

# Suvremeni debeloslojni (*bulk-fill*) kompoziti s ultra-kratkim vremenom polimerizacije

Manuela Milošić  
Dalibor Pavičić  
doc. dr. sc. Danijela Marović<sup>2</sup>

[1] studenti 4.godine, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu  
[2] Zavod za endodonciju i restaurativnu stomatologiju, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

## Uvod

Iznimna svojstva kompozitnih materijala učinila su ih neizostavnom komponentom suvremene stomatološke prakse. Od svoje pojave 1937. godine do danas višestruko su mijenjani i usavršavani radi poboljšanja fizičko-mehaničkih, bioloških, optičkih i estetskih svojstava. Unatoč brojnim zahtjevima koje su suvremeni kompozitni materijali zadovoljili, ostao je problem manipulacije te dugotrajne i složene aplikacije. Na tržištu se, kao potencijalno rješenje, pojavljuju *bulk-fill* kompoziti. *Bulk-fill* je jedini oblik kompozitnih materijala koji se može pohvaliti polimerizacijom do dubine od 4 mm. To mu svojstvo omogućuje postavljanje u jednom sloju, a samim time je i vrijeme potrebno za izvođenje restaurativnog postupka znatno skraćeno. Težnjom da rad bude što kvalitetniji, a vrijeme rada što kraće, spoj aplikacije u debljem sloju i kratkog vremena polimerizacije čini ga osobito atraktivnim.

## Sastav kompozitnih materijala

Spoj organske matrice, anorganskih čestica punila i vezivnog sredstva čini temelj strukture kompozitnih materijala. Iako prisutni u znatno manjim količinama, jednako su važni i inicijatori polimerizacije, stabilizatori i pigmenti. Povezivanjem komponenti u složenu cjelinu omogućeno je unaprjeđenje svojstava novog materijala u odnosu na zasebna svojstva pojedinačnih komponenti (1).

## Organska matrica

Organska ili smolasta matrica je građena od molekula monomera koji prilikom procesa polimerizacije konvertiraju u polimernu mrežu. Ona određuje brojne fizičko-kemijske parametre poput reaktivnosti i stupnja

polimerizacije, polimerizacijskog skupljanja, viskoznosti, refraktornog indeksa, apsorpcije vode i topljivosti (1). Najčešće upotrebljavani monomeri u suvremenim kompozitnim materijalima su metakrilatnog podrijetla (1). Mogu biti prisutni samostalno ili u kombinaciji s drugim vrstama monomera. Najčešće korišten difunkcijski monomer je bisfenol-A-glicidil-metakrilat (bis-GMA) (2). Bis-GMA omogućuje stvaranje umreženog polimera relativno niskog skupljanja, povećane krutosti, čvrstoće i manje apsorpcije vode (1). Zbog velikog stupnja viskoznosti koji otežava manipulaciju materijalom, potrebno ju je razrijediti drugim niskoviskoznim monomerima. U tu se svrhu primjenjuju modifikatori viskoznosti poput uretan-dimetakrilata (UDMA), etilenglikoldimetakrilata (EGDMA), bisfenol-A-etil-metakrilata (bis-EMA), metil-metakrilata (MMA), metakrilne kiseline (MAA) ili najčešće trietilenglikol-dimetakrilat (TEGDMA) (2, 3). Drugi najčešće korišteni monomer je UDMA. Svoje mjesto opravdava niskom viskoznošću, unaprjeđenjem stupnja polimerizacije i trajnosti materijala poboljšavajući žilavost i fleksibilnost osnovnog polimernog lanca. Njegov glavni nedostatak je visoko polimerizacijsko skupljanje (5-9%) (1). U svrhu smanjenja polimerizacijskog skupljanja na tržištu se pojavljuju nove vrste monomera s karakteristikama ekspanzije ili mirovanja u procesu polimerizacije. Neki od njih su: spiroortokarbonati, epoksi-poliol sustav, smole na bazi siloksana-oksirana, molekule velike molekulske mase (dimetakrilat multietilen glikol) te ormoceri (2). Ipak, najviše kompozitnih materijala sadrži kombinaciju obiju osnovnih vrsta monomera (bis-GMA/UDMA/TEGDMA). Osim vrste,

važna je i veličina molekule monomera. Što je molekula monomera manja, stvara se veći broj kovalentnih veza u nastanku konačnog polimera što rezultira porastom stupnja polimerizacijskog skupljanja (1, 2). U svrhu rješavanja tog problema, u praksi se sve češće upotrebljavaju oligomeri visoke molekularne mase.

## Čestice punila

Povećanje udjela čestica punila u kompozitnim smolama doprinosi poboljšanju fizičkih svojstava materijala. U uporabi su kristalinični kvarc, pirogeni koloidni silicijev dioksid, borosilikatno staklo, aluminosilikati barija, stroncija, litija, cirkonija i kositra, barijev sulfat te itrijev i iterbijev trifluorid (1). Utječu na smanjenje koeficijenta toplinske ekspanzije i polimerizacijskog skupljanja, povećanje modula elastičnosti, čvrstoće i otpornosti na trošenje, translucenciju, opalescenciju i radioopacitet (1, 2). Za postizanje translucencije nužno je osigurati podudaranje refraktornih indeksa polimerizirane mješavine monomera i čestica punila, a radioopacitet se postiže uporabom elemenata s visokim atomskim brojem (1). Osim sastava, važna svojstva su veličina, oblik i silanizacija površine čestica punila. Čestice mogu varirati u svojoj veličini.

