



CAIO VINÍCIUS SIGNORELLI GROHMANN

**“INFLUENCE OF DIFFERENT CONCENTRATION OF PHOTOINITIATOR SYSTEM
ON THE PROPERTIES OF EXPERIMENTAL RESIN COMPOSITES”**

***“INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO SISTEMA
FOTOINICIADOR NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS”***

PIRACICABA

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA

CAIO VINÍCIUS SIGNORELLI GROHMANN

“INFLUENCE OF DIFFERENT CONCENTRATION OF PHOTOINITIATOR SYSTEM ON THE PROPERTIES
OF EXPERIMENTAL RESIN COMPOSITES”

*“INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO SISTEMA FOTOINICADOR NAS PROPRIEDADES
DE COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS”*

Orientador: Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA DA
UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM MATERIAIS DENTÁRIOS.

Este exemplar corresponde à versão final da
Dissertação defendida pelo aluno Caio
Vinícius Signorelli Grohmann, e orientada
pelo Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho
Sinhoreti.

Assinatura do Orientador

PIRACICABA, 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
JOSIDELMA F COSTA DE SOUZA – CRB8/5894 - BIBLIOTECA DA
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA DA UNICAMP

G894i Grohmann, Caio Vinícius Signorelli, 1987-
Influência de diferentes concentrações do sistema fotoiniciador nas
propriedades de compósitos experimentais / Caio Vinícius Signorelli
Grohmann. -- Piracicaba, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Resinas compostas. I. Sinhoreti, Mário Alexandre Coelho, 1969- II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de
Piracicaba. III. Título.

Informações para a Biblioteca Digital

Título em Inglês: Influence of different concentration of photoinitiator system on
the properties of experimental resin composites

Palavras-chave em Inglês:

Composite resins

Área de concentração: Materiais Dentários

Titulação: Mestre em Materiais Dentários

Banca examinadora:

Mário Alexandre Coelho Sinhoreti [Orientador]

Américo Bortolazzo Correr

Adriano Fonseca de Lima

Data da defesa: 28-02-2013

Programa de Pós-Graduação: Materiais Dentários



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, em sessão pública realizada em 28 de Fevereiro de 2013, considerou o candidato CAIO VINÍCIUS SIGNORELLI GROHMANN aprovado.

Handwritten signature of Prof. Dr. Mario Alexandre Coelho Sinhoretí in blue ink.

Prof. Dr. MARIO ALEXANDRE COELHO SINHORETI

Handwritten signature of Prof. Dr. Adriano Fonseca de Lima in blue ink.

Prof. Dr. ADRIANO FONSECA DE LIMA

Handwritten signature of Prof. Dr. Américo Bortolazzo Correr in blue ink.

Prof. Dr. AMÉRICO BORTOLAZZO CORRER

Dedico este trabalho

Ao meu avô, Fernando Manoel da Silva Grohmann, professor primário, falecido em 1994, cujo sonho de ver seu neto aprender a ler e escrever não se concretizou por questão de meses. Apesar do pouco tempo de convivência, guardo as lembranças de seus atos, brincadeiras, passeios e ensinamentos. Com certeza ele está muito orgulhoso de mim neste momento.

Aos meus pais, Maria Raquel Rodrigues Signorelli Grohmann e Fernando José Pécico e Grohmann, cirurgiões-dentistas, que deram todo o apoio para que eu seguisse o caminho acadêmico, sabendo que o mercado exige profissionais que não se limitam com o que têm em mãos e buscam novos possíveis horizontes. Sou grato pelo amor, carinho e doação de vocês. Simplesmente, tudo o que sou, tudo o que sei, são reflexo do que fizeram por mim. Contem comigo, sempre! Amo vocês!!!

Ao meu amor, grande companheira, cúmplice, que escolhi para ser a minha mulher. Minha noiva, Isabela Lima França, “Isa Princesa”. Sua alegria de viver me contagia e, ficar ao seu lado, faz com que eu me sinta o homem mais feliz e realizado do mundo! Meu amor por você é maior que o infinito x 2.

