

**UNIVERSIDADE PAULISTA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA**

**PROPRIEDADES QUÍMICAS E MECÂNICAS DE RESINAS
EXPERIMENTAIS COM SISTEMAS DE INICIAÇÃO DE
POLIMERIZAÇÃO SEM AMINA TERCIÁRIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Paulista – UNIP, para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

MARCOS VINÍCIUS DE OLIVEIRA SALVADOR

**São Paulo
2021**

UNIVERSIDADE PAULISTA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

PROPRIEDADES QUÍMICAS E MECÂNICAS DE RESINAS
EXPERIMENTAIS COM SISTEMAS DE INICIAÇÃO DE
POLIMERIZAÇÃO SEM AMINA TERCIÁRIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Paulista – UNIP, para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Fonseca de Lima.

MARCOS VINÍCIUS DE OLIVEIRA SALVADOR

São Paulo

2021

Salvador, Marcos Vinícius de Oliveira.

Propriedades químicas e mecânicas de resinas experimentais com sistemas de iniciação de polimerização sem amina terciária / Marcos Vinícius de Oliveira Salvador. - 2021.

12 f. : il. + CD-ROM.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Odontologia, São Paulo, 2021.

Área de concentração: Biomateriais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Fonseca de Lima.

1. Grau de conversão. 2. Polimerização. 3. Propriedades mecânicas. I. Lima, Adriano Fonseca de (orientador). II. Título.

MARCOS VINÍCIUS DE OLIVEIRA SALVADOR

**PROPRIEDADES QUÍMICAS E MECÂNICAS DE RESINAS
EXPERIMENTAIS COM SISTEMAS DE INICIAÇÃO DE
POLIMERIZAÇÃO SEM AMINA TERCIÁRIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Paulista – UNIP, para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

_____/ /
Prof. Dr. Adriano Fonseca de Lima
Universidade Paulista – UNIP

_____/ /
Prof. Dr. Cintia Helena C. Saraceni
Universidade Paulista – UNIP

_____/ /
Prof. Dr. Luis Felipe Schneider
Universidade Federal Fluminense – UFF

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, por ser a minha força, a base das minhas conquistas, por me capacitar a cada dia, sendo ELE, lâmpada para os meus pés e luz para o meu caminho.

Aos meus pais e meus irmãos por uma vida de amor e dedicação, por acreditarem nos meus sonhos e por estarem ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adriano Fonseca de Lima, pelos grandes ensinamentos na área acadêmica e na vida também, agradeço por acreditar no meu potencial, pelo apoio, paciência e por sua amizade.

A todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação da UNIP, por desempenharem papel essencial na minha formação, desde a transmissão do conhecimento baseado em evidência científica ao acolhimento pessoal.

Aos colegas e amigos de mestrado, em especial, as minhas queridas amigas Alessandra Sayuri Tuzita e Michelle Mazziero Macedo Chiodo por toda ajuda e parceria neste período. Certamente, tornaram a caminhada mais leve e agradável.

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar as propriedades químicas e mecânicas de resinas de dimetacrilato sem amina tendo a canforoquinona (CQ) como fotoiniciador, para estabelecer uma formulação sem a necessidade de um coiniciador de polimerização. Para isso, uma base de comonômero contendo uma razão em massa de 1: 1 de bisfenol A glicidil metacrilato (bis-GMA) e trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) ou UDMA e TEGDMA foi preparada. Quatro grupos para cada comonômero foram estabelecidos, variando o sistema iniciador (CQ + dimetilamino etil metacrilato (DMAEMA); CQ + DMAEMA + BPI; CQ ou CQ + BPI). A cinética de polimerização foi analisada em tempo real usando um espectrômetro (infravermelho-próximo). A sorção de água e a solubilidade foram avaliadas e a resistência à flexão e o módulo de elasticidade das resinas obtidos através do ensaio de flexão de três pontos. As resinas contendo UDMA com sistema ternário apresentaram maior grau de conversão e taxa de polimerização. As resinas com BisGMA e o sistema CQ + DMAEMA e CQ + BPI apresentaram maior sorção de água e solubilidade, além de menor resistência à flexão e módulo de elasticidade em relação aos demais grupos. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o sistema iniciador livre de amina promoveu melhores resultados em resinas contendo UDMA. O sal de iodônio utilizado melhorou o grau de conversão das resinas, mesmo sem o uso de um agente coiniciador.

Palavras-chave: Grau de conversão. Polimerização. Propriedades Mecânicas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

ABSTRACT

The aim of the present study was to evaluate the chemical and mechanical properties of dimethacrylate resins without amine using camphorquinone (CQ) as initiator, to establish a formulation without need a co-initiator of polymerization. To this, a co-monomer base containing a 1:1 mass ratio of 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane (bis-GMA) and tri ethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) or UDMA and TEGDMA were prepared. Four groups for each co-monomer base were established with different initiator systems (CQ + 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA); CQ + DMAEMA + BPI; CQ or CQ + BPI). The polymerisation kinetics was analysed in real-time using a spectrometer (Near-IR). Water sorption and solubility were evaluated and the flexural strength and modulus of resins obtained through the three-point bending test. UDMA resins with a ternary system had a higher degree of conversion and rate of polymerisation. The BisGMA resins containing CQ + DMAEMA and CQ + BPI presented higher water sorption and solubility and lower flexural strength and modulus compared to the other groups. Based on the obtained results, it could be concluded that the amine-free initiator system promoted better results on UDMA resins. The iodonium salt used improves the degree of conversion of the resins, even with no co-initiators.

Key-words: Degree of conversion. Polymerisation. Mechanical properties.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 7 |
| 2 CONCLUSÕES GERAIS..... | 10 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 11 |

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas resinosos são utilizados amplamente na Odontologia, desde o surgimento das resinas restauradoras e dos agentes cimentantes, e os sistemas adesivos, que permitem a união dos materiais previamente citados à estrutura dental. Estes materiais tem, em sua grande maioria, sua polimerização iniciada pela exposição à luz azul e/ou violeta para desencadear o processo de conversão monomérica pela formação de radicais livres e a interação destes com os monômeros constituintes das resinas odontológicas ⁽¹⁻²⁾. Neste caso, os fotoiniciadores desempenham papel crucial na polimerização, uma vez que permitem a iniciação da polimerização, o que influencia diretamente as propriedades mecânicas dos sistemas resinosos.

O iniciador mais comumente utilizado é a canforoquinona (CQ) que é uma cetona que absorve energia nos comprimentos de onda na região de 360-510nm, com pico de absorção na faixa de 468nm ⁽¹¹⁻¹²⁾, . Na presença de um coiniciador (usualmente uma amina terciária), este material transfere elétrons para o sistema (estado 'excíplex') para produziros radicais livres necessários para a conversão monomérica ⁽¹²⁾. Apesar de sua ampla utilização nas resinas restauradoras odontológicas, este iniciador possui coloração amarelada, fato que limita a alta concentração deste agente em diversas formulações ⁽¹⁰⁻¹¹⁾.

Um alto grau de conversão pode fornecer melhores propriedades mecânicas ao agente resinoso, o que acarretaria em melhor desempenho clínico do material quando aplicado. Maiores valores de conversão monomérica podem ser obtidos com a alteração da composição monomérica ⁽³⁻⁴⁾, com o uso de aceleradores ou

coincidiadores ⁽⁵⁻⁶⁾, assim como com a combinação de fotoiniciadores para que trabalhem em sinergia frente às diferentes condições ⁽⁷⁻⁸⁻⁹⁻¹⁰⁾.

O uretano dimetacrilato (UDMA) é um monômero de alto peso molecular utilizado tanto em resinas como em cimentos e adesivos odontológicos. Este monômero possui a capacidade de promover uma alta resistência ao polímero formado, apresentando menor viscosidade do que outro monômero de alto peso molecular amplamente utilizado, o bisfenol A diglicidil metacrilato (BisGMA) ⁽³⁻⁴⁾. Além disso, o UDMA possui uma molécula com maior flexibilidade devido às ligações éter presentes em sua estrutura, possibilitando maior grau de conversão das resinas que contém este monômero, diferentes dos anéis aromáticos presentes no BisGMA que reduzem drasticamente sua flexibilidade, conseqüentemente reduzindo o grau de conversão polimérico ⁽³⁻⁴⁾.

Além destas características, o UDMA pode desempenhar um papel importante na polimerização do sistema resinoso. Os grupos uretanas do UDMA podem ter comportamento similar ao da amina terciária, doando H⁺ para a canforoquinona após exposição à luz, fazendo com que o radical formado por ela nesta reação consiga iniciar a polimerização do sistema metacrilato, participando tanto como agente iniciador como na formação das cadeias poliméricas.

Os sais de iodônio são agentes amplamente estudados e eficazes no aumento da velocidade e eficiência da polimerização de sistemas resinosos ⁽⁵⁻⁶⁻⁸⁻¹³⁻¹⁴⁾. Estes sais agem em combinação com o sistema canforoquinona-amina para aumentar o número de radicais formados (até 4 em vez de somente 1 do sistema binário) ⁽¹⁴⁾. Com a utilização destes agentes, há a possibilidade de redução da quantidade de CQ dos

sistemas resinosos, mantendo uma alta reatividade e grau de conversão, com ótimas propriedades mecânicas das resinas ⁽¹⁵⁾.

