

**INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES DE
COMONÔMEROS, COPOLÍMEROS E COMPÓSITOS A BASE DE
BIS-GMA, DILUÍDO COM TEGDMA OU ANÁLOGOS
SINTETIZADOS DO BIS-GMA (CH₃BIS-GMA E CF₃BIS-GMA)**

ANURADHA PRAKKI

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Bauru, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Odontologia, Área de concentração: Dentística.

**BAURU
2007**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES DE
COMONÔMEROS, COPOLÍMEROS E COMPÓSITOS A BASE DE
BIS-GMA, DILUÍDO COM TEGDMA OU ANÁLOGOS
SINTETIZADOS DO BIS-GMA (CH₃BIS-GMA E CF₃BIS-GMA)**

ANURADHA PRAKKI

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Bauru, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Odontologia, Área de concentração: Dentística.

**Orientador: Prof. Dr. Rafael Francisco
Lia Mondelli**

**BAURU
2007**

P884i

Prakki, Anuradha

Influência de aditivos nas propriedades de comonômeros, copolímeros e compósitos a base de Bis-GMA, diluído com TEGDMA ou análogos sintetizados do Bis-GMA (CH₃Bis-GMA e CF₃Bis-GMA) / Anuradha Prakki. – Bauru, 2007.

111 p. : il. : 30 cm

Tese (Doutorado) – Faculdade de Odontologia de Bauru. Universidade de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Francisco Lia Mondelli

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, por processos fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Assinatura:

ANURADHA PRAKKI

26 de Março de 1975 São José dos Campos – SP	Nascimento
Filiação	Prakki Satyamurty e Prakki Alivelu Mangatayaru
1993-1996	Curso de Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
1998-2000	Estágio nos Departamentos de Materiais Odontológicos e Prótese e, Dentística Restauradora, Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP
2001-2003	Curso de Pós-Graduação em Dentística nível Mestrado, Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo – USP
2003-2007	Curso de Pós-Graduação em Dentística nível Doutorado, Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo – USP
Associações	Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica IADR/AADR Dental Materials Academy

Dedico esse trabalho aos meus pais, Satyamurty e Alivelu, que cursaram todo o Doutorado, escreveram essa tese e hoje, a defendem junto comigo.

“...um professor estaria apenas cumprindo com o seu dever se ele ministrar as aulas com prazer, desenvolver boa didática, se preparar antes do começo de cada aula e organizar a sua agenda para não haver discontinuidades durante o transcorrer do curso...”

Prakki S. Rudimentos de Meteorologia Dinâmica (Prefácio). 1ª edição, 2004.

Agradecimentos

Ao Prof. Kalachandra,

Que acreditou em mim, no meu trabalho e me deu a grandiosa oportunidade de compartilhar dos seus conhecimentos.

Ao Prof. Rafael,

Pela excelente convivência e por acreditar sempre no meu trabalho.

À Padmavathy Tallury (Pós doc Universidade da Carolina do Norte),

Pelos seus ensinamentos de Química e síntese de monômeros.

*Aos Profs. Drs. Steven Offenbacher e Patricia Nobrega Rodrigues Pereira
(Universidade da Carolina do Norte),*

Pela disponibilização irrestrita dos seus laboratórios / materiais / insumos durante o desenvolvimento dos meus experimentos.

Aos Profs. Materiais Dentários,

Prof. Dr. Paulo Amarante de Araujo, Prof. Dr. César Antunes de Freitas, Prof. Dr. Paulo Afonso Silveira Francisconi, pela mizade e forma doce com que me acolheram em seu Departamento.

Aos Profs. Dentística,

Prof. Dr. José Mondelli, Prof. Dr. Aquira Ishikiriama, Prof. Dr. Carlos Eduardo Francischone, Prfa. Dra. Maria Tereza Atta, Prof. Dr. Eduardo Batista Franco, Prof. Dr. Ricardo Marins de Carvalho, Prof. Dr. José Carlos Pereira e Profa. Dra. Maria Fidela de Lima Navarro, pela amizade, ensinamentos e lições de vida.

Ao Renato,

Por todo o amor e companheirismo compartilhados e pelo seu apoio e incentivo antes da minha viagem aos Estados Unidos, ainda que isso o fizesse (de certa forma) sofrer...

À minha família tão amada,

Aruna, Purnima, Helder, Marcos, Luisa, Henrique, André, Juliano, Flávio; Sr. Nilson e D. Felícia, pela paciência nos momentos de ausência.

Aos queridíssimos,

Dani Rios, Heitor Honório, Dani Castilio, Henrique, Khin Thaw, Nazila Alimohammad, Margareth Nunes, Terezinha Barata, Leonardo Costa e Eduardo Bresciani, pela amizade.. é um privilégio conviver com pessoas tão especiais!

À Georgia Macedo, Mirela Shinohara e Miguel Torres,

Que foram grandes presentes reservados pela vida.

Aos colegas de Doutorado,

Fabiano Valera, Angélica Hannas, Diego Regalado, Ana Raquel Benetti, Kyioshi Ishikiriama, Luiz Marquezini, Flávia Pazinato, Anderson Freitas, Sergio Sabio, Margareth Nunes, Terezinha Barata, Eduardo Bresciani e Leonardo Cesar Costa, pelo companheirismo, momentos de brincadeiras, de farra e também pelos desentendimentos, porque sem eles não existe crescimento.

Aos Profs Dr. José Roberto Pereira Lauris e John Preisser (UNC),

Pela colaboração na análise estatística desse trabalho

Aos funcionários e amigos,

Alcides, Lo, Sandrinha, Edmauro, Odemir, Telma, Ovidio, Karen, Beth, Angela, Rita, Eloisa, Valeria, Nelson, Dito, Junior, Zuleika, Cleusa, Giane, Mag, Neusa, Vera, Valéria, Soninha, Rita, Cybelle, Cesar, Salvador (FOB-USP) e Dong Min Ling, Jermain, Russ, Allan, Carol, Khin, Rama Devi, Marcus Randall (UNC) e todos os demais que sempre se mostraram atenciosos e prontos a ajudar.

Agradeço também ao Sr. Douglas C Evans (DuPont Packaging and Industrial Polymers) pela ajuda com os testes de Temperatura de Transição Vítrea. Ao Sr. Alvin Kobashigawa (Kerr Corporation) pelo fornecimento gratuito de alguns reagents químicos e, ao Núcleo de Apoio à Pesquisa/Microscopia Eletrônica Aplicada à Pesquisa Agropecuária da Escola Superior de Agricultura da Universidade de São Paulo –ESALQ-USP, na pessoa do Prof. Dr. Elliot Watanabe Kitajima, pelo uso do microscópio eletrônico de varredura.

Agradeço ao Governo do Estado de São Paulo, por ter me dado a oportunidade do ensino de qualidade e gratuito na graduação em Odontologia (UNICAMP) e pós-graduação (Mestrado e Doutorado – FOB/USP).

*A maior parte dos materiais e reagentes adquiridos para a execução do presente estudo foram comprados com auxílio da **NIH-NIDCR R01 DE 15267**.*

*Agradeço a **CAPES** por ter me apoiado financeiramente durante o curso de Doutorado e durante o estágio de 1 ano no exterior, programa Doutorado Sanduíche (Universidade da Carolina do Norte, EUA, **CAPES BEX 3401049**).*

Finalmente, agradeço a Deus, porque sem Ele...

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XVII
RESUMO	XXI
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	5
3 PROPOSIÇÃO	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
5 RESULTADOS	51
6 DISCUSSÃO	67
7 CONCLUSÃO	81
ANEXOS	85
REFERÊNCIAS	101
<i>ABSTRACT</i>	109

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 2.1	Polimerização do metilmetacrilato e formação do polimetilmetacrilato através de reação por adição	7
Figura 2.2	Resina epóxica: o diglicidil éter do bisfenol A	8
Figura 2.3	Estrutura molecular do Bis-GMA (bisfenol glicidil dimetacrilato)	9
Figura 2.4	Fotopolimerização dos dimetacrilatos	10
Figura 2.5	Estrutura molecular do TEGDMA (trietileneglicoldimetacrilato)	10
Figura 2.6	Estrutura molecular do Bis-GMA etoxilado	16
Figura 2.7	Estrutura molecular do Bis-GMA propoxilado fluorinado	17
Figura 2.8	Estrutura molecular do Bis-GMA propoxilado	17
Figura 4.1	Modificações realizadas na estrutura molecular do Bis-GMA	28
Figura 4.2	Esquema da reação de propoxilação do bisA (x=H) ou 6F bisA (x=F)	29
Figura 4.3	Esquema da reação de metacrilatação do CH ₃ BisA (X = H; Y = CH ₃) ou CF ₃ BisA (X = F; Y = CH ₃)	30
Figura 4.4	¹³ C RMN do análogo CH ₃ Bis-GMA	32
Figura 4.5	¹ H RMN do análogo CH ₃ Bis-GMA	33
Figura 4.6	¹³ C RMN do análogo CF ₃ Bis-GMA	34
Figura 4.7	¹ H RMN do análogo CF ₃ Bis-GMA	35
Figura 4.8	Termograma obtido no DSC para o copolímero Bis-GMA/TEGDMA/Diquetona quando escaneado de -90 °C a +80 °C	40
Figura 4.9	Propoxilação do Bisfenol A	47
Figura 4.10	Remoção de solvente com rotavapor	47
Figura 4.11	Cromatografia de camada fina	47
Figura 4.12	Coluna cromatográfica	47
Figura 4.13	Viscosímetro (Brookfield)	47
Figura 4.14	Picnômetro de água	47
Figura 4.15	Goniômetro	49
Figura 4.16	Teste de resistência flexural	49
Figura 4.17	Teste de tração diametral	49
Figura 4.18	Perfilômetro/Rugosímetro	49
Figura 4.19	Máquina de escovação simulada	49

Figura 4.20	Microdurômetro	49
Figura 5.1	Fotomicrografias da superfície do compósito Bis-GMA/CF ₃ Bis-GMA (5.1a. compósito controle antes da escovação; 5.1b. compósito controle após escovação; 5.1c. compósito com 24 mol% de propanal após escovação) (Imagem original 750X)	61
Figura 5.2	Fotomicrografias da superfície do copolímero Bis-GMA/TEGDMA (5.2a. copolímero controle antes da escovação; 5.2b. copolímero controle após escovação) (Imagem original 750X)	63
Figura 5.3	Fotomicrografias da superfície do copolímero Bis-GMA/CH ₃ Bis-GMA (5.3a. copolímero controle antes da escovação; 5.3b. copolímero controle após escovação) (Imagem original 750X)	63
Figura 5.4	Fotomicrografias da superfície do compósito Bis-GMA/CH ₃ Bis-GMA (5.4a. compósito com 24 mol% de diquetona após escovação; 5.4b. compósito com 32 mol% de diquetona após escovação) (Imagem original 750X)	65
Figura 5.5	Fotomicrografias da superfície do copolímero Bis-GMA/CF ₃ Bis-GMA (5.5a. copolímero com 24 mol% de propanal após escovação; 5.5b. copolímero com 32 mol% de propanal após escovação) (Imagem original 750X)	65
Figura 6.1	Estrutura molecular dos aditivos empregados (a. Aldeído e b. Diquetona)	71

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 4.1	Reagentes e solventes empregados para síntese de monômeros	27
Tabela 4.2	Materiais empregados no preparo das resinas/compósitos experimentais	36
Tabela 4.3	Fase I: grupos avaliados	38
Tabela 4.4	Fase II: grupos avaliados	41
Tabela 4.5	Fase III: grupos avaliados	43
Tabela 5.1	Viscosidade, contração de polimerização e grau de conversão dos comonômeros avaliados	54
Tabela 5.2	Valores de T_g e ângulos de contato dos comonômeros	55
Tabela 5.3	Valores de resistência flexural e módulo de elasticidade dos compósitos avaliados	56
Tabela 5.4	Valores de módulo de resiliência e tração diametral dos compósitos avaliados	57
Tabela 5.5	Desgaste (μm) dos compósitos e copolímeros experimentais avaliados	58
Tabela 5.6	Rugosidade ($Ra/\mu\text{m}$) inicial, final, alteração em porcentagem (%) e desvios padrão dos compósitos e copolímeros experimentais avaliados	59
Tabela 5.7	Microdureza (NDK) inicial, final, alteração em porcentagem (%) e desvios padrão dos compósitos e copolímeros experimentais avaliados	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Bis-GMA	Bisfenol glicidil dimetacrilato
TEGDMA	Trietileneglicoldimetacrilato
UEDMA/UDMA	Uretano dimetacrilato
HEMA	2-hidroxietilmetacrilato
CH ₃ Bis-GMA	Bisfenol glicidil dimetacrilato propoxilado
CF ₃ Bis-GMA	Bis-GMA propoxilado fluorinado
cps	Centipoise
et al.	e colaboradores
Fig.	Figura
Figs.	Figuras
nm	Nanometro
mPas	Mili Pascal por segundo
°C	Graus Celsius
EOC	Espiro ortocarbonatos
%	Por cento
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
Hbis-GMA/Bis-EMA	Bisfenol glicidil dimetacrilato etoxilado
Pas	Pascal por segundo
EDMA	Etileneglicoldimetacrilato
TEGDA	Trietileneglicoldiacrilato
TTEEGDA	Tetraetileneglicoldiacrilato
FTEGDMA	Trietileneglicoldimetacrilato fluorinado
Mol%	Mol por cento
J	Joule
T _{ebu}	Temperatura de ebulição
T _{íus}	Temperatura de fusão
ml	Mililitro
TLC	<i>Thin layer chromatography</i>
µl	Microlitros
cm	Centímetro
RMN	Ressonância magnética nuclear

MPa	Mega-pascal
mW/cm ²	Miliwatt por centímetro quadrado
min	Minuto
THF	Tetrahidrofurano
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
HCl	Ácido clorídrico
NaCl	Cloreto de sódio
CQ	Canforoquinona
DMPT	<i>N,N</i> -dimetil- <i>p</i> -toluidina
µm	Micrometros
η	Viscosidade
rpm	Rotações por minuto
α	nível de significância estatística
X	número de vezes (aumento)
%P	Porcentagem de contração de polimerização
d _p	Densidade polímero
d _m	Densidade monômero
%GC	Porcentagem do grau de conversão
FT-IR	<i>Fourier transformer infra red spectroscopy</i>
T _g	Temperatura de transição vítrea
DSC	<i>Differential scanning calorimeter</i>
h	Hora
mm	Milímetro
s	Segundo
θ	Ângulo de contato
RF	Resistência flexural
E	Módulo de elasticidade
GPa	Giga pascal
R	Módulo de resiliência
TD	Tração diametral
BT	Bis-GMA/TEGDMA
BTA (24)	Bis-GMA/TEGDMA aldeído 24%
BTD (24)	Bis-GMA/TEGDMA diquetona 24%

BTA (32)	Bis-GMA/TEGDMA aldeído 32%
BTD (32)	Bis-GMA/TEGDMA diquetona 32%
BCH ₃	Bis-GMA/CH ₃ Bis-GMA
BCH ₃ A (24)	Bis-GMA/CH ₃ Bis-GMA aldeído 24%
BCH ₃ D (24)	Bis-GMA/CH ₃ Bis-GMA diquetona 24%
BCH ₃ A (32)	Bis-GMA/CH ₃ Bis-GMA aldeído 32%
BCH ₃ D (32)	Bis-GMA/CH ₃ Bis-GMA diquetona 32%
BCF ₃	Bis-GMA/CF ₃ Bis-GMA
BCF ₃ A (24)	Bis-GMA/CF ₃ Bis-GMA aldeído 24%
BCF ₃ D (24)	Bis-GMA/CF ₃ Bis-GMA diquetona 24%
BCF ₃ A (32)	Bis-GMA/CF ₃ Bis-GMA aldeído 32%
BCF ₃ D (32)	Bis-GMA/CF ₃ Bis-GMA diquetona 32%
A	Aldeído
D	Diquetona
Lt	Limite de tracejamento
Lc	Filtro
<i>Ra</i>	Rugosidade aritmética
g	Gramas
MFP	Mono flúor fosfato
NDK	Número de dureza Knoop
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ρ	Probabilidade
d.p.	Desvio padrão
λ_{\max}	Espectro máximo de absorção de luz
pg.	Página

Resumo

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência de dois aditivos, *propionaldehyde* (propanal aldeído) e *2,3-butanedione* (diacetona diacetil), nas propriedades de comonômeros, copolímeros e resinas compostas à base de Bis-GMA, quando diluído com TEGDMA, Bis-GMA propoxilado ($\text{CH}_3\text{Bis-GMA}$) e Bis-GMA propoxilado fluorinado ($\text{CF}_3\text{Bis-GMA}$). Comonômeros, copolímeros e compósitos experimentais foram preparados combinando Bis-GMA com TEGDMA, $\text{CH}_3\text{Bis-GMA}$, $\text{CF}_3\text{Bis-GMA}$ e, aldeído (24 e/ou 32 mol%) e diacetona (24 e/ou 32 mol%). No caso dos compósitos, partículas híbridas silanizadas (bário aluminossilicato; 60 peso%) foram adicionadas aos comonômeros. Para a fotopolimerização, adicionou-se canforoquinona (0,2 peso%) e *N,N*-dimetil-*p*-toluidina (0,2 peso%). Os comonômeros e copolímeros experimentais tiveram as seguintes propriedades avaliadas: viscosidade, contração de polimerização, grau de conversão, ângulo de contato (em esmalte, dentina e vidro), temperatura de transição vítrea (DSC e equação de Fox), microdureza, alteração de rugosidade superficial e desgaste por abrasão. Os compósitos experimentais, tiveram avaliadas as seguintes propriedades: resistência flexural, módulo de elasticidade, tração diametral, módulo de resiliência, microdureza, alteração de rugosidade superficial e desgaste por abrasão. Os sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/ $\text{CH}_3\text{Bis-GMA}$ tiveram suas propriedades significativamente alteradas pela incorporação de aditivos (propanal ou diacetona). Os aditivos (propanal/diacetona) não influenciaram de forma significativa as propriedades do sistema Bis-GMA/ $\text{CF}_3\text{Bis-GMA}$. O efeito dos aditivos nas propriedades dos materiais analisados relaciona-se à sua habilidade em aumentar o grau de conversão de alguns sistemas resinosos.

Palavras-chave: Resinas compostas. Aditivos. Análogos do Bis-GMA. Monômeros diluentes. Propriedades mecânicas.

1 Introdução

1 INTRODUÇÃO

As resinas compostas foram desenvolvidas para substituir o cimento de silicato e a resina acrílica nos procedimentos restauradores diretos estéticos. As primeiras formulações, desenvolvidas por BOWEN⁶, 1962, combinavam uma matriz polimérica (Bis-GMA) unidas à partículas de cerâmica por um adesivo interfásico (silano). Embora o Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxi-prop-1-oxi)fenil]propano) seja há mais de 40 anos a base monomérica da maioria das resinas compostas comercializadas, esse material apresenta uma série de desvantagens. Sua alta viscosidade (12×10^5 cps) que deriva da elevada força de atração intermolecular entre os átomos de hidrogênio contidos nos seus grupamentos hidroxila^{24,26}, limita o seu manuseio, grau de conversão e a incorporação de partículas inorgânicas e, por esse motivo, deve ser diluído com monômeros dimetacrilatos fluidos¹². Em particular, o TEGDMA (trietilene-glicoldimetacrilato) tem sido amplamente utilizado para essa finalidade.

No entanto, enquanto a incorporação do TEGDMA ao Bis-GMA leva a diminuição da viscosidade e ao aumento do grau de conversão, sua adição acarreta também em uma série de desvantagens ao sistema como: 1) aumento da contração de polimerização, cujo estresse pode resultar na formação de fendas entre a estrutura dental e a restauração e, por conseqüência, acentuada infiltração marginal¹²; 2) aumento da sorção de água pelo polímero levando a alterações em suas propriedades mecânicas⁴¹ e 3) por se tratar de um monômero relativamente hidrofílico e com alta difusibilidade pelos tecidos, problemas relacionados à biocompatibilidade¹⁹.

Com o intuito de se obter monômeros de baixa viscosidade capazes de substituir o TEGDMA nas resinas, monômeros dimetacrilatos propoxilados análogos do Bis-GMA como o CH₃Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-metacriloxi-prop-1-oxi)fenil]propano) e o CF₃Bis-GMA (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis[4-(2-metacriloxi-prop-1-oxi)fenil]propano) foram sintetizados^{26,60}. A substituição das hidroxilas pendentes reduziu significativamente a viscosidade e sorção de água desses monômeros^{26,60}. Além disso, os análogos apresentaram reduzida contração de polimerização quando comparados ao TEGDMA^{46,60}. Entretanto, ao se avaliar a influência desses diluentes análogos (CH₃Bis-GMA e CF₃Bis-GMA) nas propriedades mecânicas de compósitos a base de Bis-GMA, embora o sistema Bis-GMA/CH₃Bis-GMA tivesse apresentado maiores valores de microdureza superficial,

o sistema Bis-GMA/TEGDMA exibiu superior resistência flexural⁴⁵. O TEGDMA é um monômero de cadeia molecular linear, flexível e apresenta alto grau de conversão⁶⁵ o que contribui para a obtenção dos resultados acima mencionados.

Objetivando elevar as propriedades mecânicas de algumas resinas compostas experimentais (Bis-GMA/TEGDMA and UEDMA/HEMA), o propanal aldeído e diquetona diacetil foram empregados como agentes potencializadores de formação de ligações cruzadas^{51,52}. Verificou-se que a incorporação desses aditivos, elevou de forma significativa o seu grau de conversão e suas propriedades mecânicas como, resistência flexural, módulo de elasticidade e resistência ao desgaste⁵⁵. A diminuição na quantidade de duplas ligações não reagidas nessas resinas, também foi constatada^{47,48}. Vários estudos vêm de fato demonstrando que a quantidade de duplas ligações não reagidas em uma resina é inversamente proporcional à suas propriedades mecânicas^{34,47}.

Considerando a possibilidade desses aditivos elevarem as propriedades mecânicas de resinas compostas, a proposta geral do presente trabalho foi avaliar a influência do aldeído e diquetona nas propriedades de comonômeros, copolímeros e compósitos experimentais a base de Bis-GMA quando diluído com o TEGDMA, CH₃Bis-GMA ou CF₃Bis-GMA.

2 Revisão de literatura

2 REVISÃO DE LITERATURA

A história dos monômeros resinosos inicia-se em 1843 quando o pesquisador alemão Redtenbacher descobriu o ácido acrílico³⁵. Por volta de 1900, o ácido metacrílico e seus ésteres como o metilmetacrilato foram também sintetizados e polimerizados. O metilmetacrilato polimeriza-se através de reação por adição das suas duplas ligações de carbono formando o polimetilmetacrilato (Figura 2.1). Este material foi amplamente empregado como base para dentaduras e restaurações indiretas. A descoberta na década de 40 do sistema de polimerização peróxido de benzoila - amina terciária⁴⁹, permitiu que o metilmetacrilato se polimerizasse em temperatura ambiente, de onde se desenvolveram as resinas para restaurações diretas. O cimento de silicato, que até então constituía-se no único material estético de restauração direta, sofria alta degradação por ácidos e suas restaurações apresentavam vida útil bastante curta²⁰. Assim, as expectativas sobre o desempenho clínico das restaurações de polimetilmetacrilato eram muito grandes.

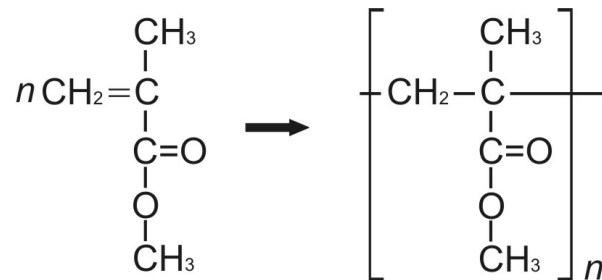


Figura 2.1 - Polimerização do metilmetacrilato e formação do polimetilmetacrilato através de reação por adição.

Infelizmente, observou-se clinicamente que essas resinas apresentavam contração de polimerização muito acentuada, alto coeficiente de expansão térmico linear, elevada descoloração e estavam geralmente associadas à alta incidência de cáries secundárias⁴². Motivado por todas essas limitações do polimetilmetacrilato, BOWEN⁵, 1956, desenvolveu outra resina sintética que pudesse ser empregada em restaurações diretas. Tratava-se das resinas epóxicas (Figura 2.2), que caracterizavam-se pela capacidade de polimerização em temperatura ambiente com menor contração de polimerização. Neste caso a polimerização se dava

através dos grupamentos epóxicos (anéis com três átomos que continham oxigênio) que eram bastante instáveis. Os resultados com a primeira resina epóxica (que possuía partículas de cerâmica ou quartzo agregadas) pareceram promissores uma vez que esta apresentava adequado coeficiente térmico linear e estabilidade de cor⁵. Entretanto, pelo fato das resinas epóxicas apresentarem polimerização extremamente lenta, esses compósitos não puderam ser empregados em restaurações diretas. A incorporação de partículas inorgânicas às resinas já havia sido proposta em 1951³¹. Por definição, compósito é a combinação tridimensional de pelo menos dois materiais quimicamente diferentes com uma interface distinta os separando¹. No caso dos compósitos restauradores, em Odontologia, trata-se da mistura de uma matriz orgânica e partículas inorgânicas.

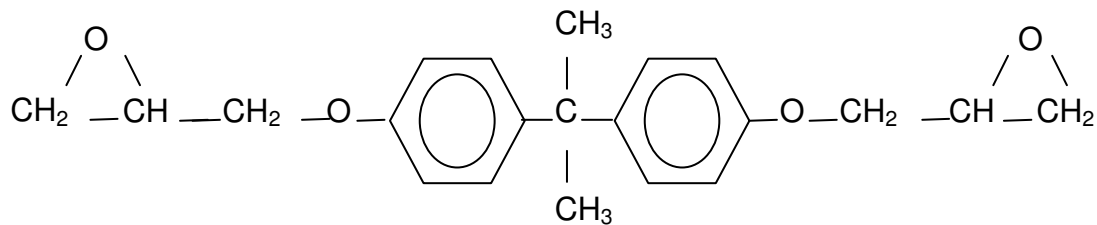


Figura 2.2 - Resina epóxica: o diglicidil éter do bisfenol A.

Subseqüentemente, BOWEN⁶, 1962, sintetizou um novo monômero que deu início à era das resinas compostas dentais. Essa resina, o Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacril-oxipropoxi)fenil]propano) (Figura 2.3) é muito similar à resina epóxica. A diferença é que os grupamentos epóxicos da resina epóxica haviam sido substituídos por grupamentos metacrilatos. Essa resina foi sintetizada pela combinação entre o bisfenol A e o glicidil metacrilato⁶. Sua polimerização se dava através das duplas ligações de carbono dos grupamentos metacrilatos. A diferença em relação ao metilmetacrilato se dá pela estrutura química molecular com cadeia mais longa, que confere menor volatilidade, menor contração de polimerização e resinas com maior rigidez. As primeiras formulações de compósitos desenvolvidas por BOWEN⁶, 1962, combinavam uma matriz polimérica (Bis-GMA) unidas à partículas de cerâmica por um adesivo interfásico (silano). A partir de então, restaurações dentais estéticas a base de resinas compostas têm se tornado cada vez mais populares e o Bis-GMA é até os dias de hoje a principal base monomérica das resinas compostas encontradas comercialmente.

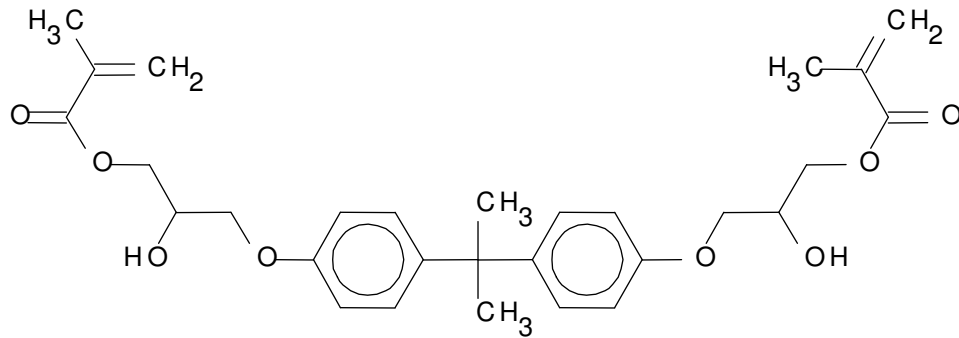


Figura 2.3 - Estrutura molecular do Bis-GMA (bisfenol glicidil dimetacrilato).

As resinas compostas atuais são formadas por uma matriz orgânica (dimetacrilatos) e partículas inorgânicas (quartzo, cerâmicas, óxidos de bário, sílica) silanizadas. Além desses, outros componentes como iniciadores e inibidores de polimerização, pigmentos e opacificadores são misturados à matriz resinosa. A sua fotopolimerização, sistema esse desenvolvido em 1978⁴³, se dá através de um sistema fotoiniciador (canforoquinona) e ativador (amina terciária). Quando a canforoquinona é exposta à luz em uma determinada faixa de comprimento de onda (450 a 500 nm) entra em um estado de excitação. Ao interagir com a amina resulta na formação de radicais livres. Estes por sua vez, que apresentam elétrons sem par buscam ligações com as unidades de duplas ligações de carbono dos monômeros (C=C). As duplas ligações de carbono são quebradas, tendem a se ligar umas às outras, resultando na formação de uma cadeia longa, os polímeros¹ (Figura 2.4). Se durante o processo de polimerização, todos os grupos metacrilatos reagissem entre si, haveria a formação de uma rede polimérica tridimensional perfeita. Entretanto, alguns monômeros reagem apenas através de um dos metacrilatos. Além disso, o aumento do peso molecular durante a polimerização resulta na diminuição da mobilidade do sistema e conseqüente restrição da difusão da reação. Assim, monômeros e oligômeros também fazem parte da rede polimérica final.