Agradecimentos Especiais

À Deus, que me deu saúde e força pra cumprir mais esta etapa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti, um grande exemplo a ser seguido. Sempre solícito, humilde e apoiando seus alunos em suas empreitadas. Agradeço por ter sido escolhido para ser seu orientado. Sou seu fã n° 1!

Agradecimentos

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do seu Diretor, Prof. Dr. Jacks Jorge Junior e do seu Diretor Associado, Prof. Dr. Alexandre Augusto Zaia.

À CAPES pelo apoio financeiro do curso do mestrado.

Ao meu parceiro, Eduardo Souza Junior, que me ajudou neste projeto do começo ao fim, sempre compartilhando seus conhecimentos e tendo grandes ideias. Sinto que você foi meu anjo da guarda nesta etapa da pós-graduação.

À Luciana Machado-Santos, que participou intensamente no estudo, inclusive apresentando alguns resultados no ADM em 2012 (Flórida, EUA). Fiquei orgulhoso de ver seu empenho em fazer bonito lá fora!

Aos funcionários do Laboratório de Materiais Dentários, Selma e Marcão, sempre tornando o ambiente de trabalho alegre e menos estressante.

À todos os amigos que acompanham meu crescimento pessoal e profissional. Tenho o privilégio de ter amigos que considero irmãos.

Epígrafe

“Só sei que nada sei.”

Sócrates

Resumo

O objetivo neste estudo foi determinar a influência da concentração e proporção de canforoquinona (CQ) e etil-dimetilaminobenzoato (amina terciária - DABE) em propriedades de compósitos microhíbridos experimentais. Foram testados o Grau de Conversão (GC), Amarelamento (AM), Módulo de Elasticidade (ME), Resistência à Flexão (RF), Sorção de Água (SO) e Solubilidade (SL). Para tanto, 10 compósitos experimentais com a mesma composição monomérica (Bis-GMA, UDMA, BisEMA e TEGDMA) foram manipulados, variando-se apenas as concentrações e proporções de CQ/DABE (% em peso): 0,4/0,4 (C1); 0,4/0,8 (C2); 0,6/0,6 (C3); 0,6/1,2 (C4); 0,8/0,8 (C5); 0,8/1,6 (C6); 1/1 (C7); 1/2 (C8); 1,5/1,5 (C9) e 1,5/3 (C10). Para o ensaio de GC, 8 espécimes de cada material foram confeccionados, a partir de uma matriz de silicone em forma de barra (comprimento = 7 mm; largura = 2mm e espessura = 1mm), os quais foram fotoativados com um aparelho LED (Radii Cal, SDI, 800 mW/cm²), durante 20 segundos. Após 24 horas, o GC foi analisado por Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR). Posteriormente, as mesmas amostras foram submetidas ao ensaio de flexão de 3 pontos em máquina de ensaio universal (Instron), e a RF e ME calculados. Para os testes de AM, SO e SL, foi utilizada uma matriz de silicone cilíndrica (diâmetro = 6 mm e espessura = 0,5 mm), e confeccionadas 5 amostras de cada material para cada teste. Todas as amostras foram armazenadas em estufa a 37° C, até que fossem submetidas aos seus respectivos testes. O AM foi mensurado após 24 horas de armazenamento em água, utilizando o espectrofotômetro Chroma Meter CR-400 (Konica Minolta). A análise se baseou no eixo b* (+b = amarelo; -b = azul). Para os testes de SO e SL, as amostras foram dissecadas por 1 semana e pesadas diariamente até que a variação máxima de massa fosse

