uzima u obzir jest fenomen naknadne reakcije polimerizacije. Kao rezultat ekstremnog povećanja viskoznosti medija u kojem se odvija reakcija polimerizacije pokretljivost reaktivnih spojeva umanjena je već pri niskim stupnjevima konverzije, čime se brzina polimerizacije značajno smanjuje (187). Imobilizacijom reakcijskog medija zaostaje veliki dio monomera koji nije sudjelovao u reakciji i dostupan je za daljnju polimerizaciju koja se polako nastavlja najmanje 24 sata nakon osvjetljavanja polimerizacijskim uređajem (188). Stoga je opisana metoda određivanja vremena završetka polimerizacije ograničena na promjene koje se događaju tijekom osvjetljavanja i ne uključuju naknadnu sporu reakciju. Međutim, naknadni porast stupnja konverzije koji se odvija nakon svjetlosne polimerizacije može biti znatan (189) te može kompenzirati inicijalno nisku konverziju postignutu tijekom kratkog perioda osvjetljavanja (190). U svakom slučaju, poželjno je postići što viši stupanj konverzije tijekom osvjetljavanja kako bi se smanjio potencijalno štetan učinak zaostalog monomera.

Statistička metoda parcijalnih eta kvadrata pokazala je da su čimbenici „materijal“, „debljina“ i „polimerizacijski uređaj“ imali značajan učinak na $t_{završeno}$, uz značajnu interakciju između čimbenika koja ukazuje da je utjecaj svakog pojedinog čimbenika ovisio o stupnju drugih čimbenika (Tablica 10). Spomenuta zapažanja idu u prilog tvrdnji da kinetika polimerizacijske reakcije i posljedično vrijednosti $t_{završeno}$ ovise o složenoj interakciji različitih čimbenika koji uključuju geometriju uzoraka, ukupnu količinu zračenja i distribuciju spektra polimerizacijskog uređaja, viskoznost i reaktivnost monomera, količinu, veličinu i distribuciju čestica punila, vrstu fotoinicijatora, njegovu reaktivnost i koncentraciju (29, 121, 191). Međutim, zanimljivo je primijetiti da se $t_{završeno}$ može dobro opisati funkcijom samo jednog parametra, tj. transmisije svjetla. Na Slici 38 je parametar $t_{završeno}$ prikazan u ovisnosti o transmisiji svjetla. Navedena ovisnost može se dobro opisati eksponencijalnom funkcijom što sugerira da je transmisija glavni čimbenik koji određuje vrijeme potrebno za potpunu polimerizaciju, dok druge varijable imaju manju ulogu. Na transmisiju je značajan utjecaj imao čimbenik „debljina“, a razumljivo je da je isti čimbenik imao i najveći utjecaj na $t_{završeno}$ što pokazuju vrijednosti eta kvadrata u Tablici 10. Završetak polimerizacije značajno je ovisio o debljini materijala, čime se naglašava potreba da se upotrebljavaju debljine materijala koje proizvođači preporučuju za pojedinu vrstu materijala. Polimerizacijski uređaj BS-M8 predstavljen je na tržištu kao jeftinija alternativa skupljoj verziji BS. Polimerizacijski uređaj BS ima širi emisijski spektar (Slika 1) koji je poželjan za osvjetljavanje kompozitnih materijala koji sadrže alternativni fotoinicijator (192).

Međutim, većina dostupnih kompozitnih materijala sadržava kamforkinon kao fotoinicijator (4), tako da široki spektar u najvećem broju slučajeva nije potreban. Iz tih je razloga dizajniran BS-M8 kao uređaj s povoljnijim omjerom cijene i performansi (193). Uz slabiju emisiju svjetla, BS-M8 je pokazao i slabiju učinkovitost u usporedbi s BS na osnovi većih vrijednosti $t_{završeno}$ (Tablica 9, Slika 35), što se može objasniti sljedećim karakteristikama polimerizacijskog uređaja BS: 1. bolja svjetlosna transmisija (Tablica 3), 2. veći intenzitet svjetlosti (Tablica 2) koja aktivira više molekula istovremeno povećavajući mobilnost molekula zbog porasta temperature (88) i 3. maksimum emisijskog spektra bliži maksimalnoj apsorpciji kamforkinona na 468 nm (Slika 1).

Među ispitivanim kompozitnim materijalima, TECBF je sadržavao alternativni fotoinicijator Ivocerin kao dodatak konvencionalnom sustavu kamforkinon-amin (186). Ivocerin je patentirani spoj na bazi germanija koji prema tvrdnjama proizvođača poboljšava polimerizaciju debljih slojeva zbog visoke reaktivnosti pri slabom intenzitetu polimerizacijskog svjetla (91). Na osnovu podataka dobivenih na uzorcima TECBF debljine 4 mm, prednosti Ivocerina nisu bile potvrđene. Naime, kod TECBF je izmjereno jednako ili duže $t_{završeno}$ nego kod kompozitnih materijala na bazi kamforkinona kao što je FBF (Slika 35), unatoč slabijoj transmisiji svjetla kod posljednjeg materijala (Tablica 3). Vrijednosti $t_{završeno}$ kod TECBF debljine sloja od 4 mm su također bile više nego kod drugog debeloslojnog kompozitnog materijala aktiviranog pomoću kamforkinona (XF) što se na sličan način može objasniti razlikama u transmisiji svjetla (Tablica 3, Slika 35).