1. Podjela kompozitnih materijala temeljena na različiti veličini čestica punila glasi:

- Makropunjeni (konvencionalni) kompozitni materijali - veličina čestica punila iznosi 20 - 50  $\mu\text{m}$ , velike čestice uzrokuju hrapavost ispuna, lošu estetiku zbog diskoloracije i nemogućnosti dobrog poliranja.
- Mikropunjeni kompozitni materijali - veličina čestica punila iznosi 0,02 - 0,04  $\mu\text{m}$ , nešto su lošijih fizikalnih svojstava,

- ali visoke poliranosti i estetskog izgleda.
- c. Hibridni kompozitni materijali - veličina čestica punila iznosi 0,04 - 5 μm, makropunilo doprinosi poboljšanim mehaničkim svojstvima, a mikropunilo omogućuje uspješnije poliranje.
- d. Kompozitni materijali s nanopunilom - veličina čestica punila iznosi 0,015 - 0,05 μm, sadrži povećani udio punila te unaprijeđena mehanička svojstva (4).

Čestice manje veličine omogućuju bolje završno poliranje materijala, a vjerojatnost degradacije materijala tijekom vremena je reducirana (2). Po obliku se razlikuju čestice nepravilnog i kuglastog oblika. Čestice nepravilnog oblika su po pitanju dugotrajnosti materijala poželjnije u odnosu na one kuglastog oblika.

#### Vezujuće sredstvo

Povezivanje organske matrice i čestica punila ne bi bilo moguće bez vezujućeg sredstva. Ono pomoću kemijske ili mehaničke veze omogućava raspodjelu naprezanja između matrice i punila te sprječava hidrolitičku degradaciju nastalog spoja i potencijalne lomove unutar materijala (1, 3). Kao vezujuće sredstvo najčešće se koriste organosilani (osobito *γ*-metaksiloksipropiltrimetoksisilan), a površinski tretman čestica punila zove se silanizacija (1, 4). Budući da su silani bifunkcijske molekule, na jednom kraju ostvaruju siloksanse veze između silanizirajućih skupina i hidroksilnih skupina anorganskog punila, dok na suprotnom kraju sadrže metakrilatne skupine koje pri kemijskoj ili svjetlosnoj aktivaciji stvrdnjavanja smole podliježu adicijskoj polimerizaciji (1, 4).

#### Ostale komponente

Iako zastupljeni u nešto manjem postotku, za postizanje optimalnih svojstava materijala jednako su važni inicijatori polimerizacije, inhibitori polimerizacije, stabilizatori boje i pigmenti.

Odvijanje polimerizacije ne bi bilo moguće da nema fotoinicijatora. Fotoinicijator je tvar koja se apsorpcijom određenih valnih duljina aktivira i postaje slobodni radikal. Prvi fotoinicijator je reagirao na UV svjetlost i po kemijskom sastavu bio je benzoin eter. No, kako je UV svjetlost

štetna za terapeuta (katarakta) i pacijenta (učinak na sluznicu i mikrofloru), potisnut je iz uporabe. Zamijenili su ga fotoinicijatori koji reagiraju na vidljivu svjetlost (5). Ovisno o vrsti fotoinicijatora, reakcija stvaranja slobodnih radikala može biti tip 1 ili tip 2. Tip 1 fotoinicijatori sastoje se samo od jednog elementa koji se raspadne na jedan ili više slobodnih radikala, dok se tip 2 fotoinicijatori sastoje od dva elementa koja međusobnom reakcijom stvaraju slobodni radikal i započinju polimerizaciju. Najpoznatiji i najkorišteniji fotoinicijatorski sustav je kamforkinon tip 2. Apsorpcijski spektar kamforkinona je između 425 nm i 495 nm s apsorpcijskim maksimumom oko 470 nm. Prepoznatljiv je po svojoj žutoj boji što ujedno daje i obojenje kompozitu. Stoga je bitno optimizirati njegovu koncentraciju da ne dođe do prevelikog obojenja kompozita. Suočeni s činjenicom da je pacijentu sve bitnija estetika, a pod estetikom se misli prirodno bijela boja zuba, mnoge tvrtke su započele potragu za drugim fotoinicijatorima (5). Jedan od alternativnih fotoinicijatora je Lucirin TPO tip 1. Njegov apsorpcijski spektar je znatno uži od kamforkinona i kreće se između 390 nm i 410 nm. Najčešće se koristi u kombinaciji s kamforkinonom kako bi smanjio obojenje. Drugi fotoinicijator je fenil-propanon (PPD) tip 2 kojeg karakterizira širok apsorpcijski spektar između 390 i 460 nm. Također, koristi se u kombinaciji s kamforkinonom. Najnoviji alternativni fotoinicijator je Ivocerin (derivat dibenzoil-germanija). Spektar apsorpcije mu je između 390 nm i 445 nm. Njegova najveća prednost je što ima najveću apsorpciju svjetlosti – od 0,30 do 0,40 AU u usporedbi s drugima kojima se kreće oko 0,05 AU (5).