de 0,0001 g de um dia para o outro, obtendo m1. Para obter m2, as amostras foram armazenadas em água por 1 semana e pesadas novamente, uma única vez. Por último, m3 foram obtidas do mesmo modo em que m1, após acondicionamento das amostras. Para o cálculo foram utilizadas as fórmulas: $SO = (m2-m3) / V$ e $SL = (m1-m3) / V$. Após os testes, os dados foram submetidos ao ANOVA one-way e teste Tukey (5%). As diferentes concentrações e proporções de CQ e DABE não alteraram significativamente as propriedades de RF e SO. Por outro lado, o GC foi influenciado positivamente, seguindo a ordem crescente da concentração CQ/DABE (C1 a C10). A SL foi inversamente proporcional à concentração do sistema CQ/DABE. Já relacionado ao ME, observou-se valores diretamente proporcionais à porcentagem em volume de CQ/DABE. Os compósitos 9 e 10, com maiores concentrações de CQ, apresentaram maior AM, comparados aos demais. Pode-se concluir que as altas concentrações de CQ/DABE levaram às melhores propriedades, porém ao maior AM. O aumento na proporção do co-iniciador (DABE) não influenciou nas propriedades de todas as formulações experimentais.

Palavras-chave: canforoquinona, DABE, resina composta

Abstract

The aim of this study was to determine the influence of the concentration and ratio of camphorquinone (CQ) and ethyl-dimethylaminobenzoic (tertiary amine - DABE) on properties of microhybrids experimental composites. It was tested Degree of Conversion (DC), Yellowing (YL), Elastic Modulus (EM), Flexural Strength (FS), Water Sorption (WSP) and Solubility (SL). For this, 10 experimental composites with the same monomer composition (Bis-GMA, UDMA, BisEMA and TEGDMA) were manipulated by varying the concentration and ratio of CQ / DABE (wt%): 0.4 / 0.4 (C1); 0.4 / 0.8 (C2); 0.6 / 0.6 (C3); 0.6 / 1.2 (C4); 0.8 / 0.8 (C5); 0.8 / 1.6 (C6); 1 / 1 (C7); 1 / 2 (C8); 1.5 / 1.5 (C9); 1.5 / 3 (C10). For DC testing, 8 specimens of each material were prepared from a matrix of silicone-shaped bar (length = 7 mm, width = 2 mm and thickness = 1mm), which were photoactivated with one LED unit (Radii Cal, SDI, 800 mW/cm²) for 20 seconds. After 24 hours, the DC was analyzed by Infrared Fourier Transformed (FTIR). Subsequently, the same samples were subjected to bending test of three points on a universal testing machine (Instron), and the FS and EM calculated. For testing of YL, WSP and SL was used an array of cylindrical silicon (diameter = 6 mm and thickness = 0.5 mm), and made 5 samples of each material for each test. All samples were stored at 37 ° C until they were subjected to their respective tests. The YL was measured after 24 hours of storage in water using the spectrophotometer Chroma Meter CR-400 (Konica Minolta). The analysis was based on the axis b * (+ b = yellow, -b = blue). For testing WSP and SL, the samples were dissected for 1 week and weighed daily until the maximum variation in weight was 0.0001 g of an overnight, obtaining m1. For m2, the samples were stored in water for 1 week and weighed once again. Finally, m3 were obtained in the same manner in which m1, after

reconditioning of samples. For the calculation, were used: $WSP = (m_2 - m_3) / V$ and $SL = (m_1 - m_3) / V$. After the tests, the data were subjected to one-way ANOVA and Tukey test (5%). The different concentration and ratio of CQ and DABE not significantly altered the properties of FS and WSP. Moreover, the DC was influenced positively in the order of increasing concentration of CQ / DABE (C1 to C10). The SL was inversely proportional to the concentration of the system CQ / DABE. Related to EM, was observed values directly proportional to the percentage by volume of CQ / DABE. The composites 9 and 10, with higher concentration of CQ showed higher YL, compared to the others. It can be concluded that high concentrations of CQ / DABE took the best properties, but the larger YL. The increase in the proportion of co-initiator (DABE) did not affect the properties of all experimental formulations.

