

Correlação entre o conteúdo inorgânico e a polimerização da matriz orgânica das resinas compostas para restaurações dentárias: uma revisão narrativa

Relationship between the inorganic content and the polymerization of the organic matrix of resin composites for dentistry: a narrative review

Rita Fidalgo-Pereira¹, Daniela M.E. Carpio¹, Óscar Carvalho², Susana Catarino², Orlanda Torres¹, Júlio C.M. Souza^{1,2*}

¹Departamento de Ciências Dentárias, Instituto Universitário de Ciências da Saúde (IUCS), CESPU, Gandra PRD, Portugal;

²Center for MicroElectroMechanical Systems (CMEMS-UMinho), Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

*Autor correspondente/Corresponding author: jsouza@dem.uminho.pt

Recebido/Received: 18-02-2021; Revisto/Revised: 02-07-2021; Aceite/Accepted: 12-07-2021

Resumo

Introdução: Nos últimos anos, as resinas compostas têm sido melhoradas em termos tecnológicos, permitindo o alcance de melhores prognósticos na medicina dentária. Entretanto, subsistem algumas limitações relacionadas com a composição química e as propriedades das resinas compostas com consequências no sucesso clínico a longo prazo.

Objetivo: O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão narrativa sobre a influência da componente inorgânica na polimerização da matriz orgânica das resinas compostas usadas para restauração dentária. **Materiais e Métodos:** A pesquisa foi realizada na plataforma PubMed utilizando termos de pesquisa relacionados com a composição química, propriedades e a polimerização das resinas compostas, para seleção de artigos relevantes ao tema. **Resultados:** Os estudos identificados reportam diferentes fatores relacionados com a polimerização incluindo modo, tempo, equipamento e a composição química das resinas compostas. Os estudos indicam que partículas nanométricas à base de sílica ou silicatos promovem uma maior transmissão de luz à matriz orgânica o que favorece a polimerização do material. Por outro lado, partículas micrométricas com um alto índice de refração podem diminuir o grau de conversão dos monómeros da matriz orgânica. **Conclusão:** A polimerização das resinas compostas é afetada pela dispersão da luz, devido ao tamanho das partículas inorgânicas e aos índices de refração da componente orgânica e inorgânica. De fato, um maior controlo da composição química e do tamanho de partículas inorgânicas aumenta o grau de polimerização das resinas compostas.

Palavras-chave: grau de conversão, matriz orgânica, partículas inorgânicas, polimerização, resinas compostas.

Abstract

Introduction: In recent years, resin-matrix composite materials have revealed a fast technological improvement for dental applications. However, there are still some drawbacks related to the chemical composition, polymerization, and mechanical properties of resin-matrix composites with consequences in long-term clinical success. **Objective:** This study aimed to perform a narrative review regarding the effects of inorganic fillers on the organic matrix polymerization of resin-matrix composites. **Materials and Methods:** A search was performed in PubMed using relevant related key terms related to the chemical composition, properties and polymerization of resin matrix composites. Relevant studies published between 2001 and 2021 were selected. **Results:** The studies included in the present research provided relevant information on the chemical composition and properties of resin composites and polymerization factors, including the time, wavelength mode, and equipment. Studies have reported that silica and silicate nano-scale particles improve light transmission through resin-matrix composites and the degree of conversion of monomers in the organic matrix. Micrometric particles with a high refractive index can decrease the degree of conversion of monomers in the organic matrix. **Conclusion:** The polymerization of resin-matrix composites is affected by light scattering due to the type of inorganic particles and the differences in refractive indexes of inorganic and organic contents.

Keywords: degree of conversion, inorganic particles, organic matrix, polymerization, resin composites.

1. INTRODUÇÃO

As resinas compostas são materiais compósitos utilizados em várias áreas de intervenção na medicina dentária sendo materiais com uma ampla versatilidade. Nos últimos anos, as resinas compostas têm sido industrialmente melhoradas tendo em vista os componentes inorgânicos e orgânicos (Ferracane, 2011; Kolb *et al.*, 2020; Rodríguez *et al.*, 2019). As resinas compostas podem ser distinguidas tendo por base a sua formulação ou a função a que destinam (Klapdohr and Moszner, 2005). Os compósitos de matriz polimérica comumente usados em medicina dentária apresentam uma matriz orgânica constituída por uma mistura de diferentes monómeros, na qual se encontram distribuídas partículas inorgânicas de reforço (Ferracane, 2011; Münchow *et al.*, 2018).

Desde a introdução das resinas compostas na prática clínica, foram desenvolvidos vários esforços para melhorar as suas características estéticas e o seu comportamento clínico. Um dos maiores desenvolvimentos foi a introdução de resinas compostas polimerizadas por luz visível no comprimento de onda de aproximadamente 420-490 nm (dos Santos *et al.*, 2008). A polimerização utilizando luz visível de elevada intensidade tem sido o procedimento padrão para as resinas compostas em clínica (Ogunyinka *et al.*, 2007). Ao conjunto matriz orgânica e componente inorgânica é também adicionado o sistema fotoiniciador durante a formulação industrial das resinas compostas (Aydinoğlu and Yoruç, 2017; Chen, 2010). Para que a polimerização ocorra, deverá existir uma correlação ótima entre a quantidade de absorção de luz visível do composto fotoiniciador e o espectro de emissão de luz visível do equipamento (unidade) fotoativador (Palin *et al.*, 2018; Stansbury, 2000). A molécula denominada canforquinona é o composto fotoiniciador mais utilizado nas resinas compostas atuais. A canforquinona (CQ) é estimulada pela luz na gama visível entre os 420 e os 490 nm do espectro ótico, sendo o pico de absorção em aproximadamente 470 nm (Carvalho Andrade *et al.*, 2020; Ogunyinka *et al.*, 2007; Santini *et al.*, 2012).

As resinas compostas atuais podem conter partículas inorgânicas de sílica, quartzo, silicato de boro, fluoreto de itérbio, silicato de alumínio e lítio, bário, alumínio, estrôncio ou óxidos de alumínio (Ferracane, 2006; Szczesio-Wlodarczyk *et al.*, 2020). Particularmente, as partículas inorgânicas precisam ser funcionalizadas com agentes de silano para promover uma ligação química à matriz orgânica. Esta reação ocorre pela condensação dos grupos silanol na superfície das partículas, acompanhada pela reação dos radicais livres dos monómeros da matriz, mantendo uma ligação estável na interface das partículas com a matriz. Uma polimerização adequada da matriz orgânica resulta num compósito com propriedades adequadas para uso em medicina dentária (Balbinot *et al.*, 2020; Debnath *et al.*, 2004).

Durante a polimerização ocorrem alterações complexas na transmissão da luz, devido aos constituintes das resinas compostas (Palin *et al.*, 2018). A conversão dos monómeros numa matriz polimérica (orgânica) das resinas compostas, é fundamental para que se garantam propriedades mecânicas adequadas e bom desempenho clínico (Calheiros *et al.*, 2008; Par *et al.*, 2018a). A conversão de monómeros à base de metacrilatos a partir da polimerização é determinada por fatores que afetam

1. INTRODUCTION

Resin-matrix composites are used in different intervention areas in dentistry. In recent years, resin-matrix composites have been technologically improved in both organic and inorganic content and corresponding properties (Ferracane, 2011; Kolb *et al.*, 2020; Rodríguez *et al.*, 2019). Since the introduction of resin-matrix composites in clinical practice, several efforts have been made to enhance aesthetic and overall clinical outcomes (Klapdohr and Moszner, 2005). Resin-matrix composites in dentistry are composed of an organic matrix containing a mixture of monomers, while inorganic fillers are added to the organic content, which provides enhanced physical properties (Ferracane, 2011; Münchow *et al.*, 2018).

Polymerization of resin-matrix composites using high-intensity visible light (400-500 nm wavelength) has been a standard procedure on resin-matrix composites in clinical practice (Ogunyinka *et al.*, 2007) (dos Santos *et al.*, 2008). Thus, a photoinitiator system is required to light-cure the organic content (Aydinoğlu and Yoruç, 2017; Chen, 2010). Camphorquinone (CQ) is the most used photoinitiator that is activated through visible light in the optical wavelength spectrum range of 420-490 nm, although the absorption peak was reported at approximately 470 nm (Carvalho Andrade *et al.*, 2020; Ogunyinka *et al.*, 2007; Santini *et al.*, 2012). An optimal correlation between the absorption of visible light and the visible light spectrum of photoactivator equipment is a key factor for the polymerization process (Palin *et al.*, 2018; Stansbury, 2000). The degree of conversion of monomers into the organic matrix is crucial to guarantee adequate mechanical properties and clinical performance (Calheiros *et al.*, 2008; Par *et al.*, 2018a). The degree of conversion of monomers is determined by several factors such as the (i) organic matrix chemical composition, (ii) size and content of inorganic particles, (iii) photoinitiator system, (iv) surface treatment of inorganic particles, (v) light transmittance, and (vi) light absorption (dos Santos *et al.*, 2008; Par *et al.*, 2017; Par *et al.*, 2018a). In light curing, light scattering can be affected due to the type, size, and content of inorganic particles (dos Santos *et al.*, 2008; Par *et al.*, 2017; Par *et al.*, 2018a). Adequate polymerization results in a resin-matrix composite with proper properties for use in dentistry (Balbinot *et al.*, 2020; Debnath *et al.*, 2004).