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja može se zaključiti sljedeće:

1. Debljina materijala imala je najveći utjecaj na količinu transmitirane svjetlosti, pri čemu je transmisija kroz uzroke debljine 2 mm bila 2,0-7,5 puta veća nego kroz uzorke debljine 4 mm.
2. Drugi najznačajniji čimbenik koji utječe na količinu transmitirane svjetlosti bila je vrsta materijala, dok je treći čimbenik po značajnosti bila vrsta polimerizacijske svjetlosti.
3. Svi su materijali pokazali povećanje transmisije svjetla tijekom osvjetljavanja, ali u različitim iznosima, što pokazuje da sastav kompozitnih materijala ima značajan utjecaj na količinu transmitirane svjetlosti.
4. Kod viševalne svjetlosti opažene su veće vrijednosti porasta transmisije i ukupne transmisije.
5. Debeloslojni kompozitni materijali u pravilu su pokazali veće vrijednosti transmisije (2,9 % – 27,0 %) od konvencionalnih kompozitnih materijala (0,7 % – 16,7 %).
6. Kod malih razlika u nijansi istih materijala nije bilo značajnije razlike u količini transmitirane svjetlosti.
7. Najveći utjecaj na porast temperature tijekom svjetlosno aktivirane polimerizacije imala je debljina materijala, pri čemu je kod debljine sloja od 2 mm opažen veći porast temperature (5,9°C – 9,3°C) nego kod debljine sloja od 4 mm (4,4°C - 6,9°C).
8. Drugi najznačajniji čimbenik koji je utjecao na porast temperature jest vrsta i intenzitet polimerizacijskog uređaja pri čemu je za uređaj Bluephase style izmjeren porast temperature od 5,5 °C – 9,2 °C, dok su za uređaj Bluephase Style M8 izmjerene niže vrijednosti porasta temperature od 4,4 °C - 7,0 °C.
9. Najznačajniji utjecaj na mikrotvrdoću imala je vrsta materijala, zatim debljina kompozitnog sloja, dok je na posljednjem mjestu bila vrsta polimerizacijskog uređaja.

10. Konvencionalni i debeloslojni kompozitni materijali kod kojih su izmjerene slične vrijednosti mikrotvrdoće na površini pokazali su značajne razlike na debljini od 4 mm. Pritom su debeloslojni kompozitni materijali zadržali vrijednosti mikrotvrdoće na debljini 4 mm iznad 91% u odnosu na površinsku mikrotvrdoću.
11. Statistički značajna razlika u mikrotvrdoći na debljinama sloja od 0, 2 i 4 mm češće je opažena kod konvencionalnih kompozitnih materijala.
12. Promjene transmisije svjetlosti tijekom polimerizacije mogu se koristiti za procjenu vremena potrebnog za potpunu polimerizaciju dentalnih kompozitnih materijala.
13. Najveći utjecaj na vrijeme završetka polimerizacije imala je debljina kompozitnog sloja, zatim vrsta materijala, a na posljednjem mjestu je bila vrsta polimerizacijskog uređaja.
14. Procijenjeno vrijeme završetka polimerizacije bilo je u eksponencijalnom odnosu s transmisijom svjetla kod pojedine kombinacije materijala, debljine sloja i polimerizacijskog uređaja.
15. Vrijeme potrebno za potpunu polimerizaciju u kliničkim uvjetima (za debljinu kompozitnog sloja od 2 mm kod konvencionalnih i 4 mm kod debeloslojnih kompozitnih materijala) iznosilo je od 15,3 do 42,1 sekunde, što značajno premašuje vrijeme osvjetljavanja koje preporučuju proizvođači.

7. LITERATURA

1. Phillips RW . Skinner's Science of Dental Materials. 7th ed. Philadelphia, PA: W.B. Saunders Co.; 1973.
2. Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res*. 2011 Apr;90(4):402-16.
3. Ferracane JL. Current trends in dental composites. *Crit Rev Oral Biol Med*. 1995;6(4):302-18.
4. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. *Dent Mater*. 2011 Jan;27(1):29-38.
5. Randolph LD, Palin WM, Leloup G, Leprince JG. Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dent Mater*. 2016;32:1586–99.
6. 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.
7. Kim K H, Ong J L, Okuno O: The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent* 87: 642–649 (2002).
8. Bayne SC, Heymann HO, Swift Jr EJ. Update on dental composite restorations. *J Am Dent Assoc* 1994;125:687–701.
9. Leprince J, Palin WM, Mullier T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Investigating filler morphology and mechanical properties of new low-shrinkage resin composite types. *J Oral Rehabil*. 2010 May 1;37(5):364-76.
10. Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig*. 2009 Dec;13(4):427-38.
11. Melander J, Dunn WP, Link MP, Wang Y, Xu C, Walker MP. Comparison of flexural properties and surface roughness of nanohybrid and microhybrid dental composites. *Gen Dent*. 2011;59:342–7. quiz 8-9.
12. Marghalani HY. Effect of filler particles on surface roughness of experimental composite series. *J Appl Oral Sci*. 2010;18:59–67.

13. Kakaboura A, Fragouli M, Rahiotis C, Silikas N. Evaluation of surface characteristics of dental composites using profilometry, scanning electron, atomic force microscopy and gloss-meter. *J Mater Sci Mater Med.* 2007;18:155–63.
14. Flury S, Hayoz S, Peutzfeldt A, Hüsler J, Lussi A. Depth of cure of resin composites: is the ISO 4049 method suitable for bulk fill materials?. *Dent Mater.* 2012 May;28(5):521-8.
15. Lee I-B, Chang J, Ferracane J. Slumping resistance and viscoelasticity prior to setting of dental composites. *Dent Mater* 2008;24:1586–93.
16. Scougall-Vilchis RJ, Hotta Y, Hotta M, Idono T, Yamamoto K. Examination of composite resins with electron microscopy, microhardness tester and energy dispersive X-ray microanalyzer. *Dent Mater J.* 2009;28:102–12.
17. Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY, Hickel R. Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins. *Dent Mater.* 2000;16:33–40.
18. Garoushi S, Sailynoja E, Vallittu PK, Lassila L. Physical properties and depth of cure of a new short fiber reinforced composite. *Dent Mater.* 2013;29:835–41.
19. Fu SY, Lauke B, Mäder E, Yue CY, Hu X. Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber- reinforced polypropylene composites. *Compos A: Appl Sci Manuf.* 2000;31:1117–25.
20. Blackham JT, Vandewalle KS, Lien W. Properties of hybrid resin composite systems containing prepolymerized filler particles. *Oper Dent.* 2009 Nov-Dec;34(6):697-702.
21. Lu H, Lee YK, Oguri M & Powers JM (2006) Properties of a dental resin composite with a spherical inorganic filler *Operative Dentistry* 31(6) 734-740.
22. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci.* 1997 Apr;105(2):97-116.
23. Kovarik RE, Ergle JW. Fracture toughness of posterior composite resins fabricated by incremental layering. *J Prosthet Dent.* 1993 Jun;69(6):557-60.
24. Lohbauer U, Frankenberger R, Kramer N, Petschelt A (2006). Strength and fatigue performance versus filler fraction of different types of direct dental restoratives. *J Biomed Mater Res Part B* 76:114-120.

