

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA
DOUTORADO EM ODONTOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CLÍNICA ODONTOLÓGICA
- MATERIAIS DENTÁRIOS

DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO
DOUTORADO

INFLUÊNCIA DE PARTÍCULAS DE CARGA
INORGÂNICA E FOTOINICIADOR NA RESISTÊNCIA E
EFICIÊNCIA DE POLIMERIZAÇÃO DE RESINAS
FOTOPOLIMERIZÁVEIS PARA
IMPRESSÃO 3D

EMANUELA GAVIOLLI

ORIENTADOR:
PROF. DR. VICENTE CASTELO BRANCO LEITUNE

UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS
UFRGS

FACULDADE DE ODONTOLOGIA

PORTO ALEGRE, JUNHO DE 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CLÍNICA ODONTOLÓGICA – MATERIAIS
DENTÁRIOS

INFLUÊNCIA DE PARTÍCULAS DE CARGA INORGÂNICA E
FOTOINICIADOR NA RESISTÊNCIA E EFICIÊNCIA DE POLIMERIZAÇÃO DE
RESINAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS PARA IMPRESSÃO 3D

EMANUELA GAVIOLLI

ORIENTADOR: PROFESSOR DR. VICENTE CASTELO BRANCO LEITUNE

Porto Alegre, junho de 2024

EMANUELA GAVIOLLI

Linha de Pesquisa: Biomateriais e Técnicas Terapêuticas em Odontologia

INFLUÊNCIA DE PARTÍCULAS DE CARGA INORGÂNICA E
FOTOINICIADOR NA RESISTÊNCIA E EFICIÊNCIA DE POLIMERIZAÇÃO DE
RESINAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS PARA IMPRESSÃO 3D

Defesa de tese de doutorado,
requisito obrigatório para a obtenção
do título de Doutor em Odontologia,
Clínica Odontológica – Materiais
Dentários.

Orientador: Professor Dr. Vicente Castelo Branco Leitune

Porto Alegre, junho de 2024

CIP - Catalogação na Publicação

Gaviolli, Emanuela

Influência de partículas de carga inorgânica e fotoiniciador na resistência e eficiência de polimerização de resinas fotopolimerizáveis para impressão 3D / Emanuela Gaviolli. -- 2024.

74 f.

Orientador: Vicente Castelo Branco Leitune.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Odontologia, Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. Impressão 3D. 2. Estereolitografia. 3. Carga Inorgânica. 4. Fotoiniciador. I. Leitune, Vicente Castelo Branco, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais **Celso e Rosali Gavioli**, e à minha irmã **Cristina Gavioli**. Vocês são meus maiores exemplos de amor, dedicação e profissionalismo. Meu eterno agradecimento por tudo e por me permitirem chegar até aqui, sempre com uma palavra de amor, de incentivo, sendo meu suporte em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Celso e Rose, pelo companheirismo, por todas as lições de amor, amizade, dedicação, compreensão e perdão. Agradeço por sempre me mostrarem o caminho certo, por me incentivarem e pela oportunidade de estudar, através de uma educação sólida, alicerçada em valores e princípios que felizmente incorporei em minha vida pessoal e profissional, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Sinto-me orgulhosa e honrada por ter pais tão especiais.

À minha irmã, Cristina, por apoiar minhas decisões, segurar minha mão e me ajudar a caminhar, mesmo quando a estrada estivesse pedregosa. Obrigada por todo amor que me destes, pelo carinho, apoio, incentivo, amizade e cumplicidade de sempre.

Ao meu cunhado e amigo, Diego, pelo incentivo e ajuda, e por me fazer enxergar que deveria ir em busca de meus objetivos, sem desistir.

A **minha família (avós, tios, primos)** pelo apoio, suporte e confiança que sempre depositaram em mim. A torcida de todos foi muito importante para o alcance de mais uma conquista.

Os verdadeiros amigos estarão sempre presentes para te ajudar nos momentos difíceis e festejar todas as suas vitórias, e por isso Aos colegas e amigos **Eduardo Antunes, Leonardo Ebel, Rafaela Cassaro e Samantha da Rocha** agradeço pela companhia, preocupação, incentivo e principalmente amizade construída através da pós-graduação. Fico muito feliz por ter conhecido e convivido com pessoas maravilhosas.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Vicente Castelo Branco Leitune**, pela orientação e conhecimento transmitido, questionamentos, incentivos, sugestões e críticas que contribuíram para a construção do conhecimento e meu crescimento profissional.

Aos professores, **Profa. Dra. Susana Maria Werner Samuel, Prof. Dr. Fabrício Mezzomo Collares, Profa. Dra. Gabriela de Souza Balbinot, Profa. Dra. Stéfani**

Becker Rodrigues, Profa. Dra. Camila de Foggi e Profa. Dra. Sara Fraga, pelos ensinamentos, incentivo ao conhecimento e auxílio.

Aos **colegas do Laboratório de Materiais Dentários - LAMAD (alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado)** pelos momentos de convívio e pela amizade construída.

Aos **funcionários** de todos os setores da **Faculdade de Odontologia da UFRGS**, sempre muito atenciosos e prestativos.

Aos **laboratórios da UFRGS, LAMAD, LABIM, NPBO, LAPOL E INSTITUTO DE FÍSICA**, pela disponibilidade para realização dos ensaios desta pesquisa.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo apoio à pesquisa e à minha bolsa de doutorado.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Odontologia da UFRGS**, pelo conhecimento adquirido no período do meu doutorado.

À **Universidade Federal do Rio Grande do Sul** e à **Faculdade de Odontologia**, pela oportunidade de estudar nessa instituição e poder realizar esse trabalho.

RESUMO

O objetivo do estudo foi formular e avaliar resinas fotopolimerizáveis para impressão 3D. Uma resina experimental foi desenvolvida com a incorporação de trifluoreto de itérbio (YbF_3) como carga inorgânica nas concentrações de 1 ($G_{1\%}$), 2 ($G_{2\%}$), 3 ($G_{3\%}$), 4 ($G_{4\%}$) e 5 ($G_{5\%}$) % em peso, enquanto um grupo permaneceu sem adição de carga como controle (G_C). Essa resina foi avaliada quanto ao grau de conversão (GC), resistência à flexão, microdureza Knoop, amolecimento em solvente, radiopacidade, análise colorimétrica e citotoxicidade (MTT e SRB). Outra resina experimental foi desenvolvida com a adição de diferentes concentrações de fotoiniciador óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (TPO) (1, 2 e 3%, em peso), e pós-polimerizada em 10 ou 30 minutos, sendo avaliada quanto ao grau de conversão (GC), resistência à flexão, módulo de elasticidade, microdureza Knoop e amolecimento em solvente, análise colorimétrica e citotoxicidade. $G_{2\%}$ apresentou maior grau de conversão após a pós-polimerização. $G_{2\%}$ não apresentou diferença estatística na resistência à flexão com o $G_{1\%}$ e G_C ($p > 0,05$). Não foram observadas diferenças estatísticas em radiopacidade, amolecimento em solvente ($\Delta\text{KHN}\%$), espectrofotometria colorimétrica e citotoxicidade (MTT) ($p > 0,05$). Na resina com o TPO em diferentes concentrações, TPO1% e 3% não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) no grau de conversão, para ambos os tempos pós-polimerização. O TPO3% pós-polimerizado por 10 minutos apresentou maior resistência à flexão e módulo de elasticidade ($p < 0,05$). Não foram observadas diferenças estatísticas em amolecimento em solvente ($\Delta\text{KHN}\%$) e citotoxicidade ($p > 0,05$). TPO1% pós-polimerizado por 30 minutos apresentou alteração de cor dentro dos limites clinicamente aceitáveis. Foi possível desenvolver resinas experimentais fotopolimerizáveis para impressão 3D com adição de 2% de YbF_3 sem comprometer as suas propriedades. E também resinas com adição de 1% de TPO apresentaram alta eficiência de polimerização sem comprometer as propriedades do material.

Palavras-chave: Impressão 3D. Estereolitografia. Carga Inorgânica. Fotoiniciador.