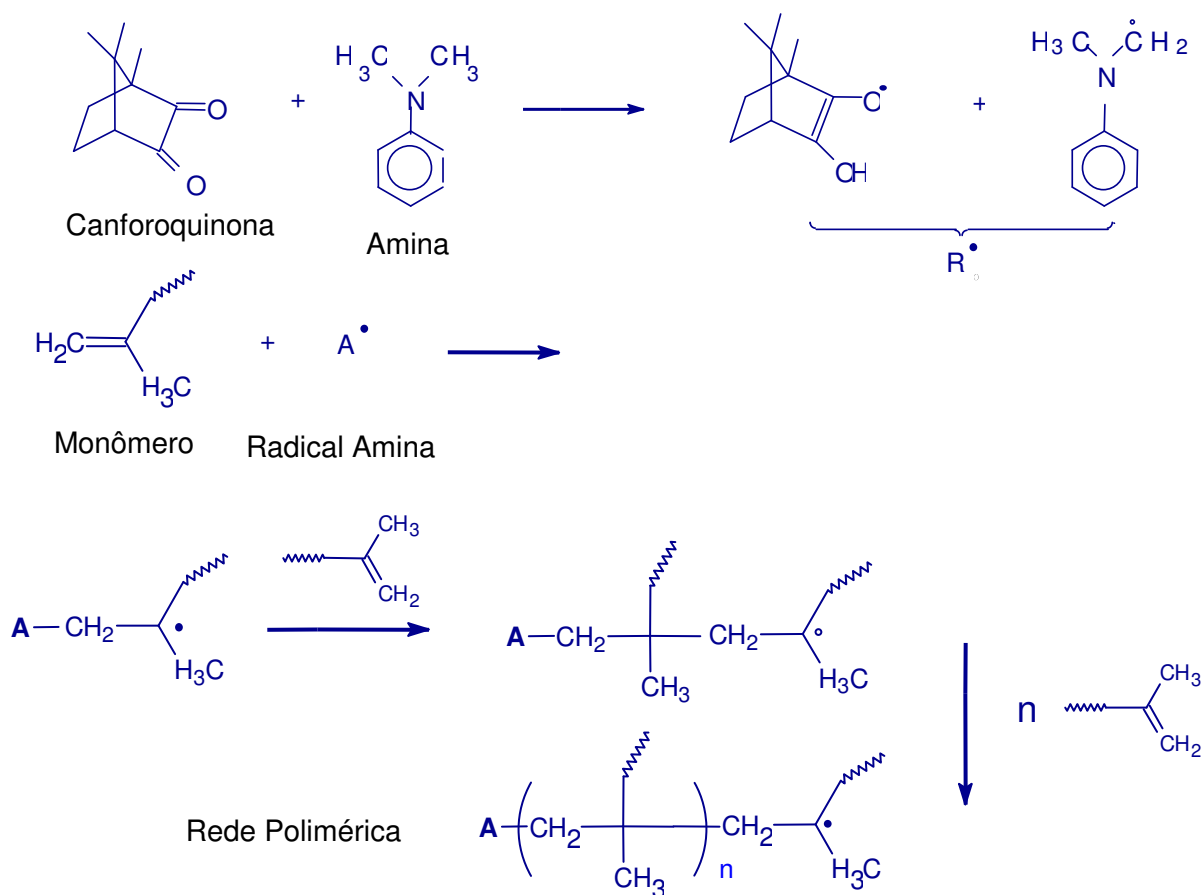


Figura 2.4 - Esquema da reação de fotopolimerização dos dimetacrilatos⁴³.

O Bis-GMA, como já citado, constitui-se de uma molécula longa e aromática. Além disso, possui grupamentos pendentes de hidroxila que conferem alta sorção de água aos monômeros²⁶. Sua alta viscosidade que deriva da elevada força de atração molecular causada pelos átomos de hidrogênio contidos nos seus grupamentos hidroxila^{24,26}, limita o grau de conversão, seu manuseio e a incorporação de partículas inorgânicas e por esses motivos, deve ser diluído com monômeros dimetacrilatos fluidos¹². Em particular, o TEGDMA (trietilenglicoldimetacrilato) tem sido amplamente utilizado para esse fim (Figura 2.5).

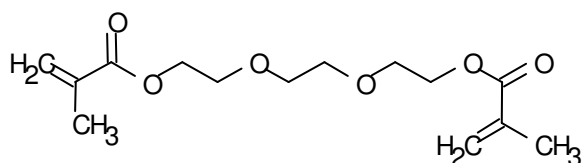


Figura 2.5 - Estrutura molecular do TEGDMA (trietilenglicoldimetacrilato).

Exemplificando, enquanto a viscosidade da água é de 1 mPas (23 °C), a viscosidade do Bis-GMA está em torno de 1×10^6 mPas (23 °C) e a do TEGDMA, de aproximadamente 10 mPas (23 °C)⁴⁹. No entanto, enquanto a incorporação do TEGDMA ao Bis-GMA leva a diminuição da viscosidade e ao aumento do grau de conversão, sua adição acarreta também em uma série de desvantagens aos sistemas resinosos como aumento da contração de polimerização¹² que leva à infiltração marginal. Por se tratar de um monômero hidrofílico (devido a presença de éteres hidrofílicos)^{27,15} a incorporação do TEGDMA leva também ao aumento da sorção de água pelo polímero e conseqüentes alterações em suas propriedades mecânicas⁴¹ como diminuição da resistência ao desgaste e problemas relacionados à biocompatibilidade¹⁹.

Para melhorar o desempenho clínico das resinas compostas, investigações vêm sendo realizadas em diversas áreas como:

- Emprego de diferentes fontes de luz, técnicas de inserção e polimerização da resina composta^{7,14}.
- Estudo do tipo e quantidade de partículas inorgânicas associadas às resinas⁷⁴.
- Liberação de flúor, agentes antibacterianos e fosfato de cálcio amorfo pelas resinas compostas, que possam inibir o surgimento de cáries secundárias ou remineralizar a estrutura dental^{22,66}.
- Síntese de novos monômeros resinosos e a incorporação de aditivos à esses sistemas^{39,56}.

Os citados sistemas monoméricos para resinas compostas, devem preencher alguns requisitos relacionados à facilidade do seu manuseio e síntese, estabilidade, baixa toxicidade e elevadas propriedades mecânicas. Atualmente, o desenvolvimento de novos monômeros resinosos é principalmente motivado pela possibilidade de contornar problemas como contração de polimerização⁷, sorção de água e resistência ao desgaste³⁹. Neste contexto, o enfoque dos próximos tópicos deste presente capítulo será dado à revisão de alguns estudos relacionados à formulação e desenvolvimento de monômeros alternativos ao sistema clássico Bis-GMA/TEGDMA aplicados às resinas compostas restauradoras.

2.1 Monômeros com abertura de anéis

A contração volumétrica de polimerização resulta da conversão das distâncias de ligações de van der Waals entre os monômeros em distâncias de ligações covalentes. Uma vez que a distância que separa os monômeros em ligações de van der Waals é três vezes maior que a das covalentes, a formação de várias ligações covalentes durante o processo de polimerização, produz uma substancial contração volumétrica de polimerização. Uma forma de se prevenir essa indesejada contração, envolve o emprego de monômeros que se polimerizam através do processo de dupla abertura de anéis, onde duas ligações se quebram para cada nova ligação formada³⁷. Vários monômeros com abertura de anéis estão sendo estudados, entre eles, os espiro ortocarbonatos têm sido os mais pesquisados por apresentar os mais significantes valores de expansão de polimerização⁹.

2.1.1 *Espiro ortocarbonatos*

Em 1972, BAILEY³ introduziu a polimerização de monômeros policíclicos com abertura de anel como os espiro ortocarbonatos (EOC). Esses materiais, apresentam contração de polimerização próximo de zero ou expansão durante o processo de polimerização. Um ortocarbonato é um éster de um ácido ortocarboxílico ou seja, existem quatro átomos de oxigênio ligados à um átomo de carbono. A designação espiro indica que este carbono é comum à dois (monômeros bicíclicos) ou quatro (monômero alicíclico) anéis, neste último, dois de cada lado³. A primeira aplicação de um EOC em uma resina dental ocorreu em 1979⁷³. Um EOC cristalino foi incorporado em dimetacrilatos convencionais (como o Bis-GMA) mas não apresentou, entretanto, adequada dissolução e portanto não reagiu adequadamente com a resina em temperatura ambiente. É interessante destacar que embora a utilização do EOC como homopolímero para aplicação em resinas compostas fosse o ideal, devido à sua expansão de polimerização em torno de 3.5%¹³, a sua polimerização em temperatura ambiente não é adequada e por esse motivo são associados à monômeros dimetacrilatos para produzir o efeito de redução ou controle da contração de polimerização⁶⁸. Posteriormente, uma série de outros EOCs foram sintetizados, todos eles apresentando desvantagens quando incorporados à monômeros como Bis-GMA, EBPDMA ou TEGDMA³⁹. As principais delas relacionam-se a baixa capacidade de diluição (dificultando a sua incorporação

às resinas), menor reatividade comparados ao metacrilatos (necessitam de maior exposição à luz para polimerizar), abertura incompleta dos anéis em temperatura ambiente (enfraquecendo o seu potencial em reduzir a contração de polimerização), alta sensibilidade à água (queda na estabilidade) e finalmente, esses materiais tendem a descolorir. Ao avaliar o efeito da incorporação de seis diferentes tipos de EOCs em resinas compostas à base de Bis-GMA/TEGDMA, MOON et al.³⁷, 2005, verificaram queda significativa nos valores de contração de polimerização sem que houvesse comprometimento das propriedades mecânicas (tração diametral e resistência flexural). No entanto, essa redução foi proporcional ao aumento do tempo necessário para polimerização.

2.1.2 Éteres cíclicos

O interesse sobre monômeros a base de éteres cíclicos aumentou muito por apresentar contração de polimerização relativamente baixa e superiores propriedades mecânicas, quando comparado aos dimetacrilatos. Além disso, esses materiais apresentam a vantagem de ser pouco sensíveis ao oxigênio. No entanto, entre os problemas relacionados podemos citar, baixa velocidade de polimerização em temperatura ambiente, elevada sensibilidade às bases e ácidos e elevada sorção de água³⁹.

2.2 Cristais Líquidos

Os monômeros de cristal líquido apresentam por característica disposição molecular altamente ordenada. As propriedades favoráveis resultantes desse arranjo estrutural são baixa viscosidade, baixa contração de polimerização, alto grau de conversão e superiores propriedades mecânicas resultantes de uma molécula polimérica flexível. Demonstrou-se que polímeros de cristal líquido apresentam melhor desempenho na sua fase cristal líquido comparado à fase cristal²¹. Entretanto, essa categoria de monômeros apresenta ponto de fusão geralmente em temperaturas elevadas, superiores a 80 °C, resultando em complicada condição de polimerização e baixa aplicabilidade na Odontologia. Além disso, a síntese de monômeros de cristal líquido é relativamente mais dispendiosa quando comparada aos convencionais dimetacrilatos³⁹ e o processo de purificação é extremamente difícil resultando em um 'rendimento' muito pequeno. Em 2004,

SATSANGI et al.⁶² desenvolveram cristais líquidos para Odontologia cuja síntese e purificação são aparentemente mais simplificadas. Seus compósitos apresentaram contrações de polimerização variando de 2.3% a 7.2% (valores esses menores que os controles empregados - resina composta comercial, 8.3%) e baixa citotoxicidade. A reduzida contração desses monômeros é explicada pelo fato de se tratar de materiais nemáticos (arranjo molecular compactado) que polimerizados à temperaturas entre 25 °C e 35 °C se transformam em materiais isotrópicos (arranjo molecular mais maleável e aleatório), essa transformação produz uma expansão que compensaria a contração gerada pela polimerização⁶².

2.3 Monômeros dendríticos ou hiper ramificados

Trata-se de monômeros com estrutura molecular hiper ramificada (tetrametacrilatos ou multi-metacrilatos). Sua síntese é relativamente simples, mais simplificada que a dos cristais líquidos, por exemplo, e apresentam por característica baixa viscosidade e baixa contração de polimerização. No entanto, os seus correspondentes polímeros apresentaram também baixa resistência flexural e baixo módulo de elasticidade³⁹. Isso é atribuído ao fato desses monômeros serem alifáticos e extremamente flexíveis. Recentemente, melhores resultados para esta categoria de monômeros foram relatados³³. Nesse estudo, monômeros hiper ramificados (poliesteramidas/Hybrane, dendripoliâmidas/Epox e poliesters/Boltorn) foram incorporados ao Bis-GMA, HEMA e TEGDMA resultando em melhoras nas propriedades mecânicas dos respectivos polímeros quando comparadas aos primeiros monômeros hiper ramificados sintetizados. Embora a aplicação desses materiais pareça promissora, devido à sua baixa viscosidade e facilidade de incorporação aos monômeros comumente empregados (Bis-GMA/TEGDMA), as propriedades mecânicas ainda precisam ser melhoradas.

2.4 Monômeros Radiopacos

Uma característica importante que os materiais restauradores devem apresentar é um certo grau de radiopacidade. Isso clinicamente facilitaria a detecção de cáries secundárias, defeitos marginais e demais imperfeições em avaliações radiográficas. Adequada radiopacidade também permite melhor visualização de ponto de contato e contorno interproximal⁴ das restaurações. De

acordo com a ISO (ISO 4049, 1988) a radiopacidade de materiais restauradores deve ser superior à dentina. No caso das resinas compostas, esta característica é atribuída à quantidade de partículas de carga inorgânica nelas incorporadas, o que se torna um problema para resinas sem carga ou com baixa quantidade de carga como os cimentos resinosos e as resinas fluidas. No sentido de contornar esse problema, matrizes orgânicas radiopacas contendo iodina ou bromina (que se ligam aos anéis aromáticos dos monômeros) foram desenvolvidas⁵⁸. Esses monômeros possuem alta radiopacidade mesmo sem a incorporação de carga inorgânica. Entretanto, características relacionadas ao seu grau de conversão e viscosidade ainda devem ser aprimoradas.

2.5 Uretano dimetacrilatos

A síntese do primeiro tipo de uretano dimetacrilato ocorreu em 1973¹⁷. Trata-se de monômeros com peso molecular semelhante ao Bis-GMA no entanto, apresentam menor viscosidade (UDMA: 11×10^3 mPas; 23 °C)⁴⁹. O monômero desse tipo mais comumente empregado é o UDMA (ou UEDMA), que é o produto da reação entre 2-hidroxietil metacrilato e o 2,4,4-trimetilhexametilenediisocianato. Comercialmente, esse monômero é empregado como homopolímero ou em combinação com outros monômeros como Bis-GMA e TEGDMA. As vantagens do UDMA relacionam-se à baixa viscosidade e alta flexibilidade das ligações uretanas o que pode resultar em maior resiliência do polímero. Além disso, existem indicações de que esses monômeros apresentam maior grau de conversão quando comparados ao sistema Bis-GMA/TEGDMA⁴⁹.

2.6 Análogos do Bis-GMA

O Bis-GMA (Figura 2.3) é a base da maior parte das resinas compostas comercializadas. Isso se deve às suas características de relativa baixa contração (6,4%), rápida polimerização e baixa volatilidade²⁵. No entanto, suas deficiências (que induzem a incorporação de monômeros diluentes alterando as suas propriedades) como alta viscosidade e baixo grau de conversão²⁸, vêm estimulando o desenvolvimento de seus análogos. Considerando que a alta viscosidade do Bis-GMA deriva da elevada força de atração dos átomos de hidrogênio dos grupamentos hidroxila²⁴, o raciocínio básico para a síntese dos seus

análogos consiste na substituição da hidroxila pendente da cadeia molecular por diferentes grupamentos funcionais⁴⁴.

2.6.1 Bis-GMA etoxilado (HBis-GMA ou Bis-EMA)

A síntese do Bis-EMA (Figura 2.6) se dá através da etoxilação do difenol e sua subsequente metacrilção. A substituição dos grupamentos –OH da molécula de Bis-GMA pelo –H reduziu consideravelmente a sua viscosidade (3 Pas) e também a sorpção de água dos correspondentes polímeros. No entanto, os valores de contração de polimerização desses análogos (8%) foram maiores quando comparados ao Bis-GMA (6%). Segundo KALACHANDRA et al.²⁵, 1997, isso se deve a diferenças no volume livre desses materiais.

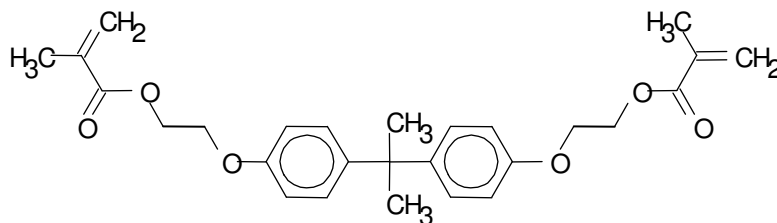


Figura 2.6 - Estrutura molecular do Bis-GMA etoxilado.

2.6.2 Bis-GMA fluorinado

Polímeros que contém átomos de flúor-carbono comumente apresentam baixa energia de superfície, são altamente hidrofóbicos e resistentes à plastificação. Ainda, a sua resistência à descoloração e boa biocompatibilidade são atrativos para o desenvolvimento de resinas compostas odontológicas³⁹. Análogos fluorinados do Bis-GMA (CF₃Bis-GMA) (Figura 2.7) foram sintetizados através da etoxilação ou propoxilação do difenol fluorinado e sua subsequente metacrilção. Esses exibiram reduzida viscosidade (0.8 a 1.3 Pas), reduzida sorpção de água e aumento na dureza Vickers em relação ao Bis-GMA⁵⁹. Também, compósitos a base de análogos fluorinados foram sintetizados variando-se o número de grupamentos CF₃ (trifluorometil) e (CF₂)_n (perfluoroalquil) bem como intercalando-se ambos. Esses monômeros apresentaram reduzida viscosidade, maior grau de conversão e são

mais hidrofóbicos que o Bis-GMA. No entanto, queda em propriedades mecânicas também foram verificados⁶⁹.

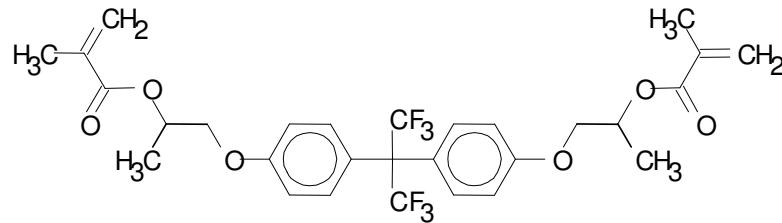


Figura 2.7 - Estrutura molecular do Bis-GMA propoxilado fluorinado.

2.6.3 Bis-GMA propoxilado (CH_3 Bis-GMA)

Trata-se de análogos cujos grupamentos hidroxila da cadeia são substituídos pelo $-CH_3$ (Figura 2.8). Sua síntese se dá a partir da propoxilação de difenóis e posterior metacrilização. A sua caracterização mostrou reduzidos valores de viscosidade (0.32 Pas) e temperatura de transição vítrea dos monômeros^{25,63}. Além disso, esses análogos foram associados ao Bis-GMA como monômeros diluentes⁴⁶ apresentando baixos valores de contração de polimerização quando comparados aos sistemas Bis-GMA/TEGDMA. Melhoras em propriedades como sorção de água e grau de conversão também foram observados⁴⁶. Com relação às propriedades mecânicas de compósitos a base de Bis-GMA/ CH_3 Bis-GMA, esses materiais apresentaram dureza superficial maior que os compósitos Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/ CF_3 Bis-GMA. Entretanto, o Bis-GMA/TEGDMA ainda apresentou maior módulo de elasticidade e resistência flexural comparado aos sistemas Bis-GMA diluído com CH_3 Bis-GMA (Bis-GMA propoxilado) e CF_3 Bis-GMA (Bis-GMA propoxilado fluorinado)⁴⁵.

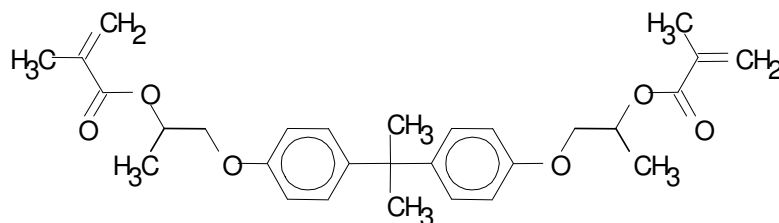


Figura 2.8 - Estrutura molecular do Bis-GMA propoxilado.

2.6.4 *Bis-GMA com grupamentos uretano*

Trata-se da reação entre o Bis-GMA e alquil isocianatos monofuncionais (com diferentes dimensões de cadeia molecular) que resulta em moléculas com grupamentos funcionais pendentes de uretano. Esses análogos mostraram aumento no grau de conversão, queda na viscosidade e sorpção de água, quando comparados ao Bis-GMA. No entanto, demonstraram também queda na resistência flexural, devido ao aumento da dimensão do grupo pendente que propiciou a formação de moléculas mais flexíveis²⁸.

2.6.5 *Trimetacrilatos*

Em 2002, CHUNG et al.¹⁰ sintetizaram análogos do Bis-GMA que apresentam três grupamentos metacrilatos em uma mesma molécula. Características como sorpção de água e resistência flexural se mostraram semelhantes ao Bis-GMA. A solubilidade foi inferior devido ao aumento da sua cadeia molecular, no entanto, a sua viscosidade também se mostrou maior devido ao aumento do seu peso molecular. Além disso, a alta viscosidade ($\sim 3 \times 10^3$ Pas) foi também atribuída a elevada força de atração intermolecular do hidrogênio. Para contornar esse problema, trimetacrilatos com substituição do grupamento hidroxila pelo grupamento acetil foram sintetizados. Conseqüentemente, esses novos monômeros se tornaram mais hidrofóbicos. Embora tivessem também apresentado redução da sua viscosidade ($\sim 2 \times 10^3$ Pas) quando comparados aos trimetacrilatos com hidroxila, essa viscosidade ainda se mostrou superior ao Bis-GMA²⁹.

2.7 **Análogos do TEGDMA**

O TEGDMA (Figura 2.5) é um monômero de cadeias moleculares com alta flexibilidade. Por esta razão apresenta baixa viscosidade, baixa temperatura de transição vítrea e elevado grau de conversão. Outras características desse monômero relacionam-se à elevada contração de polimerização e sorpção de água, quando comparado com monômeros aromáticos rígidos como o Bis-GMA⁶⁵. Com o intuito de contornar problemas como elevada sorpção de água, análogos diluentes do convencional TEGDMA (EDMA: etilenglicoldimetacrilato; TEGDA: trietilenglicoldiacrilato e TTEEGDA: tetraetilenglicoldiacrilato) também foram

avaliados³². Neste caso, o diluente TEGDMA foi o que apresentou melhores resultados de resistência a compressão e resistência à tração diametral. Porém, notou-se que essas propriedades mecânicas caíam de acordo com o tempo de armazenagem em água. O EDMA por sua vez, apresentou maior reatividade (menor quantidade de monômeros não reagidos após fotopolimerização) provavelmente por apresentar reduzido tamanho molecular. Em outros estudos^{76,77}, análogos fluorinados (FTEGDMA) do TEGDMA foram avaliados. O FTEGDMA se apresentou mais hidrofóbico que o TEGDMA com pequena redução (não significativa estatisticamente) em seu grau de conversão.

2.8 Incorporação de aditivos às resinas

Estudos mostram que a incorporação de aditivos como diquetonas (diacetil) e propanal (aldeídos) a dimetacrilatos pode levar a um significativo aumento no seu grau de conversão, melhora em propriedades mecânicas e na resistência ao desgaste das resinas compostas^{51,52,53}. O aumento no grau de conversão foi proporcional ao aumento da quantidade dos aditivos, variando de 0 a 40 mol%^{47,48,50}. A resistência flexural, módulo de elasticidade, módulo de resiliência e a resistência ao desgaste aumentaram até a incorporação de 24 a 32 mol%. Acima desta quantidade, as propriedades não mais se alteraram.

Inicialmente uma série de especulações, com relação à ação desses aditivos nos dimetacrilatos, foram sugeridas. As quetonas (diquetonas ou vinil quetonas) e os aldeídos eram considerados agentes potencializadores de formação de ligações cruzadas. Sabe-se que as resinas polimerizadas contém carbonil α,β insaturados em forma de duplas ligações não reagidas. Reações fotoquímicas foram descritas onde as quetonas/aldeído se ligam à essas duplas ligações de carbono³⁶. Os aditivos então poderiam ligar duas cadeias poliméricas, cada uma contendo uma dupla ligação não reagida⁶⁷. Além disso, como a maior parte dos monômeros possui além das duplas ligações dos dimetacrilatos, grupamentos funcionais pendentes, acreditava-se que o aldeído e a quetona poderiam também promover a ligação entre duas cadeias poliméricas distintas através desses grupamentos pendentes. De acordo com TEMIN⁷², 1965, esses aditivos possuem a capacidade de reagir com polímeros que contém amidas pendentes, por exemplo. Isto explicaria a sua ação na melhora das propriedades do UDMA^{51,52} (uretano dimetacrilato). No caso do Bis-GMA e HEMA (2-hidroxi etil metacrilato), a ligação

cruzada poderia ocorrer através da reação entre hemi quetonas e hidroxilas pendentes⁵². Entretanto, estudos subseqüentes associando dimetacrilatos aos aditivos mostraram aumentos significantes em seus graus de conversão^{47,48}. Concluiu-se finalmente que o aumento nas propriedades dos compósitos se atribuía mesmo à ação da diquetona e aldeído nas duplas ligações de carbono e não entre qualquer outro grupamento pendente. Embora a diquetona possa atuar também como fotoiniciador, a exemplo da canforoquinona⁷¹, a sua principal função assim como a do aldeído no aumento do grau de conversão relaciona-se à reações de transferência de cadeias⁵⁰.

3 Proposição

3 PROPOSIÇÃO

3.1 Objetivo Geral:

Avaliar a influência de dois aditivos, aldeído ou diquetona, nas propriedades de comonômeros, copolímeros e compósitos a base de Bis-GMA, diluído com TEGDMA, CH₃Bis-GMA ou CF₃Bis-GMA.

3.2 Objetivos Específicos:

Fase I: Avaliar as seguintes propriedades dos comonômeros / copolímeros experimentais:

1. Viscosidade dos comonômeros
2. Contração de polimerização
3. Grau de conversão
4. Temperatura de transição vítrea dos comonômeros
5. Temperatura de transição vítrea dos copolímeros
6. Ângulo de contato dos comonômeros em relação à três superfícies distintas: esmalte, dentina e vidro

Fase II: Avaliar as seguintes propriedades dos compósitos experimentais:

1. Resistência flexural
2. Módulo de elasticidade
3. Módulo de resiliência
4. Resistência à tração diametral

Fase III: Avaliar as seguintes propriedades dos copolímeros / compósitos experimentais:

1. Resistência ao desgaste por abrasão
2. Alteração da rugosidade superficial
3. Microdureza superficial dos espécimes secos e após estocagem em água
4. Microscopia eletrônica de varredura

4 Materiais e métodos

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos monômeros diluentes experimentais

Os reagentes e solventes utilizados para síntese dos monômeros (CH₃Bis-GMA e CF₃Bis-GMA) encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Reagentes e solventes empregados para síntese de monômeros

Reagentes / Solventes	Fabricante (Lote)
Tetrahidrofurano >99.9% M = 72.11 g.mol ⁻¹ , T _{ebu} = 66 °C	Fisher Scientific (040768)
Diclorometano >99.9% M = 84.93 g.mol ⁻¹ , T _{ebu} = 40 °C	Mallinckrodt Baker Inc. (4881)
Clorofórmio >99.8% M = 119.34 g.mol ⁻¹ , T _{ebu} = 61 °C	Fisher Scientific (050305)
Bisfenol A >99.9% M = 228.29 g.mol ⁻¹ , T _{fus} = 159 °C	Sigma Aldrich (06326 PO)
Hexafluoro bisfenol A >99.9% M = 335.70 g.mol ⁻¹ , T _{fus} = 163 °C	Sigma Aldrich (257591)
Bicarbonato de Sódio	Fisher Scientific (S233-500)
Óxido de propileno >99% M = 58.08 g.mol ⁻¹ , T _{ebu} = 35 °C	Sigma Aldrich (07410 AD)
Trietilamina >99% M = 101.19 g.mol ⁻¹ , T _{ebu} = 88.8 °C	Sigma Aldrich (471283)
Cloreto de metacrilóilo >98% M = 104.54 g.mol ⁻¹ , T _{ebu} = 104 °C	Sigma Aldrich (12210CD)
4-Dimetilaminopiridina >99% M = 122.17 g.mol ⁻¹ , T _{ebu} = 165 °C	Sigma Aldrich (107700)
Hidróxido de sódio >99.5% M = 40 g.mol ⁻¹	Fisher Scientific (043123)
Ácido clorídrico >99% M = 36.46 g.mol ⁻¹ , d = 1.2 g.cm ³	Fisher Scientific (A144C-212)
Hidroquinona >99.9% M = 110.11 g.mol ⁻¹	Sigma Aldrich (114K2622)
Sulfato de sódio >99% M = 142.04 g.mol ⁻¹	Mallinckrodt Baker Inc. (8024-04)
Acetato de Etila >99% M = 88 g.mol ⁻¹ , d = 0.9 g.cm ³	Mallinckrodt Baker Inc. (4992-08)
Hexano 100% M = 86.18 g.mol ⁻¹ , d = 0.66 g.cm ³	Mallinckrodt Baker Inc. (5189-08)

Os monômeros bifuncionais propostos baseiam-se na modificação estrutural da cadeia de Bis-GMA. A substituição do grupo hidroxila pelo grupo metila reduziu significativamente a viscosidade dos análogos do Bis-GMA em relação ao monômero precursor. Por esta razão, estes monômeros foram empregados como diluentes do Bis-GMA. Além disso, avaliou-se o efeito da substituição do grupamento isopropilideno pelo grupamento hexafluorisopropilideno (mais hidrofóbico) em um dos monômeros diluentes análogos (Figura 4.1). A síntese dos dois monômeros propostos envolve duas etapas. A primeira é a propoxilação do bisfenol e a segunda é a metacrilatação do produto obtido.

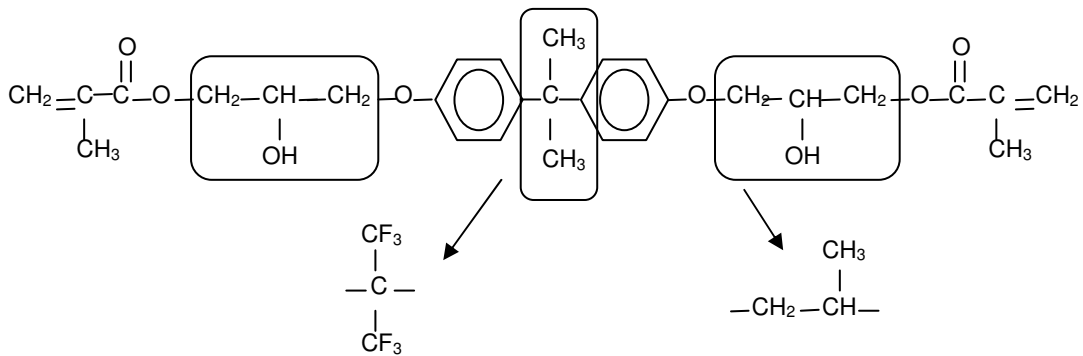


Figura 4.1 - Modificações realizadas na estrutura molecular do Bis-GMA.

4.1.1 Propoxilação do bisfenol A

O 2,2-bis[4-(2-hidroxi-oxipropoxi)fenil]propano (ou CH₃-bisA) foi sintetizado por substituição alifática do óxido propileno no bisfenol A. O CH₃-bisA foi preparado através da reação do bisfenol A com o óxido de propileno na presença de hidróxido de sódio nas razões molares 0,5:2:0,2 respectivamente, à temperatura de 40 °C (Figura 4.2). Devido à reduzida temperatura de ebulição do óxido de propileno (35 °C), sua adição à mistura reacional foi feita em um banho de gelo.