25. Ferracane JL, New polymer resins for dental restoratives. *Oper Dent* 6:199-209, 2001.
26. Lee JH, Um CM, Lee IB. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. *Dent Mater*. 2006 Jun;22(6):515-26.
27. Craig RG, Powers JM, Restorative dental materials, 11th ed., C.V. Mosby Co., 329-626, 2002.
28. Floyd CJ, Dickens SH, Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater* 22(12):1143-9, December 2006.
29. de Godoy Fróes-Salgado NR, Gajewski V, Ornaghi BP, Pfeifer CSC, Meier MM, Xavier TA, Braga RR. Influence of the base and diluent monomer on network characteristics and mechanical properties of neat resin and composite materials. *Odontology*. 2015;103:160–8
30. Dickens SH, Stansbury JW, Choi KM, Floyd CJE. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules*. 2003;36:6043–53.
31. Vasudeva G. Monomer systems for dental composites and their future: a review. *J Calif Dent Assoc*. 2009 Jun;37(6):389-98.
32. Wilson KS, Zhang K, Antonucci JM. Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites. *Biomaterials* 2005;26:5095–103.
33. Wilson KS, Antonucci JM. Interphase structure–property relationships in thermoset dimethacrylate nanocomposites. *Dent Mater* 2006;22:995–1001.
34. Calais JG, Söderholm K-JM. Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. *J Dent Res* 1988;67:836–40.
35. Arksornnukit M, Takahashi H, Nishiyama N. Effects of silane coupling agent amount on mechanical properties and hydrolytic durability of composite resin after hot water storage. *Dent Mater J*. 2004;23:31–6.
36. Matinlinna JP, Lung CYK, Tsoi JKH. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dent Mater*. 2018 Jan;34(1):13-28.
37. Antonucci JM, Dickens SH, Fowler BO, Xu HHK, McDonough WG. Chemistry of silanes: interfaces in dental polymers and composites. *J Res Natl Inst Stand Technol*. 2005;110:541–58.

38. Sideridou ID, Karabela MM. Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. *Dent Mater*. 2009 Nov;25(11):1315-24.
39. Albers H. Resin curing systems. In: *Tooth-colored restoratives*. 8th ed. Santa Rosa, CA: Alto Books; 1996. p. 5b1–5b9.
40. Rueggeberg FA. State-of-the-art: dental photocuring – a review. *Dent Mater*. 2011;27:39–52.
41. Rueggeberg F. Contemporary issues in photocuring. *Compend Contin Educ Dent Suppl*. 1999:S4–15.
42. Yaman BC, Efes BG, Dorter C, Gomec Y, Erdilek D, Buyukgokcesu S. The effects of halogen and light-emitting diode light curing on the depth of cure and surface microhardness of composite resins. *J Conserv Dent*. 2011;14:136–9
43. Gosner D, Inventor. Dentsply Research & Development, assignee: visible light apparatus for curing photo-curable compositions. United States Patent 4,385,344; 1983.
44. Jandt KD, Mills RW. A brief history of LED photopolymerization. *Dent Mater*. 2013;29:605–17.
45. Stahl F, Ashworth SH, Jandt KD, Mills RW. Light-emitting diode (LED) polymerisation of dental composites: flexural properties and polymerisation potential. *Biomaterials* 2000;21:1379–85.
46. Rueggeberg FA, Blalock JS, Callan RS. LED curing lights—what’s new? *Comp Cont Educ Dent* 2005;26:581–90, 586, 58
47. Moszner N, Fischer UK, Ganster B, Liska R, Rheinberger V. Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. *Dent Mater*. 2008 Jul;24(7):901-7.
48. Cao D, Inventor. Cao Group, Inc., assignee: Light for use in activating light-activated materials, the light having a plurality of light emitting semiconductor chips emitting light of differing peak wavelengths to provide a wide light spectrum profile. United States Patent US 2002/0190659 A1; 2002.

49. Price RB, Ferracane JL, Shortall AC. Light-Curing Units: A Review of What We Need to Know. *J Dent Res*. 2015 Sep;94(9):1179-86.
50. Al Shaafi M, Maawadh A, Al Qahtani M. 2011. Evaluation of light intensity output of QTH and LED curing devices in various governmental health institutions. *Oper Dent* 36(4):356–361.
51. Barghi N, Fischer DE, Pham T. 2007. Revisiting the intensity output of curing lights in private dental offices. *Compend Contin Educ Dent* 28(7):380–384; quiz 385–386.
52. Rueggeberg FA, Ergle JW, Mettenburg DJ. Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness. *J Esthet Dent*. 2000;12(6):340-9.
53. Friedman J, Inventor. Demetron Research Corp., Danbury, CT, assignee: Dental fiber optic light bundle with Uniform Taper. United States Patent 5,371,826; 1994.
54. Price RB, Dérand T, Sedarous M, Andreou P, Loney RW. Effect of distance on the power density from two light guides. *J Esthet Dent*. 2000;12(6):320-7.
55. Aravamudhan K, Rakowski D, Fan PL. Variation of depth of cure and intensity with distance using LED curing lights. *Dent Mater*. 2006 Nov;22(11):988-94.
56. Zorzin J, Maier E, Harre S, Fey T, Belli R, Lohbauer U, Petschelt A, Taschner M. Bulk-fill resin composites: polymerization properties and extended light curing. *Dent Mater*. 2015 Mar;31(3):293-301.
57. Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. *J Dent Res*. 2005 Jul;84(7):659-62.
58. Musanje L, Darvell BW. Polymerization of resin composite restorative materials: exposure reciprocity. *Dent Mater*. 2003;19:531–41
59. Cook WD, Standish PM. Cure of resin based restorative materials. II. White light photopolymerized resins. *Aust Dent J*. 1983;28:307–11.
60. Nomoto R, McCabe JF, Hirano S. Comparison of halogen, plasma and LED curing units. *Oper Dent* 2004;29:287–94.
61. Santini A. Current status of visible light activation units and the curing of light-activated resin-based composite materials. *Dent Update* 2010;37:217–23, 214-216, 218-220.

