

Polimerizacija kompozitnih materijala plavim visokosjajnim svijetlećim diodama

Alena Knežević
Zrinka Tarle
Andrej Meniga
Jozo Šutalo
Goran Pichler
Mira Ristić

Zavod za dentalnu patologiju
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu

Sažetak

Za klinički vrijedan kompozitni ispun osobito je važan izvor svjetla za fotopolimerizaciju. Za sada je halogena žarulja najčešće rabljeni uređaj za polimerizaciju kompozitnih ispuna u kliničkim uvjetima. Najnoviji razvoj plavih visokosjajnih svijetlećih dioda valne duljine 450 i 470 nm nameće se kao alternativa halogenoj svjetiljci. Svrha rada bila je usporediti stupanj konverzije triju hibridnih kompozitnih materijala Tetric Ceram (Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Pertac II (ESPE, Seefeld, Germany) i Valux Plus (3M Dental Products, St. Paul, MN) nakon osvjetljavanja standardnom halogenom žaruljom Heliolux GTE (Vivadent, Liechtenstein) intenziteta 600 mW/cm² i plavim visokosjajnim svijetlećim diodama (Nichia, Japan) minimalnog izlaznog intenziteta 9 mW/cm². Rezultati su pokazali tek nešto veći stupanj konverzije pri polimerizaciji čak 66 puta jačom halogenom žaruljom.

Ključne riječi: *stupanj konverzije, halogena žarulja, plave visokosjajne svijetleće diode*

Acta Stomatol Croat
1999; 337—343

IZVORNI ZNANSTVENI
RAD

Primljeno: 21. siječnja 1999.

Adresa za dopisivanje:

Alena Knežević
Zavod za dentalnu patologiju
Stomatološki fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Gundulićeva 5
10000 Zagreb

Uvod

Zubni kompozitni materijali pojavili su se u ranim sedamdesetim godinama kao materijal izbora za rekonstrukcije prednjih zuba. Zbog stalnog poboljšanja fizičko-mehaničkih svojstava danas se uobičajeno rabe za ispune u stražnjim zubima (1). Sa stoje se od organske polimerne matrice, anorganskog punila i silaniziranoga posredujućeg sredstva (engl. "coupling agent") koji povezuje organsku matricu s anorganskim dijelom.

Kao anorgansko punilo najčešće se rabi kvarc, borosilikatno staklo, cirkonij, litij-aluminij-fluorosilikatno staklo i amorfna silica. Kako bi se postigla odgovarajuća radioopaknost materijala dodaju se oksidi barija, stroncija, cinka, yttrija i yterbija (2).

Organsku matricu čine jedan ili više monomera. Najčešće zastupljeni monomer u kompozitnim smolama jest Bis-GMA (bisfenol-A-glicidil-metakrilat) i/ili UDMA (uretan-dimetakrilat) te ko-monomeri (EGDMA, DEGDMA, TEGDMA). Uz njih se dodaju i različiti aditivi, kao što su inicijatori (kamforokinon), koinicijatori (dimetil-aminobenzoid kiseli ester), inhibitori polimerizacije i fotostabilizatori (3).

Kod svjetlosnopolimerizirajućih kompozitnih materijala izvor svjetla određene jakosti i valne duljine (400-500 nm) aktivira svjetlosno osjetljivu tvar kamforokinon s maksimumom apsorpcije pri 468 nm. Kad je ta molekula pobuđena na višu energetska razinu apsorpcijom odgovarajućeg kvanta energije ("triplet stanje"), sposobna je reagirati s reducirajućim agensom (4). To će rezultirati stvaranjem slobodnih radikala koji iniciraju polimerizaciju.

Stupanj konverzije kompozitnih materijala određen je brojem dvostrukih ugljikovih sveza (C=C) konvertiranih u jednostruke (C-C) (5,6,7). Ovisi o sastavu materijala, svojstvima izvora svjetla, udaljenosti uzorka od izvora svjetla i vremenu stvrdnjavanja, a kreće se od 43,5% do 73,8% uz uporabu standardnog uređaja za polimerizaciju (8,9).

S polimerizacijom kompozitnih materijala povezana su dva fizička fenomena:

- volumetrijsko skupljanje i
- zagrijavanje (10).

Kompozitne smole skupljaju se oko 3% tijekom polimerizacije, a ukupna volumetrijska kontrakcija može se podijeliti na prijelaznu i poslijeprijelaznu fazu. Volumetrijske promjene u prijelaznoj fazi mogu se kompenzirati stalnim otjecanjem materijala. U poslijeprijelaznoj fazi skupljanje polimera povezano je s modulom elastičnosti; materijal postaje žilaviji i onemogućeno je njegovo otjecanje, što rezultira stresom odnosno adhezijskim frakturama na spoju zub-kompozitni ispun ili kohezijskim frakturama u samom materijalu, caklini ili dentinu (11).

