FLÁVIA GONÇALVES

**FATORES RELACIONADOS AO DESENVOLVIMENTO DE TENSÕES
DE POLIMERIZAÇÃO EM COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS
CONTENDO BisGMA, TEGDMA E BisEMA**

São Paulo

2007

Flávia Gonçalves

**Fatores relacionados ao desenvolvimento de tensões de
polimerização em compósitos experimentais contendo BisGMA,
TEGDMA E BisEMA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Mestre, pelo Programa de Pós-graduação em Odontologia.

Área de concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Roberto Ruggiero Braga

São Paulo

2007

Catálogo-na-Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Gonçalves, Flávia

Fatores relacionados ao desenvolvimento de tensões de polimerização em compósitos experimentais contendo BisGMA, TEGDMA e BisEMA / Flávia Gonçalves; orientador Roberto Ruggiero Braga. -- São Paulo, 2007.

75p.: tab., fig., graf.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Materiais Dentários) -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

1. Resinas compostas -- Propriedades mecânicas 2. Materiais dentários

CDD 617.695
BLACK D15

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE E COMUNICADO AO AUTOR A REFERÊNCIA DA CITAÇÃO.

São Paulo, ____/____/____.

Assinatura:

E-mail:

FOLHA DE APROVAÇÃO

Gonçalves F. Fatores relacionados ao desenvolvimento de tensões de polimerização em compósitos experimentais contendo BisGMA, TEGDMA e BisEMA [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2007.

São Paulo, __/__/____

Banca Examinadora

1) Prof.(a) Dr.(a): _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

2) Prof.(a) Dr.(a): _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

3) Prof.(a) Dr.(a): _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, **Roque e Cida**, que acreditaram nos meus sonhos e sempre estiveram presentes dando apoio e ânimo. Àqueles que são meus maiores amigos e meus maiores presentes.

*“Palavras não traduzem o coração
Fé, gratidão, alegria e esperança
Preciosos amigos, pessoas raras
A compreensão, apoio e conselho
Misturados com brigas e confusões
Ao final se somam e me ensinam
Que o amor é a mais forte razão.”*

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, pelo amor incondicional, bondade e por tantas pessoas maravilhosas que colocou em minha vida.

“Onde Reina o Amor, fraterno Amor, Deus aí está”

Aos meus pais, *Roque e Cida* e a minha irmã *Renata*, por todo amor, confiança e alicerce que me proporcionam.

Ao meu orientador, Prof. *Roberto Ruggiero Braga*, é difícil expressar toda minha gratidão e admiração. Desde os primórdios, mesmo sem me conhecer, me aceitou para participar de sua equipe e desde então com toda paciência e dedicação vem me ensinando por palavras e exemplos a caminhar nesse mundo da pesquisa. Só tenho a agradecer pelo muito que aprendi com você não apenas como aluna mas como ser humano.

Ao amigo *Marcelo Witzel*, um dos meus grandes mestres que teve um papel fundamental na minha iniciação no meio científico, ensinando com sua doação e humildade não apenas técnicas e fórmulas mas um novo olhar às situações.

À amiga *Carmem Pfeifer*, por todo empenho, dedicação e auxílio em todas as etapas desse estudo, pelo exemplo, apoio e motivação.

À amiga *Letícia Boaro*, por tantas e longas conversas, estímulos e auxílio, por estar sempre sonhando junto e partilhando cada momento dessa caminhada.

À amiga *Fernanda Calheiros*, por toda paciência e solicitude, sempre pronta a ajudar, ensinar e somar.

Ao *Prof. Dr. Yoshio Kawano* por todo ensinamento e paciência.

Aos *amigos da Pós-graduação*, pela troca de experiências, motivação, prontidão e descontração. Por fazerem a caminhada mais leve e divertida.

Aos *professores e funcionários do Departamento de Biomateriais e Bioquímica Oral*, sem os quais este estudo não se concretizaria, pelas instruções e dedicação.

Aos meus *queridos amigos*, que acompanharam a falta de tempo, ansiedade, indecisão, esperança e alegrias sempre com a mão estendida e um sorriso no rosto.

À *Faculdade de Odontologia da USP*, pela oportunidade e infra-estrutura oferecida para execução desse estudo.

Ao *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)* pela bolsa de estudo fornecida.

À *FAPESP* pelo auxílio pesquisa 04/059750, que possibilitou a aquisição de parte dos reagentes utilizados no estudo.

À *Vigodent S/A Indústrias e Comércio* pela doação da carga inorgânica utilizada.

À *Esstech Technology Inc.* pela doação de parte dos reagentes.

*"Nem toda palavra é
Aquilo que o dicionário diz
Nem todo pedaço de pedra
Se parece com tijolo ou com pedra de giz
Avião parece passarinho
Que não sabe bater asa
Passarinho voando longe
Parece borboleta que fugiu de casa
Borboleta parece flor
Que o vento tirou pra dançar
Flor parece a gente
Pois somos semente do que ainda virá ...*

*... Descobrir o verdadeiro sentido das coisas
É querer saber demais
Querer saber demais
Mas o sonho
Sonho parece verdade
Quando a gente esquece de acordar
E o dia parece metade
Quando a gente acorda e esquece de levantar
Ah, e o mundo é perfeito
Mas o mundo é perfeito..."*

Fernando Anitelli

Gonçalves F. Fatores relacionados ao desenvolvimento de tensões de polimerização em compósitos experimentais contendo BisGMA, TEGDMA e BisEMA [Dissertação de mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2007.

RESUMO

Objetivo: avaliar a influência do conteúdo de BisGMA, TEGDMA e BisEMA sobre tensão de polimerização (σ_{pol}), grau de conversão (GC), contração volumétrica (CV), módulo de elasticidade (E), escoamento (ES), taxa máxima de reação (RP_{max}) e incremento máximo de tensão (RS_{max}) e verificar as possíveis relações de dependência entre a tensão de polimerização e as demais variáveis. *Material e métodos:* Foram estudadas nove misturas, todas contendo 40% em peso de sílica coloidal, variando a concentração molar de BisGMA (33, 50 ou 66%) e o tipo de comonômero (TEGDMA, BisEMA ou ambos em partes iguais). σ_{pol} foi determinada pela inserção do compósito ($h=1mm$) entre bastões de acrílico ($r=3mm$) fixados às garras de uma máquina universal de ensaios e dividindo-se a máxima força de contração registrada pela secção transversal dos bastões. CV foi mensurada em dilatômetro de mercúrio. E foi obtido através do teste de flexão em três pontos. Fragmentos de espécimes de flexão de cada grupo foram utilizados para análise do GC por FT-Raman. O ES foi obtido pela aplicação de uma carga de 20N por 60s sobre o compósito não-polimerizado. RP_{max} foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). RS_{max} foi calculado pela diferença entre dois valores de σ_{pol} consecutivos. Os dados foram submetidos a ANOVA de dois fatores, teste de Tukey ($\alpha=0,05\%$) e análises de regressão. *Resultados:* A interação entre os fatores foi

estatisticamente significativa para todas as variáveis avaliadas ($p < 0,01$), com exceção de GC onde apenas os fatores principais foram significantes ($p < 0,001$). Em geral, composições com maior concentração de BisGMA e com o co-monômero BisEMA apresentaram menor GC e ES, o que se refletiu em menores valores para σ_{pol} , CV e E. RP_{max} foi semelhante em todos os grupos, com exceção do compósito com 66%TEGDMA, que apresentou valor estatisticamente menor. Entretanto, esse grupo apresentou o maior valor de RS_{max} . As análises de regressão evidenciaram forte relação direta de dependência da σ_{pol} com GC ($R^2 = 0,830$), ES ($R^2 = 0,896$), CV ($R^2 = 0,690$) e RS_{max} ($R^2 = 0,900$). A correlação com o E foi fraca ($R^2 = 0,404$) e com RP_{max} foi negativa ($R^2 = 0,667$). *Conclusões:* Dentre as formulações avaliadas, compósitos contendo BisEMA e aqueles com maiores concentrações de BisGMA apresentaram, em geral, menor σ_{pol} , GC, CV, ES e E. RP_{max} foi pouco afetada pela composição da matriz orgânica. σ_{pol} mostrou maior relação de dependência com os fatores GC, CV e ES.

Palavras-chave: Resinas Compostas; Matriz orgânica; Tensão de polimerização; Propriedades mecânicas.

Gonçalves F. Factors related to polymerization stress development in experimental composites using BisGMA, TEGDMA and BisEMA [Dissertação de mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2007.

ABSTRACT

Objective: To evaluate the influence of BisGMA, TEGDMA and TEGDMA content on polymerization stress (σ_{pol}), degree of conversion (DC), volumetric shrinkage (VS), elastic modulus (E), flow, maximum polymerization rate (RP_{max}) and maximum stress rate (RS_{max}) and to establish the correlation between polymerization stress and the other variables. *Materials and Methods:* Nine resin mixtures were studied, varying the BisGMA molar concentration (33, 50 or 66%) and the co-monomer content (TEGDMA, BisEMA or both in equal parts). All blends received 40 wt % of colloidal silica. σ_{pol} was determined by inserting the composite ($h=1mm$) between acrylic rods ($r=3mm$) fixed on the opposite ends of a universal testing machine, and dividing the maximum contraction force by the rods' cross section. VS was measured by mercury dilatometry. E was obtained by three-point bending test. Fragments of flexural specimens were used to analyze DC by FT-Raman. Flow was obtained applying load of 20N for 60s on the uncured composite. RP_{max} was determined by differential scanning calorimetry (DSC). RS_{max} was calculated by the difference between two consecutives σ_{pol} values. Data were submitted to two-way ANOVA, Tukey's test ($\alpha=0.05\%$) and regression analyses. *Results:* The interactions between factors were significant for all variables ($p<0.01$), except for DC, where only the main factors were significant ($p<0.001$). In general, composites with higher BisGMA concentration and

those containing BisEMA showed lower DC and flow, which resulted in lower values of σ_{pol} , VS and E. RP_{max} was similar for all groups, except for the 66%TEGDMA composite, which showed a statistically lower value. However, this group showed the highest value of RS_{max} . The regression analyses evidenced a strong direct dependence of σ_{pol} to DC ($R^2=0.830$), flow ($R^2=0.896$), VS ($R^2=0.690$) and RS_{max} ($R^2=0.900$). The correlation with E was weak ($R^2=0.404$) and with RP_{max} was negative ($R^2=0.667$). *Conclusion:* For the monomer mixtures studied, composites with BisEMA and those with higher BisGMA concentration showed, in general, lower σ_{pol} , DC, VS, flow and E. RP_{max} was almost insensitive to the organic matrix composition. σ_{pol} showed stronger dependence with DC, VS and flow.