62. Nomoto R, Uchida K, Hirasawa T. Effect of light intensity on polymerization of light-cured composite resins. *Dent Mater J* 1994;13:198–205.
63. Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW Jr. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. *Oper Dent*. 1994 Jan-Feb;19(1):26-32.
64. Michaud PL, Price RB, Labrie D, Rueggeberg FA, Sullivan B. Localised irradiance distribution found in dental light curing units. *J Dent*. 2014 Feb;42(2):129-39.
65. Arikawa H, Kanie T, Fujii K, Takahashi H, Ban S. Effect of inhomogeneity of light from light curing units on the surface hardness of composite resin. *Dent Mater J*. 2008 Jan;27(1):21-8.
66. Felix CA, Price RB. The effect of distance from light source on light intensity from curing lights. *J Adhes Dent* 2003;5:283–91.
67. Price R, Rueggeberg FA, Labrie D, Felix CA. Irradiance differences in the violet (405 nm) and blue (460 nm) spectral ranges among dental light-curing units. *Esthet Restor Dent* 2010;22:363–78.
68. Price RB, Labrie D, Rueggeberg FA, Sullivan B, Kostylev I, Fahey J. Correlation between the beam profile from a curing light and the microhardness of four resins. *Dent Mater*. 2014;30:1345–57.
69. Price RB, Rueggeberg FA, Harlow J, Sullivan B. Effect of mold type, diameter, and uncured composite removal method on depth of cure. *Clin Oral Investig*. 2016 Sep;20(7):1699-707.
70. Ilie N, Keßler A, Durner J. Influence of various irradiation processes on the mechanical properties and polymerisation kinetics of bulk-fill resin based composites. *J Dent*. 2013 Aug;41(8):695-702.
71. Mouhat M, Mercer J, Stangvaltaite L, Örtengren U. Light-curing units used in dentistry: factors associated with heat development-potential risk for patients. *Clin Oral Investig*. 2017 Jun;21(5):1687-1696.
72. Rueggeberg FA, Price RB, Felix CA, Mutluay M. Effect of light tip movement during exposure on composite hardness. *J Dent Res* 2010;89(Special Issue A):536.

73. Christensen GJ. Ask Dr. Christensen. Dental Economics. 2009;99. <http://www.dentaleconomics.com/articles/print/volume-99/issue-9/departments/ask-dr-christensen/ask-dr-christensen.html>
74. Burdick JA, Lovestead TM, Anseth KS. Kinetic chain lengths in highly cross-linked networks formed by the photoinitiated polymerization of divinyl monomers: a gel permeation chromatography investigation. *Biomacromolecules*. 2003;4:149–56.
75. Rueggeberg FA, Cole MA, Looney SW, Vickers A, Swift EJ. Comparison of manufacturer-recommended exposure durations with those determined using biaxial flexure strength and scraped composite thickness among a variety of light-curing units. *J Esthet Restor Dent*. 2009;21:43–61.
76. van Dijken JW, Pallesen U. A 7-year randomized prospective study of a one-step self-etching adhesive in non-carious cervical lesions. The effect of curing modes and restorative material. *J Dent*. 2012;40:1060–7.
77. Berchtold KA, Lovestead TM, Bowman CN. Coupling chain length dependent and reaction diffusion controlled termination in the free radical polymerization of multivinyl (meth)acrylates. *Macromolecules*. 2002;35(21):7968–75.
78. Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res*. 1999;78(8):1469–76.
79. Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules*. 1999;32(12):3913–21.
80. Odian G. Principles of polymerization. Staten Island, NY: Wiley-Interscience; 2004. p. 198–349.
81. Cook WD, Brockhurst P. The oscillating rheometer – what does it measure? *J Dent Res*. 1980;59(5):795–9.
82. Pfeifer CS, Wilson ND, Shelton ZR, Stansbury JW. Delayed gelation through chain-transfer reactions: mechanism for stress reduction in methacrylate networks. *Polymer (Guildf)*. 2011;52(15): 3295–303.