U svrhu osiguravanja nesmetane manipulacije materijalom pod izvorom svjetla te adekvatnog skladištenja materijala bez opasnosti od spontane polimerizacije, u strukturu materijala uvršteni su inhibitori polimerizacije. Dodaju se u koncentracijama od 0,1% (1). Najčešće se primjenjuju inhibitor fenolnog tipa 4-metoksifenol ili p-metoksifenol (PMP), a nešto rjeđe i butilirani hidroksitoluen (1). Nadalje, stabilizatori boje osiguravaju očuvanje boje kemijski polimerizirajućih materijala apsorpcijom UV-zračenja ispod 350 nm koja mogu uzrokovati

diskoloracije (2). Najčešće upotrebljavani su benzofenoni, benzotriazoli i fenilsalicilati. Kako bi izgled restauracije bio što prirodniji, a odstupanje od estetike zuba što manje, u sastav materijala uvrštavaju se brojni pigmenti u obliku metalnih oksida koji osiguravaju različite nijanse.

#### Svojstva

Usna šupljina je dinamična sredina sklo-na brzim promjenama temperature, pH-vrijednosti, salivacije i žvačnog opterećenja. Tako promjenjiv okoliš predstavlja visoke zahtjeve dentalnim materijalima koji u svim uvjetima moraju ostati biokompatibilni i neškodljivi za pacijenta. Da bi se očuvala strukturna trajnost ispunja i adekvatna estetika, materijali moraju zadovoljiti određena fizičko-mehanička i optička svojstva. Neka od poželjnih fizičko-mehaničkih svojstava kompozita su tvrdoća, čvrstoća i elastičnost (1). Kompoziti koji posjeduju ta svojstva imaju sposobnost odupiranja plastičnim deformacijama uslijed utiskivanja drugih tvrdih materijala, pružaju otpor djelovanju sila te dobro podnose savijanja uzrokovana mastikatornim silama. Fizičko-mehanička svojstva kompozita koja narušavaju njihovu funkcijsku dugovječnost su toplinska i električna provodljivost, hidropska i termička ekspanzija te polimerizacijsko skupljanje (1). Toplinska i električna provodljivost u usnoj je šupljini osobito nepoželjna zbog opasnosti od zagrijavanja pulpe i potencijalnih stvaranja galvanskih članaka koji stvaraju bolne senzacije. Vlažni okoliš dovodi do problema apsorpcije vode u strukturu materijala zbog čega on postaje dimenzijski nestabilan, odnosno ekspandira. Sličan se problem javlja i po pitanju toplinske ekspanzije koja je uzrokovana 2-6 puta većim koeficijentom toplinske ekspanzije materijala (1). To znači da se materijal u većem obujmu širi i skuplja pod utjecajem različite temperature u odnosu na zub. Važan problem predstavlja i polimerizacijsko skupljanje. Kako proces polimerizacije podrazumijeva formaciju velikih umreženih polimernih lanaca povezivanjem jedinica monomera, monomerne jedinice koje su nekoć bile raspršene u materijalu sada putuju prema krajevima lanaca kako bi se za njih vezale. To za posljedicu ima skupljanje materijala. Polimerizacijsko skupljanje

nje u prosjeku iznosi od 1.5-5% te dovodi do stvaranja polimerizacijskog stresa (1). Na pojavu stresa utječu i visoke vrijednosti konfiguracijskog faktora, modul elastičnosti, svojsvo tečenja te stupanj konverzije materijala (6, 7). Ako se stres pojavi u prijelaznoj fazi (dok materijal nije u potpunosti postao rigidan), moguće ga je kompenzirati tečenjem preostalog tekućeg materijala u područje stresa (6). Kako proces polimerizacije napreduje, materijal postaje sve rigidniji te se stres više ne može kompenzirati tečenjem. Povećanje polimerizacijskog stresa prati povećanje stupnja konverzije gotovo linearnom putanjom, a nastupom posljednjegelacijske faze stres eksponencijalno raste zbog povećane krutosti polimerne mreže (6). Stres kompromitira kvalitetu rada te dovodi do niza nepoželjnih strukturnih promjena. Uzrokuje formaciju rubne pukotine koja predstavlja rizično mjesto za skupljanje naslaga i formiranje sekundarnog karijesa (6). Osim toga, frakture mogu nastati i u unutrašnjosti ispunjena (ako je veza kompozit-tvrdo zubno tkivo jača od veze ostvarene u strukturi ispunjena) ili u caklini (6). Također, uzrokuje mikropropuštanja, preosjetljivosti i diskoloracije ispunjena (6). Za konvencionalne kompozite se prakticira kosa aplikacija materijala u 2 mm debelom sloju koji povezuje dvije stijenske kaviteta koje nisu međusobno nasuprotne (kako bi se postigla adekvatna polimerizacija i izbjegla pojava stresa u kavitetima s visokim C-faktorom) te modificirani protokoli osvjetljavanja (pulsno odgođena polimerizacija). Adekvatna polimerizacija ključna je za ostvarenje biokompatibilnosti i trajnosti restauracije. Zadovoljavajuća svjetlosna polimerizacija i odgovarajuća svjetlosna aktivacija osiguravaju dobre karakteristike materijala. Određivanje stupnja polimerizacije moguće je izravnim ili neizravnim načinom. Neizravan način podrazumijeva usporedbu sa mikrotvrdoćom materijala dok izravan način određuje broj reagiranih dvostrukih veza koje su u procesu polimerizacije postale jednostruke - stupanj konverzije. Preciznije određivanje polimeriziranosti pružaju izravne spektrofotometrijske metode poput Fourier transform infracrvenu spektrometrije ili Ramanove spektrometrije iako ni podaci dobiveni tim metodama nisu u potpunosti točni. Među optička svojstva kompozitnih