ABSTRACT

The aim of the study was to formulate and evaluate photopolymerizable resins for 3D printing. An experimental resin was developed with the incorporation of ytterbium trifluoride (YbF_3) as an inorganic filler at concentrations of 1 ($G_{1\%}$), 2 ($G_{2\%}$), 3 ($G_{3\%}$), 4 ($G_{4\%}$), and 5 ($G_{5\%}$) wt.%. One group remained without filler addition as control (G_C). This resin was evaluated for degree of conversion (DC), flexural strength, Knoop microhardness, softening in solvent, radiopacity, colorimetric analysis, and cytotoxicity (MTT and SRB). Another experimental resin was developed with the addition of different concentrations of photoinitiator diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO) (1, 2, and 3 wt.%), and post-polymerized for 10 or 30 minutes, being evaluated for degree of conversion (DC), flexural strength, elasticity modulus, Knoop microhardness, softening in solvent, colorimetric analysis, and cytotoxicity. $G_{2\%}$ showed the highest DC after post-polymerization. $G_{2\%}$ showed no differences in flexural strength from the $G_{1\%}$ and G_C ($p > 0.05$). No statistical difference was found in radiopacity, softening in solvent ($\Delta\text{KHN}\%$), colorimetric spectrophotometry, and cytotoxicity (MTT) ($p > 0.05$). In the resin with TPO at different concentrations, TPO1% and 3% did not show significant difference ($p > 0.05$) in DC, for both post-polymerization times. TPO3% post-polymerized for 10 minutes showed the highest flexural strength and elastic modulus ($p < 0.05$). No statistical difference was found in softening in solvent ($\Delta\text{KHN}\%$) and cytotoxicity ($p > 0.05$). TPO1% post-polymerized for 30 minutes showed a color change within clinically acceptable thresholds. It was possible to produce experimental photopolymerizable resins for 3D printing with the addition of 2% YbF_3 without compromising their properties. Additionally, resins with the addition of 1% TPO showed high polymerization efficiency without compromising the material properties.

Keywords: 3D Printing. Stereolithography. Inorganic Filler. Photoinitiator.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Restaurações Provisórias	11
1.2 Manufatura Aditiva (tecnologia e materiais)	14
1.3 Resinas fotopolimerizáveis para impressão 3D.....	15
1.3.1 Matriz resinosa:	16
1.3.2 Carga Inorgânica	16
1.3.3 Fotoiniciador	18
2 OBJETIVO GERAL	21
2.1 Objetivos específicos	21
3 ARTIGOS CIENTÍFICOS	22
3.1 ARTIGO 1	23
3.2 ARTIGO 2.....	45
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 RESTAURAÇÕES PROVISÓRIAS

Na Odontologia restauradora, as restaurações provisórias são indispensáveis quando são propostos tratamentos com restaurações indiretas como inlays, onlays, laminados, coroas unitárias e próteses fixas (Alikhasi and Jafarian, 2022; Poubel et al., 2022). Essas restaurações provisórias têm o objetivo de manter a função oclusal, estética e adaptação marginal até a confecção final da coroa ou prótese, manter a saúde gengival, promover proteção ao complexo dentino-pulpar e diminuir a sensibilidade pós operatória (Regish et al., 2011; Blasi et al., 2018; Alikhasi and Jafarian, 2022; Greuling et al., 2023).

Diferentes técnicas e materiais podem ser utilizados para confecção de restaurações provisórias, de maneira direta ou indireta no consultório odontológico ou em laboratórios de prótese, e os métodos podem envolver processos manuais ou digitais (Alikhasi and Jafarian, 2022; Greuling et al., 2023; Ahmadabadi et al., 2023). Os materiais disponíveis para a confecção de restaurações provisórias incluem resinas acrílicas convencionais autopolimerizáveis e termopolimerizáveis, blocos pré-polimerizados de resina acrílica para fresagem, resinas bisacrílicas e resinas fotopolimerizáveis para impressão 3D (Singh and Garg, 2016; Tahayeri et al., 2018; Katayama et al., 2022).

As restaurações provisórias diretas são confeccionadas diretamente na boca do paciente, podendo ser utilizadas matrizes de silicone ou dentes de estoque. A confecção de restaurações provisórias pelo método direto é um procedimento rápido e de baixo custo (Blasi et al., 2018), porém apresenta algumas desvantagens como contração de polimerização resultando em desajuste marginal, interproximal e oclusal, propriedades mecânicas inferiores devido à porosidades internas, danos químicos e térmicos aos dentes e tecidos adjacentes pela presença de monômeros residuais e alteração de cor ao longo do tempo (Giti et al., 2021; Mohajeri et al., 2021; Alikhasi and Jafarian, 2022). Muitas dessas desvantagens podem ser superadas pela confecção indireta de restaurações provisórias. Essa técnica consiste na confecção de restaurações sobre um modelo dentário ou utilizando a tecnologia digital através da fresagem por CAD/CAM ou técnica aditiva por impressão 3D (Mohajeri et al., 2021; Alikhasi and Jafarian, 2022; Ahmadabadi et al., 2023). Embora a técnica indireta necessite de maior tempo para a confecção e custos adicionais, apresenta vantagens

em relação à técnica direta como adaptação marginal e interna da restauração, propriedades mecânicas melhores, maior estabilidade de cor e resistência ao desgaste (Giti et al., 2021; Alikhasi and Jafarian, 2022).

As resinas acrílicas têm como base materiais poliméricos de polimetilmetacrilato (PMMA) e essas resinas de PMMA podem ser divididas em resina acrílica quimicamente ativada (autopolimerizável) e resina acrílica termicamente ativada (termopolimerizável) disponíveis na forma de pó e líquido ou PMMA CAD/CAM disponível em blocos pré-polimerizados de resina acrílica para fresagem (Alikhasi and Jafarian, 2022). As resinas autopolimerizáveis resultam em uma reação de polimerização química, normalmente uma amina terciária atua como ativador da reação, gerando quimicamente radicais livres para iniciar a polimerização, enquanto que nas resinas termopolimerizáveis a reação de polimerização ocorre através da ativação pelo calor (Bettencourt et al., 2010; Zafar, 2020). Já os blocos de PMMA pré-polimerizados são polimerizados sob alta temperatura e pressão, e essa alta pressão promove a formação de cadeias poliméricas mais longas, resultando em maior grau de conversão (Steinmassl et al., 2017).

As resinas acrílicas convencionais autopolimerizáveis são comumente usadas para a confecção de coroas provisórias pois apresentam como vantagens confecção direta na boca do paciente, facilidade de manipulação, baixo custo, possibilidade de reparo, proporciona polimento e adaptação marginal aceitáveis. Porém possuem algumas desvantagens como reação exotérmica durante o processo de polimerização, contração de polimerização, monômeros residuais que podem levar à irritação dos tecidos, propriedades mecânicas mais baixas e comprometimento da estabilidade de cor (Zafar, 2020; Alam et al., 2022). As resinas acrílicas termopolimerizáveis apresentam melhores propriedades mecânicas e físicas em relação às autopolimerizáveis, porém há necessidade de confecção indireta elevando o custo e necessidade de maior tempo para confecção (Zafar, 2020).

Os compósitos bisacrílicos foram desenvolvidos para superar as limitações das resinas acrílicas de PMMA convencional (Singh and Garg, 2016). Disponíveis em forma de seringas ou cartuchos pré-carregados, esses materiais são misturados por meio de uma ponta de mistura automática, assegurando uma mistura homogênea e evitando a incorporação de ar no material, além da facilidade de manipulação (Nejatidanesh et al., 2009). Os compósitos bisacrílicos são compostos por monômeros como BisGMA e UDMA que são polimerizados por luz, resultando em ligações

cruzadas na cadeia polimérica, sendo que esse processo contribui para um aumento significativo na resistência e rigidez do material (Haselton et al., 2002). As resinas bisacrílicas têm em sua composição a incorporação de carga inorgânica para reforçar a resistência à abrasão. Possuem características como baixa contração de polimerização, reação exotérmica reduzida, baixa toxicidade tecidual, boa resistência ao desgaste, bom polimento e estabilidade de cor. No entanto, esses materiais têm custo elevado e são desafiadores de reparar (Singh and Garg, 2016).

A fresagem, refere-se à fabricação subtrativa, na qual um bloco de resina é fresado para adquirir a forma previamente projetada digitalmente (van Noort, 2012; Ahmadabadi et al., 2023). Devido à alta taxa de conversão do monômero para polímero durante a polimerização do bloco de resina, essas restaurações provisórias demonstram maior resistência e precisão em comparação com aquelas confeccionadas por métodos convencionais (Shamseddine et al., 2016; Ahmadabadi et al., 2023). Com o avanço da tecnologia de fresagem e dos materiais disponíveis, observa-se maior estabilidade de cor, resistência ao desgaste e adaptação marginal das restaurações provisórias confeccionadas por esta técnica em relação à técnica direta (Giti et al., 2021). Contudo, esse método apresenta limitações, incluindo o desperdício de materiais e a restrição na reconstrução precisa de certas áreas devido ao diâmetro da broca de fresagem e à amplitude de movimento de fresagem restrita (Giti et al., 2021; Alikhasi and Jafarian, 2022; Ahmadabadi et al., 2023).

