

JULIANA MALACARNE

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE ADESIVOS HIDRÓFILOS
APÓS ARMAZENAMENTO EM ÁGUA**

Dissertação apresentada à Faculdade
de Odontologia de Piracicaba, da
Universidade Estadual de Campinas,
para obtenção do Título de Mestre em
Materiais Dentários.

PIRACICABA
2005

JULIANA MALACARNE

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE ADESIVOS HIDRÓFILOS
APÓS ARMAZENAMENTO EM ÁGUA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Mestre em Materiais Dentários.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Marcela Rocha de Oliveira Carrilho

Banca Examinadora:
Prof. Dr. Mario Fernando De Goes
Prof. Dr. Ricardo Marins de Carvalho

PIRACICABA
2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**

Bibliotecário: Marilene Girello – CRB-8ª. / 6159

| | |
|------|--|
| M29a | <p>Malacarne, Juliana.</p> <p>Avaliação do comportamento de adesivos hidrófilos após armazenamento em água. / Juliana Malacarne. -- Piracicaba, SP : [s.n.], 2005.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Marcela Rocha de Oliveira Carrilho.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.</p> <p style="text-align: center;">1. Adesivos dentinários. 2. Longevidade. 3. Absorção. 4. Solubilidade. 5. Resistência à tração. I. Carrilho, Marcela Rocha de Oliveira. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título. (mg/fop)</p> |
|------|--|

Título em inglês: Evaluation of hydrophilic dental adhesives over time of water storage

Palavras-chave em inglês (*Keywords*): Dentin-bonding agents; Longevity; Absorption; Solubility; Tensile strength

Área de concentração: Materiais dentários

Titulação: Mestre em materiais dentários

Banca examinadora: Marcela Rocha de Oliveira Carrilho; Mario Fernando de Goes; Ricardo Marins de Carvalho

Data da defesa: 17/02/2005

Dedico este trabalho,

Aos meus pais, João e Olga...

Por várias vezes tentei, sem sucesso, encontrar palavras que expressassem o que representam para mim. Faltariam páginas para enumerar tantos agradecimentos. A síntese, por outro lado, seria injusta. Talvez as lágrimas que me vêm aos olhos cada vez que penso em vocês consigam expressar melhor tanta gratidão. Talvez apenas com o passar dos anos conseguirei retribuir tudo o que fizeram e fazem por mim. Por hora, dedico esta obra a vocês, com todo o meu carinho.

Amo vocês!

Ao meu querido Lucas...

Você me presenteou com um dos mais ternos sentimentos que já experimentei! Um sentimento que conforta pela certeza, dispensando discursos ou demonstrações; que existe sem a necessidade da presença física; Que perdura simplesmente pela delícia que é senti-lo! Obrigada por TUDO!

À Marcela...

Simplesmente a palavra obrigada é insuficiente para agradecê-la por todas as lições que me ensinastes durante nossas “longas” e deliciosas conversas. Sua dedicação, generosidade e paciência me trouxeram até aqui. Devo este trabalho a você! Tomo suas palavras para dizer que “Com você eu aprendi!”.

Muito obrigada por TUDO!

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do Reitor *Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz*.

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba - UNICAMP, nas pessoas do seu diretor, *Prof. Dr. Thales Rocha de Mattos Filho*, e do diretor-associado, *Prof. Dr. Mario Fernando De Goes*.

À secretaria de pós-graduação, nas pessoas dos coordenadores-gerais, *Prof. Dr. Lourenço Correr Sobrinho* (2002-2004) e *Prof. Dr. Pedro Luiz Rosalen* (2004-2006).

Ao coordenador do programa de pós-graduação em Materiais Dentários, *Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti*, pela competência e responsabilidade com que dirige este curso. É confortante saber que estamos em tão boas mãos! Obrigada, sinceramente, pelas inúmeras vezes que me recebeste e tão prontamente atendeste minhas solicitações.

Ao *Prof. Dr. Mario Fernando de Goes* pela confiança em mim depositada, pelo apoio durante toda a fase de realização deste trabalho e, principalmente, por ter me presenteado com a oportunidade de ser orientada pela Dr^a. Marcela. Obrigada por todo o carinho dedicado a nós!

Aos professores do programa de materiais dentários, *Prof. Dr. Lourenço Correr Sobrinho*, *Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti*, *Prof. Dr. Mario Fernando de Goes*, *Prof. Dr. Simonides Consani* e *Prof^a. Dr^a. Regina Maria Puppim Rontani*,

que me honraram com seu exemplo de trabalho, sabedoria e seriedade. Serei eternamente grata a vocês pelos momentos singulares vividos durante o curso.

Ao *Prof. Dr. Marcelo Ferraz Mesquita* por me receber tão prontamente no laboratório de Prótese Total, para que eu pudesse realizar os ensaios mecânicos, e por gentilmente me acolher em seu grupo.

Ao *Prof. Dr. Marcelo Giannini* por nos ter emprestado o dispositivo de micro-tração desenvolvido por sua equipe.

À *Prof. Dr. Gláucia Maria Bovi Ambrosano*, pelos ensinamentos na área de bioestatística e pela presteza na execução das análises.

À *Heloísa Cecotti*, bibliotecária da Biblioteca Prof. Dr. Carlos Henrique Robertson Liberalli, pela competência com que desempenha seu trabalho, prestando auxílio aos alunos dessa escola.

Aos *Profs. Drs. Maria Hermenegilda Grasseli Batitucci, Francisco Carlos Ribeiro e Márcio Rodrigues Bittencourt*, pelo exemplo de seriedade e competência, que serviram de estímulo para eu “sair de casa”.

Aos funcionários do laboratório de materiais dentários, *Selma Aparecida Barbosa Segalla*, pela atenção e dedicação, e *Marcos Blanco Cangiani*, pelo precioso auxílio durante toda a fase laboratorial de realização deste trabalho. Sua inteligência impressiona e sua generosidade conforta. Obrigada por tudo!

À *CAPES*, pela concessão da bolsa de estudos.

À Amiga *Telma*, pelos incontáveis momentos de apoio, incentivo e confiança. Sinto-me privilegiada por ter sido acolhida em sua família e por merecer carinho tão incondicional! Obrigada pela confiança e pelo pontapé inicial.

Aos amigos *Cíntia, Daniela, Rubã e Vinícius*, por tornarem a saudade de casa mais amena. Por me ampararem nos momentos de dificuldade e por compartilharem alegria em tantos outros. Vocês serão sempre muito especiais para mim!

À *Cláudia*, pela companhia diária e por ter enchido nossa casa com sua alegria singular. Em conjunto agradeço ao amigo *Luiz Gustavo* por toda atenção dedicada a nós e pela estimada ajuda, que sempre chegou em boa hora!

Aos amigos da pós-graduação, *Américo, Ana Flávia, Dario, Luiz Felipe, Marcelo, Osvaldo, Ricardo, Tango, Eliane, Jacy, Mirela e Piva*, por tantos momentos compartilhados. Com vocês eu aprendi muito mais do que lições acadêmicas. Sinto-me privilegiada por fazer parte dessa turma!

Aos amigos que me acolheram no laboratório de prótese total, *Prof. Guilherme, Prof. Mauro, Caio, Dani, Daniel, Luciana, Márcia e Wagner*, pela convivência harmônica e feliz. O trabalho com certeza ficou mais suave com a presença de vocês!

*“Quando iniciar sua jornada de volta à Ithaca,
peça para que o caminho seja longo, cheio de
aventuras, cheio de acontecimentos;
que sejam muitas as manhãs, quando, com tamanho
prazer, você entrará por portas nunca antes vistas.
Sempre tenha Ithaca em mente.
Chegar lá é seu objetivo!
Mas não se apresse durante a viagem.
É melhor que ela dure por muitos anos
e que você ancore quando estiver rico com tudo o
que aprendeu no caminho.
Não espere que Ithaca te ofereça riquezas.
Ela já te presenteou com essa bela viagem!
Com todo o conhecimento que adquiriu no caminho,
você já deverá ter compreendido o que Ithaca
representa.”*

Constantine P. Cavafy

(Modificado do poema Ithaca – 1911)

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| RESUMO | 1 |
| ABSTRACT | 3 |
| 1. INTRODUÇÃO GERAL | 5 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 8 |
| 3. PROPOSIÇÃO | 21 |
| 4. CAPÍTULOS | |
| 4.1 Water sorption and solubility of dental adhesive resins | 22 |
| 4.2 Effects of water storage on ultimate tensile strength of adhesive systems with different hydrophilicity | 53 |
| 5. CONSIDERAÇÕES GERAIS | 76 |
| 6. CONCLUSÕES GERAIS | 79 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 80 |
| ANEXOS | 87 |

RESUMO

Este estudo avaliou o comportamento em água de sistemas adesivos com caráter hidrófilo diferentes. No primeiro estudo, a cinética de difusão da água foi avaliada a partir da mensuração da sorção, da solubilidade e do coeficiente de difusão da água em cada adesivo selecionado. Os materiais empregados foram: as resinas adesivas dos sistemas Clearfil SE (SE) e Scotchbond Multiuso (MP), e os adesivos simplificados Single Bond (SB) e Excite (EX). Cinco resinas experimentais com caráter hidrófilo estabelecido em função de seus respectivos parâmetros de solubilidade foram também avaliadas de modo que servissem como referência de materiais mais ou menos hidrófilos. Os materiais foram dispensados em matriz metálica e fotoativados por 40s ($650\text{mW}/\text{cm}^2$). Para cada material, foram obtidos quinze espécimes em forma de disco ($0,8\text{mm} \times 5,8\text{mm}$). Estes foram armazenados em câmara dessecante a 37°C até que não houvesse variação de sua massa seca (m_1), aferida em balança analítica. Em seguida, dez destes foram armazenados em água destilada, e tiveram suas massas (m_2), mensuradas após 1,2,3,4,5,6,7,14 e 28 dias, para avaliação da variação de massa ao longo do tempo. Ao final dos 28 dias, os espécimes foram novamente submetidos ao ciclo de dessecamento, para determinação da massa seca final (m_3), e dos valores de sorção e solubilidade. Os cinco espécimes restantes foram também armazenados em água destilada, mas tiveram suas massas “úmidas” mensuradas em intervalos mais curtos para o cálculo do coeficiente de difusão da água em cada material. A composição e o caráter hidrófilo dos materiais influenciaram o trânsito de fluidos através dos mesmos. Dentre os adesivos comerciais, os sistemas mais hidrófilos (SB e EX) apresentaram valores de sorção, de solubilidade e de coeficiente de difusão da água significativamente maiores que dos adesivos menos hidrófilos (MP e SE) ($p < 0.05$). Comportamento semelhante foi observado com a resina experimental mais hidrófila, R5. Com exceção da R1, todos os adesivos (comerciais e experimentais) apresentaram o

maior aumento de massa no primeiro dia de armazenamento em água. Num segundo estudo, foi avaliado o efeito da armazenagem em água na resistência máxima à tração (RMT) dos adesivos comerciais referenciados. Para cada adesivo, foram obtidos 60 (± 2) espécimes com área de secção transversal retangular de aproximadamente 1mm^2 . Estes foram armazenados em câmara dessecante a 37°C por 24 horas. Doze a treze espécimes de cada material foram submetidos ao ensaio de tração a $0,5\text{mm/min}$ tão logo foram removidos da câmara dessecante. Os demais foram armazenados em água destilada a 37°C e testados após 24h, 7 dias, 30 dias ou 180 dias. O armazenamento em água por 24h determinou a redução significativa da RMT de todos os adesivos ($p < 0,05$). A armazenagem prolongada em água promoveu a queda dos valores de RMT apenas para o adesivo EX, após 180 dias ($p < 0,05$). Com base nos resultados, é possível concluir que adesivos mais hidrófilos absorvem mais água num período mais curto de avaliação. A queda mais significativa nos valores de RMT ocorreu após as primeiras 24 horas de armazenamento em água, coincidindo com o período de maior absorção de água.

Palavras-chave: adesivos hidrófilos, armazenagem em água, sorção, solubilidade, resistência máxima à tração.

ABSTRACT

This study evaluated the effect of water storage on the kinetics of moieties diffusion and on the ultimate tensile strength of dental adhesives with different degree of hydrophilicity. In the first study, kinetics of moieties diffusion in commercial and experimental adhesives were evaluated using parameters as its water sorption, solubility and water diffusion coefficient after ageing in distilled water. Four current dental adhesives were employed: the bonding resins of Clearfil SE Bond (*SE*) and Scotchbond Multi-Purpose (*MP*) systems, and the simplified “one-bottle” systems, Single Bond (*SB*) and Excite (*EX*). Five experimental resins with hydrophilicity recognizably different were used as reference. Specimen discs were prepared from each material by dispensing the uncured resin into a mould (5.8mm x 0.8mm). The specimens were placed in a desiccator at 37°C until a constant mass was obtained. After desiccation, the cured specimens were stored in distilled water and the kinetic of moieties diffusion was evaluated during the following times: 1,2,3,4,5,6,7,14 and 28 days. Shorter time intervals were used to calculate diffusion coefficient. After the 28 days, water sorption and solubility related to the entire period of storage were determined. Resin composition and hydrophilicity influenced water sorption, solubility and kinetics of moieties diffusion of both the commercial and experimental resins. Between commercial adhesives, the most hydrophilic systems (*SB* and *EX*) showed water sorption, solubility and diffusion coefficient values significantly greater than the least hydrophilic materials (*SE* and *MP*). The most hydrophilic experimental resin, R5, showed the highest values of water sorption, solubility and diffusion coefficient. Except for resin R1, all materials (commercial and experimental) presented the greatest mass gain at the first day of water storage. In a second study, the effect of water storage on the ultimate tensile strength (TS) of the same commercial was evaluated. I-shaped specimens were prepared by pouring the adhesives mentioned above into a brass mould. The adhesives were light-cured, removed from the mould and stored in a desiccator at 37°C for 24 hours. Afterwards, twelve to thirteen specimens of each

adhesive were tested under tension at 0.05 mm/min, while the remaining specimens were stored in distilled water for 24 hours, 7, 30 and 180 days, before testing. In contrast to dry storage, water immersion produced significantly lower values of UTS for all materials ($p < 0.05$), within the first 24 hours of storage. For the adhesives SE, MP and SB no significant changes in the UTS were observed along the whole period of ageing in water. However, a significant reduction in the UTS was detected after 180 days of water storage for the EX system ($p < 0.05$). Based on the results brought about with these two studies, it can be concluded that more hydrophilic dental adhesives absorb more water within a short period of storage. The greatest decrease in UTS occurred after 24 hours of water storage; period in which was also observed the greatest amount of water uptake. Prolonged water storage had a detrimental effect on the UTS of the EX system, one of the most hydrophilic adhesives employed in the study.

Keywords: adhesives, hydrophilicity, water storage, sorption, solubility, ultimate tensile strength.

1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 80, a técnica de hibridização da dentina (Nakabayashi et al., 1982) se estabeleceu como método eficaz de retenção do material restaurador ao dente, viabilizando procedimentos que não podiam ser executados pelos recursos vigentes até o momento.

Os avanços imediatos ocorridos na odontologia restauradora em função da técnica de hibridização dos tecidos dentais são inegáveis, principalmente no que concerne à preservação de estrutura sadia. No entanto, avaliações longitudinais das restaurações adesivas começaram a identificar sinais precoces de falhas, tais como a recorrência de cárie, a sensibilidade pós-operatória, a descoloração das margens, a infiltração e fratura de bordas, sugerindo a fragilidade da interface de união formada pelos sistemas adesivos e os substratos dentais (Mjör, 1997; Mjör & Moorhead, 2000). Paralelamente, estudos *in vitro* demonstraram queda de até 50% nos valores de resistência da união adesiva após curto período - 6 meses a 3 anos - de armazenamento em água (Hashimoto et al., 2000; De Munck et al., 2003; Carrilho et al., 2004).

A queda nos valores de resistência mecânica da interface de união, após seu envelhecimento em água, tem sido atribuída à degradação das estruturas protéica e polimérica que a compõem, quais sejam as fibrilas de colágeno e a resina adesiva, respectivamente (Burrow et al., 1996). Estas especulações são apoiadas por estudos longitudinais de micromorfologia que revelam aumento do número e do diâmetro dos poros presentes na camada híbrida e na camada de adesivo, tanto de sistemas que preconizam o condicionamento ácido total quanto de autocondicionantes, e alertam para a possível fragilidade deste componente quando submetido às condições que mimetizam o ambiente bucal (Hashimoto et al., 2003a,b; Tay et al., 2003b).