materijala ubrajamo translucenciju i opalescenciju. Osim utjecaja na estetiku restaurativnog postupka, ova svojstva imaju ključnu ulogu u procesu polimerizacije. Za postizanje zadovoljavajuće polimerizacije, ali i prirodnog izgleda restauracije, materijal mora posjedovati optimalan omjer translucencije i opalescencije pri čemu veća translucencija omogućava veću dubinu prodiranja polimerizacijskog svjetla, a posljedično i veću dubinu polimerizacije.

### Polimerizacija

Da bi kompozitni materijal iz plastičnog stanja pretvorili u čvrsti materijal, potrebno je inicirati polimerizaciju. Stupanj polimerizacije je važna značajka kompozitnih materijala jer o njezinom tijeku ovisi mnoga svojstva. Jednostavno rečeno, reakcija polimerizacije označava povezivanje monomera u polimerni lanac. Prema vrsti, ona može biti adicijska i kondenzacijska. Glavna razlika je ta što kondenzacijskom nastaje nusprodukt, na primjer voda ili alkohol, dok u adicijskoj ne nastaje (8). Za kompozitne materijale karakteristična je adicijska polimerizacija vinilnih slobodnih radikala (5).

Općenito, svaka vrsta polimerizacije se očituje u tri stupnja (1):

1. Inicijacija
2. Propagacija
3. Terminacija

Kako bi započeli polimerizaciju, potrebno je dovesti energiju. Ona može biti kemijska, toplinska ili svjetlosna. Kompozitni materijali u restaurativnoj dentalnoj medicini su najčešće svjetlosno-polimerizirajući. Sama reakcija polimerizacije počinje osvjetljavanjem materijala pri čemu se aktivira fotoinicijator i nastaje slobodni radikal. Jednom stvoreni slobodni radikal putuje smolastim medijem kompozitnog materijala dok se ne sudari s dvostrukom kovalentnom vezom monomera. Rezultat sudara slobodnog radikala i dvostruke veze je „aktivacija monomera“, odnosno monomer dobiva radikalna svojstva. Time završava faza inicijacije. Aktivirani monomer u fazi propagacije počinje se povezivati s drugim monomerima i stvarati polimerni lanac. Kada se dva rastuća kraja polimera radikalnog karaktera sudare i ostvare kovalentnu vezu, rast lanca je zaustavljen i nastupa faza terminacije, odnosno

polimerizacija je završena (8). No, to ne znači da su sve molekule monomera povezane u polimer. Zbog porasta viskoznosti materijala tijekom reakcije polimerizacije, ograničena je pokretljivost slobodnih radikala i brojne molekule ostaju zarobljene u polimernoj mreži.

Oko 20-50% veza u procesu polimerizacije ostaje nekorišteno, no to ne znači da ista količina monomera nije uključena u polimernu mrežu (1). Budući da je za povezivanje monomera u metakrilatnu mrežu dovoljno da reagira samo jedna od dvije kovalentne veze prisutne u strukturi monomera, stupanj konverzije monomera često je veći te se stoga ne smije poistovjetiti sa stupnjem konverzije dvostrukih veza. Oko 5-10% neizreagiranih veza monomera nalazi se u obliku slobodnih metakrilatnih molekula koje mogu biti isprane u usnu šupljinu te izazvati citotoksične učinke (1).

### Bulk-fill kompoziti

Kompleksna i dugotrajna izrada ispunjena od konvencionalnih kompozita potaknula je znanstvenike na potragu za novim rješenjima. U tu svrhu provedene određene korekcije sastava kompozitne smole što je za rezultat imalo formiranje nove vrste kompozitnih materijala, nazvanih *bulk-fill*, odnosno debeloslojni po načinu uporabe. Zahvaljujući povećanoj dubini polimerizacije od 4-5 mm moguće ih je postavljati u duboke kavitete u jednom sloju uz znatnu uštedu vremena (6, 9). Osim prednosti brze izrade restauracije, na taj se način izbjegava rizik zaostajanja mjehurića zraka i nečistoća između polimeriziranih slojeva koje se mogu pojaviti u restauracijama izrađenim tehnikom slojevanja (9).