Com a finalidade de superar as limitações associadas às técnicas diretas e indiretas de confecção de restaurações e coroas provisórias com os materiais disponíveis para essa finalidade e melhorar o desempenho das restaurações provisórias, têm surgido nos últimos anos materiais utilizados na fabricação aditiva através da impressão 3D (Ahmadabadi et al., 2023). A manufatura aditiva está avançando e ganhando espaço em relação ao método de fresagem (Alharbi et al., 2016), pois tem a capacidade de produzir estruturas complexas, com menor desperdício de material, além da possibilidade de fabricar várias restaurações simultaneamente (van Noort, 2012; Revilla-León et al., 2019; Alikhasi and Jafarian, 2022; Espinar et al., 2023). Com o rápido avanço das impressoras 3D, diversas resinas têm sido empregadas na produção de restaurações provisórias, estruturas protéticas e coroas provisórias para prótese fixa (Karasan et al., 2022; Tigmeanu et al., 2022; Ahmadabadi et al., 2023). As resinas utilizadas na impressão 3D para restaurações provisórias indiretas incluem materiais à base de monômeros

metacrilatos e dimetacrilatos, que são resinas polimerizadas por luz ultravioleta ou visível (Revilla-León et al., 2019).

1.2 MANUFATURA ADITIVA (TECNOLOGIA E MATERIAIS)

Manufatura aditiva é uma técnica que se refere ao processo aditivo de deposição de finas camadas de material uma sobre as outras, produzindo um objeto tridimensional (ISO ASTM 52900:2015(E), 2015). Há um processo completo de fabricação para obter um objeto 3D impresso, conhecido como fluxo de trabalho e engloba algumas etapas, sendo elas a aquisição dos dados através da criação de um modelo 3D digital projetado com um software ou usando scanners intraorais ou ainda dados de tomografia computadorizada; processamento dos dados e divisão do modelo 3D projetado em camadas bidimensionais; fabricação do objeto através da impressão 3D camada por camada do produto final; e pós-processamento do objeto impresso (Ligon et al., 2017; Revilla-León and Özcan, 2019). Os processos de manufatura aditiva para polímeros utilizados na odontologia são: Fotopolimerização em cuba, Impressão por jato de tinta, Sinterização seletiva a laser e Modelagem por deposição de material fundido (Tahayeri et al., 2018; Revilla-León and Özcan, 2019; Jockushc and Özcan, 2020; Alammari et al., 2022).

A impressão 3D baseada em estereolitografia é a mais utilizada em Odontologia pois apresenta boa precisão que se refere à capacidade que a impressora tem de produzir os mesmos objetos com as mesmas dimensões e boa resolução que está relacionada com a espessura de camada que pode ser utilizada entregando um detalhamento maior da peça (Della Bona et al., 2021; Balhaddad et al., 2023; Shah et al., 2023). Nessa tecnologia a resina líquida é fotopolimerizada seletivamente em uma cuba através da ativação por luz (ISO ASTM 52900:2015(E), 2015; Lee et al., 2023). Dentro desta tecnologia podem ser utilizadas as técnicas baseadas em estereolitografia (SLA), processamento de luz digital (DLP) e tela de cristal líquido (LCD), elas diferem entre si em relação à fonte de luz utilizada (Quan et al., 2020; Lee et al., 2023). A técnica SLA utiliza um feixe de laser ultravioleta (UV) a um comprimento de onda de 355 nm, enquanto DLP utiliza um projetor LED (diodo emissor de luz) de alta resolução a um comprimento de onda de 405 nm e a técnica LCD utiliza um conjunto de LEDs a um comprimento de onda de 405 nm como fonte de luz e uma tela de cristal líquido como sistema de imagem (Quan et al., 2020).

As impressoras apresentam diferenças em relação à intensidade de luz e irradiação devido a fonte de luz utilizada e a emissão de luz por diferentes comprimentos de onda, com isso os materiais utilizados precisam estar alinhados com as impressoras, além disso há necessidade de parâmetros de impressão personalizados, como tempo de exposição, espessura de camada e orientação de impressão (Alammar et al., 2022; Borella et al., 2023).

Com essa variedade de técnicas e de impressoras disponíveis, além de vantagens como boa precisão, menor desperdício de material em relação à manufatura subtrativa, velocidade de impressão e produção de vários objetos simultaneamente, tornaram esse método de confecção de restaurações e coroas protéticas provisórias muito competitivo (Jockushc and Özcan, 2020; Della Bona et al., 2021; Espinar et al., 2023). Para a aplicação em coroas e restaurações indiretas provisórias, existe uma quantidade limitada de resinas fotopolimerizáveis disponíveis para uso oral (Revilla-León et al., 2019). Isso ocorre devido à escassez de aprovação regulatória e à incompatibilidade das propriedades para utilização de médio e longo prazo na cavidade bucal (Tahayeri et al., 2018). Além disso, as informações sobre a composição dessas resinas normalmente não são divulgadas, e as metodologias utilizadas nos estudos apresentam heterogeneidade, dificultando a comparação entre os materiais disponíveis e gerando considerável variabilidade no processo (Revilla-León et al., 2019; Nath and Nilufar, 2020). Por essas razões, os polímeros utilizados em manufatura aditiva na Odontologia ainda estão em desenvolvimento (Revilla-León and Özcan, 2019; Jockushc and Özcan, 2020). Entre os materiais para impressão 3D disponíveis na Odontologia estão os termoplásticos ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno), PLA (Ácido Polilático) e PEEK (Poliéter-Étercetona), poliamidas (PA) e poliéster (policarbonato – PC), acrilatos como o PMMA, resina epóxi e as resinas fotopolimerizáveis à base de monômeros metacrilatos e dimetacrilatos (Barazanchi et al., 2017; Jockushc and Özcan, 2020; Cai et al., 2023).

1.3 RESINAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS PARA IMPRESSÃO 3D

As resinas fotopolimerizáveis são amplamente utilizadas para impressão 3D por estereolitografia na Odontologia (Alammar et al., 2022), pois são materiais que apresentam os requisitos necessários para impressão por essa tecnologia como: baixa viscosidade, alta eficiência de polimerização com baixa energia e biocompatibilidade (Taormina et al., 2018; Alammar et al., 2022; Cai et al., 2023).

As resinas fotopolimerizáveis são formulações líquidas que iniciam o processo de polimerização após exposição a certos comprimentos de onda de luz. A formulação para essas resinas consiste em alguns componentes principais: monômeros/oligômeros, diluentes, partículas de carga inorgânica, fotoiniciadores e inibidores de luz (Manapat et al., 2017; Shah et al., 2021).

1.3.1 Matriz resinosa: os monômeros e oligômeros constituem elementos essenciais da matriz orgânica presente na resina. São pré-polímeros reativos que desempenham um papel fundamental na determinação das propriedades finais da peça após a reação de polimerização (Kafle et al., 2021; Shah et al., 2023). Dentre os monômeros mais utilizados estão o Bisfenol A-Glicidil Metacrilato (BisGMA) e Uretano Dimetacrilato (UDMA), que são monômeros acrílicos frequentemente utilizados em resinas compostas e apresentam boas propriedades mecânicas, mas devido aos seus altos pesos moleculares e viscosidade, outros componentes precisam ser adicionados, para reduzir a viscosidade das resinas impressas (Tigmeanu et al., 2022). O Dimetacrilato de Bisfenol A Etoxilado (BisEMA) apresenta baixa viscosidade podendo ser associado ao UDMA nas composições para impressão 3D (Lin et al., 2020). Os diluentes são componentes responsáveis por reduzir a viscosidade da resina e pelo comportamento adequado de umedecimento da camada de resina polimerizada durante a impressão (Manapat et al., 2017; Shah et al., 2023). Isso ocorre pois são monômeros de baixo peso molecular (Kafle et al., 2021) como o Trietilenoglicol Dimetacrilato (TEGDMA) que é um monômero utilizado para diminuir a viscosidade e aumentar o grau de conversão (Tigmeanu et al., 2022). As resinas para impressão 3D têm se beneficiado dos monômeros bifuncionais em suas composições, pois formam uma rede polimérica reticulada capaz de produzir maior resistência aos materiais (Lin et al., 2020; Bergamo et al., 2022).

