MILTON LÁZARO FILHO

**VISCOELASTICIDADE EM FUNÇÃO DOS MODOS DE
FOTOATIVAÇÃO DE COMPÓSITOS**

São Paulo
2004

Milton Lázaro Filho

**Viscoelasticidade em função dos modos de fotoativação
de compósitos**

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

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Rafael Yagüe Ballester

São Paulo
2004

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

Lázaro Filho, Milton

Viscoelasticidade em função dos modos de fotoativação de compósitos / Milton Lázaro Filho;
orientador: Rafael Yagüe Ballester. – São Paulo, 2004.

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

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Ma-
teriais dentários) -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

1. Materiais dentários – Materiais compósitos – Testes 2. Materiais compósitos poliméricos –
Testes 3. Espectrofotometria

CDD 617.695

BLACK D15

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

São Paulo, ____/____/____

Assinatura:

E-mail: lazarofilho@aol.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Lázaro Filho M. Viscoelasticidade em função dos modos de fotoativação de compósitos. [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2004.

São Paulo, ____/____/2004

Banca Examinadora

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

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

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

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

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

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

4) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

5) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

À minha esposa Claudia,

Aos meus pais Svetlana e Milton,

À minha avó Aurélia

A Deus,

Dedico este trabalho

Estes últimos quatro anos não têm sido muito fáceis...

De maneira especial, para alguns de nós, eles estiveram beirando o impossível, pois em algumas ocasiões, foram enfrentados como uma luta pela própria vida. Quando não, nos demais momentos, como uma vida de luta.

Porém nunca acreditei na palavra impossível. Apesar da solidão e do distanciamento compulsório, em pensamento e orações busquei estar junto de vocês. Novamente agradeço a Deus por Ele ter sido o elo principal desta união e de ter unido nossos caminhos nesta vida. Juntos superamos muitas dificuldades, e juntos, espero, superaremos outras. O amor e carinho recíproco nos unem.

Neste momento, meu único desejo é o de compartilhar com vocês (e de maneira especial, com você Claudia) a felicidade por mais esta etapa concluída.

Amo todos vocês.

A toda minha família, e de maneira especial ao Ari e Ivan pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador **Prof. Dr. Rafael Yagüe Ballester**.

Rafael, tê-lo como orientador por duas vezes, uma no Mestrado e agora, no Doutorado é para mim, um verdadeiro privilégio (já não sei se ter-me como orientado duas vezes possa ser considerado um privilégio...). Sua inteligência, clareza de raciocínio e erudição já haviam sido enaltecidas muitas vezes pelos seus outros orientados e, reconheço, são impressionantes. Aliás, estas são características que julgo imprescindíveis no meio acadêmico. Mas o diferencial, e o que motiva mais a minha admiração é a sua grande paciência, a amizade, o humor refinado, a disposição em ajudar de maneira incondicional e principalmente, o seu grande coração. A você meu amigo e professor, muitíssimo obrigado.

Professeur Nicole,

Après avoir bien étudié j'ai réussi à la fin.

Je vous remercie de votre aide.

Merci beaucoup.

Professora Nicole, bem que eu gostaria de saber um pouco mais da língua francesa para expressar minha verdadeira gratidão por sua ajuda. Como não sei muito, vai no bom e velho português mesmo: Muitíssimo obrigado!!!

Ao **Prof Dr Luis Filipe**: Muito obrigado pela sua inestimável ajuda nas análises de DMTA. Sua dedicação e empenho foram fundamentais na conclusão deste trabalho. Foi uma grande felicidade minha termos trabalhado juntos.

A **Profª Drª Rosa Helena**: Obrigado pela compreensão e pela amizade em todos os momentos desta jornada.

Ao Prof Dr **Antônio Muench**: Sempre disposto a dividir democraticamente e de maneira bem humorada, uma imensa bagagem de conhecimentos adquiridos nestes anos todos dedicados à pesquisa.

A **todos professores do Departamento de Materiais Dentários** da FOUSP:

Aos **funcionários** do departamento de Materiais, à **Rosa Cristina** e de maneira especial ao **Antônio** e **Sílvio** pela dedicação e ajuda na solução de questões técnicas aparentemente insolúveis e principalmente, pela inestimável amizade dispensada.

Aos **colegas de pós-graduação**, pelo agradável convívio.

Aos **alunos de pós-graduação** da Faculdade de Engenharia de Materiais da POLI: Ao **Gilberto** pelas análises de FTIR e ao **Márcio Yee** pelas dicas no uso do software do reômetro.

"Não há nada melhor para o homem que comer, beber e gozar o bem-estar no seu trabalho. Mas eu notei que também isso vem da mão de Deus; pois quem come e bebe senão graças a ele? Àquele que lhe é agradável, Deus dá sabedoria, ciência e alegria..."

(Eclesiastes 2:24, 25)

Lázaro Filho M. Viscoelasticidade em função dos modos de fotoativação de compósitos [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2004.

RESUMO

O escoamento viscoelástico pode contribuir ao alívio da tensão gerada durante a polimerização de compósitos aderidos em cavidades. O objetivo do estudo foi verificar a influência de dois modos de fotoativação contínua com diferentes intensidades (1000 mW/cm^2 e 250 mW/cm^2) e mesma densidade de energia final (24 J/cm^2) sobre propriedades viscoelásticas de dois compósitos comerciais (Filtek A110 e Herculite XRV) após a cura. Os parâmetros viscoelásticos avaliados foram: E' (módulo de armazenamento), $\tan \delta$ (fator de perda) e as constantes reológicas τ (tempo de relaxamento) e η (viscosidade).. Espécimes ($50 \times 4 \times 2 \text{ mm}$), de cada material em cada condição de fotoativação, (total de 51) foram confeccionados à temperatura ambiente e armazenados por 7 dias a 37°C e submetidos então, a análise dinâmico-mecânica em aparelho DMA 242 (NETZSCH): varreduras de frequência (50, 20, 10, 5, 2, 1 e $0,1 \text{ Hz}$) em ensaios isotérmicos (25°C , 37°C , 50°C , 70°C , 80°C , 90°C e T_g) em modo flexural (três pontos). Determinou-se também, a temperatura de transição vítrea (T_g). Os resultados de E' e $\tan \delta$ obtidos entre os 3 e os 7 minutos a cada temperatura permitiram a obtenção do módulo complexo E^* . A aplicação do princípio de transposição tempo-temperatura de Williams-Landel-Ferry (TTS), resultou na curva-mestra a 37°C de $E^*(\omega)$. A aplicação de algoritmo de Laplace (RSI Orchestrator – Rheometrics), permitiu a obtenção da curva-mestra na mesma temperatura de $E^*(t)$. Através da aplicação do modelo matemático de Maxwell discretizado ($n=10$),

obteve-se o espectro de relaxamento, que permitiu a obtenção de t e h de cada material em cada condição de fotoativação. Foi determinado também, em espécimes especialmente confeccionados para estas finalidades ($n=3$), o grau de conversão (GC) (análise de FTIR) e micro-dureza Knoop (KHN). Ambas propriedades foram analisadas antes (temperatura ambiente) e depois de tratamento térmico (aquecimento das amostras por 10 minutos a 110 °C). Os resultados do estudo permitiram concluir que: 1) Compósitos ativados com maior intensidade de luz produzem espécimes com menor t e h ; 2) E' e $tand$ são significativamente afetados pelo aumento da intensidade da luz ativadora, diminuindo para Filtek A110 e aumentando para Herculite XRV; 3) A T_g diminui com o aumento da intensidade para Filtek A110 e permanece inalterada para Herculite XRV; 4) Para Filtek A110, GC e KHN dos espécimes curados à temperatura ambiente não mudou com o aumento da intensidade, enquanto que para Herculite XRV diminuiu; 5) GC e KHN melhoraram para Filtek A110 com o tratamento térmico adicional; para Herculite XRV, apenas KHN melhorou com o tratamento térmico, mas não o GC.

Palavras-Chave: Resinas compostas; Viscosidade; Teste de materiais; Espectrofotometria, infravermelho; Dureza.

Lázaro Filho M. Viscoelasticity as a function of fotoactivation mode [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2004.

ABSTRACT

Viscoelastic flow may contribute to the stress relief generated during composites polymerization adhered in cavities. The aim of this study was to verify how two modes of continuous photoactivation with different intensities (1000 mW/cm^2 and 250 mW/cm^2) and same density of the final energy (24 J/cm^2) affect viscoelastic properties after cure of two commercial composites (Filtek A110 and Herculite XRV). The evaluated viscoelastic parameters were: E' (storage modulus), $\tan \delta$ (loss factor) and rheologic constraints t (relaxation time) and η (viscosity). Specimens ($50 \times 4 \times 2 \text{ mm}$), of each material at each photoactivation mode (totaled 51) were built at room temperature and have been stored for 7 days at 37°C to undergo the dynamic-mechanical analysis in DMA 242 (Netzsch) equipment. Frequency sweep was made (50, 20, 10, 5, 2, 1 and 0,1 Hz) in each of the isothermic testing (25°C , 37°C , 50°C , 70°C , 80°C , 90°C and T_g) in flexural test (3 points). It was also determined glass transition temperature (T_g). The results of E' and $\tan \delta$ obtained between 3 and 7 minutes at each temperature allowed to obtain complex modulus E^* . The application of time-temperature switch principle of Williams-Landel-Ferry (TTS) ended up in master-curve of $E^*(\omega)$ at 37°C . The use of the Laplace algorithm (RSI Orchestrator – Rheometrics) allowed to obtain the master curve (at same temperature) of $E^*(t)$. By means of the using of discretized Maxwell's mathematical model ($n=10$), relaxation spectrum was obtained, which resulted in t and η of each of the materials in each of

the photoactivation conditions. Degree of conversion (DC) (FTIR analysis) and Knoop microhardness (KHN) were also determined in specially made specimens for these purposes (n=3). Both properties were analyzed before (room temperature) and after thermal treatment (heating of the specimens for 10 minutes at 110 °C). The results of the study allowed to conclude that: 1) Composites activated with higher intensity yield lower t and h specimens; 2) E' and $\tan\delta$ are meaningfully affected by the increase of the activating light intensity, decreasing for Filtek A110 and increasing for Herculite XRV; 3) T_g decreases with the intensity increase for Filtek A110 and remains unchanged for Herculite XRV; 4) For Filtek A110, DC and KHN of the cured specimens at room temperature, remained unchanged with the intensity increase, while for Herculite XRV they decreased; 5) DC and KHN raised for Filtek A110 with additional thermal treatment – for Herculite XRV, only KHN improved with thermal treatment, but there were no changes for DC.

Key-words: Composite resins; Rheology; Viscosity; Materials Testing; Spectrophotometry, Infrared; Hardness.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Modelo de Maxwell: mola e um amortecedor associados em série e submetidos a uma força.....	33
Figura 2.2 - Modelo de Kelvin-Voigt: mola e um amortecedor associados em paralelo e submetidos a uma força.....	35
Figura 2.3 - Representação da deformação cíclica ($\hat{a}$) e a tensão ($\hat{o}$) desenvolvida ao longo do tempo (t) para um material viscoelástico. Notar que $\hat{o}$ e $\hat{a}$ estão defasadas por um ângulo δ	39
Figura 2.4 - Perfil de tensão e deformação ao longo do tempo para um material viscoelástico. Figura superior: perfil de medida experimental; Figura inferior: perfil em que a tensão foi decomposta entre a parcela em fase (F) e a parcela fora de fase (FF).	41
Figura 2.5 - Curvas de relaxação de tensão a diversas temperaturas para o poliisobutileno (adaptado de (60)).....	47
Figura 2.6 - Curva mestra de relaxação de tensão para o poliisobutileno, a partir dos dados fornecidos pela curva da Figura 2.5. Notar que a escala das abscissas mudou em relação ao gráfico da Figura 2.5 (adaptado de (60)).	48
Figura 2.7 - Representação de $\log a_T$ versus $T-T_0$ para diversos sistemas poliméricos (adaptado de (61) e (52)).....	49
Figura 2.8 - Ativação da CQ pela luz visível. Notar que os pares eletrônicos excitados estão representados por $\dot{\sigma}^*$. A cânforoquinona excitada representa o estado tríplete da molécula.....	50
Figura 2.9 - Representação de uma molécula de CQ ativada efetuando o ataque eletrofílico (nos locais apontados pelas setas) sobre os grupos amina de duas moléculas de DMAEMA.....	51
Figura 2.10 - Representação de um excíplex. Notar o átomo de nitrogênio agora protonado (representado pelo sinal "+") em cada molécula de DMAEMA. A CQ passa a ser então o local de maior densidade eletrônica (representado por dois sinais "-")......	52
Figura 2.11 - Transferência intermolecular de prótons H^+ das moléculas de DMAEMA para a CQ, indicado pelas setas. Notar que a separação da ligação covalente C-H (representada na figura, pela forma C^{**}) não ocorre de maneira equilibrada, pois o átomo de hidrogênio sai desprovido de seu elétron, ficando este, com o átomo de carbono.....	53
Figura 2.12 - Representação da transferência intramolecular de elétrons não pareados (representados por "*", obedecendo o sentido das setas). Notar que a CQ, pela sua alta densidade eletrônica local, mantém atraídos os prótons H^+ através de interações eletrostáticas.....	54

Figura 2.13 - A figura representa a formação do radical cetil (DHCQ). Este e as moléculas de DMAEMA, são radicais livres, uma vez que apresentam, cada uma, elétrons não pareados, representados por “ ” na DHCQ e por “*” na DMAEMA. Apenas esta última irá iniciar a reação de polimerização por adição dos monômeros resinosos.....	55
Figura 4.1 - Matriz para confecção dos espécimes para análise de DMTA. A – matriz vazia; B – matriz preenchida e coberta pela lâmina de acetato.	63
Figura 6.1 - Curvas típicas para determinação da Tg para A110 e XRV fotoativados com 250 mW/cm ² e 1000 mW/cm ²	78

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 2.1 – Comportamento dos materiais (47).....	36
Tabela 2.2 – Valores encontrados de <i>tand</i> por diversos autores para algumas marcas de compósitos.....	42
Tabela 4.1 – Valor médio das cargas aplicadas em função da temperatura, material e intensidade de luz.	65
Tabela 4.2 – Número de espécimes em função da temperatura, material e intensidade luminosa.	66
Tabela 5.1 – Médias de grau de conversão, micro-dureza, Tg, <i>tand</i> e E' : valores unidos por barras não diferem estatisticamente (Tukey 5%). Valores finais de <i>t</i> e <i>h</i>	72
Quadro 0.1 – A110 1000 mW/cm ² : Constantes $E_i(a_i)$, $t_i(b_i)$ e h_i . O tempo de relaxação (ou relaxamento) <i>t</i> e viscosidade <i>h</i> (viscosidade do material na condição experimental) foram obtidos a partir do maior valor de t_i	105
Quadro 0.2 – A110 250 mW/cm ² : Constantes $E_i(a_i)$, $t_i(b_i)$ e h_i . O tempo de relaxação (ou relaxamento) <i>t</i> e viscosidade <i>h</i> (viscosidade do material na condição experimental) foram obtidos a partir do maior valor de t_i	106
Quadro 0.3 – XRV 1000 mW/cm ² : Constantes $E_i(a_i)$, $t_i(b_i)$ e h_i . O tempo de relaxação (ou relaxamento) <i>t</i> e viscosidade <i>h</i> (viscosidade do material na condição experimental) foram obtidos a partir do maior valor de t_i	107
Quadro 0.4 – XRV 250 mW/cm ² : Constantes $E_i(a_i)$, $t_i(b_i)$ e h_i . O tempo de relaxação (ou relaxamento) <i>t</i> e viscosidade <i>h</i> (viscosidade do material na condição experimental) foram obtidos a partir do maior valor de t_i	108

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 0.1 – Grau de Conversão: Interação Marca do Compósito, Intensidade e Tratamento Térmico. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).	91
Gráfico 0.2 – Micro-Dureza Knoop: Interação Marca do Compósito, Intensidade e Tratamento Térmico. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).	91
Gráfico 0.3 – A110 1000 mW/cm ² : Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 25 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).	92
Gráfico 0.4 – A110 1000 mW/cm ² : Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 97,4 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).	92
Gráfico 0.5 – A110 250 mW/cm ² : Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 25 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).	92
Gráfico 0.6 – A110 250 mW/cm ² : Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 108,7 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).	93
Gráfico 0.7 – XRV 1000 mW/cm ² : Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 36,4 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).	93
Gráfico 0.8 – XRV 1000 mW/cm ² : Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 109,4 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).	93
Gráfico 0.9 – XRV 250 mW/cm ² : Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 36,4 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).	94
Gráfico 0.10 – XRV 250 mW/cm ² : Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 109,3 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).	94
Gráfico 0.11 – Módulo de Armazenamento E' a 37 °C: Interação Marca do Compósito, Intensidade. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).	95
Gráfico 0.12 – Módulo de Armazenamento E' na T _g : Interação Marca do Compósito, Intensidade. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).	95
Gráfico 0.13 – <i>tand</i> (tandelta) a 37 °C: Interação Marca do Compósito, Intensidade. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).	96