Keywords: Composite resins; Organic matrix; Polymerization stress; Mechanical properties.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Monômeros dimetacrilatos: características e reação de polimerização	16
2.2	Contração volumétrica	21
2.3	Módulo de elasticidade	23
2.4	Tensão de polimerização em compósitos experimentais	24
3	PROPOSIÇÃO	26
4	MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1	Manipulação dos compósitos	27
4.2	Cálculo das proporções molares dos monômeros	29
4.3	Preparo dos substratos de colagem utilizados na determinação da tensão de polimerização	31
4.4	Tensão de polimerização	32
4.5	Contração de polimerização	34
4.6	Módulo de elasticidade em flexão	35
4.7	Grau de conversão	36
4.8	Taxa máxima de polimerização	37
4.9	Escoamento	39
4.10	Análise estatística	40
5	RESULTADOS	41
5.1	Influência da composição sobre as variáveis em estudo	41
5.2	Análises de regressão	50
6	DISCUSSÃO	57
6.1	PMMA como substrato de colagem no teste de tensão de polimerização	57
6.2	Grau de Conversão	58
6.3	Contração volumétrica	59
6.4	Módulo de elasticidade	61
6.5	Taxa máxima de polimerização	62
6.6	Escoamento	63
6.7	Tensão de polimerização	64

7 CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS	69
ANEXO	75

1 INTRODUÇÃO

Segundo estudos clínicos longitudinais, a perda de integridade marginal é uma das principais causas de fracasso de restaurações utilizando compósitos resinosos (BURKE et al., 1999; DELIGEORGI; MJOR; WILSON, 2001; FORSS; WIDSTROM, 2004). O rompimento da união entre o material restaurador e o substrato dentário pode ser ocasionado por um procedimento adesivo deficiente ou por tensões desenvolvidas na interface dente/restauração. Tensões interfaciais podem ter origem em variações térmicas (devido a diferenças no coeficiente de expansão térmica linear entre material restaurador e a estrutura dentária), em esforços mecânicos (cargas mastigatórias) ou na contração volumétrica inerente à polimerização dos monômeros de dimetacrilatos. Dentre estas, as tensões geradas durante a polimerização dos compósitos resinosos são apontadas por muitos autores como uma das principais causas de descolamento interfacial (DAUVILLIER; AARNTS; FEILZER, 2000; DAVIDSON; DAVIDSON-KABAN, 1998; FERRACANE, 2005).

A magnitude das tensões de polimerização está intimamente relacionada à formulação do compósito, uma vez que o conteúdo de carga e a composição da matriz resinosa interagem para determinar sua contração volumétrica e seu comportamento viscoelástico (BRAGA; FERRACANE, 2004; STANSBURY et al., 2005). Existem evidências de que as tensões de polimerização estariam diretamente relacionadas ao conteúdo de carga presente no compósito (CONDON; FERRACANE, 2000). Tal achado sugere que o módulo de elasticidade do material seria um fator preponderante sobre a contração volumétrica no que se refere ao

desenvolvimento de tensões. De fato, um estudo recente observou em compósitos comerciais que quanto maior a quantidade de carga, maior o módulo de elasticidade, menor a contração volumétrica e maior a tensão de polimerização por eles desenvolvida (KLEVERLAAN; FEILZER, 2005). Outros autores, entretanto, observaram valores semelhantes de tensão de polimerização entre compósitos de consistência regular e compósitos de baixa viscosidade (“flowables”) (BRAGA; HILTON; FERRACANE, 2003), sugerindo que a contração volumétrica também seria um fator determinante no desenvolvimento das tensões. Trata-se, portanto, de uma questão em aberto.

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura comparando tensões de polimerização em diferentes materiais utilizou compósitos comerciais (BRAGA; HILTON; FERRACANE, 2003; CHEN et al., 2001; CONDON; FERRACANE, 2000; KLEVERLAAN; FEILZER, 2005; MIGUEL; DE LA MACORRA, 2001). Desta forma, não foi possível verificar a influência da matriz resinosa, uma vez que sua composição exata não é fornecida pelos fabricantes. Um único trabalho foi publicado avaliando a influência da composição da matriz resinosa no desenvolvimento de tensões de polimerização (FEILZER; DAUVILLIER, 2003). Comparando três formulações com diferentes proporções entre BisGMA e TEGDMA, os autores observaram que concentrações mais altas de TEGDMA (50 e 70% em peso) resultaram em valores de tensão mais elevados do que uma formulação contendo 30% TEGDMA. Segundo os dados apresentados, isso ocorreu devido à maior contração volumétrica apresentada pelos materiais com maior conteúdo de diluente.

O entendimento dos fatores responsáveis pelo desenvolvimento das tensões de polimerização em compósitos resinosos implica no conhecimento da estrutura

química da sua matriz polimérica, uma vez que esta determina sua contração volumétrica e sua rigidez, juntamente com seu conteúdo inorgânico. Portanto, mais estudos são necessários para definir formulações que representem a melhor solução de compromisso entre valores de tensão de polimerização baixos e ótimas propriedades mecânicas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão aborda o estado atual do conhecimento referente à influência da composição da matriz resinosa sobre os principais fatores envolvidos no desenvolvimento de tensões de polimerização. São eles: os monômeros empregados, a reação de polimerização, contração volumétrica e módulo de elasticidade. Os estudos sobre tensão de polimerização envolvendo compósitos experimentais também são descritos neste capítulo.

2.1 Monômeros dimetacrilatos: características e reação de polimerização

O BisGMA (metacrilato de glicidila bisfenol A) (BOWEN, 1962) é o monômero-base utilizado na imensa maioria dos compósitos resinosos comerciais. Sua alta viscosidade ($\eta = 1369 \text{ Pa.s}$) torna necessária a associação com monômeros de menor peso molecular (diluente) para possibilitar a incorporação dos iniciadores, inibidores e partículas de carga (RUEGGEBERG, 2002). O TEGDMA (dimetacrilato de trietilenoglicol; $\eta = 0,05 \text{ Pa.s}$) é o diluente mais comumente utilizado (DICKENS et al., 2003; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). Entretanto, seu baixo peso molecular aumenta a contração de polimerização da mistura (ATAI; WATTS, 2006; DEWAELE et al., 2006; FLOYD; DICKENS, 2006). Por este motivo, outros monômeros de baixa viscosidade, porém com alto peso molecular, como o UDMA

(metacrilato de dimetil uretano) e o BisEMA (metacrilato etoxilado de bisfenol A) vêm sendo utilizados em diversas formulações comerciais. No BisEMA (também referido na literatura como EBADMA ou EBPADMA), um homólogo não-hidroxiado do BisGMA, a ausência dos radicais hidroxilas não possibilita o estabelecimento de pontes de hidrogênio entre os monômeros. Com isso, a sua viscosidade torna-se muito inferior à do BisGMA ($\eta = 3 \text{ Pa.s}$) (DICKENS et al., 2003).

Figura 2.1 – Fórmula estrutural do monômero BisGMA (reproduzido de (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002)

Figura 2.2 - Fórmula estrutural do monômero TEGDMA (reproduzido de (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002)

Figura 2.3 - Fórmula estrutural do monômero BisEMA (reproduzido de (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002)

A reação de polimerização de dimetacrilatos é considerada uma reação difuso-controlada, ou seja, sua taxa de propagação, terminação e grau de conversão final são definidos pela capacidade dos monômeros se movimentarem no meio em que ocorre a reação (ODIAN, 1991). Imediatamente após a ativação dos iniciadores, inicia-se a formação de uma rede polimérica tri-dimensional, responsável pelo aumento da viscosidade do sistema, que acaba por restringir a movimentação de macrorradicais. Isso se traduz na redução na taxa de terminação da reação e em um correspondente aumento da velocidade de propagação (auto-aceleração), conhecido como “efeito gel” (também conhecido como “efeito Trommsdorf” ou “efeito Norrish-Smith”). À medida que a reação progride, a mobilidade do meio se torna ainda menor, de modo que a propagação também passa a ser difuso-controlada, levando a redução da velocidade da reação (auto-desaceleração). A relação entre a velocidade de propagação e a de terminação define a velocidade de polimerização do sistema (DICKENS et al., 2003; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002).

Durante a reação, há dois momentos importantes no que se refere ao desenvolvimento de tensões de polimerização: o ponto gel (sem relação com o efeito gel descrito anteriormente) e o ponto de vitrificação. O ponto gel corresponde ao grau de conversão no qual se forma uma rede de ligações cruzadas densa, causando um aumento súbito da viscosidade. Em monômeros multifuncionais, o ponto gel ocorre antes de 5 % de conversão (DICKENS et al., 2003; STANSBURY et al., 2005). O ponto de vitrificação ocorre após o ponto gel e representa o estágio de formação do polímero no qual sua temperatura de transição vítrea (T_g) ultrapassa a temperatura da reação. Com isso, o polímero passa de um estado borrachóide para um estado vítreo no qual monômeros residuais, duplas ligações pendentes e radicais livres ficam imobilizados na matriz (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002;

STANSBURY et al., 2005). Muitos autores consideram que as tensões originadas na fase pré-gel são aliviadas pela deformação plástica (escoamento) do compósito (BOUSCHLICHER; RUEGGERBERG, 2000). Outros autores consideram que o ponto gel é atingido muito rapidamente e, portanto, o alívio de tensões deve ser atribuído principalmente à relaxação das cadeias poliméricas, passível de ocorrer até que seja atingido o ponto de vitrificação (LU; STANSBURY; BOWMAN, 2004). De qualquer forma, como escoamento e relaxação de cadeias são fenômenos tempo-dependentes, materiais com velocidades de reação menores de fato desenvolvem valores de tensão mais baixos (FEILZER; DE GEE; DAVIDSON, 1993).

A velocidade de polimerização é influenciada pela qualidade e concentração dos monômeros presentes no sistema. O BisGMA, devido ao seu alto peso molecular (512 g/mol), sua rigidez estrutural e principalmente pela presença de radicais hidroxilas, é um composto altamente viscoso (DICKENS et al., 2003). A sua capacidade de formar pontes de hidrogênio o leva a atingir o estágio de auto-aceleração muito rapidamente, uma vez que em sistemas com maior viscosidade a limitação da movimentação dos macrorradicais ocorre em menor tempo (ATAI; WATTS, 2006; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). Da mesma maneira, rapidamente se forma uma densa rede polimérica que limita a propagação da reação, iniciando a sua desaceleração. Como consequência, misturas ricas em BisGMA apresentam fases pré-gel e pré-vitrificação curtas (FEILZER; DAUVILLIER, 2003) e menor grau de conversão final, conforme verificado em diversos estudos (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2002; FLOYD; DICKENS, 2006; MUSANJE; FERRACANE, 2004; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002).

O TEGDMA, por outro lado, devido a sua menor viscosidade e menor peso molecular (286 g/mol) atinge os estágios de auto-aceleração e auto-desaceleração

em graus de conversão relativamente mais altos. Portanto, resinas ricas em TEGDMA tendem a apresentar maior escoamento devido às fases pré-gel e pré-vitrificação prolongadas (FEILZER; DAUVILLIER, 2003), além de atingirem graus de conversão mais elevados (ATAI; WATTS, 2006). Apesar da semelhança estrutural com o BisGMA, o monômero BisEMA (540 g/mol), por não formar pontes de hidrogênio, permite uma maior mobilidade das espécies reativas em relação ao BisGMA (DICKENS et al., 2003), o que retarda a ocorrência de auto-aceleração. Porém, seu alto peso molecular e a rigidez estrutural da molécula levam-no a atingir o estágio de auto-desaceleração em grau de conversão inferior ao do monômero TEGDMA, resultando em menor conversão final do material (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). Um estudo envolvendo co-polímeros binários e ternários de BisGMA, TEGDMA, UDMA e BisEMA observou que o grau de conversão segue a lei das misturas, ou seja, copolímeros apresentam valores de graus de conversão intermediários em relação aos respectivos homopolímeros (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002).

A velocidade de reação de polimerização também pode ser afetada por processos de ciclização, que ocorrem principalmente em misturas monoméricas com maior concentração de TEGDMA, devido sua baixa viscosidade e pequena rigidez estrutural. A ciclização se caracteriza pelo estabelecimento de ligações intramoleculares nas quais um macrorradical liga sua extremidade reativa a uma dupla ligação pendente da própria cadeia, formando um ciclo primário. A ciclização, apesar de aumentar a conversão do material, não resulta na formação de ligações cruzadas efetivas. Com isso, o ponto gel é atingido em graus de conversão maiores do que o teoricamente esperado (DICKENS et al., 2003; STANSBURY et al., 2005).

2.2 Contração volumétrica

A contração volumétrica apresentada pela matriz resinosa é consequência do estabelecimento de ligações covalentes entre os monômeros, diminuindo a distância interatômica de 4 Å (relativo a interações secundárias do tipo Van der Waals) para 1,5 Å (DEWAELE et al., 2006; PEUTZFELDT, 1997). Monômeros com pesos moleculares menores, por apresentarem maior número de grupos vinílicos por unidade de volume, apresentam maior contração (ATAI; WATTS, 2006; PEUTZFELDT, 1997). Conseqüentemente, em copolímeros de dimetacrilatos, o aumento do peso molecular médio dos monômeros presentes na mistura, além de aumentar a viscosidade, causa uma diminuição da contração de polimerização (ASMUSSEN, 1975). Entretanto, a densidade de ligações cruzadas no polímero formado também diminui (ANSETH et al., 1996).

Outros fatores a serem considerados na contração volumétrica dos materiais estão relacionados à estrutura química dos monômeros envolvidos na mistura. São eles: o efeito estérico e o volume livre (GAYOSSO et al., 2004; KIM et al., 2004). O efeito estérico se refere a alterações da reatividade de determinados radicais em função do tamanho das moléculas reagentes (BARBOSA, 2000; EAGLESON, 1994). Volume livre é a soma dos espaços presentes entre as cadeias poliméricas. Quanto maior o volume livre, maior a capacidade das moléculas se movimentarem e menor a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero (ROSEN, 1993). A maior restrição estérica, causando aumento do volume livre (menor empacotamento) explicaria a menor contração apresentada por misturas de BisGMA/TEGDMA que tiveram o hidrogênio substituído por grupos metila no anel benzênico (KIM et al., 2004).

O TEGDMA apresenta contração volumétrica de 19,9 % (determinada a 60°C, correspondente a um grau de conversão de 68 %) (STANSBURY, 1990), enquanto que o BisGMA apresenta contração volumétrica de 5,2 % (65°C, grau de conversão de 55 %) e o BisEMA apresenta contração volumétrica de 6,9 % (65°C, grau de conversão de 76 %) (STANSBURY, 1992). Em compósitos comerciais, a contração é sensivelmente reduzida pela incorporação de partículas de carga, atingindo valores entre 1,5 e 5 % (LABELLA et al., 1998).

Em um estudo avaliando misturas de BisGMA/TEGDMA em diferentes concentrações, sem incorporação de carga, os valores de contração foram diretamente relacionados à concentração de TEGDMA, variando de 5,7 % (em concentrações de 80% BisGMA e 20% TEGDMA) a 11,4 % (em concentrações de 20 % BisGMA e 80 % TEGDMA) (DEWAELE et al., 2006). Nenhum estudo foi encontrado na literatura avaliando a influência do monômero BisEMA na contração de polimerização de compósitos resinosos.

Juntamente com a composição, o grau de conversão é um fator determinante da contração volumétrica. Em misturas de BisGMA/TEGDMA e UDMA/TEGDMA, o aumento da concentração de TEGDMA causou aumento do grau de conversão e conseqüente aumento da contração de polimerização (FLOYD; DICKENS, 2006). Um estudo recente observou correlação linear positiva entre a porcentagem de duplas ligações de carbono remanescentes por volume e contração volumétrica em sete misturas contendo entre 20 e 80 % em peso de BisGMA e TEGDMA (DEWAELE et al., 2006).

2.3 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade é a propriedade que expressa a rigidez de um material. Quanto maior o módulo de elasticidade, menor a capacidade do sistema de sofrer deformações elásticas que permitiriam o alívio de tensões (DAVIDSON; DAVIDSON-KABAN, 1998). Devido à flexibilidade de sua cadeia alifática, o TEGDMA apresenta módulo de elasticidade de homopolímero menor do que o BisEMA e do que o BisGMA (0,74 GPa; 1,13 GPa e 1,43 GPa, respectivamente) (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003). Comparando-se a rigidez do BisEMA com a do BisGMA, pode-se perceber que a presença pontes de hidrogênio formadas pelos radicais hidroxilas é responsável pela diferença de 27 % no valor de módulo de elasticidade em favor do BisGMA (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003).

Em copolímeros de BisGMA/TEGDMA, BisGMA/UDMA ou BisGMA/BisEMA (50:50 ou 70:30 em peso) foi observado que o módulo de elasticidade não segue a lei das misturas. Misturas contendo TEGDMA apresentaram módulo de elasticidade maior do que as demais, resultado atribuído a um efeito antiplastificante do TEGDMA (ou seja, ao mesmo tempo em que ocorre uma diminuição acima do esperado na T_g do polímero, a presença do TEGDMA leva ao aumento do módulo de elasticidade em temperaturas abaixo da T_g). Os copolímeros de BisGMA/BisEMA e BisGMA/UDMA, por outro lado, apresentaram módulos de elasticidade inferiores aos previstos com base na lei das misturas, o que foi atribuído a uma possível ação do BisEMA e do UDMA como plastificantes internos, ou seja, as unidades estruturais da rede polimérica promoveriam um distanciamento entre as cadeias, diminuindo a

interação molecular entre elas (CALLISTER-JÚNIOR, 2002; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003). Outros autores observaram efeitos semelhantes da concentração de TEGDMA em misturas de BisGMA/UDMA/TEGDMA, no qual o aumento da concentração de diluente entre 30 e 50 % levou ao aumento do módulo de elasticidade do polímero. Em concentrações acima de 50 %, porém, foi observado um declínio da rigidez do copolímero, possivelmente devido à flexibilidade da molécula de TEGDMA (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998).

A relação entre grau de conversão e rigidez do polímero foi observada em poucos estudos (NAVARRETE et al., 2005; SAKAGUCHI et al., 2002). Segundo alguns autores, durante a polimerização, o aumento do módulo de elasticidade ocorre até que o estágio de vitrificação seja atingido e a partir desse momento, mantém-se praticamente constante (NAVARRETE et al., 2005). No entanto, outros autores, comparando o grau de conversão e o módulo de elasticidade obtidos 13,5 min após a fotoativação com valores obtidos após 60 min, não notaram alterações significantes no primeiro. Porém, foi observado um aumento significativo no módulo de elasticidade, dado pela formação de ligações cruzadas, as quais teriam pequena influência no grau de conversão, mas efeito marcante sobre a rigidez do polímero (SAKAGUCHI et al., 2002).

2.4 Tensão de polimerização em compósitos experimentais

Uma vez que para um dado compósito o grau de conversão está diretamente relacionado à contração volumétrica e ao módulo de elasticidade do polímero, é

esperado que o grau de conversão também apresente uma forte correlação com a tensão de polimerização por ele desenvolvida. De fato, esta relação já foi verificada em estudos anteriores (BRAGA; FERRACANE, 2002; CALHEIROS et al., 2004a; LU; STANSBURY; BOWMAN, 2004). Em estudo que se variou a dose empregada na fotoativação de uma mistura de BisGMA/TEGDMA, observou-se correlação não-linear entre o grau de conversão e a tensão de polimerização, sendo a maior parte da tensão desenvolvida no estágios finais da reação de polimerização (BRAGA; FERRACANE, 2002). Um estudo posterior, no qual tensão e grau de conversão foram monitorados simultaneamente em um compósito experimental contendo 70 % BisGMA: 30 % TEGDMA, confirmou tais achados, ressaltando que o aumento expressivo nos valores de tensão estaria relacionado à vitrificação do material (LU; STANSBURY; BOWMAN, 2004).

Em estudo que avaliou misturas de BisGMA e TEGDMA em concentrações de 30, 50 e 70% em peso, observou-se a redução da tensão de polimerização de 7 para 3,5 MPa com o aumento da concentração de BisGMA, devido a redução da contração volumétrica de 5,7 para 3,5% (FEILZER; DAUVILLIER, 2003)

3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos desse trabalho foram:

3.1 Avaliar a influência dos conteúdos de BisGMA, TEGDMA e BisEMA de nove compósitos experimentais sobre a tensão de polimerização, grau de conversão, contração volumétrica, módulo de elasticidade, escoamento e taxa máxima de reação;

3.2 Determinar, através de análises de regressão, a relação de dependência existente entre a tensão de polimerização desenvolvida pelos compósitos e cada uma das demais variáveis. A hipótese avaliada foi que as variáveis em estudo apresentariam relação direta com os valores de tensão.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Manipulação dos compósitos

Foram manipuladas nove resinas experimentais, cujas composições se encontram na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição monomérica das matrizes resinosas, em porcentagem molar

Grupos	BisGMA	TEGDMA	BisEMA
1	33	66	-
2	33	-	66
3	33	33	33
4	50	50	-
5	50	-	50
6	50	25	25
7	66	33	-
8	66	-	33
9	66	16,5	16,5

A manipulação dos compósitos experimentais foi realizada em ambiente sem iluminação artificial. Os materiais foram utilizados na forma fornecida pelos fabricantes. A determinação das massas dos componentes foi feita em balança analítica, com precisão de 0,001 g (Ohaus-Adventure, AR214N, Xangai, China).

Inicialmente, o TEGDMA (trietilenoglicol dimetacrilato, ESSTECH Technology Inc., Essington, PA) foi pesado em um recipiente plástico com auxílio de uma pipeta descartável. Uma quantidade correspondente a 0,5 % em peso da matriz de co-iniciador [2-(dimetilamino)etil methacrilato 98 %, SIGMA-ALDRICH Inc., St. Louis, MO, EUA] foi acrescida a esse monômero, sendo pesada com auxílio de uma pipeta automática. Em seguida, foram pesados em papel impermeável o inibidor (2,6-di-tetra-butil-4-metilfenol, BHT, SIGMA-ALDRICH Inc., Steinhein, Alemanha) e a caforquinona (IR- canforquinona, SIGMA-ALDRICH Inc., Steinhein, Alemanha), ambos na mesma proporção usada para o co-iniciador (ou seja, 0,5 % em peso) e, nesta ordem, adicionados à mistura. Nas composições que não apresentavam TEGDMA, os iniciadores e o inibidor foram adicionados ao BisEMA (bisphenol A etoxilado dimetacrilato, SIGMA-ALDRICH Inc., St. Louis, MO, EUA), seguindo a mesma metodologia. Nas misturas ternárias, o BisEMA foi incluído apenas após a incorporação da canforquinona. Em seguida, foi adicionado o BisGMA {2,2bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propano, ESSTECH} com auxílio de uma espátula plástica. Por último, foi adicionada a sílica coloidal silanizada (OX-50, Degussa Brasil, Americana, Brasil), em uma quantidade correspondente a 40 % em peso da mistura final. Foram preparadas 5 g de matriz de cada compósito, ou seja 8,3 g de compósito. Os materiais foram mantidos sob refrigeração até 2 h antes da confecção dos corpos-de-prova.

Figura 4.1 - (A) Amina terciária, (B) Conforquinona, (C) BHT, (D) Monômero BisGMA, (E) Monômero TEGDMA e (F) Monômero BisEMA

4.2 Cálculo das proporções molares dos monômeros

Os monômeros estudados possuem pesos moleculares diferentes. Desta forma, para que seja possível se determinar a contribuição de cada um deles nas respostas estudadas, é importante que o número de moléculas de cada monômero presente nas misturas seja conhecido, bem como que o número total de moléculas em todas as nove misturas seja o mesmo. Em função disso, os monômeros foram proporcionados de acordo com as respectivas massas molares (BisGMA: 512 g/mol; TEGDMA: 286 g/mol; BisEMA: 540 g/mol) (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002).

Para o cálculo da massa de monômero (m) a ser utilizada em cada mistura, foi empregado um sistema de equações onde a massa molar de cada monômero (A), a massa final da matriz (M_f) e a porcentagem de cada monômero na mistura (P) são conhecidas. Assim, para uma mistura binária temos:

<i>Massa molar</i>	<i>n° de moles</i>	<i>Moléculas</i>	<i>% na mistura</i>
A_1	$\rightarrow$ 1	n_1	$\rightarrow$ P_1
m_1	$\rightarrow$ n_1	n_2	$\rightarrow$ P_2
$n_1 = m_1/A_1$ (Eq.1)		$n_2 = P_2 n_1/P_1$ (Eq.3)	
<i>Massa molar</i>	<i>n° de moles</i>	<i>Substituindo 1 em 2 em 3, temos :</i>	
A_2	$\rightarrow$ 1	$m_1/m_2 = P_1 \cdot A_1/P_2 \cdot A_2$	
m_2	$\rightarrow$ n_2	$\begin{cases} m_1 + m_2 = M_f \\ m_1/m_2 = P_1 \cdot A_1/P_2 \cdot A_2 \end{cases}$	
$n_2 = m_2/A_2$ (Eq.2)			

Exemplo: obtenção de 5 g de matriz resinosa contendo 66% BisGMA e 33% TEGDMA (em mols).

<i>Para o BisGMA:</i>		<i>Moléculas</i>	<i>% na mistura</i>
<i>Massa molar</i>	<i>n° de moles</i>	n_b	$\rightarrow$ 66
512	$\rightarrow$ 1	n_t	$\rightarrow$ 33
m_{BisGMA}	$\rightarrow$ n_b	$n_t = n_b / 2$ (Eq.3)	
$n_b = m_{BisGMA} / 512$	(Eq.1)		
<i>Para o TEGDMA:</i>		<i>Substituindo 1 em 2 em 3:</i>	
<i>Massa molar</i>	<i>n° de moles</i>	$\frac{m_{TEGDMA}}{286} = \frac{m_{BisGMA} / 512}{2}$	
286	$\rightarrow$ 1	$m_{BisGMA} / m_{TEGDMA} = 512 / 143$	
m_{TEGDMA}	$\rightarrow$ n_t		
$n_t = m_{TEGDMA} / 286$	(Eq.2)		
$\begin{cases} m_{BisGMA} + m_{TEGDMA} = 5g \\ m_{BisGMA} / m_{TEGDMA} = 512 / 143 \end{cases}$		$m_{BisGMA} = 3,908g$	
		$m_{TEGDMA} = 1,091g$	

4.3 Preparo dos substratos de colagem utilizados na determinação da tensão de polimerização

O teste de tensão de polimerização foi realizado utilizando cilindros de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com 6 mm de diâmetro como substratos para colagem do compósito. Os bastões foram cortados em segmentos de 13 e 28 mm de comprimento. A fim de permitir a passagem da maior irradiância possível durante a fotoativação, uma das bases dos bastões de PMMA de menor comprimento foi polida com lixas de granulação 600, 1200, 2000 e feltro com pasta de alumina de 1 μm . (Alumina 3, ATM, Altenkirchen, Alemanha). A superfície de colagem dos bastões foi asperizada com lixa de granulação 180 e sofreu jateamento com óxido de alumínio (150 – 200 μm).

Figura 4.2 - Superfícies polida (lado esquerdo) e asperizada (lado direito) dos bastões de acrílico

As superfícies asperizadas foram tratadas com o monômero metacrilato de metila (JET Acrílico Auto Polimerizante, Artigos Odontológicos Clássico, Ind.

Brasileira), tratamento que se mostrou efetivo para aumentar o molhamento da superfície pela resina sem carga aplicada em seguida (Scotchbond Multiuso Plus, frasco 3, 3M ESPE), a qual foi fotoativada com dose de 12 J/cm^2 ($400 \text{ mW/cm}^2 \times 30 \text{ s}$).

Figura 4.3 - Tratamento da superfície do acrílico com monômero metacrilato de metila (A) e com adesivo Scotchbond Multiuso-plus, frasco 3 (B)

4.4 Tensão de polimerização

O teste de tensão de polimerização foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos (Instron 5565, Canton, Massachusetts, EUA). Em cada teste foi utilizado um bastão de 28 mm preso à garra superior e um bastão de 13 mm preso à garra inferior. Após a inserção do compósito, a distância entre as superfícies tratadas dos bastões foi ajustada para 1 mm (Fator C: 3; volume: $28,26 \text{ mm}^3$). Um extensômetro (modelo 2630-101, Instron) foi acoplado aos bastões de forma a manter essa distância constante no decorrer do teste, com precisão de $0,1 \mu\text{m}$. O valor registrado pela célula de carga corresponde à força necessária para manter a

altura inicial do corpo-de-prova em oposição à força exercida pela contração do compósito.

Um aparelho fotopolimerizador com lâmpada de quartzo-tungstênio-halogênio (VIP Júnior, BISCO, Schaumburg, IL, EUA) foi utilizado para polimerização do compósito, com uma ponta com 8 mm de diâmetro. A ponta foi posicionada em contato com a extremidade polida do bastão de 13 mm. O tempo foi ajustado de forma a fornecer ao espécime uma dose de 16 J/cm^2 ($420 \text{ mW/cm}^2 \times 38 \text{ s}$). O desenvolvimento da força foi monitorado durante 10 min a partir do início da fotoativação. O valor máximo foi dividido pela área da secção transversal do bastão para calcular a tensão de polimerização nominal máxima do compósito. Foram testados cinco corpos-de-prova em cada condição experimental.

Dados de tensão foram coletados pela máquina de ensaios a cada segundo. O incremento de tensão em MPa/s foi calculado através da diferença entre dois valores de tensão consecutivos. O valor máximo observado (RS_{max}) foi adotado.

Figura 4.4 - Teste de tensão de polimerização com extensômetro acoplado ao sistema de teste e fotopolimerizador posicionado

4.5 Contração de polimerização

A contração de polimerização foi mensurada em um dilatômetro de mercúrio (ADA Health Foundation, Gaithersburg, MD, USA). Aproximadamente 150 mg de compósito foram colocadas sobre uma lâmina de vidro asperizada com óxido de alumínio ($150\ \mu\text{m}$) e tratada com agente silano (3M ESPE). Envolvendo a amostra, foi acoplada uma coluna de vidro com cerca de 5 cm de altura, a qual foi preenchida com mercúrio. Uma sonda LVDT (transdutor diferencial de variação linear) foi posicionada de forma a tocar a superfície do mercúrio. A fotoativação do compósito foi realizada através do vidro, fornecendo uma dose de $16\ \text{J}/\text{cm}^2$ ($420\ \text{mW}/\text{cm}^2$ por 38 s). Os dados registrados pelo LVDT em 60 min foram convertidos em contração volumétrica utilizando-se valores de massa e densidade da amostra, previamente determinados. A aquisição de dados ocorreu à velocidade de $0,1\ \text{s}^{-1}$. Três espécimes foram analisados para cada grupo experimental.

Figura 4.5 - Placa de vidro com compósito sobreposto posicionada para o teste (vista inferior) (A); Mercúrio sendo colocado no interior da coluna de vidro, sobre o compósito (B) e montagem completa do teste com sonda LDV acoplada (C)

4.6 Módulo de elasticidade em flexão

Para cada grupo experimental, dez corpos-de-prova foram confeccionados com auxílio de matriz de aço bi-partida nas dimensões 10x2x1mm. A fotoativação foi realizada utilizando irradiância e tempo de exposição semelhantes aos utilizados nos testes anteriores.

Figura 4.6 - Matriz de aço bi-partida para confecção de corpos de prova usados no teste de resistência à flexão

Os espécimes foram armazenados a seco, a 37 °C por 48 horas. O teste de dobramento em três pontos foi realizado em máquina universal de ensaios (Instron 5565), com distância entre os apoios de 6 mm. De acordo com o gráfico de carga em função do deslocamento, obtido para cada corpo-de-prova, valores compreendidos na porção linear inicial foram utilizados para o cálculo do módulo de elasticidade em flexão, segundo a fórmula:

$$M_f = \frac{C \times L^3}{4 \times b \times h^3 \times d} \times 10^{-3}$$

Onde: M_f = módulo de elasticidade em flexão (GPa); C = carga registrada durante a deformação elástica (N); L = distância entre os apoios (mm); b = largura do corpo de prova (mm); h = altura do corpo-de-prova (mm); d = deflexão correspondente a C .

Figura 4.7 - Espécime posicionado para o teste de dobramento em três pontos. No gráfico força x deslocamento, a porção linear inicial, evidenciada em vermelho, indica o intervalo de dados utilizado para o cálculo do módulo de elasticidade

4.7 Grau de conversão

Fragmentos dos espécimes testados para resistência à flexão ($n=3$) foram utilizados para análise do grau de conversão por espectrometria FT-Raman. Imediatamente após o teste de flexão, os fragmentos recuperados foram posicionados no espectrômetro (RFS 100/S, Bruker Optics Inc., Billerica, MA, USA).

O espectro foi obtido pela co-adição de 64 varreduras, na resolução de 4 cm^{-1} . A relação entre os picos de duplas ligações de carbono alifáticas (1640 cm^{-1}) e aromáticas (1610 cm^{-1}) foi utilizada para calcular o grau de conversão de acordo com a fórmula:

$$GC = \left(1 - \frac{\text{polimerizado}}{\text{nãopolimerizado}} \right) \times 100$$

Figura 4.8 - Espectrômetro FT-Raman (A), espectro de espécime não polimerizado (B) e de espécime polimerizado (C), ambos espectros mostram os picos referentes às duplas ligações de carbono alifáticas (1640 cm^{-1}) e aromáticas (1610 cm^{-1})

4.8 Taxa máxima de polimerização

A reação de polimerização foi monitorada em tempo real através de calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry - DSC). Dez miligramas de compósito (aproximadamente 0,5 mm de espessura) foram fotoativados com dose de 16 J/cm^2 (VIP Variable intensity polymerizer, Bisco Inc., Schaumburg, EUA) em recipientes padronizados de alumínio na câmara do aparelho (DSC 7, Perkin-Elmer Inc., Wellesley, MA, EUA) sob fluxo de gás nitrogênio a 25°C

(n=5). A cinética de polimerização foi determinada registrando-se três termogramas. O primeiro pico representava a exotermia gerada pela polimerização do material somada ao calor gerado pela lâmpada fotoativadora. Os picos seguintes representavam o calor gerado pela lâmpada sobre o material polimerizado. Não foi observada diferença significativa na altura dos picos entre o segundo e o terceiro termogramas. Desta forma, assumiu-se que a polimerização causada pelas exposições adicionais, se existente, seria desprezível comparada com aquela obtida durante a primeira exposição. A área abaixo do pico de fluxo de calor foi integrada e a energia exotérmica da reação foi obtida subtraindo-se a média de calor dos dois últimos picos da calorimetria do primeiro pico (EMAMI; SODERHOLM, 2005; VAIDYANATHAN et al., 1992). O grau de conversão (GC) em função do tempo foi calculado através da correlação entre o fluxo de calor (registrado com velocidade de aquisição de um dado por segundo) com a liberação teórica de energia térmica de um mol de duplas ligações carbônicas quebradas (55 kJ/ mol) (ODIAN, 1991). A taxa máxima de reação (RP_{max}) foi calculada como a primeira derivativa da curva de GC em função do tempo.

Figura 4.9 - DSC aberto (A); Detalhe das câmaras onde é comparada a calorimetria sendo a primeira preenchida com o compósito e a segunda mantida vazia (B); Fotoativação através da tampa do DSC (C); Termograma mostrando os 3 picos de energia registrados (D)

4.9 Escoamento

A viscosidade dos compósitos foi estimada determinando-se o escoamento do compósito não-polymerizado, conforme descrito em um estudo anterior (PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2004). Aproximadamente 50 μ l de compósito foi colocado entre duas placas de vidro. O conjunto foi mantido sob carga de 20 N por 60 s na ausência de luz. Em cada amostra, o diâmetro do círculo resultante foi mensurado (em milímetros) em duas direções perpendiculares entre si com o auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo Corp., Japão). Em cada grupo experimental, três amostras foram analisadas.

Figura 4.10 - Esquerda: carga de 20 N posicionada sobre duas placas de vidro entre as quais se encontra o compósito não-polymerizado; Direita: esquema do teste de escoamento (1: placa de vidro inferior, 2: placa de vidro superior; 3: círculo resultante do escoamento do compósito com indicação de duas medições de diâmetro)

4.10 Análise estatística

Em todos os testes, os dados foram analisados utilizando-se ANOVA de fator duplo e teste de Tukey, com nível global de significância de 5 %, respeitando-se os requisitos de homocedasticidade e normalidade. Análises de regressão foram realizadas para verificar a relação entre os valores de tensão de polimerização com as demais variáveis testadas.

5 RESULTADOS

Médias e desvios-padrão são apresentados na Tabela 5.1.1 e nos Gráficos 5.1.4 a 5.1.10. Análises de regressão são apresentadas nos Gráficos 5.2.1 a 5.2.9.

5.1 Influência da composição sobre as variáveis em estudo

Os gráficos 5.1 a 5.3 apresentam a tensão de polimerização registrada em função do tempo para os diferentes co-monômeros. Os gráficos expandidos nos 60 s iniciais também são apresentados para melhor visualização do início das curvas.

A análise de variância da tensão de polimerização revelou a existência de interação significativa ($p < 0,001$, Gráfico 5.4). Para as três concentrações de BisGMA, os maiores valores de tensão de polimerização foram verificados nas misturas contendo apenas TEGDMA. Porém, enquanto que para os compósitos contendo 33% BisGMA a composição de co-monômeros influenciou significativamente os valores de tensão de polimerização nos três níveis estudados, nas concentrações de 50% e 66% BisGMA, as formulações contendo apenas BisEMA desenvolveram valores estatisticamente inferiores àsquelas contendo TEGDMA ou TEGDMA e BisEMA, as quais foram estatisticamente semelhantes.

Gráfico 5.1 - Tensão de polimerização (MPa) em função do tempo (s) para a concentração de 33% BisGMA com os diferentes conteúdos de co-mônomo

Gráfico 5.2 - Tensão de polimerização (MPa) em função do tempo (s) para a concentração de 50% BisGMA com os diferentes conteúdos de co-mônomo

Gráfico 5.3 - Tensão de polimerização (MPa) em função do tempo (s) para a concentração de 66% BisGMA com os diferentes conteúdos de co-mônomo

Gráfico 5.4 - Médias de tensão de polimerização (MPa) de compósitos experimentais em função do conteúdo de co-mônomo para as três concentrações de BisGMA. Barras de erro representam ± 1 desvio-padrão

O grau de conversão não apresentou interação significativa entre os fatores ($p=0,272$, Gráfico 5.5). Independentemente do co-monômero empregado, o aumento da concentração de BisGMA levou a reduções significantes do grau de conversão entre as três concentrações avaliadas (33%: $64,4\pm4,3\%$; 50%: $58,7\pm4,1\%$; 66%: $54,3\pm4,7\%$; $p<0,001$). As misturas co-polimerizadas com TEGDMA apresentaram grau de conversão superior às aquelas contendo TEGDMA+BisEMA ou BisEMA apenas, as quais foram semelhantes entre si (TEGDMA: $63,7\pm4,5\%$; TEGDMA+BisEMA: $58,1\pm6,4\%$; BisEMA: $55,6\pm4,0\%$; $p<0,001$).

Os fatores apresentaram interação significativa na análise estatística da contração volumétrica ($p<0,001$, Gráfico 5.6). Nos compósitos contendo 33% e 66% BisGMA, a substituição de metade do TEGDMA por BisEMA não provocou alterações significantes nos valores de contração volumétrica. Nestes grupos, a utilização de BisEMA resultou em valores de contração volumétrica estatisticamente inferiores aos obtidos com as formulações contendo TEGDMA ou TEGDMA+BisEMA. Nos compósitos contendo 50% BisGMA, a substituição de metade do TEGDMA por BisEMA provocou redução significativa na contração, porém ainda assim, esta se apresentou superior à obtida com o material contendo apenas BisEMA.

Gráfico 5.5 - Médias de grau de conversão (%) de compósitos experimentais em função do conteúdo de co-monômero para as três concentrações de BisGMA. Barras de erro representam ± 1 desvio-padrão

Gráfico 5.6 - Médias de contração volumétrica (%) de compósitos experimentais em função do conteúdo de co-monômero para as três concentrações de BisGMA. Barras de erro representam ± 1 desvio-padrão

A interação entre os fatores foi estatisticamente significativa para o módulo de elasticidade ($p < 0,01$, Gráfico 5.7). Nas concentrações de 50% e 66% BisGMA, a substituição total ou parcial do TEGDMA por BisEMA causou redução significativa no módulo de elasticidade do compósito. Nas misturas contendo 33% BisGMA, apenas a substituição total do TEGDMA por BisEMA resultou em redução estatisticamente significativa.

A taxa máxima de polimerização revelou interação significativa entre os fatores ($p < 0,01$, Gráfico 5.8), na análise de variância. O compósito contendo 33% BisGMA/66% TEGDMA apresentou taxa máxima de polimerização inferior a todos os demais grupos, que apresentaram valores semelhantes entre si.

A análise estatística do escoamento inicial dos materiais apresentou interação significativa dos fatores ($p < 0,05$, Gráfico 5.9). Na concentração de 33% BisGMA, a utilização de BisEMA resultou em escoamento estatisticamente inferior ao dos materiais contendo TEGDMA e TEGDMA+BisEMA. Para os compósitos contendo 50% BisGMA, o material contendo somente BisEMA apresentou escoamento significativamente menor do que o compósito contendo apenas TEGDMA. Entre os compósitos contendo 66% BisGMA, o escoamento não foi influenciado pelo conteúdo de co-monômeros.

A análise do incremento máximo de tensão (RS_{max} , em MPa/s) mostrou interação significativa entre os fatores ($p < 0,001$, Gráfico 5.10), sendo que o compósito com concentração de 33%BisGMA/66%TEGDMA apresentou RS_{max} maior que todos os demais grupos estudados. Em concentração de 66% BisGMA, todas as misturas apresentaram-se semelhantes. Nos compósitos com 50% BisGMA, a mistura com TEGDMA desenvolveu RS_{max} maior apenas do que o material contendo somente BisEMA.

Gráfico 5.7 - Médias de módulo de elasticidade (GPa) de compósitos experimentais em função do conteúdo de co-mônômero para as três concentrações de BisGMA. Barras de erro representam ± 1 desvio-padrão

Gráfico 5.8 - Médias de velocidade máxima de polimerização(%/s) de compósitos experimentais em função do conteúdo de co-mônômero para as três concentrações de BisGMA. Barras de erro representam ± 1 desvio-padrão

Gráfico 5.9 - Médias de escoamento (mm) de compósitos experimentais em função do conteúdo de co-monômero para as três concentrações de BisGMA. Barras de erro representam ± 1 desvio-padrão

Gráfico 5.10 - Médias de incremento máximo de tensão (MPa/s) de compósitos experimentais em função do conteúdo de co-monômero para as três concentrações de BisGMA. Barras de erro representam ± 1 desvio-padrão

Tabela 5.1 - Médias e desvios-padrão de tensão de polimerização (MPa), incremento máximo de tensão (MPa/s), grau de conversão (%), contração volumétrica (%), módulo de elasticidade (GPa), escoamento (mm) e velocidade máxima de polimerização (%/s) de compósitos experimentais para diferentes conteúdos de co-mônômeros e concentrações de BisGMA. Na mesma coluna, letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significantes ($p>0,05$).

Composição		Tensão de polimerização (MPa)	Incremento máximo de tensão (MPa/s)	Grau de conversão (%)	Contração volumétrica (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Taxa máxima de polimerização (%/s)	Escoamento (mm)
33% BisGMA	TEGDMA	5,7 (0,5) ^a	0,15 (0,02) ^a	68,3 (3,8) ^a	5,0 (0,1) ^b	2,1 (0,2) ^{bc}	2,6 (0,1) ^b	27,2 (1,0) ^a
	TEGDMA e BisEMA	4,2 (0,3) ^b	0,11 (0,02) ^b	64,8 (1,0) ^{ab}	5,2 (0,2) ^{ab}	2,0 (0,3) ^{cd}	3,2 (0,3) ^a	24,4 (1,0) ^{ab}
	BisEMA	2,8 (0,3) ^{de}	0,08 (0,02) ^{bc}	60,2 (2,9) ^{bc}	4,1 (0,1) ^{cd}	1,4 (0,2) ^f	3,3 (0,1) ^a	21,0 (0,5) ^c
50% BisGMA	TEGDMA	4,1 (0,4) ^b	0,11 (0,01) ^b	62,9 (2,4) ^{ab}	5,5 (0,1) ^a	2,7 (0,4) ^a	3,5 (0,2) ^a	25,2 (0,5) ^{ab}
	TEGDMA e BisEMA	3,8 (0,2) ^{bc}	0,09 (0,01) ^{bc}	58,5 (2,3) ^{bcd}	4,4 (0,1) ^c	1,8 (0,3) ^{cde}	3,3 (0,1) ^a	22,6 (1,0) ^{bc}
	BisEMA	2,4 (0,2) ^{ef}	0,07 (0,01) ^c	54,5 (1,7) ^{cde}	4,0 (0,1) ^d	1,5 (0,2) ^{ef}	3,5 (0,2) ^a	22,0 (1,7) ^c
66% BisGMA	TEGDMA	3,2 (0,3) ^{cd}	0,08 (0,01) ^{bc}	59,7 (2,0) ^{bc}	4,4 (0,1) ^c	2,4 (0,3) ^{ab}	3,4 (0,2) ^a	21,4 (0,8) ^c
	TEGDMA e BisEMA	2,6 (0,2) ^{de}	0,08 (0,03) ^{bc}	51,0 (3,6) ^e	4,1 (0,3) ^{cd}	1,7 (0,2) ^{def}	3,4 (0,3) ^a	21,3 (0,5) ^c
	BisEMA	1,9 (0,3) ^f	0,07 (0,02) ^{bc}	52,1 (1,5) ^{de}	3,5 (0,1) ^e	1,3 (0,2) ^f	3,5 (0,1) ^a	19,9 (0,5) ^c

5.2 Análises de regressão

Os gráficos 5.11 e 5.12 mostram, respectivamente, as variações da contração volumétrica e do módulo de elasticidade em função do grau de conversão dos compósitos. A contração volumétrica apresentou um bom ajuste linear com o grau de conversão ($R^2 = 0,698$), indicando que, dentre as formulações avaliadas, a maior conversão dos monômeros em polímero foi acompanhada por uma maior contração volumétrica. Por outro lado, a correlação entre módulo de elasticidade e grau de conversão obtida com a função linear foi fraca ($R^2 = 0,367$), sugerindo que a relação de dependência entre grau de conversão e rigidez praticamente inexistiu para o conjunto de materiais testados.

O grau de conversão final do compósito mostrou um bom ajuste com o escoamento do material não-polimerizado segundo uma função linear ($R^2 = 0,714$, Gráfico 5.13), ou seja, de maneira geral, os compósitos com consistências mais fluidas atingiram maiores graus de conversão ao final da polimerização.

Gráfico 5.11 - Análise de regressão entre contração volumétrica (%) e grau de conversão (%) dos compósitos para misturas com diferentes co-monômeros nas três concentrações de BisGMA

Gráfico 5.12 - Análise de regressão entre módulo de elasticidade (GPa) e grau de conversão(%) dos compósitos para misturas com diferentes co-monômeros nas três concentrações de BisGMA

Gráfico 5.13 - Análise de regressão entre escoamento do material não-polimerizado (mm) e grau de conversão (%) para misturas com diferentes co-monômeros nas três concentrações de BisGMA

As regressões envolvendo tensão de polimerização são apresentadas nos gráficos 5.14 a 5.19. O Gráfico 5.14 mostra forte dependência da tensão de polimerização em relação ao grau de conversão ($R^2 = 0,830$), sendo que o aumento da tensão ocorreu de acordo com uma função linear. O mesmo tipo de correlação foi observado entre tensão de polimerização e contração volumétrica (Gráfico 5.15), porém, apresentando coeficiente de determinação ligeiramente inferior ($R^2 = 0,690$).

A análise de regressão entre tensão de polimerização e módulo de elasticidade (Gráfico 5.16) resultou em um coeficiente de determinação relativamente baixo ($R^2 = 0,404$).

A tensão de polimerização apresentou correlação inversa à taxa máxima de polimerização ($R^2 = 0,667$), conforme apresentado no Gráfico 5.17. Porém, excluindo o ponto referente ao compósito contendo 33% BisGMA/66% TEGDMA, o coeficiente de determinação cai pra $R^2 = 0,280$ em virtude da pequena variabilidade obtida entre as médias.

O escoamento do material não-polimerizado apresentou forte correlação linear direta com valores de tensão de polimerização ($R^2 = 0,896$, Gráfico 5.18).

O gráfico de regressão entre a tensão de polimerização e o incremento máximo de tensão mostra um elevado coeficiente de determinação ($R^2=0,900$, Gráfico 5.19), indicando que a tensão de polimerização máxima desenvolvida está diretamente relacionada com o modo como esta se desenvolve no material.

Gráfico 5.14 - Análise de regressão entre tensão de polimerização (MPa) e grau de conversão(%) para misturas com diferentes co-monômeros nas três concentrações de BisGMA

Gráfico 5.15 - Análise de regressão entre tensão de polimerização (MPa) e contração volumétrica (%) para misturas com diferentes co-monômeros nas três concentrações de BisGMA

Gráfico 5.16 - Análise de regressão entre tensão de polimerização (MPa) e módulo de elasticidade (GPa) para misturas com diferentes co-monômeros nas três concentrações de BisGMA

Gráfico 5.17 - Análise de regressão entre tensão de polimerização (MPa) e taxa máxima de polimerização (%/s) para misturas com diferentes co-monômeros nas três concentrações de BisGMA

Gráfico 5.18 - Análise de regressão entre tensão de polimerização (MPa) e escoamento do compósito não-polymerizado (mm) para misturas com diferentes co-mônômeros nas três concentrações de BisGMA

Gráfico 5.19 - Análise de regressão entre tensão de polimerização (MPa) e incremento máximo de tensão (MPa/s) para misturas com diferentes co-mônômeros nas três concentrações de BisGMA

6 DISCUSSÃO

6.1 PMMA como substrato de colagem no teste de tensão de polimerização

O uso de bastões de PMMA como substrato de colagem no teste de tensão de polimerização apresenta a vantagem de propiciar a mensuração de valores relativamente altos sem que haja fratura do espécime. Em vidro, a obtenção de valores acima de 9 MPa é difícil, uma vez que a perda de espécimes durante o teste por descolamento ou propagação de trincas no vidro junto à interface colada se torna freqüente.

O menor módulo de elasticidade do PMMA em relação ao vidro propicia uma maior deformabilidade (*compliance*) ao sistema, uma vez que os bastões podem sofrer maior alongamento longitudinal e transversal quando submetidos à força gerada pela contração volumétrica do compósito. Conseqüentemente, a tensão sobre a interface colada é menor, bem como os valores registrados pela célula de carga.

Em um estudo anterior¹, foi analisada a influência do *compliance* do sistema de teste (definido pela variação do substrato de colagem) sobre a tensão de polimerização de compósitos comerciais. Observou-se que o sistema de alto *compliance* (utilizando bastões de PMMA) apresentou valores de 53 a 68% menores quando comparado ao sistema de baixo *compliance* (utilizando bastões de vidro). O

¹ Gonçalves F, Pfeifer CSC, Meira JBC, Ballester RY, Lima RG, Braga RR. Polymerization stress of resin composites as a function of system compliance. Trabalho enviado para publicação na revista Dental Materials (aguardando resultado).

padrão de distribuição de tensões transversais no compósito (verificado através de análise por elementos finitos) foi similar para ambos os substratos. Porém, as tensões longitudinais no sistema que utilizou PMMA mostraram uma zona de compressão na periferia do compósito, causada pela deformação da superfície aderida na direção transversal causada pela contração do compósito.

Valores de tensão de polimerização obtidos com sistemas utilizando vidro como substrato de colagem apresentaram correlação direta com resultados de ensaios de microinfiltração em diferentes estudos (BRAGA; FERRACANE; CONDON, 2002; CALHEIROS et al., 2004b; FERRACANE; MITCHEM, 2003). Dados não-publicados indicam que tal correlação é ainda mais forte quando valores de tensão são provenientes de sistemas que utilizaram PMMA², sugerindo que sistemas de alto *compliance* seriam mais indicados para promover o ordenamento de diferentes materiais (comunicação pessoal).

6.2 Grau de Conversão

A redução no GC observada com o aumento da concentração de BisGMA entre os três níveis avaliados confirma achados de estudos anteriores (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2002; FLOYD; DICKENS, 2006; MUSANJE; FERRACANE, 2004; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). A menor mobilidade do meio de

² Boaro LCC, Gonçalves F, Braga RR. Validação do poli(metacrilato de metila) como substrato de colagem no ensaio de tensão de polimerização. Trabalho em fase de elaboração.

reação com o aumento da concentração de pontes de hidrogênio estabelecidas entre grupos hidroxila presentes nas moléculas de BisGMA, associada à maior rigidez do monômero base e à alta reatividade da molécula de BisGMA antecipam o estágio de autoaceleração da reação. Com isso, o estágio de autodesaceleração também é atingido mais rapidamente, levando à menor conversão final do material (ATAI; WATTS, 2006; DICKENS et al., 2003; LOVELL et al., 1999; LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). Com relação ao conteúdo de co-monômeros, a menor conversão dos compósitos contendo BisEMA ou TEGDMA+BisEMA em relação aos materiais apresentando apenas TEGDMA sugere que, embora o BisEMA apresente viscosidade muito menor do que o BisGMA, seu peso molecular e rigidez estrutural também impedem a obtenção de conversões elevadas. A semelhança estatística entre as misturas contendo TEGDMA+BisEMA e BisEMA ocorreu devido à baixa conversão do compósito contendo 33%TEGDMA+BisEMA. Esta baixa conversão estaria associada à pequena quantidade de diluente e alta viscosidade da mistura proporcionada pelo conteúdo de BisGMA.

6.3 Contração volumétrica

A regressão entre contração volumétrica e grau de conversão (Gráfico 5.2.1) apresentou coeficiente de determinação mais baixo do que os relatados em estudos que correlacionaram as duas variáveis em um único material ou em misturas binárias em diferentes concentrações (DEWAELE et al., 2006; FLOYD; DICKENS,

2006; VENHOVEN; DE GEE; DAVIDSON, 1996). Isso pode ser explicado por diferenças na interação entre as cadeias poliméricas nos diferentes materiais, resultando em estruturas com volumes livres diversos.