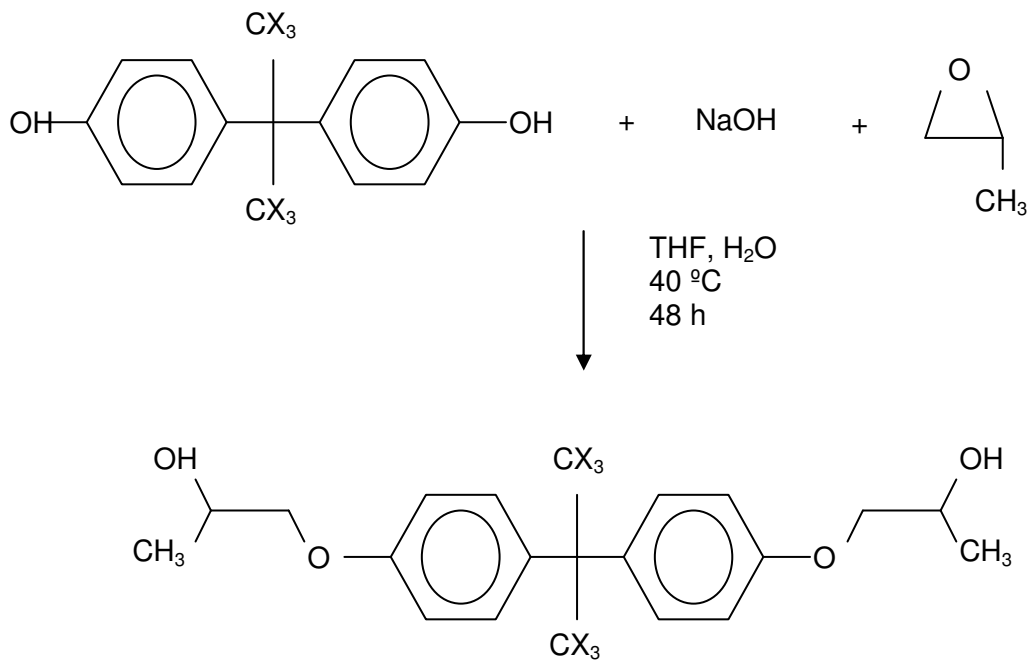


Figura 4.2 - Esquema da reação de propoxilação do bisA (x=H) ou 6F bisA (x=F).

Foram colocados em um balão de reação, seco e limpo, uma barra magnética, THF (600 ml) e água deionizada (150 ml), seguidos do bisfenol A e hidróxido de sódio. Depois de acoplado um septo no balão de reação, deu-se início à agitação da mistura até a sua homogeneização. Em seguida, adicionou-se óxido de propileno à mistura e o balão de reação foi colocado em um banho de gelo por 1 hora. Posteriormente, a reação se deu a 40 °C por 48 horas (Figura 4.9; pg. 47).

Após remoção do solvente excedente em rotavapor (Büchi, RE 111, Suíça) (Figura 4.10; pg. 47) e com o objetivo de se remover do produto obtido o bisfenol A não reagido e o fenol que reagiu em uma extremidade apenas, a sua purificação foi realizada. Esta etapa foi realizada através de lavagem com H₂O quente (60 a 70 °C), clorofórmio, hidróxido de sódio e cloreto de sódio. O CH₃-bisA foi seco com sulfato de sódio anidro e o solvente removido no rotavapor. Após cristalização (30 dias), foi obtido um produto branco cristalino com rendimento de 96%.

Ao término da reação, o produto final foi confirmado por *TLC* (cromatografia em camada fina) (Figura 4.11; pg. 47). Amostras de 2 µl eram aplicadas nas placas de sílica gel, cerca de 1,5 cm a partir da sua base. A eluição efetuada em câmaras tipo Camag usando-se uma mistura de acetado de etila e hexano como eluente. A estrutura molecular e pureza do composto foi confirmada por ¹H RMN (Ressonância Magnética Nuclear).

4.1.2 Metracilação do CH₃-bisA

O segundo passo da reação foi a metacrililação da estrutura com unidades isopropeno através da esterificação do produto da propoxilação. Esse produto (CH₃-bisA) reagiu com cloreto de metacrilóilo, como ácido, na presença de trietilamina e de dimetilaminopiridina como catalisador nas razões molares de 1:2,1:2,2:0,05, respectivamente (Figura 4.3). Essa mistura reacional foi colocada em um banho de água/gelo, o que garantiu que a adição de cloreto de metacrilóilo não promovesse aumento de temperatura acima dos 30 °C e uma possível polimerização do monômero recém formado.

Um balão de reação com três aberturas foi equipado com um agitador, um termômetro e um funil de adição através do qual foi criada uma atmosfera de azoto. O CH₃-bisA foi dissolvido em 650 ml de diclorometano (CH₂Cl₂). Depois adicionou-se a trietilamina e a mistura foi colocada em um banho de água/gelo sob agitação. Após aproximadamente 30 min de agitação, deu-se início à adição gota a gota de cloreto de metacrilóilo, através do funil, de forma que a temperatura da solução não ultrapassou 15 °C. Ao término da adição do cloreto de metacrilóilo o banho foi retirado. A reação ocorreu em temperatura ambiente sob agitação por 8 horas.

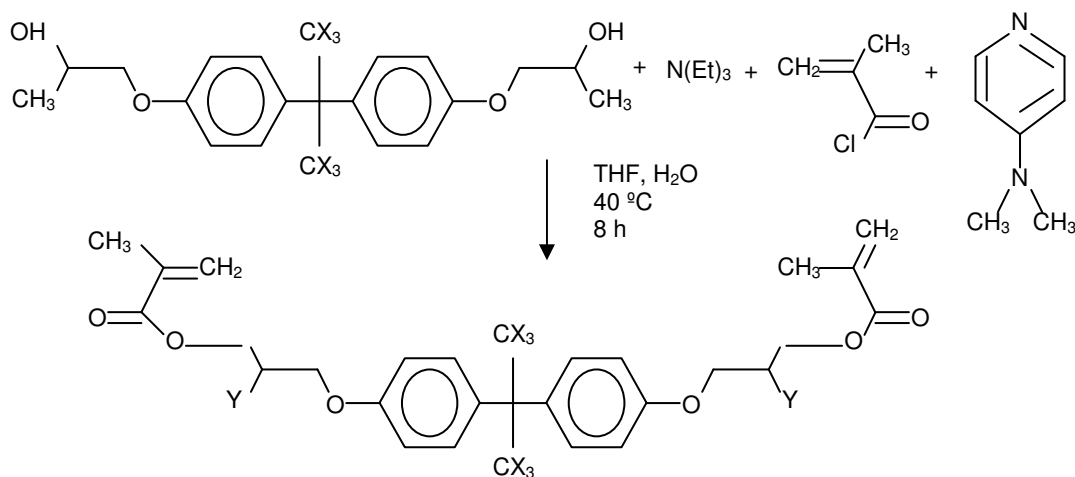


Figura 4.3 - Esquema da reação de metacrililação do CH₃ BisA (X = H; Y = CH₃) ou CF₃ BisA (X = F; Y = CH₃).

A purificação deste produto final (CH₃Bis-GMA) iniciou-se através da dissolução do produto impuro em cerca de 100 ml de bicarbonato de sódio (5%). Este foi lavado três vezes com água em um funil de extração. A fase orgânica foi

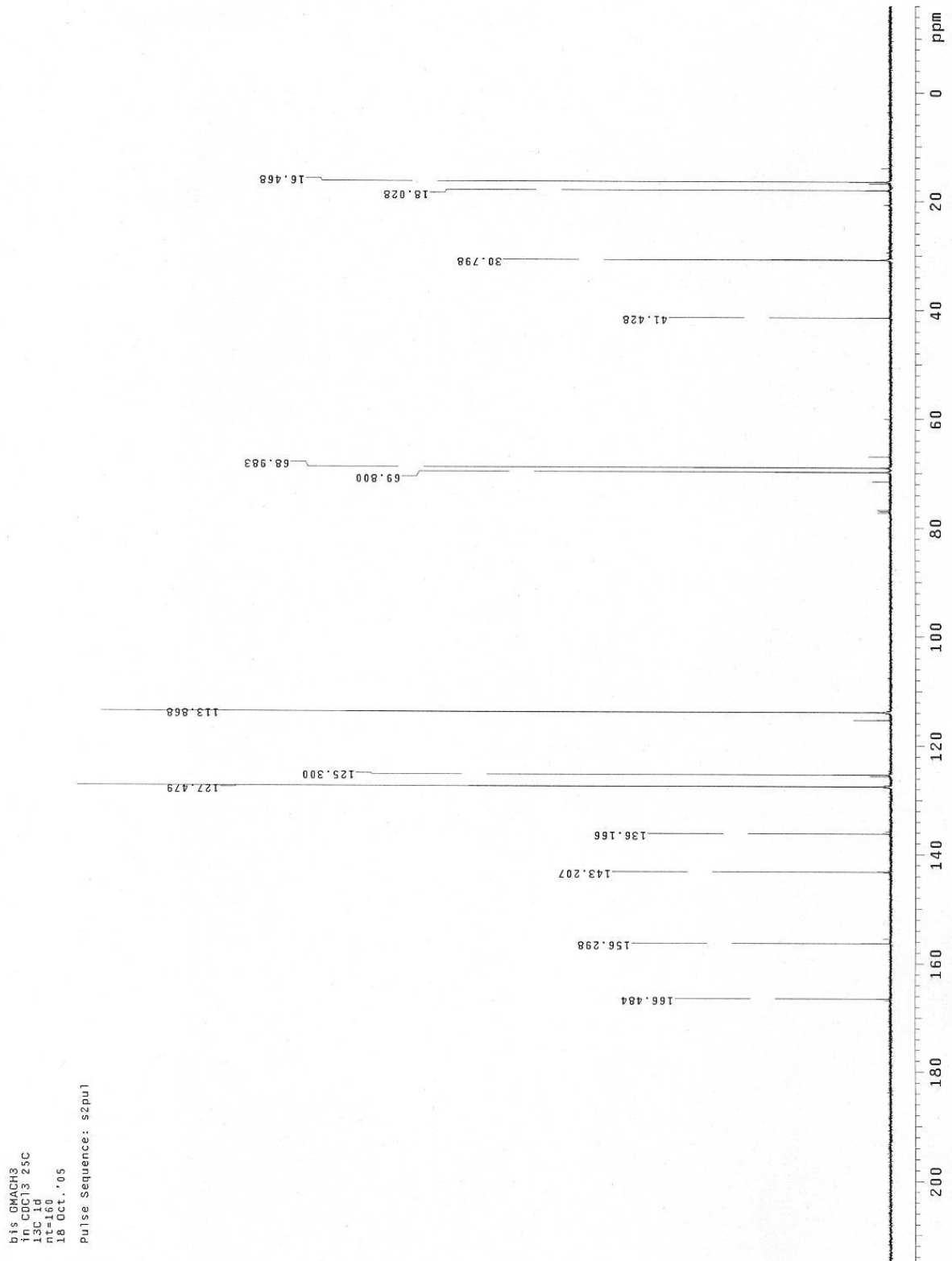
separada da aquosa e lavada com solução de HCl (ácido clorídrico 5%) e posteriormente, solução saturada de NaCl (solução saturada). Todas as lavagens foram repetidas três vezes. O produto foi então seco com sulfato de sódio anidro e o solvente removido com rotavapor. Por fim, o produto foi purificado através de uma coluna cromatográfica (sílica gel) usando-se acetato de etila e hexano como eluentes (Figura 4.12; pg. 47). O solvente foi novamente removido em um rotavapor e o monômero CH₃Bis-GMA apresentava aspecto líquido viscoso translúcido. O rendimento foi de 89%. A estrutura e pureza do monômero foram confirmadas por ¹³C RMN e ¹H RMN (Figuras 4.4 e 4.5).

4.1.3 Propoxilação do 6F bisfenol A

O 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis[4-(2-hidroxi-oxipropoxi)fenil]propano (ou CF₃-bisA) foi sintetizado por substituição alifática do óxido propileno no hexafluoro bisfenol A. O CF₃-bisA foi preparado através da reação do hexafluoro bisfenol A com o óxido de propileno na presença de hidróxido de sódio nas razões molares 0,5:2:0,2 respectivamente, à temperatura de 40 °C, de forma idêntica à anteriormente descrita para o CH₃-bisA (Figura 4.2). Após período de 30 dias, foi obtido um produto branco pastoso com rendimento de 91%. Ao término da reação, o produto final foi confirmado por TLC e ¹H RMN.

4.1.4 Metacrilção do CF₃-bisA

O segundo passo da reação foi a metacrilção da estrutura com unidades isopropeno através da esterificação do produto da propoxilação. Esse produto (CF₃-bisA) reagiu com cloreto de metacrilóilo, como ácido, na presença de trietilamina e de dimetilaminopiridina como catalisador nas razões molares de 1:2,1:2,2:0,05, respectivamente, de forma similar à anteriormente descrita para o CH₃-bisA (Figura 4.3). Após remoção do solvente, o monômero CF₃Bis-GMA apresentava aspecto líquido viscoso translúcido. O rendimento foi de 84%. A estrutura e pureza do monômero foram confirmadas por ¹³C RMN e ¹H RMN (Figuras 4.6 e 4.7).

Figura 4.4 - ^{13}C RMN do análogo $\text{CH}_3\text{Bis-GMA}$.

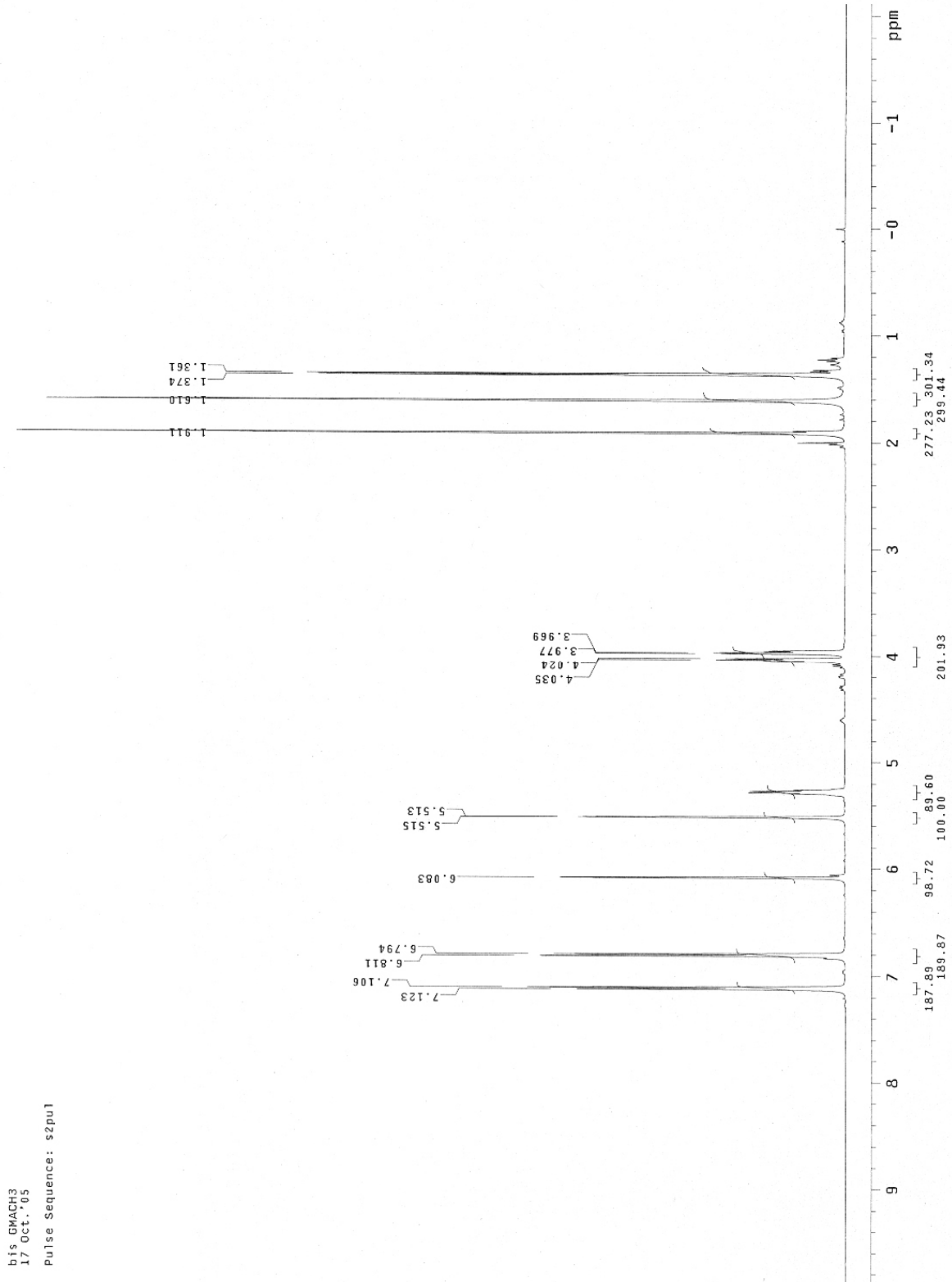


Figura 4.5 - ¹H RMN do análogo CH₃Bis-GMA.

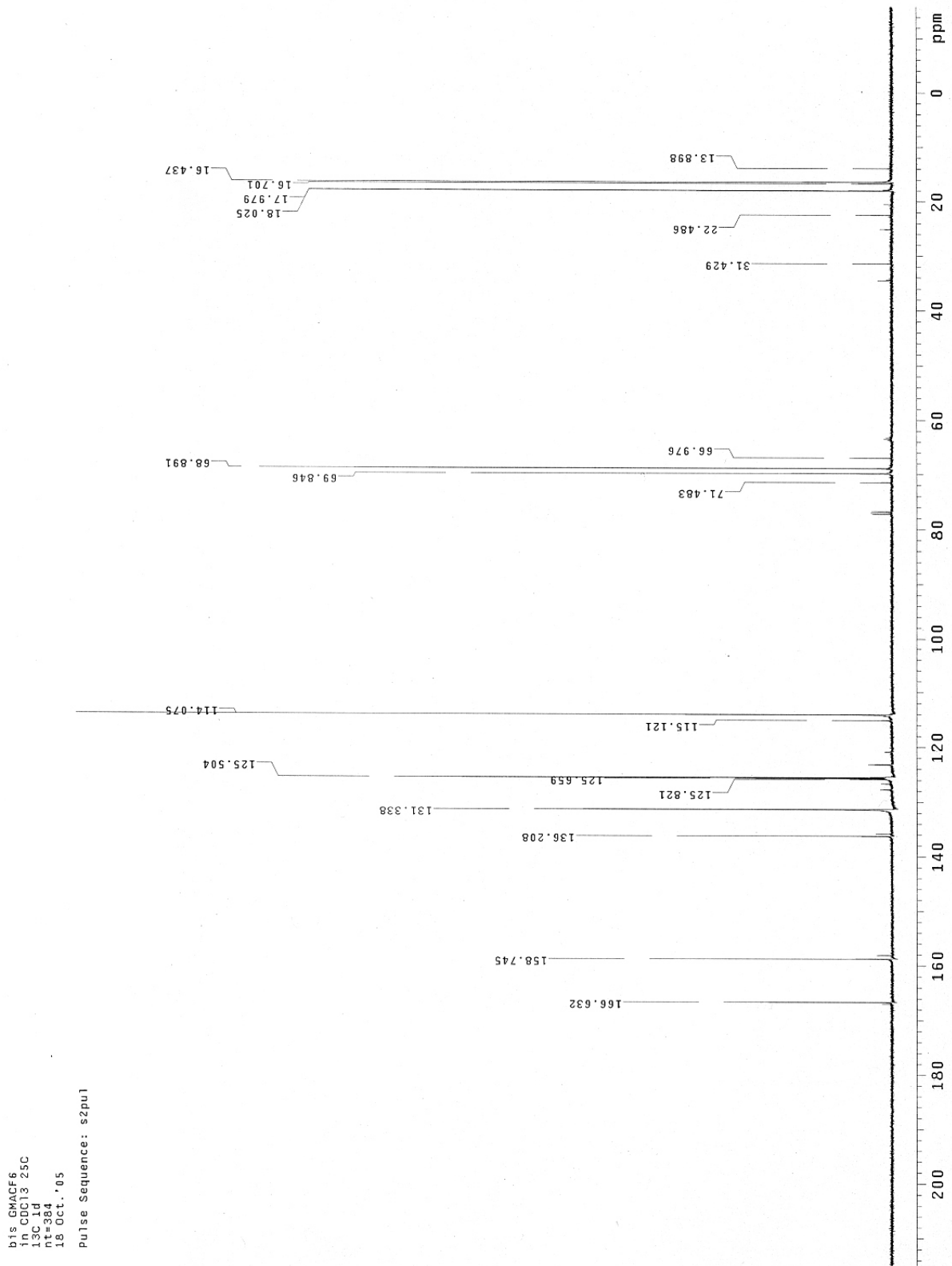


Figura 4.6 - ^{13}C RMN do análogo $\text{CF}_3\text{Bis-GMA}$.

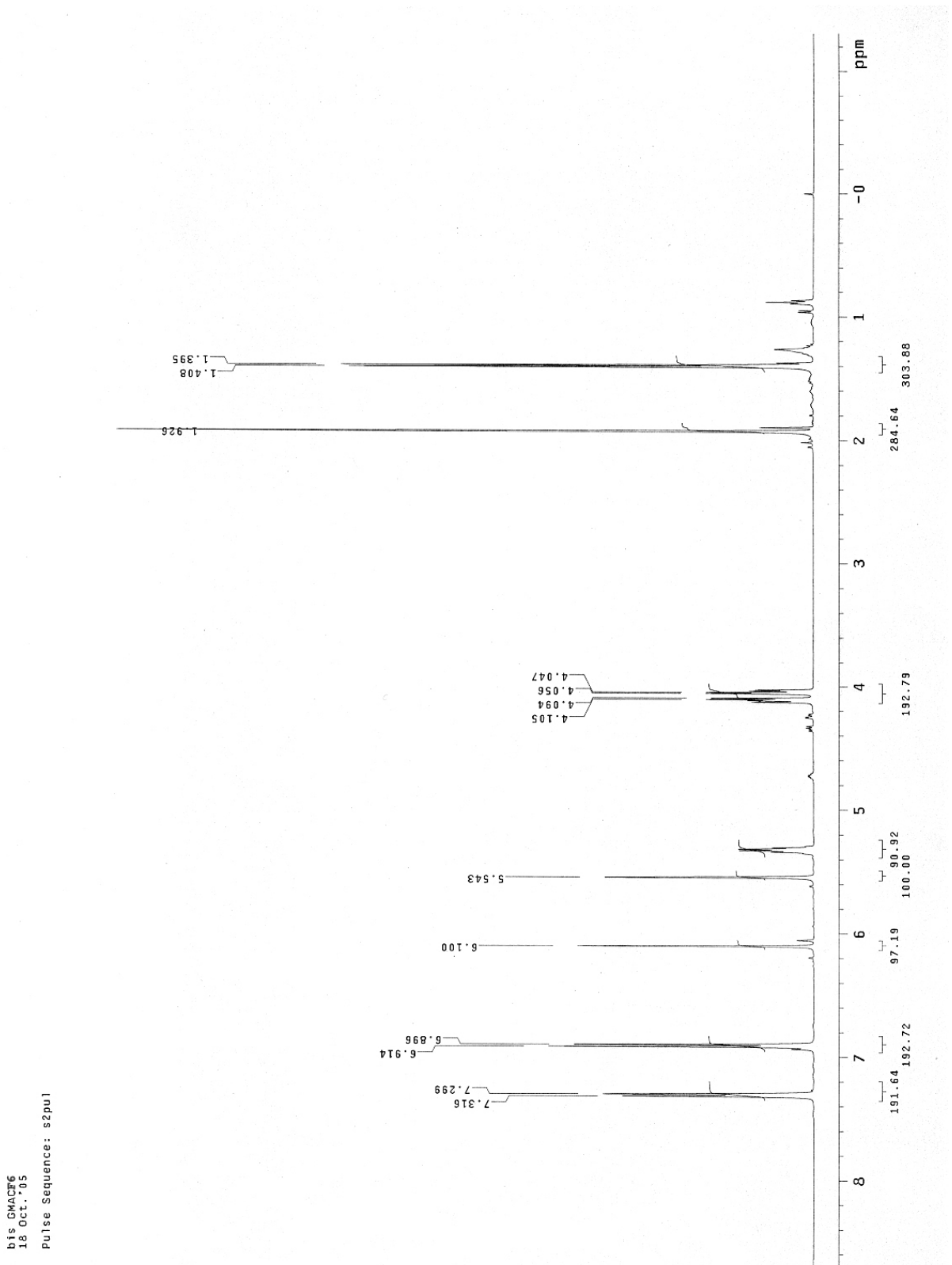


Figura 4.7 - ¹H RMN do análogo CF₃Bis-GMA.

4.2 Preparo dos comonômeros/copolímeros e compósitos experimentais

Os materiais (monômeros, aditivos, iniciador e partículas de carga) utilizados para preparo das resinas e compósitos experimentais encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Materiais empregados no preparo das resinas/compósitos experimentais

Materiais	Fabricante	Peso Molecular
Bis-GMA	Kerr Co.	512,59
CH ₃ Bis-GMA	-	480,54
CF ₃ Bis-GMA	-	588,53
TEGDMA	Kerr Co.	286,32
Canforoquinona	Kerr Co.	166,22
<i>N,N</i> -dimetil- <i>p</i> -toluidina	Alfa Aesar	135,21
Propionaldeído	Acros Organics (A0180973001)	58,08
2,3- <i>Butanedione</i> (Diquetona)	Acros Organics (A019152601)	86,09
Partículas Inorgânicas	Kerr Co.	-

Para os testes realizados na fase I (viscosidade, contração de polimerização, grau de conversão, temperatura de transição vítrea e ângulo de contato) deste trabalho, nove misturas monoméricas (totalizando nove grupos avaliados) combinando Bis-GMA com os monômeros diluentes (TEGDMA, CH₃Bis-GMA ou CF₃Bis-GMA) e também com os aditivos (aldeído ou diquetona) foram preparados. A proporção dos comonômeros controle (sem aditivos) Bis-GMA/TEGDMA (BT), Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (BCH₃) e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (BCF₃) em porcentagem molar (mol%) foi de 25/75. Para os demais comonômeros, Bis-GMA/monômero diluente/aldeído (A) ou diquetona (D), a proporção (mol%) utilizada foi 17/51/32. Para a efetivação da fotopolimerização, canforoquinona (CQ; 0,2% em peso) e *N,N*-dimetil-*p*-toluidina (DMPT; 0,2% em peso) foram adicionados aos comonômeros.

Para os testes realizados na fase II (resistência flexural, módulo de elasticidade, tração diametral e módulo de resiliência), nove compósitos experimentais (totalizando nove grupos avaliados) combinando Bis-GMA com os monômeros diluentes (TEGDMA, CH₃Bis-GMA ou CF₃Bis-GMA) e também com os aditivos (aldeído ou diquetona) foram preparados. A proporção dos comonômeros nos compósitos controle (sem aditivos) Bis-GMA/TEGDMA (BT), Bis-GMA/CH₃Bis-

GMA (BCH₃) e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (BCF₃) em porcentagem molar (mol%) foi de 25/75. Para os demais compósitos, Bis-GMA/monômero diluente/aldeído (A) ou diquetona (D), a proporção (mol%) utilizada foi 17/51/32. Para a efetivação da fotopolimerização, canforoquinona (CQ; 0,2% em peso) e *N,N*-dimetil-*p*-toluidina (DMPT; 0,2% em peso) foram adicionados aos comonômeros. À essas resinas, incorporou-se partículas silanizadas de bário aluminossilicato, com tamanho médio de 0,7 µm, em uma proporção de 60% em peso.

Para a fase III deste estudo (resistência ao desgaste por abrasão, alteração de rugosidade superficial, microdureza superficial e microscopia eletrônica de varredura) quinze comonômeros experimentais, com e sem incorporação de partículas inorgânicas (totalizando 30 grupos), combinando Bis-GMA com os monômeros diluentes (TEGDMA, CH₃Bis-GMA ou CF₃Bis-GMA) e também com os aditivos (aldeído ou diquetona) foram preparados. A proporção dos comonômeros nos grupos controle (sem aditivos) Bis-GMA/TEGDMA (BT), Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (BCH₃) e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (BCF₃) em porcentagem molar (mol%) foi de 25/75. Para os demais grupos, Bis-GMA/monômero diluente/aldeído (A) ou diquetona (D), duas proporções (mol%) foram utilizadas: 19/57/24 e 17/51/32. Para a efetivação da fotopolimerização, canforoquinona (CQ; 0,2% em peso) e *N,N*-dimetil-*p*-toluidina (DMPT; 0,2% em peso) foram adicionados aos comonômeros. No caso dos compósitos, incorporou-se partículas silanizadas de bário aluminossilicato às resinas, com tamanho médio de 0,7 µm, em uma proporção de 60% em peso.

4.3 Fase I - Propriedades avaliadas

Como anteriormente descrito (item 4.2 deste capítulo), nesta fase, nove combinações de comonômeros/copolímeros experimentais foram avaliados (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Fase I: grupos avaliados

Grupos	Proporção dos componentes empregados para o preparo dos comonômeros/copolímeros experimentais		
	Bis-GMA / Monômero Diluente (mol%)	Aditivo (mol%)	CQ/DMPT (%peso)
BT	Bis-GMA 25 / TEGDMA 75	-	0,2 / 0,2
BTA	Bis-GMA 17 / TEGDMA 51	Aldeído 32	0,2 / 0,2
BTD		Diquetona 32	0,2 / 0,2
BCH ₃	Bis-GMA 25 / CH ₃ Bis-GMA 75	-	0,2 / 0,2
BCH ₃ A	Bis-GMA 17 / CH ₃ Bis-GMA 51	Aldeído 32	0,2 / 0,2
BCH ₃ D		Diquetona 32	0,2 / 0,2
BCF ₃	Bis-GMA 25 / CF ₃ Bis-GMA 75	-	0,2 / 0,2
BCF ₃ A	Bis-GMA 17 / CF ₃ Bis-GMA 51	Aldeído 32	0,2 / 0,2
BCF ₃ D		Diquetona 32	0,2 / 0,2

4.3.1 Determinação da viscosidade (η)

As viscosidades dos comonômeros experimentais (temperatura de 37 °C) bem como dos aditivos (temperatura de 25 °C) foram avaliadas em um viscosímetro *spindle* rotatório (Viscosímetro Digital Brookfield, modelo LVTDV-II CP, Brookfield Engineering Laboratories Inc., Stoughton, MA, EUA) (Figura 4.13; pg. 47). Para cada teste, inseriu-se 2 ml de cada comonômero experimental ou aditivo no equipamento. Os testes foram realizados em duas velocidades 0,3 ou 0,6 rpm e os valores de viscosidade expressos em centipoise (cps).

4.3.2 Contração de polimerização (%P)

Nesta etapa, as densidades dos comonômeros e respectivos copolímeros experimentais foram avaliadas gravimetricamente através de um picnômetro de água (Arthur H. Thomas Co. Picnômetro, PA, EUA) (Figura 4.14; pg. 47). A polimerização se deu por 40 s (Astralis 5, Ivoclar/Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein, Austria). A porcentagem de contração de polimerização foi determinada através da fórmula:

$$\%P = [(d_p - d_m)/d_p] \times 100$$

onde d_p e d_m são as densidades dos copolímeros e comonômeros, respectivamente.