Gráfico 0.14 – <i>tand</i> (tandelta) na T_g : Interação Marca do Compósito, Intensidade. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).....	96
Gráfico 0.15 – A110 1000 mW/cm ² : Gráfico de $E^* \times \log w$. Notar a escala logarítmica expandida com a finalidade de facilitar uma posterior transposição manual com auxílio de papel vegetal.....	97
Gráfico 0.16 – A110 250 mW/cm ² : Gráfico de $E^* \times \log w$. Notar a escala logarítmica expandida com a finalidade de facilitar uma posterior transposição manual com auxílio de papel vegetal.....	97
Gráfico 0.17 – XRV 1000 mW/cm ² : Gráfico de $E^* \times \log w$. Notar a escala logarítmica expandida com a finalidade de facilitar uma posterior transposição manual com auxílio de papel vegetal.....	98
Gráfico 0.18 – XRV 250 mW/cm ² : Gráfico de $E^* \times \log w$. Notar a escala logarítmica expandida com a finalidade de facilitar uma posterior transposição manual com auxílio de papel vegetal.....	98
Gráfico 0.19 – A110 1000 mW/cm ² : Curva mestra a 37 °C (regime freqüencial).	99
Gráfico 0.20 – A110 1000 mW/cm ² : $\log a_T$ versus $(T-T_o)$ para ajuste simultâneo do fator de transposição durante a obtenção da curva mestre representada no Gráfico 0.19.	99
Gráfico 0.21 – A110 1000 mW/cm ² : Curva de $\log a_T$ versus $(T-T_o)$ ajustada à equação de Williams–Landel–Ferry. Os valores entre parênteses representam as temperaturas em que cada ponto foi originalmente obtido. O ponto correspondente à temperatura de referência coincide com o valor zero das abscissas. Notar o fator R^2	100
Gráfico 0.22 – A110 250 mW/cm ² : Curva mestra a 37 °C (regime freqüencial).	100
Gráfico 0.23 – A110 250 mW/cm ² : $\log a_T$ versus $(T-T_o)$ para ajuste simultâneo do fator de transposição durante a obtenção da curva mestre representada no Gráfico 0.22.	101
Gráfico 0.24 – A110 250 mW/cm ² : Curva de $\log a_T$ versus $(T-T_o)$ ajustada à equação de Williams–Landel–Ferry. Os valores entre parênteses representam as temperaturas em que cada ponto foi originalmente obtido. O ponto correspondente à temperatura de referência coincide com o valor zero das abscissas. Notar o fator R^2	101
Gráfico 0.25 – XRV 1000 mW/cm ² : Curva mestra a 37 °C (regime freqüencial).	102
Gráfico 0.26 – XRV 1000 mW/cm ² : $\log a_T$ versus $(T-T_o)$ para ajuste simultâneo do fator de transposição durante a obtenção da curva mestre representada no Gráfico 0.25.	102
Gráfico 0.27 – XRV 1000 mW/cm ² : Curva de $\log a_T$ versus $(T-T_o)$ ajustada à equação de Williams–Landel–Ferry. Os valores entre parênteses	

representam as temperaturas em que cada ponto foi originalmente obtido. O ponto correspondente à temperatura de referência coincide com o valor zero das abscissas. Notar o fator R^2	103
Gráfico 0.28 – XRV 250 mW/cm ² : Curva mestra a 37 °C (regime freqüencial).	103
Gráfico 0.29 – XRV 250 mW/cm ² : $\log a_T$ versus $(T-T_o)$ para ajuste simultâneo do fator de transposição durante a obtenção da curva mestre representada no Gráfico 0.28.	104
Gráfico 0.30 – XRV 250 mW/cm ² : Curva de $\log a_T$ versus $(T-T_o)$ ajustada à equação de Williams–Landel–Ferry. Os valores entre parênteses representam as temperaturas em que cada ponto foi originalmente obtido. O ponto correspondente à temperatura de referência coincide com o valor zero das abscissas. Notar o fator R^2	104
Gráfico 0.31 – A110 1000 mW/cm ² : Curva mestra a 37 °C em regime temporal (obtida a partir do regime freqüencial – ver Gráfico 0.19)	105
Gráfico 0.32 – A110 250 mW/cm ² : Curva mestra a 37 °C em regime temporal (obtida a partir do regime freqüencial – ver Gráfico 0.22).....	106
Gráfico 0.33 – XRV 1000 mW/cm ² : Curva mestra a 37 °C em regime temporal (obtida a partir do regime freqüencial – ver Gráfico 0.25).....	107
Gráfico 0.34 – XRV 250 mW/cm ² : Curva mestra a 37 °C em regime temporal (obtida a partir do regime freqüencial – ver Gráfico 0.28).....	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

η	Viscosidade
τ	Tempo de relaxamento
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
Bis-GMA	Bis-fenol A Glicidil Metacrilato
CQ	Cânforoquinona
DHCQ	Diidrocanforoquinona
DMAEMA	Dimetilaminoetilmetacrilato
E^*	Módulo complexo
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
fator C	fator de configuração cavitária
mW/cm^2	Unidades da intensidade
$\tan \delta$	Fator de perda
TEGDMA	Trietileno Glicol Metacrilato
T_g	Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

p.

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	O “ponto gel” e o relaxamento de tensões	21
2.2	Princípios de Reologia	29
2.3	Medidas Dinâmico-Mecânicas: Módulo de Armazenamento, Módulo de Perda e Fator de Perda.	38
2.4	Medidas de parâmetros viscoelásticos: Superposição (Equivalência) Tempo Temperatura (TTS)	42
2.5	Mecanismo de Fotoativação de Resinas Compostas.....	49
2.6	Aspectos físicos da fotoativação.....	55
2.7	Outros aspectos que interferem na fotoativação de metacrilatos.....	57
3	PROPOSIÇÃO	58
4	MATERIAL E MÉTODOS	59
4.1	Compósitos em estudo.....	59
4.2	Técnicas de ativação em estudo.....	59
4.3	Análise do grau de conversão.....	60
4.4	Análise de micro–dureza Knoop.....	62
4.5	Ensaio de DMTA	63
4.6	Cálculo de t e h	67
5	RESULTADOS	72
6	DISCUSSÃO	75
7	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE	91

1 INTRODUÇÃO

Os modos de ativação têm sido variados visando diminuir a tensão de contração. A explicação mais freqüente a respeito da influência dos modos de ativação sobre a tensão envolve o adiamento do ponto gel ou interferência nas propriedades de escoamento do material nas fases iniciais do seu endurecimento. As variações de propriedades reológicas ocorrem muito rapidamente durante o período de ativação e, logo após (nas primeiras horas), quando o material ainda está polimerizando. Quando a avaliação de propriedades viscosas é feita com testes que demandam tempo (mais tempo que o período de ativação), não parece ser possível obter as variações das propriedades reológicas durante este período, nem é possível observar como os métodos de ativação podem alterar as propriedades reológicas durante o endurecimento.

Se o modo de ativação consegue de fato, interferir nas propriedades reológicas do material completamente endurecido, parece ser razoável pensar que também terá interferido (provavelmente no mesmo sentido) nas propriedades reológicas do material enquanto ele endurecia¹ – e no material completamente endurecido, podemos medir estas propriedades. Além do mais, existe interesse em estudar as propriedades reológicas do material completamente endurecido pois, se a interface de união dente-compósito resistiu à tensão de polimerização sem descolar, ficará constituído um sistema com tensão induzida: o relaxamento desta tensão, mesmo que possa demorar semanas, dependerá da capacidade de escoamento do compósito.

¹ Contra esta suposição temos os achados de que o estado reológico da pasta de compósito segue o modelo de Maxwell (ver pág. 33, Figura 2.1) no início da cura e o modelo de Kelvin (ver pág. 35, Figura 2.2) nos estágios finais do processo de cura (1 Dauvillier BS, Hubsch PF, Aarnts MP, Feilzer AJ. Modeling of viscoelastic behavior of dental chemically activated resin composites during curing. J Biomed Mater Res 2001;58(1):16-26.).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O “ponto gel” e o relaxamento de tensões

As resinas compostas são materiais muito utilizados e estudados atualmente. Existe para elas um longo espectro de aplicações: restaurações diretas, indiretas, selantes, cimentos, etc.

O principal problema ainda não resolvido satisfatoriamente é o da obtenção de adesão durável aos tecidos dentários, principalmente à dentina; e o fator que mais parece dificultar a obtenção desta adesão é a contração volumétrica inerente à polimerização (2-5).

Quando um material se altera volumetricamente e está aderido a outro que não acompanha esta alteração, surge uma tensão (6, 7). No caso dos compósitos, essa tensão atinge a interface num momento em que a união ainda não está bem consolidada, e pode alcançar valores que provoquem o rompimento total ou parcial da interface (3, 7-11).

Para entender o problema do descolamento provocado pela tensão decorrente da polimerização, é preciso compreender em profundidade o mecanismo de geração de tensões, a partir dos seguintes pressupostos:

- a) A magnitude da contração volumétrica de polimerização está relacionada com a magnitude da tensão gerada (5, 9, 10, 12).
- b) A magnitude da contração está relacionada com o grau de conversão dos monômeros (6, 8, 13-15); um grau de conversão elevado é desejável para obter as melhores propriedades mecânicas e físicas do compósito (6, 7, 13, 15, 16).

- c) O grau de conversão dos monômeros está relacionado com o total de energia luminosa recebida pelos compósitos fotoativados (17-23) e com a proporção dos ativadores, tanto nos compósitos quimicamente ativados (3, 24) como nos fotoativados (25). Existe um limite de grau de conversão que não é possível ultrapassar na prática, mesmo aumentando a energia luminosa fornecida (23, 26-32).
- d) Existem modos diferentes de se estimular com energia luminosa um compósito fotoativado (24, 33), variando ao longo do tempo a densidade de potencia ou mantendo-a fixa em valores maiores ou menores. No entanto, o total de contração volumétrica é determinado pelo grau de conversão que, como foi visto no item c) acima, depende do total de energia fornecida;
- e) Apesar do que foi dito nos itens a), b), c) e d), diversos autores avaliaram modos de ativação específicos: alta densidade de potência (18, 21-23, 30, 33), ou baixa densidade de potência (20); pulso (34); densidade de potência em rampa (33, 35); etc. Todos estes métodos visam atingir um grau de conversão máximo associado a menores danos provocados pela contração de polimerização (tensão na interface – (12, 20, 36, 37) –; fendas – (33, 35) –; microinfiltração – (6, 7)).

Considerando apenas os pressupostos anteriores, não parece razoável admitir a possibilidade de manter o grau de conversão mais alto sem que estejam invariavelmente, presentes os danos da contração de polimerização. Por causa disso, o modelo que explica os danos da contração foi sendo complementado com outros pressupostos, também fundamentais:

- f) Para que as tensões apareçam é necessário que o compósito se encontre aderido a um material que não acompanhe sua contração, como

foi visto anteriormente, no item 2.1, acima, (página 21). A magnitude das tensões poderá variar em função da relação geométrica entre estes dois materiais aderidos. O assim chamado “fator-C” foi proposto como um indicador desta relação geométrica. Define-se o fator-C como a razão entre a área aderida e a área livre de adesão num determinado volume de compósito (8). Na área em que o compósito se encontra aderido impõe-se uma restrição à contração. Esta restrição não existe na área livre de adesão. Quanto maior a restrição (ou o confinamento do compósito, ou o fator-C), maior a tensão gerada durante a polimerização (5-8, 10, 21).

- g) O módulo de elasticidade é a propriedade que estabelece a relação entre a deformação aplicada a um objeto e a tensão desenvolvida por ele (38). No caso da contração de compósitos, o módulo de elasticidade estabelece também uma relação entre a magnitude da contração e a magnitude de tensão (39-41); ou seja: se dois compósitos contraem por igual, desenvolverá maior tensão aquele que tiver maior módulo de elasticidade (41). É preciso, no entanto, fazer uma precisão a este pressuposto: enquanto o compósito está contraindo, o seu módulo não permanece constante, mas aumenta, pois vai se tornando mais rígido à medida que as cadeias poliméricas estabelecem novas ligações, principalmente as ligações cruzadas (24, 34). Assim, a tensão final seria obtida por uma integração da contração e da variação do módulo ao longo do tempo (24). No entanto, é razoável fazer uma simplificação: se as curvas de aumento do módulo de elasticidade forem semelhantes nos compósitos, quanto maior for o módulo final atingido, maior será a tensão desenvolvida para uma mesma contração. Uma conse-

qüência lógica deste pressuposto seria que menores contrações não produzem necessariamente menores tensões, caso a menor contração esteja associada a uma maior rigidez final, como costuma ocorrer nos compósitos cuja contração é reduzida por introdução de carga de maior rigidez (3, 9, 40), (ou seja: teria um efeito diferente a introdução de carga de vidro ou de carga contendo uma proporção de matriz pré-polimerizada) (41).

- h) Apenas a contração de um material com alguma rigidez será capaz de provocar tensão (2); a contração de fluidos newtonianos só provocará tensão na eventualidade de se encontrarem totalmente confinados (seria o caso, por exemplo, de mercúrio – que tem comportamento newtoniano – preenchendo completamente um recipiente fechado de aço que o mantivesse confinado. Uma variação relativa de volume provocada por exemplo, por variação de temperatura, provocaria tensões na parede do recipiente e pressão no mercúrio líquido. Isto, porém não ocorreria se o mercúrio pudesse escoar através de um orifício no recipiente. Este princípio inclusive, foi muito usado em dilatômetros de mercúrio (4, 42) para aferição de contração volumétrica de compósitos. Segundo este princípio geral, a contração de polimerização ocorrida antes de atingir um mínimo de rigidez não deverá resultar em tensão, mas produzirá uma alteração de forma do compósito, por causa do escoamento nas superfícies livres (2).
- i) O estado de rigidez mínima a partir do qual começam a ser produzidas tensões que não mais desaparecem pelo escoamento do material e,

portanto, são transmitidas à interface, foi denominado de “ponto gel”² pelos pesquisadores (34, 45). Portanto, a tensão no estado pré-gel existe apenas no compósito e provoca apenas seu próprio escoamento: essa tensão não pode ser medida por uma célula de carga ou por um “strain gauge”. O conceito de “ponto gel” de compósitos é absolutamente teórico e só pode ser fixado arbitrariamente, dentro de uma hipótese que explica os fatos referentes à tensão que surge durante a polimerização. Representa um “ponto de virada” (24) na resposta mecânica durante o processo de polimerização. A sua determinação é, na prática, muito difícil de ser obtida com precisão pois:

- i. Não é possível experimentalmente, interromper abruptamente uma reação de polimerização por adição (como a que ocorre nos compósitos) para proceder às medidas, visto ser uma reação em cadeia (46).

² O termo “ponto gel” foi tomado da química de polímeros, na qual está intimamente relacionado com a ocorrência de ligações cruzadas (mas não simplesmente relacionado com o grau de conversão, pois dependeria também do número de grupos funcionais do monômero), como descrito a seguir (43 Odlan G. Principles of polymerization. In. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 1993. p. 108-9.): “A polimerização por ligações cruzadas apresenta a característica distintiva da ocorrência de ‘geleificação’ em algum momento do processo de polimerização. Neste ponto, chamado de ‘ponto gel’, pode ser observada a formação de um ‘gel’ ou ‘fração insolúvel de polímero’. (O ponto gel pode ser definido alternativamente como o ponto no qual o sistema perde fluidez, avaliada pela incapacidade de uma bolha de ar subir nele). O gel é insolúvel em todos os solventes a elevadas temperaturas, sob condições em que não ocorra degradação do polímero. O gel corresponde à formação de uma rede infinita na qual, as moléculas do polímero, foram ligadas por ligações cruzadas umas às outras para formar uma molécula macroscópica. O gel é considerado, de fato, como uma molécula macroscópica. A fração não geleificada do polímero permanece solúvel em solventes e é chamada de ‘sol’. À medida que a polimerização e a geleificação avança além do ponto gel, a quantidade de gel aumenta às expensas do do sol, já que mais e mais cadeias de polímero do sol se ligam de modo cruzado ao gel. Durante o processo de geleificação ocorre uma mudança física radical. O material é transformado num polímero de viscosidade infinita”. Numa outra publicação da área de polímeros (44 Stevens MP. In: Polymer Chemistry - An introduction. 3rd ed. New York: Oxford University Press; 1999. p. 295.) podemos ler: “Se a reação alcança um grau de conversão suficientemente alto ocorre a geleificação. O início da geleificação, ou ‘ponto gel’, é acompanhado por um repentino aumento da viscosidade, tal que o polímero passa por uma mudança quase instantânea de um líquido para um gel. As bolhas já não conseguem subir na mistura, e a agitação torna-se impossível. Se a polimerização está sendo conduzida em solução, o gel incha pelo solvente, mas é insolúvel. Neste ponto o polímero é uma verdadeira rede polimérica, e a densidade de ligações cruzadas continua aumentando, concomitantemente com o aumento de rigidez, caso a reação continue.”