Bulk kompoziti se dijele na:

1. Nisko-viskozne
2. Visoko-viskozne
3. Dualno-polimerizirajuće
4. Sonično-aktivirane (4).

Nisko-viskozni, odnosno tekući *bulk-fill* kompoziti, lako se unose i adaptiraju uz stijenske kaviteta bez uporabe dodatnog stomatološkog pribora (3). Pokazuju dobru polimerizaciju, ali nisku površinsku tvrdoću i modul elastičnosti zbog čega zahtijevaju postavu 2 mm debelog površinskog sloja visoko-viskoznog *bulk-fill* ili konvencionalnog

kompozita (3, 4, 6, 9). Za razliku od njih, visoko-viskozni *bulk-fill* kompoziti postavljaju se samostalno zahvaljujući boljim mehaničkim svojstvima, no zahtijevaju primjenu instrumenata pri aplikaciji u kavitet zbog teže adaptacije uz kavitetne rubove i stijenke (9). Iako većina *bulk-fill* kompozita polimerizira svjetlosnom aktivacijom, nekolicina njih sadrži i sposobnost kemijski aktivirane polimerizacije. Takve materijale nazivamo dualno-polimerizirajućim *bulk-fill* kompozitima pri čemu se površina ispunja polimerizira svjetlosnom aktivacijom, dok se duboki slojevi ispunja polimeriziraju kemijskom aktivacijom (4). Takav način polimerizacije omogućuje postavljanje ispunja u slojevima dubljim od 5 mm (4). Sonično-aktivirani *bulk-fill* kompoziti su zapravo visoko-viskozni materijali koji se koriste ultrazvučnim vibracijama kako bi postigli smanjenje viskoznosti materijala u procesu aplikacije u kavitet (3, 4). Kasnije se materijal vraća u visoko-viskozno stanje. Može se reći da tako dobivamo najbolje iz oba svijeta - izvrsna mehanička svojstva visoko-viskoznih materijala te prednost adekvatne adaptacije tekućeg kompozita. Moguće ga je postavljati u dubini i do 5 mm (3, 4). Na pojavu polimerizacijskog stresa u najvećoj mjeri utječu volumetrijsko skupljanje te modul elastičnosti materijala (4). Ta dva svojstva ovisna su o omjeru anorganske i organske komponente prisutne u strukturi materijala (4). Povećanom polimerizacijskom skupljanju pridonosi veći udio monomera koji u procesu polimerizacije konvertiraju u polimer. Suprotno tome, povećanje udjela anorganskih čestica punila uzrokuje smanjeno polimerizacijsko skupljanje, ali istovremeno povećava modul elastičnosti (smanjuje elastičnost materijala) koji dovodi do porasta stresa (4). Kako bi se

razvoj stresa smanjio na najmanju moguću mjeru, odnosno postiglo smanjeno polimerizacijsko skupljanje uz istovremeno očuvanje odgovarajućeg modula elastičnosti, u sastav kompozitne smole uključene su inovativne komponente. Neke od njih su:

1. Prepolimerizirane čestice - stres relaksatori (izofiler) - posebno punilo niskog modula elastičnosti koje djeluje kao opruga koja se lagano rasteže prilikom porasta sila u procesu polimerizacije (4).
2. Polimerizacijski modulatori - povećanje fleksibilnosti monomera uz istovremeno produžavanje pregel faze u svrhu smanjenja nastanka stresa u procesu polimerizacije (stres smanjen za 60% u odnosu na ostale tekuće kompozite) (3, 4, 6, 10). Neki od njih mogu u svom sastavu imati inkorporirane fotoaktivne skupine koje kontroliraju polimerizacijsku kinetiku (10). Kao rezultat toga može doći do usporene kinetike konverzije koja dovodi do produljene naknadne polimerizacije (10).
3. Visoko reaktivni sustavi fotoinicijatora - Ivocerin (potiče polimerizaciju do dubine od 4 mm).
4. Modificirani monomeri visoke molekularne mase (7, 9) - povećanjem molekularne mase monomera te smanjenjem udjela organskog matriksa postignuto je nisko polimerizacijsko skupljanje (6). Koristi se aromatski uretanski dimetakilat (AUDMA).
5. Adicijski fragmentacijski monomer (AFM) - tijekom polimerizacije središnja skupina monomera fragmentira u svrhu smanjenja stresa. Fragmenti imaju sposobnost ponovne polimerizacije u nižem stresnom stanju (4).

Osim novih komponenti koje im omo-

gućuju smanjeno polimerizacijsko skupljanje i stres, *bulk-fill* kompoziti razlikuju se od konvencionalnih i po svojstvu visoke translucencije. Visoka translucencija uvjet je za povećanje dubine polimerizacije, odnosno omogućava penetraciju svjetla polimerizacijskog uređaja u dublje slojeve materijala te aktivaciju dublje smještenih fotoinicijatora (6, 9). Na taj se način omogućava aplikacija materijala u jednom sloju što pogoduje uštedi vremena prilikom izrade restauracije. Povećanje translucencije postiže se smanjenjem udjela čestica punila uz istovremeno povećanje njihovih dimenzija (4, 6, 9, 10). To za posljedicu ima smanjenu dodirnu površinu između čestica punila i matriksa čime je ujedno smanjeno i raspršenje, odnosno povećano je prodiranje svjetla u procesu polimerizacije (4, 6). Većina materijala pokazuje povećanje stupnja translucencije tijekom polimerizacije te tako omogućuje povećanu učinkovitost svjetlosne aktivacije na većim dubinama (10). Suprotno tome, na tržištu postoje materijali koji pokazuju visoku translucenciju nepolimeriziranog materijala uz njeno postupno smanjenje tijekom iluminacije (Aessencio tehnologija, slika 1) (10, 11). Iako pokazuju dobro prodiranje svjetlosti u početnim fazama osvjetljavanja, problem kod ovakvih materijala javlja se zbog toga što su gornji slojevi materijala više izloženi polimerizacijskom svjetlu od onih dubljih te se u površinskim slojevima prije događa konverzija uz posljedični porast opaciteta (10). Zbog smanjenja translucencije i posljedične atenuacije svjetla na površini, može se dogoditi nedovoljna polimeriziranost dubokih slojeva materijala što dovodi u pitanje biokompatibilnost takvih ispunja (10). Na stupanj konverzije utječe i nijansa materijala, odnosno svjetlije nijanse pokazuju veći