O efeito da água na estrutura dos materiais é usualmente estudado em função de seu reconhecido potencial degradante (Santerre, 2001). A água pode participar ativamente na clivagem das ligações poliméricas, como também servir

de meio para a ação de enzimas. No caso dos sistemas adesivos, que são constituídos predominantemente por monômeros derivados da esterificação do ácido metacrílico, este efeito se torna ainda mais marcante, devido à suscetibilidade das ligações do tipo éster à clivagem por hidrólise (Göpferich, 1996). Adicionalmente, o caráter hidrófilo dos ésteres de metacrilato pode aumentar a permeação de água através do polímero formado (Tanaka et al., 1999; Tay et al., 2003a; Chersoni et al., 2004), acelerando os processos de cisão das cadeias poliméricas e de erosão dos produtos da degradação, fato que justificaria o aumento das porosidades observadas nas micrografias da união adesiva, realizadas após armazenagem prolongada em meio aquoso (Tay & Pashley, 2003a; Tay et al., 2003b).

A maior suscetibilidade dos polímeros hidrófilos aos efeitos degradantes da água estabeleceu-se como foco de preocupação devido à tendência evolutiva dos adesivos disponíveis basear-se na diminuição das etapas clínicas de sua aplicação (Tay et al., 2002c). Dessa forma, a simplificação da técnica de aplicação exige, fundamentalmente, aumento da concentração de monômeros hidrófilos na composição dos adesivos, de modo que estes consigam se infiltrar e difundir numa estrutura naturalmente úmida, tal como a dentina (Pashley et al., 1989 ;Eick et al., 1992). O aumento da afinidade desses materiais com a água, no entanto, apesar de favorecer sua permeação através da dentina, pode promover a formação de uma estrutura polimérica mais frágil e suscetível à hidrólise (Santerre, 2001).

A evolução mais recente lançada no mercado, os adesivos autocondicionantes, em especial os chamados “todos em um”, que unem em um único passo clínico as funções de condicionador, primer e adesivo, fez aumentar a preocupação em relação à estabilidade das uniões ao longo do tempo. Esses materiais, além de apresentarem uma composição ainda mais hidrófila em relação aos seus antecessores, possuem alta concentração de solventes orgânicos, como álcool e água, que se comportam como plastificantes de cadeia (Kalachandra & Turner, 1987), assim como diminuem o grau de conversão dos monômeros em

polímeros, prejudicando as propriedades mecânicas da estrutura formada (Hotta et al., 1998; Jacobsen & Söderholm, 1995). Adicionalmente, achados revelaram que a alta concentração de monômeros polares nos adesivos autocondicionantes determina que os mesmos se comportem como membranas semipermeáveis, permitindo o trânsito de água através de toda a interface de união (Tay et al., 2002c, 2003a).

Essas observações nos estimulam a especular que a presença de sistemas adesivos compostos por monômeros cada vez mais hidrófilos possa tornar as interfaces de união mais suscetíveis à permeação por água e, conseqüentemente, à degradação por hidrólise. Desta forma, embora a retenção imediata das resinas aos tecidos dentais seja garantida por sistemas de união com características hidrófilas, de acordo com as técnicas atuais; em longo prazo, tal característica poderia representar a autodestruição dessas resinas e, conseqüentemente, determinar o comprometimento da interface de união que constituem.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Estágio atual dos sistemas adesivos

Os estudos de Buonocore et al. em meados dos anos 50 (1955 e 1956) ficaram consagrados na literatura odontológica como marcos do desenvolvimento da odontologia restauradora adesiva. Nesses trabalhos, os autores propuseram o uso de substâncias ácidas para alterar as características superficiais dos tecidos dentais, a fim de torná-los mais receptivos à união. Antes disso, contudo, já existia na comunidade científica a preocupação com o desenvolvimento de substâncias monoméricas resinosas que fossem capazes de se unir à estrutura dental sem a necessidade de desgastes adicionais deste substrato (Hagger, 1952; Kramer & McLean, 1952). Ao longo desses quase 50 anos de estudos, pode-se dizer que os avanços observados no procedimento adesivo foram resultado do desenvolvimento concomitante tanto dos procedimentos técnicos de tratamento da estrutura dental, quanto dos materiais formulados para este fim.

Apesar do condicionamento ácido ter aumentado qualitativamente a retenção entre esmalte e resina, a realização de um procedimento semelhante na dentina não alcançou o mesmo êxito (Buonocore et al., 1956). Como resultado, apesar da adesão ao esmalte já ter sido realizada clinicamente no início da década de 70, utilizando resina MMA-TBB (metilmetacrilato – tri-n-butil-borano) (Miura et al., 1971), adesão confiável em dentina foi alcançada somente no final da década de 80.

O conceito de que a adesão em esmalte é confiável e durável consagrou-se em função da reprodutibilidade de bons resultados de retenção das resinas ao esmalte, contrapondo-se à variabilidade observada em dentina. A necessidade de promover a desmineralização da dentina, para que a retenção das resinas fosse alcançada, resultava num substrato naturalmente úmido (Brannstrom & Nordervall, 1977). Nesta condição, as resinas hidrófobas, que se retinham eficientemente ao esmalte, não eram capazes de se infiltrar pela dentina desmineralizada, tal como

ocorria no esmalte. Desta forma, a solução parecia ser a aplicação dessas resinas hidrófobas da maneira como eram aplicadas sobre o esmalte, isto é, em substrato devidamente seco. No entanto, essa tentativa de aplicação dos monômeros não resultava em retenção eficaz da restauração (Buonocore et al., 1956; Eick et al., 1992), pois, embora o substrato seco pudesse, teoricamente, favorecer a infiltração de monômeros hidrófobos, o próprio ressecamento da dentina desmineralizada determinava alterações físico-químicas nesta estrutura (Maciel et al., 1996, Pashley et al., 2001), transformando-a num substrato pouco ou não permeável às resinas (Pashley & Carvalho, 1997, Pashley et al., 2000). Assim, admitindo que a dentina é um substrato naturalmente úmido e que requer uma técnica úmida de adesão (Gwinnett, 1992a,b, Kanca, 1992a,b), a busca por materiais com capacidade de se unir à dentina conduziu ao desenvolvimento de sistemas adesivos compostos por monômeros cada vez mais hidrófilos e diluídos em solventes miscíveis em água. A diluição dos monômeros se fez necessária a fim de que esses novos materiais atingissem a fluidez necessária para penetrar pelas minúsculas porosidades criadas na estrutura desmineralizada do dente durante a hibridização. Atualmente, essas formulações hidrófilas e solvatadas são responsáveis por promover, por meio da hibridização do substrato (Nakabayashi et al., 1982), a formação de união resistente entre resina e dentina.

Os sistemas adesivos disponíveis atualmente no mercado odontológico apresentam as características apontadas anteriormente, isto é, são eminentemente misturas balanceadas de monômeros mais e menos hidrófilos, dispersos numa solução solvatada. Esses sistemas podem ser classificados como adesivos convencionais ou adesivos autocondicionantes (Carvalho et al., 2004, Van Meerbeek et al., 2003). Adesivos convencionais são aqueles que preconizam o condicionamento ácido do substrato dental em passo separado e a aplicação do adesivo de acordo com os requisitos da técnica úmida. Os sistemas adesivos autocondicionantes, por sua vez, não requerem a aplicação isolada de um ácido previamente ao adesivo. Nesses sistemas, a concentração de monômeros ácidos foi aumentada, inicialmente de 6% para cerca de 20%, tornando-os

suficientemente ácidos para desmineralizar e infiltrar o substrato dentário simultaneamente (Watanabe et al., 1994).

Os sistemas adesivos convencionais podem requerer dois ou três passos operatórios de aplicação. Os sistemas de três passos recomendam o condicionamento ácido do substrato, seguido da aplicação de um primer e, por último, do adesivo. No primer estão contidos os solventes orgânicos (água, acetona ou etanol) e os monômeros hidrófilos (HEMA, BPDM, MDP, etc)^{*} responsáveis pela formação da camada híbrida. No frasco do adesivo estão contidos monômeros hidrófilos e hidrófobos (Bis-GMA)^{**}, responsáveis pela união entre a camada híbrida, constituída basicamente por substâncias hidrófilas, e o compósito restaurador, notadamente hidrófobo. Nos sistemas de 3 passos, a característica hidrófoba do adesivo responde pela estabilidade em longo prazo dos valores de resistência de união à dentina (De Munck et al., 2003).

Buscando diminuir o número de passos operatórios e, conseqüentemente, o tempo clínico requerido para aplicação dos sistemas convencionais, uma versão simplificada foi lançada no mercado. Na forma simplificada, os componentes do primer, monômeros hidrófilos e solventes, e os componentes hidrófobos do adesivo foram balanceados quimicamente e reunidos em um único frasco, a fim de que o material exercesse as funções de infiltrar a dentina úmida e copolimerizar com o compósito restaurador ao mesmo tempo (Prati et al., 1998). A necessidade de aplicação do condicionamento ácido em um procedimento separado foi mantida. No entanto, o adesivo hidrófobo deixou de ser aplicado, em passo separado, entre a camada híbrida e a resina composta, de maneira que a interface de união passou a conter apenas os polímeros “macios”, de constituição principalmente hidrófila (Eliades et al., 2001; Spencer & Wang, 2002). Apesar da simplificação representar maior facilidade técnica no manuseio dos recipientes, a união de diferentes componentes num mesmo recipiente determinou maior

^{*} HEMA- 2-hidroxi etil metacrilato; BPDM- bisfenol dimetacrilato; MDP- 10-metacriloloxidecil fosfato di- hidrogênio.

^{**} Bis-GMA- Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato

complexidade na formulação desses sistemas, ao mesmo tempo que aumentou sua característica hidrófila (Carvalho et al., 2004).

Os sistemas autocondicionantes podem ser divididos entre os que empregam dois passos operatórios para sua aplicação clínica, e os que requerem apenas um passo. Os sistemas de dois passos são compostos por um primer autocondicionante, que apresenta na sua composição monômeros ácidos, outros monômeros hidrófilos e água, associada ou não a outros solventes orgânicos; e um adesivo, constituído por concentrações balanceadas de monômeros hidrófilos e hidrófobos. Os radicais dos monômeros ácidos presentes no primer autocondicionante são os responsáveis pelo condicionamento das estruturas dentais (De Goes, 2002), e o adesivo, por semelhança, tem as mesmas funções daqueles empregados nos sistemas convencionais de três passos (Carvalho et al., 2004), contribuindo, portanto, com as mesmas vantagens.

Já os sistemas autocondicionantes de passo único, introduzidos no mercado com o propósito de simplificar ainda mais a técnica de adesão, contêm o primer ácido e a resina adesiva dos sistemas autocondicionantes de dois passos reunidos num mesmo frasco, e por isso requerem uma única etapa operatória quando da hibridização dos tecidos duros do dente (Van Meerbeek et al., 2003). Dessa maneira, uma única solução, que contém os monômeros ácidos, solventes, diluentes e água, é aplicada sobre o substrato dental não condicionado para desempenhar as funções de desmineralização, infiltração e posterior união com o material restaurador. Outra característica importante desses materiais é que, devido à necessidade da presença de água na sua formulação, a fim de deflagrar o processo de dissociação dos monômeros ácidos (Watanabe et al., 1994), os monômeros hidrófobos deixaram de ser parte significativa na sua formulação (Carvalho et al., 2004).

A maior vantagem dos sistemas autocondicionantes em relação aos convencionais, que empregam o condicionamento ácido em um passo operatório separado, é a menor possibilidade de incorporação de erros na técnica autocondicionante em relação à técnica úmida (Sano et al., 1998; Perdigão &

Geraldeli, 2003). Como o primer autocondicionante é aplicado diretamente sobre a “smear layer”, o controle da umidade na dentina desmineralizada é menos crítico, devendo-se secar o substrato previamente à aplicação desse sistema, ao contrário do que é recomendado quando a técnica úmida é empregada.

Por outro lado, como o mecanismo de autocondicionamento da estrutura dental depende da acidificação da solução monomérica, tanto os primers autocondicionantes quanto os adesivos autocondicionantes de passo único devem conter uma grande quantidade de água em sua formulação, além dos necessários solventes orgânicos e diluentes (monômeros de baixo peso molecular), que tornam a solução fluida o suficiente para infiltrar nos tecidos dentais. Com isso, à semelhança do que ocorre com os sistemas convencionais simplificados, a simplificação dos passos operatórios na técnica autocondicionante determinou maior complexidade da formulação e comprometimento da eficiência desses adesivos, principalmente devido ao aumento das características hidrófilas e à ausência da camada de resina hidrófoba na interface de união (Tay et al., 2002c, 2003a; Tay & Pashley, 2003b; De Munck et al., 2003; Chersoni et al., 2004).

2.2 Decorrências do emprego da técnica úmida e da tendência de simplificação dos sistemas adesivos

Idealmente, a técnica adesiva deveria envolver a aplicação de adesivos dentais, constituídos por monômeros hidrófobos de alto peso molecular, em substrato seco (Carvalho et al., 2004). No entanto, como vimos anteriormente, os sistemas adesivos tiveram que se tornar mais hidrófilos devido à necessidade de serem aplicados em meio úmido. Frente a essa necessidade e à tendência de simplificação das técnicas de aplicação, suas formulações foram modificadas pela adição de monômeros hidrófilos, diluentes e solventes. A presença de monômeros hidrófilos e monômeros diluentes, de baixo peso molecular, na composição desses materiais confere à interface de união formada maior capacidade de sorção de água (Chersoni et al., 2004; Tanaka et al., 1999). A água sorvida do meio,

associada àquela presente na dentina durante o procedimento de adesão, podem, por sua vez, acelerar a deterioração das propriedades dessa estrutura interfacial (Santerre, 2001; Sano et al., 1999; Hashimoto et al., 2003a,b).

A água incorporada durante o procedimento adesivo pode ser oriunda do próprio substrato, da técnica úmida e da composição do adesivo. O aumento na concentração de água e de outros solventes anidros na formulação dos adesivos ocorreu, no caso dos adesivos convencionais simplificados, devido à necessidade de torná-los suficientemente fluidos e também capazes de deslocar parte da água deixada no substrato durante a técnica úmida; e nos autocondicionantes, a fim de deflagrar o processo de acidificação da solução, de modo a torná-la capaz de desmineralizar a estrutura dental (Carvalho et al., 2004). A completa evaporação da mistura solvente/água presente na formulação dos adesivos seria um procedimento altamente recomendável, visto que a presença dessas substâncias, previamente à fotoativação do material, pode determinar a formação de uma camada híbrida porosa e, conseqüentemente, mais permeável ao trânsito de fluidos (Tay et al., 2002c e 2003a). Contudo, dois fenômenos se contrapõem à obtenção desse requisito: colapso parcial da matriz desmineralizada causado pelos solventes e monômeros (Nakabayashi & Pashley, 1998), e redução da pressão de vapor da água causada pelo aumento da concentração de monômeros na mistura à medida que parte dessa água se volatiliza (Pashley et al., 1998; Perdigão et al., 2001; Carvalho et al., 2003). Assim, um paradoxo se estabelece quando se observa que o caráter hidrófilo dos sistemas adesivos atuais pode, ao mesmo tempo, ser necessário para garantir sua eficácia no substrato úmido mas, por outro lado, representar um fator limitante na durabilidade do adesivo e, conseqüentemente, na durabilidade da união (Carrilho et al., 2004). Na verdade, as mesmas alterações que garantiram a obtenção de altos valores imediatos de resistência de união dente-material restaurador com os sistemas disponíveis atualmente, não têm se mostrado capazes de assegurar qualidade na formação da camada híbrida. Defeitos observados nessa estrutura, imputados às alterações praticadas na composição dos adesivos e à sua técnica de aplicação, têm sido

responsabilizados pela degradação dessa união em períodos tão curtos quanto 6 meses a 3 anos de armazenamento em água (Hashimoto et al., 2000; De Munck et al., 2003; Carrilho et al., 2004).

O tópico seguinte sumariza alguns conceitos formulados à partir de avaliações “qualitativas” da interface de união, e que têm sido responsáveis pela preocupação atual em relação ao rumo que o desenvolvimento dos sistemas de união têm tomado.

2.3 Avaliando a “qualidade” da interface formada pelos sistemas adesivos atuais

Os avanços obtidos em termos de resistência mecânica da interface formada pelos substratos dentais e os sistemas adesivos atuais são inegáveis, permitindo a aplicação confiável da técnica adesiva em um grande número de procedimentos onde, até então, eram aplicados métodos mais destrutivos à estrutura dental.

Altos valores de resistência de união são fundamentais para garantir a retenção da restauração ao dente, não só durante o desenvolvimento das tensões geradas durante a contração de polimerização da resina composta restauradora (Davidson, De Gee & Feilzer, 1984), mas também após esta etapa, quando a interface é submetida a tensões mastigatórias e térmicas geradas na cavidade bucal. No entanto, parece existir um consenso de que somente esta propriedade não garante o sucesso clínico da restauração (Van Meerbeek, 2003).

Cada vez mais outras metodologias vêm sendo aplicadas para caracterizar qualitativamente a interface de união dente-resina composta. Dentre essas, as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura vêm mostrando sua importância principalmente no diagnóstico de falhas e na descrição dos mecanismos de formação e de deterioração das interfaces de união. Além do desenvolvimento de materiais mais eficientes e de técnicas de aplicação mais elaboradas, a evolução da pesquisa científica na área de adesão aos tecidos dentais permitiu assumir que a definição de qualidade aplicada a um determinado

material ou procedimento esteja pautada em critérios que vão muito além do que a simples constatação de valores de resistência de união relativamente altos.