4.3.3 Grau de conversão (%GC)

Cada comonômero foi colocado entre dois filmes de polietileno e pressionado até que se formasse uma camada bem fina. Os picos de absorção foram obtidos através de um espectrofotômetro de infra vermelho (FT-IR, Perkin Elmer *Instruments*, CT, EUA). As amostras foram então polimerizadas por 40 s (Astralis 5, Ivoclar/Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein, Austria) e os picos de absorção verificados para os copolímeros. A porcentagem de duplas ligações de carbono (C=C) não reagidas foi determinada pela relação entre os picos de absorção dos C=C alifáticos (pico: 1638 cm^{-1}) e a referência interna dos C=C aromáticos (pico: 1608 cm^{-1}), antes e após a polimerização das amostras. O grau de conversão foi calculado pela seguinte fórmula:

$$\%GC = \{1 - \{[\text{absorção(C=C alifático)}/\text{absorção(C=C aromático)}] \text{ do copolímero} \} / \{[\text{absorção(C=C alifático)}/\text{absorção(C=C aromático)}] \text{ do comonômero} \} \} \times 100.$$

4.3.4 Temperatura de transição vítrea (T_g)

As temperaturas de transição vítrea dos comonômeros e também dos respectivos copolímeros foram avaliadas. As T_g s dos comonômeros foram avaliadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC Q1000 V 9.0, TA *Instruments*) com temperatura de escaneamento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Os monômeros foram preparados 24 h antes dos testes e armazenados a temperatura de $-78\text{ }^\circ\text{C}$. As T_g s dos copolímeros também foram avaliadas no mesmo equipamento com a mesma temperatura de escaneamento. Neste caso, os monômeros foram misturados, inseridos em moldes de alumínio (2 mm x 2 mm x 1 mm) cobertos por fita de poliéster e lâmina de vidro e polimerizados por 40 s (Astralis 5, Ivoclar/Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein, Austria). Estas amostras foram deixadas em temperatura ambiente por 7 dias antes dos testes. Para o teste os comonômeros e copolímeros foram resfriados com nitrogênio líquido e escaneados de $-90\text{ }^\circ\text{C}$ a $+80\text{ }^\circ\text{C}$. As T_g s foram determinadas pela temperatura média obtida durante a transição vítrea verificada no termograma (Figura 4.8).

Para os comonômeros controle, os valores de T_g também foram calculados a partir da equação de FOX¹⁸, 1956, e comparados com os valores de T_g experimentais:

$$1 / T_g = X_1 / T_{g(1)} + X_2 / T_{g(2)}$$

onde T_g , $T_{g(1)}$ e $T_{g(2)}$ são as temperaturas de transição vítreas do comonômero, Bis-GMA (-6.6 °C) e, dos monômeros diluentes TEGDMA (-81.7 °C), CH₃Bis-GMA (-26.6 °C) e CF₃Bis-GMA (-25 °C)⁵⁹. X_1 e X_2 são as proporções em peso do Bis-GMA e dos monômeros diluentes.

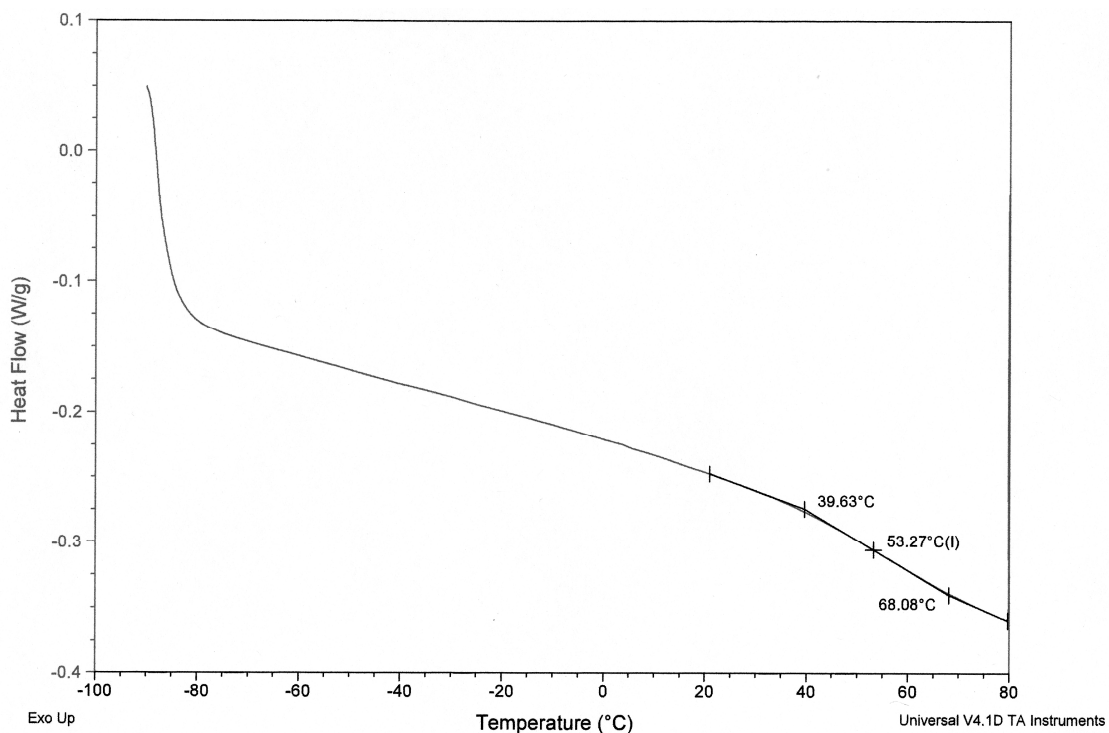


Figura 4.8 - Termograma obtido no DSC para o copolímero Bis-GMA/TEGDMA/Diquetona quando escaneado de -90 °C a +80 °C.

4.3.5 Ângulo de contato (θ)

Um goniômetro (CAA3, Imass Inc., Hingham, MA, EUA) (Figura 4.15; pg. 49) foi empregado para a verificação dos ângulos de contato dos comonômeros. Para cada teste, uma gota de 30 μ l dos comonômeros avaliados foi aplicada em três diferentes superfícies (37 °C): esmalte bovino, dentina bovina e lâmina de vidro.

4.3.6 Análise estatística

Os testes de viscosidade, grau de conversão e ângulo de contato foram realizados em triplicata. Para avaliar contração de polimerização, cinco mensurações foram realizadas para cada comonômero. Para cada teste, os dados de cada sistema monomérico (Bis-GMA/TEGDMA; Bis-GMA/CH₃Bis-GMA; Bis-GMA/CF₃Bis-GMA) e também comparando os três comonômeros controle foram submetidos à análise de variância a um critério e teste de Tukey com nível de significância de 0,05.

4.4 Fase II – Propriedades avaliadas

Como descrito anteriormente (item 4.2 deste capítulo), nesta fase do estudo, nove combinações de compósitos experimentais foram avaliados (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Fase II: grupos avaliados

Grupos	Proporção dos componentes empregados para o preparo dos compósitos experimentais		
	Bis-GMA / Monômero Diluente (mol%)	Aditivo (mol%)	Partículas/CQ/DMPT (%peso)
BT	Bis-GMA 25 / TEGDMA 75	-	60 / 0,2 / 0,2
BTA	Bis-GMA 17 / TEGDMA 51	Aldeído 32	60 / 0,2 / 0,2
BTD		Diquetona 32	60 / 0,2 / 0,2
BCH ₃	Bis-GMA 25 / CH ₃ Bis-GMA 75	-	60 / 0,2 / 0,2
BCH ₃ A	Bis-GMA 17 / CH ₃ Bis-GMA 51	Aldeído 32	60 / 0,2 / 0,2
BCH ₃ D		Diquetona 32	60 / 0,2 / 0,2
BCF ₃	Bis-GMA 25 / CF ₃ Bis-GMA 75	-	60 / 0,2 / 0,2
BCF ₃ A	Bis-GMA 17 / CF ₃ Bis-GMA 51	Aldeído 32	60 / 0,2 / 0,2
BCF ₃ D		Diquetona 32	60 / 0,2 / 0,2

4.4.1 Resistência flexural (*RF*) e módulo de elasticidade (*E*)

As resinas foram inseridas em moldes retangulares de aço (25 mm de comprimento x 2 mm de espessura x 2 mm de altura), cobertas nos dois lados (topo e base) por fitas de poliéster e lâmina de vidro. Cada espécime foi polimerizado por

40 s (Astralis 5, Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein) em cada uma das extremidades do retângulo. Para cada compósito, seis espécimes foram confeccionados, polidos manualmente com lixa de carbetto de silício de granulação 1000 e armazenados em água deionizada por 7 dias a 37 °C. Os testes foram realizados através de dispositivo para teste de flexão por três pontos (Figura 4.16; pg. 49) acoplado a uma máquina universal de ensaios (4411 Instron *Universal Testing Machine*, Instron Corp., Canton, MA/Test Works Software) a velocidade de 0,5 mm/min. A resistência flexural foi determinada pela tensão de fratura (MPa) e o módulo de elasticidade (GPa) através dos gráficos tensão x deformação² obtidos. Ambos valores fornecidos pelo *MA/Test Works Software*.

4.4.2 Módulo de resiliência (*R*)

Para cada espécime (n=6), o módulo de resiliência foi calculado através da seguinte fórmula⁵⁴: $R = (RF)^2 / 2E$ onde *RF* e *E* são resistência flexural e módulo de elasticidade, respectivamente.

4.4.3 Tração diametral (*TD*)

As resinas foram inseridas em moldes cilíndricos de Teflon (8 mm de diâmetro x 4 mm de altura), cobertas nos dois lados (topo e base) por fitas de poliéster e lâmina de vidro. Cada espécime foi polimerizado por 40 s (Astralis 5, Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein) em cada uma das extremidades do cilindro. Para cada compósito, seis espécimes foram confeccionados, polidos manualmente com lixa de carbetto de silício de granulação 1000 e armazenados em água deionizada por 7 dias a 37 °C. Os espécimes sofreram tensão diametral até a fratura (Figura 4.17; pg. 49) em dispositivo acoplado a uma máquina universal de ensaios (441 Instron *Universal Testing Machine*, Instron Corp., Canton, MA/Test Works Software) a uma velocidade de 0,05 mm/min⁷⁰.

4.4.4 Análise estatística

Para cada teste (n=6), os dados obtidos entre cada sistema monomérico (Bis-GMA/TEGDMA; Bis-GMA/CH₃Bis-GMA; Bis-GMA/CF₃Bis-GMA) e também

comparando os três compósitos controle foram submetidos à análise de variância a um critério e teste de Tukey com nível de significância de 0,05.

4.5 Fase III – Propriedades avaliadas

Como descrito anteriormente (item 4.2 deste capítulo), nesta fase do estudo, quinze combinações de compósitos e quinze combinações de copolímeros experimentais foram avaliados (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Fase III: grupos avaliados

Grupos	Proporção dos componentes empregados para o preparo dos compósitos e copolímeros experimentais			
	Bis-GMA / Monômero Diluente (mol%)	Aditivo (mol%)	Compósitos/Comonômeros	
			Partículas/CQ/DMPT (%peso)	CQ/DMPT (%peso)
BT	Bis-GMA 25/TEGDMA 75	-	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BTA (24)	Bis-GMA 19/TEGDMA 57	A 24	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BTD (24)		D 24	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BTA (32)	Bis-GMA 17/TEGDMA 51	A 32	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BTD (32)		D 32	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCH ₃	Bis-GMA 25/CH ₃ Bis-GMA 75	-	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCH ₃ A (24)	Bis-GMA 19/CH ₃ Bis-GMA 57	A 24	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCH ₃ D (24)		D 24	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCH ₃ A (32)	Bis-GMA 17/CH ₃ Bis-GMA 51	A 32	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCH ₃ D (32)		D 32	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCF ₃	Bis-GMA 25/CF ₃ Bis-GMA 75	-	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCF ₃ A (24)	Bis-GMA 19/CF ₃ Bis-GMA 57	A 24	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCF ₃ D (24)		D 24	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCF ₃ A (32)	Bis-GMA 17/CF ₃ Bis-GMA 51	A 32	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2
BCF ₃ D (32)		D 32	60 / 0,2 / 0,2	0,2 / 0,2

A: Aldeído; D: Diquetona

4.5.1 Desgaste e alteração de rugosidade superficial

4.5.1.1 Preparo dos espécimes

Para os testes de desgaste e rugosidade, seis espécimes retangulares (10 mm de comprimento x 5 mm de espessura x 3 mm de altura) foram confeccionados para cada um dos 30 grupos avaliados. As resinas foram inseridas em moldes de aço e suas superfícies de base e topo cobertas com tiras de poliéster e lâmina de vidro. Cada espécime foi polimerizado por 40 s (Astralis 5, Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein) em cada extremidade (direita e esquerda) da base e em cada extremidade (direita e esquerda) da superfície de topo. Em seguida, eles foram individualmente armazenados em água deionizada a 37 °C por 24 h. Cada espécime foi então acabado com lixas de carbetto de silício de granulações 600, 1000 e 1200 (10 s cada lixa) e manualmente polidos com pastas de óxido de alumínio (Arotec S/A Ind e Com., SP, Brasil) de granulação 1 µm e 0,3 µm. Após 7 dias em água deionizada a 37 °C as primeiras leituras de perfil e rugosidade superficial foram realizadas.

4.5.1.2 Leitura de perfil e rugosidade inicial

Cada espécime foi seco com papel absorvente para a realização das leituras na superfície de topo. Para tanto, utilizou-se o equipamento Hommel *Tester T 1000-basic* e o Turbo *Datawin – NT 1.34 software* (Hommelwerke GmbH, Schweningen, Alemanha) nas funções de perfilômetro e rugosímetro (Figura 4.18; pg. 49). A avaliação do perfil inicial foi realizada para assegurar o padrão de superfície linear dos espécimes. Para cada espécime, cinco leituras no sentido do seu comprimento foram realizadas e os parâmetros dos traçados estabelecidos em Lt (Limite de Tracejamento): 4,8 mm e Lc (*cut-off* ou filtro): 0,8 mm. Para rugosidade, os parâmetros dos traçados foram estabelecidos em Lt: 1,5 mm e Lc: 0,25 mm e os valores expressos em *Ra* (rugosidade aritmética; µm). Cinco leituras aleatórias foram realizadas em cada superfície avaliada e a rugosidade inicial determinada pela sua média aritmética.

4.5.1.3 Abrasão por escovação simulada

Em seqüência, metade da superfície de topo de cada espécime foi submetida à abrasão por escovação simulada. Durante o teste, a outra metade (ou área de referência) foi protegida com filme de polietileno evitando assim o seu contato com as escovas e abrasivos. A máquina de escovação (Figura 4.19; pg. 49) possui um motor que produz movimentos de vai-vem em dez braços, nos quais são fixadas as cabeças das escovas dentais (Oral B 35), viabilizando escovação simultânea em dez corpos de prova. A escovação foi realizada em temperatura constante de 37 °C a velocidade de 4,5 ciclos por segundo com carga de 300 g. Durante a escovação, o equipamento foi ajustado para injetar, em cada corpo de prova, 0,4 ml de solução a cada dois minutos. Esta solução consistiu em uma mistura de dentifrício dental (Colgate MFP) e água destilada na proporção de 1:2 em peso (ISO 14569-1; 1999). Durante o ensaio, as escovas de dente foram trocadas a cada 50.000 ciclos, em um total de 100.000 ciclos de escovação (aproximadamente oito horas) para cada dez espécimes.

4.5.1.4 Leitura de perfil/desgaste e rugosidade final

Os mesmos protocolos e parâmetros descritos (item 4.5.1.2) para as leituras de perfil e rugosidade inicial foram realizados nesta etapa. O desgaste (μm) dos compósitos e copolímeros foi obtido pela média das quedas ou declives obtidos após cinco leituras de perfil final por espécime, que se iniciavam na sua área de referência e terminavam na área abrasionada. As rugosidades finais foram obtidas a partir das médias aritméticas entre cinco leituras realizadas aleatoriamente por espécime, na região abrasionada. As alterações de rugosidade, foram calculadas pela diferença em porcentagem entre as médias iniciais e finais.

4.5.2 Microdureza superficial

Para cada grupo, seis espécimes em forma de disco (7 mm de diâmetro x 2 mm de altura) foram confeccionados em moldes de acrílico. As superfícies de base e topo foram cobertas com tiras de poliéster e lâmina de vidro e, cada espécime foi polimerizado por 40 s (Astralis 5, Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein). Para a realização do teste, utilizou-se um microdurômetro (Figura 4.20; pg. 49) (Shimadzu

HMV – 2000, Shimadzu Corp., Japão/CAMS – Win *software*, NewAge Inds., Willow Grove, PA, EUA) e ponta de diamante tipo Knoop, com carga de 300 g por 15 s. As durezas dos espécimes secos (antes de qualquer imersão em água) e após terem sido estocados por sete dias em água deionizada a 37 °C foram verificadas. O número de dureza Knoop (NDK) para cada grupo foi obtido pela média aritmética entre cinco indentações realizadas aleatoriamente em cada uma das condições testadas (espécimes secos e úmidos). A alteração de dureza superficial foi determinada pela diferença em porcentagem entre as médias dos espécimes secos e úmidos.

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Espécimes representativos de alguns grupos avaliados, antes e após serem submetidos ao teste de escovação simulada, foram selecionados para avaliação qualitativa microscópica de forma a contribuir para a discussão deste estudo. Cada espécime selecionado foi seco por 24 h a 37 °C e metalizado com ouro (MED 010, Balzers, Liechtenstein). As superfícies foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (LEO 435 VP, Inglaterra) com aumento de 750X.

4.5.4 Análise estatística

Análise de variância a um critério e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) foram usados para comparação dos desgastes entre cada sistema experimental avaliado e entre os grupos controle, com e sem incorporação de carga. Análise de variância a um critério e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) foram usados para comparação das alterações (%) de rugosidade e dureza entre cada sistema experimental avaliado e entre os grupos controle, com e sem incorporação de carga.



Figura 4.9 - Propoxilação do Bisfenol A.



Figura 4.10 - Remoção de solvente com rotavapor.



Figura 4.11 - Cromatografia de camada fina.

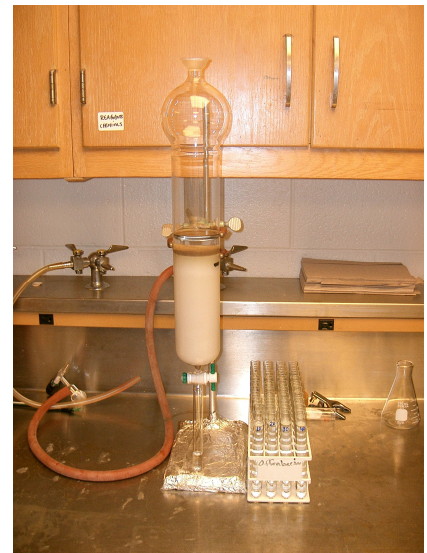


Figura 4.12 - Coluna cromatográfica.

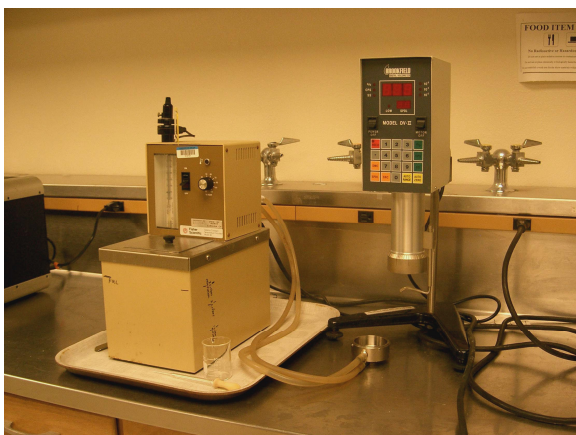


Figura 4.13 - Viscosímetro (Brookfield).

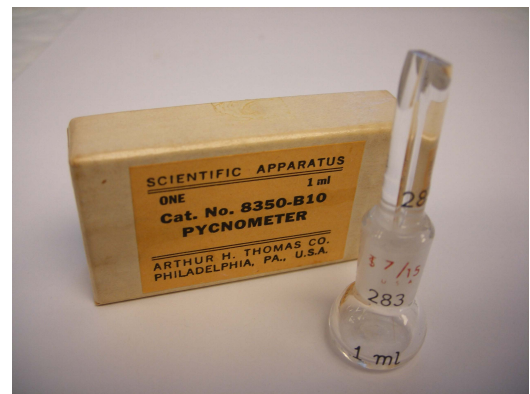


Figura 4.14 - Picnômetro de água.

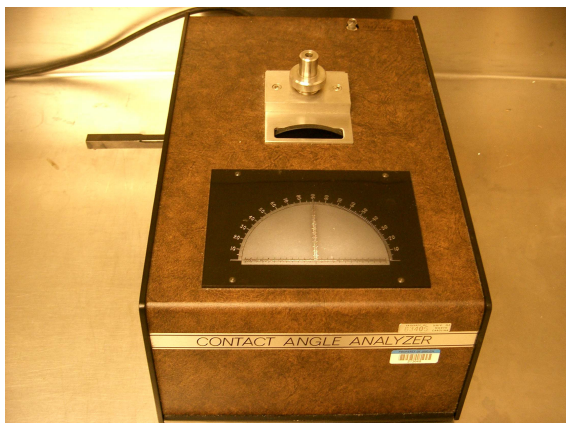


Figura 4.15 - Goniômetro.

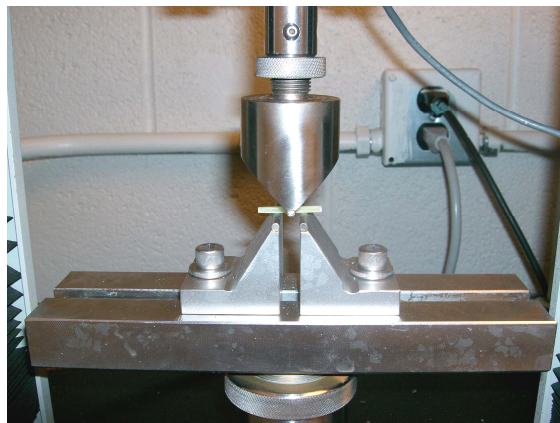


Figura 4.16 - Teste de resistência flexural.



Figura 4.17 - Teste de tração diametral.



Figura 4.18 - Perfilômetro/Rugosímetro.



Figura 4.19 - Máquina de escovação simulada.



Figura 4.20 - Microdurômetro.

5 Resultados

5 RESULTADOS

5.1 Fase I – Resultados

As médias e desvios padrão dos valores de viscosidade, contração de polimerização e grau de conversão dos comonômeros avaliados encontram-se na Tabela 5.1. Bis-GMA/TEGDMA apresentou a menor viscosidade, seguido do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e do Bis-GMA/CF₃Bis-GMA ($p < 0,01$). A incorporação dos aditivos não alterou significativamente a viscosidade do sistema Bis-GMA/TEGDMA entretanto, os sistemas Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA tiveram suas viscosidades significativamente reduzidas ($p < 0,01$). As viscosidades do aldeído e diquetona são 0,3 e 0,8 cps respectivamente. Com relação à contração de polimerização, o Bis-GMA/TEGDMA apresentou o maior valor seguido do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA que não apresentaram diferença entre si. Os aditivos não alteraram significativamente as contrações de polimerização dos sistemas monoméricos avaliados ($p > 0,05$). O comonômero Bis-GMA/TEGDMA apresentou o maior grau de conversão seguido do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, sendo que não houve diferença estatística entre os últimos dois sistemas. A presença de aldeído ou diquetona elevou de forma significativa os graus de conversão dos sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA ($p < 0,01$), enquanto que o Bis-GMA/CF₃Bis-GMA não teve o grau de conversão significativamente influenciado pelos aditivos.

Tabela 5.1 - Viscosidade, contração de polimerização e grau de conversão dos comonômeros avaliados

Grupos	η / cps (d.p.)	% P (d.p.)	% GC (d.p.)
BT	53,3 (3,2) ^{Aa}	9,1 (1,4) ^{If}	67,0 (1,9) ^{Xr}
BTA	35,9 (7,4) ^a	10,9 (1,7) ^f	83,5 (2,6) ^s
BTD	28,6 (5,0) ^a	11,1 (1,6) ^f	78,2 (2,2) ^s
BCH ₃	921 (37,3) ^{Bb}	6,2 (0,6) ^{Jg}	55,3 (2,0) ^{Yw}
BCH ₃ A	393 (49,1) ^c	7,2 (0,6) ^g	66,1 (4,7) ^k
BCH ₃ D	307 (55,3) ^c	7,5 (0,8) ^g	66,9 (2,8) ^k
BCF ₃	1190 (71) ^{Dd}	6,1 (0,9) ^{Jh}	51,9 (3,2) ^{Yz}
BCF ₃ A	802 (86,8) ^e	6,7 (1,0) ^h	61,4 (5,6) ^z
BCF ₃ D	661 (66,5) ^e	6,3 (1,5) ^h	54,7 (5,2) ^z

ANOVA e Tukey, $n=3$ (η , %GC) e $n=5$ (% P), d.p.:desvio padrão, $\alpha=0.05$. Letras maiúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre os comonômeros controle. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre comonômeros de cada sistema avaliado.

As T_g s (comonômeros, copolímeros e Fox) e as médias e desvios padrão dos ângulos de contatos encontram-se na Tabela 5.2. Todos os comonômeros controle apresentaram maiores valores de T_g (Fox) em relação ao experimental. Todos os sistemas comonoméricos avaliados apresentaram redução da T_g na presença de aditivos. Por outro lado, os copolímeros correspondentes apresentaram aumento da T_g na presença de aldeído ou diquetona. Um aumento nos valores de ângulo de contato do Bis-GMA/TEGDMA para Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA para o Bis-GMA/CF₃Bis-GMA foi observado, tornando-se estatisticamente significativo entre o Bis-GMA/TEGDMA e o Bis-GMA/CF₃Bis-GMA ($p < 0,05$) em todas as superfícies empregadas. Os aditivos não alteraram de forma significativa os ângulos de contato dos comonômeros ($p > 0,05$).

Tabela 5.2 - Valores de T_g e ângulos de contato dos comonômeros

Grupos	T_g m (°C)	T_g (Fox) (°C)	T_g p (°C)	θ ° (d.p.)		
				Vidro	Esmalte	Dentina
BT	-70,1	-15,7	49,8	15,3 (2,5) ^{Aa}	13,0 (1,7) ^{le}	9,3 (0,5) ^{Pm}
BTA	-70,5	-	54,2	14,3 (0,5) ^a	13,3 (1,5) ^e	9,0 (0) ^m
BTD	-71	-	53,3	12,6 (0,5) ^a	11,6 (1,5) ^e	8,3 (0,5) ^m
BCH ₃	-27,4	-15,0	48	21,6 (1,1) ^{Bb}	14,0 (1,0) ^{lf}	11,3 (1,1) ^{PQn}
BCH ₃ A	-40,6	-	56	21,6 (1,5) ^b	13,3 (0,5) ^f	10,6 (0,5) ⁿ
BCH ₃ D	-41	-	58	19,3 (0,5) ^b	11,6 (0,5) ^f	9,6 (0,5) ⁿ
BCF ₃	-30,2	-15,5	48,7	26,6 (0,5) ^{Ccd}	14,3 (1,1) ^{Jg}	12,6 (1,1) ^{Qo}
BCF ₃ A	-41,2	-	59,6	27,0 (1,7) ^c	14,0 (0) ^g	12,0 (1) ^o
BCF ₃ D	-43,1	-	49,3	23,0 (1) ^d	12,0 (1,0) ^g	11,6 (0,5) ^o

ANOVA e Tukey, $n=3$, d.p.: desvio padrão, $\alpha=0.05$. Letras maiúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre os comonômeros controle. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre comonômeros de cada sistema avaliado.

5.2 Fase II – Resultados

A Tabela 5.3 mostra as médias e desvios padrão dos valores de resistência flexural e módulo de elasticidade dos compósitos avaliados. Não houve diferença significativa de resistência flexural entre os compósitos controle. A incorporação de aditivos aumentou significativamente a resistência flexural dos sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA ($p < 0,01$). A resistência flexural do Bis-GMA/CF₃Bis-GMA não foi influenciada pela incorporação dos aditivos ($p = 0,052$).

Com relação ao módulo de elasticidade, o valor do compósito controle Bis-GMA/TEGDMA foi significativamente menor que os controles Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, sendo que os últimos dois não apresentaram diferença estatística entre si. Os compósitos a base de Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA apresentaram aumento significativo nos módulos de elasticidade quando foram associados aos aditivos ($p < 0,01$), este aumento não foi observado para os compósitos a base de Bis-GMA/CF₃Bis-GMA ($p = 0,71$).

Tabela 5.3 - Valores de resistência flexural e módulo de elasticidade dos compósitos avaliados

Grupos	RF / MPa (d.p.)	E / GPa (d.p.)
BT	75,0 (10) ^{Aa}	2,1 (0,2) ^{Cc}
BTA	100,0 (10) ^b	3,4 (0,5) ^d
BTD	92,3 (13) ^b	3,2 (0,2) ^d
BCH ₃	76,7 (15) ^{Aa}	3,1 (0,2) ^{Dc}
BCH ₃ A	100,5 (12) ^b	4,6 (0,3) ^d
BCH ₃ D	98,1 (7) ^b	4,2 (0,6) ^d
BCF ₃	71,2 (11) ^{Aa}	3,5 (0,5) ^{Dc}
BCF ₃ A	86,3 (12) ^a	4,1 (0,9) ^c
BCF ₃ D	72,8 (7,8) ^a	3,3 (0,7) ^c

ANOVA e Tukey, n=6, d.p.:desvio padrão, $\alpha=0.05$. Letras maiúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre os comonômeros controle. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre comonômeros de cada sistema avaliado.

A Tabela 5.4 mostra as médias e desvios padrão dos valores de módulo de resiliência e tração diametral dos compósitos avaliados. Não houve diferença estatisticamente significativa para módulo de resiliência entre os compósitos controle Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e entre os compósitos controle Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA. No entanto, o compósito controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou valor significativamente maior que o Bis-GMA/CF₃Bis-GMA ($p < 0,01$). Nenhum dos sistemas avaliados teve o módulo de resiliência significativamente influenciado pela incorporação dos aditivos ($p > 0,05$).

O compósito controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou maior valor de tração diametral quando comparado aos demais compósitos controle, sendo que esses últimos (Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA) não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si. A incorporação de aditivos não influenciou nos resultados de tração diametral dos compósitos a base de Bis-GMA/TEGDMA ($p = 0,94$) e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA ($p = 0,55$). A incorporação de aldeído aumentou de forma significativa a tração diametral dos compósitos a base de Bis-GMA/CH₃Bis-GMA.

Tabela 5.4 - Valores de módulo de resiliência e tração diametral dos compósitos avaliados

Grupos	$R / \text{MJ/m}^3$ (d.p.)	TD / MPa (d.p.)
BT	1,3 (0,3) ^{Ee}	52,4 (3,7) ^{Xx}
BTA	1,5 (0,5) ^e	51,7 (4,0) ^x
BTD	1,3 (0,3) ^e	51,7 (4,1) ^x
BCH ₃	0,9 (0,3) ^{EFe}	45,1 (6,4) ^{Yx}
BCH ₃ A	1,0 (0,2) ^e	56,1 (6,4) ^y
BCH ₃ D	1,1 (0,2) ^e	50,8 (4,1) ^{xy}
BCF ₃	0,7 (0,3) ^{Fe}	43,0 (1,8) ^{Yx}
BCF ₃ A	0,9 (0,2) ^e	45,0 (4,9) ^x
BCF ₃ D	0,8 (0,07) ^e	43,7 (1,0) ^x

ANOVA e Tukey, $n=6$, d.p.:desvio padrão, $\alpha=0.05$. Letras maiúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre os comonômeros controle. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre comonômeros de cada sistema avaliado.