Slika 1. a) Nepolimerizirani Tetric PowerFlow kompozitni materijal visoke translucencije; b) polimerizacija svjetlom vrlo visokog intenziteta; c) nakon polimerizacije dolazi do povećanja opaciteta Tetric PowerFlow kako bi bili zadovoljeni estetski zahtjevi.

stupanj konverzije u odnosu na tamnije i opaknije nijanse (4, 6). Najčešće se izrađuju u nijansama A1, A2 i B1 (3).

Smanjenje udjela čestica punila može predstavljati problem po pitanju mehaničkih svojstava *bulk-fill* kompozita. Ipak, istraživanja su pokazala da *bulk-fill* kompoziti posjeduju zadovoljavajuća fizičko-mehanička svojstva (slična svojstvima konvencionalnih kompozita) (4). Posjeduju znatno bolja svojstva od tekućih konvencionalnih kompozita, no jednakih su ili nešto lošijih svojstava u usporedbi s visoko-viskozni konvencionalnim kompozitima (4). Postizanje zadovoljavajućeg stupnja konverzije predstavlja osobit izazov za ovu vrstu materijala zbog načina njihove duboke postave. Na stupanj konverzije osim translucencije utječu i brojni intrinzični (poput veličine i količine čestica punila, koncentracije polimerizacijskog inicijatora, količine i vrste monomera, nijanse materijala) te ekstrinzični faktori (intenzitet i valna duljina izvora svjetla te vrijeme polimerizacije) (9). Odgovarajuća konverzija mora biti postignuta jer u suprotnom kompromitira mehanička i biološka svojstva restauracije (6). Kako bi stupanj konverzije bio zadovoljavajući, a pritom polimerizacijski stres smanjen na najmanju moguću mjeru, preporučuje se zagrijavanje visoko-viskoznih materijala prije postave u kavitet. Istraživanja su pokazala da se zagrijavanjem postiže smanjenje viskoznosti materijala koje dovodi do povećane molekularne mobilnosti monomera i slobodnih radikala, a sukladno tome i povećanog stupnja konverzije uz smanjeno polimerizacijsko skupljanje (7). Smanjena viskoznost također

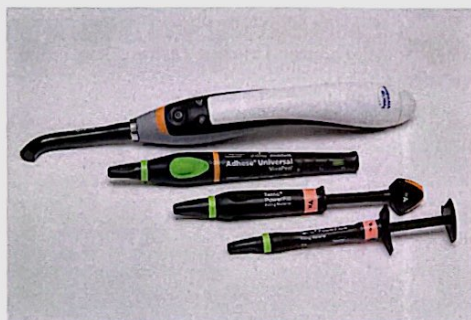
doprinosi tečenju materijala u područje stresa te posljedičnoj stres-relaksaciji (7). Glavnina polimerizacijskog procesa odvija se za vrijeme svjetlosne aktivacije (10). Ipak, manji dio preostalih dvostrukih veza polagano konvertira i nakon završetka osvjetljavanja polimerizacijskom lampom (10). Ta konverzija naziva se naknadnom polimerizacijom. Zbog progresivnog povećanja viskoznosti medija, proces naknadne polimerizacije odvija se sve sporijim tempom sve dok porast viskoznosti u potpunosti ne imobilizira preostale reaktivne spojeve (10). Konačni stupanj konverzije u prosjeku iznosi između 60 i 80% (10). Iako je uvriježeno mišljenje da naknadna polimerizacija završava 24 sata nakon svjetlosne aktivacije, istraživanja su pokazala detektabilne promjene stupnja konverzije i do 7 dana nakon osvjetljavanja polimerizacijskim uređajem (6, 7, 9, 10). Po pitanju estetskih svojstava *bulk-fill* kompoziti su limitirani svojom nužnom translucencijom. Iz tog su razloga najčešće kontraindicirani za primjenu na prednjim zubima. Problem estetike u smislu visoke translucencije manje je izražen kod nisko-viskoznih *bulk-fill* kompozita jer zahtijevaju nadsloj od konvencionalnog kompozitnog materijala (3). Ipak, kako se na tržištu kontinuirano pojavljuju novi materijali, danas postoje *bulk-fill* kompoziti s većim opacitetom i ujedno povoljnijom estetikom. Da bi polimerizacija ostala zadovoljavajuća i u uvjetima povećanog opaciteta, u strukturu materijala inkorporiran je Ivocerin fotoinicijatorski sustav (4). On pokazuje veću reaktivnost od klasičnog kamforkinona te se koristi u nešto manjim količinama (4). Na taj je način po-

stignuta zadovoljavajuća estetika bez negativnog utjecaja na polimerizaciju.

#### **Bulk-fill kompoziti s ultra-kratkim vremenom polimerizacije**

Kada bismo pokušali skratiti vrijeme polimerizacije konvencionalnih kompozita na samo 3 sekunde koristeći uređaje visokog intenziteta svjetlosti, zbog naglog skraćanja prijelazne faze i smanjenog tečenja materijala, razvio bi se visok stupanj polimerizacijskog stresa. Sličnu sudbinu dijele i neki *bulk-fill* kompozitni materijali.

Nova generacija *bulk-fill* kompozita podržava izuzetno brzu polimerizaciju bez narušavanja svojstava materijala. Među takve materijale ubrajamo visoko-viskozni Tetric PowerFill i nisko-viskozni Tetric PowerFlow proizvođača Ivoclar Vivadent, koji navodi da se mogu polimerizirati za samo 3 sekunde lampom intenziteta 3050 mW/cm<sup>2</sup> (Slika 2). Oba materijala u svom sastavu imaju određene inovativne tehnologije koje im omogućavaju nesmetanu polimerizaciju pri osvjetljavanju od samo 3 sekunde (11). Oba proizvoda specijalno formulirana za 3-sekundnu polimerizaciju imaju vrlo sličan kemijski sastav. Glavnina smolaste matrice im je građena od kombinacije bis-GMA, bis-EMA i UDMA koja omogućava smanjeno volumetrijsko skupljanje u procesu polimerizacije. Budući da se radi o nisko-viskoznom i visoko-viskoznom materijalu, međusobno se razlikuju u udjelu monomerne matrice pri čemu Tetric PowerFill sadrži oko 18%, a Tetric PowerFlow oko 34% organske komponente. U smolastu matricu Tetric PowerFill-a uvrštena je inovativna komponenta koja



Slika 2. Visoko-viskozni Tetric PowerFill i nisko-viskozni Tetric PowerFlow kompozitni materijal proizvođača Ivoclar Vivadent uz pripadajući Adhese Universal adhezijski sustav i odgovarajuću polimerizacijsku lampu Bluephase PowerCure.



Slika 3. Polimerizacijska lampica Bluephase PowerCure proizvođača Ivoclar Vivadent koja omogućava ultra-kratku 3-sekundnu polimerizaciju.

olakšava proces polimerizacije -  $\beta$ -alil sulfon, odnosno AFCT reagens (addition fragmentation chain transfer reagent). Naime, 3-sekundna polimerizacija predstavlja velik izazov po pitanju stupnja konverzije monomera iz razloga što je teško postići zadovoljavajući stupanj konverzije u tako kratkom periodu. Jedna od karakteristika radikalne polimerizacije je nekontrolirano formiranje polimerne mreže što može rezultirati preranom pojavom gel-točke s posljedično ograničenom fleksibilnosti i reaktivnosti preostalih molekula monomera. AFCT reagens funkcionira po principu da se u spomenutom materijalu, osim sudara slobodnih radikala s dvostrukom vezom monomera, može dogoditi i sudar slobodnog radikala i dvostruke veze  $\beta$ -alil sulfona. Svaki put kada se monomer doda polimernom lancu, stvara se novi radikal koji dalje sudjeluje u inicijaciji polimerizacije. Takav mehanizam polimerizacije dovest će do formiranja kraćih polimernih lanaca i većem iskorištavanju monomera u odnosu na kompozite koji ne sadržavaju AFCT reagens, a polimerizirani su također s lampom visokog intenziteta u ultra-kratkom razdoblju od tri sekunde (Slika 3.). Zbog kontrole polimerizacijskog procesa koji osigurava AFCT, taj materijal ispoljava svojstva reduciranog polimerizacijskog skupljanja i povećanog stupnja konverzije pri 3s-polimeriziranju. Navedena svojstva su usporediva s drugim kompozitnim materijalima koji su konvencionalno polimerizirani u 10 sekundi te je tako opravdana njihova uporaba (12, 13, 14).

Što se čestica punila tiče, u sastav su uvršteni barij-aluminij-silikatno staklo, izofiler, iterbijev fluorid i sferni miješani oksidi. Medusobno se razlikuju po udjelu punila u svome sastavu pri čemu Tetric PowerFill sadrži 79% punila, a Tetric PowerFlow približno 71%. Zanimljiva komponenta anorganskog punila su prepolymerizirane čestice (nazvane i izofiler ili stres relaksator). Zbog svojeg niskog modula elastičnosti (10 GPa), te čestice se ponašaju poput opruge koja se rasteže usporedno s porastom sila u procesu polimerizacije. To osigurava smanjeno polimerizacijsko skupljanje uz očuvanje marginalnog integriteta (11).