83. Tarle Z, Attin T, Marovic D, Andermatt L, Ristic M, & Taubock TT (2015) Influence of irradiation time on subsurface degree of conversion and microhardness of high-viscosity bulk-fill resin composites *Clinical Oral Investigations* 19(4) 831-840.
84. Tarle Z, Knezevic A, Demoli N, Meniga A, Sutalo J, Unterbrink G, Ristic M, Pichler G. Comparison of composite curing parameters: effects of light source and curing mode on conversion, temperature rise and polymerization shrinkage. *Oper Dent*. 2006 Mar-Apr;31(2):219-26.
85. Senyurt AF, Hoyle CE, Wei H, Piland SG, Gould TE. Thermal and mechanical properties of cross-linked photopolymers based on multifunctional thiol-urethane ene monomers. *Macromolecules*. 2007;40(9):3174–82.
86. Musanje L, Ferracane JL, Sakaguchi RL. Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. *Dent Mater*. 2009;25(8):994–1000.
87. Vaidyanathan TK, Vaidyanathan J, Lizymol PP, Ariya S, Krishnan KV. Study of visible light activated polymerization in BisGMA-TEGDMA monomers with type 1 and type 2 photoinitiators using Raman spectroscopy. *Dent Mater*. 2017;33(1):1–11.
88. Price RB, Whalen JM, Price TB, Felix CM, Fahey J. The effect of specimen temperature on the polymerization of a resin-composite. *Dent Mater*. 2011 Oct;27(10):983-9.
89. Park J, Chang J, Ferracane J, Lee IB. How should composite be layered to reduce shrinkage stress: incremental or bulk filling? *Dent Mater*. 2008 Nov;24(11):1501-5.
90. Abbas G, Fleming GJ, Harrington E, Shortall AC, Burke FJ. Cuspal movement and microleakage in premolar teeth restored with a packable composite cured in bulk or in increments. *J Dent*. 2003 Aug;31(6):437-44.
91. Ilie N, Stark K. Curing behaviour of high-viscosity bulk-fill composites. *J Dent*. 2014;42:977–85. doi:10.1016/j.jdent.2014.05.012
92. Ilie N, Stark K. Effect of different curing protocols on the mechanical properties of low-viscosity bulk-fill composites. *Clin Oral Investig*. 2015;19:271–9. doi:10.1007/s00784-014-1262-x.

93. Bucuta S, Ilie N. Light transmittance and micro-mechanical properties of bulk fill vs. conventional resin based composites. *Clin Oral Investig*. 2014 Nov;18(8):1991-2000.
94. Kerr. SonicFill 2. Directions for use. Available online at www.kerrdental.com/resource-center/sonicfill2directions-use (accessed November 2016).
95. Ilie N, Bucuta S, Draenert M. Bulk-fill resin-based composites: an in vitro assessment of their mechanical performance. *Oper Dent*. 2013 Nov-Dec;38(6):618-25.
96. Vivadent I. Tetric EvoCeram Bulk Fill. Instructions for use. Available online at <http://www.ivoclarvivadent.com/en-us/composites/restorative-materials/tetricevocerambulk-fill> (accessed November 2016).
97. 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 B Appl Biomater*. 2007 Feb;80(2):332-8.
98. Musanje L, Darvell BW. Curing-light attenuation in filled-resin restorative materials. *Dent Mater*. 2006 Sep;22(9):804-17.
99. Miletic V, Pongprueksa P, De Munck J, Brooks NR, & Van Meerbeek B (2017) Curing characteristics of flowable and sculptable bulk-fill composites *Clinical Oral Investigations* 21(4) 1201-1212.
100. Shortall AC, Palin WM, Burtscher P. Refractive index mismatch and monomer reactivity influence composite curing depth. *J Dent Res*. 2008 Jan;87(1):84-8.
101. El-Damanhoury H, Platt J. Polymerization shrinkage stress kinetics and related properties of bulk-fill resin composites. *Oper Dent*. 2013;39:374–82. doi:10.2341/13-017-L.
102. Jang J-H, Park S-H, Hwang I-N. Polymerization shrinkage and depth of cure of bulk-fill resin composites and highly filled flowable resin. *Oper Dent*. 2015;40:172–80. doi:10.2341/13-307-L.
103. Feilzer A J, DeGee A J, Davidson C L. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. *J Dent Res* 1987; 66: 1636–1639.

104. 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 Nov;28(11):1113-9.
105. Chesterman J, Jowett A, Gallacher A, Nixon P. Bulk-fill resin-based composite restorative materials: a review. *Br Dent J*. 2017 Mar 10;222(5):337-344.
106. Miletic V, & Santini A (2012) Micro-Raman spectroscopic analysis of the degree of conversion of composite resins containing different initiators cured by polywave or monowave LED units *Journal of Dentistry* 40(2) 106-113
107. Harlow JE, Sullivan B, Shortall AC, Labrie D, Price RB (2016) Characterizing the output settings of dental curing lights. *J Dent* 44:20-26.
108. Ilie N, & Durner J (2014) Polymerization kinetic calculations in dental composites: A method comparison analysis *Clinical Oral Investigations* 18(6) 1587-1596.
109. Ruyter IE, & Oysaed H (1982) Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials *Acta Odontologica Scandinavica* 40(3) 179-192.
110. Clewell DH (1941) Scattering of light by pigment particles *Journal of the Optical Society of America* 31 512-517.
111. Arikawa H, Kanie T, Fujii K, Takahashi H, Ban S. Effect of filler properties in composite resins on light transmittance characteristics and color. *Dent Mater J*. 2007 Jan;26(1):38-44.
112. Nakajima M, Arimoto A, Prasansuttiporn T, Thanatvarakorn O, Foxton RM, Tagami J. Light transmission characteristics of dentine and resin composites with different thickness. *J Dent*. 2012 Dec;40 Suppl 2:e77-82.
113. Hyun HK, Christoferson CK, Pfeifer CS, Felix C, Ferracane JL. Effect of shade, opacity and layer thickness on light transmission through a nano-hybrid dental composite during curing. *J Esthet Restor Dent*. 2017 Sep;29(5):362-367.
114. Bolt RA, ten Bosch JJ, Coops JC. Influence of window size in smallwindow colour measurement, particularly of teeth. *Phys Med Biol*. 1994;39:1133–1142.
115. Ferracane JL, Aday P, Matsumoto H, Marker VA. Relationship between shade and depth of cure for light-activated dental composite resins. *Dent Mater*. 1986 Apr;2(2):80-4.