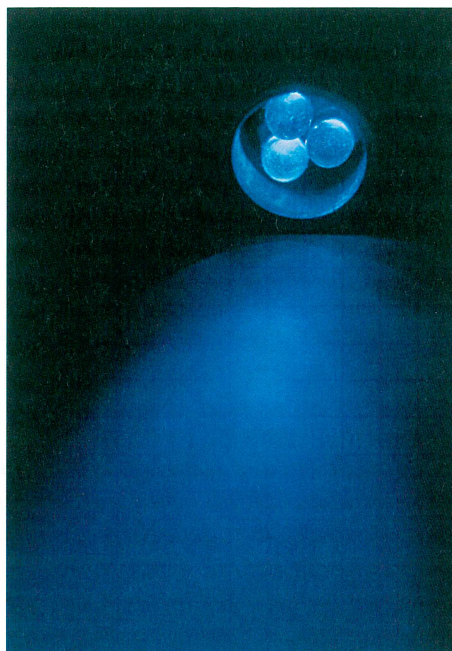
Tijekom stvrdnjavanja kompozitnih materijala raste temperatura koja je potencijalno štetna za pulpup, a posljedica je utjecaja halogene svjetiljke i samih reakcija koje se zbivaju u materijalu tijekom postupka polimerizacije (12).

Veći stupanj konverzije uz manje skupljanje materijala moguće je postići uporabom pulsnoaga lasera. Budući da njegova uporaba još nije klinički ostvariva, provedeni su pokusi s plavim visokosjajnim svijetlećim diodama ("Blue Superbright Light Emitting Diodes" (LED)) valne dužine 470 nm.

Svrha rada bila je usporediti stupanj konverzije triju hibridnih kompozitnih materijala pošto su osvijetljeni standardnom halogenenom žaruljom i plavim visokosjajnim svijetlećim diodama.

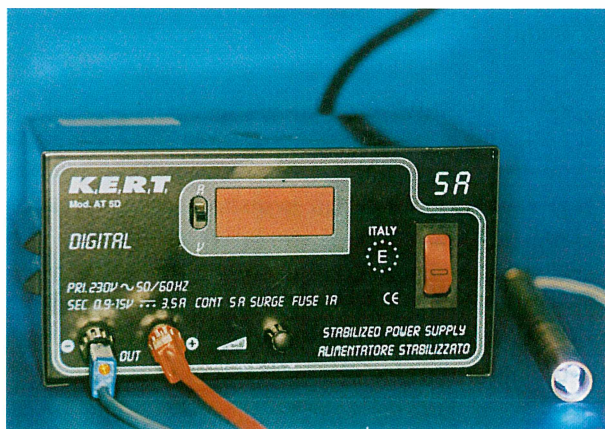
Materijal i metode

U ovom pokusu analiziran je polimerizacijski učinak standardnog uređaja Heliolux GTE (Vivadent, Liechtenstein) izlaznog intenziteta svjetla 600 mW/cm² i tri LED-e (Nichia, Japan) izlaznog intenziteta 9 mW/cm² (Slika 1). Intenzitet izlaznog



Slika 1. Plave visokosjajne svijetleće diode
Figure 1. Blue superbright light emitting diodes

svjetla određen je Curing Radiometrom Model 100 (Demetron Research Corporation, Danbury, CT, USA). Dioda su spojene na stabilizirani izvor istosmjernog napona (K.E.R.T. Mod. AT 5D) (Slika 2). Kompozitni materijali rabljeni za određivanje stupnja konverzije, njihova svojstva, vrsta organskog i anorganskog punila, te veličine čestica i volumni udio anorganskog punila prikazani su u Tablicama 1 i 2.



Slika 2. Stabilizirani izvor istosmjernog napona (K.E.R.T. Mod AT 5D)

Figure 2. Stabilized power supply (K.E.R.T. Mod AT 5D) and blue diodes

Tablica 1. Prikaz kompozitnih materijala rabljenih za određivanje stupnja konverzije

Table 1. Composite materials used for determining the degree of conversion

KOMPOZIT COMPOSITE	PROIZVOĐAČ MANUFACTURER	BOJA COLOUR	BROJ NUMBER	TRAJNOST DURABILITY	SKRAĆENICA ABBREVIATION
Tetric Ceram	Vivadent (Schaan, Lichtenstein)	A2	914760	06/2001	TC-A2
Pertac II	ESPE (Seefeld Germany)	A2	00436267	10/1998	PII-A2
Valux Plus	3M Dental Products (St. Paul, MN)	A2	19970108	12/1999	VP-A2

Tablica 2. Sastav kompozitnih materijala rabljenih za određivanje stupnja konverzije

Table 2. Composition of composite materials used for determination of the degree of conversion