Para cada uma das concentrações de monômero-base, as misturas contendo TEGDMA apresentaram contração volumétrica estatisticamente superior às aquelas contendo BisEMA, o que concorda com os dados de grau de conversão. Além da maior mobilidade do meio da reação proporcionado pela maior concentração de diluente, alguns autores atribuem ao TEGDMA um efeito antiplastificante, característica que promove uma maior aproximação entre as cadeias, reduzindo o volume livre do polímero formado (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003). A maior discrepância entre os pesos moleculares das espécies monoméricas envolvidas também facilitaria a formação de uma rede polimérica mais densa, com maior contração volumétrica (COOK; MOOPNAR, 1990). Em contrapartida, ao BisEMA é associado o efeito de plastificante interno, o que, além de menor conversão, propiciaria maior volume livre em função do seu alto peso molecular (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003).

Dentre os materiais com maior GC, o compósito com 66%TEGDMA, ao contrário do esperado, apresentou contração volumétrica inferior ao material com 50%TEGDMA. Mesmo ambos apresentando conversão estatisticamente semelhante, é possível que a menor RP_{max} da mistura mais rica em TEGDMA tenha propiciado maior ciclização primária e menor densidade e ligações cruzadas (ELLIOTT; LOVELL; BOWMAN, 2001). Com isso, a formação de regiões de microgel (regiões densamente polimerizadas, porém não ligadas à rede polimérica) (STEVENS, 1999) reduziria a contração volumétrica teoricamente esperada.

6.4 Módulo de elasticidade

Valores de módulo de elasticidade situaram-se dentro de um intervalo de valores relativamente estreito, entre 1,3 e 2,7 GPa. Isso concorda com estudos anteriores que verificaram valores entre 9 e 11 GPa em misturas com diferentes proporções de BisGMA/TEGDMA e 75% de carga (em peso) e entre 5,5 e 5,8 GPa em misturas sem carga (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998; JONES; RIZKALLA, 1996). Desta forma, é possível afirmar que a composição da matriz orgânica, mesmo afetando significativamente a rigidez dos compósitos, possui um efeito muito menos marcante do que alterações no conteúdo de carga, conforme verificado em estudo anterior avaliando uma extensa série de materiais comerciais (LABELLA et al., 1999).

O módulo de elasticidade de materiais poliméricos é o resultado da interação entre vários fatores: a rigidez das moléculas envolvidas, o estabelecimento de pontes de hidrogênio entre as cadeias, o GC alcançado pelo material, a densidade de ligações cruzadas e o grau de empacotamento das cadeias poliméricas (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998; FERRACANE; GREENER, 1986; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003). Para as três concentrações de BisGMA, os maiores valores de rigidez foram apresentados pelos materiais contendo somente TEGDMA como co-monômero, o que apresenta estreita relação com os valores de GC encontrados. No caso do material contendo 66%TEGDMA, a rigidez menor do que a teoricamente esperada sugere que as duplas ligações pendentes teriam sido em grande parte consumidas pela ciclização primária, diminuindo a densidade de ligações cruzadas do polímero (ELLIOTT; LOVELL; BOWMAN, 2001). Além disso, a

maior flexibilidade das cadeias poliméricas, conferida por concentrações de TEGDMA superiores a 50%, provocam uma redução nos valores de módulo de elasticidade (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998).

A análise do comportamento dos materiais contendo TEGDMA+BisEMA ou somente BisEMA permite entender a baixa correlação encontrada entre o GC e o módulo de elasticidade como resultado de variações na estrutura e rigidez intrínseca dos monômeros. Em ambos os casos, mesmo tendo sido observado um aumento no GC entre os materiais contendo 33% e 66% de co-monômeros, os respectivos valores de módulo de elasticidade não se alteraram. É possível que a menor conversão das misturas com maior conteúdo de BisGMA seja compensada pela maior rigidez da rede polimérica resultante do maior número de pontes de hidrogênio. A baixa correlação entre GC e módulo concorda com um estudo que avaliou a resistência à flexão de diferentes misturas BisGMA/TEGDMA e UDMA/TEGDMA com 75% de carga (em peso), no qual também foi observada correlação fraca entre esta propriedade mecânica e a concentração de monômero-base ($R^2=0,588$) (FLOYD; DICKENS, 2006).

6.5 Taxa máxima de polimerização

A velocidade da reação de polimerização expressa pela taxa máxima de polimerização (RP_{max}) não variou de forma significativa entre os materiais testados, exceto para o compósito contendo 33%BisGMA/66%TEGDMA. A menor RP_{max} deste material ocorreu provavelmente em função da sua alta concentração de TEGDMA.

Em concentrações elevadas, o TEGDMA, por apresentar baixa reatividade e reduzir a viscosidade da mistura, retarda a auto-aceleração e, conseqüentemente, reduz taxa máxima de polimerização (LOVELL et al., 1999). De fato, um outro estudo avaliando misturas BisGMA/TEGDMA em concentrações entre 35,8% e 62,6% de BisGMA observou que estas apresentaram RP_{max} semelhantes entre si. Entretanto, nas concentrações de BisGMA inferiores a 35,8%, os valores de RP_{max} foram significativamente menores (LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999).

6.6 Escoamento

No presente estudo, a determinação do escoamento foi utilizada como medida indireta da viscosidade dos materiais. A viscosidade de monômeros puros é função do peso molecular, rigidez estrutural e presença de pontes de hidrogênio (DICKENS et al., 2003; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). Compósitos contendo apenas BisEMA apresentaram semelhança estatística nos valores de escoamento entre as três concentrações de BisGMA. Isso sugere que a concentração de hidroxilas, embora se reflita na viscosidade do monômero puro (BisGMA: $\eta = 1369$ Pa.s; BisEMA: $\eta = 3$ Pa.s) (DICKENS et al., 2003), não afetou o escoamento dos compósitos. Portanto, a rigidez estrutural destes monômeros e a presença da fase inorgânica teriam maior influência do que o estabelecimento de pontes de hidrogênio entre as cadeias no escoamento do material não-polimerizado.

Nos compósitos contendo 33% e 50% BisGMA, misturas contendo apenas TEGDMA ou a associação TEGDMA+BisEMA apresentaram maior escoamento do

que as misturas contendo apenas BisEMA, explicado pelo menor peso molecular e maior flexibilidade do TEGDMA (ELLAKWA; CHO; LEE, 2006). Por outro lado, nas misturas contendo 66% BisGMA, a alta concentração de monômero-base as tornam insensíveis ao tipo de co-mônomo empregado.

O escoamento do compósito não-polimerizado apresentou forte correlação direta com grau de conversão (Gráfico 5.2.3), confirmando o achado de um estudo anterior (FERRACANE; GREENER, 1986). A viscosidade é um parâmetro importante na conversão dos materiais, pois uma viscosidade ótima garante a mobilidade necessária à propagação da reação e, ao mesmo tempo, restringe a ocorrência da terminação, conforme discutido no item 6.2.

6.7 Tensão de polimerização

Ao compararmos misturas de diferentes co-monômeros para uma mesma concentração de BisGMA, a tensão de polimerização acompanhou de forma mais consistente a variação da contração volumétrica. Entretanto, duas exceções chamam a atenção por contrariarem resultados teoricamente esperados.

A primeira delas se refere ao material contendo 33%BisGMA/66%TEGDMA. Mesmo apresentando contração volumétrica e módulo de elasticidade semelhantes ao compósito com TEGDMA+BisEMA, sua tensão de polimerização foi estatisticamente superior. O alto valor de RS_{max} e a curva de desenvolvimento de tensão (Gráfico 5.1) sugerem que a taxa de contração e a aquisição de rigidez pelo

material ocorrem de forma mais acentuada do que nos demais compósitos, muito embora os valores finais de contração e módulo não reflitam essa característica.

Em uma situação oposta, o compósito contendo 50%BisGMA/50%TEGDMA apresentou tensão de polimerização semelhante ao compósito 50% TEGDMA+BisEMA, embora tenha apresentado contração volumétrica e módulo de elasticidade superiores. É provável que os períodos de observação diferentes possam ter contribuído para essa anomalia. Valores de contração volumétrica e módulo foram obtidos após 60 min e 48 h, respectivamente. Portanto, é possível que o compósito contendo 50%BisGMA/50%TEGDMA, devido ao maior conteúdo de diluente, tenha apresentado RS_{max} semelhante ao material contendo 50% TEGDMA+BisEMA, porém tenha se beneficiado mais da polimerização pós-irradiação ocorrida durante o período de armazenamento (polimerização “no escuro”), atingindo valores maiores de contração e módulo (LEE et al., 2004; LOVELL et al., 2001).

Embora a taxa máxima de polimerização tenha se mostrado semelhante entre a grande maioria dos compósitos, as inclinações iniciais das curvas de *tensão x tempo* (Gráficos 5.1 a 5.3) sugerem que as velocidades de desenvolvimento de tensão são diferentes. Essa aparente contradição pode ser explicada pelo fato de que RP_{max} é atingido muito rapidamente. Quando a propagação se torna difuso-controlada (autodesaceleração), características da rede polimérica em formação tornam-se chave no desenvolvimento da tensão. Por exemplo, misturas com maior conteúdo de TEGDMA, conforme explicado no item 6.3, favoreceriam a formação de uma estrutura polimérica mais densa, resultando em um aumento mais rápido no módulo de elasticidade, o que se traduziria em um desenvolvimento de tensão mais rápido, conforme observado nas curvas.

Dentre as variáveis analisadas, grau de conversão e escoamento apresentaram os maiores coeficientes de determinação nas análises de regressão com valores de tensão ($R^2=0,830$ e $R^2=0,896$, respectivamente). Conforme discutido acima, existe relação direta entre a viscosidade inicial da mistura e o grau de conversão atingido pelo polímero (FERRACANE; GREENER, 1986; LOVELL et al., 1999). Portanto, seria esperado que a tensão de polimerização apresentasse relação de dependência semelhante com ambas as variáveis. A forte correlação encontrada entre escoamento e tensão concorda com achados de outros autores, os quais observaram forte correlação direta entre a viscosidade inicial de compósitos comerciais e a formação de fendas na interface dente/restauração *in vitro* (PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2004).

Diversos estudos verificaram existir uma correlação exponencial entre tensão de polimerização e grau de conversão para um determinado compósito (BRAGA; FERRACANE, 2002; CALHEIROS et al., 2004a; LU; STANSBURY; BOWMAN, 2004). No presente estudo, verificou-se que para compósitos com mesmo conteúdo inorgânico, esta relação é linear, refletindo a relação encontrada entre tensão e contração volumétrica ou módulo de elasticidade. Entretanto, as análises de regressão indicam uma maior relação de dependência entre a tensão e a contração volumétrica apresentada pelo compósito ($R^2=0,690$) do que com o seu módulo de elasticidade ($R^2=0,404$). Em estudo no qual se avaliou a tensão de polimerização de dezessete compósitos comerciais, observou-se forte correlação com o módulo de elasticidade ($R^2=0,84$) e com a contração volumétrica ($R^2=0,88$), sendo a última uma correlação inversa (KLEVERLAAN; FEILZER, 2005). Esta disparidade pode ser explicada pois em sistemas rígidos, como o utilizado pelos referidos autores, há maior relação entre a rigidez do compósito e os valores de carga registrados. Em

sistemas de baixa rigidez, como o do presente estudo, essa correlação é menor, uma vez que compósitos com maior módulo de elasticidade causam maior deformação do substrato de colagem, conforme explicado no item 6.1.