5.3 Fase III – Resultados

As médias e desvios padrão de desgaste dos compósitos e copolímeros avaliados encontram-se na Tabela 5.5. Para os compósitos, o grupo controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou maior desgaste em relação aos Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, sendo que os dois últimos não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,01$). A incorporação dos aditivos aos sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA levou a uma queda significativa nos seus valores de desgaste ($p < 0,01$). Com relação aos copolímeros, o grupo controle Bis-GMA/TEGDMA também apresentou o maior valor de desgaste seguido do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e do Bis-GMA/CF₃Bis-GMA ($p < 0,01$). A incorporação dos aditivos aos sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA também levou a uma queda significativa nos seus valores de desgaste ($p < 0,01$). Compósitos e copolímeros a base Bis-GMA/CF₃Bis-GMA não tiveram os valores de desgaste alterados significativamente pela incorporação de aldeído ou diketona ($p = 0,08$).

Tabela 5.5 - Desgaste (μm) dos compósitos e copolímeros experimentais avaliados

Grupos	Compósitos / μm (d.p.)	Copolímeros / μm (d.p.)
BT	47,6 (1,8) ^{Xa}	79,7 (1,5) ^{Xa}
BTA (24)	41,4 (2,2) ^b	69,9 (1,1) ^b
BTD (24)	42,6 (1,5) ^b	70,0 (2,1) ^b
BTA (32)	41,6 (1,5) ^b	71,1 (1,8) ^b
BTD (32)	41,4 (1,5) ^b	72,2 (1,2) ^b
BCH ₃	40,1 (1,5) ^{Yc}	72,8 (1,7) ^{Yc}
BCH ₃ A (24)	34,0 (1,2) ^d	59,4 (1,7) ^{de}
BCH ₃ D (24)	33,6 (0,8) ^d	57,6 (1,9) ^d
BCH ₃ A (32)	34,7 (0,9) ^d	60,3 (1,7) ^{de}
BCH ₃ D (32)	33,5 (1,6) ^d	61,4 (1,9) ^e
BCF ₃	38,9 (5,0) ^{Ye}	64,5 (1,9) ^{Zf}
BCF ₃ A (24)	34,8 (1,0) ^e	64,6 (1,1) ^f
BCF ₃ D (24)	35,3 (1,3) ^e	61,9 (1,2) ^f
BCF ₃ A (32)	35,7 (0,9) ^e	62,0 (2,5) ^f
BCF ₃ D (32)	36,1 (1,6) ^e	62,3 (1,4) ^f

ANOVA e Tukey, $n=6$, d.p.:desvio padrão, $\alpha=0.05$. Letras maiúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre os comonômeros controle. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre comonômeros de cada sistema avaliado.

A Tabela 5.6 mostra as médias iniciais, médias finais, alterações em porcentagem e desvios padrão dos valores de rugosidade (R_a). Para os compósitos avaliados, o grupo controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou a menor alteração de rugosidade após teste de escovação simulada quando comparado aos Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA ($p < 0,01$). Os aditivos não influenciaram significativamente na alteração de rugosidade do sistema Bis-GMA/TEGDMA ($p = 0,96$). Entretanto, na sua presença, observou-se redução significativa nas alterações de rugosidade dos sistemas Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA ($p < 0,01$). Com relação aos copolímeros avaliados, o grupo controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou a maior alteração de rugosidade (após escovação simulada), seguido do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e do Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, sendo que os últimos não se diferenciaram estatisticamente entre si ($p < 0,05$). Na presença dos aditivos (aldeído ou diquetona) os sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA tiveram redução

significante na alteração de rugosidade ($p < 0,01$) enquanto o sistema Bis-GMA/CF₃Bis-GMA não foi influenciado pela sua incorporação ($p = 0,98$).

Tabela 5.6 - Rugosidade ($Ra/\mu\text{m}$) inicial, final, alteração em porcentagem (%) e desvios padrão dos compósitos e copolímeros experimentais avaliados

Grupos	Compósitos $Ra / \mu\text{m}$ (d.p.)			Copolímeros $Ra / \mu\text{m}$ (d.p.)		
	Inicial	Final	Alteração %	Inicial	Final	Alteração %
BT	0,09 (0,007)	0,15 (0,03)	70,2 (0,3) ^{Xa}	0,10 (0,009)	0,12 (0,01)	14,8 (0,05) ^{Xa}
BTA (24)	0,06 (0,02)	0,10 (0,03)	58,4 (0,2) ^a	0,15 (0,01)	0,12 (0,01)	-19,0 (0,1) ^b
BTD (24)	0,10 (0,04)	0,15 (0,03)	53,2 (0,2) ^a	0,10 (0,01)	0,08 (0,01)	-17,8 (0,08) ^b
BTA (32)	0,06 (0,02)	0,09 (0,02)	57,1 (0,4) ^a	0,10 (0,07)	0,08 (0,05)	-20,7 (0,08) ^b
BTD (32)	0,07 (0,01)	0,10 (0,01)	59,4 (0,2) ^a	0,11 (0,02)	0,09 (0,01)	-17,9 (0,08) ^b
BCH ₃	0,08 (0,02)	0,53 (0,11)	539,2 (1,0) ^{Yb}	0,11 (0,05)	0,10 (0,04)	-6,7 (0,02) ^{Yc}
BCH ₃ A (24)	0,08 (0,02)	0,31 (0,13)	273,5 (1,0) ^c	0,12 (0,03)	0,10 (0,03)	-15,1 (0,03) ^d
BCH ₃ D (24)	0,09 (0,04)	0,32 (0,09)	256,3 (0,7) ^c	0,09 (0,02)	0,07 (0,01)	-15,6 (0,04) ^d
BCH ₃ A (32)	0,09 (0,02)	0,34 (0,10)	284,7 (1,0) ^c	0,07 (0,03)	0,06 (0,02)	-14,8 (0,02) ^d
BCH ₃ D (32)	0,10 (0,05)	0,35 (0,11)	270,9 (1,0) ^c	0,11 (0,03)	0,09 (0,02)	-16,6 (0,03) ^d
BCF ₃	0,12 (0,03)	1,12 (0,23)	832,1 (3,0) ^{Zd}	0,11 (0,04)	0,10 (0,03)	-8,7 (0,03) ^{Ye}
BCF ₃ A (24)	0,11 (0,03)	0,38 (0,06)	241,2 (1,1) ^e	0,12 (0,04)	0,11 (0,03)	-10,3 (0,04) ^e
BCF ₃ D (24)	0,11 (0,07)	0,43 (0,04)	282,5 (2,1) ^e	0,12 (0,005)	0,11 (0,004)	-8,6 (0,04) ^e
BCF ₃ A (32)	0,08 (0,03)	0,48 (0,30)	465,9 (1,9) ^e	0,12 (0,02)	0,11 (0,02)	-9,3 (0,09) ^e
BCF ₃ D (32)	0,09 (0,03)	0,51 (0,24)	468,1 (1,9) ^e	0,16 (0,05)	0,15 (0,05)	-8,6 (0,06) ^e

ANOVA e Tukey, $n=6$, d.p.:desvio padrão, $\alpha=0.05$. Letras maiúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre os comonômeros controle. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre comonômeros de cada sistema avaliado.

Na Tabela 5.7, encontram-se médias das microdurezas (NDK) iniciais (espécimes secos), finais (espécimes úmidos), as alterações em porcentagem (%) e seus desvios padrão. Para ambos compósitos e polímeros, o grupo controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou o maior valor de alteração (seco para úmido) de dureza, seguido do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, que apresentaram alterações semelhantes ($p < 0,01$). A incorporação de aditivos reduziu de forma significativa a alteração das durezas dos sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA ($p < 0,01$), no entanto o sistema Bis-GMA/CF₃Bis-GMA não foi influenciado pela sua presença ($p = 0,10$).

Para os dois aditivos empregados observou-se que as concentrações utilizadas (24 e 32 mol%) produziram efeito similar nas propriedades de desgaste, alteração de rugosidade e dureza dos compósitos e copolímeros avaliados.

Tabela 5.7 - Microdureza (NDK) inicial, final, alteração em porcentagem (%) e desvios padrão dos compósitos e copolímeros experimentais avaliados

Grupos	Compósitos / KHN (d.p.)			Copolímeros / KHN (d.p.)		
	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Alteração %</i>	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Alteração %</i>
BT	28,7 (0,5)	21,6 (0,4)	24,7 (0,02) ^{Xa}	16,8 (0,4)	14,1 (0,4)	16,2 (0,006) ^{Xa}
BTA (24)	36,6 (3,7)	30,3 (2,5)	17,1 (0,01) ^b	20,0 (0,6)	17,4 (0,3)	12,9 (0,02) ^b
BTD (24)	37,1 (2,7)	30,0 (1,9)	18,7 (0,02) ^b	19,5 (1,3)	16,9 (1,0)	13,2 (0,01) ^b
BTA (32)	33,5 (1,3)	27,5 (1,0)	17,9 (0,01) ^b	19,7 (1,0)	17,1 (1,0)	13,4 (0,01) ^b
BTD (32)	33,3 (1,7)	27,0 (1,6)	18,8 (0,01) ^b	20,8 (1,1)	18,0 (0,9)	13,3 (0,01) ^b
BCH ₃	26,4 (1,2)	24,0 (1,2)	9,0 (0,01) ^{Yc}	15,8 (0,9)	14,6 (0,7)	7,9 (0,009) ^{Yc}
BCH ₃ A (24)	31,7 (3,2)	30,0 (2,9)	5,4 (0,01) ^d	21,0 (0,6)	19,9 (0,7)	4,8 (0,01) ^d
BCH ₃ D (24)	32,5 (1,6)	30,5 (1,3)	6,2 (0,008) ^d	18,5 (0,5)	17,6 (0,4)	5,0 (0,01) ^d
BCH ₃ A (32)	31,3 (2,0)	29,5 (1,6)	5,5 (0,009) ^d	18,5 (1,1)	17,5 (1,1)	5,1 (0,01) ^d
BCH ₃ D (32)	29,9 (1,1)	28,1 (1,1)	5,9 (0,008) ^d	19,1 (0,7)	18,2 (0,3)	4,9 (0,01) ^d
BCF ₃	28,9 (1,6)	26,9 (1,3)	6,7 (0,02) ^{Ye}	15,8 (0,8)	14,9 (0,8)	5,9 (0,02) ^{Ye}
BCF ₃ A (24)	31,0 (2,7)	29,1 (2,4)	6,2 (0,02) ^e	15,9 (2,7)	15,0 (2,0)	6,0 (0,04) ^e
BCF ₃ D (24)	31,4 (2,2)	29,5 (1,6)	6,1 (0,02) ^e	17,0 (0,7)	16,0 (0,5)	5,6 (0,01) ^e
BCF ₃ A (32)	29,8 (1,3)	28,0 (1,2)	5,9 (0,02) ^e	16,0 (0,1)	15,1 (0,1)	5,9 (0,01) ^e
BCF ₃ D (32)	29,8 (2,1)	28,0 (2,0)	6,2 (0,03) ^e	15,4 (1,5)	14,5 (1,4)	5,7 (0,06) ^e

ANOVA e Tukey, $n=6$, d.p.:desvio padrão, $\alpha=0.05$. Letras maiúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre os comonômeros controle. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatisticamente significantes entre comonômeros de cada sistema avaliado.

Microscopias representativas (Figuras 5.1 a 5.5) de alguns grupos avaliados, antes e após o teste de escovação simulada, foram selecionados para ilustrar e elucidar aspectos abordados na discussão do presente trabalho.

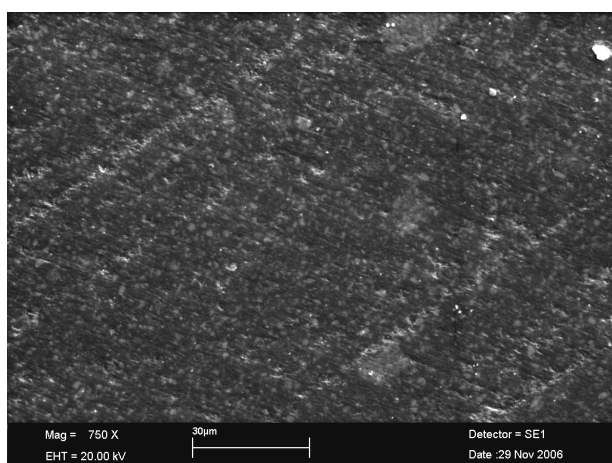


Figura 5.1a

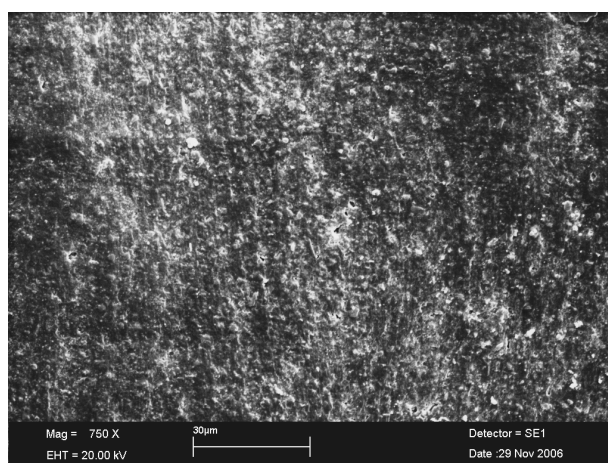


Figura 5.1b

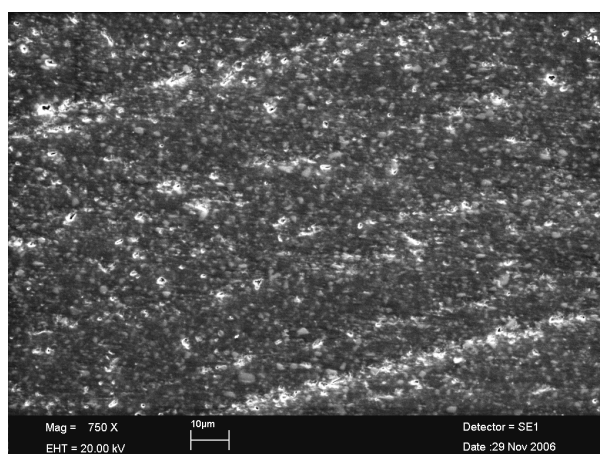


Figura 5.1c

Figura 5.1 - Fotomicrografias da superfície do compósito Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (5.1a. compósito controle antes da escovação; 5.1b. compósito controle após escovação; 5.1c. compósito com 24 mol% de propanal após escovação) (Imagem original 750X).

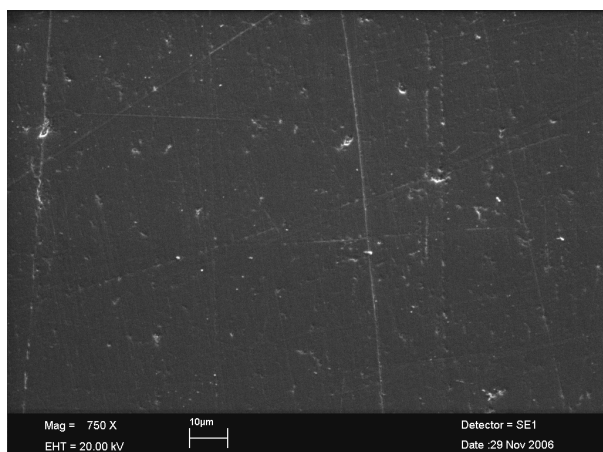


Figura 5.2a

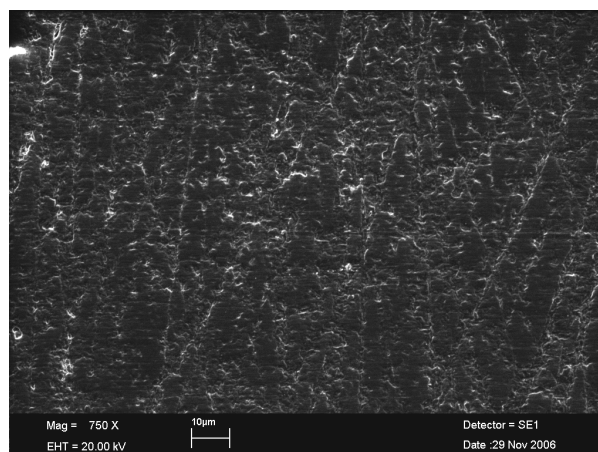


Figura 5.2b

Figura 5.2 - Fotomicrografias da superfície do copolímero Bis-GMA/TEGDMA (5.2a. copolímero controle antes da escovação; 5.2b. copolímero controle após escovação) (Imagem original 750X).

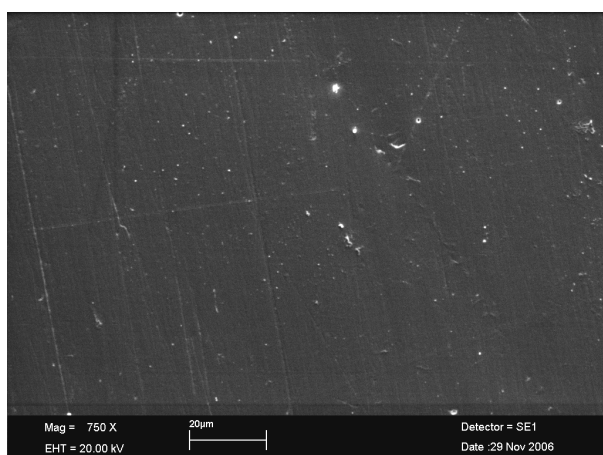


Figura 5.3a

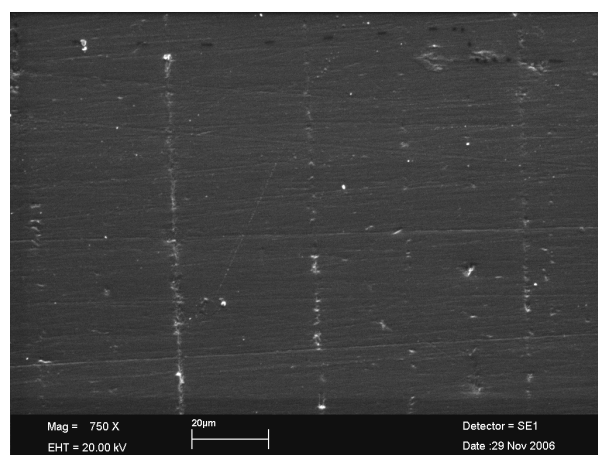


Figura 5.3b

Figura 5.3 - Fotomicrografias da superfície do copolímero Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (5.3a. copolímero controle antes da escovação; 5.3b. copolímero controle após escovação) (Imagem original 750X).

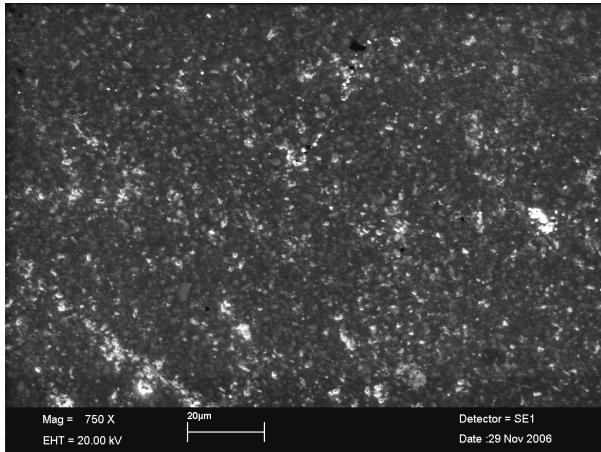


Figura 5.4a

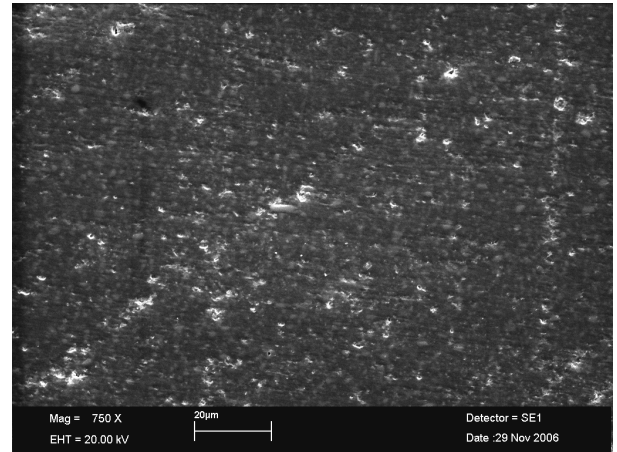


Figura 5.4b

Figura 5.4 - Fotomicrografias da superfície do composto Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (5.4a. composto com 24 mol% de diquetona após escovação; 5.4b. composto com 32 mol% de diquetona após escovação) (Imagem original 750X).

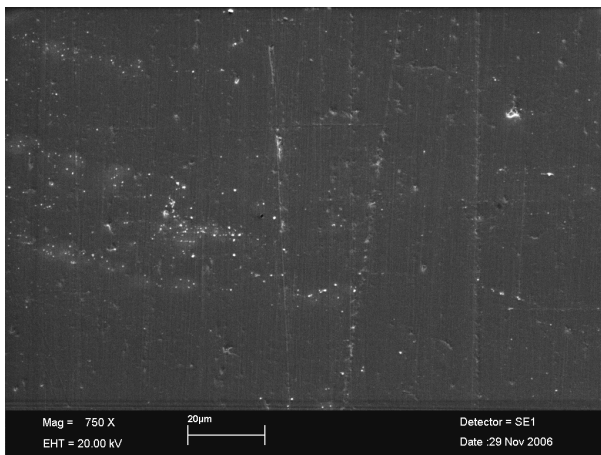


Figura 5.5a

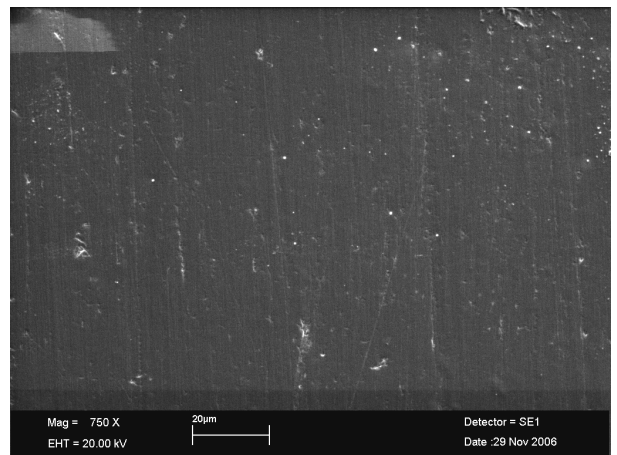


Figura 5.5b

Figura 5.5 - Fotomicrografias da superfície do copolímero Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (5.5a. copolímero com 24 mol% de propanal após escovação; 5.5b. copolímero com 32 mol% de propanal após escovação) (Imagem original 750X).

6 Discussão

6 DISCUSSÃO

As viscosidades dos comonômeros controle avaliados, Bis-GMA/TEGDMA (53.3 cps), Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (921 cps) e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (1190 cps), encontram-se na Tabela 5.1. Embora o monômero Bis-GMA apresente elevada viscosidade (podendo chegar a 1.200.000 cps) esses resultados mostram que o efeito de diluição dos monômeros diluentes predomina sobre a força de atração intermolecular do átomo de hidrogênio da sua molécula³⁸. As diferenças observadas nas viscosidades dos comonômeros controle devem-se às diferentes viscosidades previamente relatadas^{26,64} para os monômeros diluentes: TEGDMA (11 cps), CH₃Bis-GMA (321 cps) e CF₃Bis-GMA (800 cps). Os análogos CH₃Bis-GMA e CF₃Bis-GMA apresentam redução nas viscosidades quando comparados ao precursor Bis-GMA devido a ausência da atração intermolecular do hidrogênio decorrente da substituição do radical –OH pendente pelo –CH₃ em suas moléculas⁶⁵. Além disso, o presente estudo sugere também que a incorporação dos aditivos aos comonômeros provavelmente não desencadeia em uma polimerização precoce, como especulado anteriormente por PEUTZFELDT; ASMUSSEN⁵², 1992, uma vez que a sua incorporação não produziu aumento nos valores de viscosidade. Pelo contrário, a incorporação de aldeído ou diquetona reduziu as viscosidades das misturas monoméricas, especialmente significativa para os sistemas CH₃Bis-GMA e CF₃Bis-GMA. Isto não foi observado para o Bis-GMA/TEGDMA e se explica pelo fato das viscosidades dos aditivos (aldeído: 0,33 cps e diquetona: 0,83 cps) serem bem próximas à do TEGDMA, não alterando assim dramaticamente a viscosidade deste último sistema.

Os relatos na literatura mostram que a incorporação do aldeído ou diquetona aos metacrilatos causa significativo aumento nos seus graus de conversão^{50,56}. Esses concordam em parte com os presentes resultados, que mostram um aumento significativo nos graus de conversão dos comonômeros Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA ao se adicionar aldeído ou diquetona (Tabela 5.1). Acreditava-se inicialmente que a ação desses aditivos às resinas compostas baseava-se na sua capacidade de formar ligações cruzadas reagindo e conectando grupamentos funcionais, pendentes ou não, dos monômeros resinosos. Entretanto, quando estudos subseqüentes mostraram significantes aumentos nos graus de conversão dessas resinas com a incorporação dos aditivos, concluiu-se

que a sua ação restringe-se à capacidade de conectar as duplas ligações de carbono dos dimetacrilatos apenas^{47,48}.

A influência do aldeído ou diquetona na quantidade de duplas ligações não reagidas de resinas quimicamente ativadas foi previamente avaliada⁵⁶. Quando a diquetona foi empregada, a quantidade de duplas ligações não reagidas das resinas quimicamente ativadas foi maior que das resinas fotopolimerizadas. Por outro lado, quando empregou-se o aldeído, o efeito sobre as duplas ligações não reagidas das resinas químicas e fotopolimerizadas foi similar. O que ocorre no caso da diquetona é que além dela aumentar o grau de conversão dos dimetacrilatos (assim como faz o aldeído), esse aditivo pode funcionar também como um fotoiniciador à semelhança da canforoquinona⁷¹. Já o aldeído não exerce essa função. Isto porque o espectro de absorção de luz da diquetona ($\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$) é muito próximo da canforoquinona ($\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$)⁷¹ e ambos encontram-se dentro da faixa de comprimento de onda emitido pela lâmpada halógena empregada (390 a 520 nm), diferentemente do aldeído ($\lambda_{\max} = 320 \text{ nm}$). De qualquer forma, embora a diquetona atue também como fotoiniciador, a sua principal função assim como a do aldeído no aumento do grau de conversão relaciona-se à reações de transferência de cadeias⁵⁰. A reação transforma os agentes de transferência (aldeído e diquetona) em radicais livres que, devido ao seu tamanho bastante diminuto, são capazes de reagir e conectar duplas ligações de carbono que não reagiriam. O superior desempenho do aldeído nas propriedades das resinas quimicamente ativadas em relação a diquetona⁵⁶ deve-se à sua maior reatividade. Exemplificando, a constante de transferência de cadeia da polimerização (60 °C) do metilmetacrilato com aldeído é de $6,5 \times 10^4$ e com a diquetona é de $0,45 \times 10^4$. Além disso, a molécula do aldeído propanal é menor que a da diquetona diacetil (Figura 6.1), o que confere ao primeiro maior mobilidade⁵⁶. Os aditivos não foram no entanto capazes de elevar o grau de conversão do sistema Bis-GMA/CF₃Bis-GMA. A provável explicação refere-se a sua relativa alta viscosidade (quando comparado aos demais sistemas avaliados) e conseqüente menor flexibilidade do sistema durante a conversão.

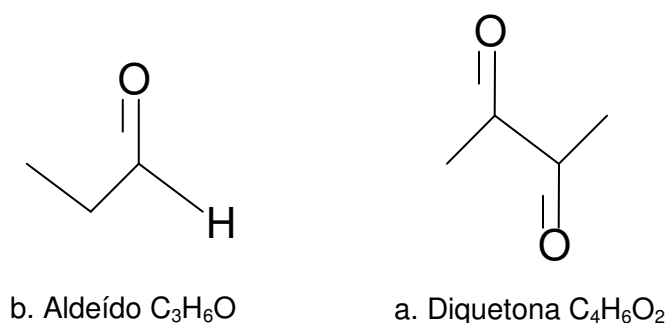


Figura 6.1 - Estrutura molecular dos aditivos (a. Aldeído e b. Diquetona).

O comonômero controle (Bis-GMA/TEGDMA) que apresentou a menor viscosidade apresentou a maior contração de polimerização ($9,1 \pm 1,4$ %). Esta foi também a tendência encontrada no estudo de contração de polimerização de PEREIRA; NUNES; KALACHANDRA⁴⁶, 2002, onde o comonômero Bis-GMA/CH₃Bis-GMA exibiu menor contração que o Bis-GMA/TEGDMA. A contração de polimerização de uma resina relaciona-se diretamente à concentração inicial de duplas ligações e seu grau de conversão. Sendo assim, uma vez que o sistema Bis-GMA/CH₃Bis-GMA apresenta menor grau de conversão comparado ao Bis-GMA/TEGDMA, uma menor contração de polimerização era também prevista. Além disso, as contrações de polimerização dos comonômeros controle Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, que apresentaram graus de conversão semelhantes, não se diferenciaram de forma significativa (Tabela 5.1). A incorporação de aditivos aos comonômeros provocou um aumento, não significativo porém, das suas contrações de polimerização.

A determinação das T_g s dos monômeros foi considerada importante uma vez que demonstrou-se que dimetacrilatos com baixa viscosidade e baixa T_g exibem maiores graus de conversão⁶⁴. Isso porque monômeros com baixa viscosidade (e T_g também) permitem maior difusão dos grupamentos funcionais (maior flexibilidade ou maleabilidade molecular) nos estágios iniciais da reação de polimerização. Por exemplo, dentre os três comonômeros controle avaliados, o sistema Bis-GMA/TEGDMA apresentou a maior diferença de valor entre a T_g dos monômeros (T_{gm}) e T_g dos polímeros (T_{gp}) (-70,1 a 49,8 °C) e também o mais elevado grau de conversão (67%). Este foi seguido pelo Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (-27,4 a 48 °C) e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (-30,2 a 48,7 °C) que apresentaram janelas entre T_{gm} e T_{gp} próximos sem que houvesse diferença significativa entre seus graus de conversão

(55,3 e 51,9%, respectivamente). Na presença dos aditivos, todos os comonômeros apresentaram redução nas T_g s decorrente provavelmente da diluição sofrida. Por outro lado, os copolímeros correspondentes apresentaram aumento das T_g s, fato esse atribuído ao aumento em seus graus de conversão^{47,48}. Observou-se também neste presente estudo, que os valores de T_g Fox calculados para os comonômeros controle são maiores que os experimentais e assim, como anteriormente mencionado, o efeito de diluição dos monômeros diluentes predomina sobre a atração intermolecular do átomo de hidrogênio no Bis-GMA³⁸.