KOMPOZIT COMPOSITE	VRSTA KOMPOZITA TYPE	VRSTA PUNILA TYPE OF FILLER	VELIČINA ČESTICA PUNILA PARTICLE SIZE	VOLUMNI UDIO ANORGANSKOG PUNILA % OF INORGANIC FILLER	ORGANSKA MATRICA ORGANIC MATRIX
Tetric Ceram	finozrnati hibrid	Ba-staklo, YbF ₃ , BA-al-fluoro-sili- katno staklo, SiO ₂ , sferoidni miješani oksid	0.04-3.0 µm	50%	BiS-GMA UDMA, TEGDMA
Petrac II	finozrnati hibrid	kvarc, SiO ₂ , YF ₃ ,	0.1-2 µm	61%	BiS-GMA
Valux Plus	hibrid	cirkonij i SiO ₂	0.01-3.3 µm	71%	BiS-GMA TEGDMA

Određivanje stupnja konverzije

Uzorci kompozitnih materijala smješteni su između dviju Mylar folija i stlačeni tlakom od 10⁷ Pa do debljine 0,1 mm. Nopolimerizirani materijal, sprešan i smješten između dviju folija, osvjetljen je 40 sekundi izvorom svjetla priljubljenim uz gornju foliju. Za svaki materijal napravljeno je pet uzastopnih mjerenja. Pošto su odvojeni od Mylar folije FTIR (Fourier transform infracrvena spektrofotometrija), spektri polimeriziranih uzoraka snimljeni su u transmisijskome modu uporabom Perkin Elmer Spectrometra, Model 2000 (Perkin Elmer, Beaconsfield, Bucks, England), u infracrvenom području spektra 4000-400 cm⁻¹. Nopolimerizirani uzorci pomiješani su s čistim KBr-om. Spektri su analizirani nakon korekcije, isključivanjem pozadine i konvertiranja u apsorpcijski mod. Omjeri apsorpcijskih maksimuma računani su po načelu bazne linije ko-

ju je opisao F.A. Rueggeberg (13). Stupanj konverzije (SK) izračunan je iz ekvivalentnih alifatsko/aromatskih molarnih omjera polimeriziranog (P) i nopolimeriziranog (N) uzorka prema formuli:

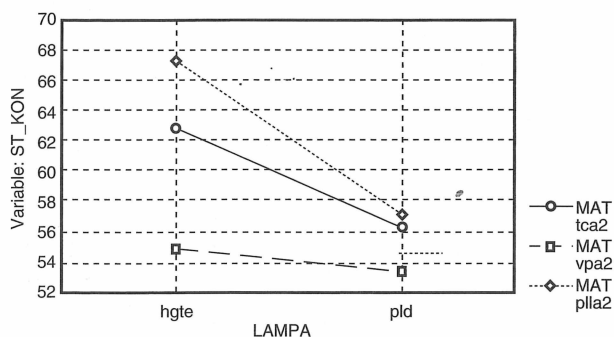
$$\% \text{ konverzije} = (1 - P/N) \times 100\%$$

Rezultati

Rezultati mjerenja stupnja konverzije kompozitnog uzorka prikazani su tablično i grafički kao srednje vrijednosti i standardne devijacije pet uzastopnih mjerenja. Uzorci su pripremljeni na isti način bez obzira na postupak polimerizacije. Srednja vrijednost i standardna devijacija izračunane su Studentovim *T*-testom. Rezultati dobiveni nakon polimerizacije kompozita plavim diodama uspoređeni su s rezultatima polimerizacije s halogenom žaruljom, a prikazani su u Tablici 3.

Tablica 3. Rezultati stupnja konverzije dobiveni polimerizacijom kompozita halogenom žaruljom Heliolux GTE i plavim diodama
Table 3. The results of the degree of conversion of composite materials illuminated with halogen curing unit Heliolux GTE and blue diodes

MATERIJAL	STUPANJ KONVERZIJE DEGREE OF CONVERSION			
	HELIOLUX GTE		PLAVE DIODE / BLUE DIODES	
	\bar{x}	sd	\bar{x}	sd
TC-A2	62.83	0.82	56.42	2.27
PII-A2	67.33	3.14	57.33	3.38
VP-A2	54.93	1.33	53.59	5.39



Legenda:

hgte - polimerizacijski uređaj Heliolux GTE
pld - plave visokosjajne svijetleće diode
st. kon. - stupanj konverzije

Legend:

hgte - halogen lamp Heliolux GTE
pld - blue superbright light emitting diodes
st. kon. - degree of conversion

Slika 3. Grafički prikaz stupnja konverzije u ovisnosti o vrsti materijala i uređaja za polimerizaciju