The present study aimed to perform a narrative review of the literature on the effects of inorganic fillers on the organic matrix polymerization of resin-matrix composites. It was hypothesized that different contents, types, and sizes of inorganic particles affected the light curing of resin-matrix composites. A bibliographic search was performed on PubMed to pursue relevant articles published in the last 20 years. The search items were the following: degree of conversion, organic matrix, inorganic particles, polymerization, light-curing, and resin composites. The selection criteria were articles written in English, meta-analyses, and *in vitro* and *in vivo* studies.

2. ORGANIC MATRIX OF RESIN COMPOSITES

Resin-matrix composite formulations often comprise bisphenol A glycidil dimethacrylate (Bis-GMA) in association with other monomers such as triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) and urethane dimethacrylate (UDMA) (Figure 1)

a mobilidade da resina ao longo da polimerização, tais como (i) a composição da resina, (ii) o tamanho das partículas inorgânicas, (iii) a quantidade de conteúdo inorgânico na resina composta e (iv) o tratamento da superfície das partículas inorgânicas (dos Santos *et al.*, 2008; Par *et al.*, 2017; Par *et al.*, 2018a). O grau de conversão de monómeros das resinas compostas é influenciado pela dispersão da luz, que ocorre na interface das partículas inorgânicas com a matriz orgânica das resinas compostas. O grau de conversão dos monómeros é também afetado pela absorção da luz por parte do fotoiniciador e por moléculas de pigmento. Dos fatores anteriormente mencionados, a dispersão da luz ocorre sobretudo pela presença das partículas inorgânicas, afetando a transmissão da luz ao longo da resina composta (dos Santos *et al.*, 2008; Par *et al.*, 2017; Par *et al.*, 2018a).

A hipótese deste trabalho de revisão foi baseada na grande variedade de resinas compostas com diferentes concentrações e tipos de partículas inorgânicas, o que pode interferir com a polimerização da matriz orgânica do material. O objetivo do presente estudo foi então realizar uma revisão narrativa da literatura sobre a influência da componente inorgânica na polimerização da matriz orgânica das resinas compostas usadas para restauração dentária. Foi realizada uma pesquisa de artigos relevantes para o tema na plataforma PubMed. A busca foi realizada a partir de artigos publicados em língua Inglesa entre 2001 e 2021. As palavras-chave utilizadas foram: degree of conversion, organic matrix, inorganic particles, polymerization, light-curing, e resin composites. Os critérios de seleção utilizados foram estudos *in vitro*, *in vivo* e meta-análises.

2. A COMPONENTE ORGÂNICA DAS RESINAS COMPOSTAS

As formulações de resinas compostas apresentam geralmente o monómero Bisfenol A glycidil metacrilato (Bis-GMA) associado a outros monómeros à base de metacrilato (Figura 1) (Liu *et al.*, 2018; Szczesio-Wlodarczyk *et al.*, 2020). O Bis-GMA possui propriedades mecânicas peculiares, como menor contração de polimerização, elevada massa molar (512 g mol⁻¹), maior módulo de elasticidade e reduzida toxicidade, devido à sua baixa difusão pelos tecidos. Todavia, as ligações de hidrogênio entre os seus grupos hidroxilo, promovem uma elevada viscosidade (entre 600 e 1,000 Pa.s) o que limita a adição de partículas inorgânicas durante o fabrico das resinas compostas. De forma a controlar viscosidade e outras propriedades físicas, monómeros alternativos são misturados ao Bis-GMA como o bisfenol A dimetacrilato etoxilado (Bis-EMA), o trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA) e o uretano dimetacrilato (UDMA) (Figura 1) (Fugolin *et al.*, 2020a; Gonçalves *et al.*, 2009; Pratap *et al.*, 2019). O Bis-GMA é também substituído pelo UDMA ou Bis-EMA nas formulações de vários tipos de resinas compostas. Sendo que as formulações que têm por base o UDMA apresentam uma alta reatividade ao TEGDMA quando comparado as formulações à base de Bis-GMA e TEGDMA (Floyd and Dickens, 2006; Fugolin *et al.*, 2020b; Manojlovic *et al.*, 2016). O monómero Bis-EMA é outra alternativa utilizada em algumas formulações de resina composta, substituindo parcial ou totalmente o TEGDMA, devido a sua massa molar de 540 g mol⁻¹ e baixa viscosidade (3 Pa.s). A substituição total de TEGDMA por Bis-EMA pode,

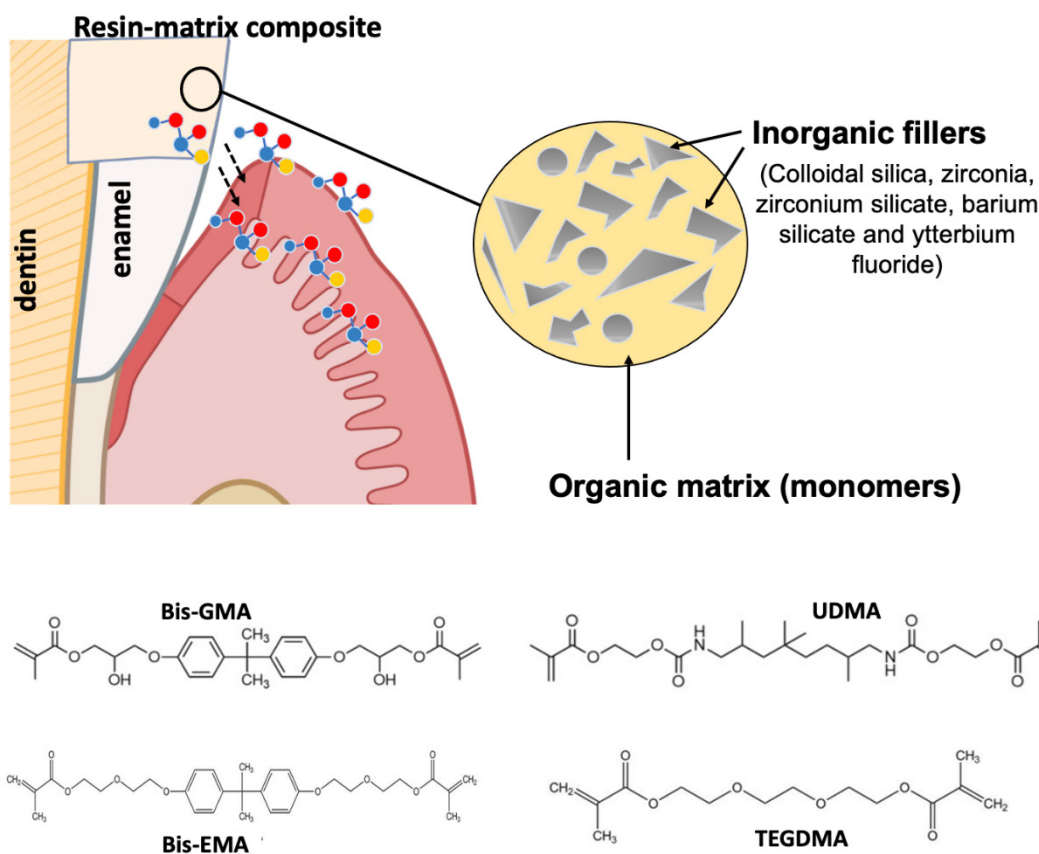
(Liu *et al.*, 2018; Szczesio-Wlodarczyk *et al.*, 2020). Bis-GMA provides unique physical properties such as low polymerization shrinkage, high molar mass (512 g mol⁻¹), high elastic modulus, and reduced toxicity. However, hydrogen bonds between hydroxyl groups promote a high viscosity (600-1,000 Pa.s), which limits the addition of inorganic particles within the manufacturing of resin-matrix composites. Consequently, other monomers such TEGDMA are added to the formulation to control the overall viscosity of the resin-matrix composites (Fugolin *et al.*, 2020a; Gonçalves *et al.*, 2009; Pratap *et al.*, 2019). Currently, ethoxylated bisphenol-A dimethacrylate (BisEMA) or UDMA is used to replace Bis-GMA as the base monomer in resin-matrix composite formulations (Floyd and Dickens, 2006; Fugolin *et al.*, 2020b; Manojlovic *et al.*, 2016).