116. Le prince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dent Mater.* 2013 Feb;29(2):139-56.
117. Powers JM. Restorative dental materials. 12th ed. Mosby: St. Louis; 2006. pp. 35–42.
118. Yu B, Lee YK. Influence of color parameters of resin composites on their translucency. *Dent Mater.* 2008 Sep;24(9):1236-42.
119. Horie K, Nakajima M, Hosaka K, Kainose K, Tanaka A, Foxton RM, Tagami J. Influences of composite-composite join on light transmission characteristics of layered resin composites. *Dent Mater.* 2012 Feb;28(2):204-11.
120. Shortall AC. How light source and product shade influence cure depth for a contemporary composite. *J Oral Rehabil.* 2005 Dec;32(12):906-11.
121. Emami N, Sjodahl M, & Soderholm KJ (2005) How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites *Dental Materials* 21(8) 721-730
122. dos Santos GB, Alto RV, Filho HR, da Silva EM, Fellows CE. Light transmission on dental resin composites. *Dent Mater.* 2008 May;24(5):571-6.
123. Campbell PM, Johnston WM, & O'Brien WJ (1986) Light scattering and gloss of an experimental quartz-filled composite *Journal of Dental Research* 65(6) 892-894.
124. Abed YA, Sabry HA, & Alrobeigy NA (2015) Degree of conversion and surface hardness of bulk-fill composite versus incremental-fill composite *Tanta Dental Journal* 12(2) 71-80.
125. Clewell DH (1941) Scattering of light by pigment particles *Journal of the Optical Society of America* 31 512-517.
126. Fujita K, Ikemi T, & Nishiyama N (2011) Effects of particle size of silica filler on polymerization conversion in a light-curing resin composite *Dental Materials* 27(11) 1079-1085.
127. Masotti AS, Onófrío AB, Conceição EN, Spohr AM. UV-vis spectrophotometric direct transmittance analysis of composite resins. *Dent Mater.* 2007 Jun;23(6):724-30. Epub 2006 Aug 17.

128. 3M ESPE Filtek Bulk Fill Posterior Restorative. Technical Product Profile. Available online at <http://multimedia.3m.com/mws/media/976634O/filtek-bulk-fill-posterior-restorative-technical-product-profile.pdf>
129. Guo G, Fan Y, Zhang JF, Hagan JL, Xu X (2012) Novel dental composites reinforced with zirconia-silica ceramic nanofibers. *Dent Mater* 28(4):360–368. doi:10.1016/j.dental.2011.11.006
130. Haas K, Azhar G, Wood DJ, Moharamzadeh K, van Noort R. The effects of different opacifiers on the translucency of experimental dental composite resins. *Dent Mater*. 2017 Aug;33(8):e310-e316.
131. Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. Mechanistic aspects of fatigue crack growth behavior in resin based dental restorative composites. *Dent Mater*. 2009 Jul;25(7):909-16.
132. Wayne RP. Photochemistry. London: Butterworths; 1970.
133. Leprince J, Devaux J, Mullier T, Vreven J, Leloup G. Pulpal-temperature rise and polymerization efficiency of LED curing lights. *Oper Dent*. 2010 Mar-Apr;35(2):220-30.
134. Kim RJ, Son SA, Hwang JY, Lee IB, Seo DG. Comparison of photopolymerization temperature increases in internal and external positions of composite and tooth cavities in real time: Incremental fillings of microhybrid composite vs. bulk filling of bulk fill composite. *J Dent*. 2015 Sep;43(9):1093-1098.
135. Steinhaus J, Moeginger B, Grossgarten M, Rosentritt M, Hausnerova B. Dielectric analysis of depth dependent curing behavior of dental resin composites. *Dent Mater*. 2014 Jun;30(6):679-87.
136. Janeczek M, Herman K, Fita K, Dudek K, Kowalczyk-Zajac M, Czajczyńska-Waszkiewicz A, Piesiak-Pańczyszyn D, Kosior P, Dobrzyński M. Assessment of Heat Hazard during the Polymerization of Selected Light-Sensitive Dental Materials. *Biomed Res Int*. 2016;2016:4158376.
137. Kim MJ, Kim RJ, Ferracane J, Lee IB. Thermographic analysis of the effect of composite type, layering method, and curing light on the temperature rise of photo-cured composites in tooth cavities. *Dent Mater*. 2017 Oct;33(10):e373-e383.

138. Chang HS, Cho KJ, Park SJ, Lee BN, Hwang YC, Oh WM, Hwang IN. Thermal analysis of bulk filled composite resin polymerization using various light curing modes according to the curing depth and approximation to the cavity wall. *J Appl Oral Sci.* 2013 Jul-Aug;21(4):293-9.
139. Soares CJ, Ferreira MS, Bicalho AA, de Paula Rodrigues M, Braga S, Versluis A. Effect of Light Activation of Pulp-Capping Materials and Resin Composite on Dentin Deformation and the Pulp Temperature Change. *Oper Dent.* 2018 Jan/Feb;43(1):71-80.
140. Torno V, Soares P, Martin JM, Mazur RF, Souza EM & Vieira S (2008) Effects of irradiance, wavelength, and thermal emission of different light curing units on the Knoop and Vickers hardness of a composite resin *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 85(1) 166-171.
141. Mjor IA. Pulp-dentin biology in restorative dentistry. Part 7: the exposed pulp. *Quintessence Int* 2002;33:113–35.
142. Runnacles P, Arrais CA, Pochapski MT, Dos Santos FA, Coelho U, Gomes JC, De Goes MF, Gomes OM, Rueggeberg FA. In vivo temperature rise in anesthetized human pulp during exposure to a polywave LED light curing unit. *Dent Mater.* 2015 May;31(5):505-13.
143. Zach L, Cohen G (1965) Pulp response to externally applied heat. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 19:515–530.
144. Santini A, Watterson C, Miletic V. Temperature rise within the pulp chamber during composite resin polymerisation using three different light sources. *Open Dent J.* 2008 Dec 5;2:137-41.
145. Yazici AR, Müftü A, Kugel G, Perry RD. Comparison of temperature changes in the pulp chamber induced by various light curing units, in vitro. *Oper Dent.* 2006 Mar-Apr;31(2):261-5.
146. Porko C. E-L Hietala Pulpal temperature change with visible light curing. *Operative Dentistry* 2001;26:181–5.
147. Al-Qudah AA, Mitchell CA, Biagioni PA, Hussey DL. Thermographic investigation of contemporary resin-containing dental materials. *J Dent.* 2005 Aug;33(7):593-602.
148. Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK. Computer-controlled differential scanning calorimetry of dental composites. *IEEE Trans Biomed Eng* 1991;38:319–25.