- ii. Como o escoamento é necessário para que não seja gerada tensão e ele próprio é dependente da viscosidade e do tempo decorrido (8, 9, 12, 40), seria imprescindível fixar um tempo de espera padronizado para verificar se ainda permanece a tensão, ou se ela foi eliminada pelo escoamento.
- iii. Como o escoamento ocorre principalmente nas áreas livres (e o tempo permitido para que o escoamento precisaria ser padronizado conforme item ii acima) seria necessário padronizar também o grau de confinamento do compósito. Provavelmente existirá um ponto gel diferente para cada grau de confinamento (paralelamente ao que foi visto no item h), no caso do exemplo do mercúrio confinado no cilindro de aço, se o compósito estivesse totalmente confinado, produziria tensão desde o primeiro instante de polimerização-contracção. E se não estivesse confinado de modo algum, seria impossível medir qualquer tensão produzida por um compósito, (independentemente do grau de rigidez atingido).
- iv. Segundo alguns pesquisadores (24) “este ponto gel (mecânico) não foi definitivamente identificado”. Entre os motivos desta indeterminação apontam: a) O fato de ser uma propriedade entendida como “propriedade de corpo” do material, enquanto que as características de uma resina fotoativada seriam dependentes da localização: a medida da reposta “coletiva” do material não serviria para indicar o ponto gel; b) Se o ponto gel for entendido como uma mudança de comportamento que passaria do “perfeitamente plástico” para o “perfeitamente elástico”, a determinação fica inviável porque esse ponto não existiria.

- v. Em conclusão, o ponto gel deveria ser definido para cada condição de confinamento do material e tempo decorrido para aguardar pelo relaxamento de tensões. Nestas condições, teria um significado prático muito duvidoso.
- j) O conceito teórico de ponto gel está necessariamente relacionado com um certo grau de conversão do compósito, com o qual aparecem propriedades elásticas, já que não parece razoável admitir que possa haver dois graus de conversão diferentes (para um mesmo compósito) com as mesmas características viscoelásticas. Portanto, quando os autores falam em “adiamento do ponto gel” (“gel point delay”) (1, 20), não podem querer expressar que o compósito teria atingido as propriedades viscoelásticas precisas com um grau de conversão mais elevado. Podem estar querendo dizer que o grau de conversão correspondente às características viscoelásticas que determinam o ponto gel foi alcançado num tempo maior (a partir do início da polimerização): este seria o caso do “adiamento do ponto gel” em compósitos quimicamente ativados.

Resumindo o que foi dito nos itens f) a j): para poder admitir a possibilidade de manter um grau de conversão elevado sem o prejuízo que a tensão pode causar, é preciso considerar a ação de fenômenos mecânicos dependentes do tempo. Estes fenômenos são justamente os viscoelásticos (já que os fenômenos elásticos são, por definição, instantâneos (47)). Assim, só um fenômeno viscoelástico pode justificar uma variação de tensão ao variar os métodos de ativação: o fenômeno de relaxamento de tensões mediante escoamento viscoso.

O escoamento viscoso pode ocorrer, por hipótese, em três momentos (em dois destes momentos estará ocorrendo concomitantemente com as propriedades elásticas):

1. Alto escoamento, decrescente, sem tensão transmitida para fora do compósito (fase pré-gel, verificar o item i) acima, na página 24). Ocorre se, durante a contração, até alcançar o ponto gel, o escoamento for muito acentuado (4, 8, 12), de modo que qualquer tensão poderia ser mais ou menos relaxada, desde que fosse fornecido tempo suficiente para esse relaxamento. Se a evolução da polimerização for muito rápida, não existe tempo hábil para esta parcela de relaxamento, o que resulta em tensão residual. Esta parcela de relaxamento pode não ser grande se a rigidez é alcançada nos estágios muito iniciais de conversão da resina composta (9).
2. Escoamento mínimo, com tensão transmitida à interface e paredes aderidas. O material completamente curado (apresentando graus de conversão reais máximos) não apresentaria um comportamento elástico perfeito, mas viscoelástico: quando submetido a tensão, seria capaz de relaxar mediante escoamento. A capacidade de relaxar durante esta fase mais rígida poderia estar condicionada pelo modo como foi ativado (9, 12, 48), caso o modo de ativação possa influir, de fato, no arranjo e no tamanho das cadeias poliméricas.
3. Baixo escoamento, decrescente, com tensão transmitida à interface e paredes aderidas (fase pós-gel): Entre o momento que o material atinge o ponto gel e o momento em que se encontra totalmente curado, as propriedades elásticas do material (e também as plásticas, embora no sentido oposto) evoluem com uma certa velocidade, dependendo do

modo como foi ativado (20, 49): as características elásticas aumentam, enquanto que as viscosas diminuem até um ponto de estabilização. Durante este período as propriedades viscosas são mais altas que o período mencionado no item 2 acima, página 28, de escoamento mínimo. Assim, esta poderia ser a fase mais influente no que se refere à obtenção de relaxamento, se não fôssemos obrigados a considerar também que seria uma fase de tensão menor que a máxima, pois o relaxamento é menor quando a tensão é menor.

Em conclusão deste item 2.1, se os fenômenos viscoelásticos podem explicar variações de tensão ao variar os métodos de ativação, é da maior importância entender os princípios da reologia, que regem os fenômenos viscoelásticos.

2.2 Princípios de Reologia

A Reologia estuda o modo como os materiais deformam ao longo do tempo quando submetidos a tensões. As palavras chave nesta definição são deformação, tensão e tempo. Para determinação de propriedades reológicas de um material, deve-se medir a deformação provocada por uma dada tensão ou medir-se a tensão requerida com a finalidade de se produzir uma dada deformação num tempo determinado. Há dois desafios principais na reologia: o primeiro é o estabelecimento de uma relação quantitativa entre deformação e tensão ao longo do tempo para o material em questão. O segundo é o desenvolvimento de relações entre o comportamento reológico de um material e sua estrutura, composição e condições ambientais, tais como temperatura e pressão (50).

2.2.1 Comportamento elástico

A elasticidade é a característica de materiais que retornam ao seu formato original imediatamente após é removida a carga e cessam as tensões no material. Além do mais, a deformação é diretamente proporcional à esta tensão associada, e independente da taxa de deformação. A constante de proporcionalidade entre tensão e deformação elástica é chamada de Módulo de Young, definida pela Lei de Hooke (50, 51) pela Equação 2.1:

$$\mathbf{S}_{elástica} = \frac{E(L - L_0)}{L_0} = E\mathbf{e}$$

Equação 2.1

Onde:

$\mathbf{S}_{elástica}$ = Tensão desenvolvida no regime elástico

E = Módulo de Young

L = comprimento final do espécime

L_0 = comprimento inicial do espécime

$\frac{(L - L_0)}{L_0} = \mathbf{e}$ = deformação unitária

Note-se que, num material de comportamento puramente elástico como descrito pela equação acima, todo o trabalho feito para deformá-lo é armazenado como energia elástica, que será devolvida quando lhe for permitido retornar a sua forma original.

Há três condições que definem um comportamento elástico ideal (47): (1) existe apenas uma única relação de equilíbrio entre deformação e tensão aplicada e existe capacidade de recuperação completa; (2) o equilíbrio entre tensão e deformação é atingido instantaneamente; e (3) a relação entre tensão e deformação é linear.

Podem existir desvios de comportamento de uma deformação elástica ideal, e representam uma não conformidade com a lei de Hooke; ou seja, existem casos em

que não há proporcionalidade entre tensão e deformação (52). Estes materiais apresentam elasticidade não linear (47).

2.2.2 Comportamento viscoso

Viscosidade é a propriedade do material que escoar em que a resposta de tensão depende da taxa de deformação. Diferentemente do que ocorre em sólidos elásticos, a tensão não se relaciona com a quantidade de deformação, mas com a taxa de deformação (50, 51, 53). Neste caso, a Equação 2.2, que rege o fenômeno, expressa uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento:

$$s_{viscosa} = h \frac{dV}{dy} = h \dot{g}$$

Equação 2.2

Onde:

$s_{viscosa}$ = tensão desenvolvida pelo fluido no regime viscoso

$\frac{dV}{dy} = \dot{g}$ = taxa de cisalhamento ou deformação (50) ou

gradiente de velocidade no líquido em uma determinada direção, y, por exemplo, (53).

h = Viscosidade ou constante de proporcionalidade entre tensão e gradiente de velocidade ou taxa de deformação.

Um material que se comporte como descrito acima, é conhecido por fluido Newtoniano. Nele, a viscosidade não depende da taxa ou da quantidade de deformação, mas é uma constante de proporcionalidade entre tensão e a taxa de deformação, característica de cada material. A maioria dos líquidos de baixo peso molecular são exemplos de fluidos Newtonianos. No entanto, em suspensões, emulsões e polímeros em fase líquida, a relação entre tensão e taxa de deformação já não é linear; ou, em outras palavras, não há proporcionalidade direta entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento ou deformação. Assim, a viscosidade η não pode

ser descrita como uma constante, devendo ser uma função da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ (50-53). Neste caso, os fluidos são conhecidos por “não Newtonianos” (dilatantes, pseudoplásticos e plásticos) (38).

2.2.3 Comportamento viscoelástico

Muitos sólidos apresentam um comportamento intermediário entre os regimes ideais extremos anteriormente mencionados. É o caso de muitos polímeros, blendas e elastômeros reticulados, que apresentam comportamentos mistos: resistência viscosa à deformação e elasticidade, também dependentes da temperatura e do tempo. Esta forma de resposta que combina aspectos de líquido viscoso e sólido elástico é denominada de viscoelasticidade (50, 51, 53). O comportamento viscoelástico pode ser entendido como um desvio do comportamento ideal elástico de deformação, em que a tensão depende não apenas do módulo elástico, mas também da magnitude e tipo de tensão inicial aplicada, do tempo e da taxa de deformação (52). O comportamento viscoelástico pode ser modelado por associações de molas e amortecedores, como proposto por Maxwell e por Kelvin-Voigt. (50-53).

O modelo viscoelástico mais simples, sugerido por Maxwell, consiste numa mola (que representa a porção elástica da deformação do corpo) e um amortecedor (representando a deformação no meio viscoso – o escoamento irreversível) associados em série, como representados na Figura 2.1 (52):

Figura 2.1 - Modelo de Maxwell: mola e um amortecedor associados em série e submetidos a uma força

Maxwell mostrou que a taxa de mudança da tensão neste caso pode ser expresso pela Equação 2.3 em regime de extensão:

$$\frac{d\mathbf{s}}{dt} = E \frac{d\mathbf{e}}{dt} - E \frac{\mathbf{s}}{h}$$

Equação 2.3

Onde:

E = Módulo de elasticidade

s_0 = Tensão inicial

$\frac{d\mathbf{s}}{dt}$ = Variação da tensão em função do tempo

$\frac{d\mathbf{e}}{dt}$ = Variação da deformação em função do tempo

η = Viscosidade do material

Se definirmos a relação $\frac{E}{h} = \frac{1}{\tau}$ a equação anterior pode ser reescrita como:

$$\frac{d\mathbf{s}}{dt} = E \frac{d\mathbf{e}}{dt} - \frac{\mathbf{s}}{\tau}$$

Equação 2.4

Onde:

τ = tempo de relaxamento

(Os outros termos representam as mesmas grandezas que na Equação 2.3).

O tempo de relaxamento é uma constante com dimensão de tempo, ou o

tempo após o qual a tensão assume o valor de $\frac{s_0}{e}$ pois, neste caso, temos que $t = \tau$.

A demonstração desta afirmação será feita a seguir.

Para um ensaio em que a deformação é mantida constante (como em um ensaio de relaxamento de tensão onde $\varepsilon = \text{constante} \Rightarrow \frac{de}{dt} = 0$), a Equação 2.4 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{ds}{s} = -\frac{dt}{t}$$

Equação 2.5

Integrando a Equação 2.5 nos limites de $t=0$ a t e σ_0 a σ temos:

$$\ln \frac{s}{s_0} = -\frac{t}{t}$$

Equação 2.6

Ou:

$$s = s_0 e^{-t/t}$$

Equação 2.7

Onde:

s_0 = Tensão inicial no tempo $t=0$

s = Tensão após um intervalo de tempo " t ".

e = Base de logaritmo Neperiano = 2,718...

A equação acima pode ser expressa como uma função do tempo:

$$s_{(t)} = s_0 e^{-t/t}$$

Equação 2.8

Substituindo na Equação 2.7 a tensão s por $\frac{s_0}{e}$ temos:

$$\frac{s_0}{e} = s_0 e^{-t/t}$$

Equação 2.9

Eliminando os termos comuns, a equação pode ser reescrita na seguinte igualdade:

$$e^{-1} = e^{-t/\tau} \Leftrightarrow -1 = -t/\tau$$

Equação 2.10

De onde se conclui que $t=\tau$ quando $s = \frac{s_0}{e}$. Ou seja: τ é o tempo de rela-

xamento ou tempo necessário para que a tensão inicial diminua 2,718 vezes ($\frac{s_0}{e}$).

A associação em paralelo entre amortecedor e mola resulta no modelo de Kelvin-Voigt representado pela Figura 2.2 a seguir:

Figura 2.2 - Modelo de Kelvin-Voigt: mola e um amortecedor associados em paralelo e submetidos a uma força

O modelamento matemático desta representação de comportamento mecânico pode ser descrito Equação 2.11:

$$s = h \frac{de}{dt} + Ee$$

Equação 2.11

Onde:

E = Módulo de Elasticidade

$\frac{de}{dt}$ = Taxa de deformação relativa ao tempo

ϵ = deformação relativa

η = Viscosidade

Este modelo representa casos em que não ocorre extensão instantânea da parte elástica, uma vez que o deslocamento é sempre retardado pelo amortecedor. A deformação ocorre a uma taxa variável, pois a tensão é partilhada entre os dois componentes. Após um tempo, dependente da viscosidade do amortecedor, a parte elástica da deformação se aproxima de um comprimento suficiente para equilibrar a carga. Quando a carga é removida, o processo inverso ocorre: não há retração instantânea; porém, o comprimento inicial não deformado, pode ser totalmente recuperado (53).

2.2.4 Viscoelasticidade linear

Existem três critérios (confrontar página 30 deste capítulo) que permitem definir, segundo a aplicabilidade deles ou não, o comportamento dos materiais, como mostra a Tabela 2.1 (47):

Tabela 2.1 – Comportamento dos materiais (47)

Comportamento do material	Relação única de equilíbrio (recuperação completa)	Instantâneo	Linear
Elasticidade ideal	Sim	Sim	Sim
Elasticidade não linear	Sim	Sim	Não
Plasticidade instantânea	Não	Sim	Não
Anelasticidade (Viscosidade linear)	Sim	Não	Sim
Viscoelasticidade linear	Não	Não	Sim

De acordo com os autores, a anelasticidade é um caso especial de viscoelasticidade linear; ou seja: se existe uma resposta não instantânea, mas linear, estamos diante de um caso de viscoelasticidade linear, exista ou não recuperação completa (comportamento anelástico).

Quando um material viscoelástico é submetido a deformações oscilatórias, a tensão não acompanha a fase da deformação como num material perfeitamente e-

lástico (51). Também não fica totalmente fora de fase (como num líquido perfeitamente viscoso), mas apresenta um comportamento intermediário entre ambos. Parte da energia fornecida a cada ciclo é armazenada, e recuperada em cada ciclo; parte dela é dissipada como calor. Se a deformação e a taxa de deformação forem infinitesimais, as relações da tensão e da deformação que sejam tempo-dependentes podem ser representadas por equações diferenciais lineares com coeficientes constantes, e estaremos diante de um comportamento viscoelástico linear. Neste caso, num dado experimento, a relação entre tensão e deformação será função apenas do tempo (ou da frequência), e não da magnitude da tensão.

Do ponto de vista da explicação microestrutural, a viscoelasticidade linear é o comportamento viscoelástico mais simples (50). A viscoelasticidade linear é observada apenas quando a deformação é suficientemente pequena de modo que as moléculas do polímero sejam apenas “perturbadas”, no que se refere a sua configuração espacial original. As deformações aplicadas nesta situação levam a tensões pequenas. Este caso poderia ocorrer, inclusive, nos estágios iniciais de deformações maiores. É definida a grandeza chamada “módulo de tensão de relaxamento”, $E(t, \dot{\epsilon}_0)$, para tensões de tração onde $\dot{\epsilon}_0$ seja constante (como ocorre no fenômeno de relaxamento de tensões), como a tensão instantânea σ_E , dividida por $\dot{\epsilon}_0$:

$$E(t, \epsilon_0) \equiv \sigma_E(t) / \epsilon_0$$

Equação 2.12

onde:

$E(t, \epsilon_0)$: Módulo de elasticidade em função do tempo e deformação.

$\sigma_E(t)$: Tensão em função do tempo (t).

ϵ_0 : Deformação constante

Para tensões de cisalhamento, o módulo $G(t, g_0)$ para uma deformação g_0 será:

$$G(t, g_0) \equiv s(t) / g_0$$

Equação 2.13

Onde:

$G(t, g_0)$ = : Módulo de cisalhamento em função do tempo e deformação.

$s(t)$ = : Tensão de cisalhamento em função do tempo (t).

g_0 = : Deformação constante

De maneira geral os módulos definidos acima são função da magnitude da deformação. Quando a deformação é muito pequena, entretanto, os módulos são independentes da deformação. Neste caso específico, a tensão para cada valor particular de t é proporcional à deformação. Para o regime em extensão a Equação 2.12 pode ser reescrita como:

$$s(t) = E(t)e_0$$

Equação 2.14

Por causa destes tipos de correlações serem lineares, denomina-se este comportamento (quando ocorrem “pequenas deformações”) de viscoelasticidade linear.

2.3 Medidas dinâmico-mecânicas: módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda

A teoria clássica de elasticidade refere-se às propriedades mecânicas de sólidos perfeitamente elásticos, que se comportam de acordo com a Lei de Hooke. As tensões desenvolvidas pelo material perfeitamente elástico são diretamente proporcionais à deformação, e independentes da taxa de elevação da tensão. Já a teoria

hidrodinâmica refere-se às propriedades de líquidos viscosos, que se comportam de acordo com a Lei de Newton. Em fluidos viscosos, a tensão é sempre proporcional à taxa de deformação, mas é independente do valor da deformação em si. Estas duas categorias de comportamento são ideais, e servem como uma aproximação. Muitos sólidos se aproximam de um comportamento de acordo com a Lei de Hooke e muitos líquidos se aproximam de um comportamento descrito pela Lei de Newton (para deformações infinitesimais) (51).

Para saber o quanto um sólido se afasta do comportamento ideal da Lei de Hooke, este pode ser submetido a testes mecânicos dinâmicos. A teoria destas medidas (53) está baseada na Figura 2.3 a seguir:

Figura 2.3 - Representação da deformação cíclica ($\dot{a}$) e a tensão (σ) desenvolvida ao longo do tempo (t) para um material viscoelástico. Notar que σ e $\dot{a}$ estão defasadas por um ângulo d

Suponhamos que um espécime de material viscoelástico, sofra uma deformação cíclica de caráter senoidal $\dot{a}$ representada pela Equação 2.15

$$\dot{a} = \dot{a}_0 \sin(\omega t)$$

Equação 2.15

Onde:

$\hat{a}$ = deformação sofrida pelo espécime

$\hat{a}_0$ = amplitude máxima de deformação imposta pelo experimento

w = velocidade angular ou pulsação (em radianos/segundo); $\omega = 2\pi f$ (f =frequência do ensaio em Hz)

t = tempo

Materiais viscoelásticos apresentam tensão defasada em relação à deformação por um ângulo de defasagem d (ver Figura 2.3, pág. 39) de tal maneira que a equação para a tensão desenvolvida no material seja:

$$s = s_0 \sin(\omega t + d)$$

Equação 2.16

Onde:

s = tensão do espécime em dado momento

s_0 = valor máximo da tensão aplicada durante o ensaio, ou "tensão fundamental"

ω = velocidade angular ou pulsação (em radianos/segundo); $\omega = 2\pi f$ (f =frequência do ensaio em Hz)

t = tempo

d = ângulo de defasagem entre a máxima tensão e a máxima deformação

Observando a Equação 2.16 e aplicando a relação trigonométrica $\sin(a \pm b) = \sin(a) \cos(b) \pm \sin(b) \cos(a)$ temos:

$$\begin{aligned} s &= s_0 (\sin \omega t \cos d + \sin d \cos \omega t) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow s &= s_0 \cos d \sin \omega t + s_0 \sin d \cos \omega t \end{aligned}$$

Equação 2.17

A segunda linha da Equação 2.17 é formada por duas parcelas somadas. Podemos notar (vide Figura 2.4 a seguir) que a primeira parcela, por estar relacionada com o $\sin \omega t$ (com amplitude $s_0 \cos d$), representa a parcela de tensão desenvolvida simultaneamente à deformação (ou em fase com a deformação). Já a segunda parcela, por estar relacionada com o $\cos \omega t$ (com amplitude $s_0 \sin d$) encontra-se defasada 90° da deformação, e é maior quanto maior for o componente viscoso do material. Quando o material é perfeitamente elástico, d assume valor zero: então a

primeira parcela da segunda linha da Equação 2.17 assume valor $s_0 \text{ sen } \omega t$ e a segunda parcela, valor zero, pois $\text{sen } 0^\circ = 0$.

Figura 2.4 - Perfil de tensão e deformação ao longo do tempo para um material viscoelástico. Figura superior: perfil de medida experimental; Figura inferior: perfil em que a tensão foi decomposta entre a parcela em fase (F) e a parcela fora de fase (FF)

Se tomarmos a Equação 2.17 e multiplicarmos ambos os membros pela relação $\frac{e}{e_0}$ (multiplicando e dividindo por um mesmo número não a alteramos), a mesma pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{e}{e_0} s = \frac{s_0}{e_0} \text{cos } d e_0 \text{sen } \omega t + \frac{s_0}{e_0} \text{sen } d e_0 \text{cos } \omega t$$

Equação 2.18

O termo $\frac{s_0}{e_0} \text{cos } d = E'$ é conhecido como *módulo de armazenamento* – componente elástico.

Já o termo $\frac{s_0}{e_0} \text{sen } d = E''$ é conhecido por *módulo de perda* – componente viscoso.

A relação entre módulos de armazenamento e de perda,

$$E'/E'' = \frac{\frac{S_0}{e_0} \operatorname{sen} d}{\frac{S_0}{e_0} \operatorname{cos} d} = \frac{\operatorname{sen} d}{\operatorname{cos} d} = \tan d \text{ é conhecida por } \tan \delta \text{ ou "fator de perda" ou ainda,}$$

"perda específica" e fornece uma dimensão do caráter viscoelástico do material.

Quanto mais elástico o comportamento do material, $\tan \delta$ se aproxima mais de zero.

Quanto maior o caráter viscoso, $\tan \delta$ assume valores maiores.

Alguns valores que exemplificam a magnitude de $\tan \delta$, para alguns compósitos, estão representados na Tabela 2.2

Tabela 2.2 – Valores encontrados de $\tan d$ por diversos autores para algumas marcas de compósitos

$\tan \delta$	MATERIAL E CONDIÇÃO	AUTOR
0,068	P-50 (40°C) seco	(54)
0,06	ESTENIA (23°C) seco	(55)
0,02	AXIS (40°C) seco	(56)
0,032	CLEARFIL (37°C) seco	(57)
0,02	VECTRIS PONTIC (37°C) seco	(58)

2.4 Medidas de parâmetros viscoelásticos: superposição (equivalência) tempo temperatura (TTS)

Para se obter informações sobre as propriedades viscoelásticas de alguns materiais muito viscosos submetidos a relaxamento de tensões seria necessário acompanhar por um longo tempo as medições de tensão e deformação, o que, na maioria das vezes, inviabilizaria o teste. Frequentemente, ensaios com duração da ordem de dias, podem não ser ainda suficientes para fornecer o espectro de relaxação de tensões necessário ao estudo de propriedades viscoelásticas do material em questão (52). Por esta razão, é importante encontrar um método de extrapolação

que torne possível determinar as constantes viscoelásticas de um material num ensaio de mais curta duração.

Num polímero a baixas temperaturas (como a ambiente ou bucal), os processos de relaxação de tensões ocorrem em tempo muito maior do que a temperaturas mais altas (59). As configurações de cadeia estão demasiadamente imobilizadas em temperaturas muito abaixo da T_g do material, e não aparecem as grandes variações de propriedades viscoelásticas características dos polímeros. Já, na temperatura de transição entre as zonas vítrea e borrachóide, as propriedades viscoelásticas dependentes da frequência e tempo mudam acentuadamente com a mudança da temperatura (51). O aumento da temperatura acelera a movimentação molecular, fazendo com que polímero chegue mais rapidamente a um equilíbrio de todos os tipos de processos viscoelásticos (60). O conceito de “superposição tempo-temperatura” permite estabelecer uma relação a_T , determinada empiricamente, denominada *fator de transposição*. Usando este fator é possível prever o comportamento do polímero a temperaturas mais baixas. Isto é possível porque, num polímero amorfo próximo da T_g , todos os processos mecânicos de relaxação ocorrem num tempo curto e muito dependente da temperatura. A consideração da variação de comportamento em função da variação da temperatura permite fazer uma previsão sobre qual seria o tempo necessário para que o fenômeno acontecesse a temperatura inferior: um tempo maior teria o efeito comparável ao de uma temperatura mais elevada (61). Do ponto de vista das teorias de viscoelasticidade linear para polímeros, esta relação a_T reflete que o coeficiente friccional dos segmentos de cadeia depende da temperatura, assim como dependem as relações dos rearranjos configuracionais (52, 61).

Para um material viscoelástico submetido a ensaios curtos isócronos, o efeito da tensão na deformação e a resposta de relaxação a temperaturas mais altas, podem ser usados para prever o efeito isotérmico a longo prazo da mesma tensão a

uma temperatura mais baixa (normalmente, a temperatura de serviço do material analisado). Seguindo esta abordagem, as constantes viscoelásticas (tempo de relaxação – Equação 2.4 página 33; viscosidade – Equação 2.3 página 33; e módulos de perda e de armazenamento – Equação 2.18, página 41) podem ser obtidas experimentalmente através de testes estáticos (“creep”, relaxação de tensões) ou dinâmicos (nos quais o comportamento do material é analisado numa série de ensaios de tensões cíclicas a diversas frequências) a várias temperaturas. Tomando como referência uma curva concreta (de escoamento x tempo, ou tensão x tempo, por exemplo) obtida numa temperatura desejada, e transportando depois, os dados os dados obtidos em outras temperaturas para a temperatura selecionada (mediante transformações horizontais apropriadas do logaritmo do eixo do tempo ou da frequência), é possível gerar uma *curva mestra* que abrange décadas de tempo ou grandes variações de frequência; estas curvas são de grande utilidade para predizer uma grande faixa de efeitos da aplicação de tensões ou deformações sobre propriedades tais como relaxação de tensões, módulo de armazenamento ou perda, $\tan \delta$, deformação sob tensão, ou sobre outro tipo de propriedades, como as que se referem à aplicação de tensões por curtos espaços de tempo, como as cargas de impacto (59). Isto significa que o efeito da temperatura nas propriedades de relaxação é equivalente à multiplicação – no caso de frequência – ou divisão (escala de tempo) por um coeficiente (a_T) definido para cada temperatura (52).

A correspondência entre tempo e temperatura e seus efeitos nos processos de relaxação ou creep, estão formulados na Equação 2.19 ou equação WLF:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

Equação 2.19: de Williams-Landel-Ferry

onde:

$\log a_T$ = fator de mudança usado na transposição horizontal no eixo logarítmico do tempo (ou frequência) dos valores de deformação ou relaxação obtidos nos ensaios de curta duração a temperaturas mais altas, para a escala apropriada de tempo na temperatura de referência selecionada. O valor de a_T para a temperatura de referência é zero.

T = Temperatura de medida (K)

T_0 = Temperatura de referência (K)

C_1 e C_2 = constantes do material (relacionadas ao volume livre do material – (60).

2.4.1 Ensaio de relaxação de tensão

Em um ensaio deste tipo a deformação aplicada inicialmente é mantida constante. O material viscoelástico experimenta então uma diminuição da tensão ao longo do tempo. Normalmente o espécime é deformado rapidamente até atingir um valor determinado; a deformação é mantida e a variação de tensão registrada por períodos que variam de vários minutos até vários dias. Foi demonstrado experimental-

mente e teoricamente que o comportamento do material viscoelástico borrachóide³ em ensaio de relaxação de tensão pode ser fatorado em funções independentes de deformação e tempo (60). Para pequenas deformações, as relações entre tensão e deformação são quase lineares e podem ser representadas através de uma função tempo-dependente do módulo de elasticidade ou $E(t)$.

A Figura 2.5, na página 47, representa um exemplo clássico de relaxação de tensões para um polímero, no qual $G(t)$ é lançado em gráfico contra o tempo, em experimentos conduzidos a diversas temperaturas.

O gráfico (adaptado de Vaidyanathan TK, Vaidyanathan J, Cherian Z. Extended creep behavior of dental composites using time-temperature superposition principle. Dent Mater 2003;19(1):46-53.) mostra a denominação que um material recebe (vítreo, viscoelástico, borrachóide ou fluido) durante um ensaio de escoamento sob tensão constante ("creep compliance") em função do aumento da temperatura ou do logaritmo do tempo. A maior mudança de "creep compliance" ocorre quando o material, no estado viscoelástico, atravessa a temperatura de transição vítrea (T_g) durante o aquecimento (ou o logaritmo do tempo durante um extenso período de tempo, em condições isotérmicas).

Figura 2.5 - Curvas de relaxação de tensão a diversas temperaturas para o poliisobutileno (adaptado de (60))

Através da equivalência entre tempo e temperatura, estes dados podem ser transpostos para produzir uma “curva mestra”, como apresentada na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Curva mestra de relaxação de tensão para o poliisobutileno, a partir dos dados fornecidos pela curva da Figura 2.5. Notar que a escala das abscissas mudou em relação ao gráfico da Figura 2.5 (adaptado de (60))

Esta curva evidencia que é possível obter grandes variações de módulo $G(t)$, pois seu valor dependerá da temperatura através do fator a_T , em função do período de tempo decorrido. “Curvas mestras” como a mostrada na Figura 2.6, exibem os diferentes tipos de comportamento viscoelástico normalmente observados em materiais amorfos. Em tempos menores, o módulo mais alto e a baixa inclinação da curva são características do comportamento vítreo. A região seguinte onde há uma queda rápida do módulo, representa a região de transição vítrea. Esta é seguida por uma região plana de comportamento borrachóide. A última inclinação em tempos maiores representa a região de escoamento viscoso (fluido) de polímeros (60).

Se for lançado num gráfico o $\log a_T$ em função de $(T - T_0)$, será gerada uma curva de acordo com a Equação 2.19 (página 44), representada na Figura 2.7:

Figura 2.7 - Representação de $\log a_T$ versus $T - T_0$ para diversos sistemas poliméricos (adaptado de (61) e (52))

2.5 Mecanismo de fotoativação de resinas compostas

Os compósitos podem ser fotativados por luz visível, o que permite a polimerização de espécimes de espessura de até dois mm (18). No sistema de pasta única, está presente um sistema iniciador que é composto por um fotoiniciador (freqüentemente a cânforoquinona – CQ), e uma amina ativadora (freqüentemente a dimetilaminaetilmetacrilato – DMAEMA). Estes dois componentes não reagem entre si, a não ser na presença de luz visível de comprimento de onda específico em torno de 468 nm (luz azul), que atua exclusivamente sobre a CQ que, por sua vez, agora fotoativada, irá agir sobre a DMAEMA (38).

A CQ é uma quinona - uma classe química específica de cetonas cíclicas muito utilizada em fotoreações. São adicionadas às formulações de resinas compostas em concentrações entre 0,15% e 0,3% (25). As quinonas são amplamente estudadas e usadas há muito tempo em reações fotoquímicas (62).

A CQ apresenta dois grupos funcionais carbonila (C=O) na posição “orto”, o que, em virtude desta arquitetura espacial da molécula e do caráter redutor do grupo funcional (pela falta de átomos de hidrogênio ativos), leva sempre a um tipo de reação específico chamado “abstração de hidrogênio”. Este mecanismo deve ocorrer, como se deduz, em presença de um doador de hidrogênio, que, neste caso, é a DMAEMA (63).

O primeiro passo da reação é a excitação na CQ, através da absorção de luz visível no comprimento de onda entre 400 e 550 nm, de uma ligação “pi” (π), levando a uma transição chamada $n-\pi^*$, típica do estado excitado triplete (64). Este fenômeno ocorre nos grupos funcionais da CQ⁴. O estado excitado está representado daqui por diante por π^* , como na Figura 2.8 a seguir:

Figura 2.8 - Ativação da CQ pela luz visível. Notar que os pares eletrônicos excitados estão representados por π^* . A cânforoquinona excitada representa o estado triplete da molécula

A DMAEMA é uma amina terciária, na qual o nitrogênio apresenta disponibilidade de um par de elétrons, devido à configuração eletrônica de sua última camada, o que gera um ponto de alta densidade eletrônica local (46). Este é o sítio da DMAEMA que sofrerá um ataque eletrofílico pela CQ, representado pela Figura 2.9:

⁴ No grupamento C=O, o carbono sofre uma hibridização do tipo sp^2 , apresentando portanto uma ligação do tipo σ e outra do tipo π . Apenas a ligação do tipo π sofre a ativação por luz, no caso da CQ.

Figura 2.9 - Representação de uma molécula de CQ ativada efetuando o ataque eletrofílico (nos b-
cais apontados pelas setas) sobre os grupos amina de duas moléculas de DMAEMA

Cada uma das ligações σ^* do grupo reativo carbonílico da quinona recebe, em um meio apolar como o da massa de resina, um elétron do nitrogênio presente em cada molécula DMAEMA. Esta transferência intermolecular de elétrons entre CQ ativa e DMAEMA causa uma mudança da densidade eletrônica local: cada molécula de DMAEMA ao perder o elétron do nitrogênio, fica protonada (com excesso de cargas positivas), no sítio onde o nitrogênio está presente. Por outro lado, a CQ passa a ser o local de maior densidade eletrônica. Forma-se desta maneira um “exciplexe” (excitação complexa) como representadas pela Figura 2.10 (38):

Exciplex

Figura 2.10 - Representação de um exciplex. Notar o átomo de nitrogênio agora protonado (representado pelo sinal "+") em cada molécula de DMAEMA. A CQ passa a ser então o local de maior densidade eletrônica (representado por dois sinais "-")

Este desequilíbrio entre cargas eletrônicas é de curta duração, da ordem de nanosegundos (62). Ocorre então a transferência de um dos hidrogênios do carbono *a* de cada molécula de DMAEMA, sob forma de prótons para a CQ, facilitada pela instabilidade local do grupamento amina protonado e pelo efeito indutivo do resto da cadeia de DMAEMA, que favorecem a perda de um átomo de hidrogênio do grupamento metilênico CH₂ vicinal (carbono alfa ou C_a) ao grupo amina, como representado na Figura 2.11:

Figura 2.11 - Transferência intermolecular de prótons H^+ das moléculas de DMAEMA para a CQ, indicado pelas setas. Notar que a separação da ligação covalente C-H (representada na figura, pela forma C**) não ocorre de maneira equilibrada, pois o átomo de hidrogênio sai desprovido de seu elétron, ficando este, com o átomo de carbono

O processo continua com a transferência intramolecular do elétron resultante da cisão heterolítica⁵ do grupo CH_2 (do C_a) para o átomo de nitrogênio, que assim restabelece sua conformação eletrônica original, como representado na Figura 2.12:

⁵ Os termos “cisão heterolítica”, “ruptura heterolítica” ou “heterólise” referem-se ao tipo de quebra heterogênea de uma ligação entre dois átomos: o par eletrônico fica com um dos átomos envolvidos e o outro, ao perdê-lo, fica com uma carga positiva. Por outro lado, uma homólise levará à formação de dois radicais livres, cada um dos átomos carregando um dos elétrons constituintes da ligação (46 Nesmeyanov AN, Nesmeyanov NA. Fundamentals of Organic Chemistry. 1st ed. Moscow: Mir Publishers; 1978.).

Figura 2.12 - Representação da transferência intramolecular de elétrons não pareados (representados por “*”, obedecendo o sentido das setas). Notar que a CQ, pela sua alta densidade eletrônica local, mantém atraídos os prótons H^+ através de interações eletrostáticas

A CQ sofre então um rearranjo eletrônico estabelecendo novas ligações covalentes com os prótons H^+ doados pela DMAEMA, passando então, para a forma de radical cetil de dihidrocânforoquinona (DHCQ). Este radical não possui reatividade dirigida à polimerização do monômero, recombinando-se com outros radicais semelhantes formando um composto denominado “pinacol” (64). DMAEMA sob forma de radical livre, é o radical que de fato, inicia o processo de polimerização como representado na Figura 2.13 (64):

Figura 2.13 - A figura representa a formação do radical cetil (DHCQ). Este e as moléculas de DMAEMA, são radicais livres, uma vez que apresentam, cada uma, elétrons não pareados, representados por “ $\cdot$ ” na DHCQ e por “ $\cdot$ ” na DMAEMA. Apenas esta última irá iniciar a reação de polimerização por adição dos monômeros resinosos

Estes radicais livres amínicos estão agora prontos para efetuar o ataque aos grupos C=C alifáticos presentes nas moléculas de monômero das resinas compostas, e prosseguir assim com a reação de polimerização por adição.

2.6 Aspectos físicos da fotoativação

O mecanismo de fotoativação anteriormente descrito (item 2.5) pode sofrer influência de alguns fatores físicos que, atuando sobre a formação dos radicais livres, resultam em conseqüências na estrutura da rede polimérica final (26, 31, 65).

2.6.1 Intensidade ou densidade de potência e densidade de energia

A intensidade ou densidade de potência é a relação entre potência da fonte geradora de luz por unidade de área (mW/cm^2), medida através de radiômetro, na saída de aparelho fotopolimerizador.

O tempo ou quantidade de exposição em que determinada intensidade atua sobre o compósito, fornece a densidade de energia (em mJ/cm^2 ou $\text{mW}/\text{cm}^2 \times \text{s}$). O aumento da densidade de energia se reflete em aumento de grau de conversão de polímeros metacrílicos fotoativados (65) e este, em alterações das propriedades mecânicas do compósito (18, 20, 22, 23, 30, 33), dureza (66), módulo flexural (20), aumento na exotermia de reação (29, 67) e na contração de polimerização resultante (21, 24, 31).

2.6.2 Modo de cura

A maneira como a densidade de energia é distribuída (contínua, em rampa, “softstart” e pulso) parece afetar o grau de conversão das resinas compostas, e propriedades mecânicas correlacionadas – embora não seja um consenso geral: parece que alguns modos de aplicação de luz, como o modo “softstart”, resultam em alterações de algumas propriedades do material, como dureza (68). Outros autores (33, 69), não encontraram diferenças significativas no grau de conversão de compósitos no modo rampa quando comparados ao modo contínuo.

Outros trabalhos (34, 70), indicam valores de conversão diferentes para aplicação de densidade de energia em pulso significativamente menores do que aqueles encontrados na aplicação contínua.

2.7 Outros aspectos que interferem na fotoativação de metacrilatos

2.7.1 Profundidade de cura

O tipo de cargas inorgânicas (71), variações no matiz (71, 72), translucência (23, 73), coeficiente de transmissão da luz visível (71), espessura da camada de material (17, 23, 28, 29) e inibição por oxigênio em camadas mais profundas (74); são fatores que parecem criar um gradiente de cura dependente da profundidade analisada.

2.7.2 Cinética de reação

A intensidade de luz parece influir em parâmetros cinéticos de uma reação fotoquímica de metacrilatos, alterando sua qualidade de conversão, o que resulta numa maior de ciclização primária de grupos reativos não reagidos e com a conseqüente formação de microgéis que, por sua vez, contribui para uma maior heterogeneidade do compósito (74).

2.7.3 Concentração e tipo de fotoiniciador

A estrutura molecular da matriz resinosa e a conseqüente qualidade da rede polimérica sofre influência da quantidade de fotoiniciador (66, 75). O tipo de fotoiniciador também resulta em alterações significativas na qualidade e densidade das redes poliméricas (76).

3 PROPOSIÇÃO

Medir o tempo de relaxamento t e viscosidade h de dois compósitos em função da intensidade de fotoativação e estabelecer eventuais relações destas propriedades com T_g , $\tan \delta$ e E' , grau de conversão e micro-dureza.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Compósitos em estudo

Foram escolhidas a resina Herculite XRV – Kerr Inc. – USA – (cor B1 esmalte, lotes 206455, 209068) como representante de uma resina híbrida, e a resina Filtek A110 – 3M – St Paul MN, USA; (cor C3E esmalte, lote 0AW) como representante de material microfill.

4.2 Técnicas de ativação em estudo

Foram comparadas duas técnicas de ativação com a mesma densidade de energia fornecida (24 J/cm^2), pois os autores indicam que, com esta densidade de energia é garantida uma perfeita ativação (22) e para garantir graus de polimerização semelhantes nas duas técnicas (20, 23, 28, 30, 73). As técnicas foram as seguintes:

- a) 48 segundos de 250 mW/cm^2 + 48 segundos de 250 mW/cm^2 na face oposta.
- b) 12 segundos de 1000 mW/cm^2 + 12 segundos de 1000 mW/cm^2 na face oposta.

A velocidade da reação é diretamente proporcional à raiz quadrada da intensidade de luz (43); portanto foi duplicada a velocidade de reação. O aparelho fotopolimerizador foi o Optilux (model 501 Demetron/Danbury – USA) com a ponteira turbo. Para obter a intensidade de 1000 mW/cm^2 foi utilizado o modo “boost”; para obter a intensidade de 250 mW/cm^2 , o modo “normal” associado a um espaçador de poliacetal na ponta da ponteira turbo, dando uma distância de aproximadamente 5 mm. Es-

sa distância era ajustada e a intensidade conferida com um radiômetro (Demetron curing radiometer model 100).

Como o tamanho dos espécimes para ensaios de DMTA (ver item 4.5.1 abaixo) era maior que o diâmetro da ponteira turbo, foi necessário aplicar sete vezes sem cada face o esquema de ativação, em áreas adjacentes sem superposição⁶.

Como a espessura mínima dos espécimes para era de 2 mm, e existia dúvida sobre a cura uniforme em profundidade, foram confeccionados seis espécimes de 2x4x4 mm e, depois de ativados, foram incluídos em resina acrílica e polidos para mensuração da dureza Knoop (microdurômetro Shimadzu – HMV – 2, carga de 25 g por 30 s) em cinco profundidades (150, 830, 1250, 1660 e 1850 micrometros, a partir da primeira face irradiada). A análise dos resultados evidenciou dureza homogênea em todas as profundidades.

4.3 Análise do grau de conversão

Foram confeccionados três espécimes para cada resina e técnica de ativação, com as dimensões de 2x4x4 mm. Após 7 dias, os espécimes foram preparados para análise de FTIR seguindo o seguinte protocolo:

1. Trituração em gral e pistilo

⁶ Como havia dúvida se a ativação em áreas adjacentes sem superposição seria equivalente à exposição única e direta, foram também confeccionados 6 espécimes (3 para cada condição de polimerização para a resina Filtek A110) em que a ativação foi realizada sem expor sucessivamente áreas adjacentes, do seguinte modo: a ponteira era posicionada inicialmente adjacente ao espécime. Este era colocado sobre o carrinho de um torno programável (Compact 5 Computer Numeric Controlled – CNC – EMCO Áustria) e a velocidade de avanço do carrinho era regulada para percorrer uma distância igual à do diâmetro da ponteira num tempo de 48 segundos (para a densidade de potência de 250 mW/cm²) ou de 12 segundos (para a densidade de potência de 1000 mW/cm²). Nos ensaios-pilotos de DMA, os espécimes ativados pelo modo com movimento contínuo do espécime ou pelo modo estático sem superposição apresentaram comportamentos semelhantes, o que levou a decidir pelo esquema de ativação por aplicação estática da ponteira, mais simples.

2. Trituração da resina e separação de 11 ± 1 mg de material para a mistura na proporção de 1 parte de pó de resina para 10 partes de brometo de potássio (grau “infrared”).
3. Peletização da mistura (peletizador Carver. modelo 3912, Indiana – USA).
4. Análise em aparelho FTIR (Nicolet Magna – IR – 560, Nicolet Inc. – USA) nos comprimentos de onda 1609 cm^{-1} (para carbono aromático) e 1638 cm^{-1} (para carbono alifático).
5. Para uso como referência, foram peletizados também espécimes de resinas não polimerizadas.

Para acompanhar eventuais mudanças no grau de conversão provocadas pelo aquecimento próprio do experimento de DMTA (ver item 4.5 abaixo), os espécimes de KBr/resina foram mantidos em estufa a 110°C durante 10 minutos e analisados novamente segundo o item 4 anterior. O grau de conversão foi calculado usando a Equação 4.1 e a Equação 4.2 (77, 78):

$$(\%C = C)_{\text{ambiente}} = \frac{[Abs(C = C)_{\text{alifático}} / Abs(C = C)_{\text{aromático}}]_{\text{polímero (ambiente)}}}{[Abs(C = C)_{\text{alifático}} / Abs(C = C)_{\text{aromático}}]_{\text{monômero}}} \times 100$$

Equação 4.1

Onde:

$(\%C = C)_{\text{ambiente}}$ = porcentagem de duplas ligações não convertidas à temperatura ambiente.

$Abs(C = C)_{\text{alifático}}$ = absorbância para 1638 cm^{-1} .

$Abs(C = C)_{\text{aromático}}$ = absorbância para 1609 cm^{-1} .

$$GC_{\text{ambiente}} = 100\% - (\%C = C)_{\text{ambiente}}$$

Equação 4.2

Onde:

$GC_{ambiente}$ = grau de conversão do compósito polimerizado à temperatura ambiente.

Após o aquecimento complementar a 110 °C, conforme Equação 4.3 e a Equação 4.4:

$$(\%C=C)_{110^{\circ}C} = \frac{[Abs(C=C)_{alifático} / Abs(C=C)_{aromático}]_{polímero(110^{\circ}C)}}{[Abs(C=C)_{alifático} / Abs(C=C)_{aromático}]_{monômero}} \times 100$$

Equação 4.3

$$GC_{110^{\circ}C} = 100\% - (C=C)_{110^{\circ}C}$$

Equação 4.4

os valores de grau de conversão anteriores e posteriores à estufagem foram comparados usando análise de variância e teste de Tukey (5%) (ver Gráfico 0.1, na pág. 91).

4.4 Análise de micro–dureza Knoop

Foram confeccionados três espécimes para cada resina e técnica de ativação, com as dimensões de 2x4x4 mm. Após 7 dias, os espécimes foram preparados para análise de micro–dureza de acordo com o seguinte protocolo:

1. Inclusão em anéis de PVC com resina acrílica quimicamente ativada.
2. Lixamento sob refrigeração até expor um plano transversal à direção de incidência da luz ativadora.
3. Polimento metalográfico até lixa 600 e terminando com pasta de óxido de alumínio em pano de feltro.
4. Mensuração de micro–dureza Knoop (microdurômetro Shimadzu H MV–2, carga de 25 g por 30 segundos) em cinco profundidades (150, 830, 1250, 1660 e 1850 micrometros, a partir da primeira face irradiada).

5. Estufagem a 110 °C durante 10 minutos.
6. Repetição do polimento metalográfico, segundo o item 3.
7. Mensuração de micro–dureza Knoop, segundo o item 4.

Os valores de dureza anteriores e posteriores à estufagem do item 5 foram comparados usando análise de variância e teste de Tukey (5%) (ver Gráfico 0.2, na pág. 91).

4.5 Ensaio de DMTA

4.5.1 Confeção dos espécimes

A resina foi condensada no espaço interno (50x4x2 mm) de uma matriz (ver Figura 4.1, pág. 63, – A), coberta com lâmina de acetato (ver Figura 4.1, pág. 63, – B) e prensada para remoção de excesso sob pressão digital com placa de vidro. Após a remoção da placa de vidro, aplicou-se ativação, conforme item a) ou item b) (vide página 59).

Figura 4.1 - Matriz para confecção dos espécimes para análise de DMTA. A – matriz vazia; B – matriz preenchida e coberta pela lâmina de acetato.

Os espécimes ficaram armazenados em estufa a 37 °C durante uma semana antes de serem submetidos aos ensaios.

4.5.2 Ensaios preliminares e parâmetros de ensaio

Três espécimes de cada condição (resinas – 2; intensidades – 2) foram submetidos a ensaios (flexão em três pontos em Dynamic mechanical thermal analyser – DMTA, Netzsch, modelo DMA 242) para poder fixar os parâmetros definitivos mais convenientes para os ensaios de determinação de E' e $\tan$ dentro do regime de viscoelasticidade linear. Os parâmetros foram:

- a) Cargas aplicadas⁷: nos testes preliminares foi avaliada a resposta às cargas aplicadas (em duas frequências extremas – 0,1 e 50 Hz), conforme Tabela 4.1 abaixo. Como resultado da resposta, decidiu-se usar, para Herculite, a carga de 2,5 N em todos os ensaios e, para A110 3,0 N (ver Gráfico 0.3, na pág. 92, até o Gráfico 0.10, na pág. 94).

⁷ As cargas variaram pois é necessário se trabalhar dentro do regime de viscoelasticidade linear (no qual o módulo E' permanece constante com as variações de tensão aplicadas – ver gráfico abaixo). Foram efetuadas leituras isotérmicas em duas temperaturas diferentes – 37 °C e outra próxima a T_g – para cada material e condição de intensidade luminosa – em duas frequências (0,1 e 50 Hz), usando três tensões diferentes que gerassem um valor semelhante de E' (51

Ferry JD. Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 1980.).

Tabela 4.1 – Valor médio das cargas aplicadas em função da temperatura, material e intensidade de luz.

Resina	Intensidade (mW/cm ²)	Carga (N) (desvio-padrão entre parênteses)	
		Temperatura	
		37 °C	Próxima à T _g
Herculite XRV	250	2,57 (1,84)	1,78 (0,73)
	1000	2,57 (1,86)	1,77 (0,86)
Filtek A110	250	3,58 (0,38)	2,65 (0,51)
	1000	3,63 (0,18)	2,69 (0,35)

As temperaturas de ensaio próximas da T_g foram, para Herculite, 108 °C; para A110, 97 °C quando ativada com 1000mW/cm², e 108 °C quando ativada com 250mW/cm².

- b) Determinação da T_g: Dois espécimes de cada condição foram submetidos a ensaio flexural em DMTA com frequência constante de 1 Hz e elevação de temperatura a uma taxa de 1 °C/ minuto. A T_g foi determinada pela temperatura correspondente ao ponto em que *tand* foi máxima.
- c) Temperaturas: para a resina Filtek A110: 25 °C, 37 °C, 50 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C e T_g. Para a resina Herculite XRV: 37 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C e T_g. Estes valores foram obtidos na prática com uma precisão de ± 1 °C.
- d) Frequências ($f_{(Hz)}$): 50, 20, 10, 5, 2, 1 e 0,1 Hz.

4.5.3 Determinação de E' e $\tan \delta$

Como os ensaios de DMTA fornecem uma boa reprodutibilidade, especialmente a baixas temperaturas, o número de espécimes ensaiado foi o que mostra a Tabela 4.2:

Tabela 4.2 – Número de espécimes em função da temperatura, material e intensidade luminosa.

RESINA	INTENSIDADE (mW/cm ²)	Número de espécimes (para cada temperatura em °C)							
		25	37	50	60	70	80	90	Tg*
Herculite XRV	250	0	1	1	1	2	2	2	5
	1000	0	1	1	1	2	2	2	4
Filtek A110	250	1	1	1	1	2	2	2	2
	1000	1	1	1	1	2	2	2	2

* ver item 4.5.2 c)

** Os valores de temperatura são aproximados, e em média dos vários ensaios.

Os ensaios foram conduzidos por flexão em três pontos num Dynamic mechanical thermal analyser (DMTA) da Netzsch, modelo DMA 242. Depois de atingida a temperatura do ensaio (ver item 4.5.2 c)) foi efetuada a varredura de frequências completa (as sete frequências especificadas no item 4.5.2 c)) a cada minuto, durante um total de 180 minutos. Nas temperaturas mais elevadas, em alguns casos, não foi possível completar o tempo de 180 minutos, por ter ocorrido deterioração do espécime.

Para avaliação dos parâmetros viscoelásticos num período em que a possibilidade de cura adicional dos espécimes por efeito da temperatura fosse minimizada, foram considerados os valores obtidos nas varreduras entre 3 e 7 minutos (5 ± 2 mi-

nutos), dos quais foi obtida uma média. Como também ocorria uma pequena instabilidade no valor de temperatura durante o período, foi considerada a temperatura média do período de cada ensaio.

Resumindo: o aparelho DMTA forneceu, ao final dos ensaios, os valores de E' e $\tan \delta$ para cada frequência ($f_{(Hz)}$) e temperatura, em cada um dos cinco minutos em que o ensaio foi considerado (ver Gráfico 0.11, na pág. 95, ao Gráfico 0.14, na pág. 96).

4.6 Cálculo de t e h

Os dados experimentais de E' e $\tan \delta$ anteriormente obtidos, receberam o seguinte tratamento:

1. Obtenção de médias de E' e $\tan \delta$ para cada combinação de temperatura-frequência.
2. Calculou-se E'' pela relação $E'' = E' \tan \delta$ (ver desenvolvimento da Equação 2.18, pág. 41).
3. Calculou-se E^* (módulo complexo) pela relação $E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2}$.
4. Transformaram-se as frequências $f_{(Hz)}$ para w (rad/s) pela relação $w(\text{rad} / \text{s}) = 2\pi f(\text{Hz})$.
5. Foram obtidos 4 gráficos de $E^* \times \log w$, um para cada resina e condição de ativação (ver Gráfico 0.15, na pág. 97, ao Gráfico 0.18, na pág. 98). Esses gráficos tinham as seguintes características:
 - a. Escala logarítmica expandida nas abscissas;
 - b. Inclusão de todos os valores referentes a cada temperatura e conjunto de frequências.

6. Cálculo dos a_T – fatores de transposição (ver Equação 2.19, pág. 44)

para frequência: foi calculado um a_T para cada conjunto de dados de E^* obtidos em cada uma das temperaturas. Os a_T foram calculados tendo como base o conjunto de valores de E^* obtidos na temperatura de referência, escolhida arbitrariamente em 37 °C por ser a temperatura em que os compósitos se encontram na boca. Como se trabalhou preferencialmente em escala logarítmica de frequência, isto quer dizer que o $\log a_T$ para os dados de 37 °C foi sempre fixado como igual a zero e portanto $a_{T37^\circ C} = 1$. Para calcular os outros valores de a_T seguiu-se o procedimento:

- a. Com o auxílio de papel vegetal foram transpostos os conjuntos de pontos de cada temperatura à direita ou esquerda da temperatura de referência (37 °C), sem alterar sua relação como eixo Y, do E^* , de modo a garantir uma certa continuidade visual com a curva obtida dos valores a 37 °C. Para avaliação inicial, foi atribuído a cada temperatura um valor de

$$\log a_T = \frac{\text{valor da frequência visual transposta}}{\text{valor da frequência experimental}}.$$

- b. Foram construídos os dois tipos de gráficos seguintes:
 - i. E^* versus $\log (wa_T)$, onde $\log (wa_T)$ era o valor da frequência transposta pelos valores de a_T na escala logarítmica obtidos no item a acima. Adicionou-se uma linha de tendência logarítmica dos pares de valores, exibindo o valor de R^2 (ver Gráfico 0.19 – pág. 91 –; Gráfico 0.22 –,

pág. 100; Gráfico 0.25 – pág. 102 –; Gráfico 0.28– pág. 103).

- ii. $\log a_T$ versus diferença de temperatura $(T - T_0)$, sendo T_0 a temperatura de referência e T a temperatura experimental. Adicionou-se uma linha de tendência linear, exibindo o valor de R^2 (ver Gráfico 0.20 – pág. 91 –; Gráfico 0.23 –, pág. 101; Gráfico 0.26 – pág. 102–; Gráfico 0.29– pág. 104). A seguir, foram feitas pequenas alterações nos valores de $\log a_T$ obtidos segundo o item a, por tentativa e erro, e observada a resposta de R^2 dos dois gráficos anteriores, simultaneamente, até conseguir os valores mais altos possíveis para os dois R^2 . Assumimos como valores finais de $\log a_T$ os que produziam maiores valores de R^2 nos dois gráficos simultaneamente (ver Gráfico 0.21 – pág. 100–; Gráfico 0.24–, pág. 101; Gráfico 0.27 – pág. 103–; Gráfico 0.30– pág. 104).

7. Uma vez de posse dos valores de $\log a_T$ foi montada uma tabela com as colunas dos pontos de $\log (wa_T)$ e correspondentes E' , E'' e E^* . Com estes valores, o programa RSI Orchestrator V 6.5.8 (Rheometrics, Inc. USA) calcula os valores correspondentes de $\log (t/a_T)$, da transposição frequência $\Rightarrow$ tempo, baseando-se no princípio matemático de transformações de Laplace, onde o domínio freqüencial é substituído pelo temporal (79). O programa permite, ainda nesta etapa, eliminar os pontos que apresentaram valores discrepantes durante a transposição, como uma decorrência da utilização do seu próprio algoritmo. Foram

aproveitados desta maneira um mínimo de 75% dos pontos, para se prosseguir com a determinação das constantes reológicas dos materiais.

8. Foram usados os pares de valores de E^* e $\log(t/a_T)$ para procurar os coeficientes de uma equação de regressão não linear com elevado valor de R^2 , com o auxílio do programa Statistica for Windows (Versão 5.0 Statsoft, Inc.). A base da equação de regressão foi:

$$E^*_{(t)} = E_0 e^{-t/\tau}$$

Equação 4.5

Onde:

$E^*_{(t)}$ = Módulo complexo em função do tempo.

E_0 = Módulo no instante inicial.

A Equação 4.5 acima é normalmente deduzida através da igualdade entre a Equação 2.8, pág. 34, e a Equação 2.14, pág. 38, e corresponde a um elemento de Maxwell (ver Figura 2.1, na pág. 33).

Para melhorar o ajuste da equação aos pontos experimentais, foram adicionadas um número “ i ” de parcelas $E_0 e^{-t/\tau}$, as necessárias para se obter $R^2 \geq 0,95$ (normalmente entre 5 e 10 parcelas, segundo (50, 51)). A fórmula final das equações de regressão foi o que se denomina, em reologia, “modelo de Maxwell discretizado” (50, 51) (ver Gráfico 0.31, pág. 105, ao Gráfico 0.34, pág. 108):

$$E^*_{(t)} = \sum_{i=1}^n \text{constante } a_i (e^{- (t / a_{\tau}) / \text{constante } b_i})$$

Equação 4.6

Onde:

constante a_i = representa o valor de E para cada parcela.

constante b_i = representa o valor de τ para cada parcela.

t / a_{τ} = valores obtidos segundo o item 7 acima, representando o tempo transposto.

9. Uma vez de posse da equação de regressão com seus coeficientes, assume-se como valor de t do material o maior valor de *constante* b_i , e assume-se como valor de E o valor da correspondente *constante* a_i da mesma parcela. O valor de h é calculado pela Equação 4.7 (50, 51) (ver Quadro 0.1, na pág. 105, ao Quadro 0.1, na pág. 108):

$$h_i = t_i E_i$$

Equação 4.7

Onde:

h_i = “*i-ésima*” parcela de viscosidade, em Mpa.s, correspondente ao maior tempo de relaxação “ τ ”.

E_i = “*i-ésima*” parcela de módulo de elasticidade, correspondente ao maior tempo de relaxação “ τ ”.

t_i = “*i-ésima*” parcela de tempo de relaxação. O maior valor “ τ ”, que corresponde ao tempo de relaxação do material.

5 RESULTADOS

Os resultados estão resumidos na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 – Médias de grau de conversão, micro-dureza, T_g , $\tan \delta$ e E' : valores unidos por barras não diferem estatisticamente (Tukey 5%). Valores finais de t e h

Marca do Compósito	Intensidade (mW/cm ²)	Grau de conversão (%)		Dureza Knoop (KHN)		T_g (°C)	$\tan \delta$ 1 Hz		E' 1 Hz (GPa)		t (37°C) (x10 ⁷ s)	h (37°C) (x10 ¹⁸ pa.s)
		Antes do tratamento térmico	Depois do tratamento térmico	Antes do tratamento térmico	Depois do tratamento térmico		37 °C	(Temperatura °C)	37 °C	(Temperatura °C)		
Filtex A110	250	72	88	34	62	127	0,077	0,116 (108,4)	7,5	3,0 (108,4)	20,1	7,8
	1000	75	83	35	59	93	0,057	0,111 (97,4)	7,0	3,1 (97,4)	1,0	0,4
Herculite XRV	250	77	79	62	86	116	0,051	0,219 (109,4)	13,2	2,6 (109,4)	100,9	32,5
	1000	68	71	54	84	116	0,058	0,204 (109,5)	13,9	3,2 (109,5)	20,1	8,5

Os resultados de grau de conversão e de micro-dureza Knoop foram submetidos a análise de variância de três fatores: marca do compósito (duas marcas), intensidade da luz ativadora (duas intensidades) e tratamento térmico (sem tratamento térmico e com tratamento térmico – 110 °C por 10 minutos). Para o grau de conversão, todos os fatores principais e interações foram significantes (1%). Para a micro-dureza, apenas a interação marca X tratamento térmico não foi significativa. As comparações entre médias, pelo teste de Tukey (5%), revelaram as semelhanças assinaladas com barras na Tabela 5.1.

Os resultados de Tg (n=2) foram submetidos à análise de variância de dois fatores: marca do compósito (duas marcas) e intensidade da luz ativadora (duas intensidades). Todas as fontes de variação foram significantes (5%). As semelhanças entre médias evidenciadas pelo teste de Tukey foram assinaladas com barras na Tabela 5.1.

Os valores de *tand* e *E'* foram submetidos a análise de variância de dois fatores: marca do compósito e intensidade da luz ativadora. Foram feitas análises específicas para os valores obtidos à temperatura de 37 °C e para valores obtidos na Tg, pois esses conjuntos de valores não precisam ser comparados entre si, por serem provenientes de testes conduzidos sob temperaturas em que já se espera um comportamento diferente.

A análise de variância de valores de *tand* obtidos a 37 °C revelou significância (0,1%) para todas as fontes de variação; já análise de para os valores obtidos na Tg revelou significância apenas para o fator marca. As semelhanças entre médias evidenciadas pelo teste de Tukey (5%) foram assinaladas com barras na Tabela 5.1.

A análise de variância de valores de *E'* obtidos a 37 °C revelou significância (0,1%) para todas as fontes de variação. O teste de Tukey (5%) não detectou nenhuma semelhança entre as quatro médias. Já, a análise dos valores obtidos na Tg

revelou significância apenas para o fator intensidade da fonte ativadora (maiores valores de E' para a intensidade 1000). As semelhanças encontradas pelo teste foram assinaladas por barras na Tabela 5.1.

Os valores de t e h não receberam tratamento estatístico, já que são resultado de cálculos complexos (descritos no item 4.5.3) do conjunto de valores de $tand$ e E' obtidos de 51 espécimes (ver Tabela 4.2, na pág. 66), e não médias de valores obtidos para cada espécime.

6 DISCUSSÃO

Como o método escolhido para a determinação de t e h exige elevar a temperatura do compósito até temperaturas muito próximas da T_g , e a elevação de temperatura é suficiente para mudar o grau de polimerização (pelo menos num dos compósitos) e, eventualmente, provocar diferenças na reticulação do polímero (refletidas no aumento da dureza), é razoável pensar que o método de medida influi em certo grau na determinação do que se pretendeu medir. Ou seja: a viscosidade do material curado a frio talvez tenha sido determinada com uma certa margem de erro. Um modo de avaliar o erro do método seria repetir as medidas sobre os mesmos espécimes que sofreram a influência do tratamento térmico a temperatura próxima à T_g .

A composição básica da pasta de um compósito não é teoricamente, o único determinante das propriedades do compósito endurecido: existiria uma grande dependência do modo como a pasta polimerizou. O modo de polimerização é primariamente determinado pelo total de energia luminosa absorvida em compósitos fotoativados. O total de energia reflete-se no grau de conversão de duplas ligações (80).

A proporção de duplas ligações convertidas durante a polimerização não nos informa de todas as características estruturais do polímero. Pode servir de indicativo do comprimento da cadeia e, especialmente no caso de polímeros formados a partir de monômeros monofuncionais (que crescem apenas linearmente), como indicativo de monômeros não reagidos, livres. Já, no caso de polímeros formados a partir de monômeros bi-funcionais (que crescem ramificadamente), uma grande parte das duplas ligações remanescentes ou não convertidas, que diminuem o grau de conversão, pode provir de extremidades das ramificações das cadeias, e não corres-

ponder a monômeros livres. Por si só, o grau de conversão não é um parâmetro definitivo para informar a respeito da estrutura tridimensional do polímero (80). Sabe-se, por outro lado que “se o número de ligações cruzadas for pequeno (baixa densidade de reticulação) o produto será mole e deformável; o aumento da densidade de reticulação aumenta a rigidez do polímero. Um grande número de ligações cruzadas produz um material muito duro” (52). Sabe-se também que “com o aumento da temperatura, a taxa da maior parte das reações que produzem ligações cruzadas é grandemente aumentada. É por isso que, na prática, as reações de cura são normalmente conduzidas sob aquecimento” (52).

Conseqüentemente, é possível que algumas propriedades mecânicas estejam correlacionadas com o grau de conversão (68), mas não estarão necessariamente correlacionadas às propriedades dependentes da estrutura do polímero. É isto que podemos notar quando comparamos na Tabela 5.1 o grau de conversão antes do tratamento térmico e a dureza do compósito A110, que não muda significativamente em função da intensidade, enquanto foi possível detectar mudanças na T_g , $\tan \delta$, E' a 37 °C, t e h . Já no material XRV foram detectadas diferenças atribuíveis à intensidade no grau de conversão (mantidos antes e depois do tratamento térmico), na dureza antes do tratamento térmico, $\tan \delta$ a 37 °C, E' , t e h , mas não foram significantes as diferenças de T_g nem dureza após o tratamento térmico.

É já clássica a associação entre grau de conversão e micro-dureza. A análise da Tabela 5.1 concorda com esta associação apenas para os materiais que não receberam tratamento térmico: A110 obteve graus de conversão e durezas respectivamente semelhantes, e XRV respectivamente diferentes. Já, após tratamento térmico, A110 aumentou o grau de conversão (72-88; 75-83) e a dureza (34-62; 35-59), mas foi possível detectar uma diferença no grau de conversão (88-83) devido à intensidade após o tratamento térmico que não se refletiu em aumento significativo de

dureza (62=59). Isto sugere que, para um material com microfill, com menor conteúdo de carga, a dureza não tende a crescer de modo tão acentuado quanto o grau de conversão nas faixas mais altas de graus de conversão. Ou seja, pareceria haver um limite de dureza que o polímero não consegue ultrapassar, independentemente da reticulação que tenha sido conseguida durante a polimerização: a comparação das T_g obtidas para a A110 seria um indicativo de diferenças na reticulação do polímero.

O material XRV apresenta uma relação entre grau de conversão e dureza bem diferente do material A110. Enquanto o grau de conversão não aumenta com o tratamento térmico (77=79; 68=71), a dureza aumenta (62 86; 54 84) e estabiliza (86=84) após o tratamento térmico, embora fosse diferente antes do tratamento térmico (62 54). Também foi diferente o comportamento da T_g para o XRV, pois não muda com o modo de ativação. Isto pode ser indicativo de que a porção polimerizada por fotoativação alcançaria reticulação diferente para XRV e A110, devido algum detalhe na cinética de reação. Um reflexo dessa diferença talvez seja a proporção, diferente para A110 e XRV, entre o valor de t alcançado pela intensidade 250 e o alcançado para a intensidade 1000 (apenas 5 vezes maior para XRV e 20 vezes maior para A110).

É interessante notar que A110 aumentou significativamente o grau de conversão com o tratamento térmico enquanto que XRV não obteve aumento significativo. Se assumirmos que as matrizes fotoativadas dos dois compósitos forem quimicamente semelhantes poderíamos atribuir o aumento no grau de conversão a conversão adicional da matriz resinosa da carga pré-polimerizada de A110, que não existe em XRV. Isto poderia ser um indicativo de que o fabricante não está usando o melhor método possível para ativar o material que lhe servirá para produzir a carga pré-polimerizada. Também poderia ser um indicativo de que, durante o processo de cominuição inerente à fabricação da carga pré-polimerizada, poderia estar ocorrendo

degradação mecano-química do polímero⁸. Talvez esta degradação pudesse ser recuperada aplicando calor adicional à carga já cominutada, do mesmo modo como o calor adicional produziu um aumento no grau de conversão. Por último, pode ser indicativo de que o sistema de fotoativação esteja produzindo um polímero com grau de conversão que pode ser melhorado com o calor, mas como atingiu valores de conversão até superiores ao XRV-1000 (que não melhorou com o calor), esta última hipótese não é muito provável.

O formato do pico de *tand* em gráfico de *tand* versus temperatura é indicativo da homogeneidade estrutural do polímero formado (76). Em polímeros com alta proporção de ligações cruzadas, a transição vítrea não ocorre numa única temperatura, por causa da heterogeneidade da rede, ligada à produção de regiões com diferentes tempos de relaxamento. As redes são mais heterogêneas quanto a esta propriedade, que os polímeros lineares, pois contém regiões de micro-géis, muito ricas em ligações cruzadas. Esta distribuição não homogênea de ambientes produz uma ampla distribuição de mobilidades nas cadeias e se reflete no formato do pico.

Figura 6.1 - Curvas típicas para determinação da Tg para A110 e XRV fotoativados com 250 mW/cm² e 1000 mW/cm²

⁸ “Degradação mecânica é a reação de ruptura de cadeia causada por várias influências mecânicas a que o polímero é submetido durante o processamento (...). Assim, a cominutação mecânica intensa da celulose, goma, poliestireno, poliisobuteno e outros polímeros diminui seu peso molecular (...) a energia mecânica é transformada em energia química” (52 Tager A. Physical Chemistry of polymers. 2nd ed. Moscow: Mir Publishers; 1978.).

A Figura 6.1 apresenta curvas para determinação da T_g para XRV e A110. Notamos um maior espalhamento dos picos para A110, que indicaria uma composição mais heterogênea. Essa heterogeneidade pode ser devida a diferenças de comportamento entre o polímero pré-polimerizado e o fotoativado. Também pode ser devido à produção de um polímero fotoativado heterogêneo. É interessante notar que para A110-1000 o pico foi um pouco menos espalhado que para A110-250, e a T_g menor. Neste caso, a cinética de fotoativação mais rápida tende a produzir um polímero final (parte fotoativada + parte pré-polimerizada) mais uniforme; pode ser mais uniforme por existir mais semelhança entre a parte pré-polimerizada e a fotoativada. A ativação com 250 mW/cm^2 pode estar produzindo um polímero de características diferentes da porção pré-polimerizada ou um polímero propriamente heterogêneo. Na realidade faltam dados para poder concluir a respeito deste ponto.

A dificuldade de interpretação dos dados provenientes do compósito A110 também foi encontrada por outros autores que estudaram seu comportamento, embora no que se refere à produção de tensão de polimerização⁹.

Não foi possível constatar algum tipo de correlação entre propriedades como $\tan \delta$ ou E' com t , h ou T_g . Para XRV não houve alteração da T_g com o aumento da intensidade mas aumentaram $\tan \delta$, E' e diminuíram t e h ; já para A110 a T_g diminuiu com o aumento da intensidade, mas diminuíram $\tan \delta$, E' , t e h . Fica, portanto, muito difícil deduzir quais as características estruturais do polímero que estariam associados a cada uma destas propriedades.

⁹ Foi encontrado (81 Calheiros FC, Braga RR, Kawano Y, Ballester RY. Relationship between contraction stress and degree of conversion in restorative composites. Dent Mater In press Jul 2004.) que a tensão de polimerização seria semelhante à produzida por duas resinas híbridas (Z-250 e TETRIC CERAM) apesar de apresentar menor módulo de elasticidade e contração semelhante.

Apenas t e h tiveram um comportamento aproximadamente uniforme para os dois compósitos: em ambos, o tempo de relaxamento diminuiu com o aumento da intensidade; o efeito foi mais marcante para A110. Se for correta a hipótese de que um material que apresentasse tempo de relaxamento maior quando totalmente endurecido, apresentaria também maior tempo de relaxamento durante o período de endurecimento, esperávamos encontrar tempos de relaxamento menores para os materiais e técnicas que produzissem menor tensão de polimerização. Não foi isto o que encontramos: no que se refere às técnicas, a ativação com maiores intensidades iniciais produz, segundo os pesquisadores (82-84), maior tensão. No entanto o tempo de relaxamento dos dois compósitos foi menor quando ativados com 1000 mw/cm^2 . Este fato sugere que o tempo de relaxamento não deve influir significativamente sobre a tensão produzida durante a polimerização. No que se refere às marcas de compósito, os tempos de relaxamento variaram entre 20,1 e 1×10^7 s para A110 e 100,9 e $20,1 \times 10^7$ s para XRV. As faixas de variação foram bastante grandes apesar de não podermos esperar variações muito significativas entre as tensões produzidas por uma outra marca (81). É preciso continuar investigando sobre as possíveis propriedades que possam ser as principais determinantes da tensão gerada durante a polimerização. A análise dos resultados obtidos nesta pesquisa aponta para a importância da velocidade de reação de endurecimento: dentro de cada compósito, quanto maior a velocidade de endurecimento, maior seria a tensão gerada, não importando qual o tempo de relaxamento. Ao considerar compósitos diferentes fica difícil integrar o efeito de tantas propriedades que influem para gerar a tensão: juntamente com a marca muda a velocidade de polimerização, concentração de fotoiniciador, a proporção de carga inorgânica, o módulo de elasticidade, a porcentagem de contração, o tempo de relaxamento e a viscosidade. Mudam também os monô-

meros constituintes e, conseqüentemente a capacidade de reticulação, a T_g etc (75, 85).

Por outro lado a interpretação dos resultados poderia ser feita de modo completamente diferente. Poderíamos não admitir a correlação entre o tempo do relaxamento do material completamente endurecido e a do material que está endurecendo. Esta desvinculação é também razoável se considerarmos uma eventual diferença no comportamento viscoelástico do material no início e no final da polimerização (1) ou que as propriedades da cadeia polimérica dependam muito mais fortemente das fases finais da polimerização, quando se estabelecem ou não as ligações cruzadas (80) que são as mais capazes de influenciar as propriedades. Se aceitarmos esta hipótese, só poderemos resolver a questão no caso de que fosse determinada a evolução das constantes t e h durante o próprio período em que o compósito fotoativado que está endurecendo. O mais próximo que se conseguiu realizar no entanto, foi a determinação dos parâmetros viscoelásticos t e h em resinas quimicamente ativadas, e mesmo assim, os resultados só puderam ser obtidos alguns minutos decorridos do início dos testes (86). Parece-nos que deve ser uma tarefa difícil, pois a determinação do tempo de relaxamento exige testes que demandam tempos muito maiores que o tempo de endurecimento do compósito fotoativado. Assim, seria necessário interromper abruptamente o processo de polimerização para poder proceder à medida, (o que não nos parece possível sem que se interfira naquilo que se pretende avaliar) ou idealizar testes que permitam medir o tempo de relaxamento em apenas uma fração de segundo (o que aparentemente seria um contra-senso).

7 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e dentro das limitações do estudo podemos concluir que:

7.1 Compósitos ativados com maior intensidade de luz produzem espécimes com menor tempo de relaxamento e menor viscosidade.

7.2 Os dois compósitos apresentaram padrões de resposta diferentes frente à intensidade de luz fotoativadora em todas as propriedades estudadas, exceto por t e h :

7.2.1 O módulo de elasticidade dinâmico e $\tan \delta$ são significativamente afetados pelo aumento da intensidade da luz ativadora, diminuindo para A110 e aumentando para XRV.

7.2.2 A T_g diminui com o aumento da intensidade para A110 e permanece constante para XRV.

7.2.3 Para A110 o grau de conversão e a dureza dos materiais curados à temperatura ambiente não mudou com o aumento da intensidade, e para XRV diminuiu.

7.2.4 O grau de conversão e a dureza melhoraram para A110 com o tratamento térmico adicional; para XRV apenas a dureza melhorou com tratamento térmico, mas não o grau de conversão.

REFERÊNCIAS¹

- 1 Dauvillier BS, Hubsch PF, Aarnts MP, Feilzer AJ. Modeling of viscoelastic behavior of dental chemically activated resin composites during curing. J Biomed Mater Res 2001;58(1):16-26.
- 2 Davidson CL, de Gee AJ, Feilzer A. The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. J Dent Res 1984;63(12):1396-9.
- 3 Bowen RL, Nemoto K, Rapson JE. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues: forces developing in composite materials during hardening. J Am Dent Assoc 1983;106(4):475-7.
- 4 de Gee AJ, Davidson CL, Smith A. A modified dilatometer for continuous recording of volumetric polymerization shrinkage of composite restorative materials. J Dent 1981;9(1):36-42.
- 5 Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Increased wall-to-wall curing contraction in thin bonded resin layers. J Dent Res 1989;68(1):48-50.
- 6 Carvalho RM, Pereira JC, Yoshiyama M, Pashley DH. A review of polymerization contraction: the influence of stress development versus stress relief. Oper Dent 1996;21(1):17-24.
- 7 Alster D, Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Polymerization contraction stress in thin resin composite layers as a function of layer thickness. Dent Mater 1997;13(3):146-50.
- 8 Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. J Dent Res 1987;66(11):1636-9.
- 9 Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Curing contraction of composites and glass-ionomer cements. J Prosthet Dent 1988;59(3):297-300.

¹ De acordo com Estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo base de dados MEDLINE.

- 10 Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Quantitative determination of stress reduction by flow in composite restorations. *Dent Mater* 1990;6(3):167-71.
- 11 Verzijden CW, Feilzer AJ, Creugers NH, Davidson CL. The influence of polymerization shrinkage of resin cements on bonding to metal. *J Dent Res* 1992;71(2):410-3.
- 12 Davidson CL, de Gee AJ. Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites. *J Dent Res* 1984;63(2):146-8.
- 13 Watts DC, Cash AJ. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. *Dent Mater* 1991;7(4):281-7.
- 14 Meniga A, Tarle Z, Ristic M, Sutalo J, Pichler G. Pulsed blue laser curing of hybrid composite resins. *Biomaterials* 1997;18(20):1349-54.
- 15 Miguel A, de la Macorra JC. A predictive formula of the contraction stress in restorative and luting materials attending to free and adhered surfaces, volume and deformation. *Dent Mater* 2001;17(3):241-6.
- 16 Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 1997;105(2):97-116.
- 17 Tirtha R, Fan PL, Dennison JB, Powers JM. In vitro depth of cure of photo-activated composites. *J Dent Res* 1982;61(10):1184-7.
- 18 Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW, Jr. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. *Oper Dent* 1994;19(1):26-32.
- 19 Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW, Jr., Davis HC. A predictive model for the polymerization of photo-activated resin composites. *Int J Prosthodont* 1994;7(2):159-66.
- 20 Unterbrink GL, Muessner R. Influence of light intensity on two restorative systems. *J Dent* 1995;23(3):183-9.
- 21 Bouschlicher MR, Vargas MA, Boyer DB. Effect of composite type, light intensity, configuration factor and laser polymerization on polymerization contraction forces. *Am J Dent* 1997;10(2):88-96.

- 22 Fan PL, Schumacher RM, Azzolin K, Geary R, Eichmiller FC. Curing-light intensity and depth of cure of resin-based composites tested according to international standards. *J Am Dent Assoc* 2002;133(4):429-34; quiz 491-3.
- 23 Leloup G, Holvoet PE, Bebelman S, Devaux J. Raman scattering determination of the depth of cure of light-activated composites: influence of different clinically relevant parameters. *J Oral Rehabil* 2002;29(6):510-5.
- 24 Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Distribution of transient properties during polymerization of a light-initiated restorative composite. *Dent Mater* 2004;20(6):543-53.
- 25 Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials* 1996;17(24):2313-8.
- 26 Nomoto R, Hirasawa T. Residual monomer and pendant methacryloyl group in light-cured composite resins. *Dent Mater J* 1992;11(2):177-88.
- 27 Nomoto R, Uchida K, Hirasawa T. Effect of light intensity on polymerization of light-cured composite resins. *Dent Mater J* 1994;13(2):198-205.
- 28 Harrington L, Wilson HJ. Determination of radiation energy emitted by light activation units. *J Oral Rehabil* 1995;22(5):377-85.
- 29 Hansen EK, Asmussen E. Visible-light curing units: correlation between depth of cure and distance between exit window and resin surface. *Acta Odontol Scand* 1997;55(3):162-6.
- 30 Pilo R, Oelgiesser D, Cardash HS. A survey of output intensity and potential for depth of cure among light-curing units in clinical use. *J Dent* 1999;27(3):235-41.
- 31 Whitworth JM, Makhani SH, McCabe JF. Cure behaviour of visible light-activated pattern materials. *Int Endod J* 1999;32(3):191-6.
- 32 Tarle Z, Meniga A, Ristic M, Sutalo J, Pichler G. Polymerization of composites using pulsed laser. *Eur J Oral Sci* 1995;103(6):394-8.

