THAYSE DA COSTA GUIMARÃES

Desenvolvimento de tensões de polimerização determinado através do método da propagação de trincas

São Paulo

2013

THAYSE DA COSTA GUIMARÃES

Desenvolvimento de tensões de polimerização determinado através do método da propagação de trincas

Versão Original

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

2013

FOLHA DE APROVAÇÃO

Guimarães TC. Desenvolvimento de tensões de polimerização determinado através do método de propagação de trincas. Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

Aprovado em: / /2013

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Dedico esse passo tão notável da minha carreira às pessoas mais importantes na minha vida, minha queria avó **Maria Aparecia**, meu querido avô, **Albano da Costa** e minha mãe **Valquiria Costa**, a quem devo meu caráter e disciplina ao trabalho, sempre pacientes e generosos em meus momentos de desânimo e falta de estímulo. Obrigada por sempre me guiarem ao sucesso e sempre confiaram em minha capacidade.

AGRADECIMENTOS

É muito provável que eu tenha demorado mais para escrever esses agradecimentos do que a discussão inteira desta dissertação. Muitas são as pessoas que fizeram parte da minha vida ao longo desses dois anos e que contribuíram, para a conclusão desse trabalho. Gostaria de agradecer a todas elas, mas me convenci que seria impossível. O espaço seria pequeno e as palavras escassas. Mesmo assim gostaria de começar agradecendo a minha família, especialmente aos **meus pais,** por toda educação, compreensão e amor depositado em mim, tudo que fiz na minha vida até hoje, todo o estudo e dedicação, desde a escola até a pós-graduação, foi uma tentativa de trazer orgulho a vocês. Talvez em alguns momentos eu tenha falhado, mas sempre foi uma tentativa de acertar. Obrigada pela paciência, o carinho, o amor, a dedicação e tudo mais.

Ao meu orientador **Prof. Dr. Roberto Ruggiero Braga**, agradeço profundamente por ter assumido minha orientação desde a iniciação cientifica, e ter compartilhado comigo parte do seu conhecimento. Por toda sua paciência e disponibilidade irrestrita. Por me ensinar a ter espirito crítico e persistência. Obrigada por ser mestre e orientado, pelos puxões de orelha e, principalmente, por acreditar que eu poderia ir sempre um passo além do que estava me propondo, exigindo que eu apresentasse nada menos do que o meu melhor.

"Se enxerguei mais longe foi porque me apoiei nos ombros de gigantes"

Isaac Newton

À querida amiga **Profa. Dra. Carmem Pfeifer**, não tenho nem palavras para agradecer, e expressar a minha gratidão, admiração e amor por você. Lembro como se fosse hoje, durante as aulas práticas da disciplina de Materiais Dentários você falando com tanto entusiasmo sobre a vida acadêmica e a possibilidade de ingressar em projetos de iniciação científica, não pensei duas vezes em procurá-la, assim comecei a trilhar o caminho em que me encontro hoje! Você é e sempre será um exemplo de determinação, garra, competência, profissionalismo, ética e amor à pesquisa. Sua dedicação, ensinamentos e incentivos em sempre buscar e aprender

mais e mais a cada dia jamais serão esquecidos. Deixo aqui minha eterna gratidão, respeito e admiração. Obrigada por fazer parte da minha história, profissional e pessoal, afinal você é um exemplo de Mulher! Muito Obrigada por tudo!!!

Ao querido amigo **Prof. Dr. Nilton Azambuja Junior**, eu não consigo explicar porque nós, em tão pouco tempo, desenvolvemos esta amizade tão forte. Acho que é porque nos entendemos, porque gostamos de coisas muito parecidas, porque passamos pelos mesmos problemas. Agradeço por todo o companheirismo e todo o carinho e não posso fazer mais nada a não ser me esforçar para retribuir. Obrigada por ser esse amigo de caráter irretocável, de uma bondade e generosidade quase inacreditáveis, com o dom de me aconselhar nos momentos cruciais, onde eu queria desistir de tudo, e você me dizia, força time!!! Muito obrigada pela contribuição com algo pouco palpável, mas que figura entre as coisas mais preciosas dessa vida: a noção de amor e respeito ao semelhante. Obrigada por tudo, meu querido amigo e mestre!!!

À minha autêntica amiga **Simone Oliveira**, pelos conselhos e pelas risadas, por me acompanhar e apoiar em todos os momentos de alegria e dificuldades, pelas broncas nas madrugadas frias, desejando apenas o meu crescimento!!! Você realmente é uma pessoa única nesse mundo, minha eterna cumplice e confidente!!!

Ao **Leonardo Cosentino,** por ter disponibilizado horas dos seus sábados para me ajudar a tabular os resultados e realizar a estatística do estudo, obrigada por toda a sua ajuda!!!

À **Talita Lopez**, pelas longas madrugadas de companhia enquanto escrevia a tese, pelos conselhos, por tudo!!!

Ao **Fernando Taddeo**, por sempre estar disposto a me ajudar, por ter passado horas e mais horas tentando encontrar uma maneira de cortar os discos de vidro de forma eficiente sem quebra-los. Obrigada Fe, pela grande descoberta de colar placas de vidro com super bonder e por todas as noites discutindo meu trabalho!!! Meu muito obrigada!

À **Tathy Xavier**, por me trazer lucidez, e me fazer pensar com serenidade. Por estar ao meu lado sempre, por corrigir meus textos antes de mandar para o “seu chefe”, que na verdade era nosso orientador! Obrigada pelas horas filosofando sobre a vida!!!

À **Letícia Boaro** agradeço por toda a ajuda, por estar sempre disposta a tirar minhas dúvidas. Admiro você por toda sua competência e dedicação.

Ao meu primo **Guilherme Costa,** por topar ir comigo para a faculdade de sábado, para lixar corpos-de-prova, por me fazer companhia por longas horas de estudos no laboratório.

Aos Professores **Fernando Nogueira; Igor Medeiros; Josete Meira; Paulo Capel; Paulo Francisco Cesar (PC); Rafael Ballester; Victor Arana e Walter Miranda**, por terem em algum momento contribuído para minha formação, seja durante a graduação ou na pós, em momentos de convivência fora do departamento ou na sala de aula. Obrigada em especial ao **Professeor Muench,** meu mestre em estatística, que reserva para nós, todos os dias, um simpático sorriso de bom dia!!!

Aos **colegas de pós-graduação**, e seria difícil citar todos os que encontrei pelo caminho! Saibam que de cada um levo eu levarei uma lembrança, uma conversa, uma risada... Espero que nos encontremos nos bailes da vida, para matarmos a saudades de uma das melhores épocas de nossas vidas!

Ao **Antônio Lascala,** técnico do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da FOUSP, que antes de mais nada, tenho que pedir desculpas pelos anos de amolação!!! Obrigada por toda colaboração, esforço e paciência para que tudo funcionasse perfeitamente nos laboratórios e em nosso delineamento experimental, o que seria de nós sem você?

Às secretarias **Rosa Cristina Nogueira** e **Elidamar Bastos Clemente Guimarães,** que sempre me ajudaram em tudo que eu precisei, que estavam sempre dispostas a facilitar as coisas quando tudo parecia tão complicado e burocrático, obrigada por fazerem o nosso trabalho ser mais divertido e deixarem o

departamento parecido com nossa casa, deixo registrado o enorme carinho que tenho por vocês!!!

Á **Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo** pela oportunidade e infra-estrutura oferecida para a excussão desse estudo.

Ao **CNPq**, pelo auxilio financeiro para a realização desse estudo.

“De tudo ficam três coisas:
A certeza de que estamos sempre começando...
A certeza de que precisamos continuar...
A certeza de que seremos interrompidos antes de terminar...

Portanto, devemos:
Fazer da interrupção um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro...”

Fernando Pessoa

RESUMO

Guimarães TC. Desenvolvimento de tensões de polimerização determinado através do método de propagação de trincas. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2013. Versão Original.

O objetivo do presente estudo foi avaliar o desenvolvimento das tensões de polimerização de um compósito resinoso restaurador ao longo das primeiras 24 horas após a fotoativação, segundo dois métodos de análise da propagação de trincas. A influência do armazenamento em água sobre a magnitude das tensões também foi avaliada. O grau de conversão (GC) e o módulo de elasticidade (E) do compósito foram determinados nos diferentes tempos de observação. As hipóteses nulas do trabalho foram: 1) tensão de polimerização, GC e E não variam de forma significativa ao longo do período de observação; 2) os dois métodos de análise de propagação de trincas fornecem resultados semelhantes; 3) os valores de tensão não são influenciados pelo meio de armazenamento. Foram confeccionados discos de vidro de soda-cal com 2 mm de espessura, diâmetro externo de 12 mm, com perfuração central de 4 mm de diâmetro. Os discos foram aleatorizados em três grupos. Em um deles, os discos foram restaurados (Charisma Diamond, Heraeus Kulzer) e, após os tempos de 10 min, 1, 2, 4, 8 ou 24 horas (n=10), os espécimes receberam quatro indentações Vickers, (9,8N por 20s) a 500µm da margem da cavidade. O segundo grupo passou pelo mesmo processo, porém os discos ficaram armazenados em água antes de serem indentados. Em seguida, o comprimento das trincas e a diagonal da indentação foram mensurados em microscópio óptico. A tensão residual no vidro foi calculada de acordo com a norma 4-01 (*The Society of Materials Science*, JSMS, Japão). No terceiro grupo, os discos foram indentados e armazenados em dissecador por 24h antes de serem restaurados. As trincas foram medidas antes e após a restauração, nos mesmos tempos descritos acima, e a tensão calculada de acordo com a fórmula descrita por Yamamoto et al. (Dent Mater, 2009). O GC foi determinado por espectroscopia no infra-vermelho próximo (n=3). O E foi obtido através do teste de dobramento em três pontos (n=10). Os dados foram submetidos a ANOVA/Tukey (α=0,05) e análise de regressão. A tensão de polimerização, assim como o GC e o E tiveram seus valores aumentados ao longo

do tempo. O GC aumentou 28% entre 10 minutos e 24 horas, para o E houve um aumento de 1,7 GPa para 6,3 GPa entre 10 minutos e 24 horas. A tensão de polimerização aumentou 40% entre 10min e 24h para a norma 4-01 e 51% para o método do Yamamoto et al. O meio de armazenamento foi estatisticamente significativo até o tempo de 4 horas. Portanto, a primeira hipótese foi rejeitada. A segunda e a terceira hipótese podem ser apenas parcialmente rejeitadas.

Palavras-chave: Resina Composta. Tensão de polimerização. Grau de conversão. Módulo flexural.

ABSTRACT

Guimarães TC. Development also polymerization stress determined by crack analysis methods. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2013. Versão Original.

The objective of this study was to evaluate composite resin restoration polymerization stress development over the first 24 hours after polymerization, according to two methods of analysis of crack propagation. The influence of water storage on the magnitude of the stresses was also evaluated. The degree of conversion (DC) and modulus of elasticity (E) of the composite were determined at various time points. The null hypotheses of this study were: 1) The polymerization stress, DC and E do not change significant throughout the observation period, 2) the two methods of analysis of crack propagation provide similar results, 3) the stress values are not influenced by storage medium. Disks were made of soda-lime glass with 2 mm thickness, 12 mm in outside diameter with central bore of 4 mm in diameter. The perforations were treated with hydrofluoric acid and silane. The discs were randomized into three groups. In one of them, the discs were restored (Charisma Diamond, Heraeus Kulzer), and, the times after 10 min, 1, 2, 4, 8 or 24 hours (n = 10), the specimens received four Vickers indentations (9.8 N for 20 s) at 500µm cavity margin. The second group went through the same process, but the discs were stored in water prior to being indented. Then, the length diagonal of the indentation and crack was measured in an optical microscope. The residual stress in the glass was calculated according to standard 4-01 (The Society of Materials Science, JSMS, Japan). The third group of discs were treated similarly, indented and stored in a desiccator for 24 hours before being restored. The cracks were measured before and after the restoration following the same time, and the stress calculated according to the formula described by Yamamoto et al. (Dent Mater, 2009). The DC was determined by near-infrared spectroscopy (n = 3). The E was obtained through the bend test conducted at three-points. Data were subjected by ANOVA / Tukey test ($\alpha = 0.05$) and regression analysis. The polymerization stress, as well as DC and E values were increased over time. GC increased 28% between 10 minutes and 24

hours, and for an increase of 1.7 GPa to 6.3 GPa between 10 minutes and 24 hours. The polymerization stress increased 40% between 10 min and 24 hours to the standard 4.1 and 51% for the method of Yamamoto et al. The storage medium was statistically significant at the time of 4 hours. Thus, the first hypothesis was rejected. The second and third hypothesis may only be partially rejected.

Keywords: Composite resin. Polymerization stress. Degree of conversion. Modulus of elasticity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1- Pontas diamantadas sintetizados ocas de 14 mm e 4 mm 31

Figura 4.2 -Torno CNC, com ponta diamantada de 14 mm de diâmetro 32

Figura 4.3 - Ponta diamantada de 14 mm de diâmetro e disco de vidro 32

Figura 4.4 - Discos após perfuração. 32

Figura 4.5 - Forno para tratamento térmico (Jung LTDA, Blumenau, SC, Brasil)..... 33

Figura 4.6 - Discos de vidro soda-cal dentro do forno para tratamento térmico 33

Figura 4.7 - Diagrama esquemático mostrando a indentação Vickers 34

Figura 4.8 - Imagem realizada em microscópio estereoscópico mostrando a fenda presente na interface vidro/compósito..... 36

Figura 4.9 - Aparelho de espectroscopia no infra-vermelho 37

Figura 4.10a - Matriz confeccionada em silicone 38

Figura 4.10b - Aparelho LED sobre a matriz para irradiação do espécime 38

Figura 4.11- Espectros correspondentes ao material não polimerizado e polimerizado 39

Figura 4.12 - Matriz de aço bi-partida para a confecção dos corpos-de-prova utilizados no teste de módulo de elasticidade 39

Figura 5.1 - Gráfico da curva de regressão polinomial de tensão de polimerização método Yamamoto et al. x grau de conversão 44

Figura 5.2 - Gráfico da curva de regressão polinomial de tensão de polimerização norma JSMS 4-01 úmido x grau de conversão 45

Figura 5.3 - Gráfico da curva de regressão polinomial de tensão de polimerização norma JSMS 4-01 seco x grau de conversão 45

Figura 5.4 - Gráfico da curva de regressão polinomial de tensão de polimerização método Yamamoto et al. x módulo flexural 46

Figura 5.5 – Gráfico da curva de regressão polinomial de tensão de polimerização norma JSMS 4-01 úmido x módulo flexural..... 47

Figura 5.6 – Gráfico da curva de regressão polinomial de tensão de polimerização norma JSMS 4-01 seco x módulo flexural 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Médias e desvio-padrão de tensão de polimerização e descolamento do compósito (%) em função do tempo (h) para os diferentes métodos avaliados 41

Tabela 5.2 - Média e desvio-padrão de grau de conversão (%) em função do tempo (h)..... 43

Tabela 5.3 - Médias e desvio-padrão do módulo flexural (GPa) em função do tempo(h) de armazenamento 43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

mm	milímetro
rpm	rotações por minuto
^{o}C	graus Celsus
h	hora
n	número de corpos-de-prova
N	Newton
s	segundo
µm	micrômetro
c	comprimento inicial da trinca
d	comprimento da diagonal da indentação
Kc	tenacidade à fratura
E	módulo de elasticidade
P	carga aplicada no disco
GPa	giga Pascal
mW/cm^2	mil watt por centímetro quadrado
c´	comprimento final da trinca
MPa	mega Pascal
ANOVA	análise de variância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19
2 REVISÃO DA LITERATURA 22
2.1 Problemas clínicos associados às tensões de polimerização 22
2.2 Determinantes locais das tensões de polimerização.....23
2.3 Efeitos do conteúdo inorgânico sobre a tensão e seus determinantes.....24
2.4 Grau de conversão.....26
2.5 Efeitos da sorção de água sobre as tensões na interface.....27
2.6 Métodos da análise de trincas para determinação das tensões de polimerização 28
3 PROPOSIÇÃO 30
4 MATERIAL E MÉTODOS 31
4.1 Confecçõa dos discos de vidro 31
4.2 Determinação da tensão de polimerização pelo método de Yamamoto..... 33
4.3 Determinação da tensão de polimerização pela Norma JSMS 4-01..... 35
4.4 Análise do descolamento na interface vidro e compósito 36
4.5 Determinação do grau de conversão..... 37
4.6 Determinação do módulo flexural..... 39
4.7 Análise estatística 40
5 RESULTADOS..... 41
5.1 Tensão de polimerização..... 41
5.2 Descolamento da interface vidro/compósito 42
5.3 Grau de conversão..... 42
5.4 Módulo flexural..... 43
5.5 Análise de regressão entre tensão de polimerização e grau de conversão 44
5.6 Análise de regressão entre tensão de polimerização e módulo flexural 46
6 DISCUSSÃO 48

6.1 Tensão de polimerização 48
6.2 Grau de conversão 50
6.3 Módulo Flexural 51
6.4 Análise de regresão 52
7 CONCLUSÕES 53
REFERÊNCIAS 54

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a escolha do material para restaurações diretas mudou significativamente. A crescente demanda estética nos consultórios odontológicos por restaurações imperceptíveis elevou ao primeiro posto as resinas compostas (1, 2). Entretanto, ainda existem limitações quanto às propriedades mecânicas, desgaste, resistência à fratura, perda da cor e integridade marginal dessas restaurações (3). Este último problema está, em parte, relacionado às tensões resultantes do processo de polimerização.

No início do processo de polimerização, na fase pré-gel, não são desenvolvidas tensões, pois o material é capaz de apresentar deformação plástica (4). Porém, o desenvolvimento de tensões na fase pós-gel pode levar ao comprometimento da interface dente/restauração (5). A partir do momento em que o material desenvolve propriedades elásticas e ganha certa rigidez, diminui sua capacidade de escoamento (4). As tensões resultantes podem superar a resistência de união do material às paredes cavitárias obtida com o uso de sistemas adesivos, provocando o descolamento da interface e proporcionando o surgimento de fendas e microinfiltração (4, 6, 7). Danos à estrutura dentária podem surgir mesmo em situações na qual a resistência do adesivo consegue exceder as tensões de contração do material. Por exemplo, a formação de trincas no esmalte podem provocar o surgimento de uma linha branca na margem da restauração (8, 9). A deflexão de cúspides é outro problema relacionado à tensão de contração, que também pode levar a formação de trincas ou mesmo ocasionar fratura na estrutura dentária (10).

O módulo flexural do compósito está relacionado à sua rigidez e pode ser mensurado através da porção linear de um gráfico tensão x deformação. O módulo de elasticidade está associado ao grau de conversão (11, 12). Além disso, quando uma alta quantidade de partículas de carga é incorporada em um compósito resinoso, seu módulo flexural também é aumentado, com uma elevação proporcional nas tensões de polimerização (13).

Um alto grau de conversão é desejável clinicamente, pois essa característica está diretamente relacionada às propriedades mecânicas do material, tais como resistência ao desgaste, à fratura e dureza (14-16). No entanto, é razoável esperar

que graus de conversão maiores causem tensões de contração mais altas. Estudos sobre a relação entre o grau de conversão e a tensão de polimerização em um compósito experimental sugerem que deve existir um limite no grau de conversão a partir do qual o aumento não significante do mesmo produz grandes aumentos na tensão de polimerização desenvolvida pelo material, sem melhorar significantemente as propriedades do compósito (10). Este maior aumento da tensão em relação ao grau de conversão do compósito no estado vitrificado foi atribuído ao aumento significativo do seu módulo de elasticidade. Porém, até o momento não existem estudos que tenha relacionado o aumento do módulo de elasticidade ao longo do tempo com o aumento da tensão de polimerização.

Vários testes podem ser utilizados para determinar a tensão de polimerização. Entre eles, existem os ensaios mecânicos, a análise fotoelástica e a análise de elementos finitos. Yamamoto et al. desenvolveram um novo método para calcular a tensão de polimerização utilizando princípios da Mecânica das Fraturas. Nesse teste, trincas são produzidas em um substrato frágil a partir de indentações Vickers adjacentes a uma perfuração central. Estas trincas aumentam de comprimento sob a ação das tensões radiais resultantes da polimerização do compósito inserido na perfuração. A partir da variação do comprimento da trinca e conhecendo-se a tenacidade à fratura do substrato, a tensão resultante da polimerização do compósito pode ser calculada (17).

A quantificação das tensões em substratos cerâmicos através da análise da propagação de trincas pode ser feita através de diferentes métodos. Dentre essas variações encontra-se a norma 4-01 (*The Society of Materials Science*, JSMS, Japão) (18). Uma potencial vantagem do uso deste método para determinação das tensões de contração é que os discos recebem as indentações Vickers após serem restaurados e após o armazenamento. Assim, esse método requer que o tamanho das trincas seja mensurado uma única vez, diferentemente do método de Yamamoto et al. (17). Outra vantagem é que os espécimes não precisam ser armazenados a seco. No método de Yamamoto et al. (17), os corpos de provas devem ser mantidos no dessecador, uma vez que na presença de umidade, as trincas sob tensão se propagam muito mais. O armazenamento dos espécimes em água permite analisar os efeitos da expansão higroscópica do compósito sobre a tensão no substrato de colagem.

Estudos laboratoriais utilizando ensaios mecânicos para a determinação da tensão de polimerização geralmente monitoram seu desenvolvimento por períodos relativamente curtos, entre 5 e 30 minutos. Uma das vantagens da análise de trincas é se tratar de um sistema bastante estável, que permitiria o acompanhamento das tensões por períodos bastante prolongados. Além disso, por se tratar de um método relativamente recente, é importante verificar se os diferentes protocolos de teste são comparáveis.

Frente ao exposto, o propósito deste estudo foi comparar diferentes métodos de análise de trincas para a determinação da tensão de polimerização, a influência do meio de armazenamento e relacionar os resultados com valores de grau de conversão e módulo de elasticidade ao longo das primeiras 24 horas após a fotoativação de um compósito restaurador comercial.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Problemas clínicos associados às tensões de polimerização

Na confecção de uma restauração em compósito, as tensões geradas durante a polimerização são transmitidas para a interface dente/restauração e podem superar a resistência de união promovida pelos sistemas adesivos, ocasionando a ruptura da união (4). Consequentemente, haverá formação de fendas e microinfiltração (6, 19, 20). Danos à estrutura dentária podem ocorrer mesmo em situações onde a resistência de união do adesivo ao substrato consegue superar a força de contração do compósito. Por exemplo, em esmalte, foi verificada a formação de trincas decorrentes da tensão de contração (21). Em alguns casos, essas trincas podem causar o aparecimento de uma linha branca nas margens da restauração, comprometendo o seu resultado estético (9). Outro problema relacionado à tensão de contração é a deflexão das cúspides (8), que também pode levar ao desenvolvimento de trincas na estrutura dentária.

Alguns estudos relacionaram valores de tensão de polimerização com danos na interface dente/restauração. Foi verificado que compósitos que geram maiores tensões durante a polimerização também produzem maiores valores de microinfiltração (22, 23). Esta relação foi verificada em cimentos resinosos com diferentes modos de ativação. Quando submetidos à ativação com luz, os cimentos mostraram valores maiores de tensão e microinfiltração em “inlays” de porcelana com margens em esmalte, comparados aos valores obtidos no modo auto-polimerizável (10). Compósitos restauradores fotoativados que geraram maiores tensões durante a polimerização também produziram maiores valores de microinfiltração em restaurações classe V, existindo uma relação linear entre a tensão de polimerização e a microinfiltração (23). O desenvolvimento de tensões de polimerização e a microinfiltração em restaurações são influenciadas pela dose de energia. A tensão e a microinfiltração aumentaram significativamente com doses de energia elevadas, um vez que o aumento do grau de conversão conduziu a valores mais elevados de contração volumétrica e módulo de elasticidade (24).

2.2 Determinantes locais das tensões de polimerização

Durante o procedimento restaurador, o compósito não está livre para contrair, uma vez que a adesão existente entre o material restaurador e as paredes da cavidade cria uma situação de confinamento (25). Como consequência, a contração volumétrica associada ao aumento da rigidez do material causa o desenvolvimento de tensões no compósito, na interface dente/restauração e na estrutura dentária (26). As tensões desenvolvidas por um compósito dependem não apenas da sua contração volumétrica e do módulo de elasticidade, mas também da capacidade de escoamento do material durante a fase inicial da polimerização (27). Durante a polimerização, duas etapas são comumente descritas: fase pré-gel e fase pós-gel. Teoricamente, define-se como “ponto gel” o grau de conversão no qual se verifica a mudança entre estes estados (28). Durante a fase pré-gel, o material apresenta um limite elástico baixo, o que permite a sua deformação permanente através do deslizamento das cadeias poliméricas em formação (27). A contração que ocorre após o ponto gel ter sido alcançado é clinicamente relevante, pois o material deixa de apresentar a capacidade de compensar a contração através da deformação plástica (29). Quanto maior for contração na fase pós-gel, maior é o desenvolvimento das tensões de polimerização em compósitos (30).

Os fatores relacionados com a capacidade de escoamento do material resinoso incluem fatores locais, como o volume e a configuração da cavidade na qual ele é inserido e a complacência do substrato. O conceito de “fator de configuração cavitária” é definido como sendo a razão entre superfícies aderidas e superfícies livres da restauração (5). Em sistemas de teste rígidos (ou seja, com complacência baixa), foi verificado que quanto maior esta razão, maiores são as tensões desenvolvidas pelo material devido à pequena superfície livre passível de ser deformar durante a contração do compósito.

A magnitude da tensão também pode estar relacionada ao volume da cavidade (31). Existem evidências de que em condições de complacência elevada (conjunto de deformações transversais e longitudinais sofridas pelos componentes do sistema de teste em resposta à força de contração (32)) os valores de tensão são influenciados pelo volume de compósito, e não pelo fator C. Alguns autores observaram a existência de uma correlação direta entre o volume e a tensão,

justificando que o maior volume de compósito desenvolveria uma maior força de contração (33); porém, outros autores constataram uma correlação inversa entre o volume e a tensão (34). Finalmente, para condições de confinamento semelhantes, a microinfiltração de restaurações de resina composta também depende da interação entre o volume do preparo cavitário e o sistema adesivo utilizado (35).

2.3 Efeitos da formulação do compósito sobre a tensão de polimerização

O desevolvimento da tensão de contração pode ser considerado um fenômeno multifatorial, envolvendo a contração volumetrica, cinética da reação, comportamento viscoelástico e condições locais (36). A contração de polimerização é decorrente da formação de ligações covalentes entre as moléculas de monômero durante a formação do polímero, uma vez que a distância interatômica determinada por forças de Van der Waals é maior do que a distância interatômica das ligações covalentes estabelecidas durante a reação. (37). A contração de polimerização é ditada pelo número de ligações covalentes formadas, ou seja, pelo grau de conversão das duplas ligações carbônicas dos monômeros, assim como pelo tamanho das moléculas. Quanto maiores forem as moléculas, para um mesmo volume de material, menor será o número de ligações formadas e, portanto, menor será a contração de polimerização (38).

A redução da contração de polimerização não assegura a redução do desenvolvimento de tensões nos compósitos. Um estudo avaliando as tensões de contração de um compósito resinoso à base de silorano com baixa contração em comparação a resinas compostas convencionais à base de dimetacrilato observou que os compósitos resinosos de dimetacrilatos produziram menores valores de tensão de polimerização (39).

O escoamento do material, por ser uma propriedade tempo-dependente, é influenciado pela cinética de polimerização. Quanto mais lenta for a reação de polimerização, mais tardiamente o ponto-gel será atingido e maior será o tempo disponível para a acomodação da contração pré-gel (40, 41). Consequentemente, menores serão as tensões desenvolvidas. Os compósitos quimicamente ativados, por possuírem uma reação de polimerização mais lenta que os materiais

fotoativados, tendem a desenvolver tensões menores; além disso, o menor grau de conversão geralmente apresentado por resinas quimicamente ativadas pode contribuir para a redução nos valores de tensão (42). Diversos estudos demonstraram que a cinética é um fator menos importante no desenvolvimento das tensões de polimerização em relação aos valores de módulo e de contração são constantes (43, 44).

A tensão resultante da contração de polimerização está direta e linearmente relacionada ao conteúdo de carga em compósitos comerciais (45). Porém, o efeito do aumento na quantidade de carga, por diminuir a contração do material e aumentar o módulo de elasticidade, pode contribuir ou não para reduzir a tensão de polimerização. De modo geral, estudos que utilizaram sistemas de teste com substratos de colagem com alto módulo de elasticidade, ou seja, sistemas de baixa complacência, mostram uma forte correlação entre tensão de polimerização e o conteúdo inorgânico e o módulo de elasticidade (45). Quando se utiliza sistema de teste com alta complacência, observa-se uma relação inversa entre conteúdo inorgânico e a tensão de polimerização (13). Em sistemas de teste rígidos, a baixa deformação do substrato de colagem aumenta a fração da força de contração registrada pela célula de carga (46). Neste sistemas, quando se aumenta o conteúdo de carga, enquanto ocorre a redução da contração volumétrica, o aumento do módulo tende a aumentar a tensão de polimerização (13).

A porcentagem de carga tem grande influência nas propriedades mecânicas dos compósitos, como resistência à flexão e o módulo de elasticidade (47-49). A fração inorgânica apresenta uma relação direta com o módulo de elasticidade dos compósitos (13, 50-52), fator que contribui para as forças geradas durante o processo de polimerização. Alguns autores avaliaram o módulo de elasticidade após diferentes tempos de armazenamento. Entre 7 e 30 dias, foi observado que os valores de módulo, na média, dobraram (52). Quando se analisou a mesma propriedade em compósitos para uso indireto, nos tempos de 24h e 30 dias o aumento foi entre 2,5% e 8%, em relação ao valor inicial. Em outro estudo, o módulo de elasticidade entre 1 dia e 30 dias aumentou entre 11 e 14% (53). Para os trabalhos mencionados anteriormente, os autores foram unânimes em afirmar que as propriedades mecânicas aumentaram com o passar do tempo, e justificam esse achado com base no aumento do grau de conversão (52-55).

2.4 Grau de conversão

O grau de conversão está diretamente relacionado com a tensão de polimerização. A polimerização de compósitos resinosos ocorre pela quebra das duplas ligações carbônicas e união dos monômeros que as contém em uma rede polimérica. Na fase de iniciação da reação, a luz sensibiliza uma dicetona associada a um agente redutor (amina terciária) para a formação de um radical livre (56); a propagação se dá pelo ataque dos radicais aos monômeros disponíveis, de forma a promover o aumento da cadeia polimérica, através de ligações cruzadas ou crescimento da cadeia (57). Como última etapa da reação de polimerização, tem-se a terminação, por interação de duas cadeias, inativando o polímero, ou por transferência de cadeia, na qual um novo radical livre é formado (3).

Na fase inicial da reação, o material se apresenta pouco viscoso, havendo grande disponibilidade de radicais livres e de monômeros para se ligarem à cadeia polimérica. Nesse momento, a propagação da reação é controlada por uma reação unicamente química (57). Já a terminação é difuso-controlada, pois depende da aproximação e encontro de dois radicais pelo processo de difusão (58). Nos estágios iniciais da reação a taxa de difusão é muito menor do que a propagação (57). A velocidade da reação é definida pela razão entre a propagação e a terminação. No inicio da polimerização há um aumento abrupto da taxa da reação, fenômeno que recebe o nome de autoaceleração (59). A velocidade da reação aumenta ao longo do tempo, apesar da redução da concentração de monômeros disponíveis no compósito. A taxa máxima de conversão representa o ponto em que há uma igualdade entre as taxas de propagação e terminação. Com o aumento e reticulação da cadeia polimérica, o processo de terminação é facilitado (58). Ao mesmo tempo, o fenômeno da propagação passa a ser difuso-controlado, ou seja, limitado pela crescente viscosidade do material, que dificulta o encontro entre os monômeros não reagidos, cada vez menos disponíveis. O decréscimo da taxa de reação recebe o nome de autodesaceleração (57), que prossegue até o momento em que a reação cessa, na qual as taxas de polimerização declinam até aproximadamente zero (60), sem que todos os monômeros se encontrem unidos à rede polimérica. A determinação do término da reação e aprisionamento de monômeros residuais na

massa polimérica se dá pelo aumento da viscosidade do compósito, impossibilitando a movimentação dos grupamentos metacrilatos (61).

Alguns autores reportaram que a maior conversão acontece nos primeiros 10 segundos de irradiação (0-68%), mas que continua acontecendo lentamente atingindo um grau de conversão de 71% após transcorridas 8 horas da fotoativação (62). Outros estudos não mostraram alterações significantes no grau de conversão quando mensurados em 30 min, 1, 4, 24 e 48 horas após a irradiação (63), indicando que nenhuma dupla ligação carbônica reagiu no interior do polímero (64).

Um grau de conversão elevado significa um maior número de ligações intermoleculares na rede polimérica e, como consequência, um módulo de elasticidade elevado e uma contração de polimerização do compósito aumentada (65, 66). Alguns autores observaram existir um limite no grau de conversão a partir do qual o crescimento não significante do mesmo produz grandes aumentos na tensão desenvolvida pelo material, sem melhorar as propriedades mecânicas. A hipótese mais provável para explicar este achado seria que para graus de conversão elevados, o escoamento do compósito passa a ser muito pequeno e a possibilidade das tensões serem aliviadas através do escoamento diminui, devido ao aumento do módulo de elasticidade da amostra durante a fase de vitrificação (22, 41).

Em contrapartida, um baixo grau de conversão interfere não apenas nas propriedades mecânicas do material, mas também nas propriedades biológicas, favorecendo a liberação de seus componentes não ligados à rede polimérica, podendo causar reações alérgicas, efeitos citotóxicos e genotóxicos (67, 68). Portanto, uma maior conversão do material melhora também a sua biocompatibilidade (69).

2.5 Efeito da sorção de água sobre as tensões na interface

Em ambiente úmidos foi verificado que as fendas causadas pelo descolamento da interface podem ser “fechadas” pela expansão decorrente da sorção de água (70, 71). A expansão higroscópica do compósito parece aliviar as tensões de cisalhamento ou mesmo levar ao surgimento de tensões compressivas na interface (27). O tempo necessário para que ocorra a compensação da contração

de polimerização pela expansão higroscópica ainda não esta bem estabelecido pela literatura. Alguns autores avaliaram as deformações das superfícies vestibulares e linguais de dentes posteriores em meio aquoso, concluindo que a tensão de contração foi compensada pela expansão higroscópica após períodos que variaram entre uma e quatro semanas, dependendo da hidrofilia do material (72). Outros observaram que somente após anos a expansão devido a sorção de água seria suficiente para compensar totalmente a contração sofrida pelas resinas compostas avaliadas (73). Um terceiro grupo de pesquisadores constataram que a expansão higroscópica não compensou totalmente a contração volumétrica ocorrida durante a polimerização em seus experimentos (74). Em contrapartida, em outro estudo, as resinas compostas analisadas apresentam uma expansão que cancelou o deslocamento devido a contração, chegando até mesmo a apresentar um deslocamento significativo no sentido oposto ao deslocamento medido logo após a polimerização (27).

2.6 Métodos da análise de trincas para determinação das tensões de polimerização

A tensão de polimerização de compósitos resinosos podem ser estudadas por diferentes testes, por exemplo, análise de elementos finitos (32, 75), análise fotoelástica (70, 71) e ensaios mecânicos (33, 34, 45, 46, 76, 77). Um método proposto recentemente permite a quantificação das tensões induzidas no substrato de colagem pela polimerização do compósito através da variação no comprimento de trincas introduzidas por uma indentação Vickers e utilizando princípios da Mecânica das Fraturas (17). Nesse teste foram produzidas trincas em um substrato frágil que simulava o esmalte dentário (vidro, por exemplo) a partir de indentações Vickers adjacentes a uma perfuração central. Após o preenchimento da perfuração central com compósito, foi observado que a trinca aumentou em comprimento devido às tensões radiais induzidas no substrato resultantes da polimerização do compósito. O comprimento das fendas foi medido antes e após a polimerização e a tensão resultante foi calculada a partir da variação no comprimento e tenacidade à fratura do substrato. A tensão no substrato diminui com o aumento da distância entre

a indentação e a interface adesiva (17). Os métodos de análise de trinca e ensaio mecânico utilizando bastões de vidro como substrato de colagem forneceram ordenamentos semelhantes de tensão de polimerização para uma série de compósitos comerciais (17).

Estudos laboratoriais utilizando ensaios mecânicos para a determinação da tensão de polimerização geralmente monitoram seu desenvolvimento por períodos relativamente curtos, entre 5 e 30 minutos. Uma das vantagens da análise de trincas é se tratar de um sistema bastante estável, que permitiria o acompanhamento das tensões por períodos bastante prolongados. Além disso, com a utilização de protocolos de cálculo da tensão em substratos cerâmicos diferentes do proposto por Yamamoto et al. (17) seria possível avaliar concomitantemente o efeito da sorção de água pelo compósito e da polimerização sobre as tensões desenvolvidas no substrato.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo do presente estudo foi avaliar o desenvolvimento das tensões de polimerização de um compósito resinoso restaurador ao longo do tempo segundo dois métodos de análise de propagação de trincas, a saber: a norma 4-01 da JSMS (*The Society of Materials Science*, Japão) (18) e o método descrito por Yamamoto *et al. (17).* A influência do armazenamento em água sobre a magnitude das tensões no substrato de colagem segundo a norma 4-01 também foi avaliada. Finalmente, o grau de conversão e o módulo de elasticidade do compósito foram determinados nos diferentes tempos de observação.

As hipóteses nulas do trabalho foram:

1) tensão de polimerização, GC e E não variam de forma significativa ao longo do período de observação;

2) os dois métodos de análise de propagação de trincas fornecem resultados semelhantes;

3) os valores de tensão não são influenciados pelo meio de armazenamento.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Em relação à tensão de polimerização, duas variáveis foram analisadas na pesquisa: o tempo transcorrido após a fotoativação, com seis níveis (10 minutos, 1, 2, 4, 8 e 24 horas) e o método empregado para o cálculo da tensão, com dois níveis (norma JSMS 4-01 (18) e o método descrito por Yamamoto et al. (17). Adicionalmente, para o método da JSMS 4-01, foram comparados os valores de tensão obtidos com corpos-de-prova armazenados a seco e em água.

4.1 Confecção dos discos de vidro

Foram confeccionados 180 discos de vidro de soda-cal com 2 mm de espessura, diâmetro externo de 12 mm e uma perfuração central com 4 mm de diâmetro. Os discos foram preparados através da perfuração de placas de vidro com pontas de diamante sinterizado ocas (Misura Di Martino, Campinas, São Paulo, Brasil) de 4 mm e 14 mm de diâmetro para a perfuração interna e o contorno da margem externa, respectivamente (figura 4.1).

Figura 4.1 - Pontas diamantadas sintetizados ocas de 14mm e 4mm de diâmetro.

As pontas foram montadas em um torno CNC, com as lâminas de vidro fixadas em uma morsa (figuras 4.2 e 4.3). A velocidade de perfuração foi de aproximadamente 2300 rpm e, durante o processo, foi utilizada refrigeração com água. As lâminas de vidro eram fixadas duas a duas com adesivo de cianoacrilato (Loctite Super Bonder original, Henkel Ltda., Itapevi, Brasil) para reduzir a ocorrência de fratura do vidro.

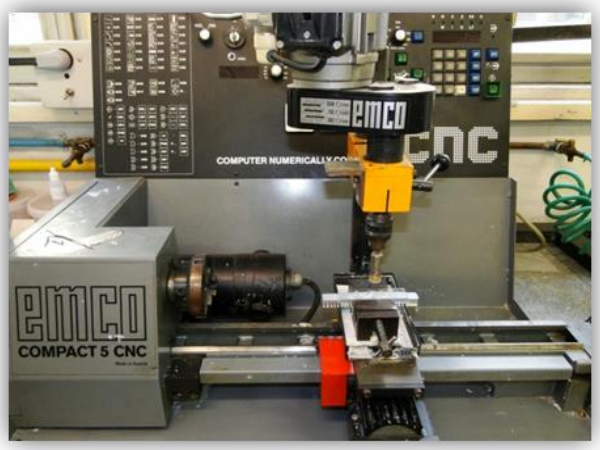

Figura 4.2 - Torno CNC, com ponta diamantada de 14 mm de diâmetro.

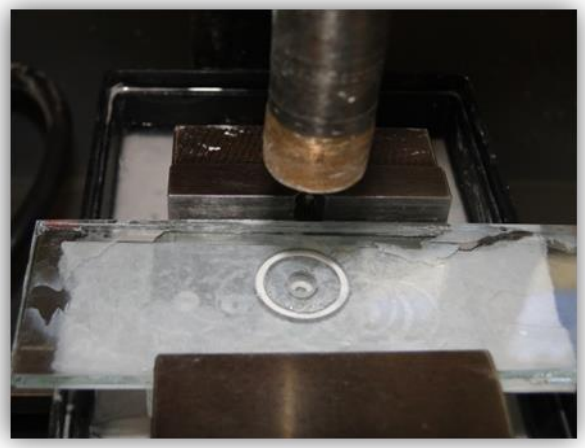

Figura 4.3 - Ponta diamantada de 14 mm de diâmetro e disco de vidro.

Após a obtenção dos discos (figura 4.4), estes foram submetidos a um tratamento térmico a 510° C (velocidade de aquecimento: 200 ^{o}C/h) por quatro horas e, em seguida, resfriados lentamente. Esse procedimento era necessário para aliviar possíveis tensões residuais geradas durante o processo de confecção dos discos e que poderiam interferir no crescimento da trinca (figuras 4.5 e 4.6).

Figura 4.4 – Discos após a perfuração

Figura 4.5 - Forno para tratamento térmico (Jung LTDA, Blumenau, SC, Brasil)

Figura 4.6 - Discos de vidro soda-cal dentro do forno para tratamento térmico.

Após o tratamento térmico, os discos foram imersos em um banho ultrassônico em etanol por 15 minutos (Thornton T14, Vinhedo, São Paulo, Brasil).

4.2 Determinação da tensão de polimerização pelo método de Yamamoto et al.(17)

Os discos receberam quatro indentações Vickers, uma por quadrante, previamente à restauração. Foi utilizada uma carga de 9,8N por 20s (MVK-H-3, Mitutoyo, Suzano, Brasil) a cerca de 500µm a partir da margem da cavidade (figura 4.7). Em seguida, os discos foram mantidos em estufa a 37°C por 24 horas.

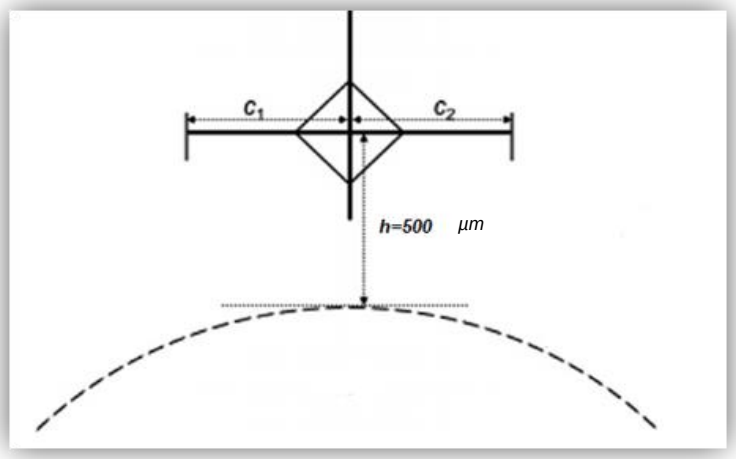

Figura 4.7 - Diagrama esquemático mostrando a indentação Vickers (quadrado), as trincas radiais e a borda da perfuração do disco de vidro (linha pontilhada), comprimento das trincas (C_1 e C_2) (modificado de Yamamoto et al.(17))

Vinte e quatro horas após as indentações, os comprimentos das trincas paralelas à margem da cavidade (c) e o comprimento da diagonal da indentação (d) foram medidos em imagens digitalizadas obtidas no durômetro com ampliação de 400x, como descrito por Yamamoto et al. (17).

A tenacidade à fratura do vidro (K_c) foi calculada pela fórmula:

$$K_c = 0{,}0026\ x\ (EP)^{1/2}\ \left(\frac{d}{2}\right) c^{-3/2}$$

Onde **E** é o módulo de elasticidade do vidro (70 GPa); **P** é a carga aplicada no disco (N); **d** é o comprimento da diagonal da indentação (µm); **c** é o comprimento inicial da trinca (µm).

A superfície com as indentações foi coberta com uma fita adesiva (Scotchtape, 3M do Brasil Ltda, Mairiporã, São Paulo, Brasil) para evitar que as mesmas fossem afetadas durante o procedimento restaurador. As paredes da perfuração central foram tratadas com ácido fluorídrico a 10% por 2 minutos (Condacporcelana, FGM, Joinville, SC, Brasil) e com solução de silano (Clearfil Ceramic Primer, Kuraray Medical, Okayama, Japan). Foi removida a fita adesiva, e em seguida os discos então foram mantidos em estufa a 100°C por 5 minutos. Acredita-se que o tratamento térmico do silano auxilia na eliminação de água, álcool e outros subprodutos da reação de condensação responsável pelo estabelecimento de ligações covalentes entre silano e vidro (78, 79). Após o resfriamento, as

indentações foram novamente recobertas com fita adesiva e, com o disco apoiado sobre uma tira de poliéster, o compósito Charisma Diamond, cor A3 (Heraeus Kulzer GmbH, Alemanha) foi inserido na perfuração em incremento único, recoberto com uma matriz de poliéster e fotoativado por 15 segundos a 1200 mW/cm^2 (Radii-cal, SDI, Baywater, Austrália). Para cada grupo, novas imagens das indentações foram obtidas após seus respectivos tempos de 10 minutos, 1, 2, 4, 8 ou 24 horas de armazenamento no dissecador (n=10) e o comprimento da trinca foi novamente determinado (c').

A tensão de polimerização de cada corpo de prova foi obtida pela média dos valores obtidos a partir das quatro endentações. A tensão na ponta da trinca foi calculada de acordo com a fórmula:

$$\sigma_{trinca} = \frac{K_c - \phi/c'^{3/2}}{Y\ c'^{1/2}}$$

Onde σ_{trinca} é a tensão no vidro, K_c é a tenacidade à fratura do vidro (MPa m$^{1/2}$), $\phi = K_c c^{3/2}$ e Y é um termo geométrico igual a $1{,}12\pi^{1/2}$.

4.3 Determinação da tensão de polimerização pela norma JSMS 4-01 (18)

Cento e vinte discos foram divididos em dois grupos (n=60) de acordo com o meio de armazenamento (a seco ou em água). Após terem sido restaurados segundo o mesmo procedimento descrito acima, os corpos de prova foram armazenados em estufa a 37^{0}C por 10 minutos, 1, 2, 4, 8 ou 24 horas. Transcorrido o período de armazenamento, os corpos receberam as indentações Vickers, semelhante ao procedimento descrito anteriormente. Dez minutos após a indentação, o comprimento da diagonal da indentação, bem como das trincas originadas em seus ângulos paralelas à margem da restauração foram mensurados e a tensão de polimerização foi calculada segundo a norma 4-01 (*The Society of Materials Science*, JSMS, Japão).

$$\alpha = \frac{K_C(\pi c)^{-\frac{1}{2}} - 0{,}026\ (EP/\pi)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d}{2}\right)(c)^{-2}}{1{,}4}$$

Onde $\mathbf{K_c}$ é a tenacidade da fratura do vidro (MPa . $m^{1/2}$), **E** é o módulo de elasticidade do vidro (67) ; **P** é a carga aplicada no disco (N); **d** é o comprimento da diagonal da indentação (µm); **c** é o comprimento da trinca (µm).

4.4 Análise do descolamento na interface vidro e compósito

A fim de verificar se houve descolamento na interface vidro-compósito, a superfície da restauração foi desgastada com lixas de granulação 240 e 320 para remover qualquer excesso de material restaurador presente nas margens. Tinta preta (Pilot marcador permanente, São Paulo, Brasil) foi aplicada na interface vidro/compósito para permitir visualizar fendas na margem dos discos de vidro, caso estivessem presentes. O excesso da tinta era removido com um cotonete embebido em etanol a 70%. Em seguida, a amostra foi fotografada sob um microscópio estereoscópico com ampliação de 20x (Olympus SZ61, Olympus Corporation, Tókio, Japão) As fendas, quando presentes, foram expressas como a porcentagem do perímetro total onde foi observada a penetração do corante (figura 4.8).

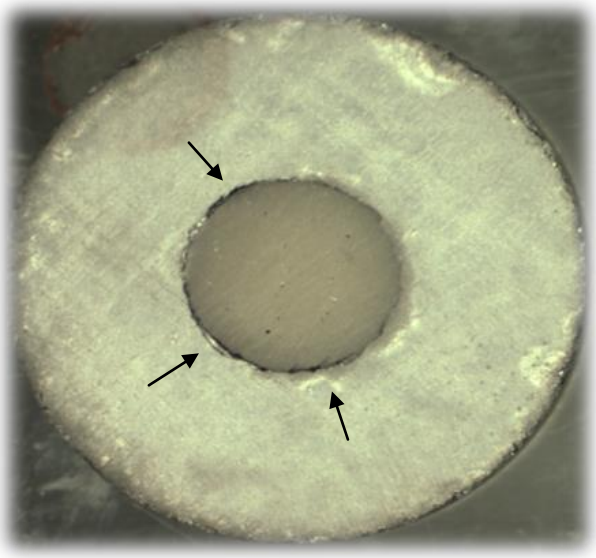

Figura 4.8 - Imagem do estereoscópico, setas mostram a tinta preta que penetrou na fenda presente na interface vidro/compósito.

4.5 Determinação do grau de conversão

O grau de conversão foi determinado aos 10 minutos, 1, 2, 4, 8 e 24 horas, a partir da fotoativação através de espectroscopia no infra-vermelho próximo (Vertex 70, Bruker Optik GmbH, Alemanha, figura 4.9).

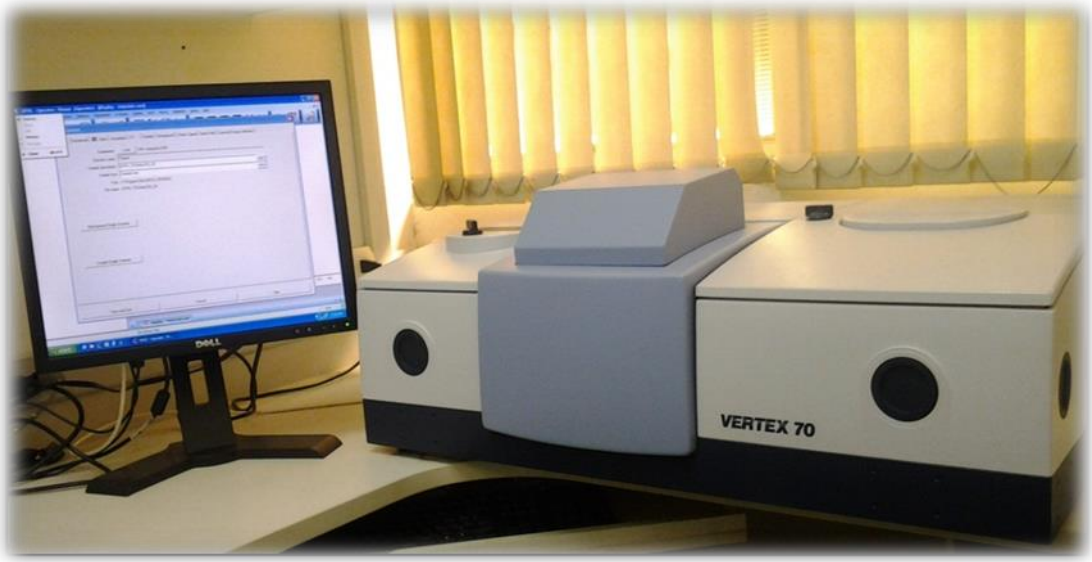

Figura 4.9 - Aparelho de espectroscopia infra-vermelha

Os corpos-de-prova (n=3) foram confeccionados com auxílio de uma matriz de silicone, a qual foi confeccionada pressionando-se uma pequena quantidade de material entre duas lâminas de vidro até atingir a espessura de 1 mm. Após a polimerização do silicone, foi feito um orifício no centro do silicone com 8 mm de diâmetro, no qual o compósito foi inserido e prensado entre as lâminas de vidro. O conjunto foi mantido fixo por meio de fita adesiva (Figura 4.10a) e posicionado no suporte de amostra do FTIR de forma que o feixe de laser passasse pelo centro do corpo de prova. Cada espectro foi composto por duas varreduras, com resolução de 4 cm^{-1}. Após a obtenção do espectro do material não-polimerizado, o conjunto foi removido do equipamento para a fotoativação do compósito. A ponta do fotopolimerizador LED (Radii-cal, SDI, Bayswater, Australia) foi posicionada em contato com a lâmina de vidro (Figura 4.10b), fornecendo 1200 mW/cm^2 de irradiância (segundo informação do fabricante), durante 15 segundos. Em seguida o conjunto foi mantido em estufa a 37°C e, transcorridos os intervalos de 10 minutos, 1, 2, 4, 8 e 24 horas, o conjunto era reposicionado no espectrômetro para a

obtenção dos espectros do material polimerizado. Com o auxílio do software Opus v.6 (Bruker Optics), a área sob o pico de absorção da ligação vinílica localizado em 6165 cm^{-1} foi calculada (Figura 4.11). O grau de conversão foi calculado dividindo-se a área calculada para o espectro calculado após um dado tempo de armazenamento pela área calculada do material não-polimerizado, segundo a fórmula:

$$GC = 100\ x\ (1 - \frac{Polimerizado}{Não\ Polimerizado})$$

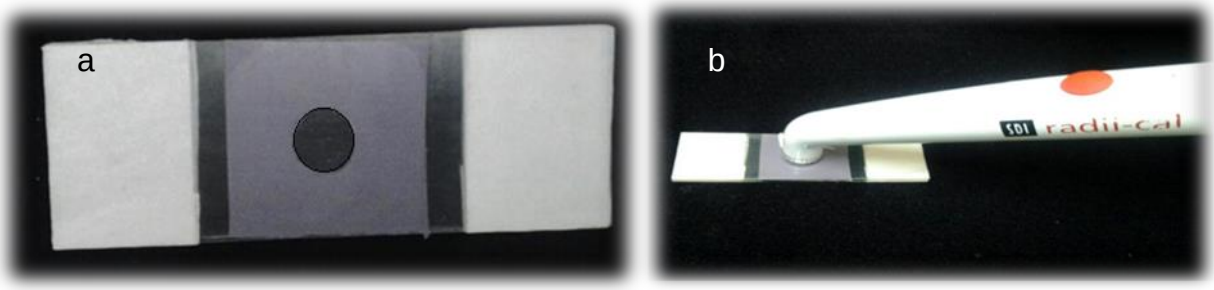

Figura 4.10 - Matriz confeccionada em silicone (a); Aparelho de LED sobre a matriz para irradiação do espécime (b)

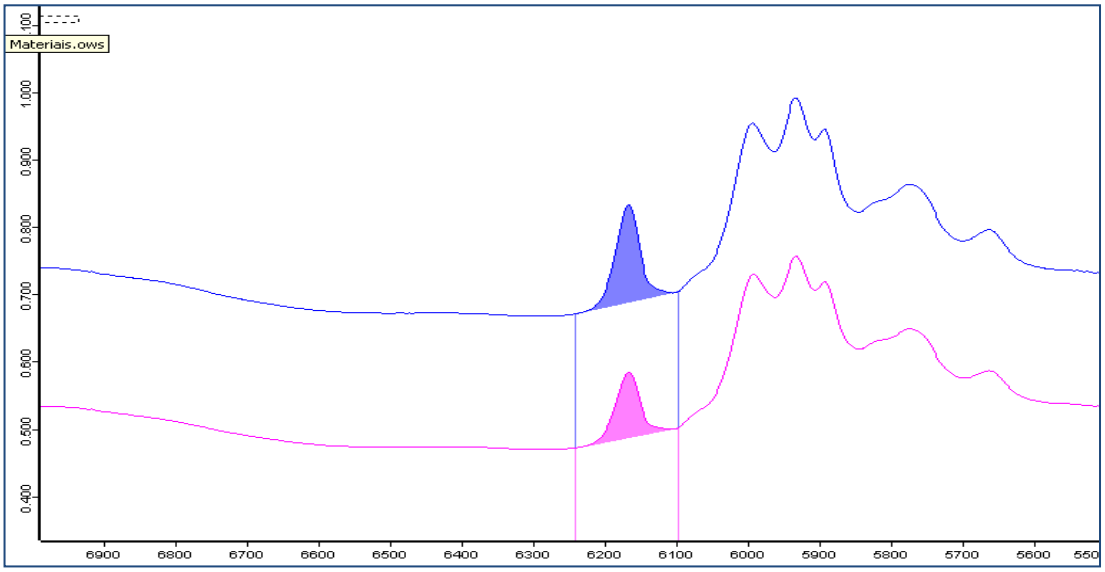

Figura 4.11 - Espectros correspondentes ao material não polimerizado (azul) e polimerizado (rosa), mostrando a área abaixo do pico 6165 cm^{-1} utilizado para o cálculo do GC

4.6 Determinação do módulo flexural

Sessenta corpos-de prova foram confeccionados com o auxílio de uma matriz de aço bi-partida nas dimensões de 12 x 2 x 1 mm (figura 4.12). A fotoativação foi realizada utilizando irradiância e tempo de exposição semelhantes aos utilizados nos testes anteriores.

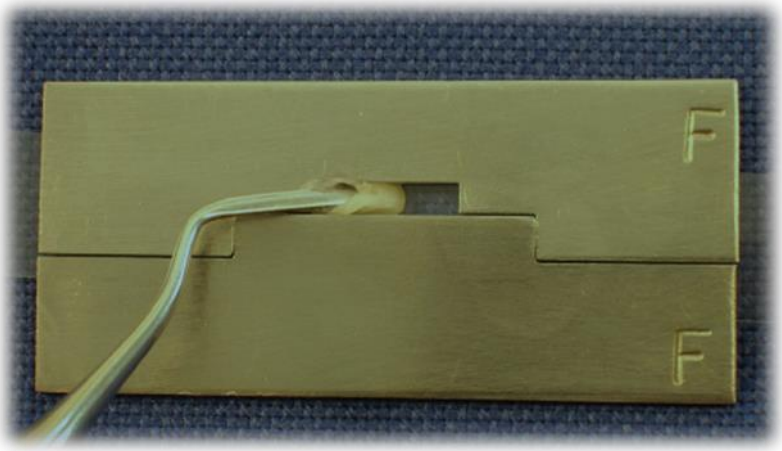

Figura 4.12 - Matriz de aço bi-partida para a confecção dos corpos-de-prova utilizada no teste

Os espécimes foram armazenados a seco, a 37°C pelos tempos de 10 min, 1, 2, 4, 8 ou 24 horas (n=10). O teste de dobramento em três pontos foi realizado em uma máquina universal de ensaios (Instron 5565), com distância entre os apoios de 10 mm, e velocidade do ensaio de 0,5 mm/min.

Desta forma, foi possível construir a curva carga x deformação de cada corpo de prova e a partir da porção linear inicial do gráfico foi calculado o módulo de elasticidade pela seguinte fórmula:

$$E = \frac{C \ x \ L^3}{4 \ x \ l \ x \ h^3 \ x \ d} \ x \ 10^{-3}$$

Onde: **E** é o módulo de elasticidade em flexão (GPa), **C** é a carga registrada no regime elástico (N), **L** é a distância entre os apoios (mm), ***l*** é a largura do corpo de prova (mm), **h** é a altura do corpo de prova (mm) e **d** é a deflexão correspondente

a carga. Para cada espécime, medidas de largura e altura foram realizadas com o auxilio de um paquímetro digital (Mitutoyo Corp., Japão), para que pudessem ser inseridas na fórmula citada**.**

4.7 Análise estatística

Os dados foram grau de conversão, tensão de polimerização e módulo de elasticidade submetidos ao teste de normalidade (teste de Kolmogorov-Smirnov) e de homocedasticidade (teste de Levene). Em seguida, foram submetidos a análise de variância de um fator (ANOVA) e teste de Tukey, para , com nível de significância global de 5%. Para os dados de tensão de polimerização, foram realizadas duas análises: uma delas para comparação entre tempos dentro de um mesmo método e a outra para comparação de métodos em um dado intervalo de tempo. Análises de regressão foram realizadas entre tensão e grau de conversão, e entre tensão e módulo de elasticidade.

5 RESULTADOS

5.1 Tensão de polimerização

Foram realizadas análises de variância ANOVA “one way” separadas para cada método e para cada tempo, pois o fato de não terem sido obtidos valores para o tempo de 24 horas com o método JSMS 4-01 a seco impediu a utilização de uma análise com dois fatores.

Os resultados de tensão de polimerização estão descritos na Tabela 5.1. A análise de variância demonstrou que o fator “tempo” foi estatisticamente significante para os três métodos, p<0,001.

Tabela 5.1 - Médias e desvio-padrão da tensão de polimerização (em MPa) e descolamento (%) para os três diferentes métodos de análise de crescimento de trinca em diferentes tempos. Valores seguidos de mesma letra minúscula na mesma coluna e da mesma letra maiúscula na mesma linha são estatisticamente semelhantes (p<0,05).

Tempo	*Tensão de Polimerização e Descolamento (%)*					
	Yamamoto et al.		JSMS úmido		JSMS a seco	
	Tensão	Descolamento**	Tensão	Descolamento	Tensão	Descolamento**
10 min	5,3 (0,2)fAB	21 (7)	5,8 (0,5)cdA	19 (9)b	5,2 (0,4)dB	28 (14)
1 h	5,8 (0,2)eAB	31 (12)	5,6 (0,3)dB	27 (10)ab	5,9 (0,8)cA	40 (20)
2 h	6,1 (0,2)dB	26 (8)	6,1 (0,1)cB	32 (11)ab	6,3 (0,1)bcA	32 (16)
4 h	6,7 (0,2)cB	30 (7)B	7,0 (0,2)bA	31 (10)abB	6,6 (0,3)bB	45 (17)A
8h* **	7,2 (0,3)b	27 (6)	7,2 (0,5)b	30 (10)ab	7,2 (0,8)a	26 (15)
24 h* **	8,0 (0,2)a	21 (13)	8,1 (0,2)a	40 (13)a	*	*

* os valores de tensão não foram calculados devido ao descolamento completo da interface.
** para os métodos de Yamamoto et al. e JSMS a seco, os valores de descolamento foram estatisticamente semelhantes em todos os tempos avaliados. Para os tempos de 10 min, 1 h e 2 h não foram observadas diferenças estatisticamente significantes no descolamento entre os métodos.
*** não houve diferenças estatisticamente significantes entre métodos para tensão, nem para descolamento.

Os três métodos apresentaram variações estatisticamente significantes ao longo do tempo. Para o método de Yamamoto et al. (17) observou-se um aumento de 51% na tensão de polimerização entre 10 minutos e 24 horas. Para a norma

JSMS 4-01 também ouve um aumento da tensão, sendo que para os corpos de prova imersos em água foi obtido um aumento de 40% entre 10 minutos e 24 horas. Para o grupo a seco, o aumento entre 10 minutos e 8 horas foi de 39%. Com este método, não foi possível mensurar a tensão de polimerização após 24 h devido ao total descolamento entre o compósito e o vidro.

Em linhas gerais, as variações entre os valores obtidos com as diferentes técnicas em um dado tempo foram muito pequenas (em média, 4,2%) e diferenças estatisticamente significantes foram encontradas apenas devido à baixa dispersão dos dados amostrais. Particularmente para os valores de tensão calculados pela norma JSMS, não foi observada nenhuma tendência relacionada ao meio de armazenamento e após 8 h ambos apresentaram valores estatisticamente iguais.

5.2 Descolamento da interface vidro/compósito

A análise estatística foi semelhante ao descrito para os valores de tensão. Os resultados de descolamento (%) estão descritos na Tabela 5.1. Para o método de Yamamoto et al (17). e para a norma JSMS 4-01 o descolamento foi estatisticamente semelhante em todos os tempos analisados. Para a norma 4-01 úmido foi observado um descolamento menor para o tempo de 10 minutos; para os demais tempos os resultados foram estatisticamente semelhantes.

Em geral, o descolamento foi estatisticamente semelhante entre as três técnicas para quase todos os tempos, exceto para o tempo de 4 horas, na qual a norma JSMS 4-01 a seco apresentou o maior descolamento (45%) comparado com a norma JSMS 4-01 úmido e o método do Yamamoto et al.(17).

5.3 Grau de conversão

Os resultados de grau de conversão estão descritos na Tabela 5.2. A análise de variância demonstrou que o fator tempo foi estatisticamente significante ($p<0,001$).

Tabela 5.2 - Médias e desvios-padrão de *grau de conversão* (%) do compósito Charisma Diamond em diferentes tempos. Valores seguidos pela mesma letra são estatisticamente semelhantes (p<0,05)

	Tempo					
	10 min	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
Grau de conversão (%)	55,8 (4,0) D	62,8 (5,9) C	63,6 (3,8) BC	68,4 (0,9) ABC	70,0 (1,9) AB	71,3 (1,4) A

O grau de conversão aumentou com o tempo. Em todo o período de observação (ou seja, entre 10 minutos e 24 horas), o aumento observado foi de 28%. Entre 10 minutos e 1 hora, foi observado um aumento estatisticamente significante de 13%. Novos aumentos estatisticamente significantes foram observados entre 1 hora e 8 horas (11%) e entre 2 horas e 24 horas (12%). Não foi observado aumento estatisticamente significante entre 4 horas e 24 horas.

5.4 Módulo Flexural

Os resultados de módulo de elasticidade em flexão estão descritos na Tabela 5.3. A análise de variância demonstrou que o fator tempo foi estatisticamente significante (p<0,001).

Tabela 5.3 - Médias e desvios-padrão de módulo flexural (GPa) em função do tempo de armazenamento. Valores seguidos pela mesma letra são estatisticamente semelhantes (p<0,05)

	Tempo					
	10 min	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
Módulo flexural (GPa)	1,7 (0,3) E	2,2 (0,2) DE	2,5 (0,4) D	3,6 (0,6) C	4,4 (0,3) B	6,3 (0,8) A

Entre 10 minutos e 1 hora, foi observado um aumento de 29%. Novos aumentos estatisticamente significantes foram observados entre 4 horas e 8 horas (22%) e entre 8 horas e 24 horas (43%).

5.5 Análises de regressão entre tensão de polimerização e grau de conversão

A relação entre a tensão de polimerização e o grau de conversão é mostrada nas figuras 5.1 a 5.3. O melhor ajuste entre as variáveis foi obtido através da regressão polinomial. Para os métodos de Yamamoto et al., e da JSMS úmido, a tensão aumentou de forma abrupta em graus de conversão acima de 60%. Para o método JSMS seco, a relação foi praticamente linear.

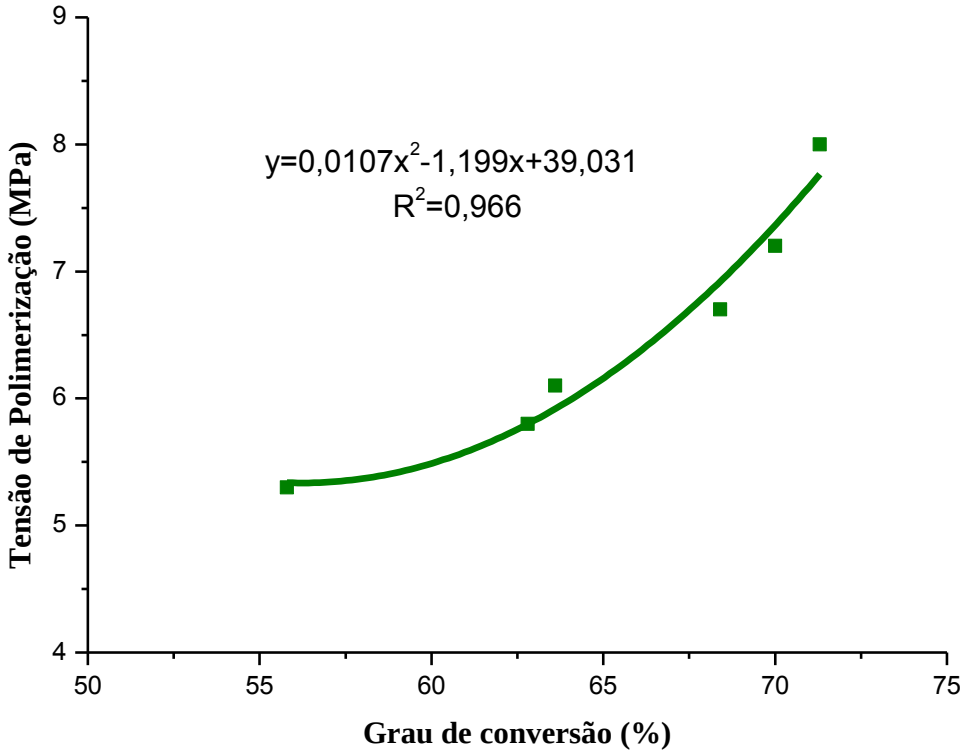

Figura 5.1 – Curva de regressão polinomial de tensão de polimerização método Yamamoto et al. (17) x grau de conversão (%)

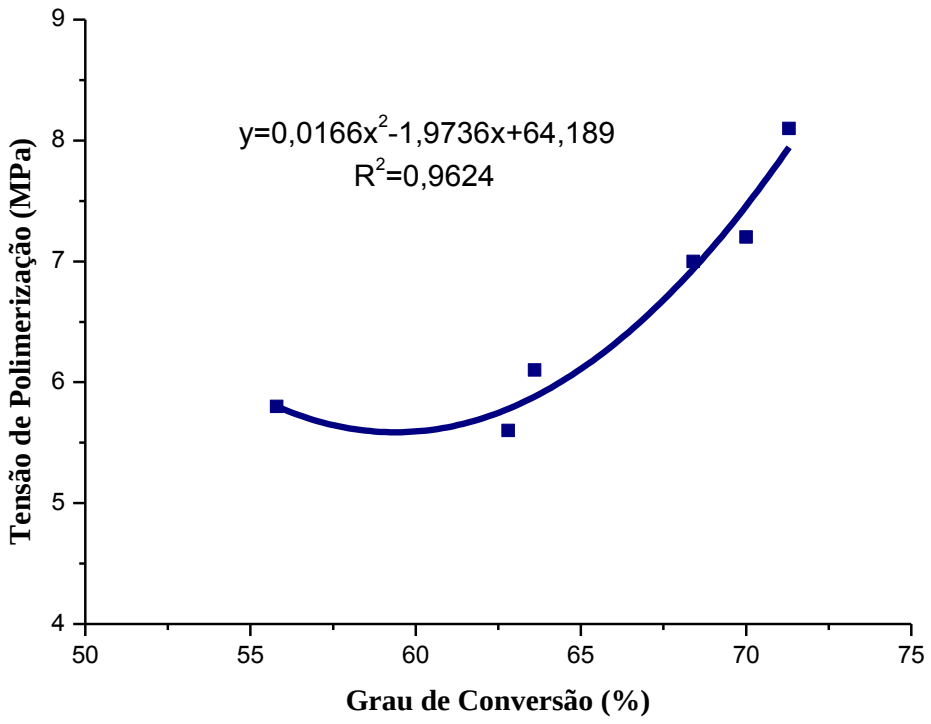

Figura 5.2 – Curva de regressão polinomial de tensão de polimerização norma JSMS 4-01 úmido (18) x grau de conversão (%)

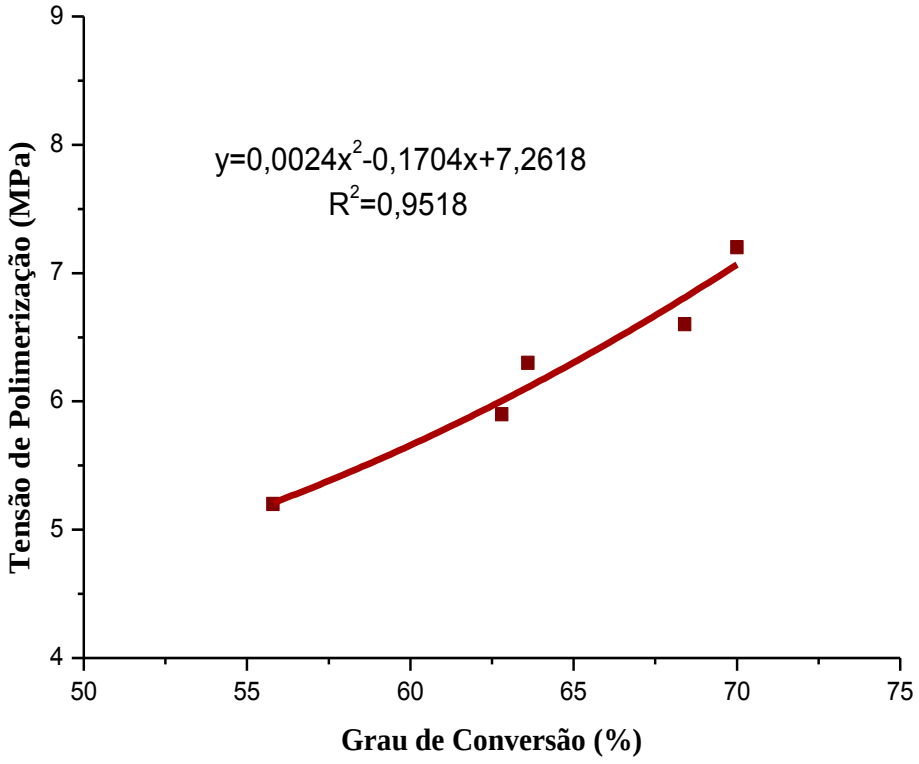

Figura 5.3 – Curva de regressão polinomial de tensão de polimerização norma JSMS 4-01 à seco (18) x grau de conversão (%)

5.6 Análises de regressão entre tensão de polimerização e módulo flexural

A relação entre a tensão de polimerização e o módulo flexural para os diferentes métodos é mostrada nas figuras 5.4 a 5.6. Nos três casos, foi encontrado um excelente ajuste com funções lineares.

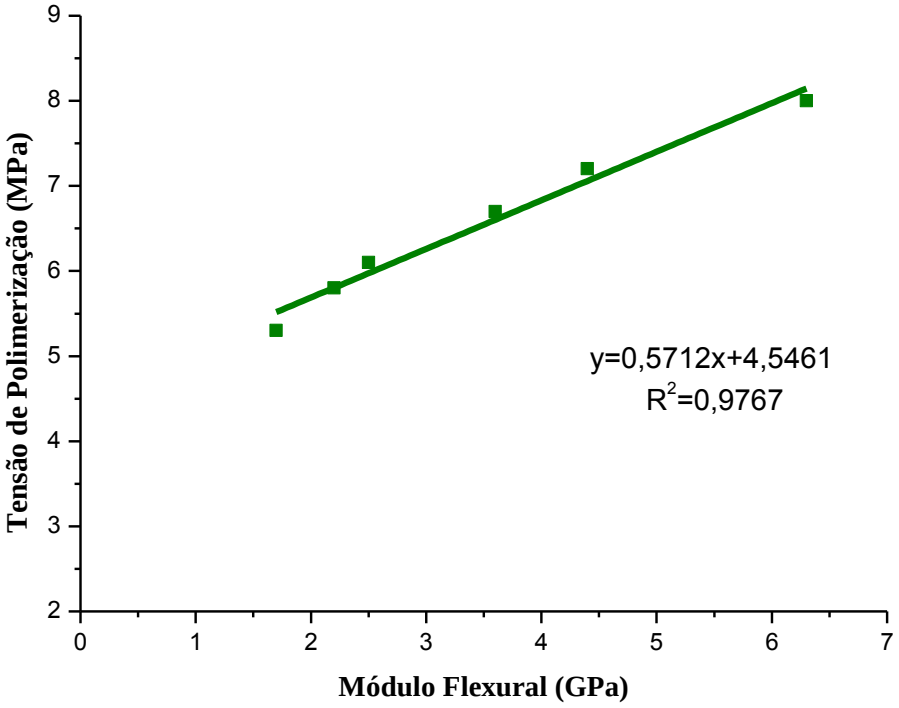

Figura 5.4 – Curva de regressão linearl de tensão de polimerização método Yamamoto el al.(17) x módulo flexural (GPa)

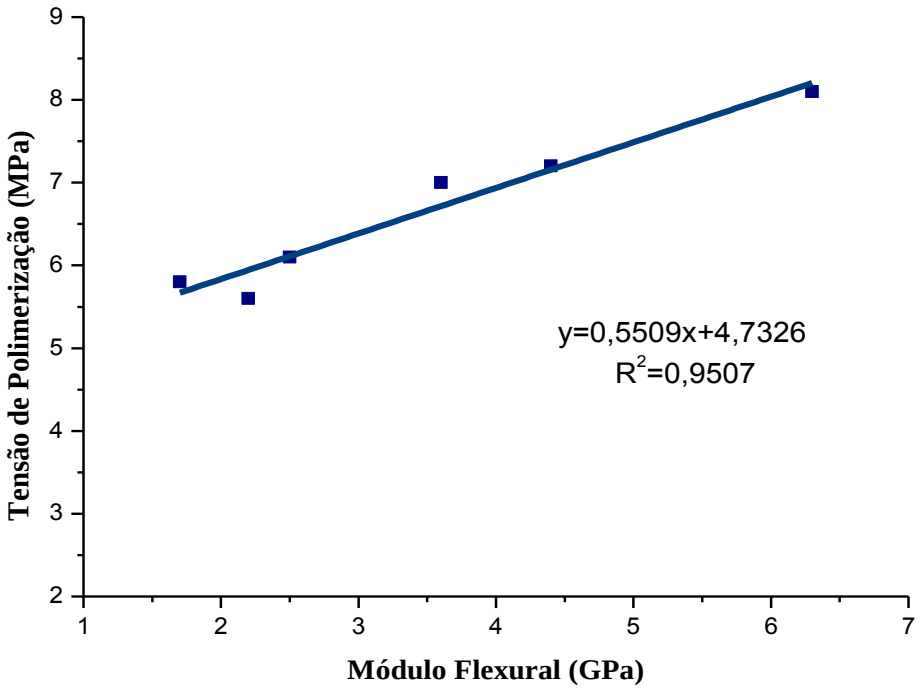

Figura 5.5 – Curva de regressão linear de tensão de polimerização norma 4-01 (18) úmido x módulo flexural (GPa)

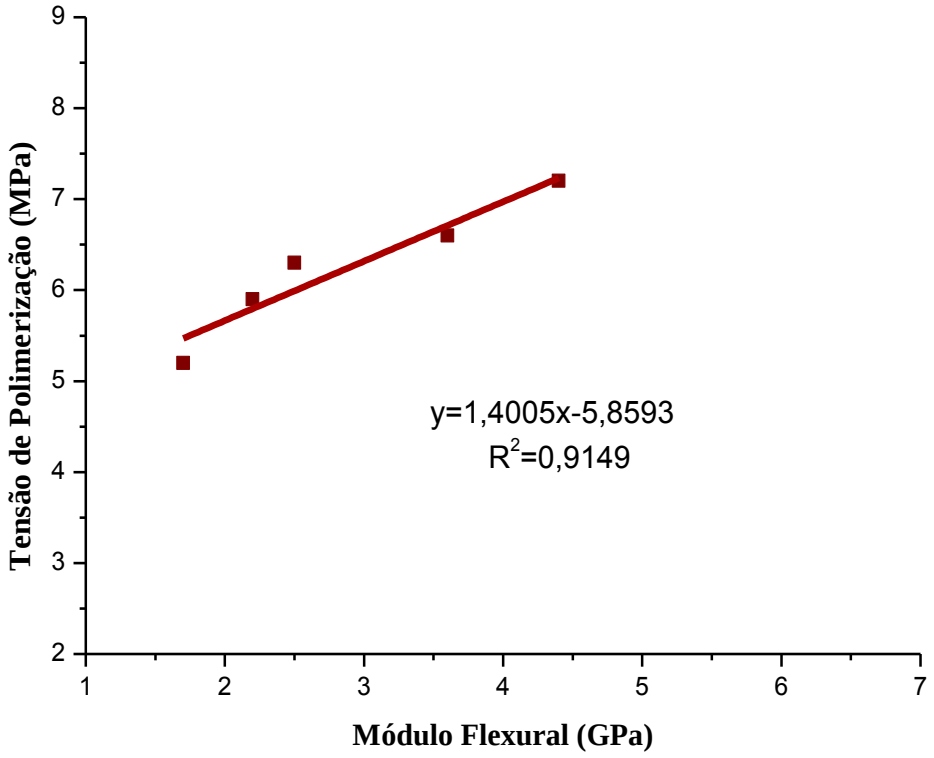

Figura 5.6 – Curva de regressão linear de tensão de polimerização norma 4-01 (18) seco x módulo flexural (GPa)

6 DISCUSSÃO

A odontologia estética esta em evidência e o uso de compósitos resinosos cada vez mais frequente. Alguns estudos mostram que as restaurações em compósito ainda apresentam menor longevidade quando comparadas ao amálgama (80). Restaurações em resina e amálgama acompanhadas por sete anos mostraram taxas de sobrevivência de 85,5 e 94,4%, respectivamente, sendo essa diferença aumentada quando a restauração apresentava três ou mais faces (80). Em contrapartida, existem estudos que observaram melhor taxa de sobrevivência após 12 anos para restaurações de compósito em dentes posteriores quando comparadas ao amálgama (81). Com os avanços tecnológicos, compósitos estão sendo desenvolvidos para tentar reduzir a tensão de polimerização, um dos principais problemas relacionados às restaurações com este material (8, 19). Sabe-se que o módulo de elasticidade é estabelecido em parte pelo grau de conversão e esse por sua vez é fator determinante na tensão de polimerização (45). Este trabalho teve como objetivo estudar a interação desses fatores durante as primeiras 24 horas após a fotoativação.

6.1 Tensão de polimerização

A tensão de polimerização não é uma propriedade do material, mas sim uma característica que se altera em função do sistema de teste empregado (82). A geometria e as dimensões do corpo de prova, substrato de colagem e o sistema adesivo podem influenciar os valores de tensão obtidos. (46, 76).

A tensão de polimerização depende, dentre outros fatores, da interação entre a contração volumétrica, o módulo de elasticidade e cinética de polimerização (31, 76). Em compósitos à base de dimetacrilatos convencionais, com o aumento do grau de conversão durante a reação de polimerização, a contração volumétrica e o módulo de elasticidade também se elevam, o que gera maior tensão (45). Para ocorrer o desenvolvimento de tensão, a rede polimérica deve atingir certa rigidez, o

que ocorre principalmente após a vitrificação, quando há um aumento brusco da densidade de ligações cruzadas, restringindo a capacidade da rede polimérica em aliviar as tensões através do relaxamento de cadeias (14). Em um estudo com resinas experimentais, os autores mostraram que a tensão começa a aumentar drasticamente nos estágios finais da polimerização (14).

Vários métodos têm sido relatados para a mensuração das tensões desenvolvidas durante a polimerização (5, 33, 34, 45). Ensaios mecânicos requerem uma aderência adequada ao substrato a ser medido. Outra limitação é que as tensões tri-axiais desenvolvidas pelos compósitos são reduzidas a valores de tensão nominal (média) assumindo um estado de tensão uniaxial (83). A análise fotoelástica usa luz polarizada para visualizar padrões de franjas de tensão em materiais birrefringentes. Estes materiais são geralmente polímeros, que têm módulos de elasticidade substancialmente mais baixos do que componentes de dente. Assim, é difícil simular a situação clínica com esta técnica.

A propagação das trincas é sensível à distribuição de tensão no material [21]. Utilizando o comportamento de uma trinca pré-existente, foram propostos métodos para o cálculo da tensão residual em materiais frágeis utilizando princípios da mecânica das fraturas. Trincas em materiais frágeis se propagam através de regiões onde existem tensões de tração (3). Espera-se que uma trinca pré-existente apropriadamente orientada em um material frágil unido ao compósito propague-se sob a tensão radial gerada durante polimerização do compósito, e o comprimento adicional da propagação da trinca depende da magnitude da tensão.

O método de análise de propagação de trincas tem vantagens em comparação com outras técnicas para determinação da tensão de polimerização. Esse sistema é estável e permite mensurar a tensão de polimerização por longos períodos. Porém, uma limitação desse teste é que deve existir uma distância entre a margem da cavidade e a indentação para evitar o lascamento (17).

No presente estudo, tanto para a técnica desenvolvida por Yamamoto et al. quanto para o método JSMS úmido e seco, a tensão de polimerização mostrou um aumento estatisticamente significativo com o passar do tempo. A magnitude dos valores obtidos se assemelha àqueles relatados para o tempo de 10 minutos por um outro estudo (84).

Quando foi comparada a técnica do Yamamoto et al. com o método JSMS úmido, foi observado que não houve diferença estatisticamente significativa para

todos os tempos do estudo exceto para o tempo de 4 horas. Por outro lado, quando se comparou o técnica de Yamamoto et al. com o método JSMS a seco, também não foi observado diferença estatisticamente significativa, exceto para o tempo de 2 horas. Por fim, quando se analisa o método JSMS úmido com o seco, observamos existiu diferença estatisticamente significativa nos tempos de 1h e 2h. Isso pode ser explicado pelo meio de armazenamento, pois para os tempos de 1 e 2 horas, a expansão higroscópica do compósito parece aliviar as tensões de cisalhamento ou mesmo levar ao surgimento de tensões compressivas na interface (29); porém, após 4h, a água não interferiu mais nos valores de tensão.

A relação entre as tensões na interface vidro-compósito e a formação de fendas é muito complexa. Quando existe uma boa adesão ocorre tensão de contração pelo compósito, gerando uma tensão na interface. No entanto, quando as tensões atingem um valor critico, ocorre descolamento da interface substrato/compósito, causando a diminuição das tensões ao redor do vidro (17). Para o método de Yamamoto et al e a norma JSMS a seco os valores de descolamento foram estatisticamente semelhantes em todos os tempos avaliados. Para a norma JSMS úmida foi observado um descolamento menor para o tempo de 10 minutos, enquanto que para os demais tempos os valores foram estatisticamente semelhantes. Esse achado contradiz um estudo, que observou não existir descolamento no tempo de 10 minutos para alguns compósitos (84). Existem algumas hipóteses que podem justificar esses resultados, por exemplo, a composição do vidro e as características da rugosidade nas paredes da perfuração do disco, que podem ter influenciado negativamente a união.

6.2 Grau de conversão

Em odontologia, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é um método direto de grande sensibilidade, bastante utilizado para se obter o grau de conversão de compósitos (85). Através dessa técnica é possível obter informações sobre grupos químicos presentes inicialmente nos monômeros antes e após a reação de polimerização através do monitoramento das absorbâncias dos grupos funcionais. Existe uma forte correlação entre a concentração e absorção

infravermelha das duplas ligações carbônicas, que permite utilizá-las na determinação da porcentagem de ligações vinílicas consumidas durante a polimerização do compósito (86).

No presente estudo, o grau de conversão aumentou com o tempo. Entre os tempos de 10 minutos e 1 hora foi observado um aumento estatisticamente significativo de 13%, e entre 1 hora e 8 horas o aumento foi de 11%. Entre os tempos de 10 minutos e 24 horas houve um aumento de 28%. Após 8 horas da fotoativação, foi atingido um grau de conversão de 70%. Alguns autores reportaram que a conversão de um compósito continua após a irradiação por um período de até 8 horas, atingindo um grau de conversão de 71% (62). Esse achado pode ser justificado pelo tipo de monômero utilizado no material. O compósito Charisma Diamond apresenta como diluente um uretano modificado (23), mais flexível que o BisGMA. O elevado grau de conversão pode ser atribuído à alta mobilidade da molécula e grande concentração de duplas ligações carbônicas. Além disso, nesse trabalho a conversão de duplas ligações carbônicas para ligações carbônicas simples foi estatisticamente significante até 4 horas. Após esse período não houve diferença estatística, o que contradiz um estudo que não encontrou diferença estatística no grau de conversão entre 30 minutos e 48 horas após a irradiação (63). O grau de conversão de uma resina composta esta relacionado com a concentração de duplas ligações carbônicas e com o crescimento da rede polimérica. Essa por sua vez é quantificada pela porcentagem de ligações insaturadas de carbono convertidas em ligações saturadas. Esse processo químico, o crescimento dessa cadeia, ocorre através da propagação ou terminação. Após 4 horas da fotoativação ocorreu a diminuição da concentração de ligações insaturadas de carbono, concomitantemente com a formação da rede polimérica.

6.3 Módulo flexural

O módulo de elasticidade de um polímero está mais associado à densidade de ligações cruzadas da rede polimérica do que à conversão total das espécies reativas (87, 88). Não obstante, o aumento do grau de conversão melhora as propriedades mecânicas do material, dentre elas o módulo de elasticidade. No

presente estudo, o módulo flexural aumentou com o tempo. Entre 10 minutos e 1 hora, um aumento significante de 11% do grau de conversão correspondeu a um aumento de 29% no módulo. Aumentos significantes de 22% e 43% foram encontrados entre os tempos de 4 e 8 horas e entre 8 e 24 horas, respectivamente. Os resultados encontrados após 24 horas estão próximos de outros valores descritos na literatura para o mesmo material (55).

6.4 Análises de regressão

A análise de regressão entre a tensão de polimerização e o grau de conversão indicou que acima de 60% de conversão pequenos aumentos no grau de conversão correspondem a aumentos relativamente maiores nos valores de tensão de polimerização. Outros autores encontraram resultados semelhantes (22, 62), sugerindo que à medida que a reticulação polimérica aumenta, a capacidade do compósito escoar diminui e com isso a tensão aumenta drasticamente com pequenos aumentos do grau de conversão (22).

A correlação observada entre a tensão de polimerização e o módulo flexural foi linear para os três métodos estudados. A forma da curva indica que o aumento do módulo flexural é diretamente proporcional à tensão de polimerização. Dentre as determinantes da tensão de polimerização, os resultados desse estudo sugerem que o módulo flexural é o mais importante, uma vez que existe uma relação linear direta entre ambos.

7 CONCLUSÕES

Dentro das limitações deste estudo e com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- ✓ A tensão de polimerização, o grau de conversão e o módulo de elasticidade aumentaram com o tempo. Portanto, a primeira hipótese foi rejeitada.
- ✓ De modo geral, os três métodos forneceram valores de tensão semelhantes. No entanto, houve algumas exceções que não permitem com que a segunda hipótese seja totalmente rejeitada.

- ✓ Os valores de tensão de polimerização foram influenciados pelo meio de armazenamento nas primeiras 4 horas do estudo, rejeitando parcialmente a terceira hipótese nula.

REFERÊNCIAS[1]

1 Eckstein F, Lochmuller EM, Lill CA, Kuhn V, Schneider E, Delling G, et al. Bone strength at clinically relevant sites displays substantial heterogeneity and is best predicted from site-specific bone densitometry. J Bone Miner Res. 2002 Jan;17(1):162-71.

2 Kovarik RE. Restoration of posterior teeth in clinical practice: evidence base for choosing amalgam versus composite. Dent Clin North Am. 2009 Jan;53(1):71-6, ix.

3 Anusavice K. Materiais dentários. 11, editor. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005.

4 Davidson CL, de Gee AJ, Feilzer A. The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. J Dent Res. 1984 Dec;63(12):1396-9.

5 Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. J Dent Res. 1987 Nov;66(11):1636-9.

6 Manhart J. Direct composite restorations in posterior region: a case history using a nanohybrid composite. Dent Today. 2004 Nov;23(11):66, 8-70.

7 Suh BI. Controlling and understanding the polymerization shrinkage-induced stresses in light-cured composites. Compend Contin Educ Dent Suppl. 1999(25):S34-41.

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

9 Kanca J, 3rd, Suh BI. Pulse activation: reducing resin-based composite contraction stresses at the enamel cavosurface margins. Am J Dent. 1999 Jun;12(3):107-12.

10 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 Sep-Nov;30(7-8):333-40.

[1] De acordo com Estilo Vancouver.

11 Sakaguchi RL, Berge HX. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. J Dent. 1998 Nov;26(8):695-700.

12 Silikas N, Eliades G, Watts DC. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. Dent Mater. 2000 Jul;16(4):292-6.

13 Goncalves F, Kawano Y, Braga RR. Contraction stress related to composite inorganic content. Dent Mater. 2010 Jul;26(7):704-9.

14 Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. Eur J Oral Sci. 2001 Aug;109(4):282-5.

15 Ferracane JL. Resin composite--state of the art. Dent Mater. 2011 Jan;27(1):29-38.

16 Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. J Dent Res. 2005 Jul;84(7):659-62.

17 Yamamoto T FJ, Sakaguchi RL, Swain MV. . Calculation of contraction stresses in dental composites by analysis of crack propagation in the matrix surrounding a cavity. Dent Mater. 2009;25(4):543-50.

18 JSMS-SD-4-01. Residual stress measurement for engineering ceramics by indentation fracture method. . The Society of Material Science Japan (JSMS) Committee on Fatigue of Materials. 2001.

19 Brunthaler A, Konig F, Lucas T, Sperr W, Schedle A. Longevity of direct resin composite restorations in posterior teeth. Clin Oral Investig. 2003 Jun;7(2):63-70.

20 Hilton TJ. Can modern restorative procedures and materials reliably seal cavities? In vitro investigations. Part 2. Am J Dent. 2002 Aug;15(4):279-89.

21 Jorgensen KD, Asmussen E, Shimokobe H. Enamel damages caused by contracting restorative resins. Scand J Dent Res. 1975 Mar;83(2):120-2.

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

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

24 Calheiros FC, Sadek FT, Boaro LC, Braga RR. Polymerization stress related to radiant exposure and its effect on microleakage of composite restorations. J Dent. 2007 Dec;35(12):946-52.

25 Bowen RL. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. VI. Forces developing in direct-filling materials during hardening. J Am Dent Assoc. 1967 Feb;74(3):439-45.

26 Kemp-Scholte CM, Davidson CL. Marginal sealing of curing contraction gaps in Class V composite resin restorations. J Dent Res. 1988 May;67(5):841-5.

27 Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Relaxation of polymerization contraction shear stress by hygroscopic expansion. J Dent Res. 1990 Jan;69(1):36-9.

28 Lim BS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Condon JR. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. Dent Mater. 2002 Sep;18(6):436-44.

29 Davidson CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. J Dent. 1997 Nov;25(6):435-40.

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

31 Braga RR, Boaro LC, Kuroe T, Azevedo CL, Singer JM. Influence of cavity dimensions and their derivatives (volume and 'C' factor) on shrinkage stress development and microleakage of composite restorations. Dent Mater. 2006 Sep;22(9):818-23.

32 Meira JB, Braga RR, de Carvalho AC, Rodrigues FP, Xavier TA, Ballester RY. Influence of local factors on composite shrinkage stress development--a finite element analysis. J Adhes Dent. 2007 Dec;9(6):499-503.

33 Watts DC, Marouf AS, Al-Hindi AM. Photo-polymerization shrinkage-stress kinetics in resin-composites: methods development. Dent Mater. 2003 Jan;19(1):1-11.

34 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 May;17(3):241-6.

35 Costa Pfeifer CS, Braga RR, Cardoso PE. Influence of cavity dimensions, insertion technique and adhesive system on microleakage of Class V restorations. J Am Dent Assoc. 2006 Feb;137(2):197-202.

36 Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. Dent Mater. 2005 Oct;21(10):962-70.

37 Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. Eur J Oral Sci. 1997 Apr;105(2):97-116.

38 Yap AU, Wang HB, Siow KS, Gan LM. Polymerization shrinkage of visible-light-cured composites. Oper Dent. 2000 Mar-Apr;25(2):98-103.

39 Marchesi G, Breschi L, Antoniolli F, Di Lenarda R, Ferracane J, Cadenaro M. Contraction stress of low-shrinkage composite materials assessed with different testing systems. Dent Mater. 2010 Oct;26(10):947-53.

40 Watts DC, Cash AJ. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. Dent Mater. 1991 Oct;7(4):281-7.

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

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

43 Li J, Li H, Fok SL. A mathematical analysis of shrinkage stress development in dental composite restorations during resin polymerization. Dent Mater. 2008 Jul;24(7):923-31.

44 Pfeifer CS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Braga RR. Factors affecting photopolymerization stress in dental composites. J Dent Res. 2008 Nov;87(11):1043-7.

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

46 Goncalves F, Pfeifer CS, Meira JB, Ballester RY, Lima RG, Braga RR. Polymerization stress of resin composites as a function of system compliance. Dent Mater. 2008 May;24(5):645-52.

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

48 Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY, Hickel R. Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins. Dent Mater. 2000 Jan;16(1):33-40.

49 Yap AU, Teoh SH. Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests. J Oral Rehabil. 2003 Feb;30(2):171-7.

50 Masouras K, Silikas N, Watts DC. Correlation of filler content and elastic properties of resin-composites. Dent Mater. 2008 Jul;24(7):932-9.

51 Price RB, Rizkalla AS, Hall GC. Effect of stepped light exposure on the volumetric polymerization shrinkage and bulk modulus of dental composites and an unfilled resin. Am J Dent. 2000 Aug;13(4):176-80.

52 Yap AU, Chandra SP, Chung SM, Lim CT. Changes in flexural properties of composite restoratives after aging in water. Oper Dent. 2002 Sep-Oct;27(5):468-74.

53 Munksgaard EC. Changes in expansion and mechanical strength during water storage of a traditional and three modified resin composites. Acta Odontol Scand. 2002 Aug;60(4):203-7.

54 Cesar PF, Miranda WG, Jr., Braga RR. Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites used for indirect restorations. J Prosthet Dent. 2001 Sep;86(3):289-96.

55 Peutzfeldt A, Asmussen E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. J Dent. 2000 Aug;28(6):447-52.

56 Cook W. Thermal aspects of the kinetics of dimethacrylate photopolymerization. Polymer. 1992;33(10):2152-61.

57 Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. Prog Polym. 2001(26):605-65.

58 Cook WD. Photopolymerization kinetics of oligo(etylene oxide) and oligo(methylene) oxide dimethacrylates. J Polym Sci Polym Chem. 1993;31:1053-67.

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

60 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 Aug;78(8):1469-76.

61 Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. Dent Mater. 2005 Jan;21(1):27-35.

62 Lu H, Stansbury JW, Dickens SH, Eichmiller FC, Bowman CN. Probing the origins and control of shrinkage stress in dental resin composites. II. Novel method of simultaneous measurement of polymerization shrinkage stress and conversion. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2004 Oct 15;71(1):206-13.

63 Palin WM, Fleming GJ, Burke FJ, Marquis PM, Randall RC. The influence of short and medium-term water immersion on the hydrolytic stability of novel low-shrink dental composites. Dent Mater. 2005 Sep;21(9):852-63.

64 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 Feb;40(2):106-13.

65 Sakaguchi RL, Berge HX. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. J Dent. 1998 Nov;26(8):695-700.

66 Silikas N, Eliades G, Watts DC. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. Dent Mater. 2000 Jul;16(4):292-6.

67 Campanha NH, Pavarina AC, Giampaolo ET, Machado AL, Carlos IZ, Vergani CE. Cytotoxicity of hard chairside reline resins: effect of microwave irradiation and water bath postpolymerization treatments. Int J Prosthodont. 2006 Mar-Apr;19(2):195-201.

68 Goldberg M. In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components: a review. Clin Oral Investig. 2008 Mar;12(1):1-8.

69 Lopez Palacio RE, de Carvalho Zavaglia CA. The monomeric formulation optimization of dental composite: mechanical and kinetic studies. Artif Organs. 2003 May;27(5):419-23.

70 Ernst CP, Brand N, Frommator U, Rippin G, Willershausen B. Reduction of polymerization shrinkage stress and marginal microleakage using soft-start polymerization. J Esthet Restor Dent. 2003;15(2):93-103; discussion 4.

71 Kinomoto Y, Torii M. Photoelastic analysis of polymerization contraction stresses in resin composite restorations. J Dent. 1998 Mar;26(2):165-71.

72 Versluis A, Tantbirojn D, Lee MS, Tu LS, DeLong R. Can hygroscopic expansion compensate polymerization shrinkage? Part I. Deformation of restored teeth. Dent Mater. 2011 Feb;27(2):126-33.

73 Bowen RL, Rapson JE, Dickson G. Hardening shrinkage and hygroscopic expansion of composite resins. J Dent Res. 1982 May;61(5):654-8.

74 Martin N, Jedynakiewicz NM, Fisher AC. Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives. Dent Mater. 2003 Mar;19(2):77-86.

75 Versluis A, Tantbirojn D, Pintado MR, DeLong R, Douglas WH. Residual shrinkage stress distributions in molars after composite restoration. Dent Mater. 2004 Jul;20(6):554-64.

76 Boaro LC, Goncalves F, Braga RR. Influence of the bonding substrate in dental composite polymerization stress testing. Acta Biomater. 2010 Feb;6(2):547-51.

77 Witzel MF, Ballester RY, Meira JB, Lima RG, Braga RR. Composite shrinkage stress as a function of specimen dimensions and compliance of the testing system. Dent Mater. 2007 Feb;23(2):204-10.

78 Fabianelli A, Pollington S, Papacchini F, Goracci C, Cantoro A, Ferrari M, et al. The effect of different surface treatments on bond strength between leucite reinforced feldspathic ceramic and composite resin. J Dent. 2010 Jan;38(1):39-43.

79 Hooshmand T, van Noort R, Keshvad A. Bond durability of the resin-bonded and silane treated ceramic surface. Dent Mater. 2002 Mar;18(2):179-88.

80 Bernardo M, Luis H, Martin MD, Leroux BG, Rue T, Leitao J, et al. Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posterior restorations placed in a randomized clinical trial. J Am Dent Assoc. 2007 Jun;138(6):775-83.

81 Opdam NJ, Bronkhorst EM, Loomans BA, Huysmans MC. 12-year survival of composite vs. amalgam restorations. J Dent Res. 2010 Oct;89(10):1063-7.

82 Tantbirojn D, Pfeifer CS, Braga RR, Versluis A. Do low-shrink composites reduce polymerization shrinkage effects? J Dent Res. 2011 May;90(5):596-601.

83 Laughlin GA, Williams JL, Eick JD. The influence of system compliance and sample geometry on composite polymerization shrinkage stress. J Biomed Mater Res. 2002;63(5):671-8.

84 Braga RR, Yamamoto T, Tyler K, Boaro LC, Ferracane JL, Swain MV. A comparative study between crack analysis and a mechanical test for assessing the polymerization stress of restorative composites. Dent Mater. 2012 Jun;28(6):632-41.

85 Chiou B-S, Khan SA. Real-time FTIR and in situ rheological studies on the UV during kinetics of thiol-ene polymers. Macromolecules. 1997;30(23):7322-8.

86 Xiong J, Sun X, Li Y, Chen J. Polymerization shrinkage, stress, and degree of conveersion in silorane and dimethacrylate-based dental composites. Journal of Applied Polymer Science. 2011;122(3):1882-8.

87 Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. Dent Mater. 1985 Feb;1(1):11-4.

88 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 May;18(3):197-202.