Com relação aos ângulos de contato (Tabela 5.2) dos comonômeros controle, verificou-se aumento nos valores do Bis-GMA/TEGDMA para o Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA para o Bis-GMA/CF₃Bis-GMA. Esses valores tornaram-se estatisticamente diferentes entre os sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, em todas as três superfícies avaliadas (vidro, esmalte e dentina). A crescente hidrofobia observada para os sistemas que contém os análogos diluentes deve-se às suas estruturas aromáticas mais rígidas e ausência das hidroxilas pendentes em suas moléculas⁵⁹ e em particular, no caso do Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, à incorporação do grupamento fluorinado hidrofóbico no centro da molécula do CF₃Bis-GMA⁶⁹. Ainda que significativo apenas para o grupo Bis-GMA/CF₃Bis-GMA/Diquetona, verificou-se que ao incorporar os aditivos aos comonômeros ocorre uma redução nos seus ângulos de contato, sugerindo aumento na molhabilidade desses sistemas.

Os resultados encontrados para as propriedades mecânicas avaliadas na segunda fase deste estudo encontram-se nas Tabelas 5.3 e 5.4. Para resistência flexural, verificou-se semelhança estatística entre os compósitos controle avaliados: Bis-GMA/TEGDMA (75 MPa); Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (76,7 MPa); Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (71,2 MPa). Essa semelhança de valores não era esperada uma vez que o grau de conversão do TEGDMA é sabidamente maior que dos análogos CH₃Bis-GMA e CF₃Bis-GMA e em geral, a literatura correlaciona positivamente alto grau de conversão com elevada resistência flexural^{34,47}. Entretanto, três diferentes sistemas monoméricos estão sendo avaliados neste estudo e suas características devem ser levadas em consideração. É fato que o monômero TEGDMA, por ser um dimetacrilato de cadeia longa e alifática, apresenta alta flexibilidade e conseqüentemente alto grau de conversão. Por outro lado, os monômeros aromáticos Bis-GMA e seus análogos são muito mais rígidos e viscosos e por isso, apresentam reduzido grau de conversão⁶⁵. Contudo, FERRACANE; GREENER¹⁶,

1986, descreveram que apesar de haver uma queda no grau de conversão de resinas experimentais quando se aumenta a quantidade de Bis-GMA na mistura monomérica, a sua rigidez não permite que haja queda nos valores de resistência flexural. Por razões similares, provavelmente a maior rigidez dos diluentes análogos compensou o grau de conversão do TEGDMA, nivelando os valores de resistência flexural dos compósitos controle avaliados.

Na presença dos aditivos, dentro de cada sistema avaliado, observou-se uma relação positiva entre o grau de conversão dos comonômeros e as propriedades mecânicas de resistência flexural e módulo de elasticidade dos compósitos correspondentes. Os aditivos, ambos aldeído e diquetona, promoveram aumento significativo nos graus de conversão dos comonômeros Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e seus compósitos correspondentes, apresentam também aumentos significantes de resistência flexural e módulo de elasticidade. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por PEUTZFELDT; ASMUSSEN^{51,52}, 1992, onde observou-se também aumentos significantes na resistência flexural e módulo de elasticidade de dimetacrilatos (Bis-GMA/TEGDMA e UEDMA/HEMA) associados ao aldeído ou diquetona a 32 mol%. Os aditivos todavia, não promoveram aumentos significantes no grau de conversão e, conseqüentemente, na resistência flexural e módulo de elasticidade do sistema Bis-GMA/CF₃Bis-GMA.

Ainda, com relação ao módulo de elasticidade dos compósitos controle, o que se verificou é que o Bis-GMA/TEGDMA (2,1 GPa) apresentou valor significativamente menor em relação ao Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (3,1 GPa) e ao Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (3,5 GPa), sendo que os últimos não se diferenciaram estatisticamente um do outro. Isto se deu devido à grande quantidade do flexível TEGDMA (75 mol%) no compósito Bis-GMA/TEGDMA e, pequena quantidade do Bis-GMA (25 mol%). O copolímero Bis-GMA, devido à atração dos átomos de hidrogênio, se em maior quantidade no sistema, poderia restringir o deslizamento de alguns segmentos poliméricos em relação uns aos outros aumentando o módulo de elasticidade⁴⁵. Ainda que os demais compósitos controle apresentem a mesmas quantidades de monômeros diluentes (Bis-GMA 25 mol% / análogos do Bis-GMA 75 mol%), seus valores mais elevados de módulo de elasticidade podem decorrer da formação de uma rede polimérica mais rígida.

A tendência observada com relação ao módulo de resiliência dos compósitos controle é uma redução de valores do Bis-GMA/TEGDMA (1,3 MJ/m³) para o Bis-

GMA/CH₃Bis-GMA (0,9 MJ/m³) e do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA para o Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (0,7 MJ/m³). Essa diferença tornou-se estatisticamente significativa entre os compósitos Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA. A determinação do módulo de resiliência foi considerada importante, uma vez que estudos anteriores^{51,52,54} demonstraram que esses valores apresentam positiva correlação com a resistência ao desgaste dos compósitos. Clinicamente, o processo de desgaste dos materiais restauradores é bastante complexo e envolve uma série de diferentes mecanismos (adesivo, abrasivo, fadiga e corrosivo). De qualquer modo, as teorias relacionadas ao desgaste podem ser divididas em duas categorias: desgaste por contato oclusal e desgaste de superfícies livres³⁰. O desgaste por contato oclusal é um processo localizado e que supostamente inicia-se através da formação de fendas e/ou microrachaduras nas resinas compostas. Dessa forma, se um compósito necessita de menos energia para fraturar, entende-se que as microrachaduras poderão se formar com maior facilidade, aumentando a sua propensão ao desgaste⁵⁴. Neste raciocínio, no presente estudo, o Bis-GMA/CF₃Bis-GMA que apresentou menor módulo de resiliência, seria clinicamente o material mais susceptível ao desgaste oclusal, principalmente quando comparado ao Bis-GMA/TEGDMA. Nenhum dos sistemas avaliados teve o módulo de resiliência significativamente influenciado pela incorporação dos aditivos. Isso corresponde com um estudo prévio⁵² que avaliou a influência da diquetona nas propriedades mecânicas de compósitos dimetacrilatos. Neste, embora a incorporação da diquetona tivesse inferido em aumento nos valores de resistência flexural e módulo de elasticidade das resinas, não produziu influência significativa em seus módulos de resiliência.

A resistência à tração diametral é um teste onde a deformação do espécime é praticamente desprezível antes da sua fratura e portanto, materiais com baixo módulo de elasticidade tendem a exibir valores relativamente altos de tração diametral⁷⁸. Essa tendência foi percebida no presente estudo para os compósitos controle. O compósito Bis-GMA/TEGDMA que apresentou o menor módulo de elasticidade apresentou por outro lado, os maiores valores de resistência à tração diametral (52,4 MPa), seguido do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (45,1 MPa) e do Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (43,0 MPa). No entanto, na presença de aditivos dentre cada sistema avaliado, as diferenças nas trações diametraes foram em geral atribuídas aos aumentos nos graus de conversão dos compósitos^{51,52}. A exceção ocorreu com o sistema Bis-GMA/TEGDMA onde embora os aditivos tivessem promovido

aumento significativo em seu grau de conversão, os compósitos correspondentes não apresentaram aumento significativo na tração diametral. Uma possível explicação para isso baseia-se no fato desse maior grau de conversão ter também tornado o compósito mais frível. Dessa forma, durante o teste, as linhas de contato inicial superiores e inferiores dos espécimes se tornaram mais estreitas e submetidas a um estresse maior causando assim, uma fratura mais precoce. Esta é de acordo com DARVELL¹¹, 2002, a razão porque fraturas prematuras acontecem em materiais fríveis quando submetidos a testes de tensão indireta como por exemplo, a resistência à tração diametral. Quanto ao sistema Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, seu grau de conversão assim como a tração diametral não foi influenciada de forma significativa pela incorporação do aldeído ou diquetona.

Com o intuito de verificar o comportamento desses compósitos experimentais também frente às propriedades de superfície, testes de resistência ao desgaste, rugosidade e microdureza superficial foram realizados e seus resultados encontram-se nas Tabelas 5.5 a 5.7. O compósito controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou o maior desgaste significativo (47,6 µm) quando comparado aos controles Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (40,1 µm) e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (38,9 µm), que não se diferenciaram estatisticamente um do outro. Uma vez que o tipo e quantidade de partícula inorgânica incorporada aos três sistemas foi idêntico, essas diferenças nos valores de desgaste, podem ser então atribuídas às diferentes matrizes orgânicas empregadas. Um dos fatores que contribuiu para o maior desgaste do Bis-GMA/TEGDMA em relação aos demais compósitos controle pode se relacionar a menor rigidez de sua matriz orgânica. Além disso, entre os mecanismos fundamentais de desgaste que ocorrem na cavidade oral (adesivo, abrasivo, fadiga e corrosivo)⁷⁵, o desgaste corrosivo é resultado da ação conjunta de desafios mecânicos e químicos. A etapa inicial desse processo é a sorção de água⁶¹ que se difunde pela matriz orgânica, poros e interfaces entre a matriz e partículas inorgânicas dos compósitos. Posteriormente, esta água provoca degradação do agente silano e das partículas inorgânicas comprometendo o reforço estrutural do material²³. A subsuperfície da resina composta torna-se amolecida / porosa e se desgasta com facilidade por ação de forças mecânicas como a mastigação e a escovação⁶¹. Em seguida, o ciclo de corrosão recomeça e continua para a nova camada de compósito exposto. Dessa maneira, pode-se presumir que maiores resistências ao desgaste por parte dos compósitos controle Bis-

GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA são também relacionados às características mais hidrofóbicas dos análogos CH₃Bis-GMA e CF₃Bis-GMA.

Também com respeito aos copolímeros avaliados, o controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou o maior desgaste (79,7 µm) seguido do Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (72,8 µm) e do Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (64,5 µm), sendo que todos se diferenciaram estatisticamente entre si. Esta ordem decrescente de valores de desgaste se correlaciona diretamente com a característica hidrofílica de cada monômero diluente empregado²⁶, o que provavelmente provocou menor plastificação dos copolímeros a base de diluentes análogos. O TEGDMA, devido às ligações hidrofílicas de éter em suas moléculas¹⁵, foi o monômero diluente mais hidrofílico empregado, já o CF₃Bis-GMA, por ter tido o radical hidroxila substituído associado à presença do grupamento fluorinado hidrofóbico no centro das moléculas foi o mais hidrofóbico⁶⁰. O fato de que os desgastes dos compósitos controle Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA não se diferenciaram estatisticamente (diferente dos copolímeros) indica que o monômero fluorinado pode ter sido menos eficiente no molhamento e distribuição das partículas inorgânicas, o que fez conseqüentemente com que a matriz orgânica se tornasse mais susceptível ao desafio abrasivo. Segundo O'BRIEN; YEE⁴⁰, 1980, o processo de abrasão dos compósitos ocorre em duas fases. Na primeira, ocorre um desgaste seletivo da matriz orgânica, e conseqüente exposição e protrusão da carga inorgânica. Na segunda, devido ao estresse mecânico da abrasão, as partículas se desprendem da resina. Assim, as partículas inorgânicas quando em quantidade adequada e bem distribuídas, oferecem proteção à matriz orgânica postergando o desgaste do compósito. Desse modo, uma aglomeração das partículas de carga provavelmente levou o compósito à base de CF₃Bis-GMA a apresentar desgaste mais acentuado. Um deficiente molhamento de partículas inorgânicas causado por alguns monômeros fluorinados foi também descrito por STANSBURY; ANTONUCCI⁶⁹, 1999.

A redução significativa nos desgastes dos compósitos e copolímeros Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA quando da incorporação dos aditivos é relacionado ao aumento em seus graus de conversão. Se considerarmos que o processo de desgaste por abrasão ocorre através da gradual remoção da matriz orgânica, exposição e desprendimento das partículas inorgânicas, uma maior resistência do polímero decorrente do aumento em seu grau de conversão pode ser considerado fator regulador no processo de desgaste. Esses resultados estão de

acordo com os encontrados no trabalho de PEUTZFELDT; ASMUSSEN⁵⁵, 1996, onde compósitos contendo aldeído ou diquetona apresentaram também redução significativa em seus valores de desgaste. Com relação ao sistema Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, tanto o grau de conversão quanto a resistência ao desgaste não sofreram influência significativa pela incorporação dos aditivos. Interessante notar que no presente estudo, os resultados obtidos para resistência a abrasão não confirmam a tendência obtida através dos resultados de módulo de resiliência. Embora ambos testes objetivem quantificar desgaste, o primeiro avalia uma propriedade de superfície, onde as resinas parecem ser primeiramente afetadas pela hidrofília dos seus monômeros¹⁵. Já o módulo de resiliência representa uma propriedade estrutural do material, onde o seu comportamento foi aparentemente mais influenciado pelo grau de conversão.

De acordo com os resultados obtidos para as alterações de rugosidade superficial, tem-se que o compósito controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou o menor valor (70,2%) diante dos demais controles, Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (539,2%) e também do Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (832,1%), sendo que todos se diferenciaram significativamente uns dos outros. Esses resultados representam uma tendência contrária quando comparados aos encontrados para o teste de desgaste, por exemplo, o compósito Bis-GMA/TEGDMA apresentou o maior desgaste por abrasão e a menor alteração de rugosidade superficial após escovação simulada. Aparentemente, fatores relacionados à distribuição, aglomeração e espaços interpartículas contribuíram mais para a alteração de rugosidade que o grau de conversão e desgaste da matriz orgânica. Talvez um melhor molhamento da carga inorgânica, decorrente do uso de monômeros menos viscosos e menos hidrofóbicos, gera uma menor rugosidade superficial devido à distribuição mais uniforme das partículas na matriz orgânica, como é o caso do sistema Bis-GMA/TEGMA. Isso deve também explicar o efeito dos aditivos na alteração de rugosidade dos compósitos. Os aditivos não causaram alteração significativa na viscosidade do comonômero Bis-GMA/TEGDMA e também na alteração de rugosidade de seus compósitos. Entretanto, tanto o aldeído quanto a diquetona reduziram significativamente as viscosidades dos comonômeros Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, o que contribuiu para uma melhor distribuição das partículas de carga, reduzindo de forma significativa as alterações de rugosidade dos respectivos compósitos. A microscopia eletrônica de varredura da Figura 5.1 por exemplo, representa o compósito Bis-GMA/CF₃Bis-GMA antes e após

escovação simulada. Após abrasão, nota-se a protrusão de algumas partículas inorgânicas. A imagem da superfície do compósito desgastado que contém aldeído a 24 mol% sugere menor aglomeração das cargas quando comparada ao compósito controle desgastado.

Com referência às alterações de rugosidade dos copolímeros, tem-se que o controle Bis-GMA/TEGDMA apresentou aumento de rugosidade comparado aos controles mais rígidos Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA que, apresentaram redução ou nenhuma alteração de rugosidade superficial após teste de abrasão por escovação. As microscopias das Figuras 5.2 e 5.3 representam os copolímeros controle Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA antes e após escovação simulada. O controle Bis-GMA/TEGDMA abrasionado (Figura 5.2b) apresenta superfície bem irregular (com aumento de rugosidade) quando comparado à sua situação antes da escovação (Figura 5.2a) e também quando comparado ao copolímero Bis-GMA/CH₃Bis-GMA antes/após escovação simulada (Figura 5.3). Ainda, para os copolímeros com aldeído ou diquetona, reduções nas alterações de viscosidade foram verificadas provavelmente devido ao aumento em seus graus de conversão. Dessa forma, os sistemas a base de Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (cujos comonômeros haviam apresentado aumento nos graus de conversão) apresentaram redução de rugosidade superficial após escovação por influência dos aditivos. Como esperado, no caso do Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, os aditivos não causaram mudanças significantes nas alterações de rugosidade. Essas reduções nas alterações de rugosidade observadas para os copolímeros e compósitos experimentais por influência dos aditivos é de interesse clínico. Segundo QUIRYNEN; BOLLEN⁵⁷, 1995, na cavidade oral, a adesão e retenção bacteriana ocorrem em quatro fases: 1) transporte dos microrganismos para as superfícies a serem aderidas; 2) adesão inicial da bactéria; 3) adesão das bactérias por interações mais específicas com as superfícies e, 4) colonização das superfícies. As rugosidades das superfícies intra orais correlacionam-se positivamente com a adesão inicial e estagnação de bactérias⁵⁷. BRECX; THEILADE; ATTSTROM⁸, 1983, demonstraram em seu trabalho que a capacidade de proliferação de microrganismos no estágio de adesão inicial às superfícies é a que mais contribui para a formação da placa bacteriana.

Tanto o compósito como o copolímero controle Bis-GMA/TEGDMA apresentaram valores significantemente maiores de alteração de microdureza superficial (da condição seca para úmida) em relação aos Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e

Bis-GMA/CF₃Bis-GMA. Sabe-se que a água plastifica polímeros e este processo tende a afetar primeiramente as propriedades de superfície das resinas (desgaste, rugosidade e microdureza). Assim, as reduções observadas nas durezas dos materiais avaliados é produto da separação das cadeias poliméricas e ocupação do espaço entre elas por moléculas que não se unem ao polímero através de forças químicas primárias¹⁵. O grau do amolecimento dos materiais combina perfeitamente com a capacidade de sorção de água de cada sistema polimérico e isto foi verificado no presente estudo. Ao incorporar aldeído ou diquetona aos sistemas (compósitos e copolímeros) Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA, reduções nas alterações de dureza foram observadas e isto pode estar relacionado aos aumentos em seus graus de conversão. O aumento no grau de conversão está incluído entre fatores que influenciam – reduzindo – a sorção de água pelos polímeros¹⁵. Além disso, uma correlação positiva entre aumento de microdureza superficial e aumento da T_g de polímeros foi previamente descrita⁵⁹, o que se confirma no presente estudo quando da incorporação de aditivos aos sistemas avaliados. Notou-se que não apenas para as alterações de microdureza superficial mas também para as demais propriedades de superfície avaliadas, desgaste e rugosidade, as duas concentrações de aditivos empregadas (24 e 32 mol%) produziram efeitos semelhantes nos compósitos e copolímeros. Este comportamento foi ilustrado pelas microscopias das Figuras 5.4 e 5.5. Nestas imagens, nenhuma notável diferença qualitativa pode ser citada entre compósitos e copolímeros com as diferentes concentrações de aditivos após terem sido abrasionados. Estes resultados estão de acordo com alguns previamente encontrados⁵⁵ onde o desgaste de compósitos e as indentações das microdurezas de copolímeros de dimetacrilatos experimentais não sofreram redução significativa decorrente do aumento da quantidade de aditivos i.e., não houve diferenças significativas nos resultados das propriedades citadas entre resinas com concentração de 24 e 32 mol% de aditivos. A incorporação de 24 mol% de aldeído ou diquetona já seria presumivelmente suficiente para produzir as melhorias verificadas nas propriedades dos compósitos e copolímeros.

Assim como previamente descrito^{51,52,55} e também no presente estudo, a incorporação do aldeído ou diquetona ao Bis-GMA/TEGDMA e ao Bis-GMA/CH₃Bis-GMA promoveram, em diferentes dimensões, melhoras em algumas das propriedades mecânicas avaliadas sem que nenhuma delas tivesse sido prejudicada. Esse efeito nas propriedades relaciona-se à sua habilidade em

aumentar o grau de conversão de alguns sistemas resinosos. Já com relação ao Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, os aditivos não promoveram nenhuma notável alteração nas propriedades. Considerando que a alta viscosidade deste último sistema seria um dos fatores limitantes para que o aldeído ou diquetona pudessem influenciá-lo de forma a elevar o seu grau de conversão, trabalhos futuros poderiam se direcionar na verificação da influência desses aditivos nas propriedades de resinas formadas pelo homopolímero CF₃Bis-GMA. De forma geral, o favorável desempenho nos testes mecânicos observado para os sistemas a base de CH₃Bis-GMA, associado com a sua baixa sorpção de água e contração de polimerização, faz considerar o análogo propoxilado, em particular, um promissor candidato a ser utilizado como monômero diluente nas futuras formulações de resinas compostas.

7 Conclusões

7 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

7.1 Fase I

1. A incorporação de aldeído ou diquetona aos sistemas Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA produziu redução significativa em suas viscosidades.
2. Os aditivos não produziram aumento significativo na contração de polimerização dos sistemas avaliados.
3. Os aditivos produziram aumento significativo nos graus de conversão dos sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA.
4. Os aditivos reduziram as T_g s dos comonômeros avaliados e, por outro lado, os correspondentes copolímeros apresentaram aumento nos valores de T_g .
5. Os aditivos não produziram redução significativa nos ângulos de contato dos comonômeros para qualquer superfície avaliada.

7.2 Fase II

1. Aumentos significantes na resistência flexural e módulo de elasticidade foram observados para os sistemas Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA com a incorporação de aditivos.
2. A adição de aldeído ou diquetona não alterou significativamente os módulos de resiliência dos sistemas avaliados.
3. Na presença dos aditivos, a resistência à tração diametral dos sistemas Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA variou de acordo com o grau de conversão.
4. O sistema Bis-GMA/CF₃Bis-GMA não teve as propriedades mecânicas significativamente influenciadas pela incorporação de aditivos.

7.3 Fase III

1. A incorporação de aditivos reduziu significativamente o desgaste por abrasão dos compósitos e copolímeros a base de Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA.
2. Aditivos reduziram significativamente as alterações de rugosidade superficial dos compósitos a base de Bis-GMA/CH₃Bis-GMA e Bis-GMA/CF₃Bis-GMA.
3. Aditivos reduziram significativamente as alterações de rugosidade dos copolímeros a base de Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA.
4. A incorporação de aldeído ou diquetona aos compósitos e copolímeros a base de Bis-GMA/TEGDMA e Bis-GMA/CH₃Bis-GMA causou redução significativa nas alterações de microdureza superficial.
5. O sistema Bis-GMA/CF₃Bis-GMA não teve as propriedades de superfície (desgaste, rugosidade e microdureza) significativamente influenciadas pela incorporação de aditivos.
6. Diferentes quantidades de aditivos incorporados aos compósitos e copolímeros (24 e 32 mol%) produziram efeitos semelhantes nas propriedades avaliadas.

Anexos

Anexo 1 - Quadro das viscosidades (η / cps) individuais obtidas para os comonômeros experimentais.

Grupos	Velocidade	η (1)	η (2)	η (3)	Média	d.p.
BT	0,6	56,9	52,3	50,7	53,3	3,21
BTA	0,6	33,3	44,3	30,1	35,9	7,44
BTD	0,6	33,1	23,1	29,6	28,6	5,07
BCH ₃	0,3	878	940	945	921	37,3
BCH ₃ A	0,3	384	349	446	393	49,1
BCH ₃ D	0,3	356	318	247	307	55,3
BCF ₃	0,3	1261	1192	1119	1190	71
BCF ₃ A	0,3	811	711	884	802	86,8
BCF ₃ D	0,3	732	600	651	661	66,5

d.p.: desvio padrão

Anexo 2 - Quadro das contrações de polimerização (% P) individuais obtidas para os comonômeros/copolímeros experimentais.

Grupos	% P (1)	% P (1)	% P (1)	% P (1)	% P (1)	Média	d.p.
BT	7,141	8,911	10,266	8,623	10,657	9,11	1,4
BTA	12,094	9,331	8,877	11,471	12,722	10,89	1,7
BTD	11,794	12,019	12,513	8,518	10,711	11,11	1,5
BCH ₃	7,113	6,219	6,282	5,431	5,920	6,193	0,61
BCH ₃ A	7,554	6,841	8,111	7,142	6,562	7,242	0,60
BCH ₃ D	6,142	8,102	8,301	7,237	7,813	7,519	0,86
BCF ₃	5,48	7,13	5,00	6,918	6,088	6,125	0,90
BCF ₃ A	5,175	7,242	7,813	7,051	6,514	6,759	0,99
BCF ₃ D	6,1	4,036	7,243	8,113	6,003	6,299	1,5

d.p.: desvio padrão

Anexo 3 - Quadro dos graus de conversão (% GC) individuais obtidos para os comonômeros/copolímeros experimentais.

Grupos	% GC (1)	% GC (2)	% GC (3)	Média	d.p.
BT	68,68	64,96	67,61	67,08	1,91
BTA	82,78	81,24	86,45	83,49	2,67
BTD	75,77	78,98	79,97	78,24	2,19
BCH ₃	53,23	57,53	55,11	55,29	2,15
BCH ₃ A	67,15	60,94	70,32	66,13	4,77
BCH ₃ D	63,63	68,92	68,18	66,91	2,86
BCF ₃	51,53	54,34	49,85	51,90	2,26
BCF ₃ A	57,91	59,81	66,72	61,48	4,63
BCF ₃ D	51,84	51,53	60,76	54,71	5,24

d.p.: desvio padrão

Anexo 4 - Cálculo das T_g Fox dos comonômeros controle avaliados.

Grupos	Proporção dos Monômeros (mol %)	Peso Molecular dos Monômeros	Porcentagem em peso dos Monômeros (%)	T_g (°C) dos Monômeros	T_g Fox (°C)
BT	25/75	512,5/286,3	37/63	-6,6/-81,7	-15,7
BCH ₃	25/75	512,5/480,5	26/74	-6,6/-26,6	-15,0
BCF ₃	25/75	512,5/588,5	22/78	-6,6/-25,0	-15,5

$$\text{BT: } T_g = 1 / (0.37/-6.6) + (0.63/-81.7) = -15.7^\circ\text{C}$$

$$\text{BCH}_3: T_g = 1 / (0.26/-6.6) + (0.74/-26.6) = -15.0^\circ\text{C}$$

$$\text{BCF}_3: T_g = 1 / (0.22/-6.6) + (0.78/-25) = -15.5^\circ\text{C}$$

Anexo 5 - Quadro dos ângulos de contato ($\theta / ^\circ$) individuais obtidos para os comonômeros experimentais.

Grupos	Superfície	θ (1)	θ (2)	θ (3)	Média	d.p.
BT	Vidro	15	18	13	15,3	2,51
	Esmalte	12	12	13	13,0	1,7
	Dentina	10	9	9	9,3	0,5
BTA	Vidro	14	15	14	14,3	0,5
	Esmalte	15	12	13	13,3	1,5
	Dentina	9	9	9	9	0
BTD	Vidro	13	12	12	12,3	0,5
	Esmalte	12	10	13	11,6	1,5
	Dentina	8	9	8	8,3	0,5
BCH ₃	Vidro	21	21	23	21,6	1,1
	Esmalte	14	14	14	14	1
	Dentina	12	10	12	11,3	1,1
BCH ₃ A	Vidro	23	22	20	21,6	1,5
	Esmalte	13	14	14	13,3	0,5
	Dentina	10	11	11	10,6	0,5
BCH ₃ D	Vidro	19	20	19	19,3	0,5
	Esmalte	10	12	13	11,6	0,5
	Dentina	10	9	10	9,6	0,5
BCF ₃	Vidro	27	26	27	26,6	0,5
	Esmalte	15	13	15	14,3	1,1
	Dentina	14	12	12	12,6	1,1
BCF ₃ A	Vidro	29	26	26	27	1,7
	Esmalte	14	14	14	14	0
	Dentina	13	11	12	12	1
BCF ₃ D	Vidro	22	24	23	23	1
	Esmalte	12	13	11	12	1
	Dentina	12	12	11	11,6	0,5

d.p.: desvio padrão

Anexo 6 - Quadro dos valores individuais de resistência flexural (RF / MPa) obtidos para os compósitos experimentais.

Grupos	RF (1)	RF (2)	RF (3)	RF (4)	RF (5)	RF (6)	Médias	d.p.
BT	66,9	90,1	66,3	85,6	73	69	75,15	10,21
BTA	108	93,6	115,9	95,6	92,9	93,7	99,95	9,66
BTD	83,6	78,5	80,2	103,6	107,3	100,5	92,28	12,90
BCH ₃	56,7	75,6	75,8	82,3	68,2	101,9	76,75	15,10
BCH ₃ A	118,2	97	94,6	91	90,1	112,2	100,51	11,79
BCH ₃ D	95,9	109,1	97	92,3	91,7	103	98,16	6,71
BCF ₃	72,5	59,6	73,4	73,5	89,2	59,4	71,26	11,04
BCF ₃ A	89,6	85,4	104,2	85,7	65,5	87,6	86,33	12,38
BCF ₃ D	79,8	63,6	62,4	75,5	77,4	78,8	72,91	7,82

d.p.: desvio padrão

Anexo 7 - Quadro dos valores individuais de módulo de elasticidade (E / GPa) obtidos para os compósitos experimentais.

Grupos	E (1)	E (2)	E (3)	E (4)	E (5)	E (6)	Médias	d.p.
BT	2,165	2,359	2,294	2,058	1,791	1,906	2,095	0,220
BTA	4,074	3,740	2,510	3,716	3,027	3,445	3,418	0,565
BTD	2,959	3,358	2,969	3,472	3,301	3,505	3,260	0,241
BCH ₃	2,733	2,990	2,997	3,429	3,112	3,355	3,102	0,257
BCH ₃ A	4,826	4,861	5,051	4,780	4,178	4,352	4,674	0,335
BCH ₃ D	3,942	3,704	5,588	4,020	3,978	4,500	4,288	0,687
BCF ₃	3,258	4,574	3,321	3,175	3,228	3,672	3,538	0,537
BCF ₃ A	4,823	4,554	4,957	2,831	3,073	4,406	4,107	0,918
BCF ₃ D	3,362	2,585	2,411	3,780	3,755	4,196	3,348	0,711

d.p.: desvio padrão

Anexo 8 - Quadro dos valores individuais de módulo de resiliência (R / MJ/m³) obtidos para os compósitos experimentais.

Grupos	R (1)	R (2)	R (3)	R (4)	R (5)	R (6)	Médias	d.p.
BT	1,033	1,720	0,958	1,780	1,487	1,248	1,371	0,347
BTA	1,431	1,171	2,675	1,229	1,425	1,274	1,534	0,568
BTD	1,180	0,917	1,083	1,545	1,743	1,440	1,318	0,310
BCH ₃	0,588	0,955	0,958	0,987	0,747	1,547	0,964	0,325
BCH ₃ A	1,447	0,967	0,885	0,886	0,971	1,446	1,097	0,273
BCH ₃ D	1,166	1,606	0,841	1,059	1,056	1,178	1,151	0,253
BCF ₃	0,806	0,388	0,811	0,850	1,232	0,480	0,761	0,300
BCF ₃ A	0,832	0,800	1,095	1,297	0,698	0,870	0,932	0,221
BCF ₃ D	0,947	0,782	0,807	0,754	0,797	0,739	0,804	0,074

d.p.: desvio padrão

Anexo 9 - Quadro dos valores individuais de resistência à tração diametral (TD / MPa) obtidos para os compósitos experimentais.

Grupos	TD (1)	TD (2)	TD (3)	TD (4)	TD (5)	TD (6)	Médias	d.p.
BT	53,58	49,60	47,60	56,65	50,63	56,22	52,38	3,69
BTA	55,44	56,40	49,81	53,10	50,20	45,41	51,73	4,08
BTD	48,23	52,92	49,90	59,15	52,15	47,84	51,70	4,18
BCH₃	42,51	52,88	34,42	46,60	49,79	44,35	45,09	6,42
BCH₃A	52,49	66,94	59,33	51,60	49,20	57,16	56,12	6,48
BCH₃D	48,79	57,72	48,43	46,28	50,33	53,34	50,82	4,11
BCF₃	44,25	43,56	44,81	39,64	42,15	43,40	42,97	1,86
BCF₃A	47,13	49,16	47,21	47,20	35,66	43,32	44,95	4,93
BCF₃D	44,07	42,38	44,73	42,80	43,90	44,98	43,81	1,03

d.p.: desvio padrão

Anexo 10 - Quadro dos valores individuais de desgaste (D / μm) obtidos para os copolímeros e compósitos experimentais.