149. Miletic V, Ivanovic V, Dzeletovic B, Lezaja M. Temperature changes in silorane-, ormocer-, and dimethacrylate-based composites and pulp chamber roof during light-curing. *J Esthet Restor Dent*. 2009;21(2):122-31.
150. Watts DC, McAndrew R, Lloyd CH. Thermal diffusivity of composite restorative materials. *J Dent Res* 1987;66:1576–8.
151. Atai M, Motevasselian F. Temperature rise and degree of photopolymerization conversion of nanocomposites and conventional dental composites. *Clin Oral Investig*. 2009 Sep;13(3):309-16.
152. Stewardson DA, Shortall AC, Harrington E, Lumley PJ. Thermal changes and cure depths associated with a high intensity light activation unit. *J Dent*. 2004 Nov;32(8):643-51.
153. Al-Ahdal K, Silikas N, Watts DC. Rheological properties of resin composites according to variations in composition and temperature. *Dent Mater*. 2014 May;30(5):517-24.
154. Palin WM, Hadis MA, Leprince JG, Leloup G, Boland L, Fleming GJ, Krastl G, Watts DC. Reduced polymerization stress of MAPO-containing resin composites with increased curing speed, degree of conversion and mechanical properties. *Dent Mater*. 2014 May;30(5):507-16.
155. AlShaafi MM. Effects of Different Temperatures and Storage Time on the Degree of Conversion and Microhardness of Resin-based Composites. *J Contemp Dent Pract*. 2016 Mar 1;17(3):217-23.
156. Arimoto A, Nakajima M, Hosaka K, Nishimura K, Ikeda M, Foxton RM, Tagami J. Translucency, opalescence and light transmission characteristics of light-cured resin composites. *Dent Mater*. 2010 Nov;26(11):1090-7.
157. Palin WM, Senyilmaz DP, Marquis PM, Shortall AC. Cure width potential for MOD resin composite molar restorations. *Dent Mater*. 2008 Aug;24(8):1083-94.
158. Shimokawa C, Sullivan B, Turbino ML, Soares CJ, Price RB. Influence of Emission Spectrum and Irradiance on Light Curing of Resin-Based Composites. *Oper Dent*. 2017 Sep/Oct;42(5):537-547.

159. Karacolak G, Turkun LS, Boyacioglu H, Ferracane JL. Influence of increment thickness on radiant energy and microhardness of bulk-fill resin composites. *Dent Mater J*. 2018 Mar 30;37(2):206-213.
160. 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 Nov-Dec;29(6):698-704.
161. Ilie N, Fleming GJ. In vitro comparison of polymerisation kinetics and the micro-mechanical properties of low and high viscosity giomers and RBC materials. *J Dent*. 2015 Jul;43(7):814-22.
162. Alrahlah A, Silikas N, Watts DC. Post-cure depth of cure of bulk fill dental resin-composites. *Dent Mater*. 2014 Feb;30(2):149-54.
163. Lee SK, Kim TW, Son SA, Park JK, Kim JH, Kim HI, Kwon YH. Influence of light-curing units on the polymerization of low-shrinkage composite resins. *Dent Mater J*. 2013;32(5):688-94.
164. Kim KH, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent*. 2002 Jun;87(6):642-9.
165. Leprince JG, Leveque P, Nysten B, Gallez B, Devaux J, Leloup G. New insight into the "depth of cure" of dimethacrylate-based dental composites. *Dent Mater*. 2012 May;28(5):512-20.
166. Czasch P, Ilie N. In vitro comparison of mechanical properties and degree of cure of bulk fill composites. *Clin Oral Investig*. 2013 Jan;17(1):227-35.
167. Garoushi S, Vallittu P, Shinya A, Lassila L. Influence of increment thickness on light transmission, degree of conversion and micro hardness of bulk fill composites. *Odontology*. 2016 Sep;104(3):291-7.
168. DeWald JP & Ferracane JL (1987) A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light- activated composites *Journal of Dental Research* 66(3) 727-730.
169. Johnston WM, Leung RL & Fan PL (1985) A mathematical model for post-irradiation hardening of photoactivated composite resins *Dental Materials* 1(5) 191-194.

170. Price RB, Felix CA. Effect of delivering light in specific narrow bandwidths from 394 to 515nm on the micro-hardness of resin composites. *Dent Mater*. 2009 Jul;25(7):899-908.
171. AlQahtani MQ, Michaud PL, Sullivan B, Labrie D, AlShaafi MM, Price RB. Effect of High Irradiance on Depth of Cure of a Conventional and a Bulk Fill Resin-based Composite. *Oper Dent*. 2015 Nov-Dec;40(6):662-72.
172. Menees TS, Lin CP, Kojic DD, Burgess JO, Lawson NC. Depth of cure of bulk fill composites with monowave and polywave curing lights. *Am J Dent*. 2015 Dec;28(6):357-61.
173. Randolph LD, Palin WM, Watts DC, Genet M, Devaux J, Leloup G, Leprince JG. The effect of ultra-fast photopolymerisation of experimental composites on shrinkage stress, network formation and pulpal temperature rise. *Dent Mater*. 2014 Nov;30(11):1280-9.
174. O'Keefe KL, Pease PL, Herrin HK. Variables affecting the spectral transmittance of light through porcelain veneer samples. *J Prosthet Dent*. 1991 Oct;66(4):434-8.
175. Homma T, Ariyama Y, Kondo H, Sakamoto M, Kaneagae S, Itoh M, Yamaguchi M, Takahashi H, Optical properties of fluorinated silicon oxide and organic spin-on-glass films for thin-film optical waveguides. *J Electrochemical Sci* 2000; 147:1141-1144.
176. Harlow JE, Rueggeberg FA, Labrie D, Sullivan B, Price RB. Transmission of violet and blue light through conventional (layered) and bulk cured resin-based composites. *J Dent*. 2016 Oct;53:44-50.
177. Neumann MG, Miranda WG Jr, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent*. 2005 Jul;33(6):525-32. Epub 2005 Mar 19.
178. Santini A, Miletic V, Swift MD, Bradley M. Degree of conversion and microhardness of TPO-containing resin-based composites cured by polywave and monowave LED units. *J Dent*. 2012 Jul;40(7):577-84.
179. Arikawa H, Takahashi H, Kanie T, Ban S. Effect of various visible light photoinitiators on the polymerization and color of light-activated resins. *Dental Materials Journal* 2009;28: 454–60.