1.3.2 Carga Inorgânica: as partículas de carga inorgânica são adicionadas à matriz de resina para melhorar as propriedades mecânicas e estéticas da resina, proporcionando maior resistência, dureza, menor contração de polimerização, maior radiopacidade e menor degradação do material (Ferracane, 1995; Habib et al., 2016; Ligon-Auer et al., 2016; Topouzi et al., 2017). Essas partículas normalmente são produzidas com materiais como sílica, quartzo, vidro ou cerâmica (Habib et al., 2016). As partículas de carga comumente usadas nas resinas compostas são vidro de bário,

estrôncio, trifluoreto de itérbio, zircônia e sílica coloidal (Ligon-Auer et al., 2016; Fidalgo-Pereira et al., 2022). As partículas de carga variam em relação ao tamanho, forma e quantidade o que pode interferir nas propriedades do material, podendo levar a maior viscosidade da resina, menor translucidez e distribuição não homogênea das partículas (Lee et al., 2006; Taormina et al., 2018; Shah et al., 2021). Além disso, as partículas de carga não têm adesão direta à matriz orgânica, por isso, há necessidade de um agente de união como o silano para cobrir essas partículas e ser capaz de se unir tanto à carga inorgânica como à matriz orgânica (Matinlinna et al., 2018; Taormina et al., 2018), tornando essa interface carga/matriz mais resistente.

No caso das resinas para impressão 3D, a utilização de partículas de carga pode melhorar as propriedades físicas e mecânicas desses materiais (Shah et al., 2023). Além disso, a presença da carga inorgânica pode trazer benefícios no que diz respeito à contração de polimerização, melhorando a precisão dos objetos impressos. Pois ao aumentar a proporção de carga inorgânica em relação à matriz orgânica contribui para diminuir a contração durante a polimerização (Ferracane, 1995). Isso também ocorre devido à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas pela presença da carga inorgânica, resultando na redução do efeito de contração (Taormina et al., 2018).

Porém formulações com maior volume de partículas de carga (>35 vol%) em resinas fotopolimerizáveis para impressão 3D podem apresentar alguns desafios como aglomeração ou sedimentação das partículas na matriz resinosa e aumentar a viscosidade do material (Shah et al., 2021). Aglomeração ou sedimentação das partículas pode comprometer a estabilidade do material durante a impressão, levando à distribuição não homogênea da carga no objeto impresso, resultando em piores propriedades da impressão final. A viscosidade deve permanecer dentro da faixa de 100 a 10.000 cp para garantir o adequado recobrimento da camada polimerizada. Em situações de viscosidade muito alta, há o risco de recobrimento insuficiente, o que pode resultar em falhas no objeto durante o processo de impressão, além de redução na velocidade de impressão (Shah et al., 2023).

A incorporação de maior concentração de partículas de carga tem o potencial de diminuir a transmissão de luz e a profundidade de polimerização, além de impactar a polimerização entre as camadas. Isso ocorre devido à dispersão da luz gerada pelas partículas de carga, que é influenciada pelo seu índice de refração (Johansson et al., 2017; Shah et al., 2021).

Alguns estudos tem investigado o comportamento das partículas de carga inorgânica em resinas para impressão 3D e demonstraram que os materiais modificados com partículas de carga têm eficácia superior, apresentando propriedades biomecânicas adequadas para restaurações provisórias até mesmo de longa duração (Aati et al., 2021; Borella et al., 2023).

Entre as partículas que podem ser utilizadas está o trifluoreto de itérbio que é uma micropartícula que varia em tamanho de 0,1 a 5,0 μm (Ferracane, 1995). Essa partícula apresenta um índice de refração próximo a 1,5, semelhante ao das resinas. O índice de refração semelhante entre carga e monômeros pode resultar em melhor transmissão de luz e profundidade de polimerização (Ferracane, 1995; Son et al., 2017), sendo uma característica de extrema importância aos materiais para impressão 3D, já que as impressoras podem apresentar menor intensidade de luz e irradiância não homogênea, além de menor potencial de profundidade de polimerização devido ao comprimento de onda de luz das impressoras (Quan et al., 2020; Caplins et al., 2023). Além disso, o trifluoreto de itérbio é uma partícula de natureza translúcida, a qual proporciona boas propriedades ópticas ao material (Van Ende et al., 2017), além de características importantes como maior radiopacidade, menor solubilidade em água e menor degradação do material (Son et al., 2017).

1.3.3 Fotoiniciador: componente essencial para que ocorra a ativação da reação de polimerização (Manapat et al., 2017). O fotoiniciador inicia a reação de polimerização ao gerar radicais livres quando exposto à luz (Shah et al., 2021). O fotoiniciador é sensível à um comprimento de onda de luz específico que absorve a energia e se quebra em duas ou mais moléculas resultando na formação de radicais livres que vão reagir com os monômeros e são responsáveis por iniciar e propagar a formação da rede polimérica (Miletic and Santini, 2012; Bagheri and Jin, 2019).

Diferentes monômeros e fotoiniciadores podem induzir reações de polimerização distintas, influenciadas por sua estrutura química e mecanismo de reação (Jiang and Drummer, 2020). Além disso, o comprimento de onda das impressoras pode interferir diretamente na polimerização do material. Portanto, ao utilizar resinas para impressão 3D, é essencial considerar o tipo de monômero, a natureza e a concentração do fotoiniciador, bem como as condições de exposição à radiação (intensidade de luz, comprimento de onda e tempo de exposição) (Stansbury and Idacavage, 2016; Zhang et al., 2021; Atria et al., 2022; Kim et al., 2022; Cai et al., 2023).

Na literatura, observa-se uma variedade de fotoiniciadores sensíveis à luz ultravioleta e visível, frequentemente utilizados em sistemas de fotopolimerização para impressão 3D (Steyrer et al., 2017; Bagheri and Jin, 2019). O tipo e concentração de fotoiniciador influencia na velocidade de polimerização e completa solidificação da camada (Lebedevaite and Ostrauskaite, 2021).

A polimerização é iniciada por um fotoiniciador Norrish Tipo I ou Tipo II. Iniciadores do Tipo I são moléculas individuais que não precisam de um co-iniciador, após a absorção de luz, ocorre a fragmentação da molécula fotoiniciadora e geração de radicais livres. Dentre os fotoiniciadores do Tipo I estão: Lucerina TPO, Irgacure 819 (BAPO) e Ivocerin®. Enquanto que os iniciadores do Tipo II são aqueles que precisam de um co-iniciador, após a absorção de luz, a molécula reage com outra para gerar radicais livres. O iniciador Tipo II mais utilizado é a Canforoquinona, a qual reage com uma amina terciária. (Bagheri and Jin, 2019; Wang et al., 2022).

Os iniciadores do Tipo I apresentam alta taxa de polimerização e podem ser usados em concentrações reduzidas, pois ambas as partículas radicais são capazes de iniciar a polimerização, além de apresentarem excelente grau de conversão e estabilidade de cor. Os sistemas de iniciadores do Tipo II são muito utilizados, pois normalmente são mais baratos e podem ser menos sensíveis ao oxigênio, porém apresentam reação de polimerização mais lenta e maior grau de amarelamento (Ligon-Auer et al., 2016; Kim et al., 2022).

Embora luz de alta intensidade e uma concentração adequada de fotoiniciador sejam necessárias para conferir resistência e dureza ao polímero, um excesso de um desses elementos pode ser prejudicial (Ligon-Auer et al., 2016). Os iniciadores devem ser compatíveis com a fonte de irradiação, possuindo alta absorvidade molar para garantir eficiência elevada na fotopolimerização, juntamente com uma menor profundidade de polimerização (Stansbury and Idacavage, 2016).

Um fotoiniciador muito utilizado nas resinas impressas é o óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoi) fosfina (TPO) (Steyrer et al., 2017; Bagheri and Jin, 2019; Kim et al., 2022; Wang et al., 2022). É um fotoiniciador Norrish Tipo I, capaz de produzir radicais livres pela fragmentação da molécula fotoiniciadora após a exposição à luz azul, sem a necessidade de interação com um co-iniciador (Pacheco et al., 2019; Wang et al., 2022; Kim et al., 2022). É conhecido por ser sensível a um comprimento de onda dentro da faixa da luz ultravioleta e visível (380 - 425 nm), exibindo uma eficácia superior na formação de radicais livres (Pacheco et al., 2019; Kim et al., 2022). Além

disso, possui a vantagem de ser transparente, facilitando a penetração da luz e resultando em maior profundidade de polimerização (Popal et al., 2018; Pacheco et al., 2019; Kim et al., 2022), além de diminuir o amarelamento do material à longo prazo (Kim et al., 2022).