The organic component also contains a photoinitiator system that can be stimulated by visible light (Kaisarly and Gezawi, 2016). Such photoinitiators have specific types of bounds that can absorb visible light radiation at specific wavelengths. Two types of photoinitiator systems are available: type I (e.g., camphorquinone) and type II (2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide or 1-phenyl-1,2-propanedione). Type-I photoinitiators require fewer photons to generate free radicals than type-II photoinitiators (Price, 2017; Rueggeberg *et al.*, 2017). Camphorquinone (CQ) is the most commonly used photoinitiator and generally requires a tertiary amine as a reducing agent, usually dimethy-laminoethylmethacrylate (DMAEMA) (Manojlovic *et al.*, 2016; Schneider *et al.*, 2012). Meanwhile, the use of CQ/tertiary amine reveals disadvantages such as yellow colouration of resin matrix composites and toxicity concerns related to amine-based co-initiators (Almeida *et al.*, 2020; Schneider *et al.*, 2012). Concerning such issues, alternative photoinitiators have been introduced and combined with CQ to decrease yellow colouration, such as 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide (Lucerin-TPOTM) or 1-phenyl-1,2-propanedione (PPD). Lucerin-TPOTM or PPD have maximum absorption peaks of visible light at 390 nm, which is closer to the ultraviolet region of the optical spectrum (de Oliveira *et al.*, 2016a; Ogunyinka *et al.*, 2007). Bulk-fill resin composites combine CQ, oxide fosphine initiators, and germanium-based derivates such as IvocerinTM, which allows the application of higher thickness increments of approximately 4 mm with maximum absorption peaks of visible light ranging from 370 to 460 nm (Kaisarly and Gezawi, 2016). IvocerinTM is considered a promising photoinitiator regarding proper colour stability and mechanical properties of the resin-matrix composites in comparison to CQ (Kowalska *et al.*, 2021).

Additionally, a photoactivator (light-curing) unit must provide the optimal intensity and wavelength range of light irradiation to stimulate the photoinitiator system and trigger the polymerization reaction (Rueggeberg *et al.*, 2017). Commercially available light-curing equipment are mainly quartz tungsten-halogen (QTH), light emitting diodes (LED) (Figure 2) and plasma arc (PAC) units. PAC and LED units can provide high-intensity and compatible emission light spectra for the absorption spectra of camphorquinone (CQ), which are considered major advantages of the polymerization process (Price, 2017; Rueggeberg *et al.*, 2017). LED units have smaller spectral amplitude than halogen lamps; therefore, LED units are designated as single-wave LED units. Thus, LED units are considered highly efficient units for

no entanto, afetar negativamente o grau de conversão e a resistência mecânica das resinas compostas (Fugolin *et al.*, 2020b; Gonçalves *et al.*, 2009).

the polymerization of materials containing CQ or another co-initiator with the same absorption spectrum (Calixto *et al.*, 2008; Carvalho Andrade *et al.*, 2020).



Figura/Figure 1: Ilustração esquemática de uma restauração com resina composta. Estrutura química dos monómeros da matriz orgânica e partículas de carga inorgânica/Schematics of a restoration with resin-matrix composites. Chemical composition regarding the organic matrix and inorganic fillers.

A componente orgânica contém o sistema fotoiniciador que pode ser estimulado pela luz visível (Kaisarly and Gezawi, 2016). Em Medicina Dentária são utilizados dois tipos de fotoiniciadores: tipo I e tipo II. Estes fotoiniciadores contêm tipos específicos de ligações capazes de absorver a radiação de luz visível em comprimentos de onda específicos. Os fotoiniciadores do tipo I necessitam de menos fótons para gerar radicais livres quando comparado aos fotoiniciadores do tipo II (Price, 2017; Rueggeberg *et al.*, 2017). A canforquinona (CQ) é o fotoiniciador tipo I mais utilizado e geralmente requer uma amina terciária como agente redutor, usualmente a amina de metacrilato de metilo (DMAEMA). Entretanto, a utilização do sistema CQ/amina terciária (Manojlovic *et al.*, 2016; Schneider *et al.*, 2012), apresenta desvantagens como coloração amarela das resinas compostas e as preocupações de toxicidade relativamente ao co-iniciador à base de amina (Almeida *et al.*, 2020; Schneider *et al.*, 2012). Devido a esta desvantagem, outros fotoiniciadores à base de óxido de fosfina foram desenvolvidos, tais como Lucerina-TPO (2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide) ou PPD (1-phenyl-1,2-propanedione). Os fotoiniciadores do tipo II são utilizados juntamente com a CQ, para diminuir a descoloração amarelada das resinas compostas. Os fotoiniciadores de tipo II tem picos máximos de absorção de luz de aproximadamente 390 nm, ou seja, mais próximos da região ultravioleta (UV) do espectro ótico (de Oliveira *et al.*, 2016a; Ogunyinka *et al.*, 2007).

However, the light emitted from LED units should have a wide wavelength range to activate several photoinitiators, such as Lucerin TPO™, BAPO, PPD and Ivocerin™ (Issa *et al.*, 2016; Soto-Montero *et al.*, 2020). Thus, novel LED units with multiple wavelengths, which are known as polywave LED units, have been launched to reach the spectrum of different photoinitiator systems. Polywave LED technology allows light emission in a variable spectrum of 385-515 nm (Carvalho Andrade *et al.*, 2020; Lucey *et al.*, 2015), which stimulates different photoinitiator systems (Soto-Montero *et al.*, 2020).

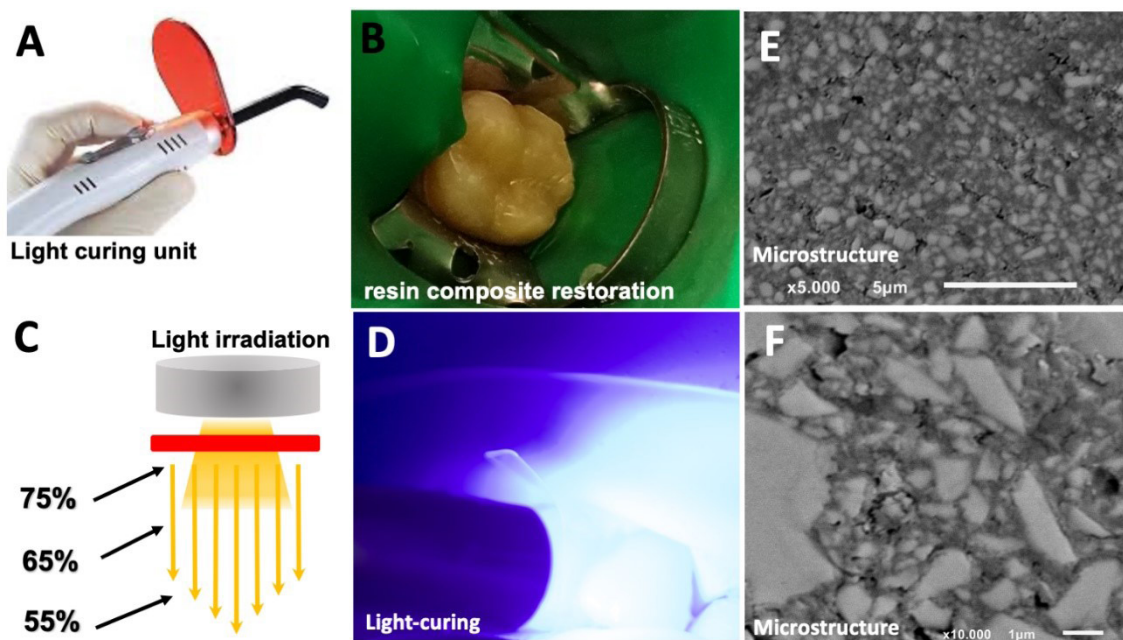
Thus, a high degree of conversion of monomers to efficiently polymerize the resin-matrix composites depends on the following parameters: (i) visible light intensity and wavelength; (ii) light irradiation and exposure time; (iii) distance between light-curing unit tip and resin composite; (iv) size, type, and content of inorganic fillers; (v) organic matrix; and (vi) refraction index of the resin composite components (Caldas *et al.*, 2003; de Cássia Romano *et al.*, 2020; Uctasli *et al.*, 2005). Due to the simplicity and sensitiveness of light-curing procedures, those major parameters can easily be neglected by clinicians. Additionally, a lack of calibration and maintenance of light-curing units can become a major issue in restorative dentistry since less amount of light intensity through the resin-matrix composite result in a low degree of conversion of monomers in the organic matrix (Rueggeberg *et al.*, 2017).

As resinas dentárias *bulk-fill*, que pretendem ser utilizadas em incrementos de maior espessura (em torno de 4mm), combinam CQ, iniciadores de óxido de fosfina e derivados de compostos à base de germânio como o Ivocerin, o que permite incrementos de maior espessura com picos de absorção máxima no espectro entre os 370-460 nm (Kaisarly and Gezawi, 2016). O Ivocerin é considerado um fotoiniciador promissor, uma vez que mostra uma adequada estabilidade de cor e melhores propriedades mecânicas comparativamente à CQ (Kowalska *et al.*, 2021).