Fotoinicijatorski sustav uključuje kombinaciju kamforinona i Ivocerina. Glavna prednost Ivocerina je ta što omogućuje potpuniju i dublju polimerizaciju zbog veće reaktivnosti nego ostali fotoinicijatori. Još jedna zanimljivost ovih materijala je njihova polimerizacija po principu prethodno opisane Aessencio tehnologije pri čemu se translucencija materijala postupno smanjuje kako proces polimerizacije napreduje. Zahvaljujući kombinaciji te tehnologije i Ivocerina omogućeno je postizanje prirodne translucencije zuba uz zadovoljavajuću polimerizaciju na velikim dubinama (11).

Oba materijala su indicirana samo za primjenu u stražnjoj regiji trajne denticije. Kontraindicirani su za primjenu u vrlo dubokim kavitetima zbog mogućnosti pretjeranog zagrijavanja pulpe i posljedičnog ireverzibilnog oštećenja. Kao i gotovo sve nisko-viskozne *bulk-fill* kompozite, Tetric Po-

werFlow potrebno je na površini zaštititi visoko-viskoznom konvencionalnim ili *bulk-fill* kompozitom. Tetric PowerFlow može se također koristiti i kao amortizirajući sloj ispod Tetric PowerFill materijala. Medusobno su kompatibilni po pitanju nijansi (postoje IVA, IVB i IVW nijanse za oba materijala) (11). Nedavna su istraživanja pokazala da mikrotvrdoća ovisi više o samom materijalu nego o vremenu polimerizacije. Značajnija se razlika u mikrotvrdoći može zamijetiti prilikom polimerizacije tekućih kompozita. Tako kratko polimerizirani tekući kompoziti pokazuju niže vrijednosti mikrotvrdoće u odnosu na konvencionalno polimerizirane tekuće kompozite (10 s). Visoko-viskozni materijali ne pokazuju statistički značajnu razliku u vrijednostima mikrotvrdoće prilikom različitih vremena osvjetljavanja (15).

Imajući na umu sve prednosti navedenih materijala, i dalje treba biti kritičan s obzirom na nedovoljnu istraženost svojstava materijala. Pri korištenju metode 3s polimerizacije, veliku se pozornost treba pridati udaljenosti izvora svjetlosti i kutu izvora svjetlosti u odnosu na ispun. Udaljenost izvora od ispuna bi trebala biti što manja, odnosno ne veća od 5 mm, a kut između izvora svjetlosti i ispuna bi trebao biti 0°. Svako odstupanje od navedenog, drastično smanjuje kvalitetu ispuna (14). Daljnjim kliničkim istraživanjima dobit će se bolji uvid u trajnost i kvalitetu restauracija izvedenih najnovijim brzostvrdnjavajućim *bulk-fill* kompozitima. **11**

## LITERATURA

1. Tarle Z i suradnici. Restaurativna dentalna medicina. 1. izd. Zagreb: Medicinska naklada, 2019; 381 p.
2. Hervás-García A, Martínez-Lozano MA, Cabanes-Vila J, Barjau-Escribano A, Fosalve P. Composite resins: A review of the materials and clinical indications. Medicina Oral Patologia Oral y Cirugia Bucal [Internet]. 2006 [cited 2020 Sept 20];11: E215-20. Available from: [http://www.medicinaoral.com/pubmed/medoralv11\\_i2\\_pE215.pdf](http://www.medicinaoral.com/pubmed/medoralv11_i2_pE215.pdf).
3. Pijanović B. Bulk kompozitni materijali [diplomski rad]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 2019. 38 p.
4. Canjuga M. Bulk-fill kompozitni restaurativni materijali [diplomski rad]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 2018. 35 p.
5. Rueggeberg FA, Giannini M, Arrais CA, Price RB. Light curing in dentistry and clinical implications: a literature review. Braz Oral Res. [Internet]. 2017 Aug [cited 2020 Sep28];31(Suppl1):e61. Available from: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-83242017000500206&lng=en&tlng=en](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-83242017000500206&lng=en&tlng=en).
6. Marovic D, Tauböck TT, Attin T, Panduric V, Tarle Z. Monomer conversion and shrinkage force kinetics of low-viscosity bulk-fill resin composites. Acta Odontol Scand. 2015; 73(6): 474-480.
7. Tauböck TT, Tarle Z, Marovic D, Attin T. Pre-heating of high-viscosity bulk-fill resin composites: Effects on shrinkage force and monomer conversion. J Dent. 2015; 43(11): 1358-1364.
8. Billmeyer F. Textbook of Polymer Science. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons; 1971. 598 p.
9. Tarle Z, Attin T, Marovic D, Andermatt L, Ristic M, Tauböck TT. Influence of irradiation time on subsurface degree of conversion and microhardness of high-viscosity bulk-fill resin composites. Clin Oral Invest. 2014; 19: 831-840.
10. Par M, Lapas-Barisic M, Gamulin O, Panduric V, Spanovic N, Tarle Z. Dugoročna naknadna polimerizacija dvaju „bulk-fill“ kompozita. 2016. Acta Stomatol Croat. 2016; 50(4): 292-300.
11. Ivoclar Vivadent AG. Scientific documentation 3s PowerCure product system [Internet]. Schaen: Ivoclar Vivadent AG; 2019 [cited 2020 Sept 29]. Available from: <https://www.ivoclarvivadent.com/zoolu-website/media/>