Keywords: camphorquinone, DABE, composite resin

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 1:	05
<i>Influence of different concentration of photoinitiator system on the properties of experimental resin composites</i>	
CONSIDERAÇÕES GERAIS	22
CONCLUSÃO	24
REFERÊNCIAS	25
APÊNDICE	28

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de resinas compostas segue desde a sua introdução nos anos 60, com a finalidade de melhorar a estética e propriedades físico-mecânicas, além das reações químicas dos fotoiniciadores. A maioria das resinas compostas odontológicas consistem em monômeros dimetacrilatos, reforçados por partículas de cargas inorgânicas. A polimerização dos compósitos atuais teve um melhoramento significativo com a utilização de energia de luz visível para iniciar as reações fotoquímicas dos monômeros, formando materiais poliméricos por foto-indução, onde monômeros se convertem em polímeros de alto peso molecular.

A tecnologia de polimerização dos compósitos atuais está baseada no uso do sistema fotoreativo (fotoiniciador e co-iniciador), adequado para a absorção da luz de irradiação de comprimento de onda específico, o qual produz radicais livres capazes de converter um monômero multifuncional em uma rede de ligações lineares e cruzadas. Em relação ao fotoiniciador, sabe-se que seu sucesso está ligado à alta absorção de luz na região do espectro correspondente a sua excitação. A reação induzida por radicais é amplamente utilizada para resinas compostas, sendo a canforoquinona a mais utilizada em compósitos odontológicos desde sua introdução, em 1971 (Dart e Nemcek, 1971). Além disso, possui cor amarelada, o que pode causar contraste com a cor natural do dente, dependendo da concentração no compósito. No entanto, a canforoquinona necessita atuar conjuntamente com um agente redutor (co-iniciador) para aumentar a cinética da polimerização e produzir radicais livres para iniciar a reação de polimerização (Williams e Cunningham, 1979; Stansbury, 2000).

A reação de polimerização das resinas compostas fotoativadas é, portanto, iniciada por sistemas apropriados para a luz (Shin e Rawis 2009; Sun e Chae, 2000), por meio de um fotoiniciador e de um co-iniciador. Dos diferentes co-iniciadores existentes, as aminas terciárias são os mais reativos, que interagem facilmente com fotoiniciadores, formando complexos de transferência de carga (exciplexes) com triplo grupo carbonil. Nestes complexos, a transferência de elétrons / prótons ocorre com a formação de radicais "ketyl" e amina. O radical "ketyl" e a amina são responsáveis por iniciar a polimerização e a amina, nesse caso, é sempre mais eficiente. O desenvolvimento do sistema foto-iniciador CQ / amina terciária abriu uma nova visão no campo de materiais compostos resinosos ativados pela luz. Em virtude de seu desempenho em compósitos, este sistema tem sido até agora reconhecido como o mais eficiente e prático em compósitos odontológicos. No entanto, o proporcionamento entre ambos é sempre motivo de preocupação, já que uma proporção baixa do sistema fotoiniciador pode levar a uma reação de polimerização deficiente. Por outro lado, em excesso, pode levar ao posterior amarelamento do compósito devido a sua decomposição.

O grau de conversão pode ser definido de modo prático como a porcentagem de conversão de monômeros em polímeros e é um importante parâmetro utilizado para monitorar o desempenho da reação de polimerização. Nos compósitos odontológicos, isso é observado nas ligações duplas de carbono, as quais se transformam em ligações simples. No caso da polimerização, o grau de conversão pode estar diretamente relacionado com as propriedades do compósito fotoativado e é influenciado por vários fatores: tipo de monômeros base e diluentes presentes na composição, tipo de fotoiniciadores e co-

iniciadores utilizados, além do comprimento de onda e intensidade da luz irradiada pela unidade de luz.

O desempenho de restaurações estéticas depende da estabilidade da cor do material, bem como outros fatores, como anatomia, brilho e translucidez (Abu-Bakr *et al.*, 2000). Um fator que reduz a estabilidade de cor é a sorção de água, a qual provoca o amolecimento da matriz resinosa e a sua degradação (Shan *et al.*, 2009). Por esse motivo é que se torna desejável o maior grau de conversão possível da matriz e também sua reticularização por meio de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas em formação.