Para que ocorra uma polimerização adequada deve ser escolhido o equipamento fotoativador mais adequado ao sistema fotoiniciador da resina composta (Rueggeberg *et al.*, 2017). Os equipamentos fotoativadores comercialmente disponíveis consistem em unidades de quartzo-tungstênio-halogéneo (QTH), diodos emissores de luz (LED) (Figura 2) e arco de plasma (PAC). As vantagens das unidades de PAC e LED estão relacionadas com um espectro de emissão de luz compatível com o espectro de absorção da CQ e com alta intensidade de luz emitida, o que proporciona uma maior eficiência no processo de polimerização (Price, 2017; Rueggeberg *et al.*, 2017).

3. INORGANIC CONTENT OF RESIN COMPOSITES

Inorganic fillers are industrially added to the organic matrix to improve the physical properties of resin-matrix composites (Gonçalves *et al.*, 2010; Habib *et al.*, 2016; Tanimoto *et al.*, 2004). Inorganic fillers are usually irregular or spherical-like particles composed of metallic oxides and/or glasses (Chen, 2010; Goulart *et al.*, 2021; Tanimoto *et al.*, 2004). However, resin-matrix composites applied in prosthodontics can have inorganic fillers with different shapes, such as fibres, nanotubes, or whiskers (Barot *et al.*, 2020) (Habib *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2020). Recent resin-matrix composites can contain silica inorganic particles, quartz, boron silicate, lithium zirconium silicate, ytterbium fluoride, barium aluminium, strontium or aluminium oxides (Ferracane, 2006; Szczesio-Wlodarczyk *et al.*, 2020). Inorganic fillers should be functionalized with silane agents to promote chemical bonding to the organic matrix. Such chemical bonding occurs through condensation of silanol groups on the particle surface, followed by a reaction of free radicals of matrix monomers to achieve a stable bond. Prepolymerized inorganic particles are currently used to decrease the viscosity and polymerization shrinkage while maintaining the overall physical properties of the resin-matrix composites (Habib *et al.*, 2016; Imamura *et al.*, 2008).



Figura/Figure 2: (A-D) Polimerização da resina composta com unidade de luz via LED. (E-F) Imagens da resina composta obtidas por microscopia eletrônica de varrimento. Resina composta com partículas inorgânicas de aglomerados de partículas micrométricas irregulares de silicato de zircônia e nanopartículas esféricas de sílica amorfa/(A-D) Light-curing procedure of resin-matrix composites. (E, F) Images obtained by scanning electron microscopy. Resin composite with inorganic particles of zirconia and spherical amorphous silica.

A amplitude de espetro do LED é menor do que as lâmpadas de halogéneo, por essa razão são designados como *singlewave* LED e são considerados mais eficientes para a polimerização de materiais que contém CQ ou outro co-iniciador com o mesmo espetro de absorção (Calixto *et al.*, 2008; Carvalho Andrade *et al.*, 2020). Todavia o comprimento de onda emitido pelas unidades de LED é superior ao requerido para ativar fotoiniciadores como a

The classification of resin-matrix composites evolved over the years according to the size, content, and type of inorganic particles (Randolph *et al.*, 2016; Ruivo *et al.*, 2019). The shape and size of inorganic particles are noticeable in Figure 2 (Berger *et al.*, 2009). Commercially, the mean size of inorganic particles in resin composites is recorded at the microscale of 1-20 µm and nanoscale of 20-80 nm (Ilie and Hickel, 2009) (Ruivo *et al.*, 2019). Additionally, submicron particles in the range of 0.1-0.9 µm are also added in several resin composite brands.. The classification

Lucerina TPO, BAPO, PPD ou Ivocerin (Issa *et al.*, 2016; Soto-Montero *et al.*, 2020). Devido a esta lacuna, foram lançados equipamentos LED com múltiplos comprimentos de onda ou unidades *polywave* LED de forma a abranger o espectro destes fotoiniciadores. Esta tecnologia permite a emissão de luz num espectro que varia de 385 a 515 nm (Carvalho Andrade *et al.*, 2020; Lucey *et al.*, 2015) e consequentemente a polimerização de uma ampla variedade de resinas compostas que contém vários co-iniciadores na sua composição (Soto-Montero *et al.*, 2020). Atualmente, os procedimentos restauradores dependem de uma adequada polimerização. Devido à sua simplicidade de execução alguns aspetos fundamentais da polimerização são negligenciados. Nomeadamente a falta de calibração e manutenção do aparelho fotoativador resulta em uma menor intensidade e quantidade de luz que chega à matriz orgânica da resina composta, traduzindo-se em baixa conversão de monómeros (Rueggeberg *et al.*, 2017). Portanto, para uma adequada polimerização devem ser considerados os seguintes parâmetros: i) intensidade e comprimento de onda da luz visível; ii) o tempo de exposição da luz; iii) modo de irradiação da luz; e iv) a distância entre a extremidade do equipamento fotoativador e a superfície da resina. Estes parâmetros influenciam diretamente o grau de conversão dos monómeros em uma matriz polimérica (Caldas *et al.*, 2003; de Cássia Romano *et al.*, 2020; Uctasli *et al.*, 2005).

3. CONTEÚDO INORGÂNICO DAS RESINAS COMPOSTAS

O sistema de resinas compostas atuais contém uma mistura de partículas cerâmicas (óxidos metálicos) e vidros como carga inorgânica (Chen, 2010; Goulart *et al.*, 2021; Tanimoto *et al.*, 2004). As partículas inorgânicas melhoram as propriedades fisicoquímicas dos materiais o que inclui o módulo de elasticidade, dureza, resistência mecânica, estabilidade química, viscosidade, contração de polimerização e propriedades ópticas (Goncalves *et al.*, 2010; Habib *et al.*, 2016; Tanimoto *et al.*, 2004).

Tendo em consideração a carga inorgânica, as resinas compostas são classificadas atualmente de acordo com o tamanho, conteúdo ou tipo de partículas inorgânicas (Randolph *et al.*, 2016; Ruivo *et al.*, 2019). Até à atualidade as partículas inorgânicas adicionadas têm sido produzidas na escala micrométrica entre 1 a 10 µm, submicrométrica entre 0,1 a 1 µm e nanométrica entre 20 a 80 nm (Ilie and Hickel, 2009) (Ruivo *et al.*, 2019). Atualmente, a maioria das resinas compostas comerciais classifica-se como nanohíbridas pois incluem uma mistura de dois ou três tipos de partículas inorgânicas na escala nanométrica e micrométrica (Pratap *et al.*, 2019) (Kolb *et al.*, 2020; Randolph *et al.*, 2016). Vale salientar que a classificação das resinas compostas em relação ao tamanho de partículas deve seguir a escala de dimensão física. A combinação de nanopartículas com partículas à escala submicrométrica permite produzir compósitos nanohíbridos com uma alta carga inorgânica devido ao empacotamento das partículas nanométrica entre as partículas micrométricas (Pratap *et al.*, 2019; Randolph *et al.*, 2016). As resinas compostas nanohíbridas apresentam uma alta resistência mecânica, baixa rugosidade após polimento, e adequada viscosidade para diferentes aplicações na medicina dentária (Rodríguez *et al.*, 2019). Os aspetos morfológicos e o tamanho das partículas

of current resin-matrix composites is related to the physical dimension of the particles. A mixture of different inorganic particles at the micro- and nanoscale is often used in the chemical composition of resin composites; therefore, they are known as nanohybrid resin composites (Randolph *et al.*, 2016). Currently, nanohybrid composites are the most commercially available resin-matrix composites in dentistry (Kolb *et al.*, 2020; Randolph *et al.*, 2016). In fact, the combination of micro- and nanoscale particles promotes a high packing of inorganic particles, which enhances the mechanical properties (Pratap *et al.*, 2019; Randolph *et al.*, 2016). (Karabela and Sideridou, 2011; Wang *et al.*, 2020) The presence of nanoparticles smooths the surfaces mainly after polishing procedures and occlusal wear (Rodríguez *et al.*, 2019). The percentage of inorganic particles in the commercial resin-matrix composites is shown in volume (vol%) or mass (wt%). The content of inorganic particles in resin composites varies at approximately 40-80 vol % and 50-90 wt% (Goulart *et al.*, 2021; Habib *et al.*, 2016). Resin-matrix composites with a high inorganic content revealed decreased polymerization shrinkage (Baroudi *et al.*, 2007) (Al Sunbul *et al.*, 2016; Marghalani, 2010; Sideridou *et al.*, 2002) (Wang *et al.*, 2020).