180. Fujita K, Nishiyama N, Nemoto K, Okada T, Ikemi T. Effect of base monomer's refractive index on curing depth and polymerization conversion of photo-cured resin composites. *Dent Mater J*. 2005 Sep;24(3):403-8.
181. Emami N, Sjö Dahl M, Söderholm KJ. How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites. *Dent Mater*. 2005 Aug;21(8):721-30.
182. Maghaireh GA, Price RB, Abdo N, Taha NA, Alzraikat H. Effect of Thickness on Light Transmission and Vickers Hardness of Five Bulk-fill Resin-based Composites Using Polywave and Single-peak Light-emitting Diode Curing Lights. *Oper Dent*. 2018 Jun 28.
183. Nomoto R. Effect of light wavelength on polymerization of light-cured resins. *Dent Mater J*. 1997; 16:60-73.
184. Asmussen E, Peutzfeldt A. Temperature rise induced by some light emitting diode and quartz-tungsten-halogen curing units. *Eur J Oral Sci*. 2005 Feb;113(1):96-8.
185. Price RB, Felix CA, Andreou P. Third-generation vs a second-generation LED curing light: effect on Knoop microhardness. *Compend Contin Educ Dent*. 2006 Sep;27(9):490-6; quiz 497, 518.
186. Ivoclar Vivadent AGS, Liechtenstein (2015) Report No. 20; Retrieved online June 10, 2016 from: <http://downloads.ivoclarvivadent.com/zoolu-website/media/document/33541>
187. Andrzejewska E (2001) Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers *Progress in Polymer Science* 26(4) 605-665.
188. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, & Tarle Z (2014) Effect of temperature on post-cure polymerization of bulkfill composites *Journal of Dentistry* 42(10) 1255-1260.
189. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, & Tarle Z (2015) Raman spectroscopic assessment of degree of conversion of bulk-fill resin composites—Changes at 24 hours post cure *Operative Dentistry* 40(3) E92-E101.
190. Par M, Lapas-Barisic M, Gamulin O, Panduric V, Spanovic N, & Tarle Z (2016) Long term degree of conversion of two bulk-fill composites *Acta Stomatologica Croatica* 50(4) 292-300.

191. Emami N, & Söderholm KJ (2003) How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-cured resin composites *European Journal of Oral Sciences* 111(6) 536-542.
192. Stansbury JW (2000) Curing dental resins and composites by photopolymerization *Journal of Esthetic Dentistry* 12(6) 300-308.
193. Ivoclar Vivadent AGS, Liechtenstein (2015) Bluephase Style Family—Product brochure; Retrieved online June 10, 2016 from: <http://downloads.ivoclarvivadent.com/zoolu-website/media/document/12799/BluephasepFamily>

8. ŽIVOTOPIS

Igor Repušić rođen je 4. veljače 1979. god. u Splitu. Gimnaziju dr. Mate Ujević u Imotskom završio je 1997. god. s odličnim uspjehom. Iste godine upisuje studij stomatologije na Medicinskom fakultetu u Rijeci pri čemu je ostvario prvo mjesto na prijemnom ispitu. Dobitnik je stipendije Ministarstva znanosti obrazovanja i sporta za nadarene studente. Diplomirao je 2003. god. na Stomatološkom fakultetu u Zagrebu s prosjekom ocjena 4,24. Znanstveni magistarski rad na temu „Utjecaj ruba krunice na zdravlje parodonta“ obranio je 2012. god.

8.1. Popis objavljenih radova

Izvorni znanstveni radovi u CC časopisima.

1. Par M, **Repusic I**, Skenderovic H, Sever EK, Marovic D, Tarle Z. Real-time Light Transmittance Monitoring for Determining Polymerization Completeness of Conventional and Bulk Fill Dental Composites. Oper Dent. 2018 Jan/Feb;43(1):E19-E31.
2. Par M, **Repusic I**, Skenderovic H, Milat O, Spajic J, Tarle Z. The effects of extended curing time and radiant energy on microhardness and temperature rise of conventional and bulk-fill resin composites. Clin Oral Investig. 2019 Jan 28. doi: 10.1007/s00784-019-02807-1. (članak prihvaćen za objavljivanje).
3. Par M, **Repusic I**, Skenderovic H, Tarle Z. Wavelength-dependent light transmittance in resin composites: practical implications for curing units with different emission spectra. Clin Oral Investig. 2019 Apr 10. doi: 10.1007/s00784-019-02896-y. (članak prihvaćen za objavljivanje).

Sažeci sa skupova

1. **Repušić I**, Aurer A. Utjecaj ruba krunice na zdravlje parodonta. Acta stomatol Croat. 2013;47(2):181-189.
2. **Repusic I**, Par M, Skenderovic H, Klaric E, Marovic D, Tarle Z. Evaluating polymerization completeness of conventional and bulk-fill dental composites by UV-vis spectrometry // EUCMOS Book of Abstracts Szeged, Hungary, 2016. str. 175-175.
3. **Repušić I**, Par M, Skenderović H, Klarić Sever E, Marović D, Tarle Z. Mikrotvrdoća različitih debljina kompozitnih materijala pri polimerizaciji jednovalnom i viševalnom svjetlošću. Acta stomatol Croat. 2017;51(3):249-264.