Finalmente, o gráfico 5.17 mostra que a tensão de polimerização apresentou correlação inversa com a taxa máxima de polimerização, o que vai contra ao freqüentemente citado na literatura. Mais ainda, o único material com valor de RP_{max} estatisticamente inferior aos demais apresentou o maior valor de tensão. Estudos anteriores descreveram que a menor velocidade de polimerização favoreceria um maior alívio de tensões e, conseqüentemente, menores valores de tensão de polimerização. Entretanto, nos estudos citados foram analisados diferentes modos de polimerização aplicados a um mesmo compósito (BOUSCHLICHER; RUEGGEBERG, 2000; BRAGA; FERRACANE, 2002). Aparentemente, ao se comparar compósitos com diferentes valores de contração volumétrica, módulo de elasticidade e escoamento, a velocidade da reação se torna um fator de menor importância.

O presente estudo buscou determinar a influência da composição da matriz orgânica no desenvolvimento de tensões de polimerização e nos parâmetros envolvidos neste fenômeno. Os resultados deixam claro que desenvolvimento de tensões de polimerização é bastante complexo. Mesmo assim, foi observada a maior influência da contração volumétrica, que por sua vez foi definida em função do grau de conversão atingido pelo compósito. Para melhor compreensão do fenômeno, no entanto, ainda são necessários estudos envolvendo variações no conteúdo inorgânico destes materiais.

7 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e considerando-se as limitações deste estudo, foi possível concluir que:

7.1 Em linhas gerais, a menor concentração de BisGMA associada à utilização do TEGDMA resultou nos maiores valores obtidos para tensão de polimerização, grau de conversão, contração volumétrica e escoamento dos compósitos estudados. Para o módulo de elasticidade, embora o uso do TEGDMA também tenha resultado em valores mais elevados, não houve diferença entre as concentrações extremas de BisGMA. A velocidade máxima da reação não variou significativamente, com exceção da formulação 33%BisGMA/66%TEGDMA, que apresentou valor mais baixo do que as demais formulações.

7.2 A hipótese de que as variáveis estudadas apresentariam relação direta com os valores de tensão foi aceita apenas parcialmente. Embora o desenvolvimento de tensão tenha apresentado forte relação de dependência com grau de conversão, contração volumétrica e escoamento, com o módulo de elasticidade a correlação foi baixa. A velocidade máxima da reação apresentou correlação negativa com os valores de tensão obtidos.

REFERÊNCIAS³

Anseth K, Goodner M, Reil M, Kannurpatti A, Newman S, Bowman C. The influence of comonomer composition on dimethacrylate resin properties for dental composites. *J Dent Res* 1996;75(8):1607-12.

Asmussen E. Composite restorative resins: composition versus wall-to-wall polymerization contraction. *Acta Odontol Scand* 1975;33:337-44.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand* 2002;60(3):146-50.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 1998;14(1):51-6.

Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent Mater* 2006;22(8):785-91.

Barbosa AL. Dicionário de química. Goiânia: AB-Editora; 2000.

Bouschlicher MR, Rueggeberg FA. Effect of ramped light intensity on polymerization force and conversion in a photoactivated composite. *J Esthet Dent* 2000;12(6):328-39.

Bowen R. Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis-phenol and glycidil acrylate. US Patent 3,066,112. 1962.

Braga RR, Ferracane JL. Alternatives in polymerization contraction stress management. *Crit Rev Oral Biol Med* 2004;15(3):176-84.

Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res* 2002;81(2):114-8.

³ De acordo com o Estilo Vancouver. Abreviaturas segundo as bases Medline.

Braga RR, Ferracane JL, Condon JR. Polymerization contraction stress in dual-cure cements and its effect on interfacial integrity of bonded inlays. *J Dent* 2002;30(7-8):333-40.

Braga RR, Hilton TJ, Ferracane JL. Contraction stress of flowable composite materials and their efficacy as stress-relieving layers. *J Am Dent Assoc* 2003;134(6):721-8.

Burke FJ, Cheung SW, Mjor IA, Wilson NH. Restoration longevity and analysis of reasons for the placement and replacement of restorations provided by vocational dental practitioners and their trainers in the United Kingdom. *Quintessence Int* 1999;30(4):234-42.

Calheiros FC, Braga RR, Kawano Y, Ballester RY. Relationship between contraction stress and degree of conversion in restorative composites. *Dent Mater* 2004a;20(10):939-46.

Calheiros FC, Sadek FT, Braga RR, Cardoso PE. Polymerization contraction stress of low-shrinkage composites and its correlation with microleakage in class V restorations. *J Dent* 2004b;32(5):407-12.

Callister-Júnior W. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos; 2002.

Chen HY, Manhart J, Hickel R, Kunzelmann KH. Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins. *Dent Mater* 2001;17(3):253-9.

Condon JR, Ferracane JL. Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress. *J Am Dent Assoc* 2000;131(4):497-503.

Cook WD, Moopnar M. Influence of chemical structure on the fracture behaviour of dimethacrylate composite resins. *Biomaterials* 1990;11(4):272-6.

Dauvillier BS, Aarnts MP, Feilzer AJ. Developments in shrinkage control of adhesive restoratives. *J Esthet Dent* 2000;12(6):291-9.

Davidson CL, Davidson-Kaban SS. Handling of mechanical stresses in composite restorations. *Dent Update* 1998;25(7):274-9.

Deligeorgi V, Mjor IA, Wilson NH. An overview of reasons for the placement and replacement of restorations. *Prim Dent Care* 2001;8(1):5-11.

Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J, Leloup G. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent Mater* 2006;22(4):359-65.

Dickens S, Stansbury J, Choi K, Floyd C. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules* 2003;36(16):6043-53.

Eagleson M. Concise encyclopedia chemistry. 1^a ed. New York: Walter De Gruyter Berlin; 1994.

Ellakwa A, Cho N, Lee IB. The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composite. *Dent Mater* 2006. Disponível em URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?db=pubmed&cmd=Retrieve&dopt=AbstractPlus&list_uids=17182093&query_hl=1&itool=pubmed_docsum [18/12/2006].

Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater* 2001;17(3):221-9.

Emami N, Soderholm KJ. Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. *J Mater Sci Mater Med* 2005;16(1):47-52.

Feilzer AJ, Dauvillier BS. Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites. *J Dent Res* 2003;82(10):824-8.

Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Setting stresses in composites for two different curing modes. *Dent Mater* 1993;9(1):2-5.

Ferracane JL. Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent Mater* 2005;21(1):36-42.

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.

Ferracane JL, Mitchem JC. Relationship between composite contraction stress and leakage in Class V cavities. *Am J Dent* 2003;16(4):239-43.

Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater* 2006;22(12):1143-9.

Forss H, Widstrom E. Reasons for restorative therapy and the longevity of restorations in adults. *Acta Odontol Scand* 2004;62(2):82-6.

Gayosso CA, Santana FB, Ibarra JG, Espínola GS, Martínez MAC. Calculation of contraction rates due to shrinkage in light-cured composites. *Dent Mater* 2004;20(3):228-35.

Jones DW, Rizkalla AS. Characterization of experimental composite biomaterials. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 1996;33(2):89-100.

Kim Y, Kim CK, Cho BH, Son HH, Um CM, Kim OY. A new resin matrix for dental composite having low volumetric shrinkage. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2004;70B(1):82-90.

Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dent Mater* 2005;21(12):1150-7.

Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent Mater* 1999;15(2):128-37.

Labella R, Davy K, Lambrechts P, Meerbeek BV, Vanherle G. Monomethacrylate comonomers for dental resins. *Eur J Oral Sci* 1998;106:816-24.

Lee JK, Choi JY, Lim BS, Lee YK, Sakaguchi RL. Change of properties during storage of a UDMA/TEGDMA dental resin. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2004;68(2):216-21.

Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res* 1999;78(8):1469-76.

Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules* 1999;32(12):3913-21.

Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater* 2001;17(6):504-11.

Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res* 2005;84(9):822-6.

Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites. *Dent Mater* 2004;20(10):979-86.

Miguel A, de la Macorra JC. A predictive formula of the contraction stress in restorative and luting materials attending to free and adhered surfaces, volume and deformation. *Dent Mater* 2001;17(3):241-6.

Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials* 2004;25(18):4065-71.

Navarrete N, Torres F, Vera-Graziano R, Villagrán-Muniz M. The evolution of the longitudinal modulus during the photo-polymerization of a bis-GMA/TEGDMA resin by pulsed photoacoustic technique. *J Phys IV France* 2005;125:749-51.

Odian G. Principles of polymerization. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 1991.

Peutzfeldt A. Resin composite in dentistry: the monomer system. *Eur J Oral Sci* 1997;105(2):97-116.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Determinants of in vitro gap formation of resin composites. *J Dent* 2004;32(2):109-15.

Rosen SL. Fundamental principles of polymeric materials. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1993.

Rueggeberg FA. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. *J Prosthet Dent* 2002;87(4):364-79.

Sakaguchi RL, Shah NC, Lim BS, Ferracane JL, Borgersen SE. Dynamic mechanical analysis of storage modulus development in light-activated polymer matrix composites. *Dent Mater* 2002;18(3):197-202.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002;23(8):1819-29.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003;24(4):655-65.

Stansbury JW. Cyclopolymerizable monomers for use in dental resin composites. *J Dent Res* 1990;69(3):844-8.

Stansbury JW. Synthesis and evaluation of novel multifunctional oligomers for dentistry. *J Dent Res* 1992;71(3):434-7.

Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent Mater* 2005;21(1):56-67.

Stevens MP. *Polymer Chemistry - An Introduction*. 3rd ed. New York: Oxford University Press; 1999.

Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, Wang Y, Viswanadhan T. Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites. *J Oral Rehabil* 1992;19(1):49-64.

Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials* 1996;17(24):2313-8.

ANEXO A – Níveis de significância (p-values) obtidos na análise estatística, teste de normalidade e de homocedasticidade para os testes de tensão de polimerização, incremento máximo de tensão, grau de conversão, contração volumétrica, módulo de elasticidade, taxa máxima de reação e escoamento

	ANOVA			Teste de	Homocedasticidade
	[BisGMA]	Diluyente	Interação	Normalidade	Levene's test
Tensão de polimerização	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p = 0,075	p = 0,707
Incremento de tensão máximo	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,01	p < 0,01	p = 0,717
Grau de conversão	p < 0,001	p < 0,001	p = 0,272	p = 0,851	p = 0,916
Contração de polimerização	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,01	p = 0,071	p = 0,825
Módulo de elasticidade	p < 0,05	p < 0,01	p < 0,01	p < 0,01	p = 0,270
Taxa máxima de polimerização	p < 0,001	p < 0,05	p < 0,01	p < 0,01	p = 0,867
Escoamento	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,05	p = 0,107	p = 0,795