No entanto, não só a canforoquinona influencia na cor dos agentes resinosos, mas a estabilidade de cor destes também pode ser modulada pela amina terciária presente no sistema iniciador. Com o passar dos anos, as aminas não utilizadas na reação de polimerização podem se oxidar, e esta oxidação acarreta em um amarelamento do compósito em função ⁽¹¹⁻¹⁶⁾. Esta alteração de cor se torna um problema quando ocorre em cimentos resinosos utilizados para fixação de peças cerâmicas de fina espessura, cuja cor do cimento influencia diretamente no resultado estético final da restauração indireta. Sendo assim, a busca por sistemas iniciadores sem o uso de aminas terciárias se faz importante para a obtenção de resinas com coloração mais estável para a aplicação nos procedimentos estéticos.

Diante do exposto, o objetivo deste estudo é avaliar as propriedades químicas e físicas de sistemas resinosos experimentais sem amina.. Para tanto, se avaliou o grau de conversão, taxa de polimerização, sorção de água e solubilidade, resistência à flexão e módulo de elasticidade de resinas contendo UDMA em sua composição com diferentes sistemas iniciadores contendo ou não amina. Os resultados foram comparados à resinas com sistemas iniciadores semelhantes à base do monômero BisGMA.

2 CONCLUSÕES GERAIS

Baseado nos resultados do presente estudo, pode-se concluir que:

- Resinas contendo UDMA em sua composição tem sua polimerização desencadeada com o iniciador canforoquinona mesmo sem o uso de um agente coiniciador;
- O sal de iodônio propicia um aumento no grau de conversão de resinas contendo CQ como iniciador, em sistemas contendo ou não uma amina terciária.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Leprince JG, Hadis M, Shortall AC, Ferracane JL, Devaux J, Leloup G, Palin WM. Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins. *Dental Materials*. 2011;27(2):157-164.
2. Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dental Materials*. 2013;29(2):139-156.
3. Gajewski VE, Pfeifer CS, Froes-Salgado NR, Boaro LC, Braga RR. Monomers used in resin composites: Degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. *Braz Dent J*. 2012;23(5):508-514.
4. Pfeifer CS, Silva LR, Kawano Y, Braga RR. Bis-gma co-polymerizations: Influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. *Dental Materials*. 2009;25(9):1136-1141.
5. Andrade KM, Paliolol AR, Lancellotti AC, Aguiar FH, Watts DC, Goncalves LS, Lima AF, Marchi GM. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on resin cements containing different concentrations of ethyl 4-(dimethylamino)benzoate and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate as co-initiators. *Dent Mater*. 2016;32(6):749-755.
6. Goncalves LS, Moraes RR, Ogliari FA, Boaro L, Braga RR, Consani S. Improved polymerization efficiency of methacrylate-based cements containing an iodonium salt. *Dental Materials*. 2013;29(12):1251-1255.
7. Brandt WC, Schneider LF, Frollini E, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MA. Effect of different photo-initiators and light curing units on degree of conversion of composites. *Braz Oral Res*. 2010;24(3):263-270.
8. Dressano D, Paliolol AR, Xavier TA, Braga RR, Oxman JD, Watts DC, Marchi GM, Lima AF. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on the physical and chemical properties of ethanolic solvated resins containing camphorquinone and 1-phenyl-1,2-propanedione sensitizers as initiators. *Dent Mater*. 2016;32(6):756-764.

9. Schneider LF, Cavalcante LM, Pahl SA, Pfeifer CS, Ferracane JL. Curing efficiency of dental resin composites formulated with camphorquinone or trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide. *Dent Mater.* 2012;28(4):392-397.
10. Schneider LFJ, Pfeifer CSC, Consani S, Pahl SA, Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dental Materials.* 2008;24(9):1169-1177.
11. Albuquerque PPAC, Bertolo ML, Cavalcante LMA, Pfeifer C, Schneider LFS. Degree of conversion, depth of cure, and color stability of experimental dental composite formulated with camphorquinone and phenanthrenequinone photoinitiators. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry.* 2015;27:S49-S57.
12. Guimaraes T, Schneider LF, Braga RR, Pfeifer CS. Mapping camphorquinone consumption, conversion and mechanical properties in methacrylates with systematically varied cq/amine compositions. *Dent Mater.* 2014;30(11):1274-1279.
13. Meereis CT, Leal FB, Lima GS, de Carvalho RV, Piva E, Oglari FA. Bapo as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. *Dent Mater.* 2014;30(9):945-953.
14. Oglari FA, Ely C, Petzhold CL, Demarco FF, Piva E. Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. *Journal of Dentistry.* 2007;35(7):583-587.
15. Lima AF, Salvador MVO, Dressano D, Saraceni CHC, Goncalves LS, Hadis M, et al. Increased rates of photopolymerisation by ternary type II photoinitiator systems in dental resins. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2019;98:71-8.
16. Smith DS, Vandewalle KS, Whisler G. Color stability of composite resin cements. *Gen Dent.* 2011;59(5):390-394.