A composição das resinas fotopolimerizáveis é muito variada, tornando as propriedades desses materiais específicas conforme a aplicação (Revilla-León et al., 2019). Fatores como viscosidade, tipo e concentração de monômeros, de carga inorgânica e de fotoiniciador, além de fonte de luz, tempo de exposição da camada e pós-processamento podem afetar as propriedades dos materiais (Atria et al., 2022). A resistência à flexão, dureza, resistência ao impacto e estabilidade de cor são propriedades essenciais para garantir a durabilidade a longo prazo das restaurações dentárias (Jockushc and Özcan, 2020). Apesar dos avanços em relação à essa tecnologia e aos materiais utilizados, ainda há limitações associadas às resinas fotopolimerizáveis para impressão 3D que incluem desafios em termos de resistência ao desgaste e ao impacto, estabilidade de cor, degradação ao longo do tempo e precisão dimensional. Essas limitações restringem a produção de peças funcionais capazes de permanecer de maneira duradoura no ambiente oral (Jockushc and Özcan, 2020; Della Bona et al., 2021). Dessa forma, têm sido empreendidos esforços no sentido de aprimorar a durabilidade e o desempenho das resinas fotopolimerizáveis. Uma estratégia consiste na investigação de diferentes concentrações e combinações de monômeros, buscando tornar esses materiais mais funcionais e compatíveis com as tecnologias já existentes (Sa et al., 2019; Lin et al., 2020). A adaptação da composição química possibilita a otimização das propriedades desejadas do material. Além disso, modificação da matriz das resinas com a incorporação de carga inorgânica, pode resultar na formação de compósitos com propriedades superiores (Aati et al., 2021). Além do desenvolvimento de polímeros, ajuste de concentração de fotoiniciadores contribui para eficiência de polimerização, que reflete em melhorias nas propriedades do material (Jockushc and Özcan, 2020).

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo da tese foi formular resinas experimentais e avaliar a influência da carga e do fotoiniciador em resinas para impressão 3D.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência de diferentes concentrações de trifluoreto de itérbio nas propriedades de uma resina fotopolimerizável para impressão 3D.
- Avaliar a influência de diferentes concentrações de TPO nas propriedades de uma resina fotopolimerizável para impressão 3D.

3 ARTIGOS CIENTÍFICOS

A presente tese será apresentada na forma de dois artigos científicos.

3.1 ARTIGO 1

O artigo apresentado abaixo segue as normas referentes ao periódico *Dental Materials*, para o qual foi submetido.

3.2 ARTIGO 2

O artigo apresentado abaixo segue as normas referentes ao periódico *Dental Materials*, para o qual foi submetido.

3.1 ARTIGO 1

O artigo apresentado abaixo segue as normas referentes ao periódico *Dental Materials*, para o qual foi submetido.

3.2 ARTIGO 2

O artigo apresentado abaixo segue as normas referentes ao periódico *Dental Materials*, para o qual foi submetido.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização das resinas fotopolimerizáveis na impressão 3D, em conjunto com a tecnologia de manufatura aditiva, tem impulsionado significativamente o progresso no desenvolvimento de materiais na área odontológica (Jockushc and Özcan, 2020; Aati et al., 2021). Acompanhando esses avanços, houve um aumento expressivo na variedade de materiais disponíveis no mercado, além do surgimento rápido de impressoras mais modernas e software mais avançados. Essa evolução tem tornado o processo de manufatura aditiva altamente competitivo em comparação às técnicas tradicionais, destacando-se em termos de velocidade de produção, confiabilidade e redução de desperdício de material (van Noort, 2012; Tahayeri et al., 2018). No entanto, atualmente, há uma demanda por materiais que apresentem aplicações duradouras e seguras, sejam mecanicamente mais estáveis, exijam pouco ou nenhum pós-processamento (Jockushc and Özcan, 2020). Com esse propósito, tem-se proposto o desenvolvimento de novos materiais, por meio da alteração na composição e concentração dos componentes das resinas, tais como a matriz orgânica, partículas de carga inorgânica e fotoiniciadores (Sa et al., 2019; Lin et al., 2020; Aati et al., 2021; Kim et al., 2022).

Neste estudo, foram desenvolvidas duas resinas experimentais à base de monômeros metacrilatos. A primeira formulação de resina foi reforçada com partículas de carga de trifluoreto de itérbio, destinada à fabricação de coroas e restaurações indiretas provisórias por meio de impressão 3D com potencial de melhorar a resistência desses materiais. A partir das dificuldades encontradas para a correta polimerização dos compósitos, foram testadas diferentes concentrações de TPO como fotoiniciador para avaliar a eficiência de polimerização e conseqüentemente a melhoria de suas propriedades. Ambas as formulações foram submetidas a avaliações de suas propriedades mecânicas, físico-químicas e biológicas.

Para melhorar as propriedades mecânicas das resinas, partículas de carga inorgânica podem ser adicionadas nas formulações para impressão 3D (Taormina et al., 2018). Porém as partículas de carga suspensas na resina precisam ser dispersas de forma homogênea durante a impressão para não afetar as propriedades finais do objeto (Taormina et al., 2018; Aati et al., 2021). Mesmo em baixas concentrações de carga, como as testadas, foi observado problema na dispersão e estabilidade das partículas. Além disso, fenômenos de dispersão de luz e comprometimento de transparência do material não devem ocorrer com a utilização das cargas, pois

comprometeria a polimerização e estética da resina (Son et al., 2017; Taormina et al., 2018).

A utilização do trifluoreto de itérbio como partícula de carga inorgânica em resinas fotopolimerizáveis para impressão 3D ainda não havia sido avaliada. Sua escolha foi motivada pelas vantagens, como o índice de refração semelhante ao dos monômeros (Son et al., 2017) e a translucidez (Van Ende et al., 2017), que favorecem a passagem da luz das impressoras através do material (Son et al., 2017). A resina contendo 2% de trifluoreto de itérbio demonstrou grau de conversão superior em comparação com o grupo controle. Este resultado pode ter influenciado as propriedades mecânicas do material, pois o grupo G_{2%} não apresentou diferença significativa em relação ao G_{1%} e G_C em termos de resistência à flexão e dureza. Todos os grupos mostraram redução na dureza após o amolecimento em solvente. Esse resultado pode estar associado à possível dispersão das partículas de carga inorgânica e à aglomeração dessas partículas, permitindo maior absorção do solvente e penetração nos espaços intermoleculares, reduzindo a interação entre as cadeias poliméricas e acelerando o processo de degradação (Ferracane, 2006). A resina experimental demonstrou não ser citotóxica para as células de fibroblastos gengivais. No entanto, apesar dos resultados favoráveis, observou-se uma alteração de cor em termos de perceptibilidade e aceitabilidade clínica (ISO/TR 28642, 2016), possivelmente relacionada à concentração de TEGDMA utilizada na matriz resinosa, levando a uma maior hidrossolubilização da rede polimérica (Ferracane, 2006).

Os fotoiniciadores desempenham um papel fundamental no processo de polimerização, pois o sistema de fotoiniciação determina o mecanismo da reação que pode afetar as propriedades finais do polímero, como grau de conversão e suas propriedades mecânicas (Aati et al., 2021; Kim et al., 2022). O ideal é que o fotoiniciador apresente características de absorção como o comprimento de onda, compatíveis com as características da emissão de fonte de luz (Kim et al., 2022) para melhorar a eficiência de polimerização das resinas.

As resinas experimentais, com a adição de diferentes concentrações de TPO como fotoiniciador, demonstraram alto grau de conversão. Contudo, o grupo que recebeu a adição de 3% em peso de TPO, com 10 minutos de pós-polimerização, exibiu as melhores propriedades mecânicas. Apesar do TPO demonstrar citotoxicidade dependente da concentração em estudos anteriores (Popal et al., 2018; Kim et al., 2022), neste estudo, a resina experimental não apresentou citotoxicidade nas células

de fibroblastos gengivais, mesmo na concentração de 3%. Entretanto, o grupo com 3% de TPO apresentou a maior diferença de cor em termos de perceptibilidade e aceitabilidade clínica (ISO/TR 28642, 2016). Esse fenômeno pode ter ocorrido devido à sorção de água pelo material, influenciando na translucidez e cor do material, resultando temporariamente em uma tonalidade mais clara após a absorção de água (Lee et al., 2004). Visto que a composição da matriz orgânica é a mesma da resina experimental do estudo anterior, esse fato pode decorrer de uma rede polimérica com menor resistência à degradação hidrolítica.

A avaliação da aglomeração das partículas de carga e do processo de silanização deve ser considerada em estudos futuros. Além disso, é necessário investigar a viscosidade da resina ao utilizar maiores concentrações de partículas de carga inorgânica. Ambas as formulações da resina experimental apresentaram alteração de cor após o envelhecimento artificial, possivelmente devido à sorção de água na rede polimérica, então em investigações futuras esse fator precisa ser levado em consideração e essa sorção de água pode ser reduzida pelo uso de monômeros hidrófobos como o BisEMA na composição da matriz orgânica. Os resultados obtidos nos trabalhos que compõem essa tese demonstraram que as partículas de carga e o fotoiniciador, são componentes essenciais para melhorar a eficiência de polimerização e conseqüentemente as propriedades dos materiais, há a necessidade de pós-polimerização após a impressão e ainda a importância de investigar o desempenho clínico à longo prazo dos materiais desenvolvidos para impressão 3D.

REFERÊNCIAS

- Aati S, Akram Z, Ngo H, Fawzy AS. Development of 3D printed resin reinforced with modified ZrO₂ nanoparticles for long-term provisional dental restorations. *Dental Materials* 2021;37:e360–74. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.02.010>.
- Ahmadabadi MN, Goharifar A, Mahabadi M. The effect of fabrication methods (conventional, computer-aided design/computer-aided manufacturing milling, three-dimensional printing) and material type on the fracture strength of provisional restorations. *Dent Res J (Isfahan)* 2023;1.
- Alam M, Chugh A, Kumar A, Rathee M, Jain P. Comparative evaluation of fracture resistance of anterior provisional restorations fabricated using conventional and digital techniques – An in vitro study. *The Journal of Indian Prosthodontic Society* 2022;22:361. https://doi.org/10.4103/jips.jips_547_21.
- Alammar A, Kois JC, Revilla-León M, Att W. Additive Manufacturing Technologies: Current Status and Future Perspectives. *Journal of Prosthodontics* 2022;31:4–12. <https://doi.org/10.1111/jopr.13477>.
- Albuquerque PPAC, Moreira ADL, Moraes RR, Cavalcante LM, Schneider LFJ. Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. *J Dent* 2013;41. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.11.020>.
- Alharbi N, Osman R, Wismeijer D. Effects of build direction on the mechanical properties of 3D-printed complete coverage interim dental restorations. *J Prosthet Dent* 2016;115:760–7. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2015.12.002>.
- Alikhasi M, Jafarian Z. Additional Manufactured Interim Restorations: a Review on the Literature. *Journal of Dentistry (Iran)* 2022;23:424–37. <https://doi.org/10.30476/dentjods.2021.91503.1589>.
- Arikawa H, Takahashi H, Kanie T, Ban S. Effect of various visible light photoinitiators on the polymerization and color of light-activated resins. *Dent Mater J* 2009;28:454–60. <https://doi.org/10.4012/dmj.28.454>.
- Atria PJ, Bordin D, Marti F, Nayak V V., Conejo J, Benalcázar EJ, et al. 3D-printed resins for provisional dental restorations: Comparison of mechanical and biological properties. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 2022;34:804–15. <https://doi.org/10.1111/jerd.12888>.
- Bagheri A, Jin J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl Polym Mater* 2019;1:593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- Balbinot GS, Collares FM, Herpich TL, Visioli F, Samuel SMW, Leitune VCB. Niobium containing bioactive glasses as remineralizing filler for adhesive resins. *Dental Materials* 2020;36:221–8. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.11.014>.
- Balhaddad AA, Garcia IM, Mokeem L, Alsahafi R, Majeed-Saidan A, Albagami HH, et al. Three-dimensional (3D) printing in dental practice: Applications, areas of interest,

and level of evidence. *Clin Oral Investig* 2023;27:2465–81.
<https://doi.org/10.1007/s00784-023-04983-7>.

Barazanchi A, Li KC, Al-Amleh B, Lyons K, Waddell JN. Additive technology: update on current materials and applications in dentistry. *Journal of Prosthodontics* 2017;26:156–63. <https://doi.org/10.1111/jopr.12510>.

Borella PS, Alvares LAS, Ribeiro MTH, Moura GF, Soares CJ, Zancopé K, et al. Physical and mechanical properties of four 3D-printed resins at two different thick layers: An in vitro comparative study. *Dental Materials* 2023;39:686–92.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2023.06.002>.

Bergamo ETP, Campos TMB, Piza MMT, Gutierrez E, Lopes ACO, Witek L, et al. Temporary materials used in prosthodontics: The effect of composition, fabrication mode, and aging on mechanical properties. *J Mech Behav Biomed Mater* 2022;133.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105333>.

Bettencourt AF, Neves CB, de Almeida MS, Pinheiro LM, Oliveira SA e., Lopes LP, et al. Biodegradation of acrylic based resins: A review. *Dental Materials* 2010;26.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.01.006>.

Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dental Materials* 2007;23:51–9.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.12.003>.

Blasi A, Alnassar T, Chiche G. Injectable technique for direct provisional restoration. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 2018;30:85–8.
<https://doi.org/10.1111/jerd.12333>.

Della Bona A, Cantelli V, Britto VT, Collares KF, Stansbury JW. 3D printing restorative materials using a stereolithographic technique: a systematic review. *Dental Materials* 2021;37:336–50. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.11.030>.

Britto VT, Cantelli V, Collares FM, Bertol CD, Della Bona A. Biomechanical properties of a 3D printing polymer for provisional restorations and artificial teeth. *Dental Materials* 2022;38:1956–62. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.11.004>.

Cai HX, Xu X, Lu X, Zhao M, Jia Q, Jiang HB, et al. Dental Materials Applied to 3D and 4D Printing Technologies: A Review. *Polymers (Basel)* 2023;15.
<https://doi.org/10.3390/polym15102405>.

Caplins BW, Higgins CI, Kolibaba TJ, Arp U, Miller CC, Poster DL, et al. Characterizing light engine uniformity and its influence on liquid crystal display based vat photopolymerization printing. *Addit Manuf* 2023;62.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103381>.

Collares FM, Klein M, Santos PD, Portella FF, Ogliari F, Leitune VCB, et al. Influence of radiopaque fillers on physicochemical properties of a model epoxy resin-based root canal sealer. *J Appl Oral Sci* 2013;6:533–9. <https://doi.org/10.1590/1679-775720130334>.

- Collares FM, Ogliari FA, Lima GS, Fontanella VRC, Piva E, Samuel SMW. Ytterbium trifluoride as a radiopaque agent for dental cements. *Int Endod J* 2010;43:792–7. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2591.2010.01746.x>.
- Cruzetta L, Balbinot GS, Collares FM, Takimi AS, Leitune VCB. Non-thermal plasma for surface treatment of inorganic fillers added to resin-based cements. *Clin Oral Investig* 2022;26:2983–91. <https://doi.org/10.1007/s00784-021-04280-1>.
- Dickens SH, Stansbury JW, Choi KM, Floyd CJE. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules* 2003;36:6043–53. <https://doi.org/10.1021/ma021675k>.
- Drummond JL. Degradation, fatigue and failure of resin dental composite materials. *J Dent Res* 2008;87:710–9. <https://doi.org/10.1177/154405910808700802>.
- Ellakwa A, Cho N, Lee IB. The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites. *Dental Materials* 2007;23:1229–35. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.11.004>.
- Van Ende A, De Munck J, Diogo /, Lise P, Meerbeek B Van. Bulk-Fill composites: a review of the current literature. *J Adhes Dent* 2017;19:95–109. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a38141>.
- Espinar C, Bona A Della, Pérez MM, Tejada-Casado M, Pulgar R. The influence of printing angle on color and translucency of 3D printed resins for dental restorations. *Dental Materials* 2023;39:410–7. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2023.03.011>.
- Faria-e-Silva AL, Pfeifer CS. Impact of thio-urethane additive and filler type on light-transmission and depth of polymerization of dental composites. *Dental Materials* 2017;33:1274–85. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.07.020>.
- Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 2006;22:211–22. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2005.05.005>.
- Ferracane JL. Current trends in dental composites. *Crit Rev Oral Biol Med* 1995;6:302–18. <https://doi.org/10.1177/10454411950060040301>.
- Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dental Materials* 1985;1:11–4. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(85\)80058-0](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(85)80058-0).
- Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* 1986;20:121–31. <https://doi.org/10.1002/jbm.820200111>.
- Ferracane JL, Moser JB, Greener EH. Rheology of composite restoratives. *J Dent Res* 1981;6:1678–85. <https://doi.org/10.1177/00220345810600090801>.
- Fidalgo-Pereira R, Carpio D, Torres O, Carvalho O, Silva F, Henriques B, et al. The influence of inorganic fillers on the light transmission through resin-matrix composites during the light-curing procedure: an integrative review. *Clin Oral Investig* 2022;26:5575–94. <https://doi.org/10.1007/s00784-022-04589-5>.