Grupos		D (1)	D (2)	D (3)	D (4)	D (5)	D (6)	Médias	d.p.
BT	Cp	77,3	80,5	78,7	81,7	79,4	80,6	79,7	1,568
	Cm	49,6	44,8	48,3	49,5	47	46,7	47,6	1,849
BTA (24)	Cp	69,4	68,7	72	70,6	69,8	69,3	69,9	1,177
	Cm	38,8	39,4	44	44	41,9	40,7	41,4	2,235
BTD (24)	Cp	70,6	69,8	65,8	71,1	71,9	70,9	70,0	2,175
	Cm	42,8	41,8	44,1	44,2	40,7	42,3	42,6	1,512
BTA (32)	Cp	73,6	72,7	71,6	69	70,2	69,5	71,1	1,835
	Cm	44,2	39,9	40,8	40,6	42	42,6	41,6	1,575
BTD (32)	Cp	74,1	72,3	71,9	73,3	70,8	71,3	72,2	1,236
	Cm	38,6	41,5	41,9	43	41,2	42,4	41,4	1,529
BCH₃	Cp	72,8	72,2	73,4	74,4	69,8	74,3	72,8	1,704
	Cm	37,6	39,4	40,1	41,7	41,6	40,3	40,1	1,522
BCH₃A (24)	Cp	57,9	60,9	59,3	56,8	60,7	61,2	59,4	1,798
	Cm	34,1	33,2	32	34,8	35,2	35	34,05	1,242
BCH₃D (24)	Cp	54,8	56,9	58	60	59,7	56,7	57,6	1,971
	Cm	33,3	32,6	34,3	34,9	33,9	32,9	33,6	0,875
BCH₃A (32)	Cp	62,4	59,7	58,8	61,7	61,7	58	60,3	1,799
	Cm	35,2	33,7	33,5	34,8	36,1	34,9	34,7	0,969
BCH₃D (32)	Cp	58,9	63	63,5	59,7	60,6	62,7	61,4	1,920
	Cm	31	33,5	34,7	35,8	32,8	33,4	33,5	1,641
BCF₃	Cp	65,6	67,4	64,5	64,2	63,6	61,7	64,5	1,916
	Cm	36,4	39,7	35,1	36,7	37,2	48,8	38,9	5,040
BCF₃A (24)	Cp	66,5	64,1	64	64,2	65,6	63,4	64,6	1,167
	Cm	35,2	36,7	34,1	34,7	33,8	34,6	34,8	1,029
BCF₃D (24)	Cp	61,5	60,5	63,3	63,6	61,9	60,8	61,9	1,278
	Cm	35,8	33,8	34,2	35,1	35,3	37,6	35,3	1,344
BCF₃A (32)	Cp	65,2	58,2	61,2	60,6	63,4	63,7	62,0	2,534
	Cm	35,1	36,7	36,7	35,8	36	34,3	35,7	0,937
BCF₃D (32)	Cp	61,7	64,3	60	62,3	62,7	63,2	62,3	1,455
	Cm	37,8	38,4	36,1	34,1	35,7	35	36,1	1,643

Cp: Copolímero; Cm: Compósito; d.p.: desvio padrão

Anexo 11 - Quadro dos valores individuais de rugosidade ($Ra / \mu\text{m}$) obtidos para os copolímeros experimentais.

Grupos		Ra (1)	Ra (2)	Ra (3)	Ra (4)	Ra (5)	Ra (6)	Médias	d.p.
BT	I	0,106	0,106	0,102	0,126	0,098	0,102	0,106	0,009
	F	0,116	0,124	0,111	0,143	0,119	0,122	0,122	0,011
	A	9,4	17,0	8,8	13,5	21,4	19,6	14,8	0,052
BTA (24)	I	0,166	0,146	0,154	0,128	0,146	0,144	0,147	0,012
	F	0,13	0,13	0,12	0,08	0,122	0,134	0,119	0,019
	A	-21,7	-11,0	-22,1	-37,5	-16,4	-6,9	-19,0	0,107
BTD (24)	I	0,084	0,118	0,092	0,124	0,092	0,124	0,105	0,018
	F	0,07	0,091	0,08	0,09	0,09	0,1	0,086	0,010
	A	-16,7	-22,9	-13,0	-27,4	-2,2	-19,4	-17,8	0,087
BTA (32)	I	0,112	0,112	0,02	0,05	0,22	0,086	0,1	0,068
	F	0,088	0,094	0,02	0,042	0,164	0,068	0,079	0,050
	A	-21,4	-16,1	0,0	-16,0	-25,5	-20,9	-20,7	0,089
BTD (32)	I	0,082	0,116	0,098	0,116	0,128	0,118	0,109	0,016
	F	0,07	0,09	0,07	0,09	0,12	0,1	0,09	0,018
	A	-14,6	-22,4	-28,6	-22,4	-6,3	-15,3	-17,9	0,078
BCH ₃	I	0,052	0,076	0,062	0,17	0,146	0,146	0,108	0,051
	F	0,05	0,07	0,06	0,16	0,13	0,138	0,101	0,046
	A	-3,8	-7,9	-3,2	-5,9	-11,0	-5,5	-6,7	0,028
BCH ₃ A (24)	I	0,128	0,092	0,128	0,138	0,164	0,07	0,12	0,033
	F	0,11	0,072	0,11	0,12	0,141	0,058	0,101	0,031
	A	-14,1	-21,7	-14,1	-13,0	-14,0	-17,1	-15,1	0,032
BCH ₃ D (24)	I	0,09	0,108	0,058	0,06	0,102	0,108	0,087	0,023
	F	0,08	0,087	0,05	0,05	0,091	0,086	0,074	0,018
	A	-11,1	-19,4	-13,8	-16,7	-10,8	-20,4	-15,6	0,041
BCH ₃ A (32)	I	0,138	0,054	0,05	0,07	0,056	0,044	0,068	0,035
	F	0,116	0,045	0,043	0,059	0,05	0,038	0,058	0,029
	A	-15,9	-16,7	-14,0	-15,7	-10,7	-13,6	-14,8	0,021
BCH ₃ D (32)	I	0,106	0,162	0,116	0,104	0,106	0,068	0,110	0,030
	F	0,09	0,138	0,09	0,09	0,09	0,054	0,092	0,026
	A	-15,1	-14,8	-22,4	-13,5	-15,1	-20,6	-16,6	0,036
BCF ₃	I	0,104	0,062	0,13	0,104	0,178	0,092	0,111	0,039
	F	0,1	0,058	0,12	0,09	0,16	0,084	0,102	0,034
	A	-3,8	-6,5	-7,7	-13,5	-10,1	-8,7	-8,7	0,032
BCF ₃ A (24)	I	0,172	0,126	0,062	0,148	0,096	0,126	0,121	0,038
	F	0,15	0,12	0,06	0,13	0,085	0,11	0,109	0,032
	A	-12,8	-4,8	-3,2	-12,2	-11,5	-12,7	-10,3	0,043
BCF ₃ D (24)	I	0,116	0,122	0,122	0,132	0,122	0,13	0,124	0,005
	F	0,11	0,111	0,12	0,119	0,11	0,11	0,113	0,004
	A	-5,2	-9,0	-1,6	-9,8	-9,8	-15,4	-8,6	0,046
BCF ₃ A (32)	I	0,148	0,116	0,116	0,152	0,122	0,09	0,124	0,023
	F	0,11	0,11	0,105	0,14	0,12	0,09	0,112	0,016
	A	-25,7	-5,2	-9,5	-7,9	-1,6	0,0	-9,3	0,092
BCF ₃ D (32)	I	0,21	0,146	0,196	0,07	0,164	0,174	0,16	0,049
	F	0,216	0,129	0,176	0,06	0,149	0,147	0,146	0,051
	A	2,9	-11,6	-10,2	-14,3	-9,1	-15,5	-8,6	0,065

I: Inicial; F: Final; A: Alteração (%); d.p.: desvio padrão

Anexo 12 - Quadro dos valores individuais de rugosidade ($Ra / \mu\text{m}$) obtidos para os compósitos experimentais.

Grupos		Ra (1)	Ra (2)	Ra (3)	Ra (4)	Ra (5)	Ra (6)	Médias	d.p.
BT	I	0,082	0,088	0,092	0,098	0,102	0,092	0,092	0,007
	F	0,162	0,14	0,195	0,129	0,125	0,192	0,157	0,030
	A	97,6	59,1	112,0	31,6	22,5	108,7	70,2	0,395
BTA (24)	I	0,045	0,062	0,062	0,084	0,094	0,042	0,064	0,020
	F	0,068	0,08	0,111	0,121	0,156	0,08	0,102	0,033
	A	51,1	29,0	79,0	44,0	66,0	90,5	58,4	0,228
BTD (24)	I	0,18	0,07	0,12	0,08	0,07	0,08	0,1	0,043
	F	0,22	0,131	0,17	0,15	0,111	0,137	0,153	0,038
	A	22,2	87,1	41,7	87,5	58,6	71,3	53,2	0,259
BTA (32)	I	0,06	0,04	0,09	0,04	0,06	0,06	0,058	0,018
	F	0,11	0,09	0,11	0,05	0,08	0,11	0,091	0,024
	A	83,3	125,0	22,2	25,0	33,3	83,3	57,1	0,415
BTD (32)	I	0,084	0,058	0,084	0,058	0,076	0,076	0,072	0,011
	F	0,105	0,09	0,12	0,11	0,13	0,14	0,115	0,018
	A	25,0	55,2	42,9	89,7	71,1	84,2	59,4	0,249
BCH ₃	I	0,08	0,13	0,06	0,07	0,09	0,07	0,083	0,025
	F	0,439	0,742	0,451	0,474	0,539	0,551	0,532	0,112
	A	448,8	470,8	651,7	577,1	498,9	687,1	539,2	0,988
BCH ₃ A (24)	I	0,06	0,09	0,09	0,06	0,11	0,1	0,085	0,020
	F	0,14	0,247	0,388	0,288	0,526	0,316	0,317	0,130
	A	133,3	174,4	331,1	380,0	378,2	216,0	273,5	1,079
BCH ₃ D (24)	I	0,11	0,09	0,15	0,09	0,05	0,05	0,09	0,037
	F	0,446	0,32	0,385	0,357	0,246	0,17	0,320	0,099
	A	305,5	255,6	156,7	296,7	392,0	240,0	256,3	0,783
BCH ₃ A (32)	I	0,07	0,08	0,08	0,07	0,1	0,13	0,088	0,023
	F	0,17	0,3	0,346	0,346	0,48	0,397	0,339	0,103
	A	142,9	275,0	332,5	394,3	380,0	205,4	284,7	0,998
BCH ₃ D (32)	I	0,03	0,07	0,16	0,07	0,09	0,16	0,096	0,052
	F	0,151	0,339	0,439	0,319	0,419	0,484	0,358	0,119
	A	403,3	384,3	174,4	355,7	365,6	202,5	270,9	0,992
BCF ₃	I	0,11	0,11	0,16	0,16	0,09	0,09	0,12	0,032
	F	0,945	1,452	1,153	1,153	1,241	0,767	1,118	0,237
	A	759,1	1220,0	620,6	620,6	1278,9	752,2	832,1	2,966
BCF ₃ A (24)	I	0,12	0,16	0,09	0,09	0,11	0,1	0,111	0,026
	F	0,346	0,344	0,346	0,446	0,322	0,482	0,381	0,065
	A	188,3	115,0	284,4	395,6	192,7	382,0	241,2	1,135
BCF ₃ D (24)	I	0,08	0,11	0,06	0,09	0,25	0,09	0,113	0,068
	F	0,368	0,419	0,493	0,438	0,415	0,468	0,433	0,043
	A	360,0	280,9	721,7	386,7	66,0	420,0	282,5	2,130
BCF ₃ A (32)	I	0,09	0,09	0,05	0,12	0,04	0,12	0,085	0,033
	F	0,51	0,632	0,18	0,952	0,128	0,484	0,481	0,303
	A	466,7	602,2	260,0	693,3	220,0	303,3	465,9	1,945
BCF ₃ D (32)	I	0,09	0,06	0,14	0,07	0,12	0,06	0,09	0,033
	F	0,706	0,306	0,683	0,175	0,783	0,415	0,511	0,247
	A	684,4	410,0	387,9	150,0	552,5	591,7	468,1	1,897

I: Inicial; F: Final; A: Alteração (%); d.p.: desvio padrão

Anexo 13 - Quadro dos valores individuais de microdureza (KHN) obtidos para os copolímeros experimentais.

Grupos		KHN(1)	KHN(2)	KHN(3)	KHN(4)	KHN(5)	KHN(6)	Médias	d.p.
BT	S	16,6	16,6	17,1	17,6	16,3	16,8	16,8	0,458
	U	13,8	14	14,3	14,9	13,6	14	14,1	0,45
BTA (24)	S	19,8	19,2	19,8	21,1	20,5	19,6	20	0,684
	U	17,1	17,5	16,9	18	17,6	17,4	17,4	0,386
BTD (24)	S	21,8	19,8	18,1	18,4	20,1	19,2	19,5	1,339
	U	18,8	17,1	16	15,7	17,3	17	16,9	1,098
BTA (32)	S	19,9	18,7	18,5	21,2	19,6	20,6	19,7	1,052
	U	17,3	16	15,9	18,8	16,9	17,7	17,1	1,093
BTD (32)	S	22,4	20,9	20,2	19,7	19,9	22	20,8	1,129
	U	19,2	17,9	18,2	17,1	17	19	18	0,924
BCH ₃	S	16	16	16,2	17,3	15,2	14,6	15,8	0,921
	U	14,8	14,5	14,9	15,9	14,2	13,5	14,6	0,799
BCH ₃ A (24)	S	20,4	20,6	21,7	21,4	21,6	20,3	21	0,635
	U	19,4	19,9	20,9	20,1	20,6	19	19,9	0,713
BCH ₃ D (24)	S	17,9	18,5	18,4	19,6	18,4	18,4	18,5	0,564
	U	17,2	17,4	17,3	18,4	17,3	18	17,6	0,485
BCH ₃ A (32)	S	18,3	17	19,6	17,4	19,9	19	18,5	1,175
	U	17,8	16,1	18,5	16,4	18,9	17,8	17,5	1,119
BCH ₃ D (32)	S	19,4	19,7	18,5	18,5	20,2	18,6	19,1	0,723
	U	18,2	18,4	17,8	18	18,8	18,1	18,2	0,348
BCF ₃	S	15,3	16,7	16,7	15,3	16,2	14,8	15,8	0,809
	U	14,9	16	15,1	14,3	15,5	13,6	14,9	0,855
BCF ₃ A (24)	S	14,8	13	13,1	17,8	19,5	17,5	15,9	2,704
	U	14,1	12,5	13	17	16,9	16,5	15	2,045
BCF ₃ D (24)	S	16,2	18,1	17,4	16,2	17,3	16,9	17,0	0,741
	U	15,7	16,9	16,3	15,2	16,2	16,1	16,0	0,575
BCF ₃ A (32)	S	16,1	16,1	15,8	16	16,1	16,2	16,0	0,137
	U	15,2	15,2	15,1	15	14,9	15,2	15,1	0,126
BCF ₃ D (32)	S	15,9	13,5	13,4	16,5	16,9	16,2	15,4	1,546
	U	13,42	12,9	13,4	15,9	15,3	16,2	14,5	1,443

S: Secos; U: Úmidos; d.p.: desvio padrão

Anexo 14 - Quadro dos valores individuais de microdureza (KHN) obtidos para os compósitos experimentais.

Grupos		KHN(1)	KHN(2)	KHN(3)	KHN(4)	KHN(5)	KHN(6)	Médias	d.p.
BT	S	29,2	28,8	28,4	27,9	28,4	29,5	28,7	0,586
	U	22,3	21,1	21,2	21,7	22	21,3	21,6	0,481
BTA (24)	S	35,4	40,6	37,3	31,8	41	33,5	36,6	3,740
	U	29,6	33,5	31,3	26,7	32,6	28,4	30,3	2,591
BTD (24)	S	41,5	36,9	37,7	35,2	38,1	33,3	37,1	2,785
	U	33,1	29,6	30,6	28	31,6	28,2	30,1	1,986
BTA (32)	S	34,7	31,6	32,1	34,3	34,9	33,5	33,5	1,386
	U	28,3	26	26,8	29	27,8	27,3	27,5	1,072
BTD (32)	S	33,4	35,3	31,6	34,4	34,4	31	33,3	1,708
	U	27,9	28,5	25,1	28,6	27,4	24,9	27,0	1,659
BCH₃	S	26	28,4	25,7	25,2	25,7	27,5	26,4	1,248
	U	23,4	26,3	23	23,3	23,6	24,6	24,0	1,237
BCH₃A (24)	S	32,7	32,2	34	26,2	30,2	35,2	31,7	3,202
	U	30,6	30,9	32,3	25	28,2	33,2	30,0	2,997
BCH₃D (24)	S	31,3	32	30,4	32,6	34,2	34,7	32,5	1,663
	U	29,3	30,1	29	30,4	32	32,3	30,5	1,367
BCH₃A (32)	S	32,1	31,4	32,8	28,8	33,7	29	31,3	2,009
	U	30	29,7	31	27,5	31,5	27,7	29,5	1,658
BCH₃D (32)	S	30,2	29	29	30,5	31,7	29	29,9	1,106
	U	28,6	27,3	27	28,4	30,1	27,5	28,1	1,143
BCF₃	S	28,7	29,5	29,3	31,6	27,2	27,3	28,9	1,630
	U	26,7	28,4	27,8	28	26	25	26,9	1,318
BCF₃A (24)	S	35,6	29,7	31,7	29,6	32,2	27,6	31,0	2,766
	U	33,2	27,5	29	27,5	30,8	26,8	29,1	2,454
BCF₃D (24)	S	32,1	33,9	28,3	29,3	31,5	33,5	31,4	2,243
	U	30,1	31,3	28	27,3	29,1	31,3	29,5	1,678
BCF₃A (32)	S	27,4	30	30,9	29,7	31	29,8	29,8	1,300
	U	26,4	28,1	27,6	28,4	30,2	27,5	28,0	1,262
BCF₃D (32)	S	30,7	27,9	30,9	33,2	28,9	27,5	29,8	2,157
	U	27,9	27	30	30,9	25,6	26,6	28	2,056

S: Secos; U: Úmidos; d.p.: desvio padrão

Anexo 15 - Artigos originados dos dados deste estudo.



available at www.sciencedirect.com



journal homepage: www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema



Influence of additives on the properties of Bis-GMA/Bis-GMA analog comonomers and corresponding copolymers

Anuradha Prakki^a, Padmavathy Tallury^b, Rafael Francisco Lia Mondelli^a,
Sid Kalachandra^{b,*}

^a Department of Operative Dentistry, Endodontics and Dental Materials, University of São Paulo, Bauru, São Paulo, Brazil

^b Center for Oral and Systemic Diseases, Department of Periodontology, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 May 2006

Received in revised form

24 September 2006

Accepted 23 October 2006

Keywords:

Dental materials

Resin

Bis-GMA

Bis-GMA analogs

Monomer diluents

Aldehyde

Ketone

ABSTRACT

Objectives. The purpose of this study was to evaluate the effect of two additives: propionaldehyde (aldehyde) and 2,3-butanedione (diketone) on the properties of Bis-GMA diluted with TEGDMA and the synthesized Bis-GMA analogs, propoxylated Bis-GMA (CH₂Bis-GMA) and propoxylated fluorinated Bis-GMA (CF₂Bis-GMA).

Methods. Nine experimental comonomers were prepared combining Bis-GMA and TEGDMA, CH₂Bis-GMA, CF₂Bis-GMA, with aldehyde (32 mol%) and diketone (32 mol%). Photopolymerization was effected by using Camphorquinone (0.2 wt%) and *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine (0.2 wt%). Experimental comonomer viscosity (Brookfield viscometer), polymerization shrinkage (gravimetrically), degree of conversion (FT-IR) and contact angles (contact angle goniometer) were determined. Comonomer and copolymer T_gs (DSC and Fox equation) were also evaluated. Data were analyzed by one-way ANOVA and Tukey test ($\alpha = 0.05$).

Results. Bis-GMA/CH₂Bis-GMA and Bis-GMA/CF₂Bis-GMA with additives exhibited lower viscosities ($p < 0.01$). Inclusion of additives into the comonomer systems did not produce significant increase in polymerization shrinkage ($p > 0.05$). A significant increase in degree of conversion was shown for Bis-GMA/TEGDMA and Bis-GMA/CH₂Bis-GMA with additives ($p < 0.01$). Additives reduced contact angle and comonomer T_g values, whereas the corresponding copolymers with additives showed an increase in T_g.

Significance. Use of novel comonomer systems with the addition of aldehyde and diketone functional groups would improve dental resin composite properties.

© 2006 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Even though Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxyprop-1-oxy)phenyl]propane) has been employed as the main monomer in most resin composite systems for over 40 years [1], these materials still present shortcomings that limit their performance. The high viscosity of Bis-GMA (around 800,000 cps) limits handling and filler loading, therefore, they

are normally diluted with more fluid difunctional monomers [2]. In particular, TEGDMA (triethyleneglycoldimethacrylate) has been extensively used for this purpose. The added diluent monomers however tend to adversely affect the properties of the matrix material, increasing water sorption and curing shrinkage [3,4].

In order to get monomers with low viscosity that could replace TEGDMA in Bis-GMA mixtures, dimethacrylate

* Corresponding author at: Biomaterials, Center for Oral and Systemic Diseases, Room 3130 Old Dental Building, School of Dentistry, CB#7455, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC 27599-7455, USA. Tel.: +1 919 966 4545; fax: +1 919 966 7537.

E-mail address: sid.kalachandra@dentistry.unc.edu (S. Kalachandra).

0109-5641/\$ - see front matter © 2006 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.dental.2006.10.007

monomers of propoxylated diphenols such as CH₃Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-methacryloxyprop-1-oxo)phenyl]propane) and CF₃Bis-GMA (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis[4-(2-methacryloxyprop-1-oxo)phenyl]propane) were synthesized [5]. The replacement of the hydroxyl group appreciably reduced Bis-GMA analog viscosities [6]. CH₃Bis-GMA and CF₃Bis-GMA presented reduced water sorption when compared to TEGDMA [5]. In addition, the comonomer system Bis-GMA/CH₃Bis-GMA exhibited relatively low polymerization shrinkage compared to the Bis-GMA/TEGDMA system [7]. However, when evaluating the influence of these analog diluents (CH₃Bis-GMA and CF₃Bis-GMA) on mechanical properties of composites containing Bis-GMA, better flexural strength was obtained with TEGDMA-based matrices [8]. TEGDMA is a very flexible low viscosity monomer and exhibits high conversion [9], thus, supporting the above mentioned.

In an attempt to improve properties of methacrylate resins (Bis-GMA/TEGDMA and UEDMA/HEMA) by an increase in crosslinking, aldehyde propanal (propionaldehyde) or diketone diacetyl (2,3-butanedione) have been incorporated as potential crosslinking agents with appreciable success [10–13]. The composites' flexural strength, elastic modulus and resistance to *in vitro* wear improved up to a content of 24–32 mol% of these additives [14]. The addition of these agents in resins resulted in decreased quantity of remaining double bonds [12,13].

In fact, it was shown that quantity of remaining double bonds in a resin is inversely related with mechanical properties like flexural strength, tensile strength, wear and fracture toughness [15,12]. According to other studies [2,9], monomer viscosities, monomer and polymer glass transition temperatures relate directly to polymerization shrinkage and degree of conversion. In addition, decrease in polymers T_gs can also be related to decreased mechanical properties, for example, hardness [16]. These tests can thereby help to elucidate resin structure–mechanical property relationships. Thus, the aim of this study was to evaluate the influence of aldehyde and diketone on the mentioned monomer and polymer properties of Bis-GMA when diluted with TEGDMA and the Bis-GMA analogs, CH₃Bis-GMA and CF₃Bis-GMA.

2. Materials and methods

2.1. Materials and sample preparations

Bis-GMA (Kerr, CA), TEGDMA (Kerr, CA), Camphorquinone (Kerr, CA), *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine (Alfa Aesar, Pelham, NH), propionaldehyde (Acros Organics, New Jersey, USA) and 2,3-butanedione (Acros Organics, New Jersey, USA) were used as received. The Bis-GMA analogs, CH₃Bis-GMA and CF₃Bis-GMA, were synthesized, purified and stored according to earlier described methods [5,16]. Synthesized monomers were characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR, providing spectra that were consistent with the expected products.

Nine monomer mixtures of Bis-GMA diluted with TEGDMA, CH₃Bis-GMA or CF₃Bis-GMA and the additives (aldehyde and diketone) were prepared. The control-comonomers, Bis-GMA/TEGDMA (BT), Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (BCH₃), Bis-

GMA/CF₃Bis-GMA (BCF₃), ratio (mol%) used was 25/75. The other comonomers, Bis-GMA/diluent monomers/aldehyde (A) or diketone (D), ratio (mol%) used was 17/51/32. The resins were activated for visible halogen light polymerization (Astralis 5, Ivoclar/Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein, Austria; wavelength range ~390–520 nm) by the addition of Camphorquinone (CQ, 0.2%, w/w) and *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine (DMPT, 0.2%, w/w).

2.2. Viscosity determination (η)

Viscosities of the monomer mixtures (37 °C) and additives (25 °C) were measured by means of a rotating spindle viscometer (Brookfield Digital Viscometer, Model LVTDV-II CP, Brookfield Engineering Laboratories Inc., Stoughton, MA, USA) using appropriate spindles. Viscosity was measured at various spindle speeds and the readings between 10 and 90% torque were recorded and expressed in centipoise (cps).

2.3. Polymerization shrinkage (%S)

Polymerization of the monomer solutions was carried out with a halogen lamp unit (Astralis 5, Ivoclar/Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein, Austria) for 40 s. Monomer mixture and respective polymer densities were measured gravimetrically (Arthur H. Thomas Co. Pycnometer, PA, USA). The polymerization shrinkage was determined from the relationship %S = $[(d_p - d_m)/d_p] \times 100$, where d_p and d_m are the densities of polymer and monomer, respectively [17].

2.4. Degree of conversion (DC%)

To measure the degree of conversion, the uncured pastes were placed between two polyethylene films and pressed to form a thin film. Absorbance peaks were obtained by transmission mode of a FT-IR spectrophotometer (Perkin Elmer Instruments, CT, USA). The samples were light cured for 40 s and the absorbance peaks recorded for the cured samples. The percent of unreacted carbon–carbon double bonds was determined from the ratio of absorbance intensities of aliphatic C=C (peak at 1638 cm⁻¹) against the internal standard aromatic C=C (peak at 1608 cm⁻¹) before and after curing of the specimen. The degree of conversion was calculated as DC% = $\{1 - \{[\text{absorbance}(\text{aliphatic C=C})/\text{absorbance}(\text{aromatic C=C}) \text{ of polymer}]/\{[\text{absorbance}(\text{aliphatic C=C})/\text{absorbance}(\text{aromatic C=C}) \text{ of monomer}]\}\} \times 100$.

2.5. Glass transition temperature (T_g)

Monomer mixture T_gs were measured using a differential scanning calorimeter (DSC Q1000 V 9.0, TA Instruments) at a heating rate of 10 °C min⁻¹. Comonomers were mixed and stored at -78 °C for 24 h prior to testing. The polymer T_gs were also measured using a differential scanning calorimeter (DSC Q1000 V 9.0, TA Instruments) at a heating rate of 10 °C min⁻¹. Comonomers were mixed and square samples (2 mm × 2 mm × 1 mm) fabricated in aluminum molds between two glass slides covered with polyethylene film. They were photopolymerized with a halogen lamp (Astralis 5, Ivoclar/Vivadent Est. Schaan, Liechtenstein, Austria) for 40 s

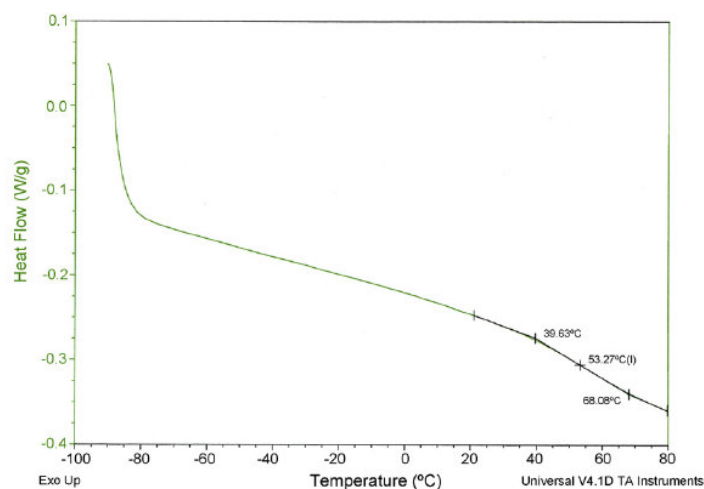


Fig. 1 – Typical DSC trace describing the behavior of Bis-GMA/TEGDMA/diketone copolymer system scanned from -90 to 80 °C at 10 °C min^{-1} .

and stored at ambient temperature for 7 days prior to testing. Both monomers and polymers were cooled with liquid nitrogen and scanned from -90 to 80 °C. The T_g s were determined from the mid-point in the thermogram, as measured from the extensions of the pre- and post-transition baselines (Fig. 1) and they are highly reproducible in duplicate runs [16,18].

For the control-comonomer mixtures, T_g values were also calculated from the following Fox equation (1) and compared with the experimental T_g values [19]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_1}{T_{g(1)}} + \frac{X_2}{T_{g(2)}} \quad (1)$$

where T_g , $T_{g(1)}$ and $T_{g(2)}$ are the glass transition temperatures of the comonomer system, Bis-GMA (-6.6 °C) and diluent monomers (TEGDMA: -81.7 °C; $\text{CH}_2\text{Bis-GMA}$: -26.6 °C and $\text{CF}_3\text{Bis-GMA}$: -25 °C) [16,20] and X_1 and X_2 are the weight fractions of Bis-GMA and diluent monomers, respectively.

2.6. Contact angle measurement (θ)

A contact angle goniometer (Model CAA3, Imass Inc., Hingham, MA, USA) was used to measure the advancing contact angle of a droplet of each monomer mixture applied to glass, enamel and dentin [21].

2.7. Statistical analysis

The viscosity, degree of conversion and contact angle measurements were performed in triplicate. For polymerization shrinkage, five measurements were made for each monomer mixture. Data within each monomer system and comparing the three control-comonomers (without additives) were analyzed using one-way ANOVA and Tukey test. Significance level was set to 0.05.