- 33 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.
- 34 Hackman ST, Pohjola RM, Rueggeberg FA. Depths of cure and effect of shade using pulse-delay and continuous exposure photo-curing techniques. *Oper Dent* 2002;27(6):593-9.
- 35 Hasegawa T, Itoh K, Yukitani W, Wakumoto S, Hisamitsu H. Effects of soft-start irradiation on the depth of cure and marginal adaptation to dentin. *Oper Dent* 2001;26(4):389-95.
- 36 Kinomoto Y, Torii M. Photoelastic analysis of polymerization contraction stresses in resin composite restorations. *J Dent* 1998;26(2):165-71.
- 37 Kinomoto Y, Torii M, Takeshige F, Ebisu S. Comparison of polymerization contraction stresses between self- and light-curing composites. *J Dent* 1999;27(5):383-9.
- 38 Anusavice KJ. *Phillips's science of dental materials*. 10th ed. Philadelphia: Saunders; 1996.
- 39 Braem M, Lambrechts P, Van Doren V, Vanherle G. The impact of composite structure on its elastic response. *J Dent Res* 1986;65(5):648-53.
- 40 Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent Mater* 1999;15(2):128-37.
- 41 Abe Y, Lambrechts P, Inoue S, Braem MJ, Takeuchi M, Vanherle G, et al. Dynamic elastic modulus of 'packable' composites. *Dent Mater* 2001;17(6):520-5.
- 42 Penn RW. A recording dilatometer for measuring polymerization shrinkage. *Dent Mater* 1986;2(1):78-9.
- 43 Odian G. Principles of polymerization. In. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 1993. p. 108-9.
- 44 Stevens MP. In: *Polymer Chemistry - An introduction*. 3rd ed. New York: Oxford University Press; 1999. p. 295.

- 45 Davidson CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *J Dent* 1997;25(6):435-40.
- 46 Nesmeyanov AN, Nesmeyanov NA. *Fundamentals of Organic Chemistry*. 1st ed. Moscow: Mir Publishers; 1978.
- 47 Nowick AS, Berry BS. Characterization of elastic behavior. In: Press A, editor. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. New York:s.n.; 1972. p. 2-3.
- 48 Venhoven BA, de Gee AJ, Werner A, Davidson CL. Influence of filler parameters on the mechanical coherence of dental restorative resin composites. *Biomaterials* 1996;17(7):735-40.
- 49 Tilbrook DA, Clarke RL, Howle NE, Braden M. Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I. *Biomaterials* 2000;21(17):1743-53.
- 50 Dealy JM, Wissbrun KF. *Melt rheology and its role in plastics processing: theory and applications*. New York: Van Nostrand Reinhold; 1990.
- 51 Ferry JD. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 1980.
- 52 Tager A. *Physical Chemistry of polymers*. 2nd ed. Moscow: Mir Publishers; 1978.
- 53 Ward IM, Hadley DW. Principles of linear viscoelasticity. In: Sons JW, editor. *Mechanical properties of solid polymers*. London: s.n.; 1993. p. 45-75.
- 54 Papadogiannis Y, Lakes RS, Petrou-Americanos A, Theothoridou-Pahini S. Temperature dependence of the dynamic viscoelastic behavior of chemical- and light-cured composites. *Dent Mater* 1993;9(2):118-22.
- 55 Fujii K, Miura K, Omori K, Arikawa H, Kanie T, Inoue K. Effects of thermal cycling on dynamic viscoelastic properties of four commercial resins for crown and bridge. *Dent Mater J* 1999;18(4):430-6.

- 56 Kanayama H, Kanie T, Inoue K. Dynamic viscoelastic properties of photo-activated composite resins containing short glass fibres. *J Oral Rehabil* 2000;27(12):1034-41.
- 57 Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK. Flexural creep deformation and recovery in dental composites. *J Dent* 2001;29(8):545-51.
- 58 Fujii K, Arikawa H, Kanie T, Hamano T, Nishi Y, Nagaoka E. Dynamic viscoelastic properties of commercial glass-fibre reinforced resin used for crowns and bridges. *J Oral Rehabil* 2002;29(9):827-34.
- 59 Vaidyanathan TK, Vaidyanathan J, Cherian Z. Extended creep behavior of dental composites using time-temperature superposition principle. *Dent Mater* 2003;19(1):46-53.
- 60 Billmeyer fw. Rheology and the mechanical properties of polymers. In: Sons JW, editor. *Textbook of polymers science*. 3rd ed. New York; 1984. p. 301-27.
- 61 Williams ML, Landel RF, Ferry JD. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J Am Chem Soc* 1955;77(2):3701-7.
- 62 Creed D. 1, 4-Quinone cycloaddition reactions with alkenes, alkynes, and related compounds. In: Horspool WaS, P. S., editor. *CRC Handbook of organic photochemistry and photobiology*. New York: CRC Press; 1995. p. 737-47.
- 63 Maruyama K, Kubo Y. Photochemical hydrogen abstraction reactions of quinones. In: Horspool WaS, P. S., editor. *CRC Handbook of organic photochemistry and photobiology*. New York: CRC Press; 1995. p. 746-49.
- 64 Allen NS. Photoinitiators for UV and VL: Mechanism and Properties. *J Photochem Photobiol A: Chem* 1996;100(1):101-7.
- 65 Nomoto R. Effect of light wavelength on polymerization of light-cured resins. *Dent Mater J* 1997;16(1):60-73.
- 66 Kalliyana Krishnan V, Yamuna V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *J Oral Rehabil* 1998;25(10):747-51.

- 67 Shortall AC, Harrington E. Temperature rise during polymerization of light-activated resin composites. *J Oral Rehabil* 1998;25(12):908-13.
- 68 Mehl A, Hickel R, Kunzelmann KH. Physical properties and gap formation of light-cured composites with and without 'softstart-polymerization'. *J Dent* 1997;25(3-4):321-30.
- 69 Koran P, Kurschner R. Effect of sequential versus continuous irradiation of a light-cured resin composite on shrinkage, viscosity, adhesion, and degree of polymerization. *Am J Dent* 1998;11(1):17-22.
- 70 Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent* 2004;32(4):321-6.
- 71 Kawaguchi M, Fukushima T, Miyazaki K. The relationship between cure depth and transmission coefficient of visible-light-activated resin composites. *J Dent Res* 1994;73(2):516-21.
- 72 Shortall AC, Wilson HJ, Harrington E. Depth of cure of radiation-activated composite restoratives--influence of shade and opacity. *J Oral Rehabil* 1995;22(5):337-42.
- 73 Harrington E, Wilson HJ. Depth of cure of radiation-activated materials--effect of mould material and cavity size. *J Dent* 1993;21(5):305-11.
- 74 Truffier-Boutry D, Place E, Devaux J, Leloup G. Interfacial layer characterization in dental composite. *J Oral Rehabil* 2003;30(1):74-7.
- 75 Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eur J Oral Sci* 2001;109(4):282-5.
- 76 Kannurpatti AR, Andeson KJ, Anseth JW, Bowman CN. Use of "Living" Radical Polymerizations to Study the Structural Evolution and Properties of Highly Crosslinked Polymer Networks. *J Polym Sci B: Polym Phys* 1997;35(6):2297-307.
- 77 Ferracane JL, Greener EH. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins--methods comparison. *J Dent Res* 1984;63(8):1093-5.

- 78 Park SH, Lee CS. The difference in degree of conversion between light-cured and additional heat-cured composites. *Oper Dent* 1996;21(5):213-7.
- 79 Buschmann MD. Numerical conversion of transient to harmonic response functions for linear viscoelastic materials. *J Biomech* 1997;30(2):197-202.
- 80 Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater* 2001;17(3):221-9.
- 81 Calheiros FC, Braga RR, Kawano Y, Ballester RY. Relationship between contraction stress and degree of conversion in restorative composites. *Dent Mater* In press Jul 2004.
- 82 Ernst CP, Brand N, Frommator U, Rippin G, Willershausen B. Reduction of polymerization shrinkage stress and marginal microleakage using soft-start polymerization. *J Esthet Restor Dent* 2003;15(2):93-103; discussion 104.
- 83 Harris JS, Jacobsen PH, O'Doherty DM. The effect of curing light intensity and test temperature on the dynamic mechanical properties of two polymer composites. *J Oral Rehabil* 1999;26(8):635-9.
- 84 Hofmann N, Markert T, Hugo B, Klaiber B. Effect of high intensity vs. soft-start halogen irradiation on light-cured resin-based composites. Part I. Temperature rise and polymerization shrinkage. *Am J Dent* 2003;16(6):421-30.
- 85 Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 1998;14(1):51-6.
- 86 Dauvillier BS, Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Visco-elastic parameters of dental restorative materials during setting. *J Dent Res* 2000;79(3):818-23.

APÊNDICE

Gráfico 0.1 – Grau de Conversão: Interação Marca do Compósito, Intensidade e Tratamento Térmico. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).

Gráfico 0.2 – Micro-Dureza Knoop: Interação Marca do Compósito, Intensidade e Tratamento Térmico. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).

Gráfico 0.3 – A110 1000 mW/cm²: Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 25 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).

Gráfico 0.4 – A110 1000 mW/cm²: Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 97,4 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).

Gráfico 0.5 – A110 250 mW/cm²: Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 25 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).

Gráfico 0.6 – A110 250 mW/cm²: Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 108,7 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).

Gráfico 0.7 – XRV 1000 mW/cm²: Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 36,4 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).

Gráfico 0.8 – XRV 1000 mW/cm²: Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 109,4 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).

Gráfico 0.9 – XRV 250 mW/cm²: Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 36,4 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).

Gráfico 0.10 – XRV 250 mW/cm²: Módulo de armazenamento E' em função da força aplicada na amostra em duas frequências no ensaio a 109,3 °C. As barras indicam o desvio padrão (n=3).

Gráfico 0.11 – Módulo de Armazenamento E' a 37 °C: Interação Marca do Compósito, Intensidade. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).

Gráfico 0.12 – Módulo de Armazenamento E' na T_g : Interação Marca do Compósito, Intensidade. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).

Gráfico 0.13 – *tand* (tandelta) a 37 °C: Interação Marca do Compósito, Intensidade. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).

Gráfico 0.14 – *tand* (tandelta) na T_g: Interação Marca do Compósito, Intensidade. Letras sobre-escritas iguais indicam semelhança estatística (Tukey 5%).

Gráfico 0.15 – A110 1000 mW/cm²: Gráfico de $E^* \times \log w$. Notar a escala logarítmica expandida com a finalidade de facilitar uma posterior transposição manual com auxílio de papel vegetal.

Gráfico 0.16 – A110 250 mW/cm²: Gráfico de $E^* \times \log w$. Notar a escala logarítmica expandida com a finalidade de facilitar uma posterior transposição manual com auxílio de papel vegetal.

Gráfico 0.17 – XRV 1000 mW/cm²: Gráfico de $E^* \times \log w$. Notar a escala logarítmica expandida com a finalidade de facilitar uma posterior transposição manual com auxílio de papel vegetal.

Gráfico 0.18 – XRV 250 mW/cm²: Gráfico de $E^* \times \log w$. Notar a escala logarítmica expandida com a finalidade de facilitar uma posterior transposição manual com auxílio de papel vegetal.

Gráfico 0.19 – A110 1000 mW/cm²: Curva mestra a 37 °C (regime freqüencial).

Gráfico 0.20 – A110 1000 mW/cm²: $\log a_T$ versus $(T-T_0)$ para ajuste simultâneo do fator de transposição durante a obtenção da curva mestra representada no Gráfico 0.19.

Gráfico 0.21 – A110 1000 mW/cm²: Curva de $\log a_T$ versus $(T - T_o)$ ajustada à equação de Williams–Landel–Ferry. Os valores entre parênteses representam as temperaturas em que cada ponto foi originalmente obtido. O ponto correspondente à temperatura de referência coincide com o valor zero das abscissas. Notar o fator R^2 .

Gráfico 0.22 – A110 250 mW/cm²: Curva mestra a 37 °C (regime freqüencial).

Gráfico 0.23 – A110 250 mW/cm²: loga_T versus (T-To) para ajuste simultâneo do fator de transposição durante a obtenção da curva mestre representada no Gráfico 0.22.

Gráfico 0.24 – A110 250 mW/cm²: Curva de loga_T versus (T-To) ajustada à equação de Williams-Landel-Ferry. Os valores entre parênteses representam as temperaturas em que cada ponto foi originalmente obtido. O ponto correspondente à temperatura de referência coincide com o valor zero das abscissas. Notar o fator R².

Gráfico 0.25 – XRV 1000 mW/cm²: Curva mestra a 37 °C (regime freqüencial).

Gráfico 0.26 – XRV 1000 mW/cm²: $\log a_T$ versus $(T - T_o)$ para ajuste simultâneo do fator de transposição durante a obtenção da curva mestra representada no Gráfico 0.25.

Gráfico 0.27 – XRV 1000 mW/cm²: Curva de $\log a_T$ versus $(T - T_0)$ ajustada à equação de Williams–Landel–Ferry. Os valores entre parênteses representam as temperaturas em que cada ponto foi originalmente obtido. O ponto correspondente à temperatura de referência coincide com o valor zero das abscissas. Notar o fator R^2 .

Gráfico 0.28 – XRV 250 mW/cm²: Curva mestra a 37 °C (regime freqüencial).

Gráfico 0.31 – A110 1000 mW/cm²: Curva mestra a 37 °C em regime temporal (obtida a partir do regime freqüencial – ver Gráfico 0.19)

E_i (MPa)	t_i (s)	h_i (MPa.s)
1812,76	7,09E-04	1,29E+00
876,13	9,53E-03	8,35E+00
494,05	1,28E-01	6,32E+01
896,74	1,72E+00	1,54E+03
509,53	2,31E+01	1,18E+04
913,47	3,10E+02	2,83E+05
369,19	4,16E+03	1,54E+06
751,28	5,59E+04	4,20E+07
-906,24	7,51E+05	-6,81E+08
4125,89	1,01E+07	4,16E+10

Quadro 0.1 – A110 1000 mW/cm²: Constantes E_i (a), t_i (b) e h_i . O tempo de relaxação (ou relaxamento) t e viscosidade h (viscosidade do material na condição experimental) foram obtidos a partir do maior valor de t_i .

Gráfico 0.32 – A110 250 mW/cm²: Curva mestra a 37 °C em regime temporal (obtida a partir do regime freqüencial – ver Gráfico 0.22).

E_i (MPa)	τ_i (s)	η_i (MPa.s)
1812,76	3,13E-04	5,67E-01
876,13	6,41E-03	5,62E+00
494,05	1,32E-01	6,50E+01
896,74	2,70E+00	2,42E+03
509,53	5,54E+01	2,82E+04
913,47	1,14E+03	1,04E+06
369,18	2,33E+04	8,61E+06
751,28	4,78E+05	3,59E+08
-906,24	9,81E+06	-8,89E+09
4125,89	2,01E+08	8,31E+11

Quadro 0.2 – A110 250 mW/cm²: Constantes E_i (a_i), t_i (b_i) e h_i . O tempo de relaxação (ou relaxamento) t e viscosidade h (viscosidade do material na condição experimental) foram obtidos a partir do maior valor de t_i .

Gráfico 0.33 – XRV 1000 mW/cm²: Curva mestra a 37 °C em regime temporal (obtida a partir do regime freqüencial – ver Gráfico 0.25)

E_i (MPa)	t_i (s)	h_i (MPa.s)
2283,00	1,23E-01	2,81E+02
1470,69	1,30E+00	1,91E+03
895,86	1,37E+01	1,23E+04
1840,40	1,45E+02	2,67E+05
987,22	1,53E+03	1,51E+06
1652,87	1,62E+04	2,68E+07
446,28	1,71E+05	7,63E+07
2348,73	1,81E+06	4,24E+09
-662,45	1,91E+07	-1,26E+10
4205,25	2,01E+08	8,47E+11

Quadro 0.3 – XRV 1000 mW/cm²: Constantes E_i (a_i), t_i (b_i) e h_i . O tempo de relaxação (ou relaxamento) t e viscosidade h (viscosidade do material na condição experimental) foram obtidos a partir do maior valor de t_i .

Gráfico 0.34 – XRV 250 mW/cm²: Curva mestra a 37 °C em regime temporal (obtida a partir do regime freqüencial – ver Gráfico 0.28).

E_i (MPa)	t_i (s)	h_i (MPa.s)
-950,65	5,16E-03	-4,91E+00
1962,51	7,18E-01	1,41E+03
1438,23	9,99E+00	1,44E+04
1468,04	1,39E+02	2,04E+05
1372,89	1,93E+03	2,66E+06
1325,66	2,69E+04	3,57E+07
1595,21	3,75E+05	5,98E+08
1502,72	5,21E+06	7,83E+09
211,66	7,25E+07	1,53E+10
3223,56	1,01E+09	3,25E+12

Quadro 0.4 – XRV 250 mW/cm²: Constantes E_i (a), t_i (b) e h_i . O tempo de relaxação (ou relaxamento) t e viscosidade h (viscosidade do material na condição experimental) foram obtidos a partir do maior valor de t_i .