- Filho JDN, Poskus LT, Guimarães JGA, Barcellos AAL, Silva EM. Degree of conversion and plasticization of dimethacrylate-based polymeric matrices: influence of lighth-curing mode. *J Oral Sci* 2008;50:315–21. <https://doi.org/10.2334/josnurd.50.315>.
- Giti R, Dabiri S, Motamedifar M, Derafshi R. Surface roughness, plaque accumulation, and cytotoxicity of provisional restorative materials fabricated by different methods. *PLoS One* 2021;16. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0249551>.
- Greuling A, Matthies A, Eisenburger M. Fracture load of 4-unit interim fixed partial dentures using 3D-printed and traditionally manufactured materials. *J Prosthet Dent* 2023;129:607.e1-607.e8. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2022.12.013>.
- Habib E, Wang R, Wang Y, Zhu M, Zhu XX. Inorganic Fillers for Dental Resin Composites: Present and Future. *ACS Biomater Sci Eng* 2016;2:1–11. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.5b00401>.
- Hadis MA, Shortall AC, Palin WM. Competitive light absorbers in photoactive dental resin-based materials. *Dental Materials* 2012;28:831–41. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.04.029>.
- Haselton DR, Diaz-Arnold AM, Vargas MA. Flexural strength of provisional crown and fixed partial denture resins. *Journal of Prosthetic Dentistry* 2002;87:225–8. <https://doi.org/10.1067/mpr.2002.121406>.
- Hinczewski C, Corbel S, Chartier T. Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts. *Rapid Prototyp J* 1998;4:104–11. <https://doi.org/10.1108/13552549810222867>.
- Ikemura K, Endo T. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. *Dent Mater J* 2010;29:481–501. <https://doi.org/10.4012/dmj.2009-137>.
- ISO 4049:2019. Dentistry — Polymer-based restorative materials. 2019.
- ISO 10477:2020(en). Dentistry — Polymer-based crown and veneering materials. 2020.
- ISO 10993-5:2009. Biological evaluation of medical devices — Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. 2009.
- ISO ASTM 52900:2015(E). Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology 2015.
- ISO/TR 28642. Dentistry — Guidance on colour measurement. 2016.
- Jiang F, Drummer D. Curing kinetic analysis of acrylate photopolymer for additive manufacturing by photo-DSC. *Polymers (Basel)* 2020;12. <https://doi.org/10.3390/POLYM12051080>.
- Jockushc J, Özcan M. Additive manufacturing of dental polymers: An overview on processes, materials and applications. *Dent Mater J* 2020;39:345–54. <https://doi.org/10.4012/dmj.2019-123>.

Johansson E, Lidström O, Johansson J, Lyckfeldt O, Adolfsson E. Influence of resin composition on the defect formation in alumina manufactured by stereolithography. *Materials* 2017;10:138. <https://doi.org/10.3390/ma10020138>.

Kafle A, Luis E, Silwal R, Pan HM, Shrestha PL, Bastola AK. 3D/4D printing of polymers: Fused Deposition Modelling (FDM), Selective Laser Sintering (SLS), and Stereolithography (SLA). *Polymers (Basel)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13183101>.

Karasan D, Legaz J, Boitelle P, Mojon P, Fehmer V, Sailer I. Accuracy of Additively Manufactured and Milled Interim 3-Unit Fixed Dental Prostheses. *Journal of Prosthodontics* 2022;31:58–69. <https://doi.org/10.1111/jopr.13454>.

Katayama Y, Ohashi K, Iwasaki T, Kameyama Y, Wada Y, Miyake K, et al. A study on the characteristics of resin composites for provisional restorations. *Dent Mater J* 2022;41:256–65. <https://doi.org/10.4012/dmj.2021-006>.

Kim GT, Go H Bin, Yu JH, Yang SY, Kim KM, Choi SH, et al. Cytotoxicity, Colour Stability and Dimensional Accuracy of 3D Printing Resin with Three Different Photoinitiators. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14050979>.

Van Landuyt KL, Krifka S, Hiller KA, Bolay C, Waha C, Van Meerbeek B, et al. Evaluation of cell responses toward adhesives with different photoinitiating systems. *Dental Materials* 2015;31:916–27. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.04.016>.

Lebedevaite M, Ostrauskaite J. Influence of photoinitiator and temperature on photocross-linking kinetics of acrylated epoxidized soybean oil and properties of the resulting polymers. *Ind Crops Prod* 2021;161. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113210>.

Lee HE, Alauddin MS, Mohd Ghazali MI, Said Z, Mohamad Zol S. Effect of Different Vat Polymerization Techniques on Mechanical and Biological Properties of 3D-Printed Denture Base. *Polymers (Basel)* 2023;15. <https://doi.org/10.3390/polym15061463>.

Lee JH, Um CM, Lee IB. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. *Dental Materials* 2006;22:515–26. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2005.05.008>.

Lee S-H, Lee Y-K, Lim B-S. Influence of thermocycling on the optical properties of laboratory resin composites and an all-ceramic material. *J Mater Sci Mater Med* 2004;15:1221–6. <https://doi.org/10.1007/s10856-004-5676-x>.

Ligon SC, Liska R, Stampfl J, Gurr M, Mülhaupt R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chem Rev* 2017;117:10212–90. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.

Ligon-Auer SC, Schwentenwein M, Gorsche C, Stampfl J, Liska R. Toughening of photo-curable polymer networks: a review. *Polym Chem* 2016;7:257–86. <https://doi.org/10.1039/C5PY01631B>.

- Lin CH, Lin YM, Lai YL, Lee SY. Mechanical properties, accuracy, and cytotoxicity of UV-polymerized 3D printing resins composed of Bis-EMA, UDMA, and TEGDMA. *J Prosthet Dent* 2020;123:349–54. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.05.002>.
- Manapat JZ, Chen Q, Ye P, Advincula RC. 3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography. *Macromol Mater Eng* 2017;302:1600553. <https://doi.org/10.1002/mame.201600553>.
- Manojlovic D, Dramićanin MD, Lezaja M, Pongprueksa P, Van Meerbeek B, Miletic V. Effect of resin and photoinitiator on color, translucency and color stability of conventional and low-shrinkage model composites. *Dental Materials* 2016;32:183–91. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.11.027>.
- Matinlinna JP, Lung CYK, Tsoi JKH. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dental Materials* 2018;34:13–28. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.09.002>.
- de Melo MA V., Moysés MR, dos Santos SG, Alcântara CEP, Ribeiro JCR. Effects of different surface treatments and accelerated artificial aging on the bond strength of composite resin repairs. *Braz Oral Res* 2011;25:485–91. <https://doi.org/10.1590/s1806-83242011000600003>.
- Miletic V, Santini A. Micro-Raman spectroscopic analysis of the degree of conversion of composite resins containing different initiators cured by polywave or monowave LED units. *J Dent* 2012;40:106–13. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2011.10.018>.
- Mohajeri M, Khazaei S, Vafae F, Firouz F, Gholiabad SG, Shisheian A. Marginal Fit of Temporary Restorations Fabricated by the Conventional Chairside Method, 3D Printing, and Milling. *Front Dent* 2021;18. <https://doi.org/10.18502/fid.v18i31.7236>.
- Münchow EA, Correa MB, Ogliari FA, Piva E, Zanchi CH. Correlation between surface roughness and microhardness of experimental composites with varying filler concentration. *Journal of Contemporary Dental Practice* 2012;13:299–304. <https://doi.org/10.5005/jp-journals-10024-1141>.
- Nath SD, Nilufar S. An overview of additive manufacturing of polymers and associated composites. *Polymers (Basel)* 2020;12:2719. <https://doi.org/10.3390/polym12112719>.
- Nejatidanesh F, Momeni G, Savabi O. Flexural strength of interim resin Materials for fixed prosthodontics. *Journal of Prosthodontics* 2009;18:507–11. <https://doi.org/10.1111/j.1532-849X.2009.00473.x>.
- van Noort R. The future of dental devices is digital. *Dental Materials* 2012;28:3–12. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.10.014>.
- Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dental Materials* 2007;23:807–13. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.016>.

- Özcan M, Barbosa SH, Melo RM, Galhano GAP, Bottino MA. Effect of surface conditioning methods on the microtensile bond strength of resin composite to composite after aging conditions. *Dent Mater* 2007;23:1276–82. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2006.11.007>.
- Pacheco RR, Carvalho AO, André CB, Ayres APA, de Sá RBC, Dias TM, et al. Effect of indirect restorative material and thickness on light transmission at different wavelengths. *J Prosthodont Res* 2019;63:232–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2018.12.004>.
- Paravina RD, Ghinea R, Herrera LJ, Della Bona A, Igiel C, Linninger M, et al. Color difference thresholds in dentistry. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 2015;27 Suppl 1:S1–9. <https://doi.org/10.1111/JERD.12149>.
- Park SM, Park JM, Kim SK, Heo SJ, Koak JY. Flexural strength of 3D-printing resin materials for provisional fixed dental prostheses. *Materials* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/ma13183970>.
- Pecho OE, Ghinea R, Alessandretti R, Pérez MM, Della Bona A. Visual and instrumental shade matching using CIELAB and CIEDE2000 color difference formulas. *Dental Materials* 2016;32:82–92. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.10.015>.
- Pongprueksa P, Miletic V, Janssens H, Van Landuyt KL, De Munck J, Godderis L, et al. Degree of conversion and monomer elution of CQ/amine and TPO adhesives. *Dental Materials* 2014;30:695–701. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.03.007>.
- Popal M, Volk J, Leyhausen G, Geurtsen W. Cytotoxic and genotoxic potential of the type I photoinitiators BAPO and TPO on human oral keratinocytes and V79 fibroblasts. *Dental Materials* 2018;34:1783–96. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.09.015>.
- Poubel DLN, Zanon AEG, Almeida JCF, Rezende LVML, Garcia FCP. Composite Resin Preheating Techniques for Cementation of Indirect Restorations. *Int J Biomater* 2022;2022:1–10. <https://doi.org/10.1155/2022/5935668>.
- Quan H, Zhang T, Xu H, Luo S, Nie J, Zhu X. Photo-curing 3D printing technique and its challenges. *Bioact Mater* 2020;5:110–5. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.003>.
- Regish KM, Sharma D, Prithviraj DR. Techniques of fabrication of provisional restoration: An overview. *Int J Dent* 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/134659>.
- Revilla-León M, Meyers MJ, Zandinejad A, Özcan M. A review on chemical composition, mechanical properties, and manufacturing work flow of additively manufactured current polymers for interim dental restorations. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 2019;31:51–7. <https://doi.org/10.1111/jerd.12438>.
- Revilla-León M, Özcan M. Additive Manufacturing Technologies Used for Processing Polymers: Current Status and Potential Application in Prosthetic Dentistry. *Journal of Prosthodontics* 2019;28:146–58. <https://doi.org/10.1111/jopr.12801>.

Revilla-León M, Umorin M, Özcan M, Piedra-Cascón W. Color dimensions of additive manufactured interim restorative dental material. *J Prosthet Dent* 2020;123:754–60. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.06.001>.

Reymus M, Fabritius R, Keßler A, Hickel R, Edelhoff D, Stawarczyk B. Fracture load of 3D-printed fixed dental prostheses compared with milled and conventionally fabricated ones: the impact of resin material, build direction, post-curing, and artificial aging—an in vitro study. *Clin Oral Investig* 2020;24:701–10. <https://doi.org/10.1007/s00784-019-02952-7>.

Sa L, Kaiwu L, Shenggui C, Junzhong Y, Yongguang J, Lin W, et al. 3D printing dental composite resins with sustaining antibacterial ability. *J Mater Sci* 2019;54:3309–18. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2801-7>.

Saridag S, Helvacioğlu-Yigit D, Alniacik G, Özcan M. Radiopacity measurements of direct and indirect resin composites at different thicknesses using digital image analysis. *Dent Mater J* 2015;34:13–8. <https://doi.org/10.4012/dmj.2014-181>.

Shah DM, Morris J, Plaisted TA, Amirkhizi A V., Hansen CJ. Highly filled resins for DLP-based printing of low density, high modulus materials. *Addit Manuf* 2021;37. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101736>.

Shah M, Ullah A, Azher K, Rehman AU, Juan W, Aktürk N, et al. Vat photopolymerization-based 3D printing of polymer nanocomposites: current trends and applications. *RSC Adv* 2023;13:1456–96. <https://doi.org/10.1039/d2ra06522c>.

Shamseddine L, Mortada R, Rifai K, Johann Chidiac J. Marginal and internal fit of pressed ceramic crowns made from conventional and computer-aided design and computer-aided manufacturing wax patterns: An in vitro comparison. *J Prosthet Dent* 2016;116:242–8. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2015.12.005>.

Shin JW, Kim JE, Choi YJ, Shin SH, Nam NE, Shim JS, et al. Evaluation of the color stability of 3d-printed crown and bridge materials against various sources of discoloration: An in vitro study. *Materials* 2020;13:1–13. <https://doi.org/10.3390/ma13235359>.

Singh A, Garg S. Comparative Evaluation of Flexural Strength of Provisional Crown and Bridge Materials - An In vitro Study. *Journal of Clinical and Diagnostic Research* 2016;10. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2016/19582.8291>.

Son SA, Park JK, Seo DG, Ko CC, Kwon YH. How light attenuation and filler content affect the microhardness and polymerization shrinkage and translucency of bulk-fill composites? *Clin Oral Investig* 2017;21:559–65. <https://doi.org/10.1007/s00784-016-1920-2>.

Stansbury JW. Curing Dental Resins and Composites by Photopolymerization. *J Esthet Dent* 2000;12:300–8. <https://doi.org/10.1111/j.1708-8240.2000.tb00239.x>.

Stansbury JW, Idacavage MJ. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. *Dental Materials* 2016;32:54–64. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.018>.

- Steinmassl PA, Wiedemair V, Huck C, Klaunzer F, Steinmassl O, Grunert I, et al. Do CAD/CAM dentures really release less monomer than conventional dentures? *Clin Oral Investig* 2017;21:1697–705. <https://doi.org/10.1007/s00784-016-1961-6>.
- Steyrer B, Neubauer P, Liska R, Stampfl J. Visible light photoinitiator for 3D-printing of tough methacrylate resins. *Materials* 2017;10. <https://doi.org/10.3390/ma10121445>.
- Tahayeri A, Morgan MC, Fugolin AP, Bompolaki D, Athirasala A, Pfeifer CS, et al. 3D printed versus conventionally cured provisional crown and bridge dental materials. *Dental Materials* 2018;34:192–200. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.10.003>.
- Taormina G, Sciancalepore C, Messori M, Bondioli F. 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends. *J Appl Biomater Funct Mater* 2018;16:151–60. https://doi.org/10.1177/2280800018764770/ASSET/IMAGES/LARGE/10.1177_2280800018764770-FIG3.JPEG.
- Tigmeanu CV, Ardelean LC, Rusu LC, Negrutiu ML. Additive Manufactured Polymers in Dentistry, Current State-of-the-Art and Future Perspectives-A Review. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14173658>.
- Van Tonder A, Joubert AM, Cromarty AD. Limitations of the 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-2H-tetrazolium bromide (MTT) assay when compared to three commonly used cell enumeration assays. *BMC Res Notes* 2015;8:1–10. <https://doi.org/10.1186/S13104-015-1000-8/FIGURES/3>.
- Topouzi M, Kontonasaki E, Bikiaris D, Papadopoulou L, Paraskevopoulos KM, Koidis P. Reinforcement of a PMMA resin for interim fixed prostheses with silica nanoparticles. *J Mech Behav Biomed Mater* 2017;69:213–22. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.01.013>.
- Tsuge T. Radiopacity of conventional, resin-modified glass ionomer, and resin-based luting materials. *J Oral Sci* 2009;223–30. <https://doi.org/10.2334/josnusd.51.223>.
- da Veiga AMA, Cunha AC, Ferreira DMTP, Fidalgo TKS, Chianca TK, Reis KR, et al. Longevity of direct and indirect resin composite restorations in permanent posterior teeth: A systematic review and meta-analysis. *J Dent* 2016;54:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2016.08.003>.
- Vitale A, Cabral JT. Frontal conversion and uniformity in 3D printing by photopolymerisation. *Materials* 2016;9:1–13. <https://doi.org/10.3390/ma9090760>.
- Wang CC, Chen JY, Wang J. The selection of photoinitiators for photopolymerization of biodegradable polymers and its application in digital light processing additive manufacturing. *J Biomed Mater Res A* 2022;110:204–16. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37277>.
- Zafar MS. Prosthodontic applications of polymethyl methacrylate (PMMA): An update. *Polymers (Basel)* 2020;12:1–35. <https://doi.org/10.3390/polym12102299>.

Zanchi CH, Ogliari FA, Marques e Silva R, Lund RG, Machado HH, Prati C, et al. Effect of the silane concentration on the selected properties of an experimental microfilled composite resin. *Applied Adhesion Science* 2015;3. <https://doi.org/10.1186/s40563-015-0054-0>.

Zhang Y, Xu Y, Simon-Masseron A, Lalevée J. Radical photoinitiation with LEDs and applications in the 3D printing of composites. *Chem Soc Rev* 2021;50:3824–41. <https://doi.org/10.1039/d0cs01411g>.