Silica (SiO₂) is commonly used as an inorganic filler in resin-matrix composites in the crystalline or amorphous state and in glass materials (Habib *et al.*, 2016). Silica has some advantages such as chemical stability, mechanical properties, translucence and refractive index, which are near the refractive index of the organic matrix (Wang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020). The incorporation of new materials in experimental resin-matrix composites has been studied to improve the physical and biological properties. Some inorganic fillers have been accessed, such as hydroxyapatite (Altaie *et al.*, 2020; Chiari *et al.*, 2015), alkaline glass (Habib *et al.*, 2016; Ilie, 2018), and bioactive glasses (Par *et al.*, 2017; Par *et al.*, 2020).

4. RELATIONSHIP BETWEEN POLYMERIZATION, INORGANIC LOAD AND ORGANIC MATRIX

Polymerization of resin-matrix composites is characterized by a fast increase in material viscosity and comprehends three fundamental events. The first event is characterized by the growth of the polymeric chain without restrictions, where kinetic reactions are determined by monomer concentrations and free radicals. The second event is determined by a fast viscosity increase with restricted mobility of free radicals. An irreversible increase in elastic modulus of the resin-matrix composite is noticed. The moment of the restriction mobility of free radicals is named the gel point (Dall'Magro *et al.*, 2007; Rueggeberg *et al.*, 2017). In the third event, i.e., vitrification, the reaction ends with an extremely high viscosity level and ultimate properties of the resin-matrix composites (Andrzejewska, 2001; Shimokawa *et al.*, 2016). At the molecular level, viscosity has a complex performance that determines the atomic diffusion during polymerization, which directly affects the degree of conversion of monomers in the organic matrix (Fugolin *et al.*, 2020a). The degree of conversion corresponds to the switching of carbon double bonds C=C of methacrylate groups into simple bonds during polymerization (Dewaele *et al.*, 2006). Recent resin matrix composites based on dimethacrylates reached conversion values of 55-75% (Ferracane, 2011; Sirovica

inorgânicas são apresentados em análises de microscopia eletrônica de varrimento na Figura 2 (Berger *et al.*, 2009).

A percentagem de partículas inorgânicas nas resinas compostas pode ser representada em volume ou massa; sendo que varia entre 40 e 80 % em volume ou entre 50-90 % em massa (Goulart *et al.*, 2021; Habib *et al.*, 2016). O aumento do conteúdo inorgânico tem sido relacionado com a diminuição da contração de polimerização em resinas compostas fluídas (Baroudi *et al.*, 2007) e em resinas compostas convencionais, assim como à diminuição do coeficiente de expansão térmica linear (Al Sunbul *et al.*, 2016; Marghalani, 2010; Sideridou *et al.*, 2002). As partículas inorgânicas de reforço podem também ser fabricadas em forma irregular, fibras, nanotubos, whiskers, (Barot *et al.*, 2020) (Habib *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2020). Atualmente são utilizadas várias combinações de partículas, com distintos tratamentos de superfície que pretendem continuamente melhorar as características das resinas compostas (Karabela and Sideridou, 2011; Wang *et al.*, 2020). As partículas inorgânicas pré polimerizadas são atualmente utilizadas e foram desenvolvidas com o objetivo de minimizar a contração de polimerização e diminuir a viscosidade, mantendo as propriedades das resinas compostas (Habib *et al.*, 2016; Imamura *et al.*, 2008). A sílica (SiO₂) é das partículas inorgânicas mais utilizadas em resinas compostas quer seja no seu estado cristalino, quer noutros tipos de partículas de vidro. Este material tem sido extensivamente estudado sendo submetido a novos métodos de síntese e modificações nos últimos anos (Habib *et al.*, 2016). A sílica é comumente usada na componente inorgânica uma vez que tem um índice de refração próximo da matriz resinosa, alta estabilidade química, e adequadas propriedades mecânicas (Wang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020). A incorporação de novos materiais em resinas compostas experimentais com o objetivo de melhorar as características das resinas compostas tem também permitido a adição de hidroxiapatite (Altaie *et al.*, 2020; Chiari *et al.*, 2015), vidros alcalinos (Habib *et al.*, 2016; Ilie, 2018) e vidros bioativos (Par *et al.*, 2020; Par *et al.*, 2017).

4. RELAÇÃO ENTRE A POLIMERIZAÇÃO, CARGA INORGÂNICA E MATRIZ ORGÂNICA

A polimerização das resinas compostas é caracterizada por um rápido aumento de viscosidade do material e atravessa três etapas fundamentais. A etapa inicial caracteriza-se pelo crescimento das cadeias de polímero sem restrições, com a cinética da reação a ser determinada pela concentração dos monómeros e dos radicais livres. A segunda etapa, caracteriza-se por um rápido aumento de viscosidade, restringindo a mobilidade dos radicais livres. Nesta fase, ocorre um aumento irreversível no módulo de elasticidade da resina composta. O momento de perda dessa capacidade é designado de ponto de gelificação ou ponto de gel (Dall'Magro *et al.*, 2007; Rueggeberg *et al.*, 2017). A terceira etapa, chamada de vitrificação, é caracterizada pela limitação na taxa de propagação, terminando a reação com um nível de extrema viscosidade e obtenção das propriedades esperadas do material (Andrzejewska, 2001; Shimokawa *et al.*, 2016). A viscosidade das resinas compostas tem uma ação fundamental na cinética da polimerização, absorção de água, solubilidade, tensões de polimerização, propriedades mecânicas e

et al., 2020; Uctasli *et al.*, 2005). The degree of conversion of monomers in the resin-matrix composite directly influences the physical properties of the material (Garoushi *et al.*, 2016; Issa *et al.*, 2016; Par *et al.*, 2018b). Low transmittance, absorption, and scattering of visible light results in restrictions of monomeric mobility at reactive species, which causes a low degree of conversion of monomers, poor physical properties and high release of monomers to the surrounding environment (Halvorson *et al.*, 2003) (de Oliveira *et al.*, 2016b; Habib *et al.*, 2016). Variations in the organic matrix and inorganic content can highly affect the polymerization shrinkage and coefficient of linear thermal expansion. The water absorption, solubility, translucency, strength, wear resistance, and colour stability are also important parameters to evaluate the polymerization level of resin-matrix composite features (Dall'Magro *et al.*, 2007; Jung *et al.*, 2007; Kaisarly and Gezawi, 2016).

An optimal correlation among the photoinitiator system, visible light absorption amount and emission, and light wavelength spectrum must match the polymerization (Palin *et al.*, 2018; Stansbury, 2000). The photoinitiator consumption also reduces the material light absorption during polymerization, which results in a transmittance increase. The polymerization reaction in a resin-matrix composite varies with the depth and thickness of the restorative material. Such variation is due to light intensity attenuation, which leads to a slower polymerization reaction in the deepest resin-matrix composite regions (Issa *et al.*, 2016; Versluis *et al.*, 2004). Polymerization depth is also affected by the following factors: type of organic matrix and inorganic fillers; refractive indexes of the components; photoinitiator type; light transmittance and absorption (Faria and Pfeifer, 2017; Leprince *et al.*, 2010). Optical properties also change in the organic matrix due to an increase in refractive index and light scattering during gel and vitrification processes (Sirovica *et al.*, 2020). Material light scattering is directly related to the differences in organic matrix polymer refractive indexes, and inorganic particles (de Oliveira *et al.*, 2016b; Howard *et al.*, 2010; Par *et al.*, 2017). Thus, restorations with resin-matrix composites should be performed by placing increments of approximately 2 mm of resin-matrix composite increments to achieve optimal light-curing parameters and polymerize the resin-matrix composites (de Oliveira *et al.*, 2016b; Thomé *et al.*, 2007).

The light-curing irradiation mode can control the polymerization shrinkage and enhance the polymerization to guarantee the physical properties of the material. Alternatively to conventional continuous light-curing mode, a soft start light-curing mode consists of using an LED unit with a light irradiance intensity of 150 mW/cm² of initial pulse for a short period of time followed by an abrupt increase in light irradiance intensity up to 1500 mW/cm² over the remaining irradiation exposure time (Dall'Magro *et al.*, 2007; Rueggeberg *et al.*, 2017). This gradual light-curing mode decreases the polymerization temperature and shrinkage stresses, delays the gel point, enhances the degree of conversion of monomers in the organic matrix of the resin composite (Ilie *et al.*, 2005; Price, 2017).

Several articles have reported the effect of the inorganic content on the resin-matrix composite degree of conversion (Beun *et al.*, 2009; Goulart *et al.*, 2021; Leprince *et al.*, 2013; Par *et al.*, 2019). A previous study indicates that the visible light

manuseamento do material. Ao nível molecular, a viscosidade tem um desempenho mais complexo, podendo apresentar limitações à difusão de átomos durante a polimerização, o que por sua vez afeta diretamente o grau de conversão de monómeros (Fugolin *et al.*, 2020a).