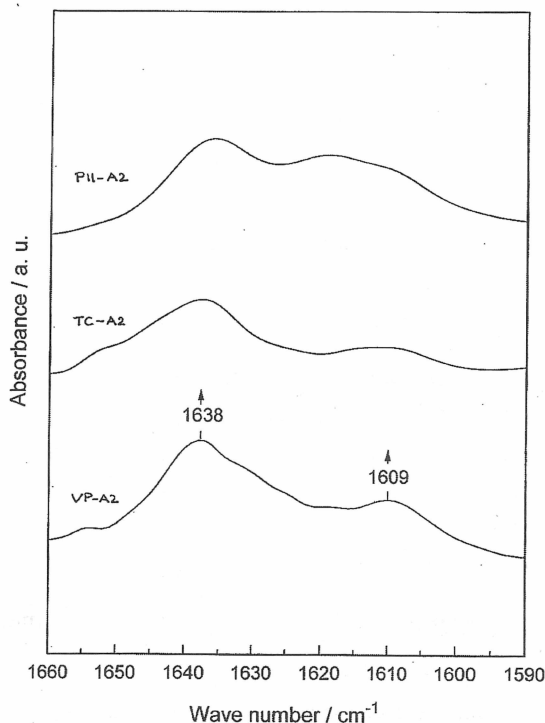
Figure 3. Graph of the degree of conversion depending on the material and light source

Stupanj konverzije veći je kod svih materijala polimeriziranih halogenom svjetiljkom Heliolux GTE. U odnosu prema ostalim materijalima najveći stupanj konverzije ustanovljen je kod Pertac II kompozitnog materijala polimeriziranog halogenom žaruljom ($67,33 \pm 3,14$) i plavim diodama ($57,83 \pm 3,87$). Najniže vrijednosti pokazao je Valux Plus i kod polimerizacije halogenom žaruljom ($54,93 \pm 1,33$) i plavim diodama ($53,59 \pm 5,39$).

Grafički prikaz stupnja konverzije u ovisnosti o vrsti materijala i uređaja za polimerizaciju prikazan je na Slici 3.

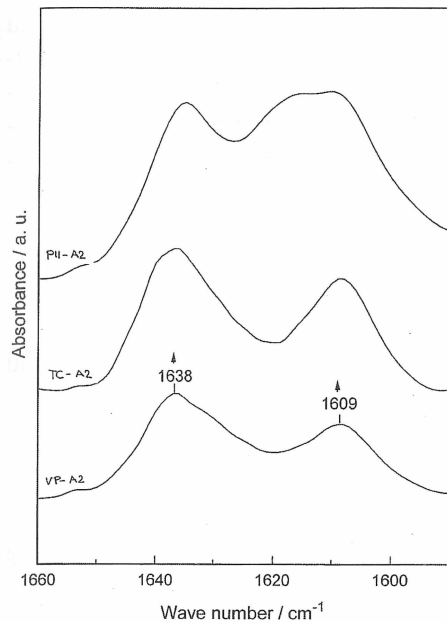
Spektri nepolimeriziranih uzoraka triju kompozitnih materijala rabljenih za ispitivanje stupnja konverzije prikazani su na Slici 4.

Spektre polimerizacijskog dosegla hibridnih kompozita na površini nakon osvjetljavanja halogenom žaruljom Heliolux GTE i nakon osvjetljavanja plavim diodama pokazuju Slike 5 i 6.



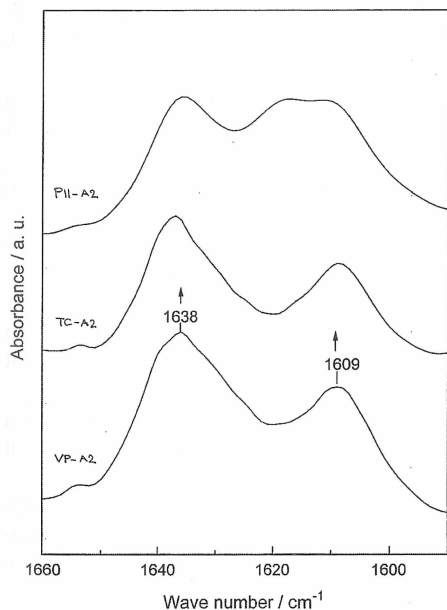
Slika 4. Spektri nepolimeriziranih uzoraka kompozitnih materijala rabljenih za ispitivanje stupnja konverzije

Figure 4. The spectra of unpolymersed composite materials used for determining the degree of conversion



Slika 5. Spektri polimerizacijskog dosega hibridnih kompozitnih materijala nakon osvjetljavanja halogenom žaruljom Heliolux GTE

Figure 5. The spectra of polymerized hybrid composite materials after illumination with halogen curing unit Heliolux GTE



Slika 6. Spektri polimerizacijskog dosega hibridnih kompozitnih materijala nakon osvjetljavanja plavim visokosjajnim svijetlećim diodama

Figure 6. The spectra of polymerized hybrid composite materials after illumination with blue superbright light emitting diodes.

Rasprava

Stupanj konverzije kod svih rabljenih materijala veći je pri uporabi halogene žarulje nego plavih dioda. No, ta razlika i nije toliko znatna ako se u obzir uzme da je jakost halogene žarulje 600 mW/cm^2 , a plavih dioda 9 mW/cm^2 . Plave diode pri napajanju istosmjernom strujom imaju maksimum spektra na 470 nm , što odgovara maksimumu apsorpcije kamforinona od 468 nm . Uzimajući u obzir intenzitet plavih dioda, stupanj konverzije i više je nego zadovoljavajući. Ovo se može objasniti time da je zbog niže energije zagrijavanja omogućena sporija reakcija procesa polimerizacije u samome materijalu, a time je dana mogućnost da što više molekula monomera stupi u reakciju.