3. Results

Table 1 shows the mean viscosity, polymerization shrinkage and degree of conversion values of the monomer mixtures. Bis-GMA/TEGDMA comonomer presented the lowest viscosity (53.3 cps), followed by Bis-GMA/ $\text{CH}_2\text{Bis-GMA}$ (921 cps) and Bis-GMA/ $\text{CF}_3\text{Bis-GMA}$ (1190 cps) ($p < 0.01$). Inclusion of additives did not lead to significant viscosity changes in the Bis-GMA/TEGDMA system while there was significant reduction in the viscosity of Bis-GMA/ $\text{CH}_2\text{Bis-GMA}$ and Bis-GMA/ $\text{CF}_3\text{Bis-GMA}$ systems ($p < 0.01$). Aldehyde and diketone viscosities were found to be 0.3 and 0.8 cps, respectively. Regarding polymerization shrinkage, Bis-GMA/TEGDMA (9.1%) presented

Table 1 – Viscosity, polymerization shrinkage and degree of conversion of monomer mixtures

Groups	η (cps) (S.D.)	%S (S.D.)	DC% (S.D.)
BT	53.3 (3.2) Aa	9.1 (1.4) If	67.0 (1.9) Xr
BTA	35.9 (7.4) a	10.9 (1.7) f	83.5 (2.6) s
BTD	28.6 (5.0) a	11.1 (1.6) f	78.2 (2.2) s
BCH ₃	921 (37.3) Bb	6.2 (0.6) Jg	55.3 (2.0) Yw
BCH ₃ A	393 (49.1) c	7.2 (0.6) g	66.1 (4.7) k
BCH ₃ D	307 (55.3) c	7.5 (0.8) g	66.9 (2.8) k
BCF ₃	1190 (71) Dd	6.1 (0.9) Jh	51.9 (3.2) Yz
BCF ₃ A	802 (86.8) e	6.7 (1.0) h	61.4 (5.6) z
BCF ₃ D	661 (66.5) e	6.3 (1.5) h	54.7 (5.2) z

ANOVA and Tukey, $n=3$ (η , DC%) and $n=5$ (%S), S.D.: standard deviation, $\alpha=0.05$. Same upper-case letters indicate no statistical differences among control-comonomer groups. Same lower-case letters indicate no statistical differences within each comonomer system.

Table 2 – Comonomer and copolymer T_g s and contact angle of the monomer mixtures

Groups	T_g m (°C)	T_g (Fox) (°C)	T_g p (°C)	θ° (S.D.)		
				Glass	Enamel	Dentin
BT	-70.1	-15.7	49.8	15.3 (2.5) Aa	13.0 (1.7) Ie	9.3 (0.5) Pm
BTA	-70.5	-	54.2	14.3 (0.5) a	13.3 (1.5) e	9.0 (0) m
BTD	-71	-	53.3	12.6 (0.5) a	11.6 (1.5) e	8.3 (0.5) m
BCH ₃	-27.4	-15.0	48	21.6 (1.1) Bb	14.0 (1.0) If	11.3 (1.1) PQn
BCH ₃ A	-40.6	-	56	21.6 (1.5) b	13.3 (0.5) f	10.6 (0.5) n
BCH ₃ D	-41	-	58	19.3 (0.5) b	11.6 (0.5) f	9.6 (0.5) n
BCF ₃	-30.2	-15.5	48.7	26.6 (0.5) Ccd	14.3 (1.1) Jg	12.6 (1.1) Qo
BCF ₃ A	-41.2	-	59.6	27.0 (1.7) c	14.0 (0) g	12.0 (1) o
BCF ₃ D	-43.1	-	49.3	23.0 (1) d	12.0 (1.0) g	11.6 (0.5) o

ANOVA and Tukey, $n=3$, S.D.: standard deviation, $\alpha=0.05$. Same upper-case letters indicate no statistical differences among control-comonomer groups. Same lower-case letters indicate no statistical differences within each comonomer system.

significantly higher values ($p < 0.01$) than Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (6.2%) and Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (6.1%), which did not differ significantly from each other. Additives did not significantly increase comonomer shrinkage ($p > 0.05$). Bis-GMA/TEGDMA (67%) presented significantly ($p < 0.01$) higher degree of conversion than Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (55.3%) and Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (51.9%) comonomers. No significant differences were shown between the latter two. Additives significantly increased ($p < 0.01$) the DC% of Bis-GMA/TEGDMA and Bis-GMA/CH₃Bis-GMA systems whereas the DC% of Bis-GMA/CF₃Bis-GMA was not significantly influenced by additives.

Comonomer and copolymer T_g s, control-comonomer T_g (Fox) and contact angle values are given in Table 2. All control-comonomers presented higher T_g (Fox) values compared to experimental T_g s. Inclusion of additives to all comonomer systems resulted in the reduction of T_g values. On the other hand, the corresponding copolymers showed an increase in T_g . An increase in contact angle values from Bis-GMA/TEGDMA to Bis-GMA/CH₃Bis-GMA and from Bis-GMA/CH₃Bis-GMA to Bis-GMA/CF₃Bis-GMA comonomers was noticed. This became significantly different ($p < 0.05$) between Bis-GMA/TEGDMA and Bis-GMA/CF₃Bis-GMA, with reference to all surfaces studied. Additives did not significantly change the comonomer systems contact angles ($p > 0.05$).

4. Discussion

The viscosity values of Bis-GMA associated with TEGDMA (53.3 cps), CH₃Bis-GMA (921 cps) or CF₃Bis-GMA (1190 cps), are summarized in Table 1 and found to be significantly different. Although, Bis-GMA presents a very high viscosity (ranging from 600,000 to 1,200,000 cps), it was shown that the dilution effect is predominant rather than the presence of intermolecular hydrogen bonding [20]. Differences in comonomer viscosities may be related to differences in diluent viscosities that were reported to be: TEGDMA (11 cps), CH₃Bis-GMA (321 cps) and CF₃Bis-GMA (800 cps) [5,22]. CH₃Bis-GMA and CF₃Bis-GMA analogs exhibit lower viscosities compared to Bis-GMA due to the absence of hydrogen bonding in these systems as a result of the -CH₃ substitution for the -OH group. It was

also observed that the additives' crosslinking effect might not take place in uncured comonomers, thus altering its viscosity as suggested by Peutzfeldt and Asmussen [11]. It is of interest to note that the presence of additives decreased the viscosities of comonomer mixtures particularly significant in the case of Bis-GMA/CH₃Bis-GMA and Bis-GMA/CF₃Bis-GMA systems. Since the viscosities of aldehyde propanal (0.33 cps) and diketone diacetyl (0.83 cps) are much closer to that of TEGDMA, their inclusion did not dramatically affect the viscosity of the Bis-GMA/TEGDMA system.

Addition of aldehyde propanal or diketone diacetyl to methacrylate resins has been shown to significantly increase their conversion rates [23]. In the present study, increases in the degree of conversion (DC%) for the comonomer systems with both additives were observed to be statistically different for Bis-GMA/TEGDMA and Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (Table 1). In earlier studies [10,11,24], aldehydes and diketones were hypothesized to have a crosslinking ability and thus be able to react with and connect pendant or backbone functional groups present in dental monomers. However, subsequent studies found significant increases in conversion because of additives incorporation. It was concluded that the effect of additives on resin properties was caused mainly by increases in the degree of conversion rather than by an enhanced degree of crosslinking between functional groups other than methacrylate double bonds [12,13]. In a previous study [25], the effect of diketone and aldehyde on quantity of remaining double bonds of chemically cured resins was evaluated. With diketone as additive, quantity of remaining double bonds of the chemically cured diacetyl-containing resin was higher than that of light cured diacetyl-containing resin. Nevertheless, aldehyde was equally effective in chemically and light cured resins. It is likely that apart from increasing degree of conversion of methacrylate double bonds in a manner similar to aldehyde, diketone additionally functioned as a free radical photoinitiator as does Camphorquinone [26]. With regard to aldehyde, chemically and light activated resins cured similarly indicating that it may not act much as photoinitiator [25]. This could be explained by the fact that the absorption spectrum for diketone ($\lambda_{max} = 420$ nm) is close to Camphorquinone ($\lambda_{max} = 465$ nm) and clearly falls into the halogen lamp wavelength range, differently from

aldehyde ($\lambda_{\max} = 320$ nm). Furthermore, although the photoinitiating function of diketone can be mentioned, according to Peutzfeldt and Asmussen [25], the main effect of diketone and aldehyde on the degree of conversion is that of chain transfer reactions. The reaction turns the transfer agents (aldehyde and ketone) into a free radical that, because of its small size, may be able to react with double bonds that otherwise would not have reacted. The superior effect of aldehyde over diketone in chemically cured resins was likely the result of its increased reactivity. For instance, the chain transfer constant for methyl methacrylate polymerization (60 °C) with aldehyde is 6.5×10^4 and diketone is 0.45×10^4 . In addition, the propanal molecule is smaller than diacetyl thereby presenting higher mobility [25]. The higher viscosity of CF₃Bis-GMA monomer compared to TEGDMA and CH₃Bis-GMA may explain the fact that DC% of Bis-GMA/CF₃Bis-GMA system was less influenced by the presence of additives.

The curing shrinkage values showed that the control-comonomer (BT) with lowest viscosity, which is Bis-GMA in combination with the flexible TEGDMA [20], exhibited highest shrinkage ($9.1 \pm 1.4\%$). This is consistent with Pereira et al. [7]. In their study of shrinkage measurements, the comonomer system Bis-GMA/CH₃Bis-GMA also exhibited lower shrinkage value compared to those obtained for Bis-GMA/TEGDMA. Polymerization shrinkage is directly related to the product of initial double bond concentration and its conversion. Since Bis-GMA/CH₃Bis-GMA comonomer presented lower DC% than Bis-GMA/TEGDMA, this reduction in shrinkage was expected. On the other hand, Bis-GMA/CH₃Bis-GMA and Bis-GMA/CF₃Bis-GMA comonomers exhibited similar DC% and their shrinkage values were not significantly different. In addition, with the presence of additives (aldehyde or diketone), an increase in shrinkage values was observed but was not statistically significant either.

Determination of monomer T_gs (Table 2) was considered important as it has been demonstrated that methacrylates with lower T_g and viscosity values can exhibit higher conversions [22]. In fact, a monomer with lower viscosity may allow for enhanced diffusion of reactive groups during the initial stage of polymerization. Resins with lower monomer T_gs also reach vitrification at a higher extent of conversion. For instance, among the three control-comonomers studied, the Bis-GMA/TEGDMA system exhibited the largest difference in T_g values between monomer and polymer (−70.1 to 49.8 °C) and also the highest DC% (67.0%). This was followed by Bis-GMA/CH₃Bis-GMA (−27.4 to 48 °C) and Bis-GMA/CF₃Bis-GMA (−30.2 to 48.7 °C) systems, that present similar slots and no significant differences between their DC% (55.3 and 51.9%, respectively). In the presence of additives, all comonomer systems presented a decrease in T_g values. However, the decrease was more considerable for Bis-GMA/CH₃Bis-GMA and Bis-GMA/CF₃Bis-GMA. This may be attributed to the dilution caused by additives in these systems. On the other hand, an increase in T_g values for the corresponding copolymers can be observed in Table 2. This is explained due to increased crosslinking [23]. The T_g (Fox) results for control-comonomers are also presented in Table 2. It was observed that T_g (Fox) values were higher than experimental T_gs suggesting that dilution effect predominates over intermolecular hydrogen bonding. This is consistent with the previous observation

made with reference to hydrogen-bonded systems [20]. These results agree with those obtained for viscosity in the present study.

With regard to the control-comonomer contact angles, the trend observed in Table 2 is an increase in values from Bis-GMA/TEGDMA to Bis-GMA/CH₃Bis-GMA and from Bis-GMA/CH₃Bis-GMA to Bis-GMA/CF₃Bis-GMA. This difference is significant between Bis-GMA/TEGDMA and Bis-GMA/CF₃Bis-GMA comonomers on all evaluated surfaces. The higher hydrophobicity of the latter system may be attributed to the absence of hydrophilic hydroxyl groups and incorporation of hydrophobic fluoro groups in CF₃Bis-GMA monomer core [16,27]. Even though significant only for the Bis-GMA/CF₃Bis-GMA/diacetyl group, a downward trend is observed for comonomer contact angle values on all surfaces when incorporated with aldehyde and diketone, suggesting improved wetting ability.

The improvement in some of the copolymer properties in this study may be indicative of enhanced crosslinking due to additives incorporation. Further investigations are now in progress to evaluate influence of additives on the mechanical properties of Bis-GMA/Bis-GMA analog composites and possible correlations with the present findings.

5. Conclusions

1. Introduction of aldehyde and diketone additives to Bis-GMA/CH₃Bis-GMA and Bis-GMA/CF₃Bis-GMA systems resulted in viscosities reduction.
2. Additives produced an increase in Bis-GMA/TEGDMA and Bis-GMA/CH₃Bis-GMA degree of conversion.
3. The decrease in contact angle values of comonomers with additives was not significant.
4. Additives reduced comonomer T_g values, whereas the corresponding copolymers showed an increase in T_g.

Acknowledgements

This study was supported by CAPES BEX 3401049 and NIH-NIDCR grant R01 DE 15267. We are thankful to Mr. Douglas C. Evans (DuPont Packaging and Industrial Polymers) for the help with T_g measurements; Alvin Kobashigawa (Kerr Corporation) for supplying gift samples of some chemicals; Dr. John Preisser, Professor of Biostatistics, Biostatistics Department, University of North Carolina at Chapel Hill, NC 27599 for the helpful suggestions with statistical analysis and Mr. Marcus Randall for his assistance during the preparation of this manuscript.

REFERENCES

- [1] Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl acrylate. US Patent No. 3, 066, 1962; 112.
- [2] Kalachandra S, Sankarapandian M, Shobha HK, Taylor DF, McGrath JE. Influence of hydrogen bonding on properties of Bis-GMA analogs. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8:283–6.

- [3] Anseth KS, Newman SM, Bowman CN. Polymeric dental composites: properties and reaction behavior of multimethacrylate dental restorations. *Adv Polym Sci* 1995;122:177-217.
- [4] Braden M. The formulation of composite filling materials. *Oper Dent* 1978;3:97-102.
- [5] Kalachandra S, Taylor DF, Deporter CD, Grubbs HJ, McGrath JE. Polymeric materials for composite matrices in biological environments. *Polymer* 1993;34:778-82.
- [6] Shobha HK, Sankarapandian M, Kalachandra S, Taylor DF, McGrath JE. Structure property relationship among novel dental composite matrix resins. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8:385-9.
- [7] Pereira SG, Nunes GN, Kalachandra S. Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH₃Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid state NMR and DSC and FTIR. *Biomaterials* 2002;23:3799-806.
- [8] Pereira SG, Osorio R, Toledano M, Nunes GN. Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins. *Dent Mater* 2005;21:823-30.
- [9] Shobha HK, Sankarapandian M, Sun Y, Kalachandra S, McGrath JE, Taylor DF. Effect of dilution on the kinetics of cross-linking thermal polymerization of dental composite matrix resins. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8:583-6.
- [10] Peutzfeldt A, Asmussen E. Influence of aldehydes on selected mechanical properties of resin composites. *J Dent Res* 1992;71:1522-4.
- [11] Peutzfeldt A, Asmussen E. Influence of ketones on selected mechanical properties of resin composites. *J Dent Res* 1992;71:1847-50.
- [12] Peutzfeldt A. Quantity of remaining double bonds of propanal-containing resins. *J Dent Res* 1994;73:1657-62.
- [13] Peutzfeldt A. Quantity of remaining double bonds of diacetyl-containing resins. *J Dent Res* 1994;73:511-5.
- [14] Peutzfeldt A, Asmussen E. In vitro wear, hardness, and conversion of diacetyl-containing and propanal-containing resin materials. *Dent Mater* 1996;12:103-8.
- [15] Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater* 2001;17:504-11.
- [16] Sankarapandian M, Shobha HK, Kalachandra S, McGrath JE, Taylor DF. Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composite applications. *J Mater Sci* 1997;8:465-8.
- [17] Kim JG, Chung CM. Trifunctional methacrylate monomers and their photocured composites with reduced curing shrinkage, water sorption, and water solubility. *Biomaterials* 2003;24:3845-51.
- [18] American Dental Association (CDMIE). Posterior composite resins. *J Am Dent Assoc* 1986;112:707.
- [19] Fox TG. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull Am Phys Soc* 1956;1:123.
- [20] Morgan DR, Kalachandra S, Shobha HK, Gunduz N, Stejskal EO. Analysis of a dimethacrylate copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and ¹³C solution and solid-state NMR spectroscopy. *Biomaterials* 2000;21:1897-903.
- [21] Davy KWM, Kalachandra S, Pandain MS, Braden M. Relationship between composite matrix molecular structure and properties. *Biomaterials* 1998;19:2007-14.
- [22] Shobha HK, Sankarapandian M, Schultz AR, McGrath JE, Kalachandra S, Taylor DF. Recent advances in free radical polymerization. *Makromol Chem Macromol Symp* 1996;111:73-83.
- [23] Peutzfeldt A. Retention of propanal and diacetyl in experimental resins. *Acta Odont Scand* 1997;55:94-100.
- [24] Peutzfeldt A, Asmussen E. Ketones in resin composites: effect of ketone content and monomer composition on selected mechanical properties. *Acta Odontol Scand* 1992;50:253-8.
- [25] Peutzfeldt A, Asmussen E. Effect of propanal and diacetyl on quantity of remaining double bonds of chemically cured BisGMA/TEGDMA resins. *Eur J Oral Sci* 1996;104:309-12.
- [26] Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 2000;41:6205-12.
- [27] Stansbury JW, Antonucci JM. Dimethacrylate monomers with varied fluorine contents and distributions. *Dent Mater* 1999;15:166-73.

Referências

REFERÊNCIAS

- 1- Anusavice KJ. Phillips Materiais Dentários. 10 edição. Guanabara Koogan, 1998.
- 2- Arcis RW, Lopez-Macipe A, Toledano M, Osorio E, Rodriguez-Clemente R, Murtra J, et al. Mechanical properties of visible light cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. *Dent Mater* 2002;18:49-57.
- 3- Bailey WJ, Sun RL. Synthesis and radical ring opening poly-merization of spiro o-carbonates. *Polym Prep* 1972;13:281.
- 4- Bouschlicher MR, Cobb DS, Boyer DB. Radiopacity of compomers, flowable and conventional resin composites for posterior restorations. *Oper Dent* 1999;24:20-25.
- 5- Bowen RL. Use of epoxy resins in restorative materials. *J Dent Res* 1956;35:360-369.
- 6- Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl acrylate. US patent No. 3,066,112, 1962.
- 7- Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review. *Dent Mater* 2005;10:962-970.
- 8- Brex M, Theilade J, Attstrom R. An ultrastructural quantitative study of the significance of microbial multiplication during early dental plaque growth. *J Period Res* 1983;18:177-186.
- 9- Chappellow CC, Pinzino CS, Jeang L, Harris CD, Holder AJ, Eick JD. Photoreactivity of expanding monomers and epoxy-based matrix resin system. *J Appl Polym Sci* 2000;76:1715-1724.
- 10- Chung CM, Kim JG, Kim MS, Kim KM, Kim KN. Development of new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage. *Dent Mater* 2002;18:174-178.
- 11- Darvell BW. Materials science for dentistry. 7th edition. BW Darvell, 2002.
- 12- Davy KWM, Kalachandra S, Pandain MS, Braden M. Relationship between composite matrix molecular structure and properties. *Biomaterials* 1998;19:2007-2014.
- 13- Eick JD, Byerley TJ, Chappell RP, Chen GR, Bowles CQ, Chappelow CC. Properties of expanding SOC/epoxy copolymers for dental use in dental composites. *Dent Mater* 1993;9:123-127.
- 14- Ferracane JL. Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent Mater* 2005;21:36-42.

- 15- Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 2006;22:211-222.
- 16- Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* 1986; 20:121-131.
- 17- Foster J, Walker RJ. Zahnfüllungsmaterial. Dtsch patentamt 2312559, 1973.
- 18- Fox TG. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull Am Phys Soc* 1956;1:123.
- 19- Geurtsen W, Leyhausen G. Chemical-biological interactions of the resin monomer triethyleneglycol-dimethacrylate (TEGDMA). *J Dent Res* 2001;12:2046-2050.
- 20- Henschel CJ. Observations concerning in vivo disintegration of silicate cement restorations. *J Dent Res* 1949;28:528.
- 21- Hikmet RAM, Zwerver BH, Broer DJ. Anisotropic polymerization shrinkage behaviour of liquid-crystalline diacrylates. *Polymer* 1992;33:89-95.
- 22- Imazato S, Tarumi H, Kato S, Ebisu S. Water sorption and colour stability of composites containing the antibacterial monomer MDPB. *J Dent* 1999;27:279-283.
- 23- Kalachandra S. Influence of fillers on the water sorption of composites. *Dent Mater* 1989;5:283-288.
- 24- Kalachandra S, Kusy RP. Comparison of water sorption by methacrylate and dimethacrylate monomers and their corresponding polymers. *Polymer* 1991;32:2428-2434.
- 25- Kalachandra S, Sankarapandian M, Shoba HK, Taylor DF, McGrath JE. Influence of hydrogen bonding on properties of Bis-GMA analogs. *J Mat Sci Mater Med* 1997;8:283-286.
- 26- Kalachandra S, Taylor DF, Deporter CD, Grubbs HJ, McGrath JE. Polymeric materials for composite matrices in biological environments. *Polymer* 1993;34:778-782.
- 27- Kalachandra S, Turner DT. Water sorption of polymethacrylate networks: Bis-GMA/TEGDMA copolymers. *J Biomed Mater Res* 1987;21:329-338.
- 28- Khatri CA, Stansbury JW, Schultheisz CR, Antonucci JM. Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA. *Dent Mater* 2003;19:584-588.
- 29- Kim JG, Chung CM. Trifunctional methacrylate monomers and their photocured composites with reduced curing shrinkage, water sorption, and water solubility. *Biomaterials* 2003;24:3845-3851.

- 30- Knobloch LA, Kerby RE, Seghi R, Putten MV. Two body wear resistance and degree of conversion of laboratory-processed composite materials. *Int J Prosthodont* 1999;12:432-438.
- 31- Knock FE, Glenn JF. Dental material and method. US Patent No. 2,558,139, 1951.
- 32- Krishnan VK, Manjusha K, Yamuna V. Effect of diluent upon the properties of a visible-light-cured dental composite. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8:703-706.
- 33- Lizenboim K, Dodiuk-Kenig H, Eppelbaum I, Zalsman B. Evaluation of hyperbranched polymers effect on dental composite properties. *J Dent Res* 2003;82:101. Special issue/Abstract 1489.
- 34- Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater* 2001;17:504-511.
- 35- Luskin LS. Milestones in the history of acrylic products. *Or-chem Topics* 1967;23.
- 36- March J. *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. 2nd edition. McGraw-Hill International Book Company, 1977.
- 37- Moon EJ, Lee JY, Kim CK, Cho BH. Dental restorative composites containing 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane derivates and spiro orthocarbonates. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2005;73B:338-346.
- 38- Morgan DR, Kalachandra S, Shobha HK, Gunduz N, Stejskal EO. Analysis of a dimethacrylate copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and ¹³C solution and solid-state NMR spectroscopy. *Biomaterials* 2000;21:1897-1903.
- 39- Moszner N, Salz U. New developments of polymeric dental composites. *Prog Polym Sci* 2001;26:535-576.
- 40- O'Brien WJ, Yee J. Microstructure of posterior restorations of composite resin after clinical wear. *Oper Dent* 1980;5:90-94.
- 41- Oysaed H, Ruyter IE. Composites for use in posterior teeth: mechanical properties tested under dry and wet conditions. *J Biomed Mater Res* 1986;20:261-271.
- 42- Paffenbarger GC, Nelsen RJ, Sweeney WT. Direct and indirect filling resins. A review of some physical and chemical properties. *J Am Dent Assoc* 1953;47:516-524.
- 43- Pereira SMRAG. *Síntese e estudo de novos materiais poliméricos para utilização em medicina dentária por técnicas avançadas de espectroscopia e imagem de ressonância magnética nuclear*. Lisboa, 2004. Tese Doutorado – Universidade Técnica de Lisboa/Instituto Superior Técnico.

- 44- Pereira SG, Osorio R, Toledano M, Cabrerizo-Vilchez MA, Nunes TG, Kalachandra S. Novel light-cured resins and composites with improved physicochemical properties. *Dent Mater* 2006;doi:10.1016/j.dental.2006.06.053.
- 45- Pereira SG, Osorio R, Toledano M, Nunes GN. Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins. *Dent Mater* 2005;21:823-830.
- 46- Pereira SG, Nunes TG, Kalachandra S. Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH₃Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid-state NMR and DSC & FTIR. *Biomaterials* 2002;23:3799-3806.
- 47- Peutzfeldt A. Quantity of remaining double bonds of propanal-containing resins. *J Dent Res* 1994;73:1657-1662.
- 48- Peutzfeldt A. Quantity of remaining double bonds of diacetyl-containing resins. *J Dent Res* 1994;73:511-515.
- 49- Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 1997;105:97-116.
- 50- Peutzfeldt A. Retention of propanal and diacetyl in experimental resins. *Acta Odontol Scand* 1997;55:94-100.
- 51- Peutzfeldt A, Asmussen E. Influence of aldehydes on selected mechanical properties of resin composites. *J Dent Res* 1992;71:1522-1524.
- 52- Peutzfeldt A, Asmussen E. Influence of ketones on selected mechanical properties of resin composites. *J Dent Res* 1992;71:1847-1850.
- 53- Peutzfeldt A, Asmussen E. Ketones in resin composites: effect of ketone content and monomer composition on selected mechanical properties. *Acta Odontol Scand* 1992;50:253-258.
- 54- Peutzfeldt A, Asmussen E. Modulus of resilience as predictor for clinical wear of restorative materials. *Dent Mater* 1992;8:146-148.
- 55- Peutzfeldt A, Asmussen E. In vitro wear, hardness, and conversion of diacetyl-containing and propanal-containing resin materials. *Dent Mater* 1996;12:103-108.
- 56- Peutzfeldt A, Asmussen E. Effect of propanal and diacetyl on quantity of remaining double bonds of chemically cured BisGMA/TEGDMA resins. *Eur J Oral Sci* 1996;104:309-312.
- 57- Quirynen M, Bollen CML. Influence of surface roughness and surface free energy on supra and subgingival plaque formation in man. *J Clin Period* 1995;22:1-14.
- 58- Russell A, Gaudiana RA, Minns HGR. High refractive index polymers. US patent No. 5,132,430, 1992.

- 59- Sankarapandian M, Shobha HK, Kalachandra S, McGrath JE, Taylor DF. Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composite applications. *J Mater Sci* 1997;8:465-468.
- 60- Sankarapandian M, Xu Q, McGrath JE, Taylor DF, Kalachandra S. Influence of resin molecular structure on the processibility and physical behavior of a dental composite matrix. *J Adv Mater* 1996;28:59-63.
- 61- Sarkar NK. Internal corrosion in dental composite wear: Its significance and simulation. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 2000;53:371-380.
- 62- Satsangi N, Ralph Rawls H, Norling BK. Synthesis of low shrinkage polymerizable liquid-crystal monomers. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2004;71B:153-158.
- 63- Shobha HK, Sankarapandian M, Kalachandra S, Taylor DF, McGrath JE. Structure property relationship among novel dental composite matrix resins. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8:385-389.
- 64- Shobha HK, Sankarapandian M, Schultz AR, McGrath JE, Kalachandra S, Taylor DF. *Makromol Chem Macromol Symp.*, "Recent advances in free radical polymerization" 1996;111:73-83.
- 65- Shobha HK, Sankarapandian M, Sun Y, Kalachandra S, McGrath JE, Taylor DF. Effect of dilution on the kinetics of cross-linking thermal polymerization of dental composite matrix resins. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8:583-586.
- 66- Skrtic D, Antonucci JM, Eanes ED. Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites. *Dent Mater* 1996;12:295-301.
- 67- Solomon TWG. Aldehydes and ketones II. Reactions at the α carbon. Aldol reactions. In: *Organic chemistry*. 4th edition. John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- 68- Stansbury JW. Synthesis and evaluation of new oxaspiro monomers for double ring-opening polymerization. *J Dent Res* 1992;71:1408-1412.
- 69- Stansbury JW, Antonucci JM. Dimethacrylate monomers with varied fluorine contents and distributions. *Dent Mater* 1999;15:166-173.
- 70- St-Georges AJ, Swift Jr, EJ, Thompson JY, Heymann HO. Irradiance effects on the mechanical properties of universal hybrid and flowable hybrid resin composites. *Dent Mater* 2003;19:406-413.
- 71- Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 2000;41:6205-6212.
- 72- Temin SC. Crosslinking. In: Mark HF, Gaylord NG, Bikales NM, editors. *Encyclopedia of polymer science and technology*. Vol 4. John Wiley & Sons, Inc., 1965.

- 73- Thompson VP, Williams EF, Bailey WJ. Dental resins with reduced shrinkage during hardening. *J Dent Res* 1979;58:1522-1532.
- 74- Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials* 2005;26:4932-4937.
- 75- Turssi CP, Purquerio BM, Serra MC. Wear of dental resin composites: insights into underlying processes and assessment methods – A review. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 2003;65:280-285.
- 76- Wang G, Culbertson BM, Seghi RR. Strength, abrasive wear, and durability properties of dental composites containing a fluorinated dimethacrylate reactive diluent. *JMS Pure Appl Chem* 1999;A36:373-388.
- 77- Wang G, Culbertson BM, Xie D, Seghi RR. Physical property evaluations of perfluorotriethylene glycol dimethacrylate as a potential reactive diluent in dental composite resins. *JMS Pure Appl Chem* 1999;A36:225-236.
- 78- Zidan O, Asmussen E, Jorgensen KD. Tensile strength of restorative resins. *Scand J Dent Res* 1980;88:285-289.

Abstract

ABSTRACT**INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF COMONOMERS,
COPOLYMERS AND COMPOSITES BASED ON BIS-GMA, DILUTED WITH
TEGDMA OR THE SYNTHESIZED BIS-GMA ANALOGS
(CH₃BIS-GMA AND CF₃BIS-GMA)**

The purpose of this study was to evaluate the effect of two additives, propionaldehyde (aldehyde) and 2,3-butanedione (diketone), on the properties of Bis-GMA based comonomer, copolymer and composites when diluted with TEGDMA, propoxylated Bis-GMA (CH₃Bis-GMA) and propoxylated fluorinated Bis-GMA (CF₃Bis-GMA). Experimental comonomer/copolymer/composites were prepared combining Bis-GMA and TEGDMA, CH₃Bis-GMA, CF₃Bis-GMA, with aldehyde (24 and/or 32 mol%) and diketone (24 and/or 32 mol%). For composites, hybrid treated filler (barium aluminosilicate glass; 60 wt%) was added to monomer mixtures. Photopolymerization was effected by using camphorquinone (0.2 wt%) and *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine (0.2 wt%). Experimental comonomer/copolymers viscosity, polymerization shrinkage, degree of conversion, contact angle (enamel, dentin and glass surfaces), glass transition temperature (DSC and Fox equation), microhardness, surface roughness changes and wear were evaluated. Experimental composites, flexural strength, modulus of elasticity, diametral tensile strength, modulus of resilience, microhardness, surface roughness changes and wear were also assessed. Bis-GMA/TEGDMA and Bis-GMA/CH₃Bis-GMA systems had properties significantly influenced by incorporation of additives (either propanal or diketone). Additives (propanal/diketone) did not significantly influence on Bis-GMA/CF₃Bis-GMA system properties. The effect of additives on the evaluated material properties is mainly attributed to their ability in improving some resin systems degree of conversion.

Keywords: Resin composites. Additives. Bis-GMA analogs. Diluent monomers. Mechanical properties.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)