Pode-se dizer que os trabalhos realizados por Sano et al., em meados da década de 90 (1994 e 1995), em que fora descrito pela primeira vez o fenômeno de nanoinfiltração, deram início ao desenvolvimento de uma nova linha investigativa em busca da caracterização qualitativa das interfaces adesivas. A observação de uma estrutura elétron-densa, constituída pela precipitação de sais de prata no interior e abaixo da camada híbrida, indicava que até mesmo as restaurações supostamente livres de defeitos marginais poderiam ser permeadas por fluidos intra e extra-orais. Os autores atribuíram esse achado à infiltração de solução de nitrato de prata através da dentina desmineralizada e não infiltrada pelos monômeros resinosos.

A sugestão de que a área impregnada por prata correspondia a uma região da dentina desmineralizada, onde o monômero resinoso não havia conseguido infiltrar, passou a fazer parte do arsenal de justificativas que respaldavam o aprimoramento e a aplicação de sistemas adesivos autococondicionantes, nos quais teoricamente a desmineralização e infiltração simultânea dos tecidos dentais não permitiria a existência de nano-espacos pelos quais a infiltração de fluidos pudesse ocorrer (Sano et al., 1995).

Embora essa proposição parecesse óbvia e perfeitamente possível, avaliações posteriores de nanoinfiltração em sistemas autocondicionantes mostraram que a deposição de sais de prata também podia ser observada nas interfaces formadas por estes adesivos, mesmo que em menor extensão quando comparada com a deposição em sistemas de condicionamento ácido prévio (Tay et al., 2002b). Sugeriu-se, então, que mais do que uma deficiência de infiltração, a nanoinfiltração decorria também de uma deficiência na polimerização dos monômeros resinosos que se localizavam na profundidade da dentina desmineralizada (Tay et al., 2002b). A possibilidade de menor conversão monomérica na base da camada híbrida, associada não só ao emprego da técnica úmida, mas também ao uso de sistemas autocondicionantes, incitou dúvidas do

que poderia estar causando tal ocorrência. Mais do que as causas, as possíveis conseqüências da incompleta polimerização dos monômeros trouxeram preocupações adicionais com relação à estabilidade física e química dessa estrutura deficientemente formada.

Possivelmente, as questões relativas às causas começaram a ser respondidas pelos trabalhos de Jacobsen & Söderholm (1995) e Hotta e cols. (1998). Esses trabalhos investigaram o efeito da água na polimerização de soluções contendo monômeros adesivos. Encontraram menor grau de conversão e piora das propriedades mecânicas à medida que mais água era adicionada à mistura monomérica. Dessa forma, é provável que a dificuldade de polimerização dos monômeros na base da camada híbrida se deva, no caso dos adesivos de condicionamento ácido prévio, ao excesso de água que é deixada sobre a dentina após os passos de condicionamento e lavagem do ácido, a fim de que os espaços interfibrilares sejam mantidos em uma condição expandida; e, no caso dos adesivos autocondicionantes, seja devido à grande quantidade de água presente na composição do material e que não é adequadamente volatilizada dentro do tempo clínico permitido para esse passo operatório (Sano et al., 1999; Hashimoto et al., 2002, 2003b).

Adicionalmente à descoberta de nanoinfiltração na base da camada híbrida de adesivos autocondicionantes, foi observada uma outra forma de infiltração através da interface de união, mostrando a possibilidade de difusão de fluidos não só na base, mas também na intimidade da camada híbrida e da camada de adesivos hidrófilos (Tay et al., 2002a).

A curiosidade em relação às conseqüências advindas desses fenômenos culminou com trabalhos de avaliação em longo prazo dos diferentes padrões de nanoinfiltração até então observados (Tay et al., 2003b; Hashimoto et al. 2003b). As microscopias apresentadas nesses trabalhos mostravam um aumento no número e na extensão de áreas impregnadas por prata, quando as interfaces de união eram armazenadas em água por período prolongado, previamente à imersão das mesmas em solução de nitrato de prata. Da mesma forma, estudos

semelhantes (Hashimoto et al., 2003 a,b; Pashley et al., 2004) relataram que, assim como os adesivos e a camada híbrida, as fibrilas de colágeno também podiam sofrer alteração de seu aspecto fisiológico natural quando expostas prolongadamente a meios aquosos. Essas evidências acrescentaram uma informação adicional para a comprovação de que as interfaces de união adesivas passam por um processo degenerativo ao longo do tempo. Adicionalmente, passaram a servir de justificativa para os inúmeros relatos de queda nos valores de resistência de união reportados para as restaurações submetidas a períodos prolongados de armazenagem em condições similares às do ambiente bucal (Burrow et al., 1996; Sano et al., 1999; Armstrong et al., 2003, De Munck et al., 2003).

A descoberta de que tanto polímero quanto as fibrilas de colágeno podem sofrer deterioração quando armazenados em água ou em soluções aquosas, incitou questionamentos acerca da possibilidade de degradação preferencial de um desses componentes no processo de deterioração da resistência mecânica da interface de união como um todo. Em face disso, os trabalhos de Carrilho et al. (2004a,b) investigaram o comportamento mecânico desta união, bem como dos seus componentes formadores, após períodos ascendentes de tempo de armazenamento em água. Empregando tal delineamento experimental, os autores observaram redução significativamente acentuada da resistência coesiva à tração de espécimes constituídos apenas de adesivos, quando armazenados em água por 1 ano; enquanto a resistência à tração da dentina desmineralizada (principalmente constituída por fibrilas de colágeno) se manteve praticamente inalterada após armazenamento em água pelo mesmo período. Estas informações, aliadas à alta correlação encontrada por Takahashi et al. (2002) entre a resistência à tração da interface de união resina composta-dente e a resistência coesiva dos adesivos empregados na formação destas interfaces, fomentaram a questão de que, se existe realmente algum elo fraco na união, que deflagra a rápida degradação das interfaces adesivas, possivelmente esse elo seja representado pelos componentes resinosos dessa interface. Adicionalmente,

foi sugerido que a queda precoce na resistência mecânica de polímeros adesivos estaria diretamente relacionada com seu caráter hidrófilo (Carrilho et al., 2004). Partindo desta sugestiva, poderia se esperar deterioração mais rápida das interfaces constituídas por sistemas adesivos de composição mais hidrófila.

De outra forma, talvez as avaliações morfológicas voltadas à investigação dos fenômenos de permeabilidade das interfaces de união devam ser destacadas como uma das principais responsáveis pela crescente preocupação atual com relação ao rumo que o desenvolvimento dos sistemas adesivos tomaram.

Com o advento dos adesivos e da odontologia adesiva, criou-se o conceito de que esses materiais poderiam ser substitutos do esmalte em sua função de selar perifericamente a dentina exposta após o preparo cavitário. O conceito originou-se da idéia de que, após polimerização, os adesivos empregados para hibridizar a dentina funcionavam como barreiras impermeáveis, impedindo o contato entre substratos dentais e os fluidos intra e extra-orais (Carvalho et al., 2004). No entanto, avaliações recentes da permeabilidade à água de superfícies hibridizadas por diferentes sistemas adesivos mostrou que nenhum dos materiais foi capaz de selar adequadamente a dentina (Bouillaguet, 2000; Tay et al., 2002c, 2003a), ao contrário do que Nakabayashi e cols observara, em 1982, quando da descrição da interface ácido resistente.

Os estudos de nanoinfiltração já haviam alertado para o significado da presença de sais de prata na intimidade da camada adesiva. Sabendo-se que a infiltração da solução de nitrato de prata ocorre por vias de difusão de água, ocupando defeitos estruturais, pode-se acrescentar que esse dado fornece evidência morfológica da falta de integridade e, portanto, da incapacidade de selamento das interfaces de união. O caminho traçado pela permeação da água segue uma estrutura semelhante à ramificação de galhos de árvores (“water trees”) e, embora sua descrição em Odontologia tenha sido recente (Tay & Pashley, 2003b), o fenômeno é bastante conhecido nos campos da Engenharia Elétrica e Tecnologia de Pinturas, onde é denominado de “water treeing” (Funke, 1984; Nguyen, Bentz & Byrd, 1995). As “water trees”, quando presentes, servem

de caminho para o trânsito de fluidos através das interfaces adesivas e, por isso, têm sido apontadas como o primeiro sinal da degradação de polímeros por hidrólise (Tay & Pashley, 2003b).

É interessante notar que, apesar de toda a evolução laboratorial em pesquisa odontológica, detalhes das possíveis causas da permeabilidade observada em interfaces adesivas surgiram a partir de estudos que buscavam desvendar um problema clínico, que parecia ocorrer devido a uma falta de união adequada entre alguns sistemas adesivos e resinas quimicamente ativadas (Tay et al., 2003b). Foi demonstrado que essa falta de união ocorria em parte devido à inativação dos componentes do sistema de iniciação química da polimerização das resinas, pela acidez de sistemas adesivos simplificados, de condicionamento ácido prévio, e de adesivos autocondicionantes de passo único.

Em estudo publicado em 2003a, Tay e cols. avaliaram a resistência à tração de diferentes sistemas adesivos unidos ao substrato dentinário seco, ao úmido e, ainda, à resina composta. Queda nos valores de resistência mecânica da união foi observada somente quando adesivos simplificados foram aplicados sobre substrato dentinário úmido. Dessa forma, ficou constatado que a falta de adesão entre alguns sistemas adesivos e a resina composta de cobertura ocorria por eventos relacionados também à umidade do substrato e não somente à incompatibilidade química entre os sistemas de ativação dos dois materiais em questão. No mesmo trabalho, foram apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura de réplicas da superfície de dentina hibridizada pela técnica úmida. Pôde-se observar que, quanto mais tempo se passava da aplicação do adesivo para que as réplicas fossem obtidas, maior era a quantidade de pequenas esferas presentes na superfície do adesivo. De acordo com os autores, a permeabilidade da interface adesiva permite o fluxo de água desde a dentina subjacente até a superfície do adesivo, de modo que as esferas observadas nada mais eram do que a réplica em positivo da água que havia se difundido através de toda a camada de adesivo se acumulado na superfície do adesivo. Dessa forma, quando o compósito é aplicado sobre a superfície de

adesivos simplificados, naturalmente hidrófilos, a camada de transudato impede o contato adequado entre resina e adesivo, prejudicando a adesão entre estes dois materiais. Como os compósitos quimicamente ativados polimerizam mais lentamente, mais tempo é disponibilizado para a difusão da água, justificando a baixa resistência da união entre esses materiais e a camada de adesivo.

Ocorrências semelhantes não foram observadas quando um adesivo convencional de três passos foi utilizado, demonstrando que a simples aplicação de um adesivo hidrófobo, livre de solventes, sobre a camada híbrida formada pela difusão do primer entre as fibrilas de colágeno, é capaz de inibir o processo de difusão da água (Tay et al., 2003a).

Se a água, fluido dentinário e íons podem migrar da dentina para a superfície, pode-se esperar que substâncias tóxicas e enzimas salivares também possam migrar do meio externo para o interior da interface adesiva (Carvalho et al., 2004). A permeação desse fluido, rico com tais substâncias, poderia deflagrar os processos de degradação dos componentes da união (Göpferich, 1996; Santerre, 2001), determinando a falência em menor tempo daquelas estruturas mais suscetíveis à acomodação e difusão de água. Assim, é esperado que interfaces de união formadas por adesivos mais hidrófilos sejam capazes de maior absorção de água e, com isso, mais suscetíveis à degradação ao longo do tempo (Tanaka et al., 1999; Yiu et al., 2004).

Embora essa premissa seja considerada verdadeira quando da comparação de resinas compostas (Ferracane, 1998; Söderholm et al., 1984), ela não tem sido consistentemente considerada com relação aos sistemas de união, nos quais a sorção de água poderá acarretar consequências adversas ao bom desempenho e durabilidade das interfaces adesivas (Tanaka et al., 1999; Sano et al., 1999; Yiu et al., 2004; Carrilho et al., 2004). Portanto, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a sorção de água em adesivos hidrófilos; e, adicionalmente, investigar se existe alguma relação entre a quantidade de água absorvida no polímero adesivo e a alteração das suas propriedades mecânicas.

3 PROPOSIÇÃO

Os trabalhos apresentados nessa dissertação tiveram por objetivo:

1. Avaliar a dinâmica de difusão de moléculas em adesivos hidrófilos, a partir da mensuração de propriedades como a sorção de água, a solubilidade e o coeficiente de difusão da água em cada material;
2. Avaliar o efeito do tempo de armazenamento em água na resistência máxima à tração dos mesmos sistemas adesivos.

Este trabalho foi realizado no formato alternativo, com base na deliberação da Comissão Central de Pós-Graduação (CCPG) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) nº. 001/98.

4 CAPÍTULOS

4.1 CAPÍTULO 1

“Water sorption and solubility of dental adhesive resins”

Malacarne J¹, De Goes MF¹, Carvalho RM², Svizero NR², Pashley DH³, Tay FR⁴,
Yiu CK⁴, Carrilho MRO^{1*}

¹ Department of Restorative Dentistry, Piracicaba School of Dentistry, University of Campinas, Piracicaba, SP, Brazil.

² Department of Operative Dentistry, Endodontics and Dental Materials, Bauru School of Dentistry, University of São Paulo, Bauru, SP, Brazil.

³ Department of Oral Biology and Maxillofacial Pathology, School of Dentistry, Medical College of Georgia, Augusta, Georgia, USA.

⁴ Department of Conservative Dentistry, Prince Philip Hospital, School of Dentistry, University of Hong Kong, Hong Kong, China.

Running title: Water sorption and solubility of adhesives

*Corresponding author:

Marcela Rocha de Oliveira Carrilho

Av. Limeira, 901, Areião, Piracicaba, SP

Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Materiais Dentários

CEP 13414-903 Brazil

Fax: +55 19 34125218 Tel: +55 19 34125345

Email: cella100@fop.unicamp.br

Artigo formatado de acordo com as normas do periódico Biomaterials

ABSTRACT

Water sorption, solubility and kinetics of water diffusion in adhesives with different hydrophilic features were compared after ageing in water. Four commercially available adhesives were employed: the bonding resins of Clearfil SE Bond (*SE*) and Scotchbond Multi-Purpose systems (*MP*) and the “one-bottle” systems, Single Bond (*SB*) and Excite (*EX*). Five experimental methacrylate-based resins with known different hydrophilicities were used as reference materials. Specimen discs were prepared from each material by dispensing the uncured resin into a mould (5.8 mm x 0.8 mm). After proper desiccation, the cured specimens were stored in distilled water and the kinetic of water diffusion was evaluated over 28 days. Resin composition and hydrophilicity influenced water sorption, solubility and water diffusion into both commercial adhesives and experimental resins. Of the commercial adhesives, the most hydrophilic systems (*SB* and *EX*) showed water sorption, solubility and diffusion coefficient values that were significantly greater ($p < 0.05$) than the least hydrophilic commercial adhesive materials (*MP* and *SE*). The most hydrophilic experimental resin, R5, showed the highest values of water sorption, solubility and water diffusion coefficients. Except for the resin R1, all materials (commercial and experimental) gave their highest water sorption during the first day of water storage.

Keywords: dental resins, water sorption, solubility, hydrophilicity

INTRODUCTION

Manufactures have added hydrophilic monomers to hydrophobic dimethacrylates, in attempt to promote effective bonding between moist dentine and resin composites. Although such hydrophilic resins are able to achieve high immediate bond strengths to dentine, many *in vivo* and *in vitro* studies have shown that adhesive-dentine interfaces can become much weaker over time^{1,2,3,4,5,6}. The instability of resin-dentine bonds has been attributed to the porous nature of hybrid layer⁷, which behaves as a permeable structure^{8,9}, that seems to be susceptible to slow water hydrolysis^{3,10}. In theory, hydrolysis of resin-dentine bonds involves degradation of both components of hybridised dentine, resin and collagen fibrils. In a recent study, the resin components of hybrid layers were more rapidly damaged¹¹, suggesting that the resin components may be the first step in degradation of resin-dentin bonds.

Ideally, polymer networks should be insoluble materials, of relatively high chemical and thermal stability. However, most of the monomers used in dental resin materials absorb water and chemicals from the environment, and can also release components to its surroundings^{8,12,13}. These phenomena of sorption and solubility lead to a variety of chemical and physical processes that may produce deleterious effects on the structure and function of the polymer, including its retentive capacity in adhesive dentistry. It has been speculated that the permeability of polymerised resins may be related to their polarity¹⁴, and that incorporation of more hydrophilic sites into a polymer network, will lead to more

water absorption by such polymers, thereby lowering their chemical and mechanical stability^{14,15,16}.