Hibridni kompozitni materijali rabljeni u ovom eksperimentu sadrže kombinaciju anorganskog makropunila, najpovoljnijih svojstava tradicionalnih kompozita i mikropunila pirogenog silicija, čime se poboljšavaju svojstva organske matrice. Težinski udio punila kreće se između 70 do 85%, a osigurava bolja fizičko-mehanička svojstva od kompozitnih materijala s mikropunilom, manji koeficijent termičke ekspanzije, manje polimerizacijsko skupljanje i otpornost na apsorpciju vode.

Rezultati mnogih autora pokazuju postojanje razlike u stupnju polimerizacije različitih boja materijala. Tamnije boje kompozita i veća udaljenost od izvora svjetla pokazuju manji stupanj konverzije (14,15). Budući da se je ovdje rabila za sve uzorke boja A2, dobiveni su podatci rezultat različitog izvora svjetla te sastava materijala.

Anorgansko punilo utječe uvelike osim na fizičko-mehanička svojstva i na apsorpciju svjetla, osobito kod hibridnih kompozitnih materijala s ujednačenim, razmjerno pravilnim česticama punila, dok monomer sadržan u organskoj matrici određuje brzinu polimerizacije. Najčešće rabljeni monomer u kompozitnim smolama jest Bis-GMA. Kako bi se smanjila viskoznost, potrebna za kliničku uporabu, dodaje se razrjeđivač - komonomer, najčešće UDMA i TEGDMA. Budući da količina monomera pozitivno utječe na stupanj konverzije, proizlazi da što je veća količina dodanoga monomera veći će biti stupanj konverzije, ali nažalost i veće skupljanje kompozitne smole zbog bržega tijeka reakcije polimerizacije (16).

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da Pertac II ima najbolje rezultate stupnja konverzije za oba izvora

svjetlosti ($67,33 \pm 3,14$ za halogenu žarulju i za plave diode $57,33 \pm 3,87$), što se može povezati s njegovim kemijskim sastavom jer u usporedbi s Tetric Ceramom i Valux Plusom ima najveći udio monomera Bis-GMA, ali i fotoinicijatora i stabilizatora, koji utječu ne samo za brzinu polimerizacije već i za apsorpciju svjetla. Nažalost, nepravilan i neravnomjeran raspored i manja količina anorganskog punila nepovoljne su okolnosti za polimerizacijsko skupljanje materijala i temperaturni porast. Znano je da visok doseg konverzije nije dostatan parametar za kakvoću kompozitnog ispuna.

Najveći udio anorganskoga punila, prema uputama proizvođača, ima Valux Plus (oko 71% volumena), iako je pokazao slabiji stupanj konverzije od Pertac II kojem je udio anorganskog punila oko 61% volumena i Tetric Cerama s udjelom anorganskog punila oko 50% volumena. Anorgansko punilo smanjuje skupljanje kompozitnih smola, ali isto tako može reducirati konverziju monomera i nastanak polimerne mreže (17). Kod materijala s većim udjelom anorganskog punila veći je i udio fotoinicijatora, a to navodi na zaključak da je i veći stupanj konverzije što se ne slaže s ovdje dobivenim rezultatima. Iz estetskih razloga količina fotoinicijatora kao što je kamforinon, treba biti što niža, jer zbog žućkaste boje njegova količina inkorporirana u jezgru materijala može kompromitirati prilagodbu boje uz prirodni zub (7).

Najmanju razliku u stupnju konverzije između polimerizacije standardnom halogenom žaruljom i plavim diodama pokazao je Valux Plus ($54,93 \pm 1,33$ za halogenu žarulju i $53,59 \pm 5,39$ za plave diode).

Halogenim žaruljama jakost opada već nakon 50 sati uporabe, za razliku od LED-a kojima jakost pada tek nakon 1000 sati. Istraživanja Fujibayashia i sur. (18) pokazala su veći stupanj konverzije kod plavih dioda u usporedbi s halogenom žaruljom. No, žarulja rabljena u ovome pokusu velikog je intenziteta, a plave diode 66 su puta slabije od standardne Heliolux GTE žarulje, za razliku od Fujibayashijeva istraživanja u kojem je rabljen slabiji konvencionalni uređaj za polimerizaciju i 20 puta više plavih dioda. Tim činjenicama mogu se objasniti nepodudarnosti rezultata stupnja konverzije plavim diodama dobivenih u ovom ispitivanju s rezultatima dobivenih u navedenom autora.

Kako intenzitet halogene žarulje s vremenom uporabe polako opada, maksimum apsorpcije spek-

tra se pomiče te s vremenom neće biti u području maksimuma apsorpcije kamforinoma, što će rezultirati slabijom polimerizacijom. Plave diode će s obzirom na vrijeme trošenja pokazati jednoličnije rezultate, jer će im apsorpcijski spektar ostati u području maksimuma apsorpcije kamforinona.

Zaključak

Dok plave visokosjajne svijetleće diode ne budu prikladne za kliničku uporabu preostaje:

- redovito nadzirati jakost halogene žarulje,
- rabiti tehniku slojevite aplikacije kompozitnih materijala,
- polimerizirati iz dva izvora svjetla odgovarajućeg intenziteta,
- rabiti "soft-start" osvjetljavanje,
- produžiti vrijeme polimerizacije, ako je potrebno.

Literatura

1. PEUTZFELDT A. Resin composites in dentistry: the monomer system. *Eur J Oral Sci* 1997;105:97-116.
2. HOSODA H, YAMADA T, INOKSHI S. SEM and elemental analysis of resin composites. *J Prosthet Dent* 1990; 69:669-676.
3. GEURTSSEN W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci* 1998;106:687-695.
4. RUEGGEBERG FA. Precision of hand-held dental radiometers. *Quintessence Int* 1993;24:391-396.
5. TARLE Z, MENIGA A, RISTIĆ M, ŠUTALO J, PICHLER G. Polymerization of composites using pulsed laser. *Eur J Oral Sci* 1995;103:394-398.
6. LEE SY, GREENER EH. Effect of excitation energy on dentine bond strength and composite properties. *J Dent* 1994;22:175-181.
7. YOSHIDA K, GREENER EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent* 1994;22:296-299.
8. TARLE Z, MENIGA A, RISTIĆ M, ŠUTALO J, PICHLER G, DAVIDSON CL. The effect of the photopolymerization method on the quality of composite resin samples. *J Oral Rehabil* 1998; 25:436-442.
9. CHUNG KH, GREENER EH. Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J Oral Rehabil* 1990; 17:487-494.
10. SAKAGUCHI RL, DOUGLAS WH, PETERS MCRB. Curing light performance and polymerization of composite restorative materials. *J Dent* 1992;20:183-188.

11. SAKAGUCHI RL, PETERS MCRB, NELSON SR, DOUGLAS WH, POORT HW. Effects of polymerization contraction in composite restorations. *J Dent* 1992;20:178-182.
12. HANSEN EK, ASMUSSEN E. Correlation between depth of cure and temperature rise of a light-activated resin. *Scand J Dent Res* 1993;101:176-179.
13. RUEGGERBERG FA, HASHINGER DT, FAIRURST CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 1990;6:241-249.
14. TARLE Z. Procjena polimerizacijskog učinka pulsno-laserskog izvora svjetlosti u uzorku kompozitnog materijala. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu 1995. Disertacija.
15. RUYTER IE. Composites - characterisation of composite filling materials: reactor response. *Adv Dent Res* 1988; 2(1):122-129.
16. MULLER H, OLSSON S, SODERHOLM KJ. The effect of comonomer composition, silane heating, and filler type on aqueous TEGDMA leachability in model resin composites. *Eur J Oral Sci* 1997;105:362-368.
17. DEVLIN H, CASH AJ, WATS DC. Mechanical behaviour and structure of light-cured special tray materials. *J Dent* 1995;23:255-259.
18. FUJIBAYASHI K, ISHIMARU K, TAKAHASHI N, KOHNO A. Newly developed curing unit using blue light-emitting diodes. *Dentistry in Japan* 1998;34:49-53.

Polymerization of Composite Materials with Blue Superbright Light Emitting Diodes

Alena Knežević
Zrinka Tarle
Andrej Meniga
Jozo Šutalo
Goran Pichler
Mira Ristić

Department of Dental
Pathology
School of Dental Medicine
University of Zagreb

Summary

Light source for photopolymerization is of great importance to ensure an adequate clinical composite filling. Halogen lamp is the commonly used unit for polymerization of composite materials in everyday clinical conditions. The development of new blue superbright light emitting diodes of 450 and 470 nm wavelengths represents an alternative to the halogen lamp. The purpose of this study was to compare the degree of conversion of three hybrid composite materials Tetric Ceram (Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Pertac II (ESPE, Seefeld, Germany) and Valux Plus (3M Dental Products, St. Paul, MN) after illumination with the standard halogen lamp, Heliolux GTE (Vivadent, Liechtenstein) of 600 mW/cm² intensity and blue superbright light emitting diodes (Nichia, Japan) of minimal intensity of 9 mW/cm². The results revealed only a slightly higher degree of conversion values in the case of polymerization, with even 66 times stronger halogen lamp.

Key words: *degree of conversion, halogen curing unit, blue superbright light emitting diodes*

Acta Stomatol Croat
1999; 345—348

ORIGINAL SCIENTIFIC
PAPERS

Received: January 21, 1999

Address for correspondence:

Alena Knežević
Department of Dental
Pathology
School of Dental Medicine
University of Zagreb
Gundulićeva 5
10000 Zagreb, Croatia

Introduction

Dental composite resins were introduced in the early seventies as a material of choice for reconstruction in the frontal region. Due to successful progress in the physical and mechanical properties of composites, they are today commonly used for fillings in the distal area (1). They consist of organic polymer matrix, inorganic filler and silanized coupling agent which connect organic matrix with inorganic part.

As an inorganic filler quartz, Ba-silicium glass, zirconium, litiu-aluminium fluorosilicat glass and amorph silica are used. To achieve adequate radi-

opacity of the material barium, strontium, zinc, yttrium and ytterbium oxide are added (2).

Organic matrix is made from one or more monomers. The most often used monomer in composite resins is Bis-GMA (bisfenol A-glycidil methacrylate), and/or UDMA (urethan dimethacrylate) and co-monomers (EGDMA, DEGDMA, TEGDMA). Different additives such as initiators (camphorquinone), co-initiators (dimetil-aminobenzoid acid ester), inhibitors of polymerization and photostabilizers are also incorporated in the polymer matrix (3).

By light cured composite resins light source of adequate intensity and wavelength from 400 to 500

nm activates light sensitive substance camphorquinone with maximum absorption at 468 nm. When this molecule is excited at higher energetic level by absorption of adequate quantum of energy ("triplet state") it is able to react with reducing agents (4). It will result in the formation of free radicals which initiate the polymerization process.

The degree of conversion of composite resins is determined by the number of double carbon bonds (C=C) which are converted in single bonds (C-C) (5,6,7). It depends on the material composition, light source properties, distance from light source and illumination time, and ranges from 43.5 to 73.8% when standard curing unit is used (8,9).

With composite resin polymerization two physical phenomena are connected:

- volumetric shrinkage and
- heating (10).

Composite resins contract about 3% during polymerization, and the whole volumetric contraction can be divided into the pre- and post-gelation phase. Volumetric changes in the pre-gelation phase might be compensated by continued flow of the material. In the post-gelation phase polymer contraction is connected with modulus of elasticity; the material becomes stiffer and flow of the material is not possible thus resulting in stress and adhesion fractures on tooth-composite filling interface or cohesive fracture in the material itself, enamel or dentine (11).

During the setting mechanism of composite materials temperature increase occurs which can cause pulp damage. This is a consequence of the halogen curing unit influence and setting reactions of the material itself during the polymerization process (12).

Higher degree of conversion with lower material shrinkage could be obtained by using pulsed laser polymerization. While its use is not clinically acceptable, some experiments with blue superbright light emitting diodes (LED) with wavelength of 470 nm have been performed.

The aim of this study was to compare the degree of conversion of three hybrid composite materials after illumination with standard halogen curing unit and blue superbright light emitting diodes.

Materials and methods

In this investigation polymerization effect of standard curing unit Heliolux GTE (Vivadent, Liechtenstein) of 600 mW/cm² intensity and three LED (Nichia, Japan) with light intensity of 9 mW/cm² (Figure 1) was analysed. Light intensity was determined with Curing Radiometer Model 100 (Demetron Research Corporation, Danbury, CT, USA). Blue diodes were connected with stabilized power supply (K.E.R.T. Mod. AT 5D) (Figure 2). Composite materials used for determination of degree of conversion, their properties, sort of inorganic and organic filler, particle size and volume of inorganic filler are shown in Tables 1 and 2.

Determination of the degree of conversion

Composite material samples were placed between two Mylar sheets and pressed to 0.1 mm thickness by pressure of 10⁷ Pa. Unpolymerized material, pressed and placed between two Mylar sheets was light cured for 40 sec with light source adapted on the upper sheet. For each material five measurement were made. After the separation from Mylar sheets FTIR (Fourier transform infrared spectrometry) spectra of polymerized samples were scanned in the transmission mode using Perkin Elmer Spectrometer Model 2000 (Perkin Elmer, Beaconsfield, Bucks, England), in infrared spectrum from 4000 to 400 cm⁻¹. Unpolymerized samples were mixed with pure KBr. The spectra were analysed after subtracting background and conversion in the absorption mode. Ratios of absorption maximums were calculated according to the F.A. Rueggebergs base-line method (13). The degree of conversion (DC) was calculated from equivalent aliphatic/aromatic ratios of cured (C) and uncured (U) samples according to the following formula:

$$\% \text{ conversion} = (1 - (C/U)) \times 100\%$$

Results

The degree of conversion values of composite resins samples are shown in tables and graphs as mean values and standard deviations of five repetitive measurements. The samples were made in the sa-

me way for both polymerization methods. The mean values and standard deviations were calculated using Student T-test. The results obtained after curing of composite samples by blue LED's were compared with the results of polymerization values obtained with halogen curing unit.

The results of the degree of conversion are shown in Table 3.

The degree of conversion is higher for all the materials polymerized by halogen curing unit Heliolux GTE. The degree of conversion is highest for Pertac II composite material cured by halogen lamp (67.33 ± 3.14) and blue LED's (57.83 ± 3.87). Valux Plus polymerized by halogen curing unit (54.93 ± 1.33) and blue LED's (53.59 ± 5.39) showed the lowest results.

Graphical representation of the degree of conversion depending on the material and curing unit is shown in Figure 3.

The spectra of uncured samples of three composite materials used for determination of the degree of conversion are shown in Figure 4.

The spectra of cured hybrid composite resins after illumination with halogen curing unit Heliolux GTE and blue LED's are shown in Figures 5 and 6.

Discussion

The degree of conversion for all the materials used was higher in the case of illumination with standard halogen curing unit than with blue LED's. However, such difference is not very important because the intensity of halogen curing unit was 600 mW/cm^2 and of blue LED's, only 9 mW/cm^2 . Blue diodes have a maximum spectra on 470 nm which corresponds to maximal absorption of camphorquinone at 468 nm. Taking into account the light intensity of blue LED's, the degree of conversion is more than satisfying because due to the low curing energy slower polymerization reaction in the material is made possible, and more molecules can be included in the reaction.

The hybrid composite materials used in this study consist of a combination of inorganic macrofillers with the best properties of traditional composites and microfillers of pyrogen silica used to improve the handling properties of organic matrix. The weight percent of inorganic filler is between 70 and 85%,

and ensures better physical and mechanical properties of composites compared to the microfilled composites, lower coefficient of thermal expansion, lower polymerization shrinkage and resistance to water absorption.

The results of some authors have shown differences between the degree of polymerization of different shades of the material. The darker shades of composites, as well as higher difference from light source showed a lower degree of conversion values (14,15).

In this study A2 shade was used for all the materials tested and the results obtained are the consequence of different light sources and different material composition.

Inorganic fillers influence not only the physical and mechanical properties but also the light absorption, particularly in hybrid composite materials with relative regularly dispersed inorganic filler particles, while monomer in organic matrix is responsible for the duration of polymerization. The most used monomer in composite resins is Bis-GMA. To decrease the viscosity, needed in clinical use, UDMA and TEGDMA as diluting agents are added to the monomer. The knowledge that the amount of monomer positively influences the degree of conversion, it could be expected that a higher amount of monomer leads to a higher degree of conversion. However on the other hand, higher polymerization shrinkage of composite resin is a consequence of faster setting reaction (16).

The results obtained show that Pertac II has the best results of the degree of conversion for both light sources (67.33 ± 3.14 for halogen curing unit and 57.33 ± 3.87 for blue diodes) which can be connected with its chemical composition because, compared to Tetric Ceram and Valux Plus, it has the highest amount of Bis-GMA monomer, photoinitiators and stabilizers, responsible not only for the speed of polymerization reaction but also for the light absorption. Unfortunately, irregular distribution and lower amount of inorganic filler are unsuitable conditions for polymerization shrinkage and temperature increase. It is known that a high degree of conversion is an insufficient parameter for composite filling quality.

Valux Plus has the highest amount of inorganic filler (about 71% V) although it has shown a lower

degree of conversion than Pertac II, which has inorganic filler amounting to about 61% of volume and Tetric Ceram with 50% V of inorganic filler. Inorganic filler decreases polymerization shrinkage of composite resins, but it can also reduce monomer conversion and formation of polymer network (17). Materials with a higher inorganic filler amount have a higher amount of photoinitiator also, which heads to the conclusion that the degree of conversion is also higher. That is not confirmed by the results obtained in this study. For aesthetic reasons the amount of photoinitiator, such as camphorquinone, must be as low as possible, because its yellow colour, incorporated in corn of the material, could compromise colour adaptation to the natural tooth (7).

The lowest difference between polymerization with standard curing unit and blue diodes was demonstrated by Valux Plus (54.93 ± 1.33 for halogen lamp and 53.59 ± 5.39 for blue diodes).

The light intensity of halogen curing units decreased after 50 hours use, while by blue LED's the intensity decreased after 1000 hours. Studies by Fujibayashi et al. (18) have shown a higher degree of conversion by blue diodes, compared to conventional curing unit. However, in this study blue LED's were 66 times weaker than the high power standard curing unit Heliolux GTE. Compared to Fujibaya-

shi's study a weaker conventional curing unit for photopolymerization and 20 times more blue diodes were used. This could be the explanation for the disagreement of the results on the degree of conversion with blue LED's obtained in this experiment and in the investigation of Fujibayashi.

The light intensity of the standard curing unit decreased with time. The maximum of the absorption spectra is shifted and is no longer in the spectra area of camphorquinone, resulting in lower polymerization. Blue diodes show more uniform results during longer period, because its absorption spectra remains in resulting the absorption maximum of camphorquinone.

Conclusions

Until the blue superbright light emitting diodes are suitable for clinical use it is necessary to:

- check regularly the light curing unit intensity
- use the incremental technique of composite material placement
- polymerize from two light sources of adequate intensity
- use "soft-start" curing units
- increase the curing time if necessary.