A estabilidade de cor está também intimamente relacionada a fatores intrínsecos como a composição da matriz de resina (Dietschi *et al.*, 1994), quantidade de fotoiniciadores e inibidores de polimerização (Van Landuyt *et al.*, 2007) e grau de conversão (Hosoya, 1999). Por outro lado, a água pode ser considerada um fator extrínseco que causa a degradação e a instabilidade da cor do compósito (Vichi *et al.*, 2004). Os dados quantitativos da alteração de cor são obtidos usando um espectrofotômetro e os parâmetros utilizados de acordo com a escala CIEL * a * b * são L * (luminosidade ou opaco), a * (quantidade de verde-vermelho) e b * (quantidade de azul- amarelo).

O módulo de elasticidade descreve a rigidez relativa dos vários materiais e é importante para se prever o comportamento clínico deles. Quando utilizado em dentes posteriores, a resina composta deve ter módulo de elasticidade adequado para resistir às forças de mastigação sem se deformar permanentemente (El-Safy *et al.*, 2012), bem como resistir mecanicamente à forças complexas, como por exemplo a flexão. Ainda, a sorção e

solubilidade são propriedades químicas que podem ser influenciada pelo grau de conversão (Sideridou *et al.*, 2003). Quando um compósito é imerso em um solvente, em primeiro lugar ocorre embebição e ganho de peso, que é definido como sorção; subsequentemente, ocorre a lixiviação dos componentes que não reagiram, causando perda de massa, volume e redução das propriedades mecânicas, fenômeno conhecido como solubilidade.

Assim, a obtenção de uma reação de polimerização mais eficiente para se alcançar propriedades desejáveis ao polímero é sempre motivo de estudo entre os pesquisadores. A correta concentração e proporção entre CQ e amina seria o primeiro passo para se alcançar sucesso nesse quesito. Assim sendo, o objetivo da presente dissertação, composta por um capítulo, foi avaliar a influência da concentração de canforoquinona e amina terciária no Grau de Conversão, Amarelamento, Resistência à Flexão, Módulo de Elasticidade, Sorção e Solubilidade de compósitos experimentais contendo diferentes concentrações do sistema fotoiniciador CQ / N,N-dimetil-p-ácido etil ester-aminobenzóico (DABE).

CAPITULO 1

Influence of different concentration of photoinitiator system on the properties of experimental resin composites

Abstract

The aim in this study was to evaluate the influence of camphorquinone and tertiary amine concentration on the flexural strength (FS), elastic modulus (EM), degree of conversion (DC), yellowing (YL), water sorption (WS) and water solubility (WSL) of experimental composites. Thus, BisGMA, UDMA, BisEMA and TEGDMA blends were prepared with different camphorquinone (CQ) and amine (DABE) concentrations, in weight (CQ/DABE%): 0.4/0.4% (C1), 0.4/0.8% (C2), 0.6/0.6% (C3), 0.6/1.2 (C4), 0.8/0.8% (C5), 0.8/1.6% (C6), 1.0/1.0% (C7), 1.0/2.0% (C8), 1.5/1.5% (C9), 1.5/3.0% (C10). All specimens were photo-activated by an LED curing unit for 20s. For the FS and EM, rectangular specimens (7x2x1mm, n=10) were made and tested in an Instron (0.5mm/min). Then, the same specimens were evaluated for DC by FTIR. For the YL, composite disks (6x2mm, n=10) were prepared and immediately evaluated in a spectrophotometer for the b parameter of the CIElab system. For WS and WSL, composites disks (5x0.5mm, n=5) were prepared. After proper desiccation, the cured specimens were stored in distilled water for 7 days and then again desiccated, in order to measure the WS and WSL. Data were submitted to one-way ANOVA and Tukey's test (5%). The groups C6 to C10 showed higher DC, EM and YL values, compared to the other composites. The FS

and WS values were similar among all groups. C1 and C2 presented higher WSL, compared to the other composites. In general, higher concentrations of camphorquinone promoted higher physical-mechanical properties, however, inducing higher yellowing effect for the experimental resin composites.