O grau de conversão dos monómeros das resinas compostas, influencia diretamente as propriedades físicas do material e (Garoushi *et al.*, 2016; Issa *et al.*, 2016; Par *et al.*, 2018b). Durante a polimerização as ligações duplas de carbono, C=C, dos grupos de metacrilato são convertidas em ligações simples (Dewaele *et al.*, 2006). As resinas compostas mais recentes, à base de dimetacrilatos, atingem valores de grau de conversão entre os 55 e os 75% (Ferracane, 2011; Sirovica *et al.*, 2020; Uctasli *et al.*, 2005). Diversos estudos têm vindo também a reportar o efeito do conteúdo inorgânico das resinas compostas no grau de conversão (Beun *et al.*, 2009; Goulart *et al.*, 2021; Leprince *et al.*, 2013; Par *et al.*, 2019). Neste âmbito, diversos trabalhos têm vindo a reportar efeitos negativos causados no grau de conversão devido a restrições de mobilidade impostas às espécies reativas (Halvorson *et al.*, 2003) ou devido à baixa dispersão da luz (de Oliveira *et al.*, 2016b; Habib *et al.*, 2018). O insuficiente grau de conversão resulta em inadequadas propriedades físicas e um potencial tóxico devido a libertação de monómeros residuais (Garoushi *et al.*, 2016; Issa *et al.*, 2016; Par *et al.*, 2018b).

Para que a polimerização ocorra, deverá existir uma correlação ótima entre a quantidade de absorção de luz visível pelo composto fotoiniciador e entre o espetro de emissão de luz visível do equipamento fotoativador (Palin *et al.*, 2018; Stansbury, 2000). O aprimoramento do método de polimerização, resulta numa diminuição das tensões oriundas da contração de polimerização, mantendo, no entanto, o grau de conversão e as propriedades mecânicas adequadas. Alternativamente ao método convencional de polimerização contínuo, o método de início lento (*soft start*) consiste no uso de uma fonte LED (unidades de luz diodo), com uma potência padrão de 150mW/cm² de pulso inicial. Sendo assim, resina composta é inicialmente irradiada com baixa irradiância num curto período de tempo e imediatamente a seguir a saída de luz aumenta para o seu máximo durante o tempo de irradiação remanescente (Dall'Magro *et al.*, 2007; Rueggeberg *et al.*, 2017). Este método diminui o aumento da temperatura na resina composta e retarda o ponto de gel para maximizar o grau de conversão (Ilie *et al.*, 2005; Price, 2017).

A reação de polimerização numa resina composta varia também com a profundidade. A profundidade de polimerização é afetada pelos constituintes da fase orgânica e seus índices de refração, tipo de iniciador, concentração de fotoiniciador e quantidade luz que alcança as áreas da restauração e é limitada pela absorção e dispersão de luz no material (Faria and Pfeifer, 2017; Leprince *et al.*, 2010). A variação da polimerização deve-se ainda à atenuação da densidade de potência com a distância, levando a uma reação de polimerização mais lenta nas regiões mais profundas da resina (Issa *et al.*, 2016; Versluis *et al.*, 2004). A espessura da camada restauradora é um dos fatores que influencia a polimerização das resinas compostas. Incrementos de resina composta devem ser aplicados com até 2 mm de espessura (técnica incremental) para o alcance de um alto

amount that passes through resin-matrix composites depends on the size and content of silica particles. An increase in silica particle size from 0.05 to 2.0 μm promoted a polymerization decrease in depth, as validated (Fujita *et al.*, 2011). Another previous study emphasized the effects of inorganic particle size and resin composite viscosity on the degree of conversion of monomers and mechanical properties of resin-matrix composites (Habib *et al.*, 2018). Developed studies in 2020 by Ilie *et al.* for the synthesis of novel experimental resin-matrix composites containing inorganic particles of grafen oxide, zirconia oxide, and hydroxyapatite show that the mismatch in refractive index and particle dimensions can influence light scattering through the resin-matrix composite. Light scattering was higher when the particle diameter was closer to half the wavelength of incident light, which was approximately 0.2-0.3 μm (Ilie *et al.*, 2020).

5. CONCLUSIONS

Within the limitations of previous studies regarding the effects of the inorganic content on the polymerization of resin-matrix composites, the following concluding remarks can be drawn:

- In the light-curing procedure, visible light transmission depends on the inorganic particles in the chemical composition of resin-matrix composites;
- Inorganic particle size influences light scattering in the polymerization process, although it is unclear in the literature how the shape and amount of inorganic particles influence the polymerization process.
- Polymerization of resin-matrix composites depends on the chemical composition and refractive indexes of both inorganic and organic components;
- Further studies should be performed regarding the effects of the type, size, and amount of inorganic fillers on the light-curing irradiation and polymerization of resin-matrix composites.

ACKNOWLEDGEMENTS:

This work was supported by FCT-Portugal [UID/EAA/04436/2013, SFRH/BPD/123769/2016, and Project LaserMULTICER [POCI-01-0145-FEDER-031035].

AUTHOR'S CONTRIBUTIONS

The study was conceptualized by Júlio C.M. Souza and Orlanda Torres. The original draft was prepared by Rita Fidalgo-Pereira. Redaction was performed by Rita Fidalgo-Pereira and Daniela M.E. Carpio. The revision and editing were performed by Óscar Carvalho, Susana Catarino, Orlanda Torres and Julio C. M. Souza. Supervision was performed by Julio C. M. Souza. All authors read and agree with the published version of the manuscript.

grau de polimerização e uma magnitude reduzida de tensões provenientes da contração de polimerização (de Oliveira *et al.*, 2016b; Thomé *et al.*, 2007).

Durante a polimerização, a transmissão da luz varia devido a vários fenômenos. Por um lado, a matriz orgânica das resinas compostas passa por uma alteração nas suas propriedades ópticas devido ao aumento do índice de refração e alterações na dispersão da luz que ocorre durante o processo de gelificação e vitrificação (Sirovica *et al.*, 2020). O consumo do sistema fotoiniciador durante a polimerização reduz também a absorção da luz pelo material, o que resulta num aumento da sua transmissão. Por outro lado, a natureza exotérmica da reação de polimerização que causa uma diminuição transitória no índice de refração do material devido à redução da sua densidade. A dispersão da luz no material também está diretamente relacionada com as diferenças entre os índices de refração do polímero da matriz orgânica e das partículas inorgânicas, sendo estas altamente dependentes do monómero utilizado (de Oliveira *et al.*, 2016b; Howard *et al.*, 2010; Par *et al.*, 2017). Propriedades como o índice de refração e a contração de polimerização variam linearmente com o grau de conversão de monómeros. A variação da proporção entre matriz orgânica e conteúdo inorgânico pode afetar significativamente a contração de polimerização e o coeficiente de expansão térmica linear das resinas. Além destas, a absorção de água, solubilidade, translucência, resistência à flexão, a resistência ao desgaste e estabilidade da cor também são consideradas parâmetros importantes para avaliar as características ópticas do material (Dall'Magro *et al.*, 2007; Jung *et al.*, 2007; Kaisarly and Gezawi, 2016).

Um estudo prévio refere que a quantidade de luz visível que passa através das resinas compostas depende do tamanho das partículas inorgânicas de sílica. Foi reportado que o aumento da dimensão das partículas de sílica de 0,05 μm para 2,0 μm produziu uma diminuição da polimerização em profundidade como validado pela diminuição da dureza da resina composta (Fujita *et al.*, 2011). Outro estudo prévio refere que o crescente entendimento da relação entre o tamanho das partículas inorgânicas, viscosidade da resina composta e a conversão dos monómeros permite uma melhor avaliação relativamente às propriedades das resinas compostas (Habib *et al.*, 2018). Estudos desenvolvidos recentemente sobre a síntese de um novo compósito experimental utilizando partículas inorgânicas de óxido de grafeno e óxido de zircônio e hidroxiapatite, refere que incompatibilidades no índice de refração e a dimensão de partículas, podem ter influência na dispersão da luz para as partículas estudadas. A dispersão da luz é maior quando o diâmetro das partículas se aproxima de aproximadamente metade do comprimento de onda da luz incidente, aproximadamente 0,2-0,3 μm . Este tamanho de partículas, aproxima-se do tamanho das partículas utilizadas no estudo desenvolvido (Ilie *et al.*, 2020).

5. CONCLUSÕES

A investigação desenvolvida ao longo dos anos tem vindo a incidir, essencialmente, sobre os efeitos dos constituintes orgânicos e inorgânicos das resinas compostas nas suas propriedades. Após reunir informação na presente revisão narrativa pode concluir-se que:

- A polimerização das resinas compostas ativadas por luz visível é um processo dependente da componente inorgânica, componente orgânica, índices de refração dos materiais e partículas inorgânicas;
- Durante o processo de polimerização por luz visível, a dispersão da luz pode ser acentuada e depende do tipo, quantidade e tamanho das partículas inorgânicas;
- O tamanho das partículas inorgânicas influencia a dispersão da luz no processo de polimerização. No entanto, não é claramente reportado na literatura como a forma ou a quantidade de partículas inorgânicas tem influência no processo de polimerização das resinas compostas;
- O fenómeno da dispersão ou transmissão da luz pelas partículas, continua a ser investigado. É necessário, por essa razão, que mais estudos sejam desenvolvidos de modo a aferir o comportamento da luz perante os diversos os materiais à base de resinas compostas disponíveis no mercado.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela FCT-Portugal [UID/EEA/04436/2013, SFRH/BPD/123769/2016], e Projeto LaserMULTICER [POCI-01-0145-FEDER-031035].

CONTRIBUIÇÕES AUTORAIS:

A conceptualização foi realizada por Júlio C.M. Souza e Orlanda Torres. A preparação do rascunho original foi realizada por Rita Fidalgo-Pereira. A redação foi realizada por Rita Fidalgo-Pereira e Daniela M.E Carpio. Quanto à revisão e edição foi realizada por, Óscar Carvalho, Susana Catarino, Orlanda Torres e Júlio C.M. Souza. A supervisão foi realizada por Júlio C.M Souza. Todos os autores leram e concordam com a versão publicada do manuscrito.

REFERÊNCIAS/REFERENCES

- Ba Al Sunbul H, Silikas N and Watts DC (2016) Polymerization shrinkage kinetics and shrinkage-stress in dental resin-composites. *Dent Mater* **32**:998-1006.
- Almeida SM, Meereis CTW, Leal FB, Carvalho RV, Boeira PO, Chisini LA, Cuevas-Suárez CE, Lima GS and Piva E (2020) Evaluation of alternative photoinitiator systems in two-step self-etch adhesive systems. *Dent Mater* **36**:e29-e37.
- Altaie A, Bubb N, Franklin P, German MJ, Marie A and Wood DJ (2020) Development and characterisation of dental composites containing anisotropic fluorapatite bundles and rods. *Dent Mater* **36**:1071-1085.
- Andrzejewska E (2001) Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers. *Progress in Polymer Science* **26**:605-665.
- Aydinoğlu A and Yoruç ABH (2017) Effects of silane-modified fillers on properties of dental composite resin. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **79**:382-389.
- Balbinot GS, Leitune VCB, Ogliari FA and Collares FM (2020) Niobium silicate particles as bioactive fillers for composite resins. *Dent Mater* **36**:1578-1585.
- Barot T, Rawtani D and Kulkarni P (2020) Physicochemical and biological assessment of silver nanoparticles immobilized Halloysite nanotubes-based resin composite for dental applications. *Heliyon* **6**:e03601.
- Baroudi K, Saleh AM, Silikas N and Watts DC (2007) Shrinkage

- behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction. *J Dent* **35**:651-655.
- Berger SB, Palialol AR, Cavalli V and Giannini M (2009) Characterization of water sorption, solubility and filler particles of light-cured composite resins. *Braz Dent J* **20**:314-318.
- Beun S, Bailly C, Dabin A, Vreven J, Devaux J and Leloup G (2009) Rheological properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA flowable resin composites with various macrofiller/microfiller ratio. *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials* **25**:198-205.
- Caldas DB, de Almeida JB, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MA and Consani S (2003) Influence of curing tip distance on resin composite Knoop hardness number, using three different light curing units. *Oper Dent* **28**:315-320.
- Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA and Braga RR (2008) Degree of conversion and mechanical properties of a BisGMA:TEGDMA composite as a function of the applied radiant exposure. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **84**:503-509.
- Calixto LR, Lima DM, Queiroz RS, Rastelli ANS, Bagnato VS and Andrade MF (2008) Curing depth of composite resin light cured by LED and halogen light-curing units. *Laser Physics* **18**:1365-1369.
- Carvalho Andrade K, Pavesi Pini NI, Dias Moda M, de Souza ESRF, Dos Santos PH, Fraga Briso AL and Cestari Fagundes T (2020) Influence of different light-curing units in surface roughness and gloss of resin composites for bleached teeth after challenges. *J Mech Behav Biomed Mater* **102**:103458.
- Chen MH (2010) Update on dental nanocomposites. *J Dent Res* **89**:549-560.
- Chiari MDS, Rodrigues MC, Xavier TA, de Souza EMN, Arana-Chavez VE and Braga RR (2015) Mechanical properties and ion release from bioactive restorative composites containing glass fillers and calcium phosphate nano-structured particles. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* **31**:726-733.
- Dall'Magro E, Sinhoreti MA, Correr AB, Correr-Sobrinho L, Consani S and Puppim-Rontani RM (2007) Effect of different initial light intensity by the soft-start photoactivation on the bond strength and Knoop hardness of a dental composite. *Braz Dent J* **18**:107-112.
- de Cássia Romano B, Soto-Montero J, Rueggeberg FA and Giannini M (2020) Effects of extending duration of exposure to curing light and different measurement methods on depth-of-cure analyses of conventional and bulk-fill composites. *Eur J Oral Sci* **128**:336-344.
- de Oliveira D, Rocha MG, Correa IC, Correr AB, Ferracane JL and Sinhoreti MAC (2016a) The effect of combining photoinitiator systems on the color and curing profile of resin-based composites. *Dent Mater* **32**:1209-1217.
- de Oliveira DC, de Menezes LR, Gatti A, Correr Sobrinho L, Ferracane JL and Sinhoreti MA (2016b) Effect of Nanofiller Loading on Cure Efficiency and Potential Color Change of Model Composites. *J Esthet Restor Dent* **28**:171-177.
- Debnath S, Ranade R, Wunder SL, McCool J, Boberick K and Baran G (2004) Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. *Dent Mater* **20**:677-686.
- Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J and Leloup G (2006) Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent Mater* **22**:359-365.
- dos Santos GB, Alto RV, Filho HR, da Silva EM and Fellows CE (2008) Light transmission on dental resin composites. *Dent Mater* **24**:571-576.
- Faria ESAL and Pfeifer CS (2017) Impact of thio-urethane additive and filler type on light-transmission and depth of polymerization of dental composites. *Dent Mater* **33**:1274-1285.
- Ferracane JL (2006) Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* **22**:211-222.
- Ferracane JL (2011) Resin composite--state of the art. *Dent Mater* **27**:29-38.

- Ferracane JL, Hilton TJ, Stansbury JW, Watts DC, Silikas N, Ilie N, Heintze S, Cadenaro M and Hickel R (2017) Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part II-Technique sensitivity (handling, polymerization, dimensional changes). *Dent Mater* **33**:1171-1191.
- Floyd CJ and Dickens SH (2006) Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater* **22**:1143-1149.
- Fugolin AP, Costa AR, Kono E, Quirk E, Ferracane JL and Pfeifer CS (2020a) Influence of the organic matrix composition on the polymerization behavior and bulk properties of resin composites containing thiourethane-functionalized fillers. *Eur Polym J* **130**.
- Fugolin AP, de Paula AB, Dobson A, Huynh V, Consani R, Ferracane JL and Pfeifer CS (2020b) Alternative monomer for BisGMA-free resin composites formulations. *Dent Mater* **36**:884-892.
- Fujita K, Ikemi T and Nishiyama N (2011) Effects of particle size of silica filler on polymerization conversion in a light-curing resin composite. *Dent Mater* **27**:1079-1085.
- Garoushi S, Vallittu P, Shinya A and Lassila L (2016) Influence of increment thickness on light transmission, degree of conversion and micro hardness of bulk fill composites. *Odontology* **104**:291-297.
- Goncalves F, Kawano Y and Braga RR (2010) Contraction stress related to composite inorganic content. *Dent Mater* **26**:704-709.
- Gonçalves F, Kawano Y, Pfeifer C, Stansbury JW and Braga RR (2009) Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. *Eur J Oral Sci* **117**:442-446.
- Goulart M, Fugolin AP, Lewis SH, Rodrigues JA, Erhardt MC and Pfeifer CS (2021) Thiourethane filler functionalization for dental resin composites: Concentration-dependent effects on toughening, stress reduction and depth of cure. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **118**:111535.
- Habib E, Wang R, Wang Y, Zhu M and Zhu XX (2016) Inorganic Fillers for Dental Resin Composites: Present and Future. *ACS Biomater Sci Eng* **2**:1-11.
- Habib E, Wang R and Zhu XX (2018) Correlation of resin viscosity and monomer conversion to filler particle size in dental composites. *Dent Mater* **34**:1501-1508.
- Halvorson RH, Erickson RL and Davidson CL (2003) The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dent Mater* **19**:327-333.
- Howard B, Wilson ND, Newman SM, Pfeifer CS and Stansbury JW (2010) Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization. *Acta Biomater* **6**:2053-2059.
- Ilie N (2018) Comparative Effect of Self- or Dual-Curing on Polymerization Kinetics and Mechanical Properties in a Novel, Dental-Resin-Based Composite with Alkaline Filler. Running Title: Resin-Composites with Alkaline Fillers. *Materials (Basel)* **11**.
- Ilie N and Hickel R (2009) Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig* **13**:427-438.
- Ilie N, Kunzelmann KH, Visvanathan A and Hickel R (2005) Curing behavior of a nanocomposite as a function of polymerization procedure. *Dent Mater J* **24**:469-477.
- Ilie N, Sarosi C, Rosu MC and Moldovan M (2020) Synthesis and characterization of graphene oxide-zirconia (GO-ZrO₂) and hydroxyapatite-zirconia (HA-ZrO₂) nano-fillers for resin-based composites for load-bearing applications. *J Dent* **105**:103557.
- Imamura S, Takahashi H, Hayakawa I, Loyaga-Rendon PG and Minakuchi S (2008) Effect of filler type and polishing on the discoloration of composite resin artificial teeth. *Dent Mater J* **27**:802-808.
- Issa Y, Watts DC, Boyd D and Price RB (2016) Effect of curing light emission spectrum on the nanohardness and elastic modulus of two bulk-fill resin composites. *Dent Mater* **32**:535-550.
- Jung M, Sehr K and Klimek J (2007) Surface texture of four nanofilled and one hybrid composite after finishing. *Oper Dent* **32**:45-52.