In order to assess the relationship between the hydrophilicity of commercial dental adhesives and the extent of absorbed water, the present study evaluated water sorption and solubility of four current adhesives, after 28 days of storage in distilled water. Additionally, the kinetics of water diffusion through each adhesive was assessed gravimetrically during those 28 days of ageing in water. The hydrophilicity of four commercially available dental resins were estimated on materials' composition, using their solvent-monomer combination as an empirical parameter to group them in two categories: more hydrophilic and less hydrophilic materials. Five non-solvated experimental resins blends of known composition were ranked for hydrophilicity by their respective Hoy's solubility parameters¹⁶. The null hypotheses tested were that the degree of hydrophilicity has no effect on the water sorption and solubility of methacrylate-based adhesives (commercial or experimental) after ageing in water; and there is no difference in the kinetics of water diffusion in adhesives with different hydrophilicity.

MATERIAL AND METHODS

Specimen preparation

Four commercially available dental adhesives were tested in this study (Table 1). As mentioned, they were chosen according to the hydrophilic features of their different solvent-monomer combinations. Thus, bonding resins of Clearfil SE Bond (SE) and Scotchbond Multi- Purpose (MP) were representatives of the least

hydrophilic group, because they were free of solvents, while the “one-bottle” systems, Single Bond (*SB*) and Excite (*EX*), represented the most hydrophilic ones, since they were solvated with ethanol.

Five non-solvated resin versions of potential dentine and enamel adhesives were formulated for this study. As their differences in hydrophilicity were previously assessed¹⁶, these resins were ranked according to increasing hydrophilicity. Their composition and Hoy’s solubility parameters are shown in table 2.

Ten specimen discs of each material (commercial adhesives and experimental resins) were produced in a brass mould (5.8 mm diameter, 0.8 mm thick). The liquid adhesive was directly dispensed to completely fill the mould. The surface of the solvated, one-bottle systems (*SB* and *EX*), was very gently blown with an oil/water-free compressive air for 90s to facilitate the solvent evaporation. Care was taken to remove all air bubbles trapped into the adhesives prior to their photo-activation. A glass cover slip was placed on the top of the adhesive which was light-cured for 40 s, with a quartz-tungsten-halogen light source, operating at 650mW/cm² (Elipar Treelight, 3M-ESPE), under clinical-relevant conditions (i.e. atmospheric pressure, presence of oxygen, at room temperature).

Water Sorption and Solubility

Water sorption and solubility were determined according to the ISO specification 4049, except that the specimens were about 6 mm in diameter and 0.8 mm thick and the period of water immersion was extended to 28 days. Immediately after polymerisation, the specimens were placed in a desiccator and

transferred to a pre-conditioning oven at 37°C. After 24 hours, they were periodically weighted in an analytical balance until a constant mass (m_1) was obtained (i.e. until the mass loss of each specimen was less than 0.2 mg in any 24 h period). The thickness and diameter of the specimens were measured accurately at four points using a digital caliper to the nearest 0.01 mm, and these measurements were used to calculate the volume of each specimen in mm³. They were then individually placed in hermetically sealed glass vials containing 10 mL of distilled water at 37°C. After fixed time intervals of 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14 and 28 days of storage, the vials were removed from the oven and left at room temperature for 30 minutes. Afterwards, the specimens were removed from the vials, washed in running water, gently wiped with a soft absorbent paper, weighted in an analytical balance (m_2) and returned to distilled water. Thus, the mass of each specimen was recorded daily during the first week and, then after 2 and 4 weeks of storage in water. Following the 28-days of storage, the specimens were dried into a desiccator containing fresh silica gel and weighted daily until a constant mass (m_3) was obtained (as previously described). The initial mass determined after the first desiccation process (m_1) was used as a parameter to calculate the change in mass endured by each material after each fixed time interval, during the twenty-eight days of storage in water. Thus, changes in mass (calculated in mg) were plotted against the storage time (in days) in order to obtain the kinetics of water absorption during the whole period of water storage. Additionally, mass variation (mg) between two subsequent fixed periods of storage was also calculated to the purpose of assess possible differences in the rate of water uptake

or mass loss over each day of testing. Water sorption (WS) and solubility (SL) over the 28-days of water storage were calculated for each material using the following formulae:

$$WS = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

$$SL = \frac{m_1 - m_3}{V}$$

Diffusion Coefficient

Five specimen discs of each material (commercial adhesives and experimental resins) were prepared in a brass mould as previously described. They were treated according to the ISO specification 4049 until a constant mass (m_1) was obtained. Then, the discs were immersed in distilled water at 37°C. At fixed time intervals they were removed from the vials, washed in running water, blot-dried with an absorbent paper, weighted and returned to the water. Several readings were taken on the first day (at each hour), and then at increasing intervals (daily) until equilibrium was attained (i.e. when no significant change in weight was observed). The diffusion coefficients of water into each dental adhesive were determined after plotting the M_t/M_∞ ratios as a function of the square root of time (where M_t was the mass gain after time t and M_∞ was the final or equilibrium mass gain). Since all plotted curves were linear until $M_t/M_\infty \leq 0.5$, the diffusion coefficients of water (D) in the resins could be calculated from the initial curve slope^{17,18}, using the following formulae:

$$M_t/M_\infty = 4/L \times (Dt/\pi)^{1/2}$$

where L is the thickness of the specimen in cm.

Statistics

Commercial adhesive systems and experimental resins were separately analysed. Three statistical approaches were used to analyse the data. First, the mean and standard deviation of water sorption and solubility were calculated for each material group (commercial and experimental), and all data were analysed by two individual one-way ANOVA (one for water sorption and other for solubility data), having the materials as the main factor. Subsequently, changes in mass observed within each material as a function of the increasing time of storage in water were also tested for significance using a two-way ANOVA, having the material and the storage time as main factors. Finally, the diffusion coefficients of each group of material were analysed using a one-way ANOVA. Post hoc multiple comparisons were performed using Turkey's test. Statistical significance was preset at $\alpha=0.05$.

RESULTS

Commercial adhesives

Results are summarized in tables 3 and 5 and Figure 1. Water sorption and solubility varied significantly between materials. The non-solvated, less hydrophilic systems (SE and MP) showed lower values of water sorption than the solvated, more hydrophilic systems (EX and SB). SE adhesive showed the lowest water sorption, followed by the adhesives MP, EX and SB. All differences in water sorption behaviour were shown to be statistically significant ($p<0.05$) (Table 3).

Following the same trend, the least hydrophilic materials showed lower solubilities when compared to the most hydrophilic ones. The lowest solubility value was observed for MP, followed by the materials SE, EX and SB. All differences in solubility behaviour were shown to be statistically significant ($p < 0.05$) (Table 3). Mass variation curves during the 28-days of immersion in water are presented in Figure 1. Using m_1 as a baseline mass, all materials showed the greatest increase of mass within the first day of storage in water (Figure 1). After that period, a continued and significant increase of mass was observed for SE and MP until the equilibrium was reached, which occurred between the third and second day. Conversely, SB and EX showed a constant decrease of mass after the first day of storage. For SE and MP specimens, a significant decrease of mass was observed only at the 28th day of evaluation (Figure 1). Mass variation calculated between two subsequent periods of evaluation confirmed that SB and EX presented a significant increase of mass during the first 24-hours of storage in water ($p < 0.05$), while for SE and MP such increase of mass continued to be significant until the fourth and third day of storage in water. After these respective periods, minute or no further variation of mass was observed. Up to the third day of water storage, the rate of water absorption was higher for the most hydrophilic materials, SB and EX. Water diffusion coefficient values of the two non-solvated, less hydrophilic systems, SE and MP, were of the same order of magnitude, and were significantly lower than those found in the solvated and more hydrophilic materials, SB and EX ($p < 0.05$) (Table 5).

Experimental resins

Results are summarized in tables 4 and 5 and figure 2. Water sorption and solubility varied significantly between materials. The least hydrophilic resin, R1, showed the lowest value of water sorption, followed by resins R2, R3, R4 and R5, with $R1 < R2 < R3 = R4 < R5$ (Table 4). The lowest solubility values were obtained in the resins R2, R3, R4 ($p > 0.05$), which were significantly different from the resins R1 and R5, with $R1 < R5$ ($p < 0.05$) (Table 4). Mass variation curves during the 28-days of immersion in water are presented in Figure 2. Similar to the commercial adhesives, all materials showed the greatest increase of mass within the first day of storage in water, except for R1 specimens, which did not present a significant mass variation along the whole period of storage in water (Figure 2 and Table 6). After the first 24-hours of water storage, a continued increase of mass was observed for the specimens of R2, R3 and R4 (with $R2 > R3 = R4$ and $R2 = R4$) until the equilibrium was reached, which occurred for all these resins between the fourth and third day of storage in water (Figure 2). Conversely, after the first 24-hours of water storage, a constant and significant decrease of specimens' mass was verified for R5 (Figure 2). The water diffusion coefficients of the resins with intermediate hydrophilic features, R2, R3 and R4, were in same order of magnitude, and were significantly lower than the values presented by the most hydrophilic experimental resin, R5 ($p < 0.05$) (Table 8). It was not possible to calculate the diffusion coefficient of resin R1, since it did not present a significant mass variation along the period of storage in water.

DISCUSSION

The hydrophilic nature of a polymer is in large part a function of the chemistry of its monomers and its polymerisation linkages. An examination of the most common adhesive monomers used in current dental adhesive systems (HEMA, BPDM, MDP, Bis-GMA) shows that they form polymers with carbon and oxygen backbones¹³. In addition, the structure of those polymers reveals the presence of hydrolytically susceptible ester groups¹². The presence of hydroxyl, carboxyl and phosphate groups in monomers and their resultant polymers make them more hydrophilic and prone to absorb water¹². The present results showed that all commercial adhesives absorbed water within one day of water storage. Water sorption, solubility and water diffusion coefficients of the commercial dental adhesives were all significantly dependent on material composition. Thus, the most hydrophilic commercial materials employed in the study, SB and EX, presented the highest values of water sorption and solubility (Table 3), as well as the greatest rate of water diffusion (Table 5). The kinetics of water uptake was also material-dependent, showing that water uptake was slowest in the least hydrophilic adhesives, MP and SE (Figure 1). In contrast, for the most hydrophilic commercial adhesive systems, SB and EX, the entire water uptake occurred abruptly during the first day of storage (Figure 1). In view of these results, the null hypotheses of the study, that the degree of hydrophilicity has no effect on water sorption, solubility and water diffusion coefficient in methacrylate-based dental adhesives, must be rejected.

The extent and rate of water uptake into polymer networks are predominantly controlled by two main factors: resin polarity, dictated by the concentration of polar sites available to form hydrogen bonds with water^{15,19}; and the network topology, which is related to the density of the polymer network^{19,20,21,22}. Recently, Yiu et al.¹⁶ proposed the use of Hoy's solubility parameters as a tool for ranking the relative hydrophilicity of experimental dental adhesives. Although it has not been possible to calculate the solubility parameter of the commercial adhesives employed in this study, since for that it would be necessary to know the exact perceptual of each component in each studied material, the present results showed that the extent and rate of water uptake was proportionally greater in SB and EX adhesives. In this case, the "interaction theory" would supply a satisfactory explanation of the results. In accordance with such theory, water diffusion into polymers occurs through the material, binding successively to the hydrophilic groups²³, acting as "bound water" attached to the polymer via hydrogen bonds²⁴.

Additionally, water sorption into glassy polymers can be also governed by the "free volume theory", to which "unbound water" diffuses through the nanovoids within the polymer without any mutual relationship to the polar molecules in the material²³. Thus, the macromolecular packing density of polymer would determine the effective volume for water diffusion²⁵. Consequently, the quality of the network formed during polymerisation will also dictate to some extent the volume of water uptake and also the swelling capacity of a polymer when it is soaked in a solvent¹³. It means that structural and topological features of polymers, as cross-linking

density and porosity, are also fundamental in determining the extent to which the polymer will be affected by an aqueous environment. The presence of cross-links between polymer chains generally results in a significant decrease in the water permeability of the polymer because they decrease the hole-free volume and the ability of polymer chains for swelling²⁵. Hence, we should suppose that the commercial solvated adhesives SB and EX probably formed polymer networks with poor packing density or with higher free volume, as they exhibited the highest diffusion coefficient, that was associated to the greatest increase of mass occurring at the first day of water storage. In contrast, although the non-solvated materials, MP and SE, also showed the greatest increase in mass during the first day of storage, they continued absorbing water in a slower rate for more two days, until equilibrium was reached. A slow and continued water uptake can indicate that these adhesives formed polymer networks with more compacted chains that imposed a certain resistance to water penetration. Indeed, it is expected that under clinical conditions (i.e. atmospheric pressure, presence of oxygen, at room temperature) solvated resins polymerise in a sub-optimal way, as the presence of residual solvent may prevent optimal monomer conversion²⁶ and interfere with optimal polymer chain packing density, further enhancing plasticisation of the cured polymer.

Nevertheless, the results obtained with the five experimental resins lead us to believe that, despite the presence of residual solvent can exercise a detrimental effect on polymer structure^{27,28,29} by contributing to form a high free volume, the differences in the polarity of each material could have played a preponderant role

in determining the polymers ability to absorb water. Although the Hoy's solubility parameter of commercial adhesives could not be calculated, the water sorption results showed that the most hydrophilic, non-solvated experimental resin, R5, gave a water sorption and a water diffusion coefficient that was higher than the non-solvated, less hydrophilic commercial materials, MP and SE. Thus, while we believe that the "free volume theory" may explain water sorption in R1 or in polymethylmethacrylate resins, the "interaction theory" seems to provide a more reliable interpretation of the water sorption data.

At sufficiently high water sorption, macromolecular chains undergo a relaxation process as they swell to absorb the water. Initially, the presence of water causes a softening of the polymer by swelling the network and reducing the frictional forces between the polymer chains³⁰. After relaxation process, unreacted monomers trapped in the polymer network are released to the surroundings in a rate that is controlled by the swelling and relaxation capacities of the polymer. More hydrophilic polymer networks, which have a superior relaxation capacity, will permit a faster release of unreacted monomers through nanovoids in the material^{21,22}, showing a decrease in mass within a shorter time of water immersion. This is somewhat dependent on the degree of conversion and the quantity of pendant molecules existing within the network²⁵. In addition, a high amount of porosity will facilitate fluid transport into and out of the network, leading to enhanced water uptake and elution¹³. Probably due to those facts, the solvated commercial adhesives SB and EX, presented the highest values of solubility and become to show a significant decrease in mass from the second day, while for SE

and MP the decrease of specimen mass was observed only at the 28th day (Figure 1). Similarly, between the experimental resins, the most hydrophilic resin (R5) exhibited the greatest solubility value. However, curiously, the least hydrophilic resin R1 exceeded R5 in terms of solubility behaviour. In this case, we consider that a higher solubility of R1 specimens occurred just due to a reduced degree of conversion. The R1 resin is mostly composed of Bis-GMA-E a less flexible and more viscous monomer, which, in high concentration, may show lower degrees of conversion³¹ and a consistent solubility when soaked in water²⁵.

Many studies have investigated water sorption and solubility of ^{25,32,33}, but very few have considered the behaviour of these materials along the time they were soaked in water. Despite the recommended 7 days of water storage, stated in ISO standard 4049, before sorption and solubility evaluations, studies have shown that other important events, such as the time to reach the equilibrium, may occur before such recommended time, being therefore missed when shorter evaluations are not performed^{17,18}. Once the polymer network becomes saturated with water, a transitory equilibrium of the mass is reached. At the time the equilibrium is reached, it is possible to measure the diffusion coefficient of water in the polymer. As it was already mentioned, the water diffusion coefficient defines the stability of polymers based on the rate of water uptake¹⁷, which reveals the quality of a polymer in terms of its cross-linking density¹³. Moreover, since the rate of water uptake in most of resin-based dental materials has been shown to be a diffusion-controlled process^{17,18,34,35}, the calculation of water diffusion coefficient is

fundamental to understand the behaviour of such resins challenged by the presence of an aqueous environment.

Likewise, the use of increase in mass as a parameter to estimate the real capacity of the polymer to absorb water. In fact, some studies employed the perceptual increase in mass of polymers stored in water as a way of assessing their water sorption behaviour^{14,35}, but such resource seems to be consistent only when relatively hydrophobic resins are compared. In general, polymer networks prepared by free-radical polymerisation of hydrophilic dimethacrylates show a spatial heterogeneity, where some parts are densely cross-linked and some parts are loosely cross-linked. Such spatial heterogeneity is presented almost from the beginning of polymerisation with unreacted monomers dispersed in a pool of microgels domains with a variable density of cross-links^{36,37}. When this partially polymerised structure is stored in water, water infiltrates the material increasing its “weight”. At the same time, unreacted monomers and low molecular weight polymers, that were entrapped in the microgels can be leached out, lowering the “weight”²⁵. Since the mass variation is the net result of both the increase in mass, due to water penetration; and the decrease in mass, due to elution of low molecular weight molecules, it seems impossible to conclude through mass variation the exact amount of absorbed water. For that reason, water sorption and solubility evaluations associated with the analysis of the kinetics of water diffusion provide complementary information and should be used in concert with water sorption and solubility measurements for assessing the behaviour of dental polymers.

Over the past twenty years, advances in adhesive dentistry have centred on improving resin-dentine bond strength, a goal that has been ultimately achieved³⁸. Apart from identifying the mechanisms responsible for the lack of durability of resin-dentine bonds, the next years must be devoted to create materials and techniques that can improve the preservation of these bonds or, at least, increase their lifetime. The relatively poor stability of resin-dentine bonds^{1,2,5,39,40,41,42,43} occurs probably due to the competing requirements for hydrophilic resins that can infiltrate moist dentine, in opposition to the prerequisite that durable bonds should not absorb water. In a prospective vision, it can be supposed that adhesive layers created with current adhesives would lead to a faster deterioration when exposed to aqueous environments⁴⁴. It was shown, for instance, that when a simplified (*one-bottle*) adhesive was applied to moist dentine, a phase separation of the hydrophilic and hydrophobic monomers occurred and only the most hydrophilic components (i.e. HEMA) could be found between collagen fibrils^{7,45}. In this case, a more hydrophilic hybrid layer, that absorbs more water, is formed. Moreover, the presence of water in hydrated dentin, may result in the creation of water trees in simplified, self-etching adhesives⁹. These water filled channels may accelerate elution of unreacted monomers from polymerized resins as well as promote weakening of the polymers via plasticization^{7,8}. Based on these concerns, we suggest that future attempts to create more stable resin dentin bonds should be made and the use of more hydrophilic adhesives should not be encouraged. Additionally, aside from the wet resin-bonding technique, other

technical approaches concerning the bonding of resins to hard dental tissues should be investigated.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was performed by Juliana Malacarne as partial fulfilment of her Master degree at the University of Campinas. The authors gratefully acknowledge the valuable assistance given by Mr. Marcos Blanco Cangiani for the technical and laboratorial support, and by Dr. Marcelo Alves of the School of Agronomy Luiz de Queiroz of the University of São Paulo, who performed the statistical analysis. The experimental resins used in this study were developed and donated by Bisco, Inc. This study was supported in part by Grants from CAPES/PRODOC, 300481/95-0, 474226/03-4 from CNPq and 02/06682-1 from FAPESP, Brazil; by Rolgrant DE 014911 and DE 015306 to PI D. Pashley from the National Institute of Dental and Craniofacial Research, USA.

REFERENCES

- 1 Burrow MF, Satoh M, Tagami J. Dentin bond durability after three years using a dentin bonding agent with and without priming. *Dent Mater* 1996; 12:302-307.
- 2 Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, Endo K, Sano H, Oguchi H. In vivo degradation of resin-dentin bonds in humans over 1 to 3 years. *J Dent Res* 2000; 79(6):1385-1391.
- 3 Hashimoto M, Ohno H, Sano H, Kaga M, Oguchi H. In vitro degradation of resin-dentin bonds analysed by microtensile bond test, scanning and transmission electron microscopy. *Biomater* 2003; 24:3795-3803.
- 4 Takahashi A, Inoue S, Kawamoto C, Ominato R, Tanaka T, Sato Y, Pereira PNR, Sano H. In vivo long-term durability of the bond to dentin using two adhesive systems. *J Adhes Dent* 2002; 4:151-159.
- 5 De Munck J, Van Meerbeek B, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Suzuki K, Lambrechts P, Vanherle G. Four-year water degradation of total-etch adhesives bonded to dentin. *J Dent Res* 2003; 82(2):136-140.
- 6 Carrilho MRO, Carvalho RM, Tay FR, Yiu CK, Pashley DH. Durability of resin-dentin bonds related to water and oil storage. *Am J Dent*, no prelo (2004).
- 7 Wang Y, Spencer P. Hybridization efficiency of the adhesive/dentin interface with wet bonding. *J Dent Res* 2003; 82(2):141-145.
- 8 Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. *J Dent* 2002; 30:371-382.

- 9 Tay FR, Pashley DH, Peters MC. Adhesive permeability affects composite coupling to dentin treated with a self-etching adhesive. *Oper Dent* 2003; 28 (5): 610-621.
- 10 Hashimoto M, Ohno H, Sano H, Kaga M, Oguchi H. Degradation patterns of different adhesives and bonding procedures. *J Biomed Mater Res* 2003; 66B:287-298.
- 11 Carrilho MRO, Tay FR, Pashley DH, Tjäderhane L, Carvalho RM. Mechanical degradation of resin dentin bond components. *Dent Mater*, no prelo (2005)
- 12 Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Ver Oral Biol Med* 2001; 12(2):136-151.
- 13 Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in polymer networks. In: *Proceedings of Conference on Scientific Insights into Dental Ceramics and Photopolymer Networks*. Transactions of the Academy of Dental Materials- Geneve(2004); 18:118-128.
- 14 Burrow MF, Inokoshi S, Tagami J. Water sorption of several bonding resins. *Am J Dent* 1999; 12:295-298.
- 15 Unemori M, Matsuya Y, Matsuya S, Akashi A, Akamine A. Water absorption of poly(methyl methacrylate) containing 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride. *Biomater* 2003; 24:1381-1397.
- 16 Yiu CKY, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MRO, Tay FR. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. *Biomater*

- 2004; 25(26):5789-5796.
- 17 Söderholm K-J. Water sorption in a bis(GMA)/TEGDMA resin. J Biomed Mater Res 1984; 18:271-279.
 - 18 Sideridou I, Achilias DS, Spyroudi C, Karabela M. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. Biomater, 2004; 25:367-376.
 - 19 Soles CL, Yee AF. A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxi resins. J Polym Sci 2000; 38:792-802.
 - 20 Vrentas JS, Duda JL. A free volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers. J Appl Polym Sci 1978; 22: 2325-2339.
 - 21 Brazel CS, Peppas NA. Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable hydrophilic glassy polymers. Polymer 1999; 40:3383-3398.
 - 22 Brazel CS, Peppas NA. Dimensionless analysis of swelling of hydrophilic glassy polymers with subsequent drug release from relaxing structures. Biomater 1999; 20:721-732.
 - 23 Bellenger V, Verdu J. Structure-properties relationship for densely crosslinked epoxy-amine systems based on epoxide or amine mixtures. J Mater Sci 1989; 24:63-68.
 - 24 Van Landingham MR, Eduljee RF, Gillespie JW. Moisture diffusion in epoxy systems. J Appl Polym Sci 1999; 71: 787-798.
 - 25 Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and

- modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomater* 2003; 24:655-665.
- 26 Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog Polym Sci* 2001; 26:605-665.
- 27 Jacobsen T, Söderholm K-J. Some effects of water on dentin bonding. *Dent Mater*, 1995; 11:132-136.
- 28 Hotta M, Kondoh K, Kamemizu H. Effect of primers on bonding agent polymerization. *J Oral Rehabil* 1998; 25:792-799.
- 29 Paul SJ, Leach M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effect of water content on the physical properties of model dentine primer and bonding resins. *J Dent* 1999; 27:209-214.
- 30 Ferracane JL, Berge XH, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water-Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res* 1998; 42:465-472.
- 31 Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002; 23:1819-1829.
- 32 Miettinen VM, Narva KK, Vallittu PK. Water sorption, solubility and effect of post-curing of glass fibre reinforced polymers. *Biomater* 1999; 20:1187-1194.
- 33 Örtengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil* 2001; 28:1106-1115.

- 34 Turner DT. Water sorption of poly(methylmethacrylate): 1. Effects of molecular weight. *Polymer*, 1987; 28:293-296.
- 35 Kalachandra S, Turner DT. Water sorption of polymethacrylate networks: Bis-GMA/TEGDMA copolymers. *J Biomed Mater Res* 1987; 21:329-338.
- 36 Allen PEM, Bennett DJ, Hagias S, Hounslow AM, Ross GS, Simon GP, Williams DRG, Williams EH. The radical polymerization of dimethacrylate monomers- The use of NMR Spectrometry to follow the development of network structure. *Eur Polym J* 1989; 25(7/8):785-789.
- 37 Kloosterboer JG, Lijten GFC. Photopolymers exhibiting a large difference between glass transition and curing temperature. *Polymer* 1990; 31:95-101.
- 38 Tay FR, Pashley DH. Dental adhesives of the future. *J Adhes Dent* 2002; 4(2):91-103.
- 39 Gwinnett AJ, Yu S. Effect of long-term water storage on dentin bonding. *Am J Dent* 1995; 8(2):109-111.
- 40 Kato G, Nakabayashi N. The durability of adhesion to phosphoric acid etched, wet dentin substrates. *Dent Mater* 1998; 14(5):347-52.
- 41 Sano H, Yoshikawa T, Pereira PNR, Kanemura N, Morigami M, Tagami J, Pashley DH. Long-term durability of dentin bonds made with a self-etching primer, in vivo. *J Dent Res* 1999; 78(4):906-911.
- 42 Armstrong SR, Keller JC, Boyer DB. The influence of water storage and C-factor on the dentin-resin composite microtensile bond strength and debond pathway utilizing a filled and unfilled adhesive resin. *Dent Mater* 2001; 17:268-

276.

- 43 Kitasako Y, Burrow MF, Nikaido T, Tagami J. The influence of storage solution on dentin bond durability of resin cement. *Dent Mater* 2000; 16(1):1-6.
- 44 Tanaka J, Ishikawa K, Yatani H, Yamashita A, Suzuki K. Correlation of dentin bond durability with water absorption of bonding layer. *Dent Mater J* 1999; 18(1):11-18.
- 45 Eliades G, Vougiouklakis G, Palaghias G. Heterogenous distribution of single-bottle adhesive monomers in the resin-dentin interdiffusion zone. *Dent Mater* 2001; 17:277-283.
- 46 Carvalho RM, Mendonca JS, Santiago SL, Silveira RR, Garcia FC, Tay FR, Pashley DH. Effects of HEMA/solvent combinations on bond strength to dentin. *J Dent Res* 2003;82(8):597-601.
- 47 Pashley EL, Zhang Y, Lockwood PE, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effects of HEMA on water evaporation from water-HEMA mixtures. *Dent Mater* 1998;14(1):6-10.

Figure 1: Changes in mass of commercial adhesives over 28-days of storage in water

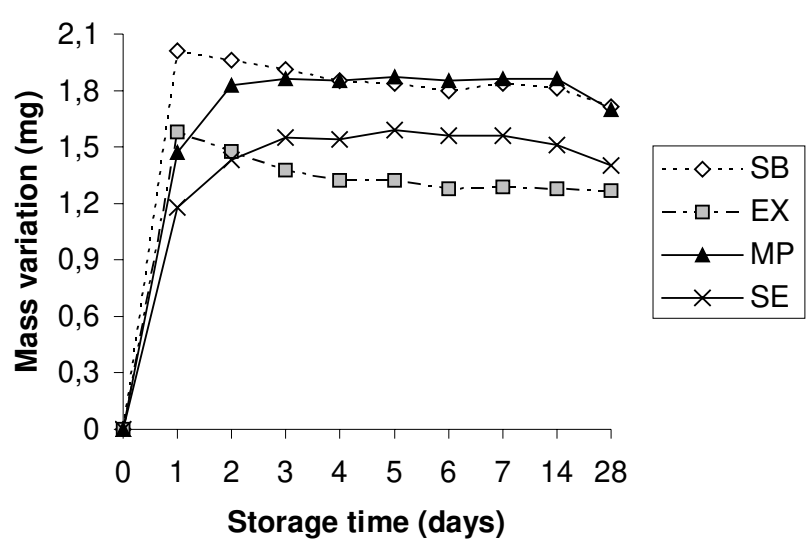


Figure 2: Changes in mass of experimental resins over 28-days of storage in water

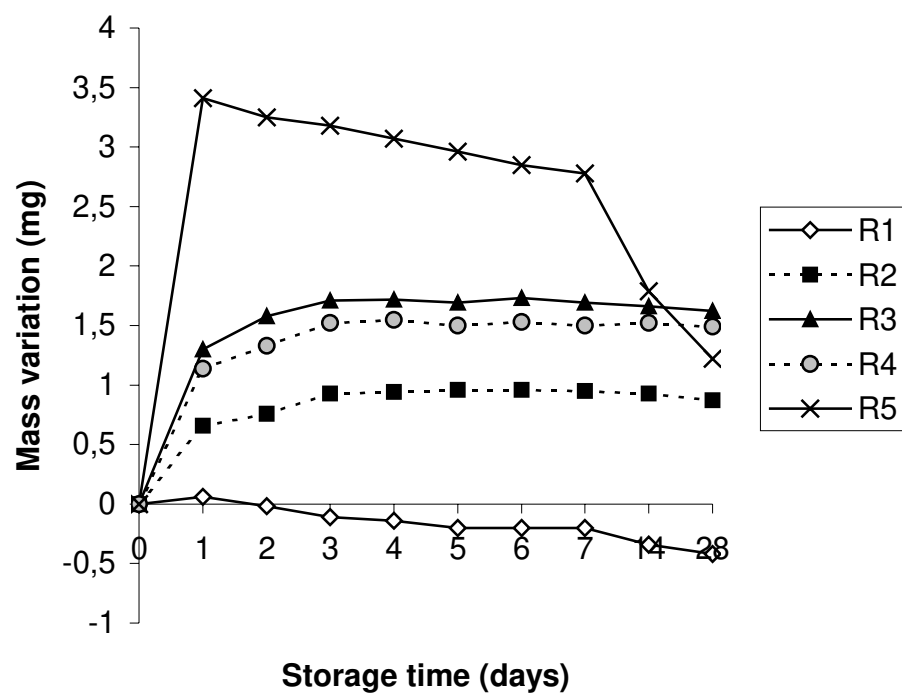


Table 1: Composition of the commercial adhesive systems used in the study.

| Adhesive | Components |
|---|---|
| Clearfil SE Bond Bond (SE) | MDP, HEMA, Bis-GMA, hydrophobic dimethacrylates, silicon, N,N-diethanol p-toluidina, CQ |
| Scotchbond Multi-Purpose Bond (SM) | HEMA, Bis-GMA and catalysts |
| Single Bond (SB) | Bis-GMA, HEMA, dimethacrylates, polyalkenoic acid copolymer, initiators, water and ethanol |
| Excite (EX) | Phosphonic acid acrylate, HEMA, Bis-GMA, methacrylates, silicon dioxide, ethanol, catalysts and stabilizers |
| <i>Abbreviations:</i> Bis-GMA: bisphenol A diglycidyl ether dimethacrylate; HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate; MDP: 10-methacryloyloxydecyl-dihydrogen phosphate. | |

Basic composition based on manufactures technical profiles.

Table 2: Composition and Hoy's solubility parameter of the five experimental resins used in the study*.

| Resin | Composition | wt% | Hoy's solubility parameters (J/cm ³) ^{1/2} | | | |
|--|-------------|-------|---|----------------|----------------|----------------|
| | | | δ _d | δ _p | δ _h | δ _t |
| R1 | Bis-GMA-E | 70.00 | 14.8 | 9.8 | 6.9 | 19.1 |
| | TEGDMA | 28.75 | | | | |
| | CQ | 0.25 | | | | |
| | EDMAB | 1.00 | | | | |
| R2 | Bis-GMA | 70.00 | 13.9 | 12.0 | 10.3 | 20.9 |
| | TEGDMA | 28.75 | | | | |
| | CQ | 0.25 | | | | |
| | EDMAB | 1.00 | | | | |
| R3 | Bis-GMA | 70.00 | 13.9 | 12.6 | 12.2 | 22.3 |
| | HEMA | 28.75 | | | | |
| | CQ | 0.25 | | | | |
| | EDMAB | 1.00 | | | | |
| R4 | Bis-GMA | 40.00 | 13.6 | 12.6 | 11.3 | 21.9 |
| | HEMA | 28.75 | | | | |
| | TCDM | 30.00 | | | | |
| | CQ | 0.25 | | | | |
| | DMABA | 1.00 | | | | |
| R5 | Bis-GMA | 40.00 | 13.9 | 12.9 | 12.9 | 23.0 |
| | HEMA | 28.75 | | | | |
| | 2MP | 30.00 | | | | |
| | CQ | 0.25 | | | | |
| | EDMAB | 1.00 | | | | |
| Abbreviations: 2MP: Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate; Bis-GMA: bisphenol A diglycidyl ether dimethacrylate; Bis-GMA-E: ethoxylated bisphenol A diglycidyl ether dimethacrylate; CQ: camphoroquinone; DMABA: dimethylaminobenzoic acid; EDMAB: ethyl N,N-dimethyl-4-aminobenzoate; HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate; TCDM: di(hydroxyethylmethacrylate) ester of 5-(2,5-dioxotetrahydrofurfuryl)-3-methyl3-cyclohexene-1,2dicarboxylic anhydride; TEGDMA: triethylene-glycol dimethacrylate; δ _d : dispersion forces; δ _p : polar forces; δ _h : hydrogen bonding forces; δ _t : total cohesive energy density value. | | | | | | |

*According to Yiu et al., 2004 Biomaterials 25:5789-5796.