Keywords: camphorquinone, dental resin, curing performance.

Introduction

For satisfactory polymerization of resin dental composites, a proper combination of photoinitiator/co-initiator system, which are usually camphorquinone (CQ) and a tertiary amine, respectively (Park, 1999; Pereira et al., 2008) should be used. Light absorption raises CQ to an excited state, called the “triplet-state”, which presents a very short half-life (Tsai, 1969). The excited CQ molecule interacts with a tertiary amine, forming a triplet exciplex that disintegrates into free radicals, which initiate the polymerization of methacrylates (Ledwith, 1977). The concentration of CQ and amine, as well as the CQ/Amine ratio, play important roles in the polymerization efficiency and ultimately in the physical and mechanical properties of the resin composite (Musanje et al., 2009; Schneider et al., 2009; Furuse et al., 2011).

CQ is inherently yellow and can cause composite to have a color mismatch, especially in bleached teeth (Alvim et al., 2007). Moreover, due to the tendency for internal discoloration of the resin composite, the amount of the tertiary amine may be a concern. According to Musanje et al. (2009), higher quantities of CQ promote a rapid generation of a large amount of free radicals, but this may result in a reduced ability to form an adequate

polymer network, since polymers with relatively lower molecular weight are formed. Therefore, in accordance with Schneider et al. (2009), the high concentration of the photoinitiator system may guarantee a high monomer conversion, and consequently, higher physical and mechanical properties of the composites. Therefore, the intense yellow hue of CQ places practical limits on the concentration of photoinitiators that can be used, because of the esthetic properties, and this consequently may limit the degree of polymerization and depth of cure that can be attained (Emami et al., 2005; Neumann et al., 2006).

Conversely, if the concentration of photoinitiators is kept too low, an inadequately polymerized resin composite may result, and the physical-mechanical properties and durability of the restoration can be compromised (Ferracane et al., 1997). Also, an incomplete photocuring process leaves the composite with more leachable residual monomer and initiator that can increase its biological incompatibility and jeopardize the color stability (Imazato, 1995; Park, 1999; Nomura et al., 2006). Therefore, it is important to find an optimal photoinitiator and co-initiator concentration and ratio, which can guarantee a satisfactory polymerization behavior and, consequently, increase the durability of composite restorations.

The tested hypotheses were: 1) The higher the content of CQ, the higher are the physical-mechanical properties, but also the yellowing effect of the experimental composites; 2) The higher the DABE ratio, the higher are the properties, but also the yellowing effect.

Materials and methods

Resin preparation

Ten experimental resin formulations were tested in this study. The resin matrix for all formulations consisted of a combination of bisphenol glycidyl methacrylate – 29.0 wt% (BisGMA – Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, USA); urethane dimethacrylate – 32.5 wt% (UDMA - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, USA); bisphenol ethoxylate dimethacrylate – 32.5 wt% (BisEMA - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, USA); and triethyleneglycol dimethacrylate – 6.0 wt% (TEGDMA - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, USA). Composites were loaded at 75% by volume with silanized filler (20 wt% of 0.04 μm colloidal silica and 80 wt% of 0.7 μm Ba-Al-silicate glass with 0.7 μm – FGM, Joinville, SC, Brazil). The inhibitor, BHT (butylated hydroxytoluene), was added to the organic matrix in a concentration of 0.1 wt% to avoid spontaneous polymerization of the monomers.

The only difference among the ten experimental composites was the concentration and proportion of the photo-initiator system, where camphorquinone (CQ) and N,N-dimethyl-p-aminobenzoic acid ethylester (DABE) - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, USA, were used, in relation to the resin matrix (Table 1).

Table 1. Concentration and proportion of the photo-initiator system of the experimental composites used in the study.