- Kaisarly D and Gezawi ME (2016) Polymerization shrinkage assessment of dental resin composites: a literature review. *Odontology* **104**:257-270.
- Karabela MM and Sideridou ID (2011) Synthesis and study of physical properties of dental light-cured nanocomposites using different amounts of a urethane dimethacrylate trialkoxysilane coupling agent. *Dent Mater* **27**:1144-1152.
- Klapdohr S and Moszner N (2005) New Inorganic Components for Dental Filling Composites. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **136**:21-45.
- Kolb C, Gumpert K, Wolter H and SEXTL G (2020) Highly translucent dental resin composites through refractive index adaption using zirconium dioxide nanoparticles and organic functionalization. *Dent Mater* **36**:1332-1342.
- Kowalska A, Sokolowski J and Bociong K (2021) The Photoinitiators Used in Resin Based Dental Composite-A Review and Future Perspectives. *Polymers (Basel)* **13**.
- Leprince J, Palin WM, Mullier T, Devaux J, Vreven J and Leloup G (2010) Investigating filler morphology and mechanical properties of new low-shrinkage resin composite types. *J Oral Rehabil* **37**:364-376.
- Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J and Leloup G (2013) Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dent Mater* **29**:139-156.
- Liu X, Wang Z, Zhao C, Bu W and Na H (2018) Preparation and characterization of silane-modified SiO₂ particles reinforced resin composites with fluorinated acrylate polymer. *J Mech Behav Biomed Mater* **80**:11-19.
- Lucey SM, Santini A and Roebuck EM (2015) Degree of conversion of resin-based materials cured with dual-peak or single-peak LED light-curing units. *Int J Paediatr Dent* **25**:93-102.
- Manojlovic D, Dramićanin MD, Milosevic M, Zeković I, Cvijović-Alagić I, Mitrovic N and Miletic V (2016) Effects of a low-shrinkage methacrylate monomer and monoacylphosphine oxide photoinitiator on curing efficiency and mechanical properties of experimental resin-based composites. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **58**:487-494.
- Marghalani HY (2010) Effect of filler particles on surface roughness of experimental composite series. *Journal of applied oral science : revista FOB* **18**:59-67.
- Münchow EA, Meereis CTW, de Oliveira da Rosa WL, da Silva AF and Piva E (2018) Polymerization shrinkage stress of resin-based dental materials: A systematic review and meta-analyses of technique protocol and photo-activation strategies. *J Mech Behav Biomed Mater* **82**:77-86.
- Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC and Marquis PM (2007) Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater* **23**:807-813.
- Palin WM, Leprince JG and Hadis MA (2018) Shining a light on high volume photocurable materials. *Dent Mater* **34**:695-710.
- Pałka K, Kleczewska J, Sasimowski E, Belcarz A and Przekora A (2020) Improved Fracture Toughness and Conversion Degree of Resin-Based Dental Composites after Modification with Liquid Rubber. *Materials (Basel)* **13**.
- Par M, Attin T, Tarle Z and Tauböck TT (2020) A New Customized Bioactive Glass Filler to Functionalize Resin Composites: Acid-Neutralizing Capability, Degree of Conversion, and Apatite Precipitation. *J Clin Med* **9**.
- Par M, Marovic D, Skenderovic H, Gamulin O, Klaric E and Tarle Z (2017) Light transmittance and polymerization kinetics of amorphous calcium phosphate composites. *Clin Oral Investig* **21**:1173-1182.
- Par M, Spanovic N, Bjelovucic R, Skenderovic H, Gamulin O and Tarle Z (2018a) Curing potential of experimental resin composites with systematically varying amount of bioactive glass: Degree of conversion, light transmittance and depth of cure. *J Dent* **75**:113-120.

- Par M, Spanovic N, Tauböck TT, Attin T and Tarle Z (2019) Degree of conversion of experimental resin composites containing bioactive glass 45S5: the effect of post-cure heating. *Sci Rep* **9**:17245.
- Par M, Tarle Z, Hickel R and Ilie N (2018b) Polymerization kinetics of experimental bioactive composites containing bioactive glass. *J Dent* **76**:83-88.
- Pratap B, Gupta RK, Bhardwaj B and Nag M (2019) Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives. *Jpn Dent Sci Rev* **55**:126-138.
- Price RBT (2017) Light Curing in Dentistry. *Dent Clin North Am* **61**:751-778.
- Randolph LD, Palin WM, Leloup G and Leprince JG (2016) Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dent Mater* **32**:1586-1599.
- Rodríguez HA, Kriven WM and Casanova H (2019) Development of mechanical properties in dental resin composite: Effect of filler size and filler aggregation state. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **101**:274-282.
- Rueggeberg FA, Giannini M, Arrais CAG and Price RBT (2017) Light curing in dentistry and clinical implications: a literature review. *Braz Oral Res* **31**:e61.
- Ruivo MA, Pacheco RR, Sebold M and Giannini M (2019) Surface roughness and filler particles characterization of resin-based composites. *Microsc Res Tech* **82**:1756-1767.
- Santini A, Miletic V, Swift MD and Bradley M (2012) Degree of conversion and microhardness of TPO-containing resin-based composites cured by polywave and monowave LED units. *J Dent* **40**:577-584.
- Schneider LF, Cavalcante LM, Prah SA, Pfeifer CS and Ferracane JL (2012) Curing efficiency of dental resin composites formulated with camphorquinone or trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide. *Dent Mater* **28**:392-397.
- Shimokawa CA, Carneiro PM, Lobo TR, Arana-Chavez VE, Youssef MN and Turbino ML (2016) Five second photoactivation? A microhardness and marginal adaptation in vitro study in composite resin restorations. *Int Dent J* **66**:257-263.
- Sideridou I, Tserki V and Papanastasiou G (2002) Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* **23**:1819-1829.
- Sirovica S, Solheim JH, Skoda MWA, Hirschmugl CJ, Mattson EC, Aboulizadeh E, Guo Y, Chen X, Kohler A, Romanyk DL, Rosendahl SM, Morsch S, Martin RA and Addison O (2020) Origin of micro-scale heterogeneity in polymerisation of photo-activated resin composites. *Nat Commun* **11**:1849.
- Soto-Montero J, Nima G, Rueggeberg FA, Dias C and Giannini M (2020) Influence of Multiple Peak Light-emitting-diode Curing Unit Beam Homogenization Tips on Microhardness of Resin Composites. *Oper Dent* **45**:327-338.
- Stansbury JW (2000) Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent* **12**:300-308.
- Szczesio-Włodarczyk A, Sokolowski J, Kleczewska J and Bociong K (2020) Ageing of Dental Composites Based on Methacrylate Resins-A Critical Review of the Causes and Method of Assessment. *Polymers (Basel)* **12**.
- Tanimoto Y, Nishiwaki T, Nemoto K and Ben G (2004) Effect of filler content on bending properties of dental composites: numerical simulation with the use of the finite-element method. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **71**:188-195.
- Thomé T, Steagall Jr W, Tachibana A, Braga SRM and Turbino ML (2007) Influence of the distance of the curing light source and composite shade on hardness of two composites. *Journal of Applied Oral Science* **15**:486-491.
- Uctasli S, Tezvergil A, Lassila LV and Vallittu PK (2005) The degree of conversion of fiber-reinforced composites polymerized using different light-curing sources. *Dent Mater* **21**:469-475.
- Verluis A, Tantbirojn D and Douglas WH (2004) Distribution of transient

properties during polymerization of a light-initiated restorative composite. *Dent Mater* **20**:543-553.

Wang Y, Zhu M and Zhu XX (2020) Functional fillers for dental resin composites. *Acta Biomater*.

Yang J, Shen J, Wu X, He F, Xie H and Chen C (2020) Effects of nano-zirconia fillers conditioned with phosphate ester monomers on the conversion and mechanical properties of Bis-GMA- and UDMA-based resin composites. *J Dent* **94**:103306.