Table 3: Water sorption and solubility ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) of commercial adhesive systems after twenty-eight days of water storage.

| | WATER SORPTION | SOLUBILITY |
|-----------|--------------------------|--------------------------|
| SE | $59.32 \pm 4.88 (10)^d$ | $- 2.08 \pm 2.20 (10)^c$ |
| MP | $69.31 \pm 3.07 (10)^c$ | $- 9.56 \pm 5.90 (10)^d$ |
| SB | $207.39 \pm 9.98 (10)^a$ | $95.75 \pm 6.68 (10)^a$ |
| EX | $152.51 \pm 6.45 (10)^b$ | $87.96 \pm 4.00 (10)^b$ |

Analysis per column: same superscript letters indicate no statistically significant difference ($p>0.05$). Data represents means and standard deviation (n).

Table 4: Water sorption and solubility ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) of experimental non-solvated resins after twenty-eight days of water storage.

| | WATER SORPTION | SOLUBILITY |
|-----------|--------------------------|--------------------------|
| R1 | 11.41 ± 2.25 (10) d | 29.84 ± 4.88 (10) b |
| R2 | 35.42 ± 3.00 (10) c | $- 3.11 \pm 3.01$ (10) c |
| R3 | 69.54 ± 3.91 (10) b | $- 3.60 \pm 4.68$ (10) c |
| R4 | 65.91 ± 2.74 (10) b | $- 1.81 \pm 2.34$ (10) c |
| R5 | 168.19 ± 3.45 (10) a | 113.28 ± 2.89 (10) a |

Analysis per column: same superscript letters indicate no statistically significant difference ($p>0.05$). Data represents means and standard deviation (n).

Table 5 – Diffusion coefficients of the resins.

| Diffusion coefficient ($10^8 \text{cm}^2/\text{s}$) | | | | |
|---|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| SE | MP | SB | EX | |
| 7.00 ± 2.16 c | 6.74 ± 2.02 c | 69.16 ± 15.49 a | 40.95 ± 3.29 b | |
| R1 | R2 | R3 | R4 | R5 |
| ** | 11.19 ± 3.19 b | 11.17 ± 2.74 b | 8.56 ± 1.71 b | 21.71 ± 2.63 a |

Values are means \pm SD, n=10; groups identified by different superscript letters are significantly different ($p>0.05$).

** In this paper, diffusion coefficients were calculated at time the mass variation reached the equilibrium. As none mass variation was observed for R1 specimens during their storage in water, it was not possible to calculate a precise diffusion coefficient for such resin blend.

4.2 CAPÍTULO 2

“Effects of water storage on ultimate tensile strength of adhesive systems with different hydrophilicity”

Juliana Malacarne¹, Marcela R. O. Carrilho¹, Mario F. De Goes¹, Franklin R. Tay², David H. Pashley³, Gláucia M. B. Ambrosano⁴, Adriana P. Manso⁵, Ricardo M. Carvalho⁵.

1 Department of Restorative Dentistry, Piracicaba School of Dentistry, University of Campinas, Piracicaba, SP, Brazil

2 Department of Conservative Dentistry, Prince Philip Hospital, School of Dentistry, University of Hong Kong, Hong Kong, China

3 Department of Oral Biology and Maxillofacial Pathology, School of Dentistry, Medical College of Georgia, Augusta, Georgia, USA

4 Department of Social Dentistry, Piracicaba School of Dentistry, University of Campinas, Piracicaba, SP, Brazil

5 Department of Operative Dentistry, Endodontics and Dental Materials, Bauru School of Dentistry, University of São Paulo, Bauru, SP, Brazil

Short Title: Adhesives strength after water storage

Corresponding author: Marcela Rocha de Oliveira Carrilho

Av. Limeira, 901, Areião, Piracicaba, SP

Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Materiais Dentários

CEP 13.414-903 Brazil

Fax: +55 19 34125218 Tel: +55 19 34125345

Email: cella100@fop.unicamp.br

Artigo formatado de acordo com as normas do periódico Dental Materials

ABSTRACT:

Objectives: To evaluate the effects of water storage on the ultimate tensile strength (UTS) of dental adhesives with different degree of hydrophilicity.

Materials and Methods: The bonding resins of Clearfil SE Bond (*SE*) and Scotchbond Multi-Purpose (*MP*) systems, and the “one-bottle” systems, Single Bond (*SB*) and Excite (*EX*), were selected for the study. Halter-shaped specimens were prepared by pouring the uncured resin into a brass mould. The adhesives were light-cured and stored in a desiccator at 37°C. After dry storage for 24h, twelve to thirteen specimens of each adhesive were tested under tension (0.05 mm/min), and their respective UTS were calculated. For the remaining specimens, the UTS was determined after 24h, 7, 30 and 180 days of storage in distilled water. Data were analyzed by ANOVA and Tukey’s test ($\alpha=0.05$). **Results:** Significant reduction in UTS ($p<0.05$) was observed for all adhesives within the first 24h of storage in water. No statistical differences in the UTS were observed at the 7th and 30th days of water storage, regardless the material ($p<0.05$). The UTS of the EX system decreased significantly after 180 days of water storage ($p<0.05$).

Significance: Exposure of cured adhesives to water caused an immediate reduction of the ultimate tensile strength (UTS) of dental adhesives, which may compromise the function of these adhesives such as its retentive capacity in adhesive dentistry.

Keywords: adhesives, hydrophilicity, water storage, ultimate tensile strength

INTRODUCTION

The present orientation for simplification of dental adhesive formulations has made them naturally more hydrophilic. In consequence, current adhesives have shown to be more vulnerable to water sorption (Malacarne, unpublished data), behaving like semi-permeable membranes [1] even after their polymerization [2,3,4]. Recently, Tay et al [1] reported evidences of relatively high water permeability of single-step adhesives. The authors suggested that water can diffuse from hydrated dentin through the hybrid layer to reach the adhesive-composite interface. By virtue of these events, the ability of dental adhesives in sealing the tooth substrates end up being severely challenged.

Absorbed water may plasticize the polymer chains and virtually induce a progressive degradation of these linkages [5]. Increased hydrophilicity of experimental non-solvated, water-free resin blends demonstrated to cause reductions in the ultimate tensile strength of those materials when stored in water for a prolonged time [6]. It must lay emphasis on the fact that those non-solvated experimental resins were optimally polymerized with the use of heat, light and under pressure. It is hypothesized that using solvated dental adhesives and polymerizing them under clinical conditions may enhance water sorption of the cured resins. The effects of water in solvated, commercial adhesives with different hydrophilic characteristics are still not completely understood.

In a previous study, we had graded four currently available dental adhesives in terms of their water sorption behavior. We found that the rate and extent of absorbed water were significantly greater for those adhesives, which according to

their solvent-monomer combination presented a higher degree of hydrophilicity (Malacarne et al., unpublished data). In the present study, we aimed to evaluate the immediate and prolonged effects of water storage on the ultimate tensile strength of the same adhesives. The null hypotheses tested were that: 1) immediate water storage has no detrimental effect on the ultimate tensile strength of the investigated adhesives; 2) adhesives hydrophilicity and storage time have no effect on the ultimate tensile strength of the four adhesives after ageing in water.

MATERIALS AND METHODS

Materials and Specimen preparation

Four commercially available dental adhesives were tested (Table 1). They were chosen according to their hydrophilic features, given by the different solvent-monomer combinations. Bonding resins of Clearfil SE Bond (*SE*) and Scotchbond Multi- Purpose (*SM*) were representatives of the least hydrophilic groups; and the “one-bottle” systems, Single Bond (*SB*) and Excite (*EX*), represented the most hydrophilic ones.

Sixty to sixty-two halter-shaped specimens of each adhesive were produced in a brass mould (Figure 1). The fluid adhesive was directly dispensed to completely fill the mould. The surfaces of one-bottle systems were gently blown with oil and water-free compressive air for 90s, at a distance of 30cm, to allow as proper as possible solvent evaporation [7]. Care was taken to not leave bubbles trapped into the adhesives prior to photo-activation. A glass cover slip was placed on top of the adhesive, and the surface was light-cured with two individual 40-second exposures with a quartz-tungsten-halogen light source at 650mW/cm² (Elipar Treelight, 3M-ESPE). Specimens were retrieved from the mould using great care to avoid bending stress. Even so, the solvated, “one-bottle” specimens showed a slight tendency to curl on standing after removal from the mould; thus, they were placed between two glass slides and left undisturbed for 6 hours at room temperature. Specimens were inspected on retrieval from the mould; any showing evident defects were discarded and replaced. Then, all of them were stored into a

desiccator with silica gel, at 37°C for 24 hours. The cross-sectional area of the specimens varied between 0.8–1.0 mm².

Storage before testing

After 24 hours of dry storage, twelve to thirteen specimens of each adhesive were immediately tested under tension. The remaining specimens were randomly assigned to be stored, individually, in hermetically sealed glass vials containing 10mL of distilled water at 37°C. At specific time intervals of 24 hours, 7, 30 and 180 days, twelve to thirteen specimens of each adhesive were removed from water, washed in running water, carefully wiped with a soft absorbent paper and tested under tension.

Tensile testing

The specimens were attached to customized testing grips with a cyanoacrylate adhesive (Model Repair II Blue, Dentsply-Sankin, Tokyo, Japan) and stressed to failure in tension at 0.5 mm/minute, using a universal testing machine (EMIC DL 500, Brazil). The load-displacement data was collected in a computer connected to the testing machine. After failure, the specimens were removed from the grips and their cross-sectional area measured with a digital caliper to the nearest 0.01 mm. The cross-sectional area of each specimen was used to calculate the UTS as a function of the maximum load at fracture. All values were expressed in MPa.

Statistical Analysis

Two statistical approaches were used to analyze the data. Firstly, the UTS mean and standard deviations were calculated for each material, and differences between materials at the 24 hours of dry and wet storage were assessed using two-way ANOVA. Secondly, the UTS mean and standard deviations of each material, at different storage periods in water (24 hours, 7, 30 and 180 days), were analyzed using another two-way ANOVA. Post hoc multiple comparisons were performed using Turkey's test. Statistical significance was preset at $\alpha=0.05$.

RESULTS

Results are summarized in tables 2 and 3. Significant decrease in the UTS values was observed for all materials after an immediate storage in water ($p < 0.05$). UTS reductions within the first 24-hours of water storage were in the range of 32% to 42%, being greater in a crescent scale for the following adhesives: EX, MP, SE, and SB (Table 2). For the adhesives SE, MP and SB, no significant changes in the UTS were observed along the whole period of ageing in water (Table 3). Conversely, a significant reduction in the UTS was detected after 180 days of water storage for the EX ($p < 0.05$) (Table 3). Under all conditions, both solvated and more hydrophilic systems, SB and EX, showed the lowest UTS mean when compared to the non-solvated, less hydrophilic materials, MP and SE ($p < 0.05$).

DISCUSSION

The present study aimed to evaluate how the ultimate tensile strength of some dental adhesives can be affected by storage in water. Results showed that water penetration seemed to provoke its major detrimental effects on the UTS of all the adhesives prematurely, that is, within the first 24-hours of storage. After 24 hours of water immersion, no significant changes in the UTS could be detected for most of the materials, except for the EX specimens, which presented a significant reduction in the UTS values after 180 days of ageing in water. Thus, the first null hypothesis of the study must be rejected, while the second one must be only partially accepted.

In a previous study on mechanical properties of dental adhesives after ageing in water [7], we had found that the most hydrophilic material in that experimental design, a mixture with equal parts of the *primer* and *bonding adhesive* components of the self-etching system Clearfil Liner Bond 2V, did not suffer a significant decrease in its ultimate tensile strength and modulus of elasticity over time. Nevertheless, under all water storage conditions, the mechanical properties of such material were always significantly lower than those verified for the two other adhesives ($p < 0.05$), Single Bond and One-Step, which were supposedly the least hydrophilic materials in that study. As the mechanical properties of all those adhesives were maintained over time when stored in oil, that is, in the absence of water; we speculated that an immediate water uptake seemed to be extremely important in determining premature damaging effects on mechanical properties of adhesives with a higher degree of hydrophilicity. In fact,

the present results confirmed that a premature contact with an aqueous environment is truly poisoning to cured dental adhesives, but such effect showed to be generalized between materials, regardless their hydrophilicity (table 2). It is factual that these adhesives had indeed demonstrated a different water sorption behavior (Malacarne et al., unpublished data), which pointed out towards a likely difference in their hydrophilic features [8,9]. However, even absorbing minor amounts of water, less hydrophilic materials are not immune against the water effects [6], as they also contain hydrophilic moieties. Thus, differences of hydrophilicity between adhesives could have been fundamental in determining the extent and rate of water uptake (Malacarne, unpublished data), but they may not be so significant in terms of affecting differently the UTS of these adhesives after a short period of storage in water.

Reductions in UTS after only 24-hours of storage in water could have occurred mainly due to the plasticizing effect of water [10]. In most of cases, water sorption initially causes a softening of the resin component by swelling the polymer network and reducing the frictional forces between polymer chains [11,12]. Thus, it may be considered that during short to middle-term storage in aqueous environment the “unbound water”, which occupies the free volume between the polymer chains and the nanopores created during polymerization [13,14], would be the central factor in reducing the strength and decreasing the stiffness of the dental adhesives, even because passive hydrolysis of polymers has been reported as a slow process [15], not justifying the decrease of mechanical properties within only 24-hours of storage in water.

Once the network become saturated with water, as well as softened by such presence, no further reduction of the UTS was observed for most of the tested materials during the ageing in water. These findings are in agreement with other studies [6,11]. The limited or no significant reduction in the mechanical properties at middle-term water ageing indicates that further degradation of the polymer matrix may be absent or even occurs after longer periods of evaluation (i.e. after years) [16]. An exception of this trend was observed for one of those solvated and more hydrophilic material the EX system, which showed a significant reduction in the UTS after 180 days of storage in water. This result tend to indicate the occurrence of two non-excluding episodes: 1) an additional separation of the hydrophilic (i.e. polyHEMA/Phosphonic acid acrylate) and hydrophobic sites in the resin matrices that may open up the polymer network, increasing the amount of “unbound water” penetration [17,18] and determining a supplementary increase in polymer softening and/or 2) over the time, the absorbed water may eventually cause irreversible damage to the polymer, causing hydrolytic degradation with scission of the ester linkages and gradual deterioration of its infrastructures [5,15]. Future studies on chemical analysis of degradation by-products are required in order to clarify this assumption.

In addition to the degree of hydrophilicity, physical stability of bonding materials in aqueous environment depends on other properties of the polymerized structure. Important factors like the degree of conversion [12,19], the amount of cross-linking within the polymer [10,14], the solubility in water [14] and the structure of the carbon chains [15] define the quality of the polymer, and must be considered

so as to understand the mechanical behavior of current adhesives in presence of prolonged contact with water. For instance, we suppose that the presence of residual solvent in the single-bottle materials, SB and EX, could have prevented an optimal monomer conversion, precluding the production of high-quality polymers. Indeed, our results clearly indicated that the solvated and more hydrophilic adhesives (SB and EX) presented UTS values significantly lower when compared to the non-solvated materials (SE and MP), regardless the time and storage condition. Since is quite impossible to eliminate completely the solvent from the adhesives [20,21], solvated adhesives would be naturally more prone to produce cured polymers with deprived mechanical properties [22,23].

A dilemma has developed in dentine bonding and it demands a prompt solution. Total-etch adhesives require a wet bonding technique. Thus, the surface of demineralized dentine must be left visibly moist to prevent collapse of the exposed collagen fibrils network through which resin must infiltrate during bonding. However, residual water on the dentine surface may dilute the priming monomers prior to polymerization, producing polymers naturally weaker [23]. Although the self-etch systems are applied to dry substrates, the presence of residual water trapped into the material is also a consistent problem on producing strong polymers. Self-etch systems require the presence of considerable amount of water to ionize the acidic monomers and permit demineralization of the substrate. This raises serious concerns about the amount of water that can be tolerated by HEMA/Bis-GMA-containing adhesives in terms of producing well-cured polymers.

Additionally, the present results suggest that once the adhesive is cured, care should be taken to avoid exposing the polymer prematurely to water. However, this goal may not be clinically reached, since simplified current adhesives may not be able to avoid water penetration, diffused by osmosis from the hydrated dentin [4]. Perhaps, bonding procedures should be ideally done in the absence of water, employing hydrophobic resins that are expected to be more stable over time. Further studies should focus on long-term experiments that can validate whether the durability of resin-dentin bonds can be improved by using hydrophobic monomers applied to dentin substrate carefully dried.

CONCLUSION

Within the limits of the present study, the following conclusions can be drawn:

1. The premature contact with water (within 24 hours) reduced significantly the ultimate tensile strength of all adhesives employed in this study
2. From the first up to thirtieth day of water storage, the ultimate tensile strength of all adhesives was not significantly altered.
3. After 180 days of storage in water, one of the most hydrophilic materials employed in this study (EX) had its UTS markedly reduced.

REFERENCES

- 1 Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-steps adhesive are permeable membranes. J Dent 2002; 30:371-82.
- 2 Tay FR, Pashley DH, Peters MC. Adhesive permeability affects composite coupling to dentin treated with a self-etching adhesive. Oper Dent 2003; 28 (5): 610-621.
- 3 Hashimoto M, De Munck J, Ito S, Sano H, Kaga M, Oguchi H, Van Meerbeek B, Pashley DH. In vitro effect of nanoleakage expression on resin-dentin bond strengths analyzed by microtensile bond test, SEM/EDX and TEM. Biomater 2004; 25: 5565-74.
- 4 Chersoni S, Suppa P, Grandini S, Goracci C, Monticelli F, Yiu C, Huang C, Prati C, Breschi L, Ferrari M, Pashley DH, Tay FR. In vivo and in vitro permeability of one-step self-etch adhesives. J Dent Res 2004; 83:459-64.
- 5 Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. Crit Ver Oral Biol Med 2001; 12(2):136-151.
- 6 Yiu CKY, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MRO, Tay FR. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. Biomater 2004; 25(26): 5789-5796.
- 7 Carrilho MRO, Carvalho RM, Tay FR, Pashley DH. Effects of storage media on mechanical properties of adhesive systems. Am J Dent 2004; 17:104-108.

- 8 Tanaka J, Ishikawa K, Yatani H, Yamashita A, Suzuki K. Correlation of dentin bond durability with water absorption of bonding layer. *Dent Mater J* 1999; 18(1): 11-18.
- 9 Unemori M, Matsuya Y, Matsuya S, Akashi A, Akamine A. Water absorption of poly(methyl methacrylate) containing 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride. *Biomater* 2003; 24:1381-1397.
- 10 Beatty MW, Swartz ML, Moore BK, et al., Effect of crosslinking agent content, monomer functionally and repeat unit chemistry on properties of unfilled resins. *J Biomed Mater Res* 1993; 27:403-413.
- 11 Ferracane JL, Berge, HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water – Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res* 1998; 42: 465-472.
- 12 Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in polymer networks. In: *Proceedings of Conference on Scientific Insights into Dental Ceramics and Photopolymer Networks*. Transactions of the Academy of Dental Materials- Geneve (2004); 18:118-128.
- 13 Söderholm K-J. Water sorption in a bis(GMA)/TEGDMA resin. *J Biomed Mater Res* 1984; 18:271-279.
- 14 Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomater* 2003; 24:655-665.

- 15 Yourtee DM, Smith RE, Russo KA, Burmaster S, Cannon JM, Eick JD, Kostoryz EL. The stability of methacrylate biomaterials when enzyme challenged: Kinetic and systematic evaluations. *J Biomed Mater Res* 2001; 57:522-531.
- 16 Carrilho MRO, Carvalho RM, Tay FR, Yiu CK, Pashley DH. Durability of resin-dentin bonds related to water and oil storage. *Dent Mater*, *no prelo*.
- 17 Eliades G, Vougiouklakis G, Palaghias G. Heterogenous distribution of single-bottle adhesive monomers in the resin-dentin interdiffusion zone. *Dent Mater* 2001; 17:277-283.
- 18 Spencer P, Wang Y. Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions. *J Biomed Mater Res* 2002, 62: 447-456.
- 19 Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil* 1994; 21: 441-452.
- 20 Perdigão J, Frankenberger R. Effect of solvent and rewetting time on dentin adhesion. *Quintessence Int* 2001;32:385-390.
- 21 Pashley EL, Zhang Y, Lockwood P, Rueggeberg F, Pashley DH. Effect of HEMA on water evaporation from water-HEMA mixtures. *Dent Mater* 1998; 14: 6-10.
- 22 Jacobsen T, Söderholm K-J. Some effects of water on dentin bonding. *Dent Mater* 1995; 11:132-136.
- 23 Paul SJ, Leach M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effect of water content on the physical properties of model dentine primer and bonding resins. *J Dent* 1999; 27:209-214.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was performed by Juliana Malacarne as partial fulfillment of her Master degree at the University of Campinas. The authors gratefully acknowledge the valuable assistance given by Mr. Marcos Blanco Cangiani for the technical and laboratorial support, and by Dr. Marcelo Ferraz Mesquita of Prosthodontics and Periodontology Department, Piracicaba School of Dentistry, University of Campinas, who gently acquiesced the EMIC testing machine to perform the mechanical tests. This study was supported in part by Grants from CAPES/PRODOC, 300481/95-0, 474226/03-4 from CNPq and 02/06682-1 from FAPESP, Brazil; by Grant DE 014911 and DE 015306 from the National Institute of Dental and Craniofacial Research, USA.

TABLES

Table 1: Materials employed in the study and main composition as given by the manufacturers.

| Adhesive | Components* | Manufacturer |
|---|---|--|
| Clearfil SE Bond Bond (SE) | MDP, HEMA, Bis-GMA, hydrophobic dimethacrylates, silicon, N,N-diethanol p-toluidine, CQ | Kuraray Co., Osaka, Japan |
| Scotchbond Multi-Purpose Bond (SM) | HEMA, Bis-GMA and catalysts | 3M/ESPE Dental Products, St. Paul, MN, USA |
| Single Bond (SB) | Bis-GMA, HEMA, dimethacrylates, polyalkenoic acid copolymer, initiators, water and ethanol | 3M/ESPE Dental Products, St. Paul, MN, USA |
| Excite (EX) | Phosphonic acid acrylate, HEMA, Bis-GMA, methacrylates, silicon dioxide, ethanol, catalysts and stabilizers | Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein |
| <i>Abbreviations:</i> Bis-GMA: bisphenol A diglycidyl ether dimethacrylate; HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate; MDP: 10-methacryloyloxydecyl-dihydrogen phosphate. | | |

***Basic composition based on technical manufactures' profiles.**

Table 2: Effect of immediate water storage on the ultimate tensile strength (MPa) of four commercial adhesives.

| Storage | Adhesives | | | |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | SE | SM | SB | EX |
| Dry | 86.25 (7.17) ^{b,A} | 93.08 (4.95) ^{a,A} | 62.01 (3.26) ^{c,A} | 59.24 (5.35) ^{c,A} |
| Wet | 53.87 (6.20) ^{a,B} | 58.52 (4.70) ^{a,B} | 36.14 (3.28) ^{b,B} | 39.71 (5.16) ^{b,B} |

Data represents mean (standard deviation). Same superscript capital letters in column and minor letter in row indicate no statistically significant difference ($p>0.05$).

Table 3: Ultimate tensile strength (MPa) of the adhesives after ageing in water.

| Time (days) | Adhesives | | | |
|----------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | SE | SM | SB | EX |
| 1 | 53.87 (6.20) ^{a,A} | 58.52 (4.70) ^{a,A} | 36.13 (3.28) ^{b,A} | 39.71 (5.16) ^{b,A} |
| 7 | 55.69 (8.80) ^{a,A} | 59.40 (5.08) ^{a,A} | 36.95 (6.09) ^{b,A} | 43.94 (5.08) ^{b,A} |
| 30 | 47.55 (5.15) ^{ab,A} | 58.10 (5.19) ^{a,A} | 34.66 (4.88) ^{c,A} | 43.13 (4.46) ^{bc,A} |
| 180 | 52.54 (6.85) ^{b,A} | 65.81 (2.59) ^{a,A} | 36.32 (5.47) ^{c,A} | 29.18 (6.24) ^{c,B} |

Data represents mean (standard deviation). Same superscript capital letters in column and minor letter in row indicate no statistically significant difference ($p>0.05$).

FIGURES

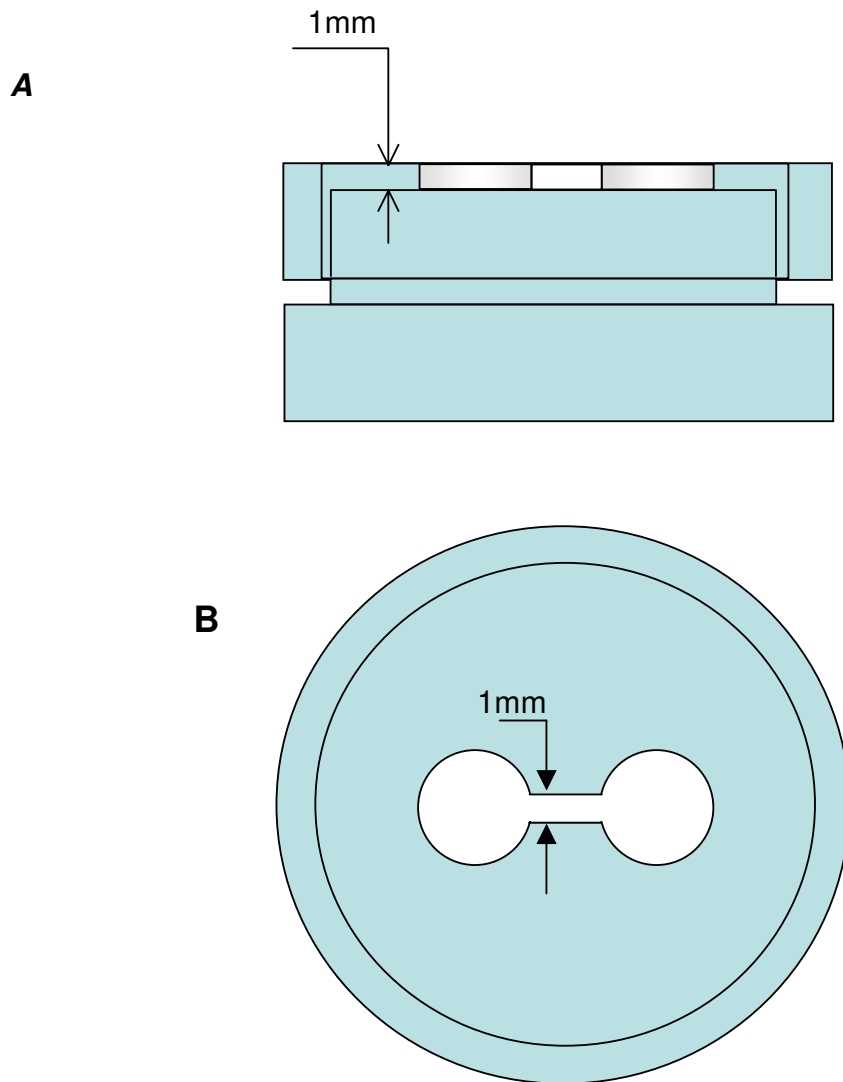


Fig. 1: Illustration of the brass mould used for specimen preparation. A-lateral vision; B- frontal vision.

5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A constatação de que os componentes formadores das interfaces de união se deterioram com o passar do tempo de confinamento em ambientes que simulam a condição bucal; aliado ao conhecido potencial degradante da água no que se refere à hidrólise das ligações poliméricas, em especial às que apresentam maior afinidade química com a mesma, fomentaram o interesse pelo desenvolvimento desses estudos. Embasados em tais assertivas, foi proposto o estudo da dinâmica de trânsito de fluidos em sistemas de união comercialmente disponíveis, a fim de determinar a suscetibilidade à água apresentada por cada um deles; e, posteriormente, a avaliação dos efeitos da água do meio na resistência máxima à tração dos mesmos materiais.

A partir dos dados obtidos no primeiro estudo, foi observado que os adesivos monocomponentes – SB e EX, inicialmente já indicados como os materiais mais hidrófilos, absorveram mais água que as resinas adesivas dos sistemas SE e MP, consideradas menos hidrófilas com base em suas composições químicas. Adicionalmente, foi observado que a difusão de moléculas através da estrutura polimérica dos adesivos mais hidrófilos se processa de modo mais rápido. De um modo geral, nossos achados confirmam observações já relatadas por outros estudos, ou seja, que polímeros com maior densidade de sítios hidrófilos absorvem mais água e se plastificam mais rapidamente, permitindo maior fluxo e acomodação de substâncias entre suas cadeias. A presença de solventes orgânicos pode ter representado uma desvantagem adicional para o desempenho dos adesivos simplificados (SB e EX), por

promoverem a formação um polímero menos denso, com grande volume interno livre para acomodação de substâncias. No entanto, a semelhança entre os resultados encontrados para estes materiais e os da resina experimental R5, livre de solventes, permite questionar o real efeito do solvente em propriedades como a sorção, a solubilidade e o coeficiente de difusão da água nestes materiais. De qualquer modo, foi possível confirmar que adesivos mais hidrófilos, em geral aqueles que utilizam menor quantidade de passos para sua aplicação clínica, realmente formam polímeros mais suscetíveis à permeação por água, mesmo quando são polimerizados em condições laboratoriais mais controladas que aquelas impostas pela situação clínica.

O segundo trabalho apresentado demonstrou o efeito deletério do armazenamento em água destilada na resistência máxima à tração (RMT) de materiais adesivos resinosos. Esse efeito ocorreu precocemente, logo nas primeiras 24 horas de armazenagem. De 24 horas a um mês, no entanto, nenhuma queda adicional nos valores de RMT foi observada para os mesmos materiais. Contrariamente, após 180 dias de imersão em água, essa queda foi verificada para o adesivo EX. Com base na literatura, pode-se especular que a queda observada após as primeiras 24 horas de estocagem em água ocorreu devido ao efeito plastificador da água nas estruturas poliméricas. No entanto, após 180 dias, duas explicações são possíveis para a queda nos valores reportados para EX: (1) uma separação adicional dos sítios hidrófilos (poliHEMA/acrilatos do ácido fosfônico) e hidrófobos da matriz polimérica pode ter promovido um relaxamento das cadeias, aumentando a penetração de “água livre”, e

determinando, dessa forma, um amolecimento adicional do polímero; ou (2) ao longo do tempo, a água absorvida pode ter causado dano irreversível ao polímero por degradação hidrolítica das uniões tipo éster presentes nas cadeias poliméricas. É interessante acentuar que, durante o tempo empregado neste estudo, o único material que apresentou queda tardia nas propriedades mecânicas foi o EX, um dos que mostrou maior sorção de água e solubilidade, de acordo com o primeiro estudo apresentado. Por outro lado, no entanto, uma relação direta entre sorção de água e queda na RMT não foi observada para todos os adesivos estudados, forçando-nos a acreditar que a deterioração das propriedades mecânicas de agentes adesivos ocorra em função da associação de outros fatores que não somente seu caráter hidrófilo. Assim, parece necessário o estudo desses fatores a fim de que os mecanismos envolvidos na degradação de polímeros em meio bucal sejam desvendados.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Com base nos resultados obtidos a partir dos estudos apresentados, é possível concluir que:

- 1.** Adesivos mais hidrófilos absorvem mais água e perdem mais substâncias para o meio, num período mais curto;
- 2.** A maior absorção de água ocorre nas primeiras 24 horas de armazenamento, independente do caráter hidrófilo do adesivo;
- 3.** A queda mais significativa nos valores de resistência máxima à tração ocorreu após as primeiras 24 horas de armazenamento em água, coincidindo com o período de maior absorção de água pelos adesivos;
- 4.** O tempo de armazenamento em água empregado no estudo determinou a queda da resistência máxima à tração do adesivo EX apenas; sendo este um dos mais hidrófilos em avaliação.

7 REFERÊNCIAS*

- Armstrong SR, Vargas MA, Fang Q, Laffoon JE. Microtensile bond strength of a total-etch-3-step, total-etch-2-step, self-etch 2-step and a self-etch 1-step dentin bonding system through 15-month water storage. **J Adhes Dent.** 2003; 5(1):47-56.
- Bouillaguet S, Duroux B, Ciucchi B, Sano H. Ability of adhesive systems to seal dentin surfaces: An in vitro study. **J Adhes Dent.** 2000; 2(3):201-8.
- Brännström M, Nodervall KJ. The effect of acid etching on enamel, dentin and the inner surface of the resin restorations: a scanning electron microscopic investigation. **J Dent Res.** 1977; 56:917-23.
- Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. **J Dent Res.** 34:849-53, 1955.
- Buonocore M, William W, Brudevold F. A report on a resin composition capable of bonding to human dentin surfaces. **J Dent Res.** 1956; 35(6):846-51.
- Burrow MF, Satoh M, Tagami J. Dentin bond durability after three years using a dentin bonding agent with and without priming. **Dent Mater.** 1996; 12:302-7.
- Carrilho MRO, Carvalho RM, Tay FR, Pashley DH. Effects of storage media on mechanical properties of adhesive systems. **Am J Dent.** 2004; 17(2):104-8.
- Carrilho MRO, Carvalho RM, Tay FR, Yiu CK, Pashley DH. Durability of resin-dentin bonds related to water and oil storage. **Dent Mater.** 2005, *no prelo*.
- Carvalho RM, Mendonca JS, Santiago SL, Silveira RR, Garcia FC, et al. Effects of HEMA/solvent combinations on bond strength to dentin. **J Dent Res.** 2003;82(8):597-601.