Composite	CQ wt%	DABE wt%
Composite 1 (C1)	0.4	0.4
Composite 2 (C2)	0.4	0.8
Composite 3 (C3)	0.6	0.6
Composite 4 (C4)	0.6	1.2
Composite 5 (C5)	0.8	0.8
Composite 6 (C6)	0.8	1.6
Composite 7 (C7)	1.0	1.0
Composite 8 (C8)	1.0	2.0
Composite 9 (C9)	1.5	1.5
Composite 10 (C10)	1.5	3.0

Degree of conversion

For the degree of conversion (DC) analysis, bar-shaped specimens (7 mm length x 2 mm width x 1 mm thickness) (n=8) were made in molds of silicon and photo-activated by a LED curing unit (Radii Cal, SDI, Victoria, Australia - 800 mW/cm²), for 20s. The total energy dose was standardized at 16 J/cm². After polymerization, the specimens were removed from the molds and stored dry in light-proof containers at 37°C, for 24 hours. DC was measured on the top surface of each specimen using Fourier transformed infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR/ATR - Spectrum 100, PerkinElmer, Shelton, CA, USA).

The absorption spectra of non-polymerized and polymerized composites were obtained from the region between 4000 and 650 cm⁻¹ with 32 scans at 4 cm⁻¹. The aliphatic carbon-carbon double-bond absorbance peak intensity (located at 1638 cm⁻¹) and that of the aromatic (C...C) (located at 1608 cm⁻¹; reference peak) were collected. The DC (%) was calculated using the following equation: $DC (\%) = 100 \times [1 - (R_{\text{polymerized}}/R_{\text{non-polymerized}})]$, where R represents the ratio between the absorbance peak at 1638 cm⁻¹ and 1608 cm⁻¹.

Flexural strength and elastic modulus

Immediately after the DC analysis, the same bar-shaped specimens (n=8) were used for the three-point bending flexural test. The flexural test was performed according to ISO 4049, except for the specimen's dimensions (7 mm length x 2 mm width x 1 mm thickness). The three-point bending test was performed in a universal testing machine (Instron, Canton, USA – span between supports = 5 mm) at a cross-head speed of 0.5

mm/min. The maximum load for the specimens' at fracture was recorded and the flexural strength (FS) calculated using the following equation: $FS = 3FL/(2BH^2)$, where F is the maximum load (N) exerted on the specimens; L the distance (mm) between the supports; B is the width (mm) of the specimens measured immediately prior testing; H is the height (mm) of the specimens measured immediately prior testing.

The elastic modulus was measured as the slope of the strain x strain curve in the linear portion, using the following equation: $E = L1D3/10-3/4BH3D$, where L1 is load (N); D: distance (mm) between the supports; B: width (mm); H: height (mm); D: displacement (mm).

Yellowing effect

The experimental resin composites were inserted in Teflon molds (6mm in diameter x 0,5mm thickness) with placement of a Mylar strip on the top and bottom surfaces. Then, the composites were photoactivated for 20s by the curing unit (Radii Cal, 800 mW/cm²) and were stored dry in the dark for 24h at 37°C. For the yellowing effect analysis, a spectrophotometer CM-700d (Minolta, Corp., Ramsey, NJ, USA) was utilized to measure the the b-axis parameter of the CIELab system. This parameter measures the yellow color of a material, with higher b-values relating to a greater yellowing effect.

Water Sorption and Solubility

This study was performed in compliance with ISO 4049:2000 standard specifications (except for the specimen dimensions and curing protocol) as follows. To verify the sorption (WS) and solubility (WBS), circular samples (0.5 mm thickness x 6 mm

diameter) (n=5) were photo-activated by the LED (Radii-Cal, 800 mW/cm²) for 20s. The specimens were stored in desiccators containing silica gel at 37°C and weighed daily on an analytical balance (Tel Marke, Bel Quimis, São Paulo, SP, Brazil) accurate to 0.0001 g, until a constant mass (m₁) was obtained (i.e. three days of no weight change). Thickness (four measurements at four equidistant points on the circumference) and diameter of each specimen were measured using a digital electronic caliper (Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan). Mean values were used to calculate the volume (V) of each specimen (in mm³). Thereafter, the samples were stored in plastic containers with 6 mL of distilled water at 37°C for 7 days and weighed daily after carefully wiping with absorbent paper. When constant weight was obtained (two days of no weight change), this value was recorded as m₂, and the samples were returned to the desiccators. The entire mass reconditioning cycle was repeated and the constant mass (two days of no weight change) was recorded as m₃. The values for water sorption (WS) and solubility (WSB), in micrograms per cubic millimeters, were calculated using the following equations:

$$WS = (m_2 - m_3) / V$$

$$WSB = (m_1 - m_3) / V$$

Statistical analyses

The data were analyzed by one-way ANOVA and Tukey's post-hoc test. Statistical significance was established at $\alpha=0.05$ for all tests.

Results

The flexural strength (FS), elastic modulus (EM), degree of conversion (DC) and yellowing effect values are shown in Table 2. The composites C6, C7, C8, C9, and C10 showed higher DC when compared to the other resins, containing lower photoinitiator systems concentration ($p \leq 0.001$). For the flexural strength (FS), all composites showed similar values ($p \geq 0.05$). In relation to the elastic modulus (EM), the composites containing CQ/DABE in the 1.5/1.5 (C9) and 1.5/3.0 wt% (C10) showed higher values ($p \leq 0.001$). As expected, the yellowing effect (YL) was higher for the composites C9 and C10, which contained the highest photoinitiator systems formulation ($p \leq 0.001$). The results for the water sorption (WS) and water solubility (WSB) are shown in the Table 3. All groups showed similar WS means, after 7 days of immersion in distilled water ($p \geq 0.001$). However, for the WSB, the composites containing the lower quantities of the photoinitiator system presented higher water solubility values after 7 days of immersion in distilled water ($p \leq 0.001$).

Table 2. Means (standard-deviation) of elastic modulus (EM), flexural strength (FS), yellowing (YL) and degree of conversion (DC) for the tested experimental composites.

Composite	EM (GPa)	FS (MPa)	YL (b*)	DC (%)
C1	2.4 (0.5) CD	104.8 (27.5) A	13.5 (1.1) EF	56.9 (1.2) C
C2	2.1 (0.4) D	107.0 (19.8) A	12.6 (2.8) F	54.9 (3.4) C
C3	2.6 (0.3) CD	117.1 (23.1) A	16.3 (1.2) CDE	57.7 (3.1) C
C4	2.8 (0.5) BC	110.2 (32.0) A	15.7 (1.6) ED	56.9 (3.0) C
C5	2.7 (0.5) CD	121.2 (22.1) A	17.9 (0.8) BCD	61.0 (2.2) B
C6	2.6 (0.2) CD	127.4 (10.7) A	16.2 (0.3) CDE	65.2 (2.2) A
C7	2.6 (0.1) CD	122.9 (13.6) A	19.8 (0.6) B	67.7 (1.2) A
C8	2.7 (0.2) BC	122.1 (19.9) A	19.0 (1.5) BC	66.8 (1.5) A
C9	3.3 (0.4) AB	119.3 (19.3) A	24.4 (1.9) A	66.1 (1.1) A
C10	3.9 (0.2) A	125.5 (21.0) A	24.2 (0.7) A	66.7 (2.5) A

Table 3. Means (standard-deviation) of water sorption (WS) and water solubility (WSL) for the tested experimental composites.

Composite	WS ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	WSL ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)
C1	25.1 (6.9) A	13.6 (1.8) A
C2	16.3 (4.0) A	13.4 (2.0) A
C3	19.2 (3.0) A	8.8 (4.2) B
C4	19.8 (6.0) A	4.2 (6.1) B
C5	17.5 (5.5) A	3.5 (4.0) B
C6	12.4 (5.0) A	9.6 (3.3) B
C7	20.6 (5.3) A	9.2 (4.0) B
C8	21.5 (7.0) A	6.8 (6.9) B
C9	17.3 (4.2) A	4.0 (4.0) B
C10	16.9 (4.3) A	1.17 (2.6) C

Discussion

The type and concentration of the photoinitiator system are a fundamental parameