LILYAN CARDOSO YAMASAKI

Compósitos a base de dimetacrilatos ou silorano: caracterização da cinética e tensão de polimerização, com respectivos parâmetros determinantes; avaliação da rede polimérica formada por análise dinâmico-mecânica e estudo de extratos lixiviáveis

São Paulo

2012

LILYAN CARDOSO YAMASAKI

Compósitos a base de dimetacrilatos ou silorano: caracterização da cinética e tensão de polimerização, com respectivos parâmetros determinantes; avaliação da rede polimérica formada por análise dinâmico-mecânica e estudo de extratos lixiviáveis

Versão Corrigida

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia - Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Francci

São Paulo
2012

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.

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

Yamasaki, Lilyan Cardoso

Compósitos a base de dimetacrilatos ou silorano : caracterização da cinética e tensão de polimerização, com respectivos parâmetros determinantes; avaliação da rede polimérica formada por análise dinâmico-mecânica e estudo de extratos lixiviáveis / Lilyan Cardoso Yamasaki ; orientador Carlos Eduardo Francci. -- São Paulo, 2012.

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

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

Versão corrigida.

1. Materiais compósitos - Odontologia - Propriedades Mecânicas. 2. Polimerização. 3. Cinética. I. Francci, Carlos Eduardo. II. Título.

Yamasaki LC. Compósitos a base de dimetacrilatos ou silorano: caracterização da cinética e tensão de polimerização, com respectivos parâmetros determinantes; avaliação da rede polimérica formada por análise dinâmico-mecânica e estudo de extratos lixiviáveis. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Odontologia.

Aprovado em: / /2012

Banca Examinadora

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

Julgamento: _____Assinatura:_____

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

Julgamento: _____Assinatura:_____

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

Julgamento: _____Assinatura:_____

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

Julgamento: _____Assinatura:_____

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

Julgamento: _____Assinatura:_____

Dedico este trabalho a todas as pessoas que sempre me incentivaram a estudar. Em especial, aos meus pais, meu irmão e minha tia Mônica. Muito obrigada por me ajudarem a chegar até aqui! Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Aos **meus pais, Roberto e Dolores**, por dedicarem suas vidas à minha felicidade. Sempre com muito esforço, preocupados para que nada me faltasse e para que eu pudesse ter uma boa formação. **Mãe**, obrigada por estar sempre ao meu lado, ouvindo minhas longas histórias e apoiando minhas decisões mesmo quando isso significou ficar longe de você. **Pai**, obrigada por propiciar todas as condições para eu atingir meus objetivos. Tenho muito orgulho de vocês!

Ao **meu irmão**, cujos passos eu segui por vários anos. Li, obrigada por me ajudar a escolher a Odontologia como profissão e a decidir encarar esse Doutorado. Você é muito importante para mim!

À minha **tia Mônica**, que sempre me tratou como se fosse uma filha e nunca mediu esforços para me ajudar. Tia, muito obrigada por tudo o que fez e ainda faz por mim. Você tem um lugar muito especial aqui no meu coração!

Ao meu **tio Dinho** por me ajudar nesta caminhada e me ensinar que é preciso paciência. “Tenha fé minha filha, tenha fé!”... E a todas as **tias, tios, primos, primas e futura família** que sempre torceram por mim!

Ao meu namorado **Paulo Almeida**. Obrigada por estar ao meu lado e me confortar em meus momentos de crise. Por me amar do jeito que sou, respeitando minhas dificuldades. Obrigada pelo carinho, respeito, compreensão e paciência. Sou muito feliz e satisfeita por ter você junto de mim. Te amo muito!

Ao meu orientador, **Carlos Francci**. Admiro sua agilidade em resolver problemas e sua capacidade de trabalhar com diversas atividades ao mesmo tempo. É realmente impressionante! E também sua inteligência interpessoal e a habilidade de enxergar as situações com perspectiva. Um dia chego lá! Ética, respeito, integridade, justiça, coragem, entusiasmo, simplicidade e generosidade foram outras características que pude perceber em você ao longo desses sete anos de

convivência. Obrigada por acreditar em mim, oferecer oportunidades e nunca me deixar na mão.

A uma pessoa super especial: **Carmem Pfeifer**. Admiro sua generosidade, coragem, inteligência, determinação, força e perseverança. Qualidades que quero cultivar para sempre. Desenvolver e concluir essa Tese de Doutorado foi um dos meus maiores desafios e muito importante para mim. Porém, trabalhar com você foi algo muito maior. Você foi a única pessoa em toda minha vida que me “cercou” e me fez encarar as dificuldades. E como acredito que as dificuldades são nossas oportunidades para mudar, crescer e amadurecer, não poderia deixar essa escapar. Posso dizer que depois que lhe conheci, minha vida se dividiu em aC e dC (antes e depois de Carmem), pois ajudam os que nos passam a mão na cabeça, mas nos transformam aqueles que não o fazem. Sei que foi uma tarefa árdua para ambas, afinal era uma vinyl ether junto com uma epóxi e seu São Tomé Yamasaki, mas para mim o sacrifício valeu o benefício!

Deixo aqui o texto completo que agora tenho em minha escrivadinha (agora é “força na peruca!”):

“Não conheço ninguém que conseguiu realizar seu sonho sem sacrificar feriados e domingos pelo menos uma centena de vezes. O sucesso é construído à noite! Durante o dia você faz o que todos fazem. Mas, para obter um resultado diferente da maioria, você tem que ser especial. Se fizer igual a todo mundo, obterá os mesmos resultados. Não se compare à maioria, pois, infelizmente ela não é modelo de sucesso. Se você quiser atingir uma meta especial, terá que estudar no horário em que os outros estão tomando chopp com batatas fritas. Terá de planejar enquanto os outros permanecem à frente da televisão. Terá de trabalhar enquanto os outros tomam sol à beira da piscina. A realização de um sonho depende de dedicação. Há muita gente que espera que o sonho se realize por mágica, mas toda mágica é ilusão, e a ilusão é combustível dos perdedores, pois...

*QUEM QUER FAZER ALGUMA COISA, ENCONTRA UM MEIO,
QUEM NÃO QUER FAZER NADA, ENCONTRA UMA DESCULPA.”*

(Roberto Shinyashiki)

Com muito carinho, imensa e eterna gratidão...

À **Fátima Bortoletti**. Com você compartilhei meus mais profundos sentimentos, muitos dos quais nem eu mesma sabia que existiam. Esteve presente em fases marcantes de minha vida, ajudando com meu autoconhecimento, um presente que não tem preço. Muito obrigada!

À minha melhor amiga **Karina Sirano**, com quem sei que posso contar sempre que precisar. Obrigada pelas conversas, conselhos e companheirismo. Sua amizade é muito importante para mim. E a todos os outros **amigos**, que mesmo de longe sempre mandaram energias positivas. Obrigada a todos!

À minha amiga **Nívea Fóes-Salgado** que muito me ajudou desde a iniciação científica. A paciência, serenidade e disposição em ajudar os outros a torna especial. Adoro conversar com você, mesmo que seja por pouco tempo, pois nossas conversas são intensas, sinceras e, por isso, super valiosas! E à minha amiga **Luciana da Silva**, pois foi graças a você que iniciei essa jornada. Valeu Lu!

Ao meu amigo **André de Vito**. Uma pessoa de bom coração que sempre está disposto a ajudar os outros. Muito correto, por experiência própria, posso afirmar que lhe defenderá diante de uma injustiça. Obrigada pelo ombro e ouvido amigo, e pela amizade sincera.

Aos outros irmãos do GFreep, **Alê, Mau e Miname** pela força, preocupação e torcida para que tudo desse certo. Obrigada pelo quadro de orações e oferendas! E a **todos os colegas da pós-graduação**, especialmente o **Emerson**, pela atitude sempre solícita e pela boa vontade, **o Maeda, o Maico e a Camila**, que também sempre estiveram na torcida. É sempre bom ter pessoas a nosso favor!

A **todos os Professores do departamento de Materiais Dentários da FOU SP**, sem exceções, pois de alguma forma contribuíram para minha formação. Agradeço especialmente aos Profs. **Roberto Braga**, por me ajudar em todas as vezes que solicitei, e **Walter Miranda**, por sempre se preocupar em saber se estava tudo bem e se podia ajudar em algo que eu estivesse precisando.

I thank Professor Jeff Stansbury for having me in his laboratory, for collaborating in my experiments, through ideas or even purchasing materials, and for the continued help even after my return to Brazil. I would also thank Dr. Sheldon Newman for his hospitality. And the technicians Mathew Barros, for helping with laboratory testing, and Steven Lewis, who was always willing to help me both in the laboratory and in personal matters. Thank you Steven for rides, for receiving my stuff in your apartment, for the "loan" to the purchase of my computer, for helping me with "housing problems", for inviting me to Thanksgiving Day, for taking me to see Denver's light, for going skiing with me. It was really a pleasure to meet you. Finally, I cannot forget the couple Kate and Zach, who welcomed me into their home in my final days in Denver. Thank you all!

Aos funcionários **Eli, Douglas, Silvio e Mirtes**, e, especialmente à **Rosinha**, pelas conversas, carinho e "quebradas de galho", e ao **Antônio**, que sempre me ajudou com os testes de laboratório (o que seria de mim sem você?) e com quem pude compartilhar histórias. Muito obrigada!

Ao **William Brandt**, da Unicamp, ao Prof. **José Pucci** e, principalmente, ao **Antônio Gentil**, do Laboratório de Equipamentos Elétricos e Ópticos do IPT da USP por me ajudarem com as medições de irradiância.

Às bibliotecárias **Glauci Fidelis e Maria Cláudia Pestana** pela dedicação na revisão deste trabalho.

À **CAPES**, pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho e pela bolsa de Doutorado Sanduíche – PDEE. E às empresas **3MESPE, Dentsply/Caulk, Septodont e GC America Inc.**, pela doação dos materiais.

E a todos que não citei nominalmente, mas que contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigada a todos!

RESUMO

Yamasaki LC. Compósitos a base de dimetacrilatos ou silorano: caracterização da cinética e tensão de polimerização, com respectivos parâmetros determinantes; avaliação da rede polimérica formada por análise dinâmico-mecânica e estudo de extratos lixiviáveis [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2012. Versão Original.

OBJETIVO: caracterizar a interação entre tensão e cinética de polimerização e seus parâmetros determinantes, e avaliar a qualidade da rede polimérica e propriedades mecânicas de compósitos comerciais para dentes posteriores a base de dimetacrilato ou de silorano. A cinética de polimerização foi avaliada sob influência da intensidade da fonte de luz, da temperatura e da umidade. Por fim, o grau de conversão (GC) do compósito a base de silorano foi avaliado por espectroscopia e titulação. **MÉTODOS:** foram utilizados três compósitos de “baixa contração”: Kalore (KAL - GC America) e N´Durance (NDUR – Septodont), a base de dimetacrilatos; e Filtek P90 (P90 - 3MESPE), a base de silorano. O EsthetX HD (EHD - Dentsply) foi utilizado como controle. A tensão de polimerização (TP) dos espécimes (n = 5; Ø = 5 mm; h = 1 mm, 10 min) foi obtida em máquina universal de ensaios mecânicos. A contração volumétrica (CVol) foi determinada em linômetro (n = 3; Ø = 6 mm; h = 1,5 mm; 10 min). O módulo de elasticidade em flexão (MeFlex) e a resistência à flexão (RFlex) (n = 10; 10 x 2 x 1 mm) foram obtidos através do teste de dobramento em três pontos (8 mm entre apoios; 0.5 mm/min). O GC e a taxa de polimerização (Rp) dos espécimes (n = 3; Ø = 6,5 mm; h = 0,8 mm) foram determinados por espectroscopia no NIR (banda em 6165 cm⁻¹ para dimetacrilatos e em 4156 cm⁻¹ e 4071 cm⁻¹ para silorano). Para os testes acima descritos, a fotopolimerização foi realizada com 740 mW/cm² x 27 s (Bluephase G2 – Ivoclar). A temperatura de transição vítrea (Tg), a tangente de delta (tan delta), o grau de heterogeneidade e a densidade de ligações cruzadas de espécimes (n = 3; 15 x 3 x 1 mm) com o máximo de conversão foram obtidos em analisador dinâmico-mecânico. A análise dos extratos obtidos após imersão dos espécimes (Ø = 12 mm; h = 0,8 mm; 970 mW/cm² x 30 s) em diclorometano foi realizada através de ¹H-NMR para verificar monômeros residuais. A cinética de polimerização de espécimes (n = 3; Ø = 5,5 mm; h = 1 mm) de todos os materiais, fotopolimerizados com Acticure 4000 – EXFO e filtro 320-500 nm, foi analisada sob variação de irradiância (3, 30 ou 200 mW/cm²) e de temperatura (23, 35 ou 60 °C) por espectroscopia no NIR (banda

em 6165 cm^{-1} para dimetacrilatos e em 4156 cm^{-1} para silorano). A influência da umidade a 23, 35 ou 60 °C na cinética de polimerização foi verificada para Filtek P90 e EsthetX HD. Para auxiliar na identificação de bandas que possam ser utilizadas para o GC do Filtek P90, as conversões de bandas referentes a anéis epóxicos selecionadas com a caracterização espectroscópica (Mid-IR e NIR) de monômeros modelos e do Filtek P90 sem carga foram comparadas com os valores encontrados no teste de titulação ácido-base desses materiais. Os dados dos testes laboratoriais, quando necessário, foram submetidos à Anova e ao Teste de Tukey ($\alpha < 0,05$).

RESULTADOS: O EHD apresentou a maior TP, estatisticamente semelhante ao NDUR e maior que o KAL e o P90, estatisticamente semelhantes. A Cvol do EHD foi superior à do NDUR, e o P90 e o KAL obtiveram os menores valores, estatisticamente semelhantes. O P90 apresentou o maior MeFlex, sem diferença entre os outros materiais. O EHD obteve o maior valor de RFlex, e o KAL e o NDUR apresentaram os menores valores, sem diferença entre eles. O NDUR apresentou o maior GC, seguido do EHD e KAL, e o P90 apresentou o menor valor. O EHD apresentou a maior Tg, seguido de P90, KAL e NDUR. O NDUR e o P90 apresentaram, respectivamente, a maior e a menor tan delta. O NDUR e o KAL apresentaram a maior e a menor homogeneidade, respectivamente. O P90 apresentou a maior densidade de ligações cruzadas, sem diferença entre os outros compósitos. Diferentemente do EHD e do KAL, o P90 e o NUR não apresentaram lixiviação de monômeros residuais. O P90 mostrou cinética de polimerização semelhante aos compósitos dimetacrilatos, inclusive sob variação de irradiância e temperatura. A umidade aumentou ligeiramente o $GC_{M\acute{a}x}$ do EHD a 23 e a 35 °C, porém a temperatura exerceu maior influência à 60° C. De uma maneira geral, a umidade não influenciou a cinética de polimerização do P90. Em Mid-IR, o P90 apresentou 60 % de conversão através da banda em 883 cm^{-1} , próximo ao valor obtido com a titulação. Já em NIR, há conversão em duas bandas distintas: em 4156 cm^{-1} (42%) e em 4071 cm^{-1} (65%).

CONCLUSÃO: o GC exerceu grande influência sobre os valores de TP. Altos valores de MeFlex e RFlex foram associados à alta densidade de ligações cruzadas. P90 e NDUR não apresentaram lixiviação de monômeros residuais. Um maior GC é obtido quando o compósito alcança alto valor de conversão até o ponto de vitrificação. O P90 mostrou comportamento semelhante aos compósitos baseados em dimetacrilatos quanto à cinética de polimerização, inclusive sob variação de irradiância e temperatura. De uma maneira geral, a

umidade não exerceu grande influência na cinética de polimerização do P90 e do EHD. Como não se sabe a composição exata do Filtek P90, pode-se dizer apenas que a conversão deste material é cerca de 40 %. O teste de titulação precisa ser aperfeiçoado e são necessários estudos adicionais para se validar a metodologia FTIR X titulação utilizada. Como a composição monomérica exata do Filtek P90 não é conhecida, não foi possível precisar a conversão deste material com os métodos empregados, porém pode-se dizer que este material apresenta, no mínimo, cerca de 40 % de conversão, dada pela banda em 4156 cm^{-1} .

Palavras-chave: Compósitos. Tensão de polimerização. Cinética de polimerização. Grau de conversão. Silorano.

ABSTRACT

Yamasaki LC. Composites based on dimethacrylate or silorane: characterization of kinetics and polymerization stress, with their respective determining parameters; polymer network formed evaluation by dynamic mechanical analysis and leachable extracts study [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2012. Versão Original.

OBJECTIVE: To characterize the interaction between polymerization kinetics and stress and its determining parameters, and evaluate polymer network quality and mechanical properties of commercial composites for posterior teeth based on dimethacrylate or silorane. Also, the influence of the intensity of the light source, temperature and humidity on the polymerization reaction was evaluated. Finally, the degree of conversion (DC) of the composite based on silorane was evaluated by spectroscopy and titration. **METHODS:** three "low shrinkage" composites were chosen: Kalore (KAL - GC America) and N'Durance (NDUR - Septodont), based on dimethacrylates, and Filtek P90 (P90 - 3MESPE), based on silorane. EsthetX HD (EHD - Dentsply) was used as a control. Polymerization stress (PS) of samples ($n = 5$, $\varnothing = 5$ mm; $h = 1$ mm, 10 min) was obtained using a universal testing machine. Volumetric shrinkage (VS) was determined in a linometer ($n = 3$, $\varnothing = 6$ mm, $h = 1.5$ mm, 10 min). Elastic modulus (E) and flexural strength (FS) ($n = 10$; $10 \times 2 \times 1$ mm) were obtained by three point bending test (8 mm between support, 0.5 mm/min). DC and polymerization rate (R_p) of specimen ($n = 3$, $\varnothing = 6.5$ mm, $h = 0.8$ mm) were determined by NIR spectroscopy (peak 6165 cm^{-1} for dimethacrylates and 4156 cm^{-1} and 4071 cm^{-1} for silorane). For these tests, photopolymerization was performed with $740\text{ mW/cm}^2 \times 27\text{ s}$ (Bluephase G2 - Ivoclar). Glass transition temperature (T_g), loss tangent (LT), degree of heterogeneity and crosslink density of specimens ($n = 3$, $15 \times 3 \times 1$ mm) with maximum conversion was obtained in a dynamic mechanical analyzer. Analysis of extracts obtained after specimen immersion ($\varnothing = 12$ mm, $h = 0.8$ mm; $970\text{ mW/cm}^2 \times 30\text{ s}$) in dichloromethane was carried out using $^1\text{H-NMR}$ to determine residual monomers. Polymerization kinetics of specimens ($n = 3$; $\varnothing = 5.5$ mm, $h = 1$ mm) of all materials cured with Acticure 4000 - EXFO and 320-500 nm filter, was analyzed using different levels of irradiance (3, 30 or 200 mW/cm^2) and temperature (23, 35 or 60°C) by NIR spectroscopy (peak 6165 cm^{-1} for dimethacrylates and 4156 cm^{-1} for silorane). The influence of moisture at 23, 35 or 60°C on polymerization kinetics was observed for Filtek P90 and EsthetX HD. To assist

in the identification of peaks that can be used to calculate the conversion of Filtek P90, peaks related to epoxy rings selected with the spectroscopic characterization (Mid-IR and NIR) of model monomers and Filtek P90 (after filler extraction with acetone) were compared with the values found in acid-base titration test of these materials. Data were submitted to ANOVA and Tukey's test ($\alpha < 0.05$). RESULTS: EHD showed the greatest TP, statistically similar to NDUR and greater than KAL and P90, statistically similar. EHD Cvol was superior to NDUR, and P90 and KAL had the lowest and statistically similar values. P90 had the highest MeFLex, with no difference between other materials. EHD had the highest RFLex value, and NDUR and KAL, the lowest one, with no difference between them. NDUR had the highest DC, followed by EHD and KAL, and P90 had the lowest value. EHD showed the highest Tg, followed by P90 and KAL and NDUR. NDUR and P90 showed respectively the highest and lowest LT. NDUR and KAL had the highest and the lowest homogeneity, respectively. P90 had the highest crosslink density, with no difference between other composites. Unlike EHD and KAL, NUR and P90 showed no leachable monomers. P90 showed similar polymerization kinetics to dimethacrylate composites, even with irradiation and temperature variation. Moisture slightly increased the DC of EHD at 23 and 35 °C, and temperature showed greater influence at 60 °C. In general, moisture did not influence P90 polymerization kinetics. P90 showed 60 % conversion in Mid-IR over the peak 883 cm^{-1} , similar to the value obtained with titration. Two distinct peaks showed conversion in NIR: 4156 cm^{-1} (42 %) and 4071 cm^{-1} (65 %). CONCLUSION: DC had a great influence on PS values. Higher E and FS values were associated with higher crosslink density. NDUR and P90 showed no leachable monomers. A higher DC is obtained when the composite reaches high values of conversion before vitrification. P90 showed similar behavior to composites based on dimethacrylate regarding the polymerization kinetics, including under variation of irradiance and temperature. In general, moisture does not great influence P90 and EHD polymerization kinetics. As the exact composition of P90 is unknown, it was not possible to specify the conversion of this material with the methods employed, but it can be said that this material exhibits at least about 40 % conversion, provided by the peak 4156 cm^{-1} .

Keywords: Composite. Polymerization stress. Polymerization kinetics. Degree of conversion. Silorane.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$^1\text{H-NMR}$	Ressonância nuclear magnética de prótons
AC	Autoaceleração
AD	Autodesaceleração
Bis-EMA	Bisfenol A dimetacrilato etoxilado
Bis-GMA	Bisfenol A glicol dimetacrilato
C=C	Ligação vinílica
CHO	Óxido de ciclohexano
Cvol	Contração volumétrica
C- α	Carbono α
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DTGS	Detector de sulfato de triglicina
E*	Módulo de elasticidade complexo
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
EDMAB	Etil 4-dimetil aminobenzoato
EEC	3,4-epóxi ciclohexilmetil 3,4-ciclohexano carboxilato
EHD	Esthet X HD
Fator C	Fator de configuração cavitária
FIR	Infravermelho distante
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GC	Grau de conversão
GC na $R_{p\text{Máx}}$	Grau de conversão na taxa máxima de polimerização
$GC_{\text{Máx}}$	Grau máximo de conversão
HCl	Ácido clorídrico
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietila
I	Irradiância
InGaAs	Arseneto de índio-gálio
KAL	Kalore
KBr	Brometo de potássio
Kp	Taxa de propagação
Kt	Taxa de terminação

LVDT	Tansdutor de deslocamento linear variável
MeFlex	Módulo de elasticidade em flexão
MHP	Metacrilatos fosforilados
Mid-IR	Infravermelho médio
NaOH	Hidróxido de sódio
NDUR	N´Durance
NIR	Infravermelho próximo
NMR	Ressonância nuclear magnética
P90	Filtek P90
PIPS	Separação de fases induzida por polimerização
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
RFlex	Resistência à flexão
Rp	Taxa de polimerização
Rp em GC _{2-5%}	Taxa de polimerização entre 2 e 5 % de conversão
Rp _{Máx}	Taxa máxima de polimerização
t	Tempo
tan delta	Tangente de delta
Tc	Temperatura de cura
TEGDMA	Trietilenoglicol dimetacrilato
Tg	Temperatura de transição vítrea
t _{Máx}	Tempo para atingir a taxa máxima de polimerização
TP	Tensão de polimerização
UDMA	Uretano dimetacrilato
UV	Ultravioleta
v	Densidade de ligações cruzadas
vol	Volume
WHH	Largura na metade da altura da curva de tan delta
Δv	Variação dos níveis vibracionais das moléculas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 QUÍMICA DA POLIMERIZAÇÃO	20
2.1.1 Estrutura monomérica	20
2.1.2 Mecanismos de polimerização	26
2.1.2.1 Polimerização radicalar	26
2.1.2.2 Polimerização catiônica	30
2.1.3 Determinantes da cinética	36
2.2 TENSÃO DE POLIMERIZAÇÃO	38
2.2.1 Fatores relacionados à tensão de polimerização	38
2.2.2 Instrumentação	42
2.3 FERRAMENTAS ANALÍTICAS	44
2.3.1 Espectroscopia	44
2.3.2 Titulação	47
2.3.3 Análise dinâmico-mecânica	48
3 PROPOSIÇÃO	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 MATERIAL	53
4.2 TENSÃO DE POLIMERIZAÇÃO	54
4.3 CONTRAÇÃO VOLUMÉTRICA	56
4.4 MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO E RESISTÊNCIA À FLEXÃO	57
4.5 GRAU DE CONVERSÃO E CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO	59
4.6 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA, TANGENTE DE DELTA, GRAU DE HETEROGENEIDADE E DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS	60
4.7 ESTUDO DE EXTRAÇÃO COM ANÁLISE ATRAVÉS DE RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (NMR, NA SIGLA EM INGLÊS)	61
4.8 CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO COM VARIAÇÃO DE IRRADIÂNCIA, DE TEMPERATURA E UMIDADE A DIFERENTES TEMPERATURAS	63
4.9 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TITULAÇÃO	65
4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA	71
5 RESULTADOS	72

5.1 PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E FENÔMENOS RELACIONADOS A RESINAS COMPOSTAS DE “BAIXA CONTRAÇÃO”	72
5.1.1 Tensão de polimerização, contração volumétrica, módulo de elasticidade em flexão, resistência à flexão e grau máximo de conversão	72
5.1.2 Análise dinâmico-mecânica	75
5.1.3 Estudo dos extratos lixiviáveis através de ressonância nuclear magnética (NMR na sigla em inglês).....	76
5.1.4 Cinética de polimerização	82
5.2 INFLUÊNCIA DE ALGUNS FATORES NA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO....	84
5.2.1 Influência da irradiância	84
5.2.2 Influência da temperatura.....	89
5.2.3 Influência da umidade a diferentes temperaturas	93
5.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	97
5.3.1 Infravermelho médio (Mid-IR, na sigla em inglês)	97
5.3.2 Infravermelho próximo (NIR, na sigla em inglês)	102
5.4 TITULAÇÃO	106
6 DISCUSSÃO	108
6.1 PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E FENÔMENOS RELACIONADOS A RESINAS COMPOSTAS DE “BAIXA CONTRAÇÃO”	109
6.2 ESTUDO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO SOB INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE IRRADIÂNCIA, DE TEMPERATURA OU DE UMIDADE A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	120
6.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TITULAÇÃO	124
7 CONCLUSÕES	130
REFERÊNCIAS.....	132
APÊNDICES	150

1 INTRODUÇÃO

A escolha do material para restaurações diretas de dentes posteriores mudou significativamente nos últimos trinta anos e, atualmente, há uma crescente demanda por restaurações estéticas em resinas compostas (1-3). No entanto, ainda existe uma grande limitação quanto à longevidade e à performance dessas restaurações, quando comparadas às de amálgama, já que o material polimérico sofre maior degradação e está sujeito a tensões resultantes do processo de polimerização. Estas duas limitações dos compósitos foram correlacionadas à perda do selamento interfacial (4-6), microinfiltração (7), sensibilidade pós-operatória, desgaste e cárie secundária (8), sendo esta última uma das principais razões para a substituição das restaurações com resina composta (9, 10).

Um fator que recebeu bastante atenção nos últimos anos é a contração volumétrica de cerca de 2 a 4 % inerente da polimerização de metacrilatos (11-13). Como o material está confinado pela adesão às paredes cavitárias, a contração gera tensão na interface entre o dente e a restauração (14, 15). A contração relaciona-se diretamente com o grau de conversão desses polímeros (16) e, consequentemente, com a tensão distribuída pela interface adesiva (17). Além de influenciar a contração, valores elevados de conversão também contribuem para o aumento do módulo de elasticidade/grau de ligações cruzadas do material, e este fator também se relaciona diretamente com a tensão (18). Em outras palavras, a conversão influencia a tensão indiretamente através da contração e do módulo de elasticidade. É importante lembrar que o conteúdo inorgânico também influencia a magnitude de contração (19) e o módulo de elasticidade (18) e, portanto, também influencia a tensão (18, 20). Considerando-se a complexa interação entre todos esses fatores, não é surpreendente que os estudos até hoje tenham sido incapazes de determinar o fator mais importante no desenvolvimento de tensões (21), o que sofre complicações adicionais quando materiais comerciais são comparados, cujas composições são diferentes (22).

Algumas estratégias clínicas são utilizadas para tentar minimizar a tensão de polimerização, tais como a inserção do material na cavidade dentária em incrementos e/ou a utilização de métodos de fotopolimerização com baixa irradiância inicial. Esta última medida, no entanto, se mostrou ineficiente em prorrogar o

desenvolvimento de módulo de elasticidade nos materiais poliméricos para controlar o desenvolvimento de tensões (23, 24). Por sua vez, modificações na formulação dos compósitos, tanto na porção inorgânica como na matriz orgânica, mostraram-se mais promissoras na redução da tensão de polimerização (25). Por exemplo, foram desenvolvidos materiais a base de dimetacrilatos com monômeros de alto peso molecular, o que reduz a concentração de grupos funcionais disponíveis para reagir, inerentemente diminuindo a contração (26-28). Outros exemplos incluem materiais que desenvolvem heterogeneidade durante a polimerização, de maneira controlada, o que minimiza as tensões residuais na rede polimérica através de relaxação na interface das diferentes fases formadas (29). Ainda, estritamente sob o ponto de vista dos materiais, outra solução proposta foi a síntese de um compósito com um novo sistema de monômeros, baseado em silorano (30). A polimerização catiônica através de abertura dos anéis oxirano deste material epóxico apresenta, intrinsecamente, menor contração de polimerização quando comparado com materiais com polimerização através de radicais livres (30). Estudos preliminares mostraram reduções de tensão com este material (31, 32). Outra vantagem desse material é a hidrofobicidade promovida pelo siloxano, presente em sua estrutura molecular, que apresenta baixa susceptibilidade à degradação em meio bucal promovida por enzimas salivares do grupo colesterase e esterase (33-35). Além disso, diminui a sorção e solubilidade do compósito, o qual apresentou valores menores que um compósito a base de dimetacrilato (36, 37). Apesar do crescente número de estudos laboratoriais para o material a base de silorano, dificuldades na determinação da conversão impedem conclusões definitivas sobre a causa da redução da tensão de polimerização (menor conversão/módulo ou menor contração) (38). Além disso, ainda existem alguns aspectos que não foram bem elucidados para o material a base de silorano, como a influência da irradiância, temperatura e umidade sobre a taxa de polimerização, por exemplo. Estes aspectos foram bastante explorados para os dimetacrilatos e se sabe que maiores taxas de polimerização alcançadas com maiores irradiâncias e/ou temperaturas levam a maiores valores de grau de conversão final (39-41). No caso de resinas epóxicas, o aumento de temperatura acelera a reação de polimerização, e a umidade pode influenciar a mesma, uma vez que doadores de prótons, como a água, participam de reações catiônicas (42, 43). No entanto, especificamente para o material baseado em monômeros silorano, não são encontrados trabalhos na literatura.

Em vista da recente introdução de compósitos propostos a diminuir a contração e a tensão de polimerização, este estudo caracterizou-os quanto a aspectos como a tensão de polimerização e seus fatores determinantes, qualidade da rede polimérica e propriedade mecânica, comparados com um compósito dimetacrilato convencional como controle. Como polimerizações de materiais epóxicos são pouco exploradas como materiais odontológicos e com a introdução de um compósito baseado neste tipo de monômero, a cinética de polimerização deste material junto com a de dimetacrilatos foi analisada sob influência de parâmetros clinicamente relevantes como a temperatura, irradiância e umidade. Além disso, o material a base de silorano foi avaliado sistematicamente quanto a métodos disponíveis para determinação do grau de conversão.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 QUÍMICA DA POLIMERIZAÇÃO

2.1.1 Estrutura monomérica

Um dos primeiros materiais utilizados em restaurações estéticas diretas em dentes anteriores foram as resinas compostas baseadas em monômeros de (poli) metilmetacrilato (44). Entretanto, a falta de união entre as partículas de carga e a matriz resultou em deficiências clínicas e fracassos prematuros (44). Em 1962, Bowen R.L. sintetizou o monômero Bis-GMA (Bisfenol A glicol dimetacrilato) a partir do etileno glicol do bisfenol A e do ácido metacrílico. Além disso, empregou um silano para revestir as partículas de carga e possibilitar a adesão química com a matriz (45). Com isso, se deu início à era dos compósitos odontológicos modernos.

Desde os estudos de Bowen, a constituição básica dos compósitos odontológicos pouco se modificou (46, 47). Outros monômeros foram incluídos para facilitar a incorporação de maiores quantidades de carga e melhorar as características de manipulação, mas a rede polimérica ainda é essencialmente baseada em metacrilatos, para a maioria dos materiais disponíveis comercialmente (25). A evolução do componente inorgânico foi muito mais significativa, com a otimização da distribuição de partículas (44), adição de partículas radiopacas (48, 49), entre outras.

O Bis-GMA (Figura 2.1) é o monômero utilizado na maioria dos compósitos resinosos comerciais. Este dimetacrilato bifuncional tem duplas ligações de carbono reativas em ambas as extremidades e estrutura central rígida com dois anéis aromáticos, que constituem barreiras à rotação molecular e conferem rigidez ao material. (47). Seu peso molecular relativamente alto (massa molar = 512 g/mol) e, conseqüentemente, a menor densidade de ligações insaturadas, contribuiu para a diminuição da contração de polimerização em relação ao metacrilato de metila (47). No entanto, a presença de grupos hidroxila e fortes ligações secundárias do tipo ponte de hidrogênio levam à alta viscosidade em temperatura ambiente (47). A alta

viscosidade, aliada à rigidez e o alto peso molecular, reduzem a mobilidade das cadeias, o que, por sua vez, impedem que graus de conversão maiores que 40 % sejam atingidos no homopolímero (50). Além disso, a alta viscosidade dificulta a incorporação de carga à matriz, prejudicando as propriedades mecânicas.

Figura 2.1 – Estrutura molecular do monômero Bis-GMA

Para diminuir a viscosidade e possibilitar maior inserção de partículas de carga a fim de aumentar a resistência e a dureza, e diminuir o coeficiente de expansão térmica, foram acrescentados monômeros diluentes de baixo peso molecular como o TEGDMA (tri-etileno glicol dimetacrilato) (Figura 2.2), com massa molar de 286 g/mol. (51). Esta molécula é linear, flexível devido à presença de grupos éter e com ligações insaturadas em ambas as extremidades. Em misturas de Bis-GMA/TEGDMA, ele funciona como um diluente, o que contribui para um aumento do módulo de elasticidade, uma vez que possibilita maior inserção de carga e aumenta a rigidez do material. Misturas ricas em TEGDMA possuem elevado grau de conversão (52), porém, com o aumento da concentração ocorre maior contração de polimerização (50), e em resinas sem carga há um aumento da tensão de polimerização, que está diretamente relacionada ao aumento do grau de conversão e ao maior número de duplas ligações por unidade de volume.

Figura 2.2 – Estrutura molecular do monômero TEGDMA

Devido ao desenvolvimento de maiores valores de contração e tensão de polimerização, a quantidade de dimetacrilatos de baixo peso molecular que podem ser utilizados nos compósitos é limitada. Na tentativa de obter alta conversão com baixa contração volumétrica, outros monômeros com baixa viscosidade, porém com alto peso molecular, como o UDMA (uretano dimetacrilato) (Figura 2.3) e o Bis-EMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilado) (Figura 2.4) passaram a ser utilizados em

diversos compósitos comerciais. O UDMA tem peso molecular (massa molar = 470 g/mol) próximo ao do Bis-GMA, mas apresenta baixa viscosidade, pois a ligação intermolecular proveniente dos grupos uretano e carbonila é mais fraca do que a ligação formada pelos grupamentos hidroxila do Bis-GMA (53). A maior flexibilidade também está relacionada à ausência de estruturas aromáticas (47). Estas características somadas às reações de transferência do grupo imino (53), fazem com que o homopolímero atinja 70 % de conversão (50). O Bis-EMA, monômero de alto peso molecular (massa molar = 540 g/mol), é obtido através de modificação na molécula de Bis-GMA, resultando em um análogo não-hidroxilado (54). Este monômero possui peso molecular maior que o do Bis-GMA, o que contribui para uma menor contração (53, 54). Os grupamentos pendentes de hidroxila são etoxilados, o que diminui a hidrofilia e principalmente a viscosidade extremamente alta do Bis-GMA (54). A rigidez da estrutura é mantida, mas a viscosidade diminui significativamente devido à redução das interações moleculares. Isso tudo contribui para o aumento da reatividade, que levam a grau de conversão de cerca de 50 % em homopolimerizações (53).

Figura 2.3 – Estrutura molecular do monômero UDMA

Figura 2.4 – Estrutura molecular do monômero Bis-EMA

As principais propriedades físicas e químicas dos monômeros mais utilizados em Odontologia estão no Quadro 2.1.

Monômeros	Massa Molar (g/mol)	Viscosidade (Pa.s 25°C)	Tg* (°C)	Contração Volumétrica (%)	Grau de Conversão (%)
Bis-GMA	512	1200	-7	6.1	39
TEGDMA	286	0.011	-83	14.3	76
UDMA	470	23	-35	6.7	70
Bis-EMA	540	0.9	-46	5.7	52

Quadro 2.1 - Propriedades dos monômeros: Bis-GMA, TEGDMA, UDMA e Bis-EMA (53-56)

Recentemente, novos monômeros a base de dimetacrilatos, como o derivado do dímero ácido e o chamado DX-511, vêm sendo utilizados juntamente com dimetacrilatos convencionais para tentar diminuir a contração e o desenvolvimento de tensão de polimerização (29, 57).

O compósito N'DuranceTM (Septodont, Louisville, CO, EUA) é atualmente o material que possui monômeros dimetacrilatos derivados do dímero ácido. O dímero ácido pertence à classe dos ácidos carboxílicos cicloalifáticos e é um ácido dibásico com alto peso molecular, que pode ser polimerizado diretamente com álcoois e polióis para formar poliéteres (58). A estrutura nuclear é composta por porções alifáticas lineares e cíclicas. É derivado do ácido linoleico, que é um ácido graxo essencial e um dos principais constituintes de muitos óleos vegetais (29). O elevado peso molecular (massa molar = 847 g/mol) do dimetacrilato derivado do dímero ácido (Figura 2.5) diminui a concentração inicial de duplas ligações e confere uma baixa contração de polimerização ao material, apesar da alta conversão alcançada. Em um estudo de caracterização, o material apresentou o maior grau de conversão dentre os compósitos de baixa contração selecionados, e boas propriedades mecânicas (26). A alta conversão, aliada à característica hidrofóbica, reduz a sorção e solubilidade do material, diminuindo o potencial de monômeros não reagidos serem lixiviados (26). Segundo o fabricante, este material apresenta separação de fases induzida por polimerização (PIPS, na sigla em inglês) (Figura 2.6) que contribui para a diminuição da contração de polimerização.

Figura 2.5 – Estrutura molecular do monômero derivado do dímero ácido

Figura 2.6 – Esquema representativo retirado do perfil técnico do N'Durance™ (59). Monômeros dimetacrilatos convencionais não polimerizados (A) e após a polimerização (B). Monômeros dimetacrilatos do N'Durance não polimerizados (C) e após a polimerização (D), mostrando a separação de fases

O monômero DX-511, licenciado pela DuPont, é componente do compósito Kalore^(TM) (GC America Inc., Alsip, Illinois, EUA) e baseado em uretano dimetacrilato. O elevado peso molecular (massa molar = 895 g/mol) e o longo e rígido núcleo são considerados os responsáveis pela redução da contração volumétrica devido ao menor número de duplas ligações de carbono estar presente, e por impedir a deformação do monômero, respectivamente (60). As extremidades reativas flexíveis compensam a reatividade reduzida associada a monômeros de cadeias longas (Figura 2.7). Comparado com compósito convencional, o Kalore apresentou menores valores de tensão e contração de polimerização (27, 28, 61). Em estudo que avaliou a contração volumétrica em tempo real, o Kalore apresentou cerca de 2 % de contração de polimerização total após 640 s, sendo estatisticamente inferior aos outros compósitos a base de dimetacrilatos testados, exceto o Grandia Direct X, com valor semelhante (28). Com relação à tensão de polimerização, o Kalore e o Grandia Direct X também foram semelhantes entre si, com os menores valores dentre os compósitos testados, sendo 3,1 e 2,9 MPa, respectivamente (27).

Figura 2.7 – Estrutura molecular do monômero DX-511

Outra alternativa foi a elaboração de um compósito, o Filtek P90^(TM) (3M ESPE, St. Paul, MN, EUA), baseado em um novo sistema de monômeros, cuja polimerização dá-se através de uma reação catiônica por abertura de anéis do grupamento epóxi de monômeros silorano. Este monômero é uma molécula tetrafuncional constituída por uma estrutura de siloxano e anéis cicloalifáticos oxirano, que conferem hidrofobicidade e baixa contração de polimerização, respectivamente (30) (Figura 2.8). O material apresentou menor contração de polimerização comparado com alguns metacrilatos (30) e, em estudos de comparação com os compósitos a base de dimetacrilatos, sua microdureza Knoop não se alterou mesmo após 30 dias de armazenamento em água, e exibiu os menores valores de microinfiltração (62).

Figura 2.8 – Estrutura molecular do silorano

2.1.2 Mecanismos de polimerização

2.1.2.1 Polimerização radicalar

A maioria dos compósitos odontológicos é baseada em monômeros dimetacrilatos e polimeriza através de uma reação de adição, a qual se inicia através de radicais livres e resulta na formação de uma cadeia polimérica que, através de ligações cruzadas intermoleculares, gera uma rede tridimensional. Para compósitos fotoativados, este processo envolve três estágios (63), que serão descritos a seguir:

Iniciação

O sistema de iniciação é constituído por um fotoiniciador, geralmente a canforoquinona (Figura 2.9A), que absorve luz com comprimento de onda entre 400 e 550 nm (64-67), e uma amina terciária (aromática ou alifática) co-iniciadora, como por exemplo, o etil 4-dimetil aminobenzoato (EDMAB), base doadora de elétrons (Figura 2.9B).

Figura 2.9 – Sistema iniciador: (A) Canforoquinona; (B) Etil 4-dimetil aminobenzoato

Ao ser exposta à luz no comprimento de onda de aproximadamente 468 nm, a canforoquinona passa de um estado estável para um excitado (triplete) e abstrai um próton da amina (67-69), formando um complexo excitado (exciplexo), que, por sua vez, origina dois radicais livres (64, 70). O radical derivado da canforoquinona, a cetila, é inativo ou pode, eventualmente, transferir o próton para o outro radical formado e retornar a molécula ao seu estado original (70, 71). O radical amino tem energia suficiente para atacar uma dupla ligação vinílica e é o responsável pelo início da reação de polimerização (64, 68) (Figura 2.10).

Figura 2.10 – Mecanismo de iniciação da reação de polimerização entre canforoquinona e o etil 4-dimetil aminobenzoato

Propagação

Assim que o primeiro radical é transferido para a primeira ligação vinílica de um monômero, forma-se um macro-radical, ou núcleo de polimerização (72). Este radical então reage com outros monômeros, os quais serão sequencialmente adicionados até a formação de um polímero (53, 73). Para os metacrilatos, essa reação ocorre quase que instantaneamente e é exotérmica. Mesmo com o material protegido da luz, há possibilidade de autopolimerização dos monômeros dentro do frasco, catalisados por impurezas remanescentes do processo de síntese (74). Para que isso seja evitado, inibidores são adicionados ao material (74). Os radicais livres gerados reagem preferencialmente com agentes inibidores, e só após o consumo completo, a propagação continua.

Terminação

A terminação da cadeia pode ocorrer por terminação bimolecular ou por transferência de cadeia (44). A primeira situação ocorre quando dois macrorradicais

se encontram, e a segunda ocorre quando um radical encontra um monômero e transfere para ele seu elétron, transformando o monômero em um radical e se tornando um polímero morto (46).

A taxa em que a reação de polimerização (R_p) ocorre é definida pela razão entre a taxa de propagação (K_p) e a taxa de terminação (K_t) (46). No início da reação, quando a oferta de monômeros é alta, tanto a terminação como a propagação são químico-controladas, ou seja, dependem apenas da disponibilidade dos reagentes. Conforme a reação progride e a viscosidade aumenta, a terminação, que depende da difusão de macro-radicais, torna-se difuso-controlada, o que causa diminuição de K_t . Ao mesmo tempo, a propagação, que depende da difusão de moléculas pequenas (monômeros), é favorecida (46, 75, 76). Em outras palavras, não há competição entre propagação e terminação, já que esta última é inibida pela crescente viscosidade do meio, e a taxa de reação é determinada pela propagação. Portanto, apesar da concentração dos monômeros estar diminuindo, há um aumento abrupto na taxa de reação, fenômeno conhecido como autoaceleração (46) (Figura 2.11A). Para os metacrilatos comumente usados em Odontologia, o ponto gel, caracterizado pela formação de uma fase insolúvel e estável a altas temperaturas, é atingido em valores de conversão menores do que 5 % (77, 78).

A reação continua com o aumento da viscosidade do meio e da exotermia reacional, e, quando K_p se iguala a K_t , a taxa máxima de polimerização ($R_{p_{Máx}}$) é atingida (Figura 2.11A). Este é um marco importante na polimerização radicalar: o grau de conversão em que a taxa máxima é atingido marca a vitrificação do material (Figura 2.11B). A partir desse ponto, a propagação também se torna difuso-controlada, e a taxa de polimerização diminui marcadamente, num fenômeno denominado autodesaceleração (46, 76, 79, 80) (Figura 2.11A). Especialmente para reações que acontecem à temperatura ambiente, o ponto de vitrificação também indica que a temperatura de transição vítrea (T_g , determinada para os metacrilatos na ordem de 90-120 °C) da rede polimérica formada até ali é maior do que a temperatura da reação (23 °C) (81). Isso significa que a rede torna-se permanentemente rígida, e deslizamentos entre as cadeias formadas ficam bastante dificultados, a não ser que a temperatura do material seja artificialmente elevada para além da T_g . Essa é uma característica de polímeros termo-fixos (72). A partir deste estágio, o contínuo aumento da viscosidade impede a mobilidade das espécies reativas e a R_p declina e se aproxima de zero (39, 78). Essa é a razão pela

qual muito comumente o término da reação ocorre antes que todas as ligações vinílicas $C=C$ sejam consumidas (47, 70, 82), ficando presentes nos monômeros que não reagiram (monômero residual) ou nos que reagiram parcialmente com as cadeias poliméricas (grupamento pendente). Os monômeros residuais podem ser dissolvidos e lixiviados por difusão da água ou solventes orgânicos e causar irritação na mucosa oral (70, 83-86), e as duplas ligações pendentes, apesar de serem insolúveis, conferem um efeito plastificante no polímero. Alguns macro-radicais podem sobreviver encapsulados na massa de polímero por até 118 h (73) e tornam-se inativos ao decaírem para um estado de menor energia.

Figura 2.11 – (A) Curva representativa da cinética da reação de polimerização de monômeros dimetacrilatos com a taxa de polimerização (R_p) em função do tempo (t): autoaceleração (AC), autodesaceleração (AD), taxa máxima de polimerização ($R_{p_{máx}}$) e tempo para atingir a $R_{p_{máx}}$ ($t_{máx}$). (B) Curva representativa da cinética com a taxa de polimerização (R_p) em função do grau de conversão (GC): grau de conversão na taxa máxima de polimerização (GC na $R_{p_{máx}}$) mostra o ponto de vitrificação

Esse curso de polimerização tem como consequência a formação de uma rede polimérica heterogênea, especialmente quando monômeros com grande tendência para ciclização estão envolvidos, pois há regiões com diferentes graus de conversão (87-89). Isto pode prejudicar suas propriedades uma vez que regiões com menor conversão são mais susceptíveis à degradação química, ao manchamento e à propagação de trincas (90, 91).

É importante salientar que o ponto gel e o de vitrificação são considerados momentos importantes no desenvolvimento de tensões de polimerização. Materiais que apresentam menor velocidade de reação apresentariam fases pré-gel e pré-vitrificação prolongadas e desenvolveriam valores de tensão mais baixos (92, 93). No entanto, alguns autores consideram que o alívio de tensões esteja relacionado à relaxação das cadeias poliméricas, que pode ocorrer até que o ponto de vitrificação seja atingido (93, 94).

2.1.2.2 Polimerização catiônica

Polimerizações iônicas, principalmente as catiônicas, apresentam dificuldades experimentais envolvidas em seu estudo e, por isso, não são tão bem entendidas como as polimerizações radicalares (72). Existem algumas diferenças entre esses dois tipos de reações de polimerização. A dependência da taxa de polimerização em relação à intensidade de luz é de meia-ordem para a polimerização radicalar ($R_p \sim I^{1/2}$) e de primeira ordem para a polimerização catiônica ($R_p \sim I$) (72). Dessa maneira, no caso da polimerização radicalar, para que a taxa de polimerização dobre, irradiância quatro vezes maiores são necessárias, enquanto que na polimerização catiônica, dobrar a irradiância é suficiente. Em geral, fotopolimerizações radicalares tendem a ter a taxa de reação significativamente diminuída com o término da irradiação, enquanto que a maioria da fotopolimerizações catiônicas, uma vez iniciadas, continuam na ausência de luz (72). No entanto, isto ocorre apenas em sistemas altamente purificados, onde a concentração das espécies reativas permanece constante devido a não haver nenhum componente no sistema que consiga terminar irreversivelmente a propagação dessas espécies (72).

A polimerização catiônica por abertura de anéis é uma reação em cadeia, que consiste em uma sequência de iniciação, propagação e terminação. Depende da formação e propagação de espécies iônicas positivas e necessita de monômeros cíclicos com uma ligação na estrutura do anel facilmente propensa ao ataque por essas espécies iniciadoras (72). É limitada a monômeros com substituintes liberadores de elétrons, que são capazes de estabilizar as espécies reativas. Ao contrário da polimerização radicalar, sua terminação nunca envolve a reação bimolecular entre duas cadeias de polímero em propagação de carga semelhante (72).

Éteres apresentam uma forte ligação carbono-oxigênio e, por isso, a polimerização de éteres cíclicos geralmente é iniciada apenas por espécies catiônicas, com exceção do anel oxirano (ou epóxico), cuja iniciação de polimerização pode acontecer também com iniciadores aniônicos devido ao elevado grau de tensão no anel de três membros (72). Além disso, esses monômeros têm a presença de um heteroátomo no anel, que proporciona um local para o ataque

nucleofílico ou eletrofílico por uma espécie iniciadora, resultando na iniciação e subsequente propagação por abertura do anel (72).

Fotoiniciadores como os sais de diariliodônio ($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{Z}^-$) e triarilsulfônio ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{Z}^-$), onde Z é um ânion não-nucleofílico e fotoestável, como o tetrafluoroborato (BF_4^-), o hexafluoroantimonato (SbF_6^-), o tetraerfluorofenilborato [$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$] ou o hexafluorofosfato (PF_6^-), são eficazes em polimerização catiônica com ultra-violeta (72, 95). Este sistema iniciador pode ser fotoativado com luz visível através da introdução de canforoquinona (96), como será explicado mais adiante.

A Figura 2.12 representa a polimerização catiônica por abertura de anéis de qualquer monômero éter cíclico, como o óxido de ciclohexano, com o sal de diariliodônio como fotoiniciador. O sal de diariliodônio ($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{Z}^-$) é excitado pela irradiação UV, com consequente fragmentação em uma série de espécies reativas. A reação dessas espécies com um componente protogênico (monômero, solvente, vestígios de água ou álcool) produz ácidos de Bronsted, HZ (HBF_4 , HPF_6 , HAsF_6 , HSbF_6) (passo 1), que, devido à elevada acidez, rapidamente protonam o éter cíclico à temperatura ambiente, originando os íons oxônio secundários e os contra-íons (passo 2) (42). Esta reação é exotérmica e provavelmente ocorre com pouca ou nenhuma energia de ativação (97). Os íons oxônio secundários sofrem ataque de um monômero éter cíclico nucleofílico para produzir os íons oxônio terciários (passo 3) (42). Como o óxido de ciclohexano é um monômero com anel epóxico altamente tensionado e não possui nenhum meio estrutural ou eletrônico que pode estabilizar o íon oxônio secundário, a transformação em íon oxônio terciário é rápida e eficiente. A energia de ativação para esta reação é relativamente baixa e é termicamente acessível à temperatura ambiente. Quando a abertura de anel ocorre, o alívio da tensão do anel epóxico do óxido de ciclohexano gera uma grande quantidade de calor. Quando esta energia supera a barreira da energia de ativação do próximo passo, com consequente liberação de adicional entalpia de polimerização, permite a continuação da reação (42). O óxido de ciclohexano pertence à classe I de monômeros altamente reativos. Neste caso, este período de indução é menor que a de monômeros menos reativos, e a iniciação ocorre com o ataque nucleofílico do oxigênio de um monômero éter cíclico no carbono α (C- α) do íon oxônio terciário, elétron deficiente devido ao oxigênio adjacente carregado positivamente (passo 4) (42, 72).

Polimerizações por abertura de anéis são polimerizações por cadeia, na qual monômeros não reagem entre si e a propagação só ocorre com a adição sucessiva de monômeros ao centro reativo para a formação do polímero (44). No entanto, este tipo de polimerização difere das polimerizações por cadeia de monômeros com duplas ligações de carbono, pois podem apresentar constantes da taxa de propagação (k_p) similares às constantes da taxa de propagação de polimerizações por etapas (*step polymerization*, no termo em inglês) (72). Neste último tipo de polimerização, essas constantes são muito menores, pois os monômeros reagem entre si, formando dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros para então formar as grandes cadeias poliméricas e isto faz com que cadeias poliméricas com elevado peso só apareçam em altos graus de conversão (72). Em outras palavras, enquanto na polimerização por cadeia de monômeros com duplas ligações de carbono moléculas de elevado peso molecular estão presentes em todas as porcentagens de conversão, inclusive nas mais baixas, na polimerização por etapas, elas são obtidas apenas próximo ao fim da reação (Figura 2.14) (72). Isto significa que as restrições de mobilidade na rede polimérica apenas ocorrerão em conversões mais elevadas, atrasando o ponto gel e o ponto de vitrificação em relação à conversão (98, 99).

Figura 2.14 – Representação de curvas com peso molecular em função da conversão para polimerizações por cadeia (A) e para polimerizações por etapas (B)

Existem duas fases na polimerização catiônica por abertura de anéis de monômero epóxico cicloalifático difuncional, com sal de diariliodônio como iniciador e um fotossensibilizador (100) (Figura 2.15). A primeira é considerada como autoacelerada ou autocatalítica e ocorre em baixos graus de conversão (até cerca

de 15 %), com a propagação aumentando até um máximo antes de desacelerar. De maneira análoga aos sistemas radiculares, o início da reação é controlado pela oferta de espécies reativas, até que a mobilidade do meio aumente e dificulte a terminação (fase difuso-controlada), levando à autoaceleração e posteriormente à vitrificação e desaceleração (100). No entanto, para sistemas catiônicos que envolvem monômeros epóxicos cicloalifáticos difuncionais, o ponto de vitrificação ($T_c = T_g$), à temperatura ambiente, ocorre em grau de conversão posterior ao da taxa máxima de polimerização, diferentemente do que ocorre em sistemas de polimerização radiculares de resinas acrilato (100, 101) (Figura 2.15).

Figura 2.15 – Esquema representativo da taxa de polimerização em função do grau de conversão da polimerização catiônica por abertura de anéis de monômero epóxico cicloalifático difuncional

A terminação ocorre em diferentes graus de combinação do cabocátion de propagação com qualquer contra-íon ou um ânion derivado do contra-íon. Transferência de um ânion do contra-íon, por exemplo, ocorre em vários graus, dependendo da estabilidade do contra-íon (72). Por exemplo, contra-íons como o $(PF_6)^-$ têm pouca tendência para proporcionar terminação por transferência de um íon halogêneto, enquanto contra-íons de alumínio e de estanho têm tendências de transferência apreciáveis; outros, tais como o $(BF_4)^-$, apresentam-se intermediários no comportamento. A terminação pode ocorrer também por transferência de cadeia com o iniciador (por exemplo, água ou álcool) ou um agente de transferência de cadeia adicionado deliberadamente (72).

Em 2005 foi lançado um compósito comercial baseado em monômeros epóxicos silorano, cuja polimerização ocorre através da abertura catiônica dos anéis oxirano da molécula tetrafuncional (30). O sistema de iniciação é composto por três elementos: canforoquinona, um sal iodônio como agente oxidante (recebe elétrons) e um agente redutor (doador de elétrons), como uma amina terciária (por exemplo,

dimetilaminobenzoato) (Figura 2.16). Agentes oxidantes como o SbF_6^- (hexafluoroantimonato) ou o $\text{B}[(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (tetra-perfluorofenilborato) são comumente utilizados, por formarem ânions homólogos não-coordenativos, o que aumenta a reatividade do sistema como um todo (30) (Figura 2.16). Para uma proporção entre canforoquinona, sal iodônio e doador de elétrons de 2,1 : 0,85 : 0,05, respectivamente, o compósito apresenta mais de dez minutos de estabilidade à luz ambiente (30). A canforoquinona é ativada com o comprimento de onda da luz azul emitida pelos aparelhos fotopolimerizadores odontológicos e, por este motivo, foi o fotoiniciador escolhido. O doador de elétrons, através de um processo redox, decompõe o sal iodônio em um cátion ácido (30). Uma quantidade suficiente dessas espécies catiônicas reativas precisa ser formada para ultrapassar a energia de reação (102) e iniciar a abertura dos anéis oxirano (30). Em seguida, com a adição de monômeros tetrafuncionais, forma-se uma rede polimérica (Figura 2.17).

Figura 2.16 – Sistema iniciador do Filtek P90: (A) canforoquinona. (B) sal iodônio com um agente oxidante, A^- (15). (C) doador de elétrons

Figura 2.17 – Representação esquemática da polimerização catiônica por abertura de anéis oxirano do silorano, mostrando a provável reação de apenas um dos anéis da molécula. Baseado no esquema de Weinmann, et al. (30)

Para monômeros multifuncionais, a reatividade de um macro-radical diminui bastante quando uma das funcionalidades da molécula reage, pois como esta fica presa na rede em formação, a mobilidade das outras funcionalidades diminui (46). Isto justificaria baixos valores de conversão. No entanto, isto pode não implicar necessariamente na diminuição de ligações cruzadas e, portanto, em piores propriedades mecânicas.

2.1.3 Determinantes da cinética

A cinética da reação de polimerização de compósitos baseados em dimetacrilatos convencionais pode ser influenciada por diversos fatores, dentre eles, a irradiância e a temperatura (39, 76, 81, 103). A fotopolimerização com o compósito aquecido aumenta a taxa máxima de polimerização e o grau de conversão nesta taxa (41), pois como a difusão das moléculas é facilitada, as espécies reativas têm maior chance para reagir (40, 46) e isto favorece a propagação durante a fase de autoaceleração, antes que a vitrificação seja atingida. Além disso, há um aumento no grau de conversão final do material (77). O aumento de irradiância durante a fotopolimerização aumenta a taxa máxima de polimerização, o que pode levar a um maior grau de conversão final (39, 81, 104, 105). Neste tipo de polimerização a dependência da taxa de polimerização em relação à intensidade de luz é de meia-ordem ($R_p \sim I^{1/2}$) (72), ou seja, para que a taxa de polimerização duplique, a intensidade da irradiância deve ser aumentada em, pelo menos, quatro vezes.

A polimerização catiônica por abertura de anéis também pode ser influenciada pela temperatura e irradiância. Para materiais com monômeros epóxicos, o aumento de temperatura acelera a reação, pois reduz o período de indução que inicia a polimerização (42). Além disso, por diminuir a viscosidade inicial do material, há um aumento da conversão na $R_{p_{Máx}}$ e da conversão final com o aumento de temperatura (100). Em polimerizações de monômeros epóxicos cicloalifáticos, um aumento de irradiância ativa um maior número de espécies reativas, resultando em maiores valores de taxa de polimerização e da conversão final, porém a conversão na $R_{p_{Máx}}$ mantém-se constante (100). O aumento de ambos os fatores aumenta a

conversão no ponto de vitrificação, ou seja, atrasa a geração de difuso-controle para maiores graus de conversão, sendo que a temperatura exerce maior influência (100).

Sabe-se que polimerizações catiônicas sofrem forte influência da umidade ambiente, pois doadores de prótons como a água, participam da reação e, em caso de monômeros epóxicos cicloalifáticos, aumentam a taxa de polimerização e o grau de conversão final (106-108). O ânion, por razões eletrostáticas, encaixa-se perfeitamente ao anel epóxico protonado, impedindo a reação com a próxima epóxi e, conseqüentemente, o crescimento da cadeia (106). Com a presença de umidade, a água, por ser um doador de prótons nucleofílico com molécula pequena, consegue reagir com a epóxi protegida pelo ânion através de uma reação de transferência de cadeia, formando um álcool (106). Este também consegue reagir com a epóxi através de transferência de cadeia, formando outro álcool. Dessa forma, a polimerização procede principalmente por transferência de cadeia, o que aumenta a taxa de polimerização (106). No entanto, para que isso ocorra, a água deve penetrar na amostra, o que depende da sorção/hidrofilia da mesma. Monômeros epóxicos cicloalifáticos difuncionais mostraram-se mais suscetíveis a interações aquosas que grupos oxirano em siloranos, devido à estrutura hidrofóbica do siloxano (34). Acima de 51 % de umidade relativa, há uma diminuição na taxa de polimerização e na conversão final de monômeros epóxicos cicloalifáticos difuncionais. Monômeros epóxicos cicloalifáticos com uma estrutura principal de siloxano são mais hidrofóbicos que os que não apresentam o siloxano na estrutura e são menos influenciados pela água mesmo em ambientes com 70 a 80 % de umidade (107, 109).

Poucas pesquisas foram realizadas para investigar os efeitos do conteúdo inicial de água nos monômeros na cinética de resinas com monômeros dimetacrilatos. A adição de água destilada em formulações de Bis-GMA/TEGDMA diminui a taxa de polimerização quando a amostra encontra-se supersaturada, e aumenta ligeiramente o grau de conversão de todas as condições testadas (110).

2.2 TENSÃO DE POLIMERIZAÇÃO

2.2.1 Fatores relacionados à tensão de polimerização

Um elevado grau de conversão dos monômeros é desejado, pois resulta em melhores propriedades mecânicas, como maiores dureza, resistência à flexão e ao desgaste (17, 111-113). No entanto, as propriedades mecânicas também estão relacionadas a uma concomitante e elevada densidade de ligações cruzadas entre as cadeias da rede polimérica formada com a conversão. Isso explica porque resinas a base de dimetacrilatos, mesmo com diferentes graus de conversão, obtiveram propriedades mecânicas semelhantes (111). Além disso, a densidade de ligações cruzadas e a qualidade da rede polimérica formada estão associadas à estabilidade do polímero e reduzem a degradação do compósito (114). Com a conversão e aumento da densidade de ligações cruzadas há o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) (75, 115). Esta temperatura é uma medida da flexibilidade molecular e quanto mais distante da temperatura em que a reação se processa, ou T_c (temperatura de cura), maior é a chance de o material alcançar maiores graus de conversão (75). Por outro lado, com o aumento do grau de conversão ocorre também aumento da contração de polimerização (16, 116), que é função do peso molecular e funcionalidade da molécula (44). Em formulações de dimetacrilatos, houve uma correlação linear entre o volume de contração e a quantidade de duplas ligações vinílicas convertidas em ligações simples (16, 117, 118). Foi observado que para cada mol de dupla ligação convertida houve uma contração de cerca de 20 cm^3 , quando a incompleta conversão de glicol dimetacrilatos foi considerada durante os cálculos (16). Dessa forma, uma redução da contração volumétrica é possível através de moléculas com alto peso molecular, que permitem a diminuição do número de duplas ligações convertidas por unidade de volume de matriz resinosa (16). A contração depende também de outros fatores como a restrição espacial e o volume livre, relacionados à estrutura química dos monômeros (119-121). O primeiro refere-se a alterações na reatividade dos radicais em função do tamanho e tipo de substituição presente nas moléculas. Foi observado que acrilatos apresentam menor restrição espacial que os metacrilatos, por exemplo,

por não apresentarem o grupamento metil, e, por isso, apresentam maior mobilidade durante a polimerização (122). Além disso, quanto maior o peso molecular que o macro-radical vai adquirindo com a conversão, maior a restrição espacial e, conseqüentemente, menor a possibilidade de polimerização das outras espécies reativas presentes na mesma molécula (119, 120). Dessa forma, é esperado que compósitos a base de monômeros tetrafuncionais alcancem menores valores de grau de conversão. O volume livre é a soma dos espaços presentes entre as cadeias poliméricas que permite o movimento das moléculas (123). Em relação a ligações cruzadas, grupamentos pendentes das cadeias poliméricas possuem maior mobilidade, são mais propensos a movimentos de rotação e tendem a ocupar mais espaço, o que aumenta o volume livre do material (121). De uma maneira geral, uma maior restrição espacial resulta em aumento do volume livre, ou aumento do espaço entre as cadeias poliméricas, o que se manifesta macroscopicamente como menor contração de polimerização (124).

Concomitante ao aumento da conversão ocorre também uma progressiva redução na capacidade de escoamento durante a reação de polimerização, com conseqüente aumento na rigidez do material, ou do módulo de elasticidade (17). Em estudo sobre a influência do protocolo de cura em propriedades de polímeros, foi encontrada relação significativa ($r = 0,61$) entre o grau de conversão e o módulo de elasticidade (125). Quanto maior for este módulo, menor será a capacidade do sistema de sofrer deformações elásticas para permitir o alívio de tensões geradas (5). Uma correlação significativa ($p < 0,05$) foi observada entre módulo de elasticidade e tensão em estudo com compósitos de baixa consistência (126). A densidade de ligações cruzadas (127) e o conteúdo de carga do material (128), contribuem com o aumento dessa rigidez e, conseqüentemente, da tensão de polimerização (20).

Para tentar minimizar a tensão de polimerização, são utilizadas algumas estratégias. Regimes de fotoativação chamados "soft-start" foram propostos com o intuito de prolongar a fase pré-vitrificação, ou diminuir a velocidade da reação de polimerização, e assim diminuir os valores de tensão, com o efeito adicional de modificações na densidade de ligações cruzadas (32, 129). Através de uma fase de irradiação inicial com baixa irradiância, a velocidade de reação mais lenta permitiria à massa um maior escoamento e possibilitaria a liberação de tensões (130). Em seguida, uma etapa de fotoativação com alta irradiância elevaria o grau de

conversão e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do compósito (131). No entanto, em razão da relação exponencial entre taxa e irradiância já descrita, para ocorrer algum ganho na liberação de tensões, a densidade de energia utilizada na primeira etapa deveria ser suficientemente baixa para conseguir retardar o ponto de vitrificação, grau de conversão no qual ocorre um aumento súbito da viscosidade devido à formação de uma densa rede de ligações cruzadas (132). Com a mesma dose de energia final, as técnicas de fotopolimerização em duas etapas conseguem obter um grau de conversão semelhante aos alcançado em regimes contínuos de fotoativação a altas irradiâncias (133, 134). Porém, a eficiência em promover redução da tensão de polimerização e microinfiltração na interface adesiva ainda é motivo de controvérsia.

Outra estratégia utilizada pelos dentistas para tentar minimizar os efeitos negativos da tensão de polimerização é a inserção do compósito na cavidade dentária em incrementos. Isto diminuiria o fator de configuração cavitária (fator C - relação entre a área aderida e a área livre do compósito) ao aumentar proporcionalmente a superfície livre do material, o que reduziria o estresse gerado pela contração (23, 24). No entanto, há controvérsias entre estudos *in vitro* que avaliaram a integridade da interface de restaurações adesivas. Em alguns trabalhos, um elevado fator C levou a uma diminuição da resistência de união, aumento da microinfiltração e formação de fendas (135, 136). Em outros, houve relação inversa entre a tensão e o fator C, sendo o volume da restauração um dos fatores determinantes (137).

A composição da matriz orgânica e o conteúdo de carga do material influenciam os determinantes da tensão de polimerização (16, 18, 50, 138, 139). Por isso, os fabricantes buscam conseguir formulações que apresentem baixos valores de tensão de polimerização com altas propriedades mecânicas através de modificações nos compósitos com relação às partículas inorgânicas, como mudanças no formato, tamanho e proporção (140) e, com relação à matriz orgânica, modificam os tipos e concentrações de monômeros, iniciadores e inibidores (112).

A inserção de maior quantidade de carga à matriz diminui o conteúdo orgânico e, portanto, a contração do material, pois esta é a porção efetivamente responsável pela contração de polimerização. No entanto, compósitos comerciais que contém maior porcentagem de partículas de carga por volume tendem a produzir maiores valores de tensão de polimerização. Foi observado que compósitos

com até 50 % em volume de carga apresentaram menos de 5 MPa de tensão, enquanto os que possuem maior conteúdo inorgânico apresentaram tensão entre 5,7 e 7 MPa, aproximadamente (18). Existe uma forte correlação entre o volume de carga e o módulo de elasticidade em compósitos comerciais (141). Dessa forma, a rigidez do material exerce forte influência na determinação da quantidade de tensão de polimerização produzida (18). De fato, em estudo com compósitos comerciais, foi observado que quanto maior a quantidade de carga, maior o módulo de elasticidade e maior a tensão de polimerização, mesmo com menor contração volumétrica (13). Por outro lado, em resinas experimentais de Bis-GMA/TEGDMA com semelhante conteúdo de carga, a inserção de maiores concentrações de TEGDMA, aumenta a tensão de polimerização em função da maior contração volumétrica apresentada pelas formulações com maior conteúdo do diluente (142). Dessa forma, espera-se que compósitos com alta contração volumétrica e alto módulo de elasticidade apresentem os maiores valores de tensão de polimerização (6, 143).

Outra forma de reduzir a contração, podendo contribuir para uma diminuição da tensão de polimerização, é através de alterações na matriz resinosa, pois o peso, o tamanho e a estrutura molecular, assim como as funcionalidades dos monômeros influenciam a magnitude da contração volumétrica (144). Compósitos comerciais convencionais a base de dimetacrilatos de consistência regular apresentaram cerca de 2 a 4 % de contração volumétrica e, entre 12 e 17 MPa de tensão de polimerização, na maioria dos compósitos testados (13). Outros autores reportaram valores de tensão entre 6 e 9 MPa e entre 8 e 12,5 MPa para compósitos a base de dimetacrilatos (145, 146). Recentemente, foram introduzidos compósitos comercializados como de baixa contração. Modificações na matriz resinosa foram feitas através da adição de monômeros dimetacrilatos de alto peso molecular, como o chamado DX-511 ou o monômero dimetacrilato derivado do dímero ácido, ou monômeros silorano (26, 28, 30). O compósito com monômeros DX-511 apresentou 2,1 % de contração, significativamente menor ($p < 0,05$) que três compósitos convencionais a base de metacrilatos (27, 28). Além disso, mostrou-se semelhante ou com menor tensão de polimerização que compósitos dimetacrilatos convencionais de consistência regular (52). Em estudo com o compósito com monômeros derivados do dímero ácido, houve redução de 2,3 % para 1,5 % na contração volumétrica, e de 2,5 % para 1,1 % na tensão, em relação a valores médios de contração e tensão de compósitos de consistência regular estudados

(26). No entanto, em outro estudo com este material, os autores relataram altos valores de tensão (4,6 MPa) e contração (2,4 %) em relação a um compósito dimetacrilato convencional (147). A introdução de um compósito baseado em monômeros silorano representa uma mudança na forma de alterar a matriz resinosa, pois o tipo de reação de polimerização é diferente da dos compósitos baseados em monômeros dimetacrilatos (30). Através de uma reação catiônica por abertura de anéis epóxicos, já foram reportados valores de contração de cerca de 0,77 a 1,6 % (28, 30, 147-150) e valores de tensão entre 1,2 e 4,3 MPa (147, 150-152). Comparado com compósitos dimetacrilatos, este material mostrou redução de 27 % nos valores de tensão (151).

2.2.2 Instrumentação

A tensão de polimerização pode ser determinada utilizando diversos métodos, como análise fotoelástica, análise de elementos finitos, modelos matemáticos, propagação de trinca e ensaio mecânico (153-158). Através da análise fotoelástica é possível estimar qualitativamente as tensões de contração visualmente com incidência de luz polarizada sobre um material de alta translucidez (153, 154). Com a simulação por análise de elementos finitos, a situação que se deseja simular é modelada através de programas específicos e os resultados de distribuição das tensões podem ser expressos graficamente (156). No entanto, a forma mais utilizada é o ensaio mecânico, mesmo com a limitação da mensuração da força gerada pela contração do compósito apenas na direção do longo eixo do corpo-de-prova (155). Máquinas de ensaios universal modificadas com extensômetro, um sistema de *feedback*, são muito precisas. Os movimentos causados pela contração de polimerização são identificados e compensados pelo sistema, de forma que a altura da amostra permanece constante. Com isso, este tipo de sistema apresenta complacência (conjunto de deformações em resposta a uma força aplicada) quase nula e os valores de tensão registrados tendem a ser maiores que os valores registrados por métodos com alta complacência (159, 160). Em estudo que avaliou a influência da complacência do sistema na tensão de polimerização, foi observado que o aumento da complacência de 0,029 $\mu\text{m}/\text{MPa}$ para 0,150 $\mu\text{m}/\text{MPa}$ diminuiu a

tensão de 22 para 7 MPa em filmes de 100 μm de espessura e 5,53 mm de diâmetro (161). Foi observado que os valores de tensão obtidos em equipamento com alta complacência foram significativamente menores (14,3 a 56,2 %, $p < 0,05$) que os medidos através de uma máquina de ensaios universal com *feedback*, com baixa complacência (152). Além disso, o tipo de substrato ao qual o compósito está aderido pode alterar a complacência do sistema (162). A utilização de sistemas de teste altamente rígidos ou de baixa complacência, quando são utilizados substratos para colagem do compósito que sofrem pequena deformação durante o teste, como o vidro (17, 145, 163-165), tem sido questionada por não representar situações clínicas devido à alta rigidez. Por este motivo, bastões de poli (metacrilato de metila) vêm sendo utilizados, diminuindo a rigidez e aumentando a complacência do sistema (144, 165, 166).

Como visto anteriormente, a tensão desenvolvida no compósito durante a polimerização depende de muitos fatores, que se inter-relacionam de maneira complexa, razão pela qual não há até o presente momento um consenso sobre qual fator exerce maior influência sobre a tensão de polimerização (167). Parte do problema é dado pela escassez de instrumentação analítica capaz de indexar a geração de módulo e contração ao desenvolvimento de conversão. A relação entre propriedades macroscópicas, como módulo de elasticidade, e propriedades moleculares, como a conversão, é essencial para fornecer uma visão física dos processos fundamentais que ocorrem durante a cura do material, por exemplo. Alguns autores, através da construção de um aparelho específico, conseguiram correlacionar diretamente o módulo de elasticidade à conversão em mistura com monômeros tiol, obtidas com espectroscopia e medidas reológicas em tempo real. Eles demonstraram que, apesar da conversão aumentar rapidamente nos estágios iniciais da reação, o módulo de elasticidade só aumenta quando a conversão está próxima à do ponto gel, e que, a partir deste, o módulo aumenta cerca de cinco ordens de magnitude com apenas 20 % de aumento de conversão (168). Em mistura de Bis-GMA/TEGDMA (60/40 % mol), fotoativada com diferentes tempos a uma irradiância fixa, foi observada uma forte correlação linear entre a contração volumétrica e a conversão e, que, como o volume livre diminui com a polimerização, pode-se dizer que há uma tendência de aumento da contração volumétrica com a diminuição de volume livre (121). Em estudos com dimetacrilatos como o dietilenoglicol dimetacrilato, é possível observar que o aumento da velocidade da

reação gera um maior volume livre na rede polimérica devido à polimerização ocorrer mais rapidamente que o empacotamento das cadeias (104), o que provavelmente se reflete em menor contração.

Um novo método foi descrito como capaz de medir a conversão e a tensão de polimerização do mesmo espécime em tempo real e simultaneamente. Para isso, um tensômetro foi combinado remotamente com um espectrofotômetro através de fibras ópticas. Dessa forma, foi possível observar que o desenvolvimento de tensão ocorre principalmente nos últimos estágios da reação de polimerização, após o ponto de vitrificação, quando um pequeno aumento no grau de conversão gera elevados valores de tensão (93). Assim, analisar a tensão e os fatores envolvidos no seu desenvolvimento de acordo com um parâmetro comum como a conversão, auxilia a entender a importância de conseguir que uma maior conversão seja atingida antes do ponto de vitrificação para que a tensão de polimerização possa ser reduzida. De fato, isto pôde ser observado com o uso de tióis com dimetacrilatos, mesmo com o desenvolvimento de um alto módulo de elasticidade em função da maior conversão e de uma potencial maior contração (169).

2.3 FERRAMENTAS ANALÍTICAS

2.3.1 Espectroscopia

Espectroscopia é um método que utiliza radiação eletromagnética para analisar elementos simples da estrutura química de compostos inorgânicos ou grupos funcionais de uma substância orgânica através da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra (170).

Na espectroscopia vibracional, são investigadas as frequências das vibrações dos átomos nas moléculas, cujas energias coincidem com as energias da região infravermelha do espectro eletromagnético. Por isso, a espectroscopia vibracional é usada como sinônimo de espectroscopia de infravermelho, técnica analítica já bem estabelecida, através da qual é possível investigar a composição de uma amostra (170).

Em um espectrofotômetro de infravermelho, a luz passa por uma amostra do material que se quer estudar e as alterações que as vibrações das moléculas provocam no espectro eletromagnético dessa luz devido à absorção de energia de certos comprimentos de onda são detectadas, gerando um interferograma. Através do cálculo da transformada de Fourier, esse interferograma é transformado em um espectro de absorção característico do material em questão. A região do espectro onde aparece absorção de radiação chama-se banda de absorção, cuja intensidade é proporcional à concentração do componente que a gerou. Quanto maior a capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em uma frequência específica, maior será a absorbância registrada (170).

A radiação infravermelha encontra-se na região do espectro eletromagnético com números de onda entre 12821 e 10 cm^{-1} . O espectro no infravermelho é dividido em: infravermelho próximo (near infrared, NIR, de 12821 a 4000 cm^{-1}), médio (mid infrared, Mid-IR, de 4000 a 400 cm^{-1}) e distante (far infrared, FIR, de 400 a 10 cm^{-1}), nomeados de acordo com sua relação com o espectro visível (170). Esta radiação não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, porém é capaz de causar uma transição vibracional dentro de um mesmo nível eletrônico. A região do FIR tem baixa energia e, por isso, é utilizado para a espectroscopia de rotação. A região do Mid-IR é bastante utilizada na identificação de compostos orgânicos. Nela aparecem bandas referentes às transições fundamentais, cuja variação dos níveis vibracionais das moléculas, Δv , é ± 1 . Devido à forte absortividade nesta região, a espessura dos espécimes deve ser limitada a aproximadamente $25\text{ }\mu\text{m}$ para evitar saturação do detector. Na região NIR, são detectados os tipo de transição conhecidos como sobretons (*overtones*), com frequências aproximadamente duas ou três vezes maiores que as de uma transição fundamental ($\Delta v = \pm 2$ ou ± 3). Outras bandas que aparecem nesta região são provenientes das bandas de combinações, que são vibrações médias de dois movimentos moleculares adjacentes causados quando um fóton excita simultaneamente dois estados vibracionais diferentes. As absorções que ocorrem em NIR são capazes de caracterizar e identificar compostos, porém possuem fraca intensidade e geralmente estão sobrepostas.

Em odontologia, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é um método direto de grande sensibilidade bastante utilizado (168). Através desta técnica é possível obter informações sobre os grupos químicos

presentes inicialmente nos monômeros antes da reação e as mudanças químicas durante a cura do material através do monitoramento das absorbâncias dos grupos funcionais (168). Em compósitos odontológicos, pode se obter o grau de conversão (132) e parâmetros de cinética em tempo real, como a taxa de polimerização (171).

Na década de 90, alguns autores investigaram diferentes maneiras de calcular os valores de conversão de monômeros de resinas compostas comerciais através de espectroscopia infravermelha com refletância total atenuada (172). Eles concluíram que o melhor método é através da utilização de uma linha base para a banda em 1640 cm^{-1} e outra para a banda em 1580 cm^{-1} , referentes às vibrações de estiramento das duplas ligações carbônicas alifáticas e aromáticas, respectivamente. Dessa forma, houve uma forte correlação entre a concentração e a absorção infravermelha das ligações C=C. Atualmente, a mensuração do grau de conversão de compósitos a base de dimetacrilatos já está bem estabelecida na literatura. Geralmente utiliza-se a banda de absorção analítica em torno de 1640 cm^{-1} , que diminuem com a conversão do material, e a banda de referência interna em torno de 1610 cm^{-1} , que não se alteram com a polimerização, sendo que esta banda é útil desde que o composto analisado apresente estruturas aromáticas (150). A banda referente à carbonila, em 1720 cm^{-1} , é utilizada alternativamente (170). Por outro lado, para o compósito a base de monômeros epóxicos, essas bandas ainda não estão bem estabelecidas. Alguns autores utilizaram, respectivamente, as bandas analíticas e de referência, em 884 cm^{-1} (vibrações de estiramento das ligações C-O-C dos anéis epóxicos) e em 1257 cm^{-1} (ligações C-H) (173). Outros utilizaram a mesma banda analítica, porém em 695 cm^{-1} como padrão interno, referente a ligações Si-CH₃ (174). Como banda de referência, a que aparece em 1608 cm^{-1} também já foi reportada (62). O grau de conversão do compósito a base de silorano também foi calculado através da banda em 4155 cm^{-1} (38). Porém, não existe um estudo sistemático sobre essas bandas, análogo ao trabalho feito com metacrilatos na década de 90 (172), que permita a determinação da conversão de materiais odontológicos epóxicos de maneira acurada.

Para materiais a base de metacrilato, já foi comprovado que a obtenção dos valores de grau de conversão através de NIR é equivalente aos obtidos através das técnicas tradicionais realizadas em Mid-IR, com um padrão interno de referência (175). Há uma série de vantagens em se utilizar a região NIR: é um método não destrutivo, que permite o uso posterior da amostra; devido à baixa absorbância

nesta região, espécimes mais espessos podem ser utilizados, o que condiz com a espessura de uma variedade de testes laboratoriais utilizados para analisar compósitos odontológicos e com a espessura utilizada em procedimentos odontológicos clínicos; é possível utilizar lâminas de vidro como substrato e compósitos odontológicos particulados, pois a absorção do vidro não aparece em NIR; compostos atmosféricos, como o CO_2 , não tem absorbância em NIR (175); a técnica é bastante utilizada na indústria de polímeros, especialmente para monitorar reações de polimerização epóxicas (176); podem ser observadas as absorções de ligações contendo átomos de hidrogênio (C-H, S-H, O-H, N-H) e é possível examinar a presença de água em materiais odontológicos, por exemplo. Apesar de prática, como essa região é composta basicamente de overtones e bandas de combinação, uma menor atividade espectroscópica é observada e, por isso, a utilização dessa região para identificação de compostos é mais difícil. Portanto, uma combinação das análises em Mid-IR e NIR é necessária para identificar bandas úteis para os materiais epóxicos odontológicos, porém este fato não foi muito explorado na literatura (38).

2.3.2 Titulação

Titulação é uma técnica volumétrica utilizada para determinar a quantidade de um soluto em uma solução (titulado - analito) com outra solução de concentração definida (titulante – solução padrão). A substância que compõe o analito é conhecida, e a concentração é desconhecida. O volume e molaridade do titulante são conhecidos antecipadamente (177).

Um exemplo é a titulação ácido-base, em que geralmente se utilizam ácido e base fortes, como o HCl e o NaOH, que tem força de ionização e dissociação semelhantes e, portanto, reagem em proporções equimolares, com pequenos desvios do cálculo ideal (178). À medida que a base é adicionada ao ácido, o pH da solução aumenta até que o ponto de equivalência seja atingido, em pH aproximadamente 7. Um indicador ácido-base é utilizado para identificar o ponto de equivalência (177). No caso de determinação da concentração de grupamentos epóxi, por exemplo, esse método é bastante utilizado (179). Alguns autores

utilizaram a titulação, a partir de uma modificação no método descrito por Kling e Ploehn, para determinar o conteúdo de epóxi no estireno-glicidil metacrilato e validar os resultados encontrados através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (178). Em outros estudos a titulação auxiliou na síntese de diglidil carbamato ou na determinação de anéis oxirano em compostos orgânicos (118, 180).

Resumidamente, através deste método modificado, os grupamentos epóxicos de uma amostra reagem com o HCl em dioxano de forma equimolar. Em seguida, a solução é titulada com uma solução padronizada de NaOH em metanol em incrementos controlados. O NaOH reage com o HCl excedente e o indicador ácido-base presente na solução titulante indica o final da completa reação do HCl, quando o pH 7 é atingido. A diferença entre o número de mols de HCl presentes inicialmente e o número de mols neutralizado pelo NaOH é igual ao número de mols que reagiu com os grupamentos epóxicos da amostra (178). Dessa forma, tem-se a quantidade de grupamentos epóxicos presentes na amostra original.

Já que a determinação do grau de conversão através de métodos espectroscópicos do compósito a base de silorano ainda não foi estudada sistematicamente, este estudo propôs-se a fazer essa avaliação através da combinação de duas técnicas (titulação e espectroscopia).

2.3.3 Análise dinâmico-mecânica

Compósitos são materiais visco-elásticos e, tradicionalmente, suas propriedades mecânicas são investigadas através de testes estáticos de compressão, tensão e flexão, que são válidos para determinar a resistência final, por exemplo. No entanto, estes tipos de testes não fornecem informações sobre as propriedades elásticas desses materiais, além de possuírem natureza destrutiva (181). Testes dinâmicos podem mimetizar a carga do ciclo mastigatório a que os compósitos estão clinicamente sujeitos (182).

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma técnica que pode ser utilizada para se estudar, em um único experimento, tanto a resposta elástica como a viscosa de polímeros (125, 183). Um exemplo de analisador dinâmico-mecânico aplica uma

força oscilatória sinusoidal com frequência definida a uma amostra de geometria conhecida durante uma faixa de temperatura, e mede as alterações na rigidez do material (184). A rigidez é expressa na forma do módulo de elasticidade complexo (E^*), que através de um cálculo por transformada de Fourier, pode ser desmembrado em seus componentes elástico (E' , ou módulo de armazenamento) e viscoso (E'' , ou módulo de perda) (185, 186). E' refere-se à quantidade de energia armazenada, e E'' refere-se à quantidade de energia dissipada na forma de calor durante a deformação sinusoidal (181). Quanto mais rígido for o material, maior será seu módulo de armazenamento e a energia absorvida durante o ciclo. Enquanto que quanto mais flexível, maior o módulo de perda do material e maior sua capacidade de dissipar energia mecânica. A razão E''/E' permite a expressão gráfica da tangente de delta ($\tan \delta$), medida da dissipação de energia do material que permite avaliar a diferença entre a componente elástica e viscosa do material (181, 187). Um aumento em E'' , ou na tangente de delta, pode ser devido a fatores microscópicos, como relaxações moleculares ou fatores macroscópicos, como falha interfacial (181). A intensidade do pico máximo de $\tan \delta$ reflete a extensão da mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica nesta temperatura, com baixos valores de $\tan \delta$ indicando menor perda de energia e um maior comportamento elástico (188, 189). Em estudo que avaliou a influência da estrutura química de monômeros metacrilatos nas propriedades dinâmico-mecânicas, monômeros de baixo peso molecular ou multifuncionais reduziram a intensidade do pico de $\tan \delta$ devido à formação de maior densidade de ligações cruzadas (183). Em estudo sobre avaliação de módulo estático e dinâmico em compósitos comerciais, os menores valores de $\tan \delta$ dos compósitos condensáveis em relação aos de consistência fluida ("flowables") foram atribuídos à maior concentração inorgânica (190). A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser medida como o valor do pico da curva de $\tan \delta$, quando $E''/E' = 1$ (Figura 2.18A), indicando a relaxação em um polímero quando há mudança de um estado vítreo para um estado borrachóide (191-193). Monômeros com estrutura molecular rígida aumentam a T_g do material (193). Maiores valores de T_g são causados por menor mobilidade molecular das cadeias poliméricas (187, 193). Alguns autores observaram que a introdução de agentes de ligação cruzada como o dietilínoglicol dimetacrilato em um dos copolímeros estudados leva à uma maior densidade de ligações cruzadas, o que diminui a mobilidade e aumenta a T_g do material (193). O mesmo foi observado em compósitos comerciais, com o aumento

da densidade de ligações cruzadas diminuindo a mobilidade da rede e elevando a T_g de um dos materiais (187). A largura da curva de $\tan \delta$ reflete a heterogeneidade da rede polimérica, que pode apresentar regiões com alta densidade de ligações cruzadas e outras menos reticuladas (183). Um parâmetro que pode ser utilizado para verificar essa heterogeneidade é o valor da largura na metade da altura da curva de $\tan \delta$ (“width at half height” – WHH, na sigla em inglês) e, portanto, quanto maior este valor, maior a heterogeneidade do material (193, 194) (Figura 2.18A). De fato, em estudo sobre propriedades dinâmico-termomecânicas de compósitos comerciais, redes poliméricas mais homogêneas apresentaram menores valores de WHH (187). Foi observado que monômeros com baixo peso molecular ou multifuncionais torna o material mais heterogêneo (183). No entanto, um estudo mostrou que apesar do aumento da heterogeneidade de um dos copolímeros estudados acompanhar o aumento da T_g devido à maior densidade de ligações cruzadas formada, isso não ocorreu quando uma quantidade elevada de agentes de ligação cruzadas multifuncionais foi utilizado em outro copolímero, que apresentou-se mais homogêneo (193).

As transições nos materiais que ocorrem com a temperatura podem ser vistas como mudanças na curva do E' (186) (Figura 2.18B). No platô vítreo, a amostra é rígida e frágil, existe pouca movimentação molecular, e a deformação elástica é proveniente do estiramento da cadeia do polímero. Na região coriácea (como o couro) ou de transição vítrea, a partir de uma temperatura próxima à T_g , o módulo diminui proporcionalmente e acentuadamente com o aumento da temperatura, e, acima dela, o polímero apresenta maior grau de deslizamento entre as cadeias devido à quebra de ligações polares fracas, tais como forças de van der Waals e pontes de hidrogênio. No platô borrachóide, a amostra é viscosa e a cadeia principal exibe deslizamento gradual, dificultado pelas ligações cruzadas. Em formulações HEMA/Bis-GMA/co-monômero, o módulo de armazenamento diminui gradualmente com o aumento de temperatura até a T_g , quando diminui drasticamente. Ao atingir o platô borrachóide, o módulo de armazenamento dessas formulações mostra-se insensível ao aumento de temperatura e as cadeias moleculares apresentam-se altamente flexíveis (183). O valor do módulo no platô borrachóide tem sido relacionado à densidade de ligações cruzadas do material e pode ser utilizado para estimá-la (193, 195), a partir da fórmula:

$$v = \frac{E'}{3dRT}$$

onde, v é a densidade de ligações cruzadas (mol/Kg), E' é o módulo de armazenamento (MPa), d é a densidade (g/ml), R é a constante do gás (8,314472 J/mol K) e T é a temperatura (K). Foi observado que monômeros com maior quantidade de funcionalidades influenciam fortemente o módulo de armazenamento ao aumentar a densidade média de ligações cruzadas da rede polimérica (183).

Figura 2.18 – (A) Curva representativa da tangente de delta em função da temperatura, com indicação da T_g e WHH. (B) Curva representativa do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, com evidência das regiões do comportamento visco-elástico de um polímero com ligações cruzadas

3 PROPOSIÇÃO

A partir da introdução de compósitos de “baixa contração” como alternativa para a redução da tensão de polimerização em materiais restauradores, propomos:

- Caracterizá-los quanto à:
 - tensão de polimerização e seus parâmetros determinantes (grau de conversão, contração volumétrica e módulo de elasticidade);
 - resistência à flexão;
 - qualidade da rede polimérica formada através de análise dinâmico-mecânica e teste de extração;
 - cinética de polimerização;
- Verificar a influência de determinantes da cinética (temperatura, irradiância) e da umidade na polimerização de epóxis e dimetacrilatos, presentes nesses compósitos;
- Avaliar sistematicamente o material a base de silorano quanto a métodos disponíveis para determinação do grau de conversão, como espectroscopia e titulação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Os materiais comerciais utilizados neste estudo estão descritos nas .

Tabela 4.1 e Tabela 4.2. Materiais experimentais serão descritos juntamente com os respectivos testes a que foram submetidos.

Tabela 4.1 – Compósitos avaliados (59, 60, 196, 197)

Tipo de Monômero	Marca (Cor)	Composição			Tipo	Fabricante
		Matriz	Partícula de Carga	% (vol)		
Dimetacrilato	EsthetX HD (A2)	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA	Vidro de fluoroborosilicato de bário (0,4 – 0,7 µm), nanosilica (0,04 µm)	60	Nanohíbrido	Dentsply/Caulk, Milford, DE, EUA
	N Durance (A2)	Bis-EMA, UDMA, Dimetacrilato derivado do dimero ácido	Nanopartículas de fluoreto de itérbio (40 nm) monodispersas, sílica (10 nm) e vidro de bário (500 nm)	65	Nanohíbrido	Septodont, Louisville, CO, EUA
	Kalore (A2)	UDMA, UDMA (DX-511), co-mônômeros dimetacrilatos	Vidro de estrôncio (700 nm), vidro de fluoraminosilicato (700 nm), sílica monodispersa (16 nm), partículas pré-polimerizadas: fluoreto de lantanídeo (100 nm) e vidro de estrôncio (400 nm)	69	Nanohíbrido	GC America Inc., Alsip, Illinois, EUA
	Silorano Filtek P90 (A2)	Silorano	Quartzo silanizado (< 0,5 µm), fluoreto de ítrio)	58	Microhíbrido	3M ESPE, St. Paul, MN, EUA

Bis-GMA: bisfenol A glicol dimetacrilato; Bis-EMA: bisfenol A dimetacrilato etoxilado; TEGDMA: trietileno glicol dimetacrilato; UDMA: uretano dimetacrilato; Silorano: (2-(3,4-epoxiciclo-hexil)etil) ciclo polimetilsiloxano

Tabela 4.2 – Adesivos utilizados (196, 198)

Adesivo	Composição	Fabricante
Adper scotchbond multi-purpose adhesive system (Bond)	Bis-GMA, HEMA, aminas terciárias, fotoiniciador	3M ESPE, St. Paul, MN, EUA
Silorane system adhesive self-etch primer and bond (Bond)	Dimetacrilatos hidrofóbicos, MHP, TEGDMA, sílica tratada com silano, iniciadores, estabilizadores	3M ESPE, St. Paul, MN, EUA

Bis-GMA: bisfenol A glicol dimetacrilato; HEMA: metacrilato de 2-hidroxietila; MHP: metacrilatos fosforilados; TEGDMA: trietileno glicol dimetacrilato

4.2 TENSÃO DE POLIMERIZAÇÃO

O teste de tensão de polimerização foi realizado em uma máquina de ensaios universal (Instron 5565, Canton, Massachusetts, EUA) com cilindros de poli (metacrilato de metila) - PMMA - como substratos para a colagem dos compósitos.

Os cilindros apresentavam diâmetro de 5 mm e comprimentos de 13 ou 28 mm. Uma das extremidades dos cilindros menores foi polida com uma sequência de lixas de granulação 600-4000 e feltro com pasta de alumina de 1 μm (Alumina 3, ATM, Altenkirchen, Alemanha) a fim de permitir a passagem da maior irradiância possível durante a fotoativação. A superfície oposta, assim como uma das superfícies dos cilindros maiores, foi asperizada com lixa de granulação 600 e jateada com óxido de alumínio (250 μm). Estas superfícies foram tratadas com monômero de metacrilato de metila (JET Acrílico Auto Polimerizante, Artigos Odontológicos Clássico, São Paulo, Brasil) e, em seguida, foi aplicada e fotopolimerizada uma fina camada de uma resina sem carga (Adper Scotchbond Multi-Purpose Adhesive para compósitos a base de dimetacrilatos; Silorane System Adhesive Self-Etch Primer and Bond, para o compósito a base de silorano) para a colagem dos compósitos.

Os cilindros menores foram presos a um suporte customizado acoplado à garra inferior da máquina e os cilindros maiores foram fixados na garra superior. A distância de 1 mm entre as superfícies planas dos cilindros foi adotada (fator C = 2,5; volume = 16 mm³). Após a inserção do compósito (n = 5), um transdutor - extensômetro - (modelo 2630-101, Instron) foi acoplado a esses substratos para monitorar a distância entre eles durante o teste, mantendo-a constante (Figura 4.1).

Figura 4.1 – Máquina de ensaios universal Instron 5565 Canton preparada para ensaio de tensão de polimerização

A fotopolimerização ($740 \text{ mW/cm}^2 \times 27 \text{ s}$ - Bluephase G2, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) dos compósitos foi realizada através da superfície polida dos cilindros com 13 mm. A irradiância que efetivamente atingia o compósito (740 mW/cm^2) foi analisada utilizando-se um medidor de potência (Coherent, Ultima Labmaster, EUA) com sensor LM 10 (Figura 4.2). A potência obtida com o cilindro de 13 mm posicionado na ponta do fotopolimerizador foi dividida pela área de secção transversal do cilindro para calcular a irradiância.

Figura 4.2 – Medição de potência do Bluephase G2 (A); detalhe do cilindro posicionado na ponta do Bluephase G2, um pouco aquém (B)

O teste de tensão foi monitorado durante dez minutos a partir da fotoativação. A célula de carga da máquina registrou o valor da força necessária para manter a

altura inicial do corpo-de-prova, em oposição àquela exercida pela contração de polimerização. O valor máximo atingido foi dividido pela área de secção transversal do cilindro para calcular a tensão de contração nominal máxima do compósito (165, 199).

4.3 CONTRAÇÃO VOLUMÉTRICA

A contração volumétrica foi determinada em um linômetro (ACTA Foundation, Amsterdam, Netherlands) durante 10 minutos. Corpos-de-prova cilíndricos foram construídos entre uma lâmina de vidro e um disco de alumínio ($n = 3$; $\varnothing = 6$ mm; $h = 1,5$ mm). O disco de alumínio era apoiado sobre a ponta da sonda LVDT (transdutor de deslocamento linear variável) (Figura 4.3) para obter o deslocamento linear durante a polimerização, e em seguida calcular a contração volumétrica (38).

Figura 4.3 – Linômetro (A); detalhe do espécime e do Bluephase G2 posicionados no linômetro (B)

A fotopolimerização ($740 \text{ mW/cm}^2 \times 27 \text{ s}$ - Bluephase G2 - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foi realizada a uma distância de 2 cm da lâmina de vidro para que fosse utilizada a mesma irradiância do teste de tensão de polimerização. Esta distância foi determinada com o auxílio de um medidor de potência (Laser Power Meter NA/2, Ophir, Jerusalém, Israel), através do qual a potência do fotopolimerizador afastado 2 cm do sensor foi dividida pela área de secção transversal de sua ponta, obtendo o valor da irradiância desejado (Figura 4.4).

Figura 4.4 – Medidor de potência

4.4 MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO E RESISTÊNCIA À FLEXÃO

O módulo de elasticidade em flexão e a resistência à flexão foram obtidos em uma máquina universal de ensaios mecânicos (Instron 5565, Canton, Massachusetts, EUA) através de teste de dobramento em três pontos.

Corpos-de-prova retangulares ($n = 10$; 10 mm de comprimento, 2 mm de largura, 1 mm de espessura), obtidos a partir de uma matriz metálica bipartida, foram fotopolimerizados ($740 \text{ mW/cm}^2 \times 27 \text{ s}$ - Bluephase G2 - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) com uma irradiação em cada extremidade a fim de atingi-los como um todo. Para a obtenção desta irradiância, um bastão de acrílico de 13 mm do teste de tensão de polimerização, com a camada de resina sem carga aplicada, foi posicionado na ponta do fotopolimerizador. Após 24 horas de armazenamento em ambiente seco e escuro a 37°C , a largura e espessura dos espécimes foram obtidas com o auxílio de paquímetro digital (Mitutoyo Corp., Japão). Em seguida, os espécimes foram submetidos ao teste com distância entre apoios de 8 mm e velocidade de ensaio de 0.5 mm/min (Figura 4.5).

Figura 4.5 – Máquina de ensaios universal Instron 5565 Canton preparada para ensaio dobramento de 3 pontos

Para cada espécime foi gerada uma curva carga x deslocamento e os valores compreendidos em sua porção linear inicial, determinados através da função de reta com $R^2 > 0.999$ (Figura 4.6), foram utilizados para o cálculo do módulo de elasticidade a partir da seguinte fórmula:

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

onde: Mf é o módulo de elasticidade em flexão (GPa), C é a carga registrada durante a deformação elástica (N), L é a distância entre os apoios (mm), b é a largura do corpo de prova (mm), h é a altura do corpo de prova (mm) e d é a deflexão correspondente à carga (mm).

Figura 4.6 – Curva representativa de carga x deslocamento (A), porção linear inicial da curva carga x deslocamento (B)

O valor máximo atingido pelo espécime antes da ruptura foi utilizado para o cálculo da resistência à flexão, através da seguinte fórmula:

$$R_f = \frac{3 \times C \times L}{2 \times b \times h^2}$$

onde: R_f é a resistência à flexão (MPa), C é a carga máxima (N), L é a distância entre os apoios (mm), b é a largura do espécime (mm) e h é a espessura do espécime (mm).

4.5 GRAU DE CONVERSÃO E CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

O grau de conversão e a cinética de polimerização foram obtidos por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) em um espectrofotômetro (Nicolet 6700 FTIR, Thermo Scientific, Pittsburgh, PA, EUA) configurado com luz branca, divisor de feixe KBr e detector InGaAs.

Para determinar a polimerização do material em tempo real, primeiramente foi coletado o espectro do espécime ($n = 3$; $\varnothing = 6,5$ mm; $h = 0,8$ mm) não polimerizado com 2 scans por segundo à resolução de 4 cm^{-1} . Seguiu-se então à fotopolimerização ($740 \text{ mW/cm}^2 \times 27 \text{ s}$ - Bluephase G2 - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) a uma distância de 2 cm entre a ponta do fotopolimerizador e o espécime, e à concomitante coleta dos espectros por cinco minutos (Figura 4.7). No caso dos materiais a base de dimetacrilatos, o grau de conversão foi calculado em função da área da banda relativa ao grupamento vinílico (em 6165 cm^{-1}) (175), entre o material polimerizado e não polimerizado. No caso do material baseado em silorano, foi seguida a banda relativa aos grupamentos epóxicos (em 4156 cm^{-1}) (175). A taxa máxima de polimerização foi calculada como a primeira derivativa da curva de conversão em função do tempo (72).

Figura 4.7 – Espectrofotômetro FTIR (A); Bluephase G2 e espécime posicionado no FTIR (B); detalhe do Bluephase G2 e espécime posicionado no FTIR (C)

4.6 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTRICA, TANGENTE DE DELTA, GRAU DE HETEROGENEIDADE E DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

Testes dinâmicos, como a análise dinâmico-mecânica, são de grande relevância para estudar materiais visco-elásticos como os polímeros, pois, além de mostrarem o comportamento viscoso e o elástico da amostra sob carga, conseguem simular o carregamento dinâmico a que os compósitos dentários estão sujeitos clinicamente durante o ciclo mastigatório (182, 200).

Através de um analisador dinâmico-mecânico (DMA, Q80, TA Instruments, State, EUA) com refrigeração por nitrogênio foi possível obter a temperatura de transição vítrea, a tangente de delta, o grau de heterogeneidade e a densidade de ligações cruzadas dos compósitos utilizados. Espécimes retangulares ($n = 3$; 15 mm de comprimento, 3 mm de largura e 1 mm de espessura), obtidos a partir de uma matriz metálica bipartida, foram fotoativados ($1200 \text{ mW/cm}^2 \times 30 \text{ s}$ - Bluephase G2 -

Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) com trinta irradiações em cada superfície (topo e base), distribuídas igualmente nas extremidades e no centro dos espécimes, e em seguida tratados termicamente em um forno (Isotemp Model 282A Vacuum Oven, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA, EUA) a 170 °C durante aproximadamente 15 horas (Figura 4.8). Com este protocolo, asseguramos que o grau de conversão máximo de cada material foi alcançado e, assim, evitamos que qualquer polimerização adicional ocorresse durante o ciclo térmico exigido pelo teste. O grau de conversão foi monitorado como descrito anteriormente após o tratamento térmico e após o teste em si. Nenhuma alteração apreciável no grau de conversão antes e depois do teste foi observada (Apêndice A). As barras foram armazenadas em ambiente seco e escuro por 7 dias a 37 °C e, em seguida, foram submetidos ao teste, analisados numa frequência de 1 Hz, num intervalo de temperatura entre -50 e 200 °C (3 °C/min) (Figura 4.8).

Figura 4.8 – Forno (A); Analisador dinâmico mecânico - DMA (B); Detalhe do espécime posicionado no DMA (C)

A temperatura em que ocorre o cruzamento entre o módulo elástico e viscoso (máxima tangente de delta) marca a transição vítrea e isto, aliado ao módulo no platô elástico, nos permite calcular a densidade de ligações cruzadas. A teoria pertinente do teste foi descrita na Revisão de Literatura (página 48).

4.7 ESTUDO DE EXTRAÇÃO COM ANÁLISE ATRAVÉS DE RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (NMR, NA SIGLA EM INGLÊS)

O grau de conversão obtido no FTIR fornece informações importantes quanto à quantidade de grupos funcionais engajados na formação do polímero, o que

mostra relação direta com muitas propriedades mecânicas (17, 111, 112). No entanto, não é possível determinar se as ligações duplas (no caso de metacrilatos) ou epóxicas (no caso do material a base de silorano) encontram-se na forma de monômeros livres residuais ou como ligações pendentes na cadeia polimérica. No entanto, isto é possível através de um estudo de extração dos componentes lixiviáveis da massa (monômeros residuais e oligômeros) conjugado à análise através de NMR.

A análise do grau de conversão em FTIR foi realizada como previamente descrito, com exceção da fotopolimerização (Bluephase G2, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), realizada com $970 \text{ mW/cm}^2 \times 30 \text{ s}$ a uma distância de 5 mm. Espécimes cilíndricos ($\varnothing = 12 \text{ mm}$; $h = 0,8 \text{ mm}$) foram fotopolimerizados entre duas lâminas de vidro. Em seguida, foram imersos em 5 ml de diclorometano (solvente orgânico forte - Pharmco-AAPER, Oakland, CA, EUA) com um dos seguintes inibidores: 0,2 % em peso de butil hidroxil tolueno (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EUA) e 0,2 % em volume de trietilamina (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EUA), para materiais a base de dimetacrilatos e silorano, respectivamente, a fim de evitar conversão adicional devido ao aumento da mobilidade molecular das redes poliméricas dada pela imersão em solvente. Após uma semana, os espécimes foram removidos do solvente e o extrato resultante foi misturado com clorofórmio deuterado (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EUA) (Figura 4.9A). Em seguida, foram submetidos à análise de ressonância nuclear magnética de prótons – $^1\text{H-NMR}$ – (500 MHz NMR Magnet, Oxford Instruments, Oxfordshire, Inglaterra) (Figura 4.9B) para determinar a existência ou não de monômeros residuais, segundo métodos previamente descritos na literatura (175).

Figura 4.9 – Extratos misturados com clorofórmio (A) prontos para obtenção de espectros em NMR (B)

4.8 CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO COM VARIAÇÃO DE IRRADIÂNCIA, DE TEMPERATURA E UMIDADE A DIFERENTES TEMPERATURAS

A cinética de polimerização foi monitorada por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) como descrito anteriormente, sob três condições: com variação de irradiância, de temperatura e com umidade a diferentes temperaturas. Em todos os casos, as dimensões dos espécimes ($n = 3$; $\varnothing = 5,5$ mm; $h = 1$ mm), o fotopolimerizador (Acticure 4000 - EXFO, Quebec, Canadá, com filtro 320-500 nm) e o tempo de exposição (10 min) utilizados foram os mesmos.

Estudos prévios mostram que a taxa de polimerização e a conversão final de sistemas a base de dimetacrilatos aumentam com o aumento da temperatura e da intensidade de irradiância (39, 80). Para avaliar a influência da temperatura na polimerização de materiais a base de metacrilatos ou silorano, espécimes de todos os compósitos (EsthetX HD, N'Durance, Kalore e Filtek P90) foram fotopolimerizados entre duas lâminas de vidro com irradiância de 30 mW/cm^2 a 23, 35 ou 60°C , representando a temperatura ambiente, corpórea e de um compósito aquecido externamente (por exemplo, com um dispositivo do tipo CalSet, AdDent Inc., Danbury, CT, EUA). Estas temperaturas foram conseguidas com o auxílio de um bloco de alumínio conectado a um circulador de líquido de refrigeração/aquecimento (RC 6 – Brinkmann/Lauda, Lauda-Königshofen, Alemanha), que por sua vez foi acoplado a um acessório do FTIR que permitia a exposição do espécime à luz na posição horizontal (Figura 4.10). O controle da

temperatura atingida pelo compósito foi realizado através de um termômetro (DTM-322, Tecpel, Taipei, Taiwan), cujo sensor foi inserido no espécime.

Figura 4.10 – Acessório horizontal para o FTIR (A); bloco de alumínio (B); fotopolimerizador Acticure e circulador de líquido de refrigeração/aquecimento conectados ao espectrofotômetro FTIR (C), bloco de alumínio acoplado ao acessório horizontal do FTIR – vista superior (D)

A interação entre umidade e temperatura é uma preocupação de grande importância clínica, e afeta diretamente reações de polimerização (39, 76, 81, 103). Películas (250 μm) de EsthetX HD e Filtek P90 foram confeccionadas dentro de uma câmara de polietileno (Aldrich Atmosbag, Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EUA) contendo papéis umedecidos (Figura 4.11), e armazenados por 5 minutos nessa condição (85 % de umidade), controlada através de um medidor de umidade (DTM-322, Tecpel, Taipei, Taiwan). Essa metodologia permitiu que os materiais fossem naturalmente saturados com água, mimetizando condições da cavidade oral. Após o armazenamento, o material foi colocado em uma matriz de borracha, selado entre

duas lâminas de vidro e fotopolimerizado sobre o bloco de alumínio a 23, 35 ou 60 °C, como descrito no experimento anterior.

Figura 4.11 – Câmara de polietileno conectada ao espectrofotômetro FTIR e ao medidor de umidade (A); detalhe da câmara de polietileno (B)

Para avaliar a influência da irradiância na polimerização de materiais a base de metacrilatos ou silorano, os espécimes de todos os compósitos (EsthetX HD, N'Durance, Kalore e Filtek P90) foram posicionados dentro do bloco de alumínio e fotopolimerizados na temperatura ambiente entre duas lâminas de vidro em três níveis de irradiância: 3, 30 ou 200 mW/cm² (irradiâncias efetivamente atingindo o espécime). A potência do aparelho fotopolimerizador foi mantida constante e a variação de irradiância foi obtida com diversos afastamentos da ponta do aparelho em relação aos espécimes.

4.9 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TITULAÇÃO

Foram obtidos espectros de monômeros modelos, acrescidos de sistema iniciador, e do Filtek P90 sem carga não polimerizados e polimerizados nas regiões de infravermelho médio e próximo para analisar a absorbância de bandas referentes a anéis epóxicos. Esses monômeros modelos foram selecionados por apresentarem anéis epóxicos semelhantes aos presentes na molécula de silorano do compósito Filtek P90 e devido à estrutura simplificada, auxiliando na identificação de bandas que possam ser utilizadas para o cálculo do grau de conversão deste compósito.

Para se validar as bandas selecionadas, as conversões, representadas pelas porcentagens de diminuições de área das bandas com a polimerização, obtidas na caracterização espectroscópica foram comparadas com os valores encontrados na titulação desses materiais.

Foram utilizados dois monômeros epóxicos modelos (Figura 4.12) como controle, de espectros conhecidos, óxido de ciclohexano (CHO) e 3,4-epóxi ciclohexilmetil 3,4-ciclohexano carboxilato (EEC). Cada um foi misturado com o seguinte sistema iniciador: hexafluorofosfato de difeniliodônio (1 % em peso), como agente oxidante, etil 4-dimetilaminobenzoato (0.6 % em peso), como agente redutor (doador de elétrons), canforoquinona (0.2 % em peso), como molécula fotossensível (Figura 4.12), o que os tornou fotopolimerizáveis. Todos esses materiais foram utilizados como recebidos (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EUA), sem purificação adicional. Uma resina comercial a base de silorano também foi utilizada, obtida através da extração do conteúdo inorgânico do compósito Filtek P90. As partículas foram extraídas a partir da dissolução do compósito em acetona, filtragem (Aqueous IFD 0.2 μm , Whatman, Kent, Inglaterra) e remoção do solvente sob evaporação a vácuo giratória (Figura 4.13).

Figura 4.12 – Óxido de ciclohexano (A); 3,4-epóxi ciclohexilmetil 3,4-ciclohexano carboxilato (EEC) (B); hexafluorofosfato de difeniliodônio (C); Etil 4-dimetilaminobenzoato (D); Canforoquinona (E)

Figura 4.13 – Filtek P90 dissolvido em acetona (A); Seringa e filtro para filtragem (B); Filtek P90 filtrado (C); Filtek P90 filtrado e após remoção do solvente a vácuo (D); Filtek P90 (E)

Para a caracterização espectroscópica em Mid-IR, uma gota de cada material foi colocada entre dois substratos de cloreto de sódio e espectros de espécimes não polimerizados e polimerizados (4 irradiações em cada face com $1000 \text{ mW/cm}^2 \times 30 \text{ s}$ cada - Bluephase G2 - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foram obtidos (32 scans, resolução de 4 cm^{-1}) por espectroscopia no infravermelho em um espectrofotômetro (Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR, Thermo Scientific, Madison, WI, EUA), configurado com luz infravermelha, divisor de feixe KBr e detector DTGS.

Para a caracterização espectroscópica em NIR, espectros de espécimes ($\varnothing = 12 \text{ mm}$; $h = 0,8 \text{ mm}$) não polimerizado e após polimerização (4 irradiações em cada face com $120 \text{ mW/cm}^2 \times 30 \text{ s}$ cada - Bluephase G2 - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foram obtidos (2 scans, resolução de 4 cm^{-1}) por espectroscopia no infravermelho em um espectrofotômetro (Nicolet 6700 FTIR, Thermo Scientific, Pittsburgh, PA, EUA), configurado com luz branca, divisor de feixe KBr e detector InGaAs. A mesma análise de diminuição de área das bandas foi realizada para essa faixa do infravermelho.

Previamente ao teste da titulação, foi obtida uma curva de calibração. Diferentes quantidades (0, 10, 20, 50 ou $100 \mu\text{l}$) de solução CHO em dioxano (Macron Chemicals, Center Valley, PA, EUA) ($0,147 \times 10^{-5} \text{ mols de CHO}/10 \mu\text{l}$ de solução): 0, 10, 20, 50 ou $100 \mu\text{l}$ foram colocadas em frascos de vidro contendo 1 ml de solução de ácido clorídrico (Fisher Scientific, Lafayette, CO, EUA) em dioxano 0,02 M (Figura 4.14A). A solução dos frascos foi titulada com solução de hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EUA) em metanol 0,01 M (Fisher Scientific, Lafayette, CO, EUA) acrescida de indicador ácido-base de sal do sódio do vermelho

de fenol (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EUA), em incrementos controlados. O término da titulação ocorreu com a obtenção de pH neutro, identificado pela cor vermelha que a solução adquiria (Figura 4.14B). Para controle da cor e, portanto do pH, foi utilizado um padrão de referência (Figura 4.15B), com pH neutro, feito com auxílio de um medidor de pH (Accumet Basic AB15, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, EUA) (Figura 4.15A) em solução aquosa com o mesmo indicador.

Figura 4.14 – Esquema da titulação para obtenção da curva de calibração: (A) preparo das soluções com CHO e HCl, (B) titulação com NaOH em incrementos controlados até pH = 7

Figura 4.15 – (A) Medidor de pH; (B) padrão de referência neutro

Com os valores das quantidades, em mols, dos grupamentos epóxicos do CHO e NaOH utilizados, foi construída a curva de calibração e obtida uma função de reta (Gráfico 4.1). Para validá-la, foram calculadas as quantidades de grupamentos epóxicos a partir das reações que ocorreram com a titulação, descritas a seguir. Nas soluções iniciais dos frascos, todos os grupamentos epóxicos do CHO reagiram com o HCl presente, e o HCl excedente foi neutralizado pelo NaOH acrescido. A diferença entre o número de mols de HCl presentes inicialmente e o número de mols

de HCl neutralizado pelo NaOH é igual ao número de mols de HCl que reagiu com os grupamentos epóxicos do CHO, e, portanto, às quantidades de grupamentos epóxicos que deveriam estar presentes nas amostras originais (Figura 4.16). Esses valores foram comparados com as quantidades de grupamentos epóxicos que foram de fato utilizadas para a construção da curva de calibração. A semelhança entre eles mostrou a especificidade do método. Uma vez validada, a função de reta foi utilizada no teste de titulação para confirmar o grau de conversão encontrado.

Gráfico 4.1 – Curva de calibração referente à quantidade de grupamentos epóxicos do CHO em função da quantidade de NaOH

Figura 4.16 – Esquema de como ocorrem as reações durante a titulação: (A) todos os grupamentos epóxicos do CHO reagiram com o HCl presente; (B) o HCl excedente foi neutralizado pelo NaOH acrescido; (C) a diferença entre o número de mols de HCl presentes inicialmente e o número de mols de HCl neutralizado pelo NaOH é igual ao número de mols de HCl que reagiu com os grupamentos epóxicos do CHO, e, portanto, às quantidades de grupamentos epóxicos que deveriam estar presentes nas amostras originais

Para o cálculo do grau de conversão a partir do teste de titulação, uma massa conhecida do material de interesse (CHO ou EEC acrescidos do sistema iniciador,

ou Filtek P90 sem carga) não polimerizado foi misturada a 2 ml de dioxano, e a solução foi misturada por 1,5 h com um misturador magnético para o solvente permear o material. Em seguida, acrescentou-se 1 ml de solução de ácido clorídrico em dioxano 0,02 M, e deixou-se misturar por 50 minutos adicionais para assegurar uma completa reação do ácido com todos os grupamentos epóxicos presentes. Seguiu-se à titulação com solução de hidróxido de sódio em metanol 0,01 M acrescida do indicador ácido-base. A quantidade, em mols, de NaOH utilizada foi inserida na função de reta da curva de calibração para estimar a quantidade de grupamentos epóxicos, em mols/grama, presente no material não polimerizado. Para o material polimerizado, foram utilizados os espécimes da caracterização espectroscópica em NIR. Após serem pesados, foram colocados em frascos de vidro e os mesmos procedimentos adotados para o material não polimerizado foram seguidos. Com isso, foi possível estimar a quantidade, em mols/grama, de grupamentos epóxicos sem reagir e lixiviados. Dessa forma, o grau de conversão foi calculado segundo a fórmula:

$$GC = 100 \left[1 - \left(\frac{E_{pol}}{E_{n\tilde{a}o\ pol}} \right) \right]$$

onde, GC é o grau de conversão (%), E_{pol} é a quantidade de grupamentos epóxicos não reagidos e lixiviados do material polimerizado (mols/g), e $E_{n\tilde{a}o\ pol}$ é a quantidade de grupamentos epóxicos presentes no material não polimerizado (mols/g).

A titulação e a curva de calibração foram realizadas com o auxílio de micropipetas manuais (Pipetman Classic P200 e P1000, Gilson, WI, EUA) (Figura 4.17).

Figura 4.17 – Pipetas P1000 (A) e P200 (B)

4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados apresentaram distribuição normal/homocedasticidade de acordo com testes de normalidade (Anderson-Darling) e de homocedasticidade (Bartlett ou Levene, dependendo do resultado do teste de normalidade). Em seguida, foram submetidos à análise de variância (número de fatores variável de acordo com a seção descrita) e teste de Tukey para contraste entre as médias, com nível global de significância de 5%, exceto para as seções 5.1.3, 5.3 e 5.4, que foram analisadas descritivamente.

5 RESULTADOS

5.1 PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E FENÔMENOS RELACIONADOS A RESINAS COMPOSTAS DE “BAIXA CONTRAÇÃO”

Nas seções 5.1.1 e 5.1.2, os resultados foram analisados com análise de variância de um fator (material comercial) e teste de Tukey para contraste entre as médias ao nível de significância de 5%.

5.1.1 Tensão de polimerização, contração volumétrica, módulo de elasticidade em flexão, resistência à flexão e grau máximo de conversão

A Tabela 5.1 mostra os valores das médias para tensão de polimerização (TP), contração volumétrica (CVol), módulo de elasticidade em flexão (MeFlex), resistência à flexão (RFlex) e grau máximo de conversão (GC_{Máx}). A análise de variância demonstrou que existem diferenças estatisticamente significantes entre os grupos ($p < 0,01$) para todas as variáveis.

Tabela 5.1 – Médias e desvios-padrão para tensão de polimerização (MPa), contração volumétrica (%), módulo de elasticidade em flexão (GPa), resistência à flexão (MPa) e grau máximo de conversão (%). Resultados submetidos à ANOVA e teste de Tukey ($p < 0,05$). Letras iguais dentro da mesma coluna significam semelhança estatística

Compósito	TP (MPa)	CVol (%)	MeFlex (GPa)	RFlex (MPa)	GC _{Máx} (%)
EsthetX HD	4,2 (0,4) a	2,78 (0,08) a	7,1 (1,2) b	153,1 (13,4) a	56,3 (0,6) b
Filtek P90	2,6 (0,3) b	1,76 (0,03) c	9,8 (1,4) a	147,5 (21,7) ab	36,7 (0,6) d
Kalore	2,7 (0,2) b	1,88 (0,03) c	7,2 (0,9) b	126,3 (17,7) b	44,7 (1,2) c
N'Durance	3,6 (0,7) a	2,24 (0,07) b	6,4 (1,3) b	125,2 (20,3) b	66,7 (1,2) a

ANOVA de um fator: $p < 0,01$ para todas as variáveis

O EsthetX HD apresentou a maior tensão de polimerização, estatisticamente semelhante ao N'Durance. O Filtek P90 apresentou o menor valor, estatisticamente

semelhante ao Kalore. O Gráfico 5.1A mostra a tensão de polimerização em função do tempo para os quatro materiais.

A contração de polimerização do EsthetX HD foi superior à do N'Durance. O Filtek P90 e o Kalore obtiveram os menores valores e estatisticamente semelhantes. O Gráfico 5.1B mostra a contração de polimerização em função do tempo para os quatro compósitos.

O maior módulo de elasticidade foi apresentado pelo Filtek P90 e não houve diferença entre os outros materiais. No Gráfico 5.1C estão representados os valores do módulo de elasticidade para os quatro materiais.

O EsthetX HD apresentou o maior valor de resistência à flexão, enquanto que o Kalore e o N'Durance obtiveram os menores valores, sem diferença entre eles. No Gráfico 5.1D estão representados os valores de resistência à flexão de todos os compósitos.

O N'Durance apresentou o maior $GC_{Máx}$, seguido do EsthetX HD e Kalore. O Filtek P90 apresentou o menor valor. O Gráfico 5.1E mostra o $GC_{Máx}$ dos quatro materiais.

Gráfico 5.1 – Para todos os compósitos: tensão de polimerização em função do tempo (A); contração volumétrica em função do tempo (B); módulo de elasticidade em flexão (C); resistência à flexão (D); grau máximo de conversão (E)

5.1.2 Análise dinâmico-mecânica

A Tabela 5.2 mostra os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), tangente de delta ($\tan \delta$), intervalo de $\tan \delta$ (medida indireta da homogeneidade da rede polimérica - WHH) e densidade de ligações cruzadas (v). A análise de variância demonstrou que existem diferenças estatisticamente significativas entre os grupos ($p < 0,01$) para todas as variáveis.

Tabela 5.2 – Médias e desvios-padrão para temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$), tangente de delta, homogeneidade e densidade de ligações cruzadas (mol/kg). Resultados submetidos à ANOVA e teste de Tukey ($p < 0,05$). Letras iguais dentro da mesma coluna significam semelhança estatística

Compósito	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Tan delta	WHH	v (mol/kg)
EsthetX HD	132,9 (2,5) a	0,149 (0,006) b	113,6 (2,2) b	1,2E+06 (1,6E+05) b
Filtek P90	122,5 (1,0) b	0,061 (0,002) c	112,4 (2,7) b	2,5E+06 (8,4E+04) a
Kalore	112,0 (0,4) c	0,147 (0,007) b	123,0 (2,4) a	1,2E+06 (3,7E+05) b
N'Durance	105,0 (1,2) d	0,173 (0,006) a	87,4 (1,9) c	1,0E+06 (4,4E+04) b

ANOVA de um fator: $p < 0,01$ para todas as variáveis

O EsthetX HD apresentou a maior T_g , seguido de Filtek P90, Kalore e N'Durance, todos estatisticamente diferentes entre si. O Gráfico 5.2A mostra o gráfico tangente de delta x temperatura para cada material, cujas temperaturas nos picos das curvas representam a T_g de cada material.

O N'Durance e o Filtek P90 apresentaram, respectivamente, a maior e a menor tangente de delta, enquanto que os demais compósitos apresentaram resultados semelhantes entre si e intermediários em relação aos dois primeiros.

A homogeneidade é dada em função do intervalo da curva de $\tan \delta$ (medida a meio caminho entre a base e o pico da curva) e quanto mais estreita a curva, mais homogêneo o material se apresenta, como foi o caso do N'Durance. O Kalore mostrou-se com maior heterogeneidade. O EsthetX HD e o Filtek P90 mostraram homogeneidades intermediárias e semelhantes entre si. O intervalo da tangente de delta para cada material podem ser visualizadas no Gráfico 5.2A.

A maior densidade de ligações cruzadas, calculada a partir dos valores de módulo elástico dentro do platô borrachóide (no caso, a 180 °C), foi a do Filtek P90, sendo que não houve diferença entre os outros compósitos. O gráfico do módulo elástico em função da temperatura encontra-se no Gráfico 5.2B.

Gráfico 5.2 – (A) Tangente de delta em função da temperatura para os quatro compósitos. (B) Módulo elástico em função da temperatura para os quatro compósitos

5.1.3 Estudo dos extratos lixiviáveis através de ressonância nuclear magnética (NMR na sigla em inglês)

Como parte do protocolo de extração, uma nova série de medidas de grau de conversão foi realizada nos mesmos espécimes armazenados em solvente. As médias e desvios-padrão (entre parênteses) do grau de conversão (%) para cada material foram os seguintes: EsthetX HD 57 (0,1), Filtek P90 40 (1,3), Kalore 49 (1,7) e N'Durance 64 (1,7).

Os picos do espectro de NMR foram comparados à predição feita no software de simulação química (ChemDraw), o que auxilia na determinação das ressonâncias dos átomos de hidrogênio distribuídas nas moléculas. De acordo com essa predição, os picos próximos a 5.58 e 6.15 ppm referem-se a grupamentos metacrilato (Figura 5.1), e o pico 3.14 ppm, a grupamentos epóxicos (Figura 5.2). Os picos 5.32 e 7.24 ppm referem-se, respectivamente, ao diclorometano e ao clorofórmio, solventes utilizados para extração dos monômeros residuais. O pico 0.0219 ppm é referente a um silano, marcador utilizado como referência no espectro. No entanto, os picos dos

espectros de NMR diferenciam-se ligeiramente dos encontrados através da predição devido às substituições e impurezas presentes no material real.

Figura 5.1 – Predição dos picos referentes às ressonâncias dos átomos de hidrogênio distribuídas na molécula de Bis-GMA, que apresenta o grupamento metacrilato

Figura 5.2 – Predição dos picos referentes às ressonâncias dos átomos de hidrogênio distribuídas na molécula de silorano, que apresenta o grupamento epóxico

Para os materiais a base de dimetacrilatos, o espectro de uma mistura de Bis-GMA/TEGDMA foi utilizado para mostrar a presença dos picos referentes a grupamentos metacrilato (Figura 5.3, Figura 5.4 e Figura 5.5). No caso do Filtek P90 sem carga, os espectros do óxido de ciclohexano e do 3,4-epóxi ciclohexilmetil 3,4-ciclohexano carboxilato são ilustrados na Figura 5.6 para mostrar a presença do pico referente a grupamentos epóxicos. Nos espectros dos extratos dos compósitos utilizados, a presença de picos próximos aos picos 5.58 ou 6.15 ppm, e 3.14 ppm significa a existência de monômero residual metacrilato e epóxico, respectivamente.

A partir da observação dos espectros, foi constatada a presença de monômeros residuais para todos os materiais a base de metacrilatos, com exceção do N'Durance (Figura 5.3D, Figura 5.4D e Figura 5.5D). No caso do silorano, não foi observada a presença de pico referente a grupamentos epóxicos (Figura 5.7D).

Figura 5.3 – (A) Espectro de NMR de uma mistura de Bis-GMA/TEGDMA. (B) Espectro de NMR do extrato do EsthetX HD. (C) e (D) Detalhes dos picos que indicam a presença de grupamentos metacrilato

Figura 5.5 – (A) Espectro de NMR de uma mistura de Bis-GMA/TEGDMA. (B) Espectro de NMR do extrato do N'Durance. (C) Detalhe dos picos que indicam a presença de grupamentos metacrilato na mistura de Bis-GMA/TEGDMA. (D) Detalhe mostrando ausência de picos referentes a grupamentos metacrilato no extrato do N'Durance

Figura 5.6 – (A) Espectro de NMR do óxido de ciclohexano (CHO). (B) Espectro de NMR do 3,4-epóxi ciclohexilmetil 3,4-ciclohexano carboxilato (EEC). (C) e (D) Detalhes dos picos que indicam a presença de grupos epóxicos no CHO e EEC, respectivamente

Figura 5.7 – (A) Espectro de NMR do Filtek P90 sem carga no estado monomérico. (B) Espectro de NMR do extrato do Filtek P90 sem carga. (C) Detalhe do pico que indica a presença de grupamento epóxico. (D) Detalhe mostrando ausência de pico referente a grupamento epóxico

5.1.4 Cinética de polimerização

A Tabela 5.3 mostra os valores das médias para grau máximo de conversão ($GC_{Máx}$), taxa máxima de polimerização ($R_{pMáx}$), grau de conversão na taxa máxima de polimerização (GC na $R_{pMáx}$) e taxa de polimerização entre 2 e 5 % de conversão

(Rp em GC_{2-5%}). A análise de variância demonstrou que existem diferenças estatisticamente significativas entre os grupos ($p < 0,05$) para todas as variáveis.

Tabela 5.3 – Médias e desvios-padrão para grau máximo de conversão (%), taxa máxima de polimerização (%/s), grau de conversão na taxa máxima de polimerização (%/s) e taxa de polimerização entre 2 e 5% de conversão (%/s). Resultados submetidos à ANOVA e teste de Tukey ($p < 0,05$). Letras iguais dentro da mesma coluna significam semelhança estatística

Compósito	GC _{Máx} (%)	Rp _{Máx} (%/s)	GC na Rp _{Máx} (%)	Rp em GC _{2-5%} (%/s)
EsthetX HD	56,3 (0,6) b	5,8 (0,2) bc	14,7 (1,5) b	3,1 (0,2) ab
Filtek P90	36,7 (0,6) d	6,5 (0,9) b	14,7 (1,2) b	3,4 (0,6) ab
Kalore	44,7 (1,2) c	4,9 (0,2) c	9,7 (0,6) c	2,9 (0,3) b
N'Durance	66,7 (1,2) a	8,6 (0,2) a	21,7 (1,2) a	4,0 (0,1) a

ANOVA de um fator: $p < 0,05$ para todas as variáveis

O N'Durance apresentou o maior GC_{Máx}, seguido do EsthetX HD e Kalore. O Filtek P90 apresentou o menor valor. O Gráfico 5.3 mostra o GC em função do tempo para os quatro materiais.

A maior Rp_{Máx} foi a do N'Durance, e a menor, do Kalore. O Filtek P90 apresentou valor intermediário e o EsthetX HD foi semelhante estatisticamente a este e ao Kalore. O Gráfico 5.4A mostra o gráfico Rp x GC, no qual pode ser observado o GC na Rp_{Máx} (pico de cada curva) para cada compósito. O Gráfico 5.4B mostra que a desaceleração do Filtek P90 é mais rápida que a dos compósitos dimetacrilatos. Estes apresentam desaceleração com velocidades semelhantes, como pode ser observado através das inclinações da porção da curva Rp X GC após o ponto de vitrificação.

O grau de conversão na Rp_{Máx} do N'Durance foi superior ao dos demais materiais. O Kalore atingiu o menor valor e os outros dois compósitos apresentaram valores intermediários e semelhantes estatisticamente entre si.

O N'Durance e o Kalore apresentaram, respectivamente, a maior e a menor taxa de polimerização na faixa de conversão entre 2 e 5 %.

Gráfico 5.3 – Grau de conversão em função do tempo para os quatro compósitos

Gráfico 5.4 – (A) Taxa de polimerização em função do grau de conversão para os quatro compósitos; (B) Detalhe da inclinação da porção da curva $R_p \times GC$ que representa a fase de desaceleração, com as equações de reta

5.2 INFLUÊNCIA DE ALGUNS FATORES NA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

5.2.1 Influência da irradiância

A Tabela 5.4 mostra os valores das médias para grau máximo de conversão ($GC_{Máx}$), taxa máxima de polimerização ($R_{pMáx}$), grau de conversão na taxa máxima de polimerização ($GC \text{ na } R_{pMáx}$), taxa de polimerização entre 2 e 5 % de conversão ($R_p \text{ em } GC_{2-5\%}$). A análise de variância de dois fatores (material com 4 níveis, e irradiância com 3 níveis) demonstrou que existem diferenças estatisticamente

significativas ($p < 0,01$) para a interação entre os fatores compósito e irradiância para todas as variáveis analisadas.

Tabela 5.4 – Médias e desvios-padrão para grau máximo de conversão (%), taxa máxima de polimerização (%/s), grau de conversão na taxa máxima de polimerização (%/s), taxa de polimerização entre 2 e 5% de conversão (%/s), Resultados submetidos à ANOVA e teste de Tukey ($p < 0,05$). Letras iguais dentro da mesma coluna significam semelhança estatística.

Compósito	Irradiância (mW/cm ²)	GC _{Máx} (%)	Rp _{Máx} (%/s)	GC na Rp _{Máx} (%)	Rp em GC _{2-5%} (%/s)
EsthetX HD	200	68,5 (1,9) b	3,077 (0,485) bc	13,0 (1,0) bc	1.817 (0,187) b
	30	53,3 (0,8) d	0,736 (0,051) de	9,7 (0,1) defg	0.538 (0,045) d
	3	40,1 (0,5) g	0,167 (0,004) g	7,8 (0,8) fg	0.144 (0,010) e
Filtek P90	200	50,8 (1,5) de	2,821 (0,096) c	14,3 (1,3) b	1.224 (0,142) c
	30	35,8 (1,2) h	0,355 (0,030) efg	12,0 (0,8) bcd	0.192 (0,024) e
	3	18,0 (1,6) i	0,036 (0,003) g	10,0 (1,9) def	0.028 (0,004) e
Kalore	200	62,3 (1,1) c	3,318 (0,122) b	10,2 (0,9) def	2.274 (0,156) a
	30	45,4 (0,1) f	0,646 (0,017) def	7,4 (0,6) g	0.536 (0,012) d
	3	33,0 (0,4) h	0,130 (0,003) g	7,5 (0,6) fg	0.109 (0,005) e
N'Durance	200	79,7 (0,5) a	4,657 (0,069) a	17,4 (0,3) a	2.321 (0,067) a
	30	64,3 (0,6) c	1,069 (0,053) d	11,4 (0,3) cde	0.735 (0,049) d
	3	49,8 (0,5) e	0,270 (0,010) fg	9,1 (0,7) efg	0.218 (0,009) e

A significância (valores de p) de cada fator e da interação entre compósito e irradiância para cada variável segundo a ANOVA encontra-se na Tabela 7.1 do Apêndice B

De uma maneira geral, maiores irradiâncias levaram a maiores valores de GC_{Máx} para todos os compósitos analisados (Gráfico 5.5). Em todos os níveis de irradiância, o N'Durance apresentou conversões superiores às do EsthetX HD e do Kalore. O Filtek P90 obteve as menores conversões.

O aumento de irradiância elevou a Rp_{Máx} de maneira semelhante para todos os compósitos, exceto o Filtek P90, cuja taxas obtidas com 3 ou 35 mW/cm² de irradiância foram semelhantes. O Filtek P90 apresentou a menor Rp_{Máx} com 200 mW/cm², em oposição ao N'Durance que obteve o maior valor. O Kalore atingiu um valor intermediário e o EsthetX HD foi semelhante a este e ao Filtek P90. Irradiado com 30 mW/cm², o Filtek P90 apresentou a menor Rp_{Máx}, semelhante ao

EsthetX HD, o qual também foi semelhante aos outros dois materiais. Não houve diferença entre os compósitos no menor nível de irradiância.

O GC na $Rp_{Máx}$ para cada compósito aumenta apenas quando a maior irradiância é utilizada, sem diferença entre os outros níveis de irradiância (Gráfico 5.6). Com 200 mW/cm^2 , o GC na $Rp_{Máx}$ foi maior para o N'Durance, menor para o Kalore e intermediário para o EsthetX HD e Filtek P90, estatisticamente semelhantes entre si. Com 30 mW/cm^2 o Kalore obteve o menor valor, comparado com os outros materiais na mesma faixa de irradiância, os quais foram semelhantes entre si. No menor nível de irradiância não foi observada diferença entre os materiais.

A taxa de polimerização entre 2 e 5 % de conversão para cada compósito apresentou o mesmo comportamento que a $Rp_{Máx}$. Observando os materiais em cada nível de irradiância, com 200 mW/cm^2 o Filtek P90 apresentou a menor Rp em $GC_{2-5\%}$ e o Kalore e o N'Durance foram semelhantes, com os maiores valores. O EsthetX HD apresentou valor intermediário. Com 30 mW/cm^2 o Filtek P90 obteve o menor valor, comparado com os outros materiais na mesma faixa de irradiância, os quais foram semelhantes entre si. No menor nível de irradiância não foi observada diferença entre os materiais.

Gráfico 5.5 – Grau de conversão em função do tempo sob variação de irradiância para o EsthetX HD (A), Filtek P90 (B), Kalore (C) e N'Durance (D)

Gráfico 5.6 – Taxa de polimerização em função do grau de conversão sob variação de irradiância para o EsthetX HD (A), Filtek P90 (B), Kalore (C) e N'Durance (D)

5.2.2 Influência da temperatura

A Tabela 5.5 mostra os valores das médias para grau máximo de conversão ($GC_{Máx}$), taxa máxima de polimerização ($Rp_{Máx}$), grau de conversão na taxa máxima de polimerização (GC na $Rp_{Máx}$), taxa de polimerização entre 2 e 5 % de conversão (Rp em $GC_{2-5\%}$). A análise de variância de dois fatores (material com 4 níveis, e temperatura com 3 níveis) demonstrou que existem diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,01$) para a interação entre os fatores compósito e temperatura para todas as variáveis, exceto para GC na $Rp_{Máx}$ ($p = 0,055$).

Tabela 5.5 – Médias e desvios-padrão para grau máximo de conversão (%), taxa máxima de polimerização (%/s), grau de conversão na taxa máxima de polimerização (%/s), taxa de polimerização entre 2 e 5% de conversão (%/s). Resultados submetidos à ANOVA e teste de Tukey ($p < 0,05$). Letras iguais dentro da mesma coluna significam semelhança estatística

Compósito	Temperatura °C	$GC_{Máx}$ (%)	$Rp_{Máx}$ (%/s)	GC na $Rp_{Máx}$ (%)	Rp em $GC_{2-5\%}$ (%/s)
EsthetX HD	60	69,6 (0,4) b	1,17 (0,04) b	13,6 (0,4) bc	0,713 (0,019) ab
	35	56,0 (1,1) e	0,58 (0,06) ef	9,1 (0,8) de	0,458 (0,049) de
	23	50,8 (1,0) f	0,53 (0,03) f	8,9 (0,7) de	0,417 (0,013) def
Filtek P90	60	46,9 (0,3) fg	0,46 (0,06) f	17,1 (2,2) a	0,298 (0,004) fg
	35	41,5 (1,5) h	0,40 (0,02) fg	10,3 (0,4) de	0,263 (0,016) gh
	23	31,4 (1,1) i	0,23 (0,01) g	9,7 (0,9) de	0,150 (0,008) h
Kalore	60	65,5 (0,4) bc	1,51 (0,01) a	14,4 (0,5) ab	0,708 (0,008) ab
	35	57,6 (5) de	0,97 (0,19) c	10,7 (1,1) de	0,665 (0,109) b
	23	44,8 (1,6) gh	0,46 (0,04) f	8,2 (0,8) e	0,373 (0,054) efg
N'Durance	60	81,4 (1,2) a	1,35 (0,01) ab	17,1 (0,1) a	0,822 (0,027) a
	35	67,9 (1,0) b	0,89 (0,07) cd	11,6 (0,7) cd	0,624 (0,046) bc
	23	61,8 (0,8) cd	0,72 (0,02) de	10,6 (0,4) de	0,531 (0,026) cd

A significância (valores de p) de cada fator e da interação entre compósito e temperatura para cada variável segundo a ANOVA encontra-se na Tabela 7.2 do Apêndice B

Para um mesmo compósito, o $GC_{Máx}$ aumentou com a elevação de temperatura (Gráfico 5.7). À temperatura de 60 °C, o N'Durance apresentou conversão superior à do EsthetX HD e Kalore, semelhantes entre si, e o Filtek P90

obteve a menor conversão. A mesma situação foi observada para a temperatura de 35 °C. Em temperatura ambiente, o N'Durance apresentou a maior conversão, seguido pelo EsthetX HD e Kalore. O maior grau de conversão foi obtido pelo N'Durance fotoativado a 60 °C, e o menor, pelo Filtek P90 a 23 °C.

Para o Kalore, a $Rp_{Máx}$ aumentou com a elevação de temperatura. Para o N'Durance e EsthetX HD, a $Rp_{Máx}$ à 60 °C foi maior que nas outras temperaturas, semelhantes entre si. No caso do Filtek P90 só houve diferença quando se elevou a temperatura de 23 para 60 °C. Fotoativados à 60 °C, o N'Durance e o Kalore apresentaram os maiores valores de $Rp_{Máx}$, semelhantes entre si. O EsthetX HD obteve valor intermediário, e o Filtek P90, o menor. À temperatura média, o N'Durance e o Kalore obtiveram taxas semelhantes e superiores às do EsthetX HD e Filtek P90, que foram estatisticamente semelhantes entre si. Na temperatura ambiente, o N'Durance e o Filtek P90 apresentaram o maior e o menor valor, respectivamente. Não houve diferença entre o EsthetX HD e o Kalore fotoativados a essa temperatura.

A interação entre os fatores compósito e temperatura não foi significativa para o GC na $Rp_{Máx}$. À temperatura de 60 °C, essa variável apresentou valores superiores quando comparado às demais temperaturas (Gráfico 5.8). Considerando apenas os valores em um dado nível de temperatura, todos os compósitos apresentaram a mesma GC na $Rp_{Máx}$, com exceção do EsthetX HD, que em alta temperatura obteve o menor GC na $Rp_{Máx}$.

Para o N'Durance e o EsthetX HD, a Rp entre 2 e 5 % de conversão aumentou apenas quando a temperatura de 60 °C foi utilizada durante a fotopolimerização. Para o Filtek P90, houve diferença na Rp entre 2 e 5 % de conversão apenas entre 23 e 60 °C, e, para o Kalore, entre 23 e 35 °C, sempre com os maiores valores associados às maiores temperaturas. À temperatura de 60 °C, apenas o Filtek P90 foi estatisticamente diferente dos demais compósitos, com o menor valor para a mesma variável. À 35 °C, N'Durance e Kalore apresentaram semelhantes taxas de polimerização entre 2 e 5 % de conversão, enquanto o Filtek P90 mostrou uma menor velocidade de reação e o EsthetX HD, velocidade intermediária. Na temperatura ambiente, o N'Durance apresentou velocidade de polimerização no início da reação superior à do Kalore e do Filtek P90.

Gráfico 5.7 – Grau de conversão em função do tempo sob variação de temperatura para o EsthetX HD (A), Filtek P90 (B), Kalore (C) e N'Durance (D)

Gráfico 5.8 – Taxa de polimerização em função do grau de conversão ob variação de temperatura para o EsthetX HD (A), Filtek P90 (B), Kalore (C) e N'Durance (D)

5.2.3 Influência da umidade a diferentes temperaturas

A Tabela 5.6 mostra os valores das médias para grau máximo de conversão ($GC_{Máx}$), taxa máxima de polimerização ($Rp_{Máx}$), grau de conversão na taxa máxima de polimerização (GC na $Rp_{Máx}$), taxa de polimerização entre 2 e 5 % de conversão (Rp em GC_{2-5}).

Tabela 5.6 – Médias e desvios-padrão para grau máximo de conversão (%), taxa máxima de polimerização (%/s), grau de conversão na taxa máxima de polimerização (%/s), taxa de polimerização entre 2 e 5% de conversão (%/s). Resultados submetidos à ANOVA e teste de Tukey ($p < 0,05$). Letras iguais minúsculas dentro da mesma coluna significam semelhança estatística para a interação tripla (material, umidade, temperatura). Letras iguais maiúsculas dentro da mesma coluna significam semelhança estatística para a interação dupla (umidade, temperatura) para um dado compósito

Compósito	Umidade	Temp	$GC_{Máx}$ (%)	$Rp_{Máx}$ (%/s)	GC at $Rp_{Máx}$ (%)	Rp at $GC_{2-5\%}$ (%/s)
EsthetX HD	Seco	60°C	69,6 (0,4) a A	1,17 (0,04) a A	13,6 (0,4) b A	0,713 (0,019) a A
		35°C	56,0 (1,1) b C	0,58 (0,06) cde C	9,1 (0,8) d CD	0,458 (0,049) b B
		23°C	50,8 (1,0) c D	0,53 (0,03) cde C	8,9 (0,7) d D	0,417 (0,013) b CB
	Úmido	60°C	70,9 (0,8) a A	0,74 (0,01) b B	13,0 (1,1) bc AB	0,491 (0,032) b B
		35°C	60,6 (0,9) b B	0,65 (0,08) bc BC	11,1 (0,7) bcd BC	0,452 (0,037) b B
		23°C	57,8 (0,5) b C	0,59 (0,04) cd C	10,6 (0,4) cd CD	0,434 (0,019) b CB
Filtek P90	Seco	60°C	46,9 (0,3) cd X	0,46 (0,06) ef X	17,1 (2,2) a X	0,298 (0,004) de XY
		35°C	41,5 (1,5) e X	0,40 (0,02) fg X	10,3 (0,4) cd Y	0,263 (0,016) e Y
		23°C	31,4 (1,1) f Y	0,23 (0,01) h Y	9,7 (0,9) d Y	0,150 (0,008) f Z
	Úmido	60°C	44,6 (2,8) de X	0,50 (0,05) def X	10,5 (1,6) cd Y	0,357 (0,068) cd X
		35°C	33,1 (4,4) f Y	0,28 (0,05) gh Y	11,8 (0,5) bcd Y	0,157 (0,029) f Z
		23°C	32,3 (1,6) f Y	0,20 (0,01) h Y	11,5 (0,7) bcd Y	0,108 (0,013) f Z

A significância (valores de p) de cada fator, das interações duplas e da interação tripla para cada variável segundo a ANOVA encontra-se nas Tabela 7.3, Tabela 7.4 Tabela 7.5 do Apêndice B

A análise de variância de três fatores (compósito e umidade com 2 níveis e temperatura com 3 níveis) demonstrou que existem diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,01$) para a interação tripla para todas as variáveis.

Para o EsthetX HD, houve influência da umidade apenas na temperatura de 23 °C, que elevou o $GC_{Máx}$ (Gráfico 5.9A). No caso do Filtek P90, essa influência aconteceu na temperatura de 35 °C, porém a umidade diminuiu a conversão do

material (Gráfico 5.9B). De uma maneira geral, o EsthetX HD apresentou conversões superiores às do Filtek P90, independente das condições de umidade e temperatura (Gráfico 5.10).

A umidade diminuiu a $R_{pMáx}$ do EsthetX HD fotopolimerizado a 60 °C e não exerceu influência no caso do Filtek P90, quando foram comparados os níveis de umidade em cada faixa de temperatura. Da mesma forma que ocorreu para o $GC_{Máx}$, o EsthetX HD apresentou velocidades de polimerização superiores às do Filtek P90, independente das condições de umidade e temperatura.

Com relação ao GC na $R_{pMáx}$, a umidade influenciou apenas o Filtek P90 a 60 °C, diminuindo sua conversão neste ponto (Gráfico 5.11). A temperatura de 60 °C tornou o GC na $R_{pMáx}$ do Filtek P90 superior ao do EsthetX HD (Gráfico 5.12).

A taxa de polimerização do EsthetX HD no início da reação a 60 °C foi diminuída com a umidade. O mesmo ocorreu com o Filtek P90, porém à temperatura de 35 °C. Independente das condições de umidade e temperatura, de uma maneira geral, o EsthetX HD apresentou velocidades de polimerização no início da reação superiores às do Filtek P90.

A análise de variância de dois fatores (umidade com 2 níveis e temperatura com 3 níveis) para cada compósito demonstrou que existem diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) para a interação dupla para todas as variáveis.

O EsthetX HD obteve os maiores valores de $GC_{Máx}$ a 60 °C, independente da umidade. Nas outras temperaturas, a umidade elevou os valores de $GC_{Máx}$. A $R_{pMáx}$ alcançada a 60 °C foi maior sem a presença de umidade e não houve diferença entre as outras temperaturas, que obtiveram os menores valores. O GC na $R_{pMáx}$ foi maior a 60 °C independente da presença de umidade, e não houve diferença entre as outras temperaturas. A maior Rp em 2 a 5 % de conversão foi atingida a 60 °C sem a presença de umidade, sendo que as demais condições foram semelhantes entre si.

Para o Filtek P90, houve influência da umidade apenas na temperatura de 35 °C, que diminuiu os valores de $GC_{Máx}$, $R_{pMáx}$ e Rp entre 2 a 5 % de conversão. O maior valor de GC na $R_{pMáx}$ foi obtido a 60 °C sem a presença de umidade, e não houve diferença entre as outras temperaturas, que obtiveram os menores valores.

Gráfico 5.9 – Grau de conversão em função do tempo para o compósito EsthetX HD (A) e para o Filtek P90 (B) fotopolimerizados com ou sem umidade a diferentes temperaturas

Gráfico 5.10 – Grau de conversão em função do tempo para o EsthetX HD e Filtek P90 fotopolimerizados com ou sem umidade a 60 °C (A), 35 °C (B) e 23 °C (C)

Gráfico 5.11 – Taxa de polimerização em função do grau de conversão para o compósito EsthetX HD (A) e para o Filtek P90 (B) fotopolimerizados com ou sem umidade a diferentes temperaturas

Gráfico 5.12 – Taxa de polimerização em função do grau de conversão para o EsthetX HD e Filtek P90 fotopolimerizados com ou sem umidade a 60 °C (A), 35 °C (B) e 23 °C (C)

5.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

Foram obtidos espectros nas regiões de infravermelho médio e próximo dos monômeros modelos, óxido de ciclohexano (CHO) e 3,4-epóxi ciclohexilmetil 3,4-ciclohexano carboxilato (EEC), acrescidos de sistema iniciador, e do Filtek P90 sem carga (P90). Foram calculadas as diminuições de área das bandas com a polimerização nas regiões dos espectros onde podem ser encontradas bandas referentes a grupamentos epóxicos.

5.3.1 Infravermelho médio (Mid-IR, na sigla em inglês)

Nas Figura 5.8, Figura 5.9, Figura 5.10 estão representadas as estruturas moleculares e os espectros dos monômeros modelos e do P90, com os detalhes das regiões referentes às vibrações de anel epóxico no infravermelho médio. As tabelas mostram, na região de maior interesse, as áreas de absorção das bandas nos materiais não polimerizados e polimerizados, com as diminuições de área após a polimerização.

As vibrações de estiramento das ligações C-H de anéis epóxicos ocorrem na região $3050-2990\text{ cm}^{-1}$ do espectro (170). As vibrações de estiramento simétrico do anel ocorrem perto da região de 1250 cm^{-1} , enquanto que na região de $950-810\text{ cm}^{-1}$ ocorre uma banda referente às vibrações de estiramento assimétrico do anel, na qual a ligação C-C está alongando enquanto a ligação C-O está contraindo. Uma terceira banda aparece na região de $840-750\text{ cm}^{-1}$ (170).

Em todos os materiais, foi possível observar que não houve uma alteração significativa na região referente às vibrações de estiramento das ligações C-H de anéis epóxicos (entre $3050-2990\text{ cm}^{-1}$) com a polimerização (Figura 5.8C, Figura 5.9C e Figura 5.10C). Por outro lado, nota-se um aumento de absorbância na região próxima a 1100 cm^{-1} , principalmente do CHO (Figura 5.8D, Figura 5.9D e Figura 5.10D). A região de maior interesse para a identificação de uma banda que possa

ser utilizada para o cálculo do grau de conversão de materiais epóxicos encontra-se entre 950 e 750 cm^{-1} (Figura 5.8E, Figura 5.9E e Figura 5.10E).

Uma alta conversão da resina de CHO era esperada, sendo que a maior diminuição de absorbância ocorreu na banda em 877 cm^{-1} , que apresentou 88 % de diminuição, seguida da banda em 745 cm^{-1} , com 72 %. Para o EEC, a banda em 747 cm^{-1} apresentou 39 % de diminuição e a banda que mostrou a maior redução foi a que apareceu em 844 cm^{-1} , com 69 %. As bandas em 1608 cm^{-1} e em 1341 cm^{-1} quase não se alteraram com a polimerização (Figura 5.8G e Figura 5.9G). No caso do P90, a banda em 883 cm^{-1} (a mais próxima de 877 cm^{-1}) apresentou 60 % de diminuição, e a banda em 739 cm^{-1} (a mais próxima de 745 cm^{-1}), 20 %. Outras bandas que mostraram alta conversão apareceram em: 860 cm^{-1} , 923 cm^{-1} e 942 cm^{-1} , com 81, 69 e 60 % de diminuição, respectivamente. Assim como para a banda em 701 cm^{-1} , praticamente não houve alteração na banda em 1512 cm^{-1} com a polimerização, enquanto a banda em 1258 cm^{-1} apresentou 11 % de redução (Figura 5.10G).

Figura 5.8 – Óxido de ciclohexano (CHO). (A) Estrutura molecular. (B) Espectro em Mid-IR no estado monomérico (vermelho) e polimérico (azul). (C) e (D) Detalhes das regiões referentes às vibrações de estiramento de ligações C-H de anel epóxico e de vibrações de estiramento simétrico de anel epóxico, respectivamente. (E) e (F) Detalhe da região referente às vibrações de estiramento assimétrico de anel epóxico e a tabela com a diminuição de área das bandas dessa região. (G) Banda cuja área não se altera com a polimerização

Figura 5.9 – 3,4-epóxi ciclohexilmetil 3,4-ciclohexano carboxilato (EEC). (A) Estrutura molecular. (B) Espectro em Mid-IR no estado monomérico (vermelho) e polimérico (azul). (C) e (D) Detalhes das regiões referentes às vibrações de estiramento de ligações C-H de anel epóxico e de vibrações de estiramento simétrico de anel epóxico, respectivamente. (E) e (F) Detalhe da região referente às vibrações de estiramento assimétrico de anel epóxico e a tabela com a diminuição de área das bandas dessa região. (G) Banda cuja área não se altera com a polimerização

Figura 5.10 – (A) Estrutura molecular do silorano. (B) Espectro em Mid-IR do Filtek P90 sem carga no estado monomérico (vermelho) e polimérico (azul). (C) e (D) Detalhes das regiões referentes às vibrações de estiramento de ligações C-H de anel epóxico e de vibrações de estiramento simétrico de anel epóxico, respectivamente. (E) e (F) Detalhe da região referente às vibrações de estiramento assimétrico de anel epóxico e a tabela com a diminuição de área das bandas dessa região. (G) Banda 1512 cm⁻¹, cuja área não se altera com a polimerização, e 1258 cm⁻¹, que diminui 11 %

5.3.2 Infravermelho próximo (NIR, na sigla em inglês)

Nas Figura 5.11, Figura 5.12 e Figura 5.13 estão representadas as estruturas moleculares e os espectros dos monômeros modelos e do P90 no infravermelho próximo. As tabelas mostram as áreas de absorção das bandas com as respectivas diminuições com a polimerização, assim como feito para a caracterização espectroscópica em Mid-IR.

As vibrações de ligações moleculares C-O de éteres são ativas na região do infravermelho próximo, no entanto, as vibrações das ligações C-H são mais ativas e intensas (201). O primeiro overtone das vibrações de estiramento das ligações C-H de éteres aparece próximo às bandas em 5880 e 5770 cm^{-1} (201). Bandas próximas a 5587, 5200 e 5155 cm^{-1} , referem-se ao grupamento O-H da água. A região entre 4790 e 3880 cm^{-1} refere-se à primeira combinação das vibrações C-H de éteres cíclicos (201).

Em todos os materiais, foi possível observar que não houve uma alteração significativa nas bandas referentes às vibrações de estiramento das ligações C-H de ésteres com a polimerização (Figura 5.11C, Figura 5.12C e Figura 5.13C).

Na região de maior interesse, entre 4790 e 3880 cm^{-1} (Figura 5.11D, Figura 5.12D e Figura 5.13D), a banda do CHO que apresentou a maior diminuição de área apareceu em 4102 cm^{-1} , com 31 %. No caso do EEC, foi a banda em 4091 cm^{-1} que apresentou 32 % de diminuição. No P90, a banda em 4071 cm^{-1} (a mais próxima de 4091 cm^{-1} do EEC) mostrou 65 % de redução. Outra banda que também mostrou diminuição considerável para o material (42 %) apareceu em 4156 cm^{-1} .

Figura 5.11 – Óxido de ciclohexano (CHO). (A) Estrutura molecular. (B) Espectro em NIR no estado monomérico (vermelho) e polimérico (azul). (C) Detalhe da região referente ao primeiro overtone das vibrações de estiramento das ligações C-H de éteres. (D) e (E) Detalhe da região referente à primeira combinação das vibrações C-H de éteres cíclicos e a tabela com a diminuição de área das bandas dessa região, respectivamente

Figura 5.12 – 3,4-epóxi ciclohexilmetil 3,4-ciclohexano carboxilato (EEC). (A) Estrutura molecular. (B) Espectro em NIR no estado monomérico (vermelho) e polimérico (azul). (C) Detalhe da região referente ao primeiro overtone das vibrações de estiramento das ligações C-H de éteres. (D) e (E) Detalhe da região referente à primeira combinação das vibrações C-H de éteres cíclicos e a tabela com a diminuição de área das bandas dessa região, respectivamente

Figura 5.13 – (A) Estrutura molecular do silorano. (B) Espectro em NIR do Filtek P90 sem carga no estado monomérico (vermelho) e polimérico (azul). (C) Detalhe da região referente ao primeiro overtone das vibrações de estiramento das ligações C-H de éteres. (D) e (E) Detalhe da região referente à primeira combinação das vibrações C-H de éteres cíclicos e a tabela com a diminuição de área das bandas dessa região, respectivamente

5.4 TITULAÇÃO

Na Tabela 5.7 estão apresentados os resultados de grau de conversão obtidos através de titulação e espectroscopia no infravermelho médio e próximo. Na coluna “Titulação” estão reportados os valores obtidos através do teste de titulação propriamente dito. As quantidades, em mols, de anéis epóxicos e NaOH utilizados neste teste foram inseridos na função de reta da curva de calibração, descrita em Materiais e Métodos (página 65), e os resultados do grau de conversão obtidos estão na coluna “Curva de Calibração”. O grau de conversão calculado a partir da espectroscopia foi realizado a título de comparação para se encontrar semelhanças entre os resultados e se validar as bandas selecionadas através da caracterização espectroscópica. As bandas utilizadas para representar a conversão do CHO, EEC e P90 em Mid-IR, foram, respectivamente, as que aparecerem em 877, 844 e 883 cm^{-1} . Em NIR, as bandas em 4102 e 4091 cm^{-1} foram utilizadas para calcular o grau de conversão do CHO e EEC, respectivamente. As bandas em 4156 cm^{-1} e 4071 cm^{-1} foram utilizadas no caso do P90. Não foram utilizadas bandas de referência para os cálculos do grau de conversão.

Os valores do teste de titulação e da curva de calibração foram semelhantes ou bastante próximos para todos os materiais.

Os valores de grau de conversão do teste de titulação propriamente dito foram maiores para os monômeros modelos que para o P90.

Todos os materiais apresentaram grau de conversão com o teste de titulação maior do que com a espectroscopia em Mid-IR. No caso do P90, a diferença foi menor.

As conversões dos monômeros modelos em NIR foram menores em relação às em Mid-IR e no teste de titulação. No caso do P90, a conversão através da banda em 4071 cm^{-1} foi semelhante à do teste de titulação e maior que a em Mid-IR, enquanto que a conversão da banda em 4156 cm^{-1} foi menor que a em Mid-IR e no teste de titulação.

Tabela 5.7 – Médias e desvios-padrão de grau de conversão (%) obtido através do teste de titulação, da função de reta da curva de calibração e com FTIR nas regiões Mid e Near. As bandas utilizadas na espectroscopia foram especificadas para cada material nas duas regiões

Material	Titulação GC (%)	Curva de Calibração* GC (%)	Mid-IR		NIR	
			Pico (cm ⁻¹)	GC (%)	Pico (cm ⁻¹)	GC (%)
CHO	98,6 (0,4)	98,6 (0,4)	877	87,7	4102	30,99
EEC	99,2 (0,2)	99,2 (0,2)	844	69,3	4091	31,68
P90 sem carga	65,3 (7,2)	63,2 (7,2)	883	60,4	4071	64,83
					4156	42,06

* Função de reta: $y = -0.963x + 2E-05$; $R^2 = 0.9891$

6 DISCUSSÃO

A odontologia estética está em evidência e o uso do compósito cada vez mais frequente. Alguns estudos mostram que as restaurações em resina composta ainda apresentam menor longevidade que às de amálgama (9, 202). Restaurações em amálgama e em resina composta acompanhadas durante 7 anos mostraram taxas de sobrevivência de 94,4 e 85,5 %, respectivamente, sendo que a diferença na performance acentua-se quando mais de três faces estão envolvidas (9). Por outro lado, já foi reportada melhor taxa de sobrevida após 12 anos para restaurações grandes de resina composta posteriores em comparação com as de amálgama (203). Na tentativa de obter produtos cada vez melhores, com consequente maior durabilidade, os compósitos vêm sendo continuamente modificados. Com os avanços tecnológicos, compósitos de “baixa contração” foram desenvolvidos para tentar reduzir a tensão de polimerização, um dos principais problemas relacionados às restaurações em resina composta (4-8). Sabe-se que além da contração volumétrica, o módulo de elasticidade e o grau de conversão são fatores determinantes da tensão de polimerização (18, 147). Neste trabalho, além de estudar a interação entre esses fatores, foram avaliados outros aspectos como a qualidade da rede polimérica, a capacidade de lixiviação de monômeros residuais e a cinética de polimerização de materiais de “baixa contração”, comparado a um compósito convencional como controle. Dessa forma, é possível entender como esses novos materiais podem contribuir para um melhor desempenho clínico das restaurações em resina composta.

Materiais comerciais limitam o controle do operador sobre a composição, e a interação entre todas as propriedades, características e fenômenos referentes aos compósitos é complexa. Como o foco principal deste trabalho foi analisar esse tipo de material, foram utilizadas estratégias clinicamente relevantes como variações de temperatura, irradiância e umidade para estudar a reação de polimerização desses materiais.

Por fim, o material a base de silorano foi avaliado sistematicamente quanto a métodos disponíveis para determinação do grau de conversão, como espectroscopia e titulação.

6.1 PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E FENÔMENOS RELACIONADOS A RESINAS COMPOSTAS DE “BAIXA CONTRAÇÃO”

Foram selecionados três compósitos com diferentes mecanismos de redução da contração de polimerização, o Kalore, o N´Durance e o Filtek P90. Como controle, foi utilizado o EsthetX HD por ser um material convencional a base de dimetacrilatos, conforme Tabela 4.1, em Materiais e Métodos, o qual já vem sendo comercializado há bastante tempo e escolhido como exemplo representativo de grande parte dos compósitos atuais.

O EsthetX HD foi o material que mais contraiu com a polimerização provavelmente por apresentar monômeros TEGDMA na composição. Sabe-se que quanto maior o conteúdo de TEGDMA em formulações Bis-GMA/TEGDMA, maior a contração volumétrica em função da maior conversão de duplas ligações carbônicas que este monômero promove (142). Além disso, o EsthetX HD é o único dos materiais testados que não apresenta mecanismo de redução da contração volumétrica, o que pode justificar o fato de ter apresentado maior contração volumétrica que o N´Durance apesar do menor grau de conversão.

Umas das estratégias utilizadas para tentar reduzir a contração volumétrica do N´Durance foi a incorporação de monômeros dimetacrilatos derivados do dímero ácido, que apresentam alto peso molecular, dado pela longa cadeia alifática. Para monômeros dimetacrilatos, há uma correlação linear entre o volume de contração e a quantidade de duplas ligações vinílicas convertidas em ligações simples (16, 117, 118). Como monômeros de alto peso molecular diminuem o número de duplas ligações convertidas por unidade de volume de matriz, reduzem a contração volumétrica (47). Além disso, o material apresenta um elevado conteúdo inorgânico (65 % em volume), o que também contribuiria com a redução da contração volumétrica ao diminuir a porção orgânica, responsável pela contração do material. Segundo o fabricante, o outro mecanismo de redução de contração volumétrica é a separação de fases induzida por polimerização (PIPS, na sigla em inglês) (59). A formação de fases poliméricas distintas pode ocorrer quando monômeros compatíveis e miscíveis no estado monomérico passam a se tornar cadeias não miscíveis com a polimerização devido a diferenças de polaridade e hidrofília, por

exemplo (204). Na interface dessas fases há oportunidade para relaxação de tensões residuais, o que por si só contribui com menor tensão na interface adesiva com o substrato (204-207). O efeito de maior interesse, no entanto, é o de acomodação da contração volumétrica que ocorre na interface entre duas fases que desenvolvem rigidez sequencialmente (204-206). De maneira simplificada, a fase que polimeriza primeiro (A) é cercada de monômeros (B), que apresentam mobilidade e, portanto, são capazes de acomodar a mudança de volume da fase (A). Quando a fase (B) começa a polimerizar, sua estrutura tridimensional já está formada, e menor contração macroscópica é registrada, em virtude do maior volume livre entre as cadeias (121, 204). Em casos extremos de incompatibilidade, podem se formar nanoporos entre as diferentes fases (208, 209). Resinas experimentais de Bis-EMA/UDMA/dimetacrilato derivado do dímero ácido, quando comparadas com mistura de Bis-GMA/TEGDMA, apresentaram redução da contração volumétrica em função da separação de fases que ocorre nesses materiais (57). Em estudo sobre a caracterização do N'Durance, o material apresentou o menor valor de contração quando comparado com compósitos dimetacrilatos convencionais, com exceção de um deles, e materiais de “baixa contração” (26). Os autores atribuíram a redução da contração volumétrica à separação de fases que ocorre em resinas experimentais contendo dimetacrilatos derivados do dímero ácido. No presente estudo, o N'Durance apresentou menor contração que o controle, porém não atingiu redução semelhante à dos outros dois materiais de “baixa contração”, mesmo com os possíveis mecanismos de diminuição da contração. Elevado valor de conversão foi relatado em estudo que analisou tensão, contração e módulo de elasticidade de compósitos de “baixa contração” (147). O N'Durance apresentou elevado grau de conversão e, aparentemente, o mecanismo de redução da contração volumétrica através de PIPS não ocorreu ou não foi muito significativo, o que explica um valor de contração intermediário. Materiais que apresentam separação de fases mostram-se opacos e com a rede polimérica heterogênea após a polimerização (210). Um teste óptico para observar a ocorrência de opacidade do material não foi realizado, no entanto, através de análise dinâmico-mecânica, é possível avaliar a homogeneidade do material a partir da observação da curva de tan delta, pois quanto mais estreita a curva, mais homogêneo o material (187). O parâmetro utilizado para isto é o valor da largura na metade da altura da curva de tan delta (“width at half height” – WHH, na

sigla em inglês) e, portanto, quanto menor este valor, maior a homogeneidade (193, 194). De acordo com os resultados da análise dinâmico-mecânica, o menor valor de WHH do N'Durance mostra que o material apresentou-se como o mais homogêneo, provavelmente em função do maior grau de conversão, e indicando a ausência de heterogeneidade. Além disso, não há evidência na literatura de que este material realmente apresente separação de fases. Especula-se que, apesar de ocorrer PIPS em resinas experimentais com dimetacrilatos derivados do dímero ácido, o N'Durance não apresenta separação de fases em função da adição de componentes próprios para a confecção de um material comercial, como partículas de carga, que interferem neste mecanismo.

O Kalore e o Filtek P90 apresentaram valores de contração volumétrica semelhantes e significativamente menores que o do controle, o que pode ser atribuído aos baixos valores de conversão (48 % e, no mínimo, 37 %, respectivamente) e à eficiência de seus mecanismos de redução da contração. Baixos valores de contração também foram encontrados para esses materiais em estudo que os comparou com compostos convencionais a base de dimetacrilatos (28). No Kalore, a presença de monômeros de alto peso molecular, com praticamente o dobro do peso molecular do Bis-GMA, permitiu uma baixa contração do material. Outro fator que contribuiu para isto foi a presença de partículas pré-polymerizadas, que elevam o conteúdo de carga (69 % em volume) do material, diminuindo a porção orgânica polimerizável, responsável pela contração volumétrica. Em estudo que avaliou a contração de polimerização durante 10 minutos após a irradiação através de um equipamento de vídeo-imagem (AcuVol, Bisco, Schaumburg, IL, EUA), o Kalore também apresentou baixa contração, comparado com o compósito dimetacrilato convencional (61). No caso do Filtek P90, o tipo de reação de polimerização foi o responsável pela redução da contração volumétrica. Para monômeros dimetacrilatos, o coeficiente de contração molar é de cerca de 20 cm^3 para cada mol de dupla ligação convertida em ligação simples (16). Polimerizações por abertura de anéis apresentam coeficiente de contração molar inerentemente menor (25). A abertura de anéis epóxicos compensa parcialmente a diminuição de volume que ocorre com a aproximação entre os monômeros durante a polimerização e, por isso, o Filtek P90 apresenta reduzida contração volumétrica. Diversos trabalhos reportaram baixos valores de contração para este material,

quando comparados com compósitos a base de dimetacrilatos (28, 30, 38, 147, 149, 150, 211).

Quanto à tensão de polimerização, dois grupos estatisticamente semelhantes podem ser observados: EsthetX HD e N'Durance, e Kalore e Filtek P90, com 34 % de redução deste último grupo em relação ao compósito controle. A tensão desenvolvida com a polimerização depende, dentre outros fatores, da interação entre a contração volumétrica, o módulo de elasticidade e o grau de conversão em cada material (21, 132, 147). Em compósitos a base de dimetacrilatos convencionais, com o aumento da conversão durante a reação de polimerização, a contração volumétrica e o módulo de elasticidade também se elevam, o que gera maior tensão (18, 20). Para ocorrer o desenvolvimento de tensão, a rede polimérica deve atingir certa rigidez, o que ocorre principalmente no ponto de vitrificação e após o mesmo, quando há um aumento brusco da densidade de ligações cruzadas e do módulo de elasticidade, restringindo a capacidade da rede polimérica em aliviar as tensões através da relaxação de cadeias (212, 213). De fato, em estudo com resinas experimentais de Bis-GMA/TEGDMA (7 : 3 em peso), os autores mostraram que a tensão começa a aumentar drasticamente nos estágios finais da polimerização (213). Outros autores relataram que após o ponto de vitrificação a tensão aumenta drasticamente com pequenos aumentos de contração e conversão (132).

O N'Durance apresentou tensão de polimerização tão alta quanto à do EsthetX HD. Os dois materiais apresentaram as maiores porcentagens de conversão após a vitrificação do material, sendo 42 e 45 %, respectivamente, o que contribuiu para elevar os valores de tensão de polimerização. Como o módulo de elasticidade do N'Durance foi estatisticamente semelhante e a contração volumétrica foi menor que a apresentada pelo controle, a elevada conversão foi o fator que mais contribuiu para a alta tensão de polimerização. Já foi reportado para o N'Durance, dentre 23 compósitos disponíveis comercialmente, o maior grau de conversão (76 %) e um dos menores valores de tensão (1,37 MPa). No entanto, os resultados encontrados neste trabalho concordam com um estudo em que os autores também reportaram elevados valores de tensão e contração (147). Acredita-se que os mecanismos de redução da contração volumétrica não foram capazes de reduzir a contração e a tensão de polimerização em função da elevada conversão do material. O Kalore apresentou módulo de elasticidade semelhante ao do controle e, por isso, os baixos

valores de contração volumétrica e grau de conversão foram os responsáveis pelo baixo valor tensão de polimerização. Ainda há pouca informação sobre este material, porém em um estudo sobre tensão de polimerização, o Kalore apresentou um dos valores mais baixos (3,1 MPa), comparado com materiais de viscosidade regular (27). Recentes apresentações de congresso também relatam baixos valores de tensão, comparado com compósitos convencionais (214, 215). O Filtek P90, assim como o Kalore, apresentou redução da tensão de polimerização em relação ao controle, mesmo com alto módulo de elasticidade. É possível observar através do Gráfico 5.7 que o aumento do grau de polimerização do Filtek P90 é nitidamente mais lento que o dos demais compósitos. Isto possivelmente implica que o módulo de elasticidade nos primeiros momentos da reação seja baixo, gerando baixa tensão na interface adesiva, apesar do alto valor. Já foi reportado um alto valor de tensão para o Filtek P90, atribuído ao alto módulo de elasticidade (147). No entanto, os resultados encontrados no presente estudo concordam com os baixos valores encontrados em diversos outros trabalhos (30, 148, 151, 152, 216). Em estudos com um precursor do Filtek P90, foram reportados baixos valores de tensão, inclusive com semelhante módulo de elasticidade, quando comparado com compósitos a base de metacrilatos (30, 150, 151, 216). Em relação a um compósito baseado em dimetacrilatos com a mesma quantidade de carga, o Filtek P90 apresentou menor tensão de polimerização através de teste em máquina de ensaios universal com *feedback*, quando os movimentos causados pela contração são identificados e compensados pelo sistema (152). Os autores associaram o resultado ao fato da abertura dos anéis da polimerização catiônica do Filtek P90 ganhar espaço e contrabalancear a perda de volume devido à formação de uma ligação, além da menor taxa de desenvolvimento de tensão. Em outro estudo, o Filtek P90 também apresentou menor tensão comparado ao mesmo compósito baseado em Bis-GMA do estudo descrito anteriormente (148). Em estudo bem recente, o Filtek P90 apresentou a menor tensão de polimerização, atribuída à menor contração volumétrica, em relação a compósitos dimetacrilatos convencionais (211). Embora tenha sido relatado que o uso de um compósito a base de silorano em restaurações classe V não afetou o desenvolvimento de microinfiltração marginal em relação a um compósito convencional (217), em estudo posterior, o material mostrou melhor adaptação marginal que materiais a base de dimetacrilatos (174).

A fotopolimerização de dimetacrilatos é um sistema que exhibe características complexas, como a autoaceleração e a autodesaceleração (64, 72). Durante a autoaceleração, que ocorre no início da reação, quando a taxa de propagação é maior que a taxa de terminação, há um aumento abrupto da taxa de polimerização apesar da concentração de reagente estar diminuindo. Com a progressão da reação, o aumento da viscosidade do meio restringe a mobilidade das espécies reativas até que a taxa de propagação se iguale à taxa de terminação. Este é o momento em que a taxa máxima de polimerização é atingida e inicia-se a autodesaceleração, com a propagação tornando-se difuso-controlada, diminuindo marcadamente a taxa de polimerização até que esta se aproxima de zero (79, 218, 219). Nesses sistemas, o ponto de vitrificação, que pode ser observado com o início de uma queda abrupta da taxa de polimerização, coincide com a taxa máxima de polimerização ($R_{p_{Máx}}$) (46). O fato de o material ter maior velocidade de polimerização e atingir o ponto de vitrificação mais rápido, em tempo, pode levar à conclusão equivocada de que ele vitrifica precocemente e isto prejudica sua conversão final. Mais importante do que saber quanto tempo um material leva para atingir o ponto de vitrificação, é verificar com quanto de conversão ele atingiu este ponto (GC na $R_{p_{Máx}}$), pois isto influenciará sua conversão final. Dessa forma, independentemente do tempo, quanto maior o grau de conversão obtido até o ponto de vitrificação, maior a conversão final, uma vez que a conversão após a vitrificação do material é dificultada devido à maior restrição de mobilidade das espécies reativas (39). A transferência de cadeia em polimerizações de metacrilatos é um mecanismo de quebra da cadeia polimérica em crescimento, com o novo radical formado atuando como um novo centro de iniciação (72). Quando agentes de transferência de cadeia como tiols são adicionados à polimerização de dimetacrilatos, uma maior conversão ocorre antes que uma restrição de mobilidade significativa seja imposta, ou seja, antes que ocorra o ponto de vitrificação, resultando em maior conversão final (169, 220). No presente estudo, dentre os compósitos a base de dimetacrilatos, de fato, o N'Durance foi o material que apresentou a maior conversão até o ponto de vitrificação (22 %) e obteve o maior grau de conversão final. Por outro lado, o Kalore obteve a menor conversão no ponto de vitrificação (10 %), o que o levou a obter o menor grau de conversão final.

Interações intermoleculares através de pontes de hidrogênio podem afetar a mobilidade dos monômeros ao nível molecular, resultando em diferenças de viscosidade em escala macroscópica, e são responsáveis em parte por controlar a cinética de polimerização e a conversão final que pode ser atingida (53, 78). Em estudo com monômeros dimetacrilatos, os autores observaram que as interações intermoleculares através de pontes de hidrogênio aumentam a viscosidade do sistema e a autoaceleração ocorre em menor conversão do que na ausência delas (221). Outros autores observaram que as interações intermoleculares através de pontes de hidrogênio promovem geleificação com menor conversão (222). A menor rigidez estrutural dos monômeros do N'Durance e a menor capacidade de formarem pontes de hidrogênio podem ter sido os responsáveis pela menor restrição de mobilidade no início da reação. Com isso, provavelmente, o material atingiu o primeiro momento de restrição de mobilidade dos monômeros, ou o ponto gel, com maior grau de conversão, o que o auxiliou a converter mais até o ponto de vitrificação. A baixa restrição de mobilidade pode ser verificada através da velocidade de polimerização do N'Durance no início da reação, na faixa de conversão entre 2 e 5 % de conversão, quando provavelmente os materiais encontravam-se na fase pré-gel. Estudos mostraram que o ponto gel de metacrilatos ocorre próximo aos 5 % de conversão (46, 77, 78, 213). Na fase pré-gel, tanto a propagação como a terminação são quimicamente controladas e, portanto, a taxa de polimerização depende principalmente da mobilidade dos monômeros e da oferta de iniciadores (77). Características como viscosidade, capacidade de formar pontes de hidrogênio e rigidez estrutural dos monômeros, além da concentração de iniciadores, podem influenciar a velocidade de polimerização dos materiais (50, 52, 53, 78, 223). Como os compósitos apresentam diferentes composições, é nesta fase que há uma maior chance de encontrar diferenças na velocidade de polimerização.

O modelo autoacelerado de reação de polimerização, descrito para sistemas de polimerização radicalar de resina acrilato, pode ser aplicado para fotopolimerizações catiônicas de monômeros epóxicos cicloalifáticos difuncionais. Porém, foi observado que, neste caso, o ponto de vitrificação ($T_c = T_g$) não corresponde à taxa máxima de polimerização, ocorrendo em grau de conversão posterior (35, 100). Como o Filtek P90 apresenta este tipo de polimerização, poderia apresentar o mesmo comportamento. No entanto, através do estudo de cinética

deste trabalho, foi possível observar que este material apresentou uma acentuada desaceleração logo após a $R_{pMáx}$, diferentemente do que acontece com monômeros epóxicos cicloalifáticos difuncionais, que apresentam uma desaceleração lenta (100). Por outro lado, a rápida desaceleração do Filtek P90 assemelha-se ao comportamento característico de polimerização por cadeia, como nos dimetacrilatos. Além disso, o Filtek P90 atingiu a $R_{pMáx}$ com conversão semelhante à do controle. Como seus monômeros são tetrafuncionais, a reatividade deles diminui significativamente à medida que um de seus grupos funcionais reage, deixando os outros com restrições de mobilidade para reagir (46). Isto impede que a viscosidade do meio seja mantida suficientemente baixa para atingir a taxa máxima de polimerização com conversão superior à dos dimetacrilatos, além de favorecer a desaceleração (46). Dessa forma, apesar do Filtek P90 apresentar reação de polimerização diferente, especula-se que este material tenha o ponto de vitrificação coincidente com a $R_{pMáx}$, como ocorre para os compósitos a base de dimetacrilatos. Com base nisto, o Filtek P90 foi comparado aos dimetacrilatos. Apesar de ter apresentado velocidade de polimerização, taxa máxima e grau de conversão na taxa máxima semelhantes ao controle, o Filtek P90 apresentou o menor grau de conversão dentre todos os materiais. O maior número de funcionalidades por monômero, em relação aos dimetacrilatos, pode ser o fator que impede que o material atinja elevado grau de conversão final. Em estudo que avaliou compósitos de baixa contração, resultado similar de conversão (44 %) já foi reportado para o compósito a base de silorano (38).

A rigidez e as propriedades mecânicas de um polímero estão mais associadas à densidade de ligações cruzadas da rede polimérica do que à conversão total das espécies reativas (111, 127). Foi observado que a formação de ligações cruzadas exerceu grande influência sobre a rigidez do polímero, aumentando significativamente o módulo de elasticidade, sem muito efeito sobre o grau de conversão (127). Através de análise dinâmico-mecânica, foi possível obter o módulo de elasticidade no platô borrachóide e calcular a densidade de ligações cruzadas dos compósitos utilizados neste estudo. Como pode ser visto na Tabela 5.2, em Resultados, o Filtek P90 apresentou o maior valor de densidade de ligações cruzadas (ν , em mol/kg), o que justifica seu alto módulo de elasticidade e resistência à flexão tão elevada quanto à do controle. Outros autores também relataram para

um material a base de silorano, similares propriedades mecânicas em relação a compósitos baseados em metacrilatos clinicamente bem aceitos (30, 173). Provavelmente, o fato de este material apresentar moléculas com um maior número de funcionalidades que os monômeros difuncionais dos materiais a base de dimetacrilatos, apesar de levar a um baixo grau de conversão, permitiu a ocorrência de maior quantidade de ligações cruzadas, sem comprometer as propriedades mecânicas. Monômeros multifuncionais reduziram o grau de conversão e aumentaram a densidade de ligações cruzadas em misturas de HEMA/Bis-GMA (183). Com relação aos compósitos a base de dimetacrilatos, a densidade de ligações cruzadas e o módulo de elasticidade foram semelhantes entre si. No entanto, os compósitos de “baixa contração” obtiveram menor resistência à flexão em relação ao controle, fato atribuído à flexibilidade de seus monômeros de alto peso molecular (29, 60). A densidade de ligações cruzadas está entre os fatores que determinam o comportamento elástico do material e, por isso, influencia o valor de $\tan \delta$, dado pela razão entre o módulo de perda e o módulo elástico (de armazenamento) (187-189). De fato, em estudo que avaliou a influência da estrutura química de monômeros metacrilatos nas propriedades dinâmico-mecânicas, monômeros multifuncionais, que apresentam maior probabilidade de formação de ligações cruzadas, reduziram a intensidade do pico de $\tan \delta$ (183). O mesmo foi verificado neste estudo para o Filtek P90, a base de monômeros tetrafuncionais, que apresentou a maior densidade de ligações cruzadas e o menor valor de $\tan \delta$. Os valores de $\tan \delta$ do EsthetX HD e do Kalore foram intermediários em função dos valores medianos de densidade de ligações cruzadas. No entanto, o N'Durance, apesar de ser estatisticamente semelhante aos outros compósitos a base de dimetacrilatos com relação à densidade de ligações cruzadas, obteve maior valor de $\tan \delta$. Isto pode ser parcialmente explicado pelo melhor empacotamento da rede polimérica, dado pela maior homogeneidade do material, como demonstrado pela menor largura do pico de $\tan \delta$ obtido. A $\tan \delta$, assim como a T_g , depende do grau de conversão, da quantidade de ligações cruzadas, do módulo de elasticidade em temperatura ambiente, da quantidade de volume livre e da estrutura dos monômeros (75, 224). Como este estudo trata de produtos comerciais, cada material apresenta um comportamento em função das diferentes composições. Por exemplo, o N'Durance, que apresentou a maior conversão e o melhor empacotamento,

mostrou baixo módulo e baixa Tg, possivelmente devido à alta flexibilidade de seus monômeros. Dessa forma, observa-se que são as interações complexas entre os fatores envolvidos que ditam as propriedades dos materiais.

As moléculas tetrafuncionais de silorano do Filtek P90 exerceram grande influência nos altos valores de módulo elástico, resistência à flexão e densidade de ligações cruzadas. Isto explica porque as propriedades mecânicas deste material não foram afetadas apesar do menor grau de conversão obtido. Por outro lado, há a preocupação em saber se o menor grau de conversão do Filtek P90 leva à maior quantidade de monômeros residuais, que podem ser lixiviados para o meio bucal e causar danos à mucosa oral (83-85). Da mesma forma, é importante caracterizar e complementar as observações obtidas com relação à qualidade da rede polimérica dos outros compósitos de “baixa contração” a base de dimetacrilatos. Por estes motivos, foi realizado estudo dos extratos lixiviáveis através de ressonância nuclear magnética (NMR, na sigla em inglês). Em formulações, cuja composição é conhecida, é possível analisar quantitativamente a porção lixiviável através de NMR. Em estudo com resinas UDMA/TEGDMA e Bis-GMA/TEGDMA, os autores mostraram que os principais componentes lixiviados foram os monômeros não reagidos, e que sua quantidade foi inversamente correlacionada à quantidade de TEGDMA, pois estes aumentam a conversão e a formação de ligações cruzadas na rede polimérica (50). Como a quantidade e a proporção exata dos componentes de compósitos comerciais não são fornecidas pelos fabricantes, e o objetivo do presente estudo era apenas saber se houve lixiviação de monômero residual, independente de qual fosse, os espectros do NMR foram analisados qualitativamente através de picos característicos para metacrilato ou grupamentos epóxicos. Compostos contendo grupos oxirano são conhecidos por serem reativos com água (225). No entanto, a absorção de água em compósitos é dependente da hidrofilicidade dos monômeros constituintes (226). Em estudo que avaliou diferentes monômeros epóxicos, o silorano apresentou a maior hifrofobicidade, sendo estável em soluções aquosas, provavelmente devido à sua falta de solubilidade ou miscibilidade (34). Isto pode justificar o fato de ter sido observada ausência de monômeros residuais para o Filtek P90 no presente estudo. Alguns autores, analisando a resistência à degradação de compósitos, observaram que este material apresentou um dos menores valores de solubilidade e de decréscimo de dureza

após imersão em água, comparado com compósitos a base de dimetacrilatos (36). Em outro estudo, o material a base de silorano não apresentou solubilização em água (26). O tipo de solvente utilizado tem efeito sobre a extração de componentes lixiviáveis de compósitos (227). Apesar de a água ser clinicamente mais relevante, para fazer a extração dos compostos lixiviáveis neste estudo, foi utilizado o diclorometano, que apresenta um alto parâmetro de solubilidade e favorece a solubilização do compósito. Com isso, elevou-se a possibilidade de se observar a presença de monômeros residuais na rede polimérica. Dessa forma, existe a possibilidade de que a rede polimérica do Filtek P90 tenha sido permeada e a não ocorrência de lixiviação deva-se ao fato de que os monômeros encontram-se como ligações pendentes. Em ambos as situações, apesar do grau de conversão relativamente baixo, o Filtek P90 não representa preocupação quanto à lixiviação de monômeros residuais, além de exibir boas propriedades mecânicas. Para os compósitos a base de dimetacrilatos, era esperado que houvesse monômeros lixiviados devido à incompleta polimerização característica desses materiais (47, 82). Neste estudo, isso foi observado para todos eles, com exceção do N'Durance, mesmo com a utilização de um solvente com alto poder de solubilização. Em estudo de caracterização do N'Durance, os autores atribuíram a reduzida sorção e a ausência de solubilidade à hidrofobicidade do sistema (26). No entanto, a mesma hipótese feita para o Filtek P90 quanto ao material ter sido permeado pelo forte solvente utilizado e a ausência de lixiviação ocorrer devido aos monômeros não reagidos encontrarem-se como ligações pendentes, também pode ser aplicada ao N'Durance. No caso do Kalore, apesar de obter densidade de ligações cruzadas e propriedades mecânicas semelhantes ao controle, além dos menores valores de tensão e contração, apresentou lixiviação de monômeros residuais provavelmente devido à baixa conversão. Esse fato merece atenção devido aos possíveis efeitos deletérios que podem ser causados pelos monômeros lixiviados à mucosa oral.

6.2 ESTUDO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO SOB INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE IRRADIÂNCIA, DE TEMPERATURA OU DE UMIDADE A DIFERENTES TEMPERATURAS

Para aprofundar o estudo em relação à cinética de polimerização, nesta seção foram utilizadas estratégias clínicas como variações de temperatura, irradiância e umidade a diferentes temperaturas, uma vez que não é possível realizar esta avaliação através de alterações na composição dos materiais comerciais. Os fatores escolhidos podem ser alterados clinicamente, como por exemplo, com o uso do dispositivo CalSet (AdDent Inc., Danbury, CT, EUA), que pode aquecer o compósito até 60 °C, com o uso de aparelhos fotopolimerizadores equipados com diversas intensidades de irradiância, e com o controle da umidade durante a confecção das restaurações através de isolamento do elemento dental.

A cinética da reação de polimerizações radicalares pode ser influenciada por uma série de fatores, dentre eles, a temperatura e a irradiância (39, 76, 81, 103). Em formulações experimentais de materiais resinosos e em compósitos comerciais a base de dimetacrilatos, a temperatura na qual ocorre a reação de polimerização influencia o grau de conversão final que o material atinge. O aumento de temperatura diminui a viscosidade do meio, consequentemente, elevando a mobilidade das espécies reativas, o que resulta em maior conversão final (39, 41, 75, 77, 80). Isto pode ser observado no presente estudo para todos os materiais a base de dimetacrilatos, principalmente quando a temperatura foi elevada de 23 °C para 60 °C. Alguns autores relataram o mesmo comportamento para um compósito micro-híbrido aquecido a 54 ou 60 °C antes da fotopolimerização (40). Outros autores também relataram aumento do grau de conversão em compósitos previamente aquecidos a 54 °C, comparados à temperatura ambiente de 23 °C, em estudo que avaliou a influência de aquecimento na cinética de polimerização desses materiais (77). Nestes estudos, os autores atribuíram o aumento do grau de conversão final no compósito pré-aquecido ao aumento de mobilidade molecular com a temperatura, que permitiu ao sistema converter mais antes da vitrificação (41, 77). Foi possível observar que, de uma maneira geral, apesar do aumento de temperatura ter influenciado o grau de conversão na $R_{p\text{Máx}}$ de maneira semelhante

entre os dimetacrilatos, o N'Durance apresentou maior grau de conversão final em todas as temperaturas. Isto pode ser atribuído ao fato de que apesar de serem baseados em dimetacrilatos, são materiais comerciais, com sistema de monômeros e iniciadores em diferentes composições e concentrações, e, por isso, ocorrem diferenças na maneira como a cinética e a conversão são influenciadas em cada material.

Na polimerização de monômeros epóxicos difuncionais, com a elevação da temperatura, há aumento da conversão na $R_{p_{Máx}}$ e no ponto de vitrificação, e da conversão final (100, 228). Polimerizações por abertura de anéis, apesar de serem reações por cadeia, podem apresentar as constantes da taxa de polimerização semelhantes às de uma polimerização por etapas (*step polymerization*) (72). Nestas, as grandes cadeias poliméricas formam-se apenas próximo ao fim da reação e, com isso, as restrições de mobilidade na rede polimérica apenas ocorrerão em conversões mais elevadas, possibilitando maior conversão antes que o ponto de vitrificação seja atingido, assim como maior conversão final (98, 99). Com isso, a cinética da reação do Filtek P90, que ocorre por abertura de anéis epóxicos, poderia ter sofrido maior influência da temperatura que os dimetacrilatos. No entanto, o aumento de conversão na $R_{p_{Máx}}$ ocorreu de maneira semelhante em todos os compósitos. Além disso, observa-se que apenas com a maior temperatura, o Filtek P90 obteve maior conversão na $R_{p_{Máx}}$ que o controle, porém foi semelhante aos outros dois compósitos a base de dimetacrilatos. Dessa forma, reforça-se a especulação quanto à polimerização deste material comportar-se como a de uma polimerização em cadeia, como a dos dimetacrilatos.

Para polimerizações radicalares, a taxa de polimerização é proporcional à raiz quadrada da irradiância, ou $R_p \sim I^{1/2}$ (72). Isto significa que para a taxa de polimerização dobrar, a irradiância deve ser aumentada em pelo menos quatro vezes. Esta relação foi observada em estudo sobre a influência da irradiância na polimerização de dimetacrilatos, utilizando intensidades entre 0,2 e 2,7 mW/cm² (81). O aumento de irradiância diminui o rendimento quântico de polimerização, representado pela razão entre o grau de conversão e a quantidade de energia absorvida, porém eleva a taxa de polimerização e a conversão final em formulações Bis-GMA/TEGDMA. Isto indica que a diminuição na conversão por fótons absorvidos com o aumento da irradiância forma mais cadeias poliméricas curtas, o que diminui a

viscosidade do sistema e aumenta a mobilidade das espécies reativas, melhorando a extensão de cura (105). Em estudo sobre a influência da irradiância na polimerização de dimetacrilatos, os autores atribuíram o aumento do grau de conversão com a elevação da irradiância ao fato de maiores intensidades de luz aumentarem a taxa de polimerização. Esses autores observaram que neste tipo de polimerização, a taxa de iniciação é muito elevada, e, para esses sistemas que formam uma rede polimérica com ligações cruzadas, a taxa de contração volumétrica é muito menor que a taxa de reação química. Esta diferença gera um excesso de volume livre, permitindo maiores conversões (81). O excesso de volume livre criado com o aumento da intensidade de irradiância de 0,5 para 5 mW/cm², aumentou a conversão na taxa máxima de polimerização e o grau de conversão final de formulações com dietilenoglicol dimetacrilatos (104). No presente estudo, baixos valores de irradiância, com diferenças de uma ou duas ordens de magnitude, foram utilizados, pois a possibilidade de encontrar diferenças na cinética de polimerização é maior nestas condições do que quando altas irradiâncias são utilizadas. Observa-se que dentre os compósitos a base de dimetacrilatos, com exceção do Kalore, o grau de conversão na $R_{p\text{Máx}}$ aumentou significativamente apenas quando a irradiância foi elevada em duas ordens de magnitude. No entanto, o grau de conversão final de todos esses compósitos aumentou com a elevação da intensidade da irradiância.

Para polimerizações catiônicas, a dependência da taxa de polimerização em relação à irradiância é de primeira ordem, ou $R_p \sim I$ (72). Dessa maneira, para que a taxa de polimerização aumente uma vez, dobrar a irradiância é suficiente. Em polimerizações catiônicas por abertura de anéis epóxicos de monômeros difuncionais, a conversão na $R_{p\text{Máx}}$ mantém-se constante com o aumento de irradiância, enquanto o grau de conversão final aumenta (100). Para o compósito Filtek P90, observa-se um aumento do grau de conversão na $R_{p\text{Máx}}$, e isto ocorre apenas quando se aumenta a irradiância em duas ordens de magnitude, da mesma maneira como ocorreu para o controle, EsthetX HD, e o N'Durance. Além disso, o grau de conversão máximo do Filtek P90 aumenta da mesma forma que todos os dimetacrilatos. Essas observações são mais evidências de que o compósito a base de silorano comporta-se como os compósitos baseados em dimetacrilatos. No entanto, um estudo de reologia associado à conversão poderia confirmar esta

hipótese uma vez que seria possível observar como ocorre a geleificação do Filtek P90 durante a polimerização.

A água funciona como um plastificante em polimerizações de metacrilatos, retardando a autoaceleração e aumentando ligeiramente a conversão final (208). Em reações de polimerização por abertura de anéis, a água participa como um doador de prótons (106-108). Como os compósitos, no momento da confecção das restaurações, estão sob condições úmida e quente da cavidade bucal, torna-se importante estudar a cinética de polimerização desses materiais sob essas condições. Devido o Filtek P90 ter apresentado comportamento semelhante ao dos dimetacrilatos com a variação de temperatura e irradiância, apenas o compósito EsthetX HD foi escolhido para representar os compósitos a base de dimetacrilatos. No presente estudo, apesar da umidade não ter influenciado o grau de conversão na $R_{pMáx}$, aumentou ligeiramente o grau de conversão final do EsthetX HD na temperatura ambiente e a 35 °C. No entanto, a 60 °C o efeito da umidade foi superado pela temperatura. Em misturas de Bis-GMA/TEGDMA, a adição de água não influencia a taxa de polimerização enquanto a amostra não se encontra supersaturada de água, porém, aumenta ligeiramente o grau de conversão de todas as amostras (110). Provavelmente a água age como um plastificante, impedindo a propagação da cadeia, porém, aumenta a mobilidade dos monômeros, o que eleva o grau de conversão (110). No caso do Filtek P90, não houve aumento de conversão na $R_{pMáx}$ em nenhuma das temperaturas, e o grau de conversão final foi semelhante nas temperaturas de 23 e 60 °C, independente da umidade. Houve apenas uma diminuição do grau de conversão a 35 °C com a umidade. De uma maneira geral, a umidade não exerceu grande influência na cinética de polimerização deste material. A água participa da reação de polimerização catiônica por abertura de anéis como um doador de prótons, e em monômeros epóxicos cicloalifáticos pode aumentar a taxa de polimerização e o grau de conversão final com umidade relativa de até 51 % (106-108). No entanto, para que isto ocorra, os monômeros devem ser hidrofílicos para permitir a incorporação de água na amostra (226). O Filtek P90 apresenta monômeros epóxicos cicloalifáticos com uma estrutura principal de siloxano, que são hidrofóbicos devido ao siloxano (107, 109). Por este motivo e, como a incorporação de água foi realizada através da permanência da amostra durante 5 minutos em ambiente com 85 % de umidade, a penetração da água deve ter sido dificultada, não

sendo, portanto, possível o Filtek P90 ter sido muito influenciado pela umidade. O silorano apresentou a maior hidrofobicidade em estudo que avaliou diferentes monômeros epóxicos, sendo estável em soluções aquosas (34).

6.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TITULAÇÃO

Espectros em Mid-IR e NIR do Filtek P90 sem carga (P90) foram analisados com o objetivo de localizar bandas referentes a anéis epóxicos. Para auxiliar esta análise, foram utilizadas formulações contendo monômeros modelos epóxicos (óxido de ciclohexano - CHO - e 3,4-epóxi ciclohexilmetil 3,4-ciclohexano carboxilato - EEC), cujos espectros são conhecidos. Em seguida, foi selecionada uma banda para cada material nas duas regiões do infravermelho. As conversões obtidas na espectroscopia, representadas pelas diminuições de área dessas bandas com a polimerização, foram comparadas com as conversões obtidas através do teste de titulação a fim de determinar bandas válidas para o cálculo do grau de conversão do Filtek P90.

Para caracterizar os materiais em Mid-IR e em NIR, foram utilizados os espectros mais representativos, com valores médios de intensidades de absorção, uma vez que não houve mudança na localização das bandas com as diferentes espessuras dos espécimes. Diferenças entre as posições das bandas no material não polimerizado e polimerizado podem ser devidas à maior proximidade das moléculas a elementos mais eletronegativos, como o oxigênio, causada devido às moléculas estarem mais próximas com a polimerização (170). Esta proximidade aumenta a frequência de vibração das moléculas, deslocando as bandas para menores comprimentos de onda, ou maiores números de onda no espectro (170). Efeito contrário pode ser observado com a diminuição de polaridade ou aumento de massa que ocorrem com a polimerização (170).

Quando se obtém espectros do material não polimerizado e polimerizado a partir de espécimes diferentes, utiliza-se uma banda de referência, cuja absorbância não se altera com a polimerização, para normalizar o espectro e calcular a conversão (175). Como os espectros da caracterização espectroscópica deste

estudo foram obtidos a partir do mesmo espécime, a conversão dos materiais foi considerada apenas em função da diminuição da área das bandas com a polimerização, sem bandas de referência.

Em Mid-IR, há um aumento não muito significativo das bandas referentes às vibrações de estiramento das ligações C-H de anéis epóxicos (entre $3050\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$) com a polimerização para todos os materiais. Esta região corresponde ao crescimento alifático das cadeias poliméricas, e, como o material no estado monomérico apresenta um grande número de ligações simples C-H, aquelas que se formaram com a polimerização tornaram-se menos expressivas (229). O aumento de absorbância na região próxima a 1100 cm^{-1} deve-se à formação de grupos éter alifáticos com a quebra dos anéis epóxicos durante a polimerização (229, 230). No caso do EEC e do P90, este aumento não foi tão pronunciado, pois as moléculas já apresentavam ligações éter antes da polimerização, diferentemente do CHO, que apresentou um grande aumento. A região entre $950\text{ e }750\text{ cm}^{-1}$ é a de maior interesse devido ao aparecimento de bandas referentes a grupamentos epóxicos (170). Estudos realizados com monômeros epóxicos utilizaram bandas próximas a esta faixa do Mid-IR para analisar a cinética de polimerização e o grau de conversão desses materiais (106, 229-231). Uma alta conversão era esperada para o CHO, pois monômeros monofuncionais apresentam baixa restrição de mobilidade com a polimerização (46). A banda em 877 cm^{-1} apresentou a maior diminuição de área com a polimerização (88 %) e provavelmente refere-se a grupamento epóxico, podendo ser utilizada para representar a conversão do material. Comparado com o CHO, esperava-se menor conversão do EEC, devido suas moléculas serem difuncionais e realizarem ligações cruzadas. Alguns autores mostraram a curva de cinética do EEC puro e relataram uma alta taxa de polimerização inicial, com a formação de um platô em cerca de 70 % de conversão. Eles atribuíram esta ocorrência ao efeito vitrificação, ou seja, em graus elevados de conversão, a rede polimérica altamente reticulada impede a mobilidade das cadeias e pára a reação antes que todos os grupos epóxicos sejam consumidos (229). No presente estudo, a banda em 844 cm^{-1} do EEC apresentou a maior redução de área com a polimerização (69 %), menor que a do CHO, indicando que esta banda também pode ser referente a grupamento epóxico. A proximidade da banda em 883 cm^{-1} do P90 à banda em 877 cm^{-1} do CHO, indica que essa seja uma banda

correspondente a grupamentos epóxicos no P90. A diminuição de área da banda em 883 cm^{-1} foi de 60 %, concordando com trabalhos que estudaram o grau de conversão de compósito a base de silorano com esta mesma banda (62, 150, 173, 174). Em estudo com um precursor do Filtek P90, os autores reportaram valores de conversão entre 57 e 67 %, dependendo do aparelho fotopolimerizador e do regime de cura (173). Outros autores observaram valores de grau de conversão entre 62,3 e 69,1 %, sem diferença estatística entre o Filtek P90 e os outros compósitos testados (150). Um terceiro estudo reportou valores de 55,3 e 67,5 % de conversão no topo e na base de espécimes do compósito a base de silorano (174). Por outro lado, autores que também utilizaram a banda em 882 cm^{-1} , encontraram cerca de 40 % de conversão para este compósito, observando elevação deste valor para cerca de 60 % após 30 dias de armazenamento (62). Neste estudo, outra banda que apresentou diminuição de 60 % ocorreu em 942 cm^{-1} . As bandas em 923 e 860 cm^{-1} apresentaram reduções de 81 e 69 %, respectivamente e provavelmente não se referem à conversão do monômero em si, já que esses valores são improváveis em moléculas com quatro funcionalidades. Outras transformações que ocorrem durante a polimerização, como o consumo de canforoquinona e amina, podem ter sido responsáveis pelas diminuições observadas para essas bandas.

Apesar de uma banda de referência não ter sido necessário para calcular a conversão dos materiais nesta caracterização espectroscópica, a banda em 1608 cm^{-1} do CHO e a banda em 1341 cm^{-1} do EEC, por não terem se alterado com a polimerização, poderiam ser utilizadas para essa finalidade. No caso do P90, bandas próximas a 701 e 1257 cm^{-1} têm sido utilizadas como bandas de referência (150, 173, 174). Neste estudo, a banda em 701 cm^{-1} não se alterou com a polimerização e poderia ser utilizada como padrão interno de referência. Outra banda que também apresentou este comportamento ocorreu em 1512 cm^{-1} . Por outro lado, a banda em 1258 cm^{-1} apresentou 11 % de redução de área.

A utilização do Mid-IR para a identificação de compostos orgânicos é amplamente reconhecida, pois nessa região aparecem, essencialmente, bandas referentes às transições fundamentais, que apresentam alta intensidade (170). No entanto, esta alta absorção das bandas fundamentais exige cuidados durante a preparação do espécime de forma a obter uma espessura reduzida ou técnicas especiais de reflexão devem ser utilizadas (232). A região espectral em NIR (12821

a 4000 cm^{-1}) pode ser utilizada como método espectroscópico alternativo ao uso da região espectral em Mid-IR (175). Em NIR são observados sobretons e bandas de combinação em frequências aproximadamente duas ou três vezes maiores que as de uma transição fundamental, com intensidades cerca de 10 a 1000 vezes menores (170). Devido à baixa absorvidade ao longo da faixa de frequência em NIR, amostras de espessura tipicamente entre 1 e 10 mm são necessárias para se obter espectros no modo de transmissão (175). Isto permite a correlação entre diversos testes laboratoriais que avaliam materiais dentários através de espécimes espessos, além de ser compatível com a espessura utilizada clinicamente para restaurações dentárias. Espectroscopia em NIR é uma técnica útil para investigar materiais poliméricos e já foi utilizada para estudar as reações de cura de resinas epóxicas (232).

De maneira análoga à região de $3050\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$ no Mid-IR, as bandas mais próximas a 5880 e 5770 cm^{-1} no NIR de todos os materiais representam o crescimento das cadeias poliméricas e não sofreram grande alteração com a polimerização. Na região de primeira combinação das vibrações C-H de éteres cíclicos, foram observadas poucas bandas para os monômeros modelos em função da baixa intensidade de absorção na faixa do NIR. As únicas que apresentaram diminuição com a polimerização ocorreram em 4102 e 4091 cm^{-1} , no CHO e EEC, respectivamente, e por isso, provavelmente são bandas referentes a grupamentos epóxicos. Para esses monômeros, não foram encontradas bandas próximas a que apareceu em 4156 cm^{-1} no P90. O fato de ela aparecer no espectro do P90 é justificado pela maior complexidade da molécula de silorano, em que a presença do anel oxirano pode ter causado deslocamento das bandas e provocado aumento da absorção nessa região de NIR. Recentemente, alguns autores reportaram o grau de conversão do P90 através da banda em 4155 cm^{-1} (38). No presente estudo, foi possível observar para o P90 uma diminuição de 65 % na área da banda em 4071 cm^{-1} com a polimerização. Esta banda também pode ser referente a grupamentos epóxicos, correspondendo à que ocorre em 4091 cm^{-1} do EEC. A diferença de 20 números de onda entre essas bandas ocorre devido à diminuição de polaridade ou ao aumento da massa que ocorre com a polimerização, o que desloca a banda para menores números de onda no espectro (170). Da mesma forma, a

banda que aparece em 4091 cm^{-1} no EEC pode ser um deslocamento da banda que ocorre em 4102 cm^{-1} no CHO.

Após a caracterização espectroscópica, as diminuições de área das bandas em 877 , 844 e 883 cm^{-1} , em Mid-IR, e das bandas em 4102 , 4091 e $4156/4071\text{ cm}^{-1}$, em NIR, do CHO, EEC e P90, respectivamente, foram comparadas com os resultados de conversão obtidos com o teste de titulação. A especificidade do teste foi verificada através da obtenção de uma curva de calibração, construída com valores conhecidos de epóxi e soluções ácido/base. O fato dos valores de grau de conversão obtidos através do teste de titulação terem sido muito próximos aos obtidos com a curva de calibração mostra a especificidade do método da titulação nas concentrações empregadas.

Os valores de conversão obtidos com a titulação foram, em geral, maiores do que os observados em Mid-IR. Essa aparente discordância pode ser explicada pela oportunidade adicional de conversão dada pelo efeito do solvente presente no teste de titulação (233). A adição de inibidores, um passo usualmente recomendado em experimentos onde polímeros são armazenados em solvente, não pode ser seguido devido ao caráter básico dos inibidores, o que poderia mascarar os resultados de titulação. Outro fator a ser considerado é o grau de conversão em Mid-IR ter sido calculado imediatamente após a fotopolimerização, o que pode gerar resultados menores caso os materiais apresentem conversão adicional. No caso do P90, a diferença entre os resultados dos dois testes foi menor quando comparado aos outros dois materiais. Isto se deve ao fato de que o efeito de sorção dos solventes é mais pronunciado em materiais borrachóides, como os monômeros modelos utilizados, uma vez que a sorção em materiais vítreos com ligações cruzadas é dificultada (234). Dessa forma, observa-se que há uma superestimação dos resultados encontrados através do teste de titulação para os monômeros modelos. No entanto, como houve uma diferença de apenas 5 % entre os valores obtidos em Mid-IR e com a titulação do P90, pode-se especular que a banda em 883 cm^{-1} é válida para calcular o grau de conversão deste material.

Em NIR, a análise da diminuição das bandas referentes a grupamentos epóxicos mostrou baixos valores de conversão para os monômeros modelo, o que não era esperado baseado em outros estudos utilizando Mid-IR que reportaram valores de conversão relativamente altos. Uma explicação pra esse fato é que os

espécimes utilizados na medição em NIR eram mais espessos. No entanto, a hipótese mais provável se relaciona com a baixa reatividade desses monômeros e a um baixo grau de conversão obtido com o tempo de exposição empregado neste estudo. No caso do P90, foram observadas duas bandas com diminuição de área, o que indica que haja mais de um tipo de monômero epóxico neste compósito. Isso se justifica pelo fato de um mesmo grupamento funcional apresentar absorção em regiões diferentes do espectro conforme as substituições presentes na molécula (170). A banda em 4156 cm^{-1} resulta em graus de conversão próximos de 40 %, o que é compatível com a molécula do silorano, que é tetrafuncional e apresenta restrição de mobilidade, especialmente depois que um dos grupamentos epóxicos se engaja na rede polimérica. A banda em 4071 cm^{-1} alcançou valores de conversão próximos de 60 %, o que é compatível com monômeros de menor peso molecular e maior mobilidade, provavelmente incluídos na formulação como diluentes. Dessa forma, as conversões encontradas para essas bandas seriam referentes, cada uma, a uma parte do material, de acordo com a quantidade de cada monômero presente. Outra possibilidade seria a banda em 4071 cm^{-1} , que mostrou diminuição de área de 65 %, representar a conversão total do Filtek P90, uma vez que esse valor coincide com o do teste de titulação. No entanto, como não se sabe a composição exata do Filtek P90, não é possível saber a conversão real deste material, porém pode-se dizer que este material apresenta, no mínimo, cerca de 40 % de conversão, dada pela banda em 4156 cm^{-1} . Além disso, o teste de titulação precisa ser aperfeiçoado e são necessários estudos adicionais para se validar a metodologia FTIR X titulação utilizada.

Como estudos futuros, para complementar a metodologia FTIR X titulação, poderiam ser utilizadas formulações com monômeros modelos com maior número de funcionalidades, ou misturas de monômeros com diferentes quantidades de funcionalidades. Outra possibilidade seria estender a faixa de NIR que foi utilizada neste estudo até 12821 cm^{-1} a fim de ter uma análise de toda essa região do infravermelho. Realizar a análise da cinética de polimerização utilizando a banda em 4071 cm^{-1} é outra alternativa.

7 CONCLUSÕES

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

- O Kalore e o Filtek P90 apresentaram menor tensão de polimerização com relação ao N'Durance, que foi similar ao compósito controle, Esthet X HD. Este apresentou maior contração volumétrica comparado à do N'Durance, obtendo o Filtek P90 e o Kalore menores valores, semelhantes entre si. No entanto, observa-se que o grau de conversão exerceu grande influência sobre os valores de tensão, principalmente se considerada a porcentagem após o ponto de vitrificação;
- O alto módulo de elasticidade e a elevada resistência à flexão do compósito à base de silorano foram associados à alta densidade de ligações cruzadas. Essas propriedades foram reduzidas para os outros materiais considerados de “baixa contração” em função da flexibilidade das cadeias poliméricas formadas;
- Diferentemente do Esthet X HD e do Kalore, o Filtek P90 e o N'Durance não apresentaram lixiviação de monômeros residuais, provavelmente devido à hidrofobicidade de seus monômeros. No entanto, existe a possibilidade do solvente, que apresenta alto poder de solubilização, ter permeado a rede polimérica desses materiais e a ausência de lixiviação ter ocorrido devido aos monômeros não reagidos encontrarem-se como ligações pendentes;
- Um maior grau de conversão final é obtido quando o compósito alcança alto valor de conversão até o ponto de vitrificação, como pode ser observado no N'Durance. Isto pode ser atribuído à menor restrição de mobilidade de seus monômeros no início da reação, fato observável através da maior velocidade de polimerização nesta fase;

- Apesar do diferente mecanismo de reação, o Filtek P90 mostrou comportamento semelhante aos compósitos baseados em dimetacrilatos quanto à cinética de polimerização, provavelmente em função de seus monômeros tetrafuncionais;
- Para os materiais à base de dimetacrilatos, o aumento de temperatura diminuiu a viscosidade do meio e elevou a mobilidade das espécies reativas. Isto permitiu maior conversão antes da vitrificação, resultando em maiores valores de grau de conversão final, principalmente quando a temperatura foi elevada de 23 para 60 °C. Para esses compósitos, maiores intensidades de irradiância diminuem a viscosidade do sistema e geram um excesso de volume livre que permite maior mobilidade às duplas ligações carbônicas. Isto melhorou a extensão de cura, principalmente quando a irradiância foi aumentada em duas ordens de magnitude. O Filtek P90 apresentou comportamento semelhante aos compósitos à base de dimetacrilatos. No entanto, um estudo de reologia associado à conversão poderia confirmar esta hipótese uma vez que seria possível observar como ocorre a geleificação do material durante a polimerização;
- Apesar da umidade não ter influenciado o GC na $R_{p\text{Máx}}$, aumentou ligeiramente o $GC_{\text{Máx}}$ do EHD a 23 e a 35 °C. No entanto, a 60° C o efeito da umidade foi superado pela temperatura. De uma maneira geral, a umidade não exerceu grande influência na cinética de polimerização do P90, provavelmente devido à sua hidrofobicidade;
- Como a composição monomérica exata do Filtek P90 não é conhecida, não foi possível precisar a conversão deste material com os métodos empregados, porém pode-se dizer que este material apresenta, no mínimo, cerca de 40 % de conversão, dada pela banda em 4156 cm^{-1} .

REFERÊNCIAS¹

1. Dlugokinski M, Browning WD. Informed consent: direct posterior composite versus amalgam. *J Am Coll Dent*2001;68(2):31-40.
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. Espelid I, Cairns J, Askildsen JE, Qvist V, Gaarden T, Tveit AB. Preferences over dental restorative materials among young patients and dental professionals. *Eur J Oral Sci*2006 Feb;114(1):15-21.
4. Dauvillier BS, Aarnts MP, Feilzer AJ. Developments in shrinkage control of adhesive restoratives. *J Esthet Dent*2000;12(6):291-9.
5. Davidson CL, Davidson-Kaban SS. Handling of mechanical stresses in composite restorations. *Dent Update*1998 Sep;25(7):274-9.
6. Ferracane JL. Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent Mater*2005 Jan;21(1):36-42.
7. Gerdolle DA, Mortier E, Droz D. Microleakage and polymerization shrinkage of various polymer restorative materials. *J Dent Child (Chic)*2008 May-Aug;75(2):125-33.
8. 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.
9. 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.
10. Mjor IA. The reasons for replacement and the age of failed restorations in general dental practice. *Acta Odontol Scand*1997 Jan;55(1):58-63.
11. Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Curing contraction of composites and glass-ionomer cements. *J Prosthet Dent*1988 Mar;59(3):297-300.
12. Lee IB, Cho BH, Son HH, Um CM. A new method to measure the polymerization shrinkage kinetics of light cured composites. *J Oral Rehabil*2005 Apr;32(4):304-14.

¹ De acordo com o Estilo Vancouver.

13. Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dent Mater*2005 Dec;21(12):1150-7.
14. Borkowski K, Kotousov A, Kahler B. Effect of material properties of composite restoration on the strength of the restoration-dentine interface due to polymerization shrinkage, thermal and occlusal loading. *Med Eng Phys*2007 Jul;29(6):671-6.
15. Pereira RA, Araujo PA, Castaneda-Espinosa JC, Mondelli RF. Comparative analysis of the shrinkage stress of composite resins. *J Appl Oral Sci*2008 Jan-Feb;16(1):30-4.
16. Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J, Leloup G. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent Mater*2006 Apr;22(4):359-65.
17. 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*2004 Jul;32(5):407-12.
18. Condon JR, Ferracane JL. Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress. *J Am Dent Assoc*2000 Apr;131(4):497-503.
19. 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.
20. Condon JR, Ferracane JL. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials*2002 Sep;23(18):3807-15.
21. Pfeifer CS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Braga RR. Factors affecting photopolymerization stress in dental composites. *J Dent Res*2008 Nov;87(11):1043-7.
22. Boaro LCC. Validação do ensaio de tensão de polimerização através das correlações com testes de qualidade de interface de restaurações em compósitos. [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia 2011.
23. Lutz E, Krejci I, Oldenburg TR. Elimination of polymerization stresses at the margins of posterior composite resin restorations: a new restorative technique. *Quintessence Int*1986 Dec;17(12):777-84.
24. Versluis A, Douglas WH, Cross M, Sakaguchi RL. Does an incremental filling technique reduce polymerization shrinkage stresses? *J Dent Res*1996 Mar;75(3):871-8.
25. Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *Journal of Dental Research*2011;90(4):402-16.

26. Bracho-Troconis C, Trujillo-Lemon M, Boulden J, Wong N, Wall K, Esquibel K. Characterization of N'Durance: a nanohybrid composite based on new nano-dimer technology. *Compend Contin Educ Dent*2010 May;31 Spec No 2:5-9.
27. 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.
28. Naoum SJ, Ellakwa A, Morgan L, White K, Martin FE, Lee IB. Polymerization profile analysis of resin composite dental restorative materials in real time. *J Dent*2012 Jan;40(1):64-70.
29. Trujillo Lemon M, Ge J, Lu H, Tanaka J, Stansbury JW. Dimethacrylate derivatives of dimer acid. *J Polym Sci* 2006;44:3921–9.
30. Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R. Siloranes in dental composites. *Dent Mater*2005 Jan;21(1):68-74.
31. Palin WM, Fleming GJ, Nathwani H, Burke FJ, Randall RC. In vitro cuspal deflection and microleakage of maxillary premolars restored with novel low-shrink dental composites. *Dent Mater*2005 Apr;21(4):324-35.
32. Watts DC, Cash AJ. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. *Dent Mater*1991 Oct;7(4):281-7.
33. Gopferich A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*1996 Jan;17(2):103-14.
34. Eick JD, Smith RE, Pinzino CS, Kostoryz EL. Stability of silorane dental monomers in aqueous systems. *J Dent*2006 Jul;34(6):405-10.
35. Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med*2001;12(2):136-51.
36. Schneider LF, Cavalcante LM, Silikas N, Watts DC. Degradation resistance of silorane, experimental ormocer and dimethacrylate resin-based dental composites. *J Oral Sci*2011 Dec;53(4):413-9.
37. Anfe TE, Agra CM, Vieira GF. Evaluation of sorption, solubility and staining of universal and silorane resin-based composites. *Eur J Prosthodont Restor Dent*2011 Dec;19(4):151-4.
38. 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.
39. 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.

40. Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF. Monomer conversion of pre-heated composite. *J Dent Res* 2005 Jul;84(7):663-7.
41. Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF, Giudici R. Polymerization kinetics of pre-heated composite. *J Dent Res* 2006 Jan;85(1):38-43.
42. Bulut U, Crivello JV. Investigation of the reactivity of epoxide monomers in photoinitiated cationic polymerization. *Macromolecules* 2005;38(9):3584-95
43. Crivello JV, Falk B, Zonca Jr MR. Photoinduced cationic ring-opening frontal polymerizations of oxetanes and oxiranes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2004;42(7):1630-46.
44. Anusavice KJ. *Materiais Dentários*. 11^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 2005.
45. Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisfenol and glycidyl methacrylate. US patent 3066112 nov 1962.
46. Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 2001;26(4):605-65.
47. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 1997 Apr;105(2):97-116.
48. van Dijken JW, Wing KR, Ruyter IE. An evaluation of the radiopacity of composite restorative materials used in Class I and Class II cavities. *Acta Odontol Scand* 1989 Dec;47(6):401-7.
49. Toyooka H, Taira M, Wakasa K, Yamaki M, Fujita M, Wada T. Radiopacity of 12 visible-light-cured dental composite resins. *J Oral Rehabil* 1993 Nov;20(6):615-22.
50. Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater* 2006 Dec;22(12):1143-9.
51. Rueggeberg FA. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. *J Prosthet Dent* 2002 Apr;87(4):364-79.
52. Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent Mater* 2006 Aug;22(8):785-91.
53. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002 Apr;23(8):1819-29.
54. Kalachandra S, Sankarapandian M, Shobha HK, Taylor DF, McGrath JE. Influence of hydrogen bonding on properties of BIS-GMA analogues. *J Mater Sci Mater Med* 1997 May;8(5):283-6.

55. Davy KW, Kalachandra S, Pandain MS, Braden M. Relationship between composite matrix molecular structure and properties. *Biomaterials* 1998 Nov;19(22):2007-14.
56. Moszner N, Salz U. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 2001;26 (4):535-76.
57. Lu H, Trujillo-Lemon M, Ge J, Stansbury JW. Dental resins based on dimer acid dimethacrylates: a route to high conversion with low polymerization shrinkage. *Compend Contin Educ Dent* 2010 May;31 Spec No 2:1-4.
58. Stansbury J.W., Bowman N., Trujillo M. Dimer acid derived dimethacrylates and use in dental restorative compositions. Patent US 2008/03 181 88A12008.
59. Septodont. N'Durance Nano-Dimer conversion technology® Technical Profile.
60. GC America Inc. Kalore - The science behind the smile. Technical Manual.
61. Yamamoto T, Kubota Y, Momoi Y, Ferracane JL. Polymerization stresses in low-shrinkage dental resin composites measured by crack analysis. *Dent Mater* 2012 May 10.
62. Kusgoz A, Ulker M, Yesilyurt C, Yoldas OH, Ozil M, Tanriver M. Silorane-based composite: depth of cure, surface hardness, degree of conversion, and cervical microleakage in Class II cavities. *J Esthet Restor Dent* 2011 Oct;23(5):324-35.
63. Ravve A. Light-associated reactions of syntetic polymers. New York: Springer 2006.
64. Cook W. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system. *Polymer* 1992;33(3):600-9.
65. Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater* 1993 Jul;9(4):246-51.
66. Rueggeberg FA, Caughman WF, Chan DC. Novel approach to measure composite conversion kinetics during exposure with stepped or continuous light-curing. *J Esthet Dent* 1999;11(4):197-205.
67. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent* 2000;12(6):300-8.
68. Allen NS. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996;100(1-3):101-7.
69. Kucybała Z, Pietrzak M, Paczkowski J, Lindén L-A, Rabek JF. Kinetic studies of a new photoinitiator hybrid system based on camphorquinone-N-phenylglycine

derivatives for laser polymerization of dental restorative and stereolithographic (3D) formulations. *Polymer* 1996;37(20):4585-91.

70. Jun N. Photocuring of multifunctional monomers initiated by camphorquinone/amine systems for application in dental restorative resins. 1998 58f. (PhD Thesis from Division of Dental Biomaterials Science) Faculty of Odontology, Karolinska Institute, Stockholm; 1998.

71. Mosnáček J, Lukáč I. Irradiation of camphorquinone in glassy polymer matrices in the absence and presence of molecular oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002;151 (1-3):95-104

72. Odian G. Principles of Polymerization. 4th ed: John Wiley & sons, Inc.; 2004.

73. Burtscher P. Stability of radicals in cured composite materials. *Dent Mater* 1993 Jul;9(4):218-21.

74. Nie J, Linden LÅ, Rabek JF, Fouassier JR, Morlet-Savary F, Scigalski F, et al. A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimethacrylate initiated by camphorquinone-A^W-dimethyl-p-toluidine for dental purposes. *Acta Polymerica* 1998;49(4):145-61.

75. Cook WD, Simon GP, Burchill PJ, Lau M, Fitch TJ. Curing kinetics and thermal properties of vinyl ester resins. *Journal of Applied Polymer Science* 1997;64(4):769-81.

76. 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 Nov;17(6):504-11.

77. Trujillo M, Newman SM, Stansbury JW. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. *Dent Mater* 2004 Oct;20(8):766-77.

78. Dickens SH, Stansbury JW, Choi KM, Floyd CJE. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules* 2003;36(16):6043-53.

79. Cook WD. Photopolymerization kinetics of oligo (ethylene oxide) and oligo (methylene) oxide dimethacrylates. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 1993;31(4):1053-67.

80. Maffezzoli A, Della Pietra A, Rengo S, Nicolais L, Valletta G. Photopolymerization of dental composite matrices. *Biomaterials* 1994 Dec;15(15):1221-8.

81. Lecamp L, Youssef B, Bunel C, Lebaudy P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity. *Polymer* 1997;38 (25):6089-96

82. Ruyter IE, Svendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand* 1978;36(2):75-82.

83. Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil* 1994 Jul;21(4):441-52.
84. Geurtsen W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *European Journal of Oral Sciences* 1998;106(2):687-95.
85. Tanaka K, Taira M, Shintani H, Wakasa K, Yamaki M. Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible-light-cured dental composite resin when immersed in water. *Journal of Oral Rehabilitation* 1991;18(4):353-62
86. Yap AUJ, Lee HK, Sabapathy R. Release of methacrylic acid from dental composites. *Dental Materials* 2000;16 (3):172-9.
87. 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. *Dental Materials* 2001;17(3):221-9
88. Kannurpatti AR, Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. Polymerization behavior and properties of networks formed by dimethacrylate dental resins. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* 1997;38 (2):106-7
89. Lecamp L, Youssef B, Bunel C, Lebaudy P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: Part 3. Postpolymerization study. *Polymer* 1999;40(23):6313-20
90. Eliades G, Vougiouklakis G, Palaghias G. Heterogeneous distribution of single-bottle adhesive monomers in the resin-dentin interdiffusion zone. *Dental Materials* 2001;17(4):277-83
91. Naghash HJ, Okay O, Yağci Y. Gel formation by chain-crosslinking photopolymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate. *Polymer* 1997;38(5):1187-96.
92. Bouschlicher MR, Rueggeberg FA, Boyer DB. Effect of stepped light intensity on polymerization force and conversion in a photoactivated composite. *J Esthet Dent* 2000;12(1):23-32.
93. 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.
94. Daronch M, Rueggeberg FA, Moss L, de Goes MF. Clinically relevant issues related to preheating composites. *J Esthet Restor Dent* 2006;18(6):340-50; discussion 51.
95. Crivello JV. The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 1999;37(23):4241-54.

96. Crivello JV. A new visible light sensitive photoinitiator system for the cationic polymerization of epoxides. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2009;47(3):866-75.
97. Arnett EM, Scorrano G. Protonation and Solvation in Strong Aqueous Acids. *Advances in Physical Organic Chemistry* 1976;13 ((C)):83-153.
98. Tomita Y, Hata E, Yasui S, Mitsube K. Photopolymerizable thiol-ene nanocomposite materials for holographic applications. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 2011;8074, art. no. 80740F.
99. Lu H, Carioscia JA, Stansbury JW, Bowman CN. Investigations of step-growth thiol-ene polymerizations for novel dental restoratives. *Dent Mater* 2005 Dec;21(12):1129-36.
100. Golaz B, Michaud V, Leterrier Y, Mnson J-AE. UV intensity, temperature and dark-curing effects in cationic photo-polymerization of a cycloaliphatic epoxy resin. *Polymer* 2012;53(10):2038-48.
101. Schmidt LE, Leterrier Y, Schmäh D, Månson J-AE, James D, Gustavsson E, et al. Conversion analysis of acrylated hyperbranched polymers UV-cured below their ultimate glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science* 2007;104(4):2366-76.
102. Dill KA, Bromberg S. *Molecular driving forces - statistical thermodynamics in chemistry and biology*. New York: Garland Publishing; 2003.
103. Watts DC, al Hindi A. Intrinsic 'soft-start' polymerisation shrinkage-kinetics in an acrylate-based resin-composite. *Dent Mater* 1999 Jan;15(1):39-45.
104. Anseth KS, Kline LM, Walker TA, Anderson KJ, Bowman CN. Reaction kinetics and volume relaxation during polymerizations of multiethylene glycol dimethacrylates. *Macromolecules* 1995;28(7):2491-9.
105. Davidenko N, García O, Sastre R. Photopolymerization kinetics of dimethacrylate-based light-cured dental resins. *Journal of Applied Polymer Science* 2005;97(3):1016-23.
106. Hartwig A. Influence of moisture present during polymerisation on the properties of a photocured epoxy resin. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2002;22 (5):409-14
107. Crivello JV, Falk B, Zonca Jr. MR. Study of cationic ring-opening photopolymerizations using optical pyrometry. *Journal of Applied Polymer Science* 2004;92(5):3303-19
108. Crivello JV, Kong S, Jang M. Cationic polymerization: New developments and applications. *Macromolecular Symposia* 2004;217:47-61

109. Chen Z, Zhang Y, Chisholm BJ, Webster DC. A humidity blocker approach to overcoming the humidity interference with cationic photopolymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2008;46(13):4344-51.
110. Fong H. Effects of water contents and postcuring conditions on Bis-GMA/TEGDMA dental restorative composite resins. *Journal of Applied Polymer Science* 2004;94(2):492-502.
111. 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.
112. 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 Jan;20(1):121-31.
113. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *J Dent Res* 2001 Jun;80(6):1570-3.
114. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 2006 Mar;22(3):211-22.
115. Groenewoud W. Characterization of polymers by thermal analysis: Elsevier; 2001.
116. Rueggeberg F, Tamareselvy K. Resin cure determination by polymerization shrinkage. *Dent Mater* 1995 Jul;11(4):265-8.
117. Loshaeck S, Fox TG. Cross-linked polymers. I. Factors influencing the efficiency of cross-linking in copolymers of methylmethacrylate and glycol dimethacrylates. *J Am Chem Soc* 1953;75:3544-50.
118. Patel M, Braden M, Davy K. Polymerization shrinkage of methacrylate esters. *Biomaterials* 1987;8(1):53-6.
119. Barbosa AL. Dicionário de química. Goiânia 2000.
120. Eagleson M. Concise encyclopedia chemistry. 1a ed. New York: Walter De Gruyter Berlin 1994.
121. Pfeifer CS, Shelton ZR, Braga RR, Windmoller D, Machado JC, Stansbury JW. Characterization of dimethacrylate polymeric networks: a study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. *Eur Polym J* 2011 Feb 1;47(2):162-70.
122. Gayosso CA, Santana FB, Ibarra JG, Espínola GS, Martínez MAC. Calculations of contraction rates due to shrinkage in light-cured composites. *Dent Mater* 2004;20(3):228-35.
123. Rosen SL. Fundamental principles of polymeric materials. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons 1993.

124. 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 B Appl Biomater*2004 Jul 15;70(1):82-90.
125. Dewaele M, Asmussen E, Peutzfeldt A, Munksgaard EC, Benetti AR, Finne G, et al. Influence of curing protocol on selected properties of light-curing polymers: degree of conversion, volume contraction, elastic modulus, and glass transition temperature. *Dent Mater*2009 Dec;25(12):1576-84.
126. Cadenaro M, Codan B, Navarra CO, Marchesi G, Turco G, Di Lenarda R, et al. Contraction stress, elastic modulus, and degree of conversion of three flowable composites. *Eur J Oral Sci Jun*;119(3):241-5.
127. 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.
128. Condon JR, Ferracane JL. Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles. *Dent Mater*1998 Jul;14(4):256-60.
129. Davidson CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *J Dent*1997 Nov;25(6):435-40.
130. Mehl A, Hickel R, Kunzelmann KH. Physical properties and gap formation of light-cured composites with and without 'softstart-polymerization'. *J Dent*1997 May-Jul;25(3-4):321-30.
131. Yap AU, Ng SC, Siow KS. Soft-start polymerization: influence on effectiveness of cure and post-gel shrinkage. *Oper Dent*2001 May-Jun;26(3):260-6.
132. Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res*2002 Feb;81(2):114-8.
133. Emami N, Soderholm KJ. How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-cured resin composites. *Eur J Oral Sci*2003 Dec;111(6):536-42.
134. Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. Energy dependent polymerization of resin-based composite. *Dent Mater*2002 Sep;18(6):463-9.
135. Choi KK, Ryu GJ, Choi SM, Lee MJ, Park SJ, Ferracane JL. Effects of cavity configuration on composite restoration. *Oper Dent*2004 Jul-Aug;29(4):462-9.
136. Moreira da Silva E, dos Santos GO, Guimaraes JG, Barcellos Ade A, Sampaio EM. The influence of C-factor, flexural modulus and viscous flow on gap formation in resin composite restorations. *Oper Dent*2007 Jul-Aug;32(4):356-62.
137. 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.

138. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater*1998 Jan;14(1):51-6.
139. Petrovic LM, Atanackovic TM. A model for shrinkage strain in photo polymerization of dental composites. *Dent Mater*2008 Apr;24(4):556-60.
140. Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*2005 Aug;26(24):4932-7.
141. Braem M, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Determination of Young's modulus of dental composites: A phenomenological model. *Journal of Materials Science* 1987;22(6):2037-42.
142. 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.
143. 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.
144. Charton C, Falk V, Marchal P, Pla F, Colon P. Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Dent Mater*2007 Nov;23(11):1447-59.
145. Braga RR, Hilton TJ, Ferracane JL. Contraction stress of flowable composite materials and their efficacy as stress-relieving layers. *J Am Dent Assoc*2003 Jun;134(6):721-8.
146. 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.
147. Boaro LC, Goncalves F, Guimaraes TC, Ferracane JL, Versluis A, Braga RR. Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites. *Dent Mater*2010 Dec;26(12):1144-50.
148. Braga RR, Ferracane JL. Alternatives in polymerization contraction stress management. *Crit Rev Oral Biol Med*2004;15(3):176-84.
149. Min SH, Ferracane J, Lee IB. Effect of shrinkage strain, modulus, and instrument compliance on polymerization shrinkage stress of light-cured composites during the initial curing stage. *Dent Mater*2010 Oct;26(10):1024-33.
150. Xiong J, Sun X, Li Y, Chen J. Polymerization shrinkage, stress, and degree of conversion in silorane- and dimethacrylate-based dental composites. *Journal of Applied Polymer Science*2011;122 (3):1882-8

151. Ilie N, Jelen E, Clementino-Luedemann T, Hickel R. Low-shrinkage composite for dental application. *Dent Mater* 2007 Mar;26(2):149-55.
152. Marchesi G, Breschi L, Antonioli 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.
153. Kinomoto Y, Torii M. Photoelastic analysis of polymerization contraction stresses in resin composite restorations. *J Dent* 1998 Mar;26(2):165-71.
154. Kinomoto Y, Torii M, Takeshige F, Ebisu S. Comparison of polymerization contraction stresses between self- and light-curing composites. *J Dent* 1999 Jul;27(5):383-9.
155. 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.
156. Versluis A, Tantbirojn D. Theoretical considerations of contraction stress. *Compend Contin Educ Dent Suppl* 1999 Nov(25):S24-32; quiz S73.
157. 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.
158. Yamamoto T, Ferracane JL, 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 Apr;25(4):543-50.
159. Chen HY, Manhart J, Hickel R, Kunzelmann KH. Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins. *Dent Mater* 2001 May;17(3):253-9.
160. 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.
161. Alster D, Venhoven BA, Feilzer AJ, Davidson CL. Influence of compliance of the substrate materials on polymerization contraction stress in thin resin composite layers. *Biomaterials* 1997 Feb;18(4):337-41.
162. Goncalves F, Pfeifer CS, Ferracane JL, Braga RR. Contraction stress determinants in dimethacrylate composites. *J Dent Res* 2008 Apr;87(4):367-71.
163. Cunha LG, Alonso RC, Pfeifer CS, Correr-Sobrinho L, Ferracane JL, Sinhoreti MA. Contraction stress and physical properties development of a resin-based composite irradiated using modulated curing methods at two C-factor levels. *Dent Mater* 2008 Mar;24(3):392-8.
164. Ferracane JL, Mitchem JC. Relationship between composite contraction stress and leakage in Class V cavities. *Am J Dent* 2003 Aug;16(4):239-43.

165. 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.
166. Charton C, Colon P, Pla F. Shrinkage stress in light-cured composite resins: influence of material and photoactivation mode. *Dent Mater* 2007 Aug;23(8):911-20.
167. Schneider LF, Cavalcante LM, Silikas N. Shrinkage Stresses Generated during Resin-Composite Applications: A Review. *J Dent Biomech* 2010;2010.
168. Chiou B-S, Khan SA. Real-time FTIR and in situ rheological studies on the UV curing kinetics of thiol-ene polymers. *Macromolecules* 1997;30(23):7322-8.
169. Pfeifer CS, Wilson ND, Shelton ZR, Stansbury JW. Delayed Gelation Through Chain-Transfer Reactions: Mechanism For Stress Reduction In Methacrylate Networks. *Polymer (Guildf)* 2011 Jul 7;52(15):3295-303.
170. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. Spectrometric identification of organic compounds. 6^a ed: John Wiley e sons; 2005.
171. Neves AD, Discacciati JA, Orefice RL, Yoshida MI. Influence of the power density on the kinetics of photopolymerization and properties of dental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2005 Feb 15;72(2):393-400.
172. Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 1990 Oct;6(4):241-9.
173. Ilie N, Hickel R. Silorane-based dental composite: behavior and abilities. *Dent Mater J* 2006 Sep;25(3):445-54.
174. Papadogiannis D, Kakaboura A, Palaghias G, Eliades G. Setting characteristics and cavity adaptation of low-shrinking resin composites. *Dental Materials* 2009;25(12):1509-16
175. Stansbury JW, Dickens SH. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dent Mater* 2001 Jan;17(1):71-9.
176. Chabert B, Lachenal G, Vinh Tung C. Epoxy resins and epoxy blends studied by near infra-red spectroscopy. *Macromolecular Symposia* 1995;94(1):145-58.
177. Ohlweiler OA. Química Analítica Quantitativa. 4^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 1981.
178. Canto LB, Pessan LA. Determination of the composition of styrene-glycidyl methacrylate copolymers by FTIR and titration. *Polymer Testing* 2002;21, Issue 1(35-38).
179. ASTM D1652 - 11e1 Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins

180. Jay RR. Direct titration of epoxy compounds and aziridines *Analytical Chemistry* 1964;Volume 36, Issue 3(667-668).
181. Jacobsen PH, Darr AH. Static and dynamic moduli of composite restorative materials. *J Oral Rehabil*1997 Apr;24(4):265-73.
182. Saber-Sheikh K, Clarke RL, Braden M. Viscoelastic properties of some soft lining materials. I--Effect of temperature. *Biomaterials*1999 May;20(9):817-22.
183. Park J, Eslick J, Ye Q, Misra A, Spencer P. The influence of chemical structure on the properties in methacrylate-based dentin adhesives. *Dent Mater*2011 Nov;27(11):1086-93.
184. Wetton RE, Marsh RDL, Van-de-Velde JG. Theory and application of dynamic thermal analysis: *Thermochimica Acta*; 1991.
185. Callister Jr WD. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5a ed. São Paulo: LTC; 2002.
186. Mesquita RV, Geis-Gerstorfer J. Influence of temperature on the visco-elastic properties of direct and indirect dental composite resins. *Dent Mater*2008 May;24(5):623-32.
187. Sideridou ID, Karabela MM, Vouvoudi E. Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites. *Dent Mater*2008 Jun;24(6):737-43.
188. Hill DJT, Perera MCS, Pomery PJ, Toh HK. Dynamic mechanical properties of networks prepared from siloxane modified divinyl benzene pre-polymers. *Polymer* 2000;41(26):9131-7.
189. McCabe JF, Arikawa H. Rheological properties of elastomeric impression materials before and during setting. *J Dent Res*1998 Nov;77(11):1874-80.
190. Helvatjoglu-Antoniades M, Papadogiannis Y, Lakes R, Dionysopoulos P, Papadogiannis D. Dynamic and static elastic moduli of packable and flowable composite resins and their development after initial photo curing. *Dent Mater*2006;22(5):450-9. .
191. Brown ME. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. Cahapman & Hall: New York1988.
192. Sperling LH. *Introduction to physical polymer science*. Chapman & Hall: John Wiley & Sons: New York1992.
193. Kannurpatti A, Anseth J, Bowman C. A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerizations of multifunctional (meth)acrylates *Polymer*1998;39(12):2507-13.

194. Lu H, Lovell LG, Bowman CN. Exploiting the heterogeneity of cross-linked photopolymers to create high-T_g polymers from polymerizations performed at ambient conditions. *macromolecules*2001;34:8021-5.
195. Shi S, Nie J. Investigation of 3,4-methylenedioxybenzene methoxyl methacrylate as coinitiator and comonomer for dental application. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*2007 Aug;82(2):487-93.
196. 3MESPE. Filtek P90. Technical Profile.
197. Dentsply/Caulk. EsthetX HD - High definition micro matrix restorative. Technical Profile.
198. 3MESPE. Adper scotchbond multi-purpose adhesive system. Technical Profile.
199. 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.
200. Mesquita RV, Axmann D, Geis-Gerstorfer J. Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins. *Dent Mater*2006 Mar;22(3):258-67.
201. Workman Jr J, Weyer L. Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy: CRC Press; 2008.
202. Vârlan V, Stanciu RP, Vârlan C, Bodnar T, Marcov N, Popa MB. Performances of dental materials (amalgam versus composite). *Metalurgia International*2009;14 ((SPECIAL ISSUE 16)):35-9.
203. Opdam NJM, Bronkhorst EM, Loomans BAC, Huysmans M-CDNJM. 12-year Survival of Composite vs. Amalgam Restorations. *J Dent Res* 2010;89(10):1063-7.
204. Li W, Lee LJ. Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives: II. Structure formation and shrinkage control mechanism. *Polymer*2000;41(2):697-710.
205. Li W, Lee LJ. Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives I. Dilatometry and morphology study. *Polymer* 2000;41 (2):685-96.
206. Li W, Lee LJ, Hsu KH. Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives: III. Modification of polyvinyl acetate for better shrinkage control. *Polymer*2000;41(2):711-7.
207. Velázquez R, Ceja I, Guzmán J, Castaño VM. Morphology-Composition-Processing Relationships in Poly(methyl methacrylate)-Polytriethylene Glycol Dimethacrylate Shrinkage-Controlled Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2004;91(2):1254-60.

208. Lin Y, Stansbury JW. The impact of water on photopolymerization kinetics of methacrylate/vinyl ether hybrid systems. *Polym Adv Technol*2005;16:195-9.
209. Lin Y, Stansbury JW. Kinetics studies of hybrid structure formation by controlled photopolymerization. *Polymer*2003;44(17):4781-9.
210. Vaessen DM, McCormick AV, Francis LF. Effects of phase separation on stress development in polymeric coatings. *Polymer*2002;43(8):2267-77.
211. Li Y, Sun X, Chen J, Xiong J, Hu X. Polymerization Shrinkage/Stress and Dentin Bond Strength of Silorane and Dimethacrylate-Based Dental Composites. *Journal of Applied Polymer Science*2012;124(1):436-43.
212. 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.
213. 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 Jan;21(1):56-67.
214. Maseki T, Nitta T, Yamase M, et al. Characteristics in polymerization shrinkage of latest low-shrinkage resin composite restoratives.: *J Dent Res* 2010; 89: Spec Iss Letter A. Abstract No. 457.; 2010.
215. Platt J, Macpherson M, Rhodes B. Polymerization shrinkage and contraction stress of an experimental composite. . *J Dent Res* 2010;89: Spec Iss Letter A. Abstract No. 1024.
216. Ernst CP, Meyer GR, Klocker K, Willershausen B. Determination of polymerization shrinkage stress by means of a photoelastic investigation. *Dent Mater*2004 May;20(4):313-21.
217. 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.
218. Zhu S, Tian Y, Hamielec AE. Radical trapping and termination in free-radical polymerization of MMA. *Macromolecules*1990;23:1144-50.
219. Ballard MJ, Napper DH, Gilbert RG, Sangster DF. Termination-rate coefficients in methyl methacrylate polymerizations. *JPolym Sci Part A*1986;24:1027-41.
220. Lee TY, Smith Z, Reddy SK, Cramer NB, Bowman CN. Thiol-allyl ether-methacrylate ternary systems. Polymerization mechanism. *Macromolecules* 2007;40(5):1466-72.

221. Lee TY, Roper TM, Jonsson ES, Guymon CA, Hoyle CE. Influence of hydrogen bonding on photopolymerization rate of hydroxyalkyl acrylates. *Macromolecules*2004;37(3659-3665).
222. Matsumoto A, Ueda A, Aota H, Ikeda J. Effect of hydrogen bonds on intermolecular crosslinking reaction by introduction of carboxyl groups in free-radical crosslinking monomethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Eur Polym J*2002;38:1777-82.
223. Schneider LF, Cavalcante LM, Consani S, Ferracane JL. Effect of co-initiator ratio on the polymer properties of experimental resin composites formulated with camphorquinone and phenyl-propanedione. *Dent Mater*2009 Mar;25(3):369-75.
224. Lemon MT, Jones MS, Stansbury JW. Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers. *J Biomed Mater Res A*2007 Dec 1;83(3):734-46.
225. Walker FH, Dickenson JB, Hegedus CR, Pepe FR, Keller R. A new polymeric polyol for thermoset coatings: superacidcatalyzed copolymerization of water and epoxy resins. *Journal of Coatings Technology*2002;74:33-47.
226. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*2003 Feb;24(4):655-65.
227. Rathburn MA, Craig RG, Hanks CT, Fiusko FE. Cytotoxicity of a Bis-GMA dental composite before and after leaching in organic solvents. *Journal of Biomedical Materials Research*1991;25:443.
228. Sipani V, Kirsch A, Scranton AB. Dark cure studies of cationic photopolymerizations of epoxides: Characterization of kinetic rate constants at high conversions. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*2004;42(17):4409-16.
229. Sangermano M, Tasdelen MA, Yagci Y. Photoinitiated Curing of Mono- and Bifunctional Epoxides by Combination of Active Chain End and Activated Monomer Cationic Polymerization Methods. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*2007;45(21):4914-20
230. Hartwig A, Koschek K, Lühling A, Schorsch O. Cationic polymerization of a cycloaliphatic diepoxide with latent initiators in the presence of structurally different diols. *Polymer*2003;44(10):2853-8.
231. Sangermano M, Bongiovanni R, Malucelli G, Priola A, Pollicino A, Recca A, et al. Surface Properties of Cationic Ultraviolet-Curable Coatings Containing a Siloxane Structure. *Journal of Applied Polymer Science*2004;93:584-9.
232. Chabert B, Lachenal G, Vinh Tung C. Epoxy resins and epoxy blends studied by near infra-red spectroscopy. . *Macromol Symp*1995;94:145-58.

233. Stansbury JW, Dickens SH. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer* 2001;42:6363-9.
234. Park JG, Ye Q, Topp EM, Misra A, Spencer P. Water sorption and dynamic mechanical properties of dentin adhesives with a urethane-based multifunctional methacrylate monomer. *Dent Mater* 2009 Dec;25(12):1569-75.

APÊNDICE A - Grau de conversão após o forno e após o teste de DMA

Material	GC (%)	
	Após o forno	Após o DMA
EsthetX HD	72	74
Filtek P90	79	80
Kalore	59	64
N'Durance	72	74

APÊNDICE B - Significância estatística

Tabela 7.1 – Influência da irradiância na cinética de polimerização: valores de p de cada fator e da interação entre compósito e irradiância para cada variável segundo a ANOVA

Variável	Compósito	Irradiância	Comp X Irrad
GC_{Máx} (%)	0,000	0,000	0,003
Rp_{Máx} (%/s)	0,000	0,000	0,000
GC na Rp_{Máx} (%)	0,000	0,000	0,001
Rp em GC_{2-5%} (%/s)	0,000	0,000	0,000

Tabela 7.2 – Influência da temperatura na cinética de polimerização: valores de p de cada fator e da interação entre compósito e temperatura para cada variável segundo a ANOVA

Variável	Compósito	Temperatura	Comp X Temp
GC_{Máx} (%)	0,000	0,000	0,001
Rp_{Máx} (%/s)	0,000	0,000	0,000
GC na Rp_{Máx} (%)	0,000	0,000	0,055
Rp em GC_{2-5%} (%/s)	0,000	0,000	0,000

Tabela 7.3 – Influência da umidade a diferentes temperaturas na cinética de polimerização: valores de p de cada fator, das interações duplas e da interação tripla para cada variável segundo a ANOVA

Variável	Compósito	Umidade	Temperatura	Comp X Umid	Comp X Temp	Umid X Temp	Comp X Umid X Temp
GC_{Máx} (%)	0,000	0,378	0,000	0,000	0,070	0,001	0,009
Rp_{Máx} (%/s)	0,000	0,000	0,000	0,035	0,000	0,000	0,000
GC na Rp_{Máx} (%)	0,031	0,882	0,000	0,005	0,810	0,000	0,002
Rp em GC_{2-5%} (%/s)	0,000	0,000	0,000	0,065	0,145	0,040	0,000

Tabela 7.4 – Influência da umidade a diferentes temperaturas na cinética de polimerização do EsthetX HD: valores de p de cada fator e da interação dupla para cada variável segundo a ANOVA

Variável	Umidade	Temperatura	Umid X Temp
GC_{Máx} (%)	0,000	0,000	0,000
Rp_{Máx} (%/s)	0,001	0,000	0,000
GC na Rp_{Máx} (%)	0,012	0,000	0,021
Rp em GC_{2-5%} (%/s)	0,000	0,000	0,000

Tabela 7.5 – Influência da umidade a diferentes temperaturas na cinética de polimerização do Filtek P90: valores de p de cada fator e da interação dupla para cada variável segundo a ANOVA

Variável	Umidade	Temperatura	Umid X Temp
GC_{Máx} (%)	0,013	0,000	0,015
Rp_{Máx} (%/s)	0,062	0,000	0,018
GC na Rp_{Máx} (%)	0,081	0,002	0,000
Rp em GC_{2-5%} (%/s)	0,070	0,000	0,002