* De acordo com a norma da UNICAMP/FOP, baseada no modelo Vancouver. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o Medline.

Carvalho RM, Carrilho MRO, Pereira LCG, Garcia FCP, Marquezini L Jr, Silva SMD et al. Sistemas adesivos: fundamentos para a aplicação clínica. **Biodonto** 2004; 2(1): 1-89.

Chersoni S, Suppa P, Grandini S, Goracci C, Monticelli F, Yiu C, et al. In vivo and in vitro permeability of one-step self-etch adhesives. **J Dent Res.** 2004; 83:459-64.

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

De Goes MF. Materiais e técnicas restauradoras. Como escolher e aplicar os materiais dentários. In: Cardoso RJA, Gonçalves EAN. **Dentística Laser**. São Paulo: Artes Médicas; 2001. v1, cap.6, p.115-31.

De Munck J, Van Meerbeek B, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Suzuki K, et al. Four-year water degradation of total-etch adhesives bonded to dentin. **J Dent Res.** 2003; 82(2):136-40.

Eick JD, Robinson SJ, Cobb CM, Chappell RP, Spencer P. The dentinal surface: its influence on dentinal adhesion. Part I. **Quintessence Int.** 1992; 23:43-51.

Eliades G, Vougiouklakis G, Palaghias G. Heterogenous distribution of single-bottle adhesive monomers in the resin-dentin interdiffusion zone. **Dent Mater.** 2001; 17:277-83.

Funke W. Toward a unified view of the mechanism responsible for paint defect by metallic corrosion. **Ind Eng Chem Prod Res Dev.** 1984; 24:343-7.

Fusayama T, Nakamura M, Kurosaki N, Iwaku M. Non-Pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. **J Dent Res.** 1979; 59(4):1363-70.

Gopferich A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. **Biomater.** 1999; 17:103-14.

Gwinnett AJ. Moist versus dry dentin: Its effect on shear bond strength. **Am J Dent.** 1992 a; 5:127-9.

Gwinnett AJ. Chemically conditioned dentin: a comparison of conventional and environmental scanning electron microscopy findings. **Dent Mater.** 1994 b;10(3):150-5.

Hagger O. Swiss patent 278446, 1951.

Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, Endo K, Sano H, Oguchi H. In vivo degradation of resin-dentin bonds in humans over 1 to 3 years. **J Dent Res.** 2000; 79(6):1385-91.

Hashimoto M, Ohno H, Sano H, Kaga M, Oguchi H. In vitro degradation of resin-dentin bonds analysed by microtensile bond test, scanning and transmission electron microscopy. **Biomater.** 2003 a; 24:3795-803.

Hashimoto H, Ohno H, Sano H, Kaga M, Ogushi H. Degradation patterns of different adhesives and bonding procedures. **J Biomed Mater Res.** 2003 b; 66B:324-30.

Hotta M, Kondoh K, Kamemizu H. Effect of primers on bonding agent polymerization. **J Oral Rehabil.** 1998; 25:792-9.

Jacobsen T, Söderholm K-J. Some effects of water on dentin bonding. **Dent Mater.** 1995; 11:132-6.

Kalachandra S, Turner DT. Water sorption of polymethacrylate networks: Bis-GMA/TEGDMA copolymers. **J Biomed Mater Res.** 1987; 21:329-38.

Kanca J. Effect of resin primer solvents and surface wetness on resin composite bond strength to dentin. **Am J Dent.** 1992a; 5:213-5.

Kanca J. Resin bonding to wet substrate. I. Bonding to dentin. **Quintessence Int.** 1992b; 23:39-41.

Kramer IRH, McLean JW. Alterations in the staining reactions of dentine resulting from a constituent of a new self-polymerizing resin. **Br Dent J.** 1952; 92:150-3.

Maciel KT, Carvalho RM, Ringle RD, Preston CD, Russell CM, Pashley DH. The effects of acetone, ethanol, HEMA, and air on the stiffness of human decalcified dentin matrix. **J Dent Res.** 1996 Nov;75(11):1851-8.

Mjör I. The reasons for replacement and the age of failed restorations in general dental practice. **Acta Odont Scan.** 1997; 55:57-63.

Mjör I, Moorhead J. Reasons for replacement of restorations in permanent teeth in general dental practice. **Int Dent J.** 2000; 50:361-6.

Miura F., Nakagawa K., Masuhara E. New direct bonding system for plastic braquets. **Am J Orthod.** 1971; 59:350-61.

Nakabayashi N, Kojima K, Matsuhara E. The promotion of adhesion by infiltration of monomers in tooth substrates. **J Biomed Mater Res.** 1982; 16:265-73.

Nakabayashi N, Pashley DH. Hybridization of dental hard tissue. Tokyo: Quintessence Publishing Co. 1998: 8-9.

Nguyen T, Bentz D, Byrd E. Method for measuring water diffusion in a coating applied to a substrate. **J Coat Technol.** 1995; 67:37-46.

Pashley EL, Tao I, Derkson G, Pashley DH. Dentin permeability and bond strengths after various surface treatments. **Dent mater.** 1989; 5(6):375-8.

Pashley DH, Carvalho RM. Dentin permeability and dentin adhesion. **J Dent.** 1997; 25:355-72.

Pashley EL, Zhang Y, Lockwood PE, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effects of HEMA on water evaporation from water-HEMA mixtures. **Dent Mater.** 1998;14(1):6-10.

Pashley DH, Zhang Y, Agee KA, Rouse CJ, Carvalho RM, Russell CM. Permeability of demineralized dentin to HEMA. **J Adhes Dent.** 2000; 16:39-50.

Pashley DH, Agee KA, Nakajima M, Tay FR, Carvalho RM, Terada RS, et al. Solvent-induced dimensional changes in EDTA-demineralized dentin matrix. **J Biomed Mater Res.** 2001; 56:273-81.

Pashley DH, Tay FR, Yiu C, Hashimoto M, Breschi L, Carvalho RM, Ito S. Collagen degradation by host-derived enzymes during aging. **J Dent Res.** 2004; 83(3):216-21.

- Perdigão J, Frankenberger R. Effect of solvent and rewetting time on dentin adhesion. **Quintessence Int.** 2001;32:385-90.
- Perdigao J, Geraldeli S. Bonding characteristics of self-etching adhesives to intact versus prepared enamel. **J Esthet Restor Dent.** 2003;15(1):32-41.
- Prati C, Chersoni S., Mongiorgi R., Pashley D.H. Resin-infiltrated dentin layer formation of new bonding systems. **Oper Dent.** 1998; 23:185-94.
- Sano H, Shono T, Takatsu T, Hosoda H. Microporous dentin zone beneath resin-impregnated layer. **Oper Dent.** 1994; 19:59-64.
- Sano H, Takatsu T, Ciucchi B, Horner JA, Mathews WG, Pashley DH. Nanoleakage: Leakage within the hybrid layer. **Oper Dent.** 1995; 20(1):18-25.
- Sano H, Kanemura N, Burrow MF, Inai N, Yamada T, Tagami J. Effect of operator variability on dentin adhesion: students vs. dentists. **Dent Mater J.** 1998;17(1):51-8.
- Sano H, Yoshikawa T, Pereira PN, Kanemura N, Morigami M, Tagami J, et al. Long-term durability of dentin bonds made with a self-etching primer, in vivo. **J Dent Res.** 1999; 78(4):906-11.
- Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. **Crit Ver Oral Biol Med.** 2001; 12(2):136-51.
- Söderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M. Hydrolytic degradation of dental composites. **J Dent Res.** 1984; 63(10):1248-54.
- Spencer P, Wang Y. Adhesive phase separation at the dentin-adhesive interface under wet bonding conditions. **J Biomed Mater Res.** 2002; 62:447-56.
- Takahashi A, Inoue S, Kawamoto C, Ominato R, Tanaka T, Sato Y, et al. In vivo long-term durability of the bond to dentin using two adhesive systems. **J Adhes Dent.** 2002; 4:151-9.

Tanaka J, Ishikawa K, Yatani H, Yamashita A, Suzuki K. Correlation of dentin bond durability with water absorption of bonding layer. **Dent Mater J.** 1999; 18(1):11-8.

Tay FR, Pashley DH, Yoshiyama M. Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives. **J Dent Res.** 2002a; 81(7):472-6.

Tay FR, King NM, Chan K, Pashley DH. How can nanoleakage occur in self-etching adhesives systems that demineralize and infiltrate simultaneously? **J Adhes Dent.** 2002b; 4:255-69.

Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. **J Adhes Dent.** 2002c; 30(7-8):371-82.

Tay FR, Pashley DH, Peters MC. Adhesive permeability affects composite coupling to dentin treated with a self-etching adhesive. **Oper Dent.** 2003a; 28 (5): 610-21.

Tay FR, Hashimoto M, Pashley DH, Peters MC, Lai SCN, Yiu CKY, et al. Aging affects two modes of nanoleakage expression in bonded dentin. **J Dent Res.** 2003b; 82(7):537-41.

Tay FR, Pashley DH. Water treeing--a potential mechanism for degradation of dentin adhesives. **Am J Dent.** 2003a; 16(1): 6-12.

Tay FR, Pashley DH. Have dentin adhesives become too hydrophilic? **J Can Dent Assoc.** 2003b; 69(11):726-31.

Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, et al. Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. **Oper Dent.** 2003; 28(3):215-35.

Watanabe I, Nakabayshi N, Pashley DH. Bonding to ground dentin by a phenyl-P self-etching primer. **J Dent Res.** 1994; 73(6):1212-20.

Yiu CKY, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MRO, et al. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. **Biomater.** 2004; 25(26):5789-96.

ANEXOS

1-- Apresentação fotográfica da metodologia e dos materiais empregados nos estudos



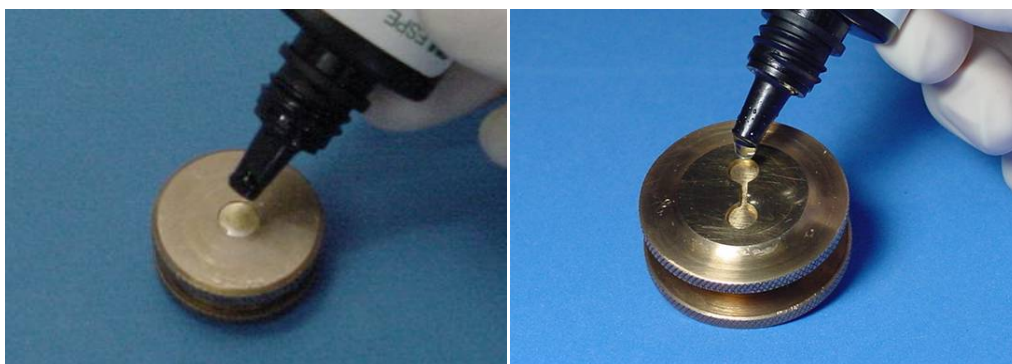
Materiais empregados nos estudos. Da esquerda para a direita estão apresentados Clearfill SE Bond Adesivo (Kuraray), Scotchbond Multi Uso Adesivo (3M-ESPE), Excite (Ivoclar-Vivadent) e Single Bond (3M-ESPE).



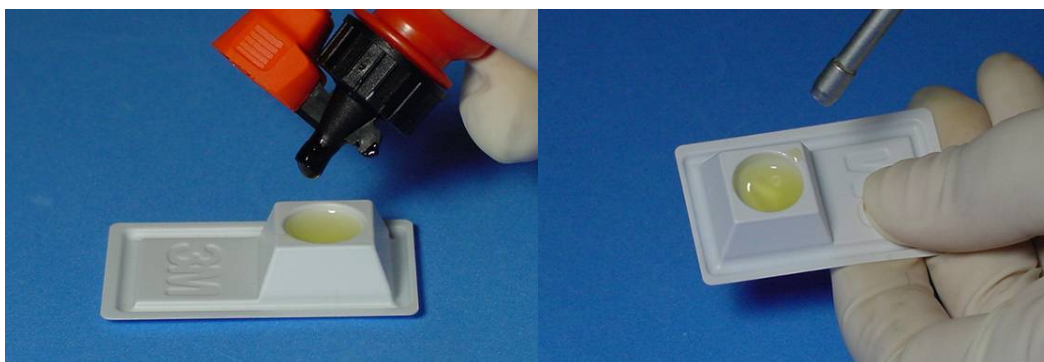
Matriz circular de latão empregada no estudo 1. Sua porção interna possui 5,8 mm de diâmetro e 0,8 mm de altura.



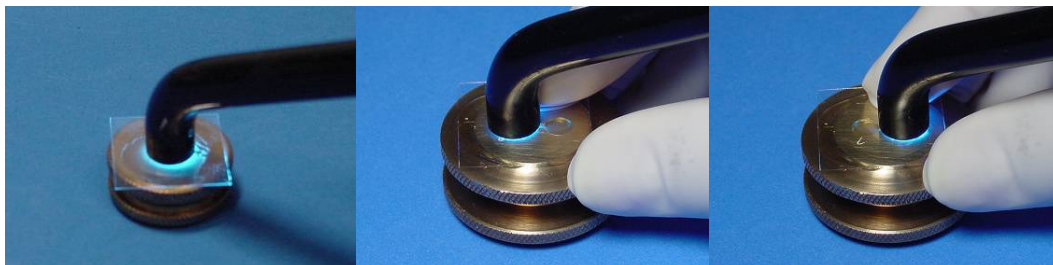
Matriz de latão empregada no estudo 2. Sua porção interna, em forma de halter, apresenta 5,0 mm de diâmetro nas extremidades, 4,0 mm de extensão da porção central e 1,0 mm de altura.



Os adesivos dos sistemas Clearfil SE Bond e Scotchbond Multi Uso foram dispensados diretamente no interior da matriz, como apresentado na figura acima.



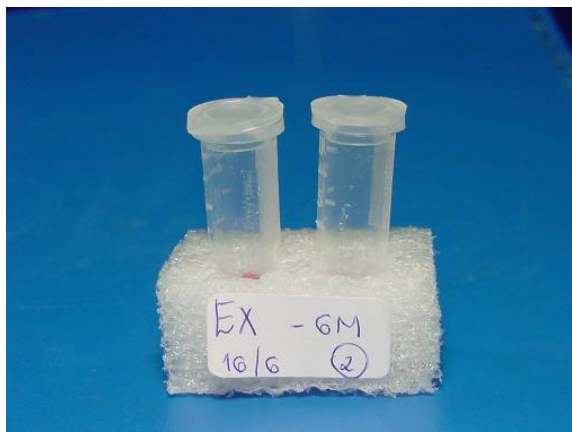
Os adesivos Excite e Single Bond passaram por um processo de evaporação de solvente, previamente a sua inserção na matriz. O procedimento consistiu da aplicação de um leve jato de ar, a partir de uma distância de aproximadamente 30 cm, por 90 seg.



Fotoativação do adesivo. Este procedimento foi realizado com o aparelho Elipar Tree Light (3M-ESPE), operando a uma intensidade de 650 mW/cm^2 , durante 40 seg. Previamente a aplicação da luz, a matriz foi coberta por uma laminula de vidro, a fim de minimizar o contato do material com o oxigênio atmosférico e fornecer corpos-de-prova com espessura plana e padronizada.



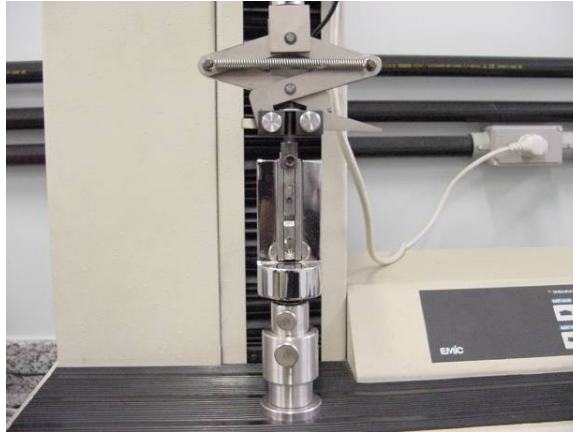
Balança analítica utilizada para os procedimentos de pesagem dos espécimes do estudo 1. As pesagens foram realizadas previamente ao armazenamento dos espécimes em água, até a obtenção de peso constante desses espécimes. Após a estocagem, as pesagens foram realizadas a cada período de tempo determinado no estudo.



Recipiente para armazenamento dos espécimes em dessecador. No estudo 1, os espécimes foram dessecados antes e após o período de armazenamento em água, sempre com a finalidade de obtenção de peso constante dos espécimes (m_1 e m_3). No estudo 2, os espécimes foram mantidos em dessecador apenas por 24h, a fim de permitir que a polimerização do material se completasse em ambiente livre de umidade.



Recipiente para armazenamento dos espécimes em água. Tanto no estudo 1 quanto no 2, o frasco foi preenchido com 10 mL de água destilada.



Aparato de micro-tração acoplado à máquina de ensaio universal EMIC (DMC 500).



Visão aproximada do aparato de micro-tração, evidenciando as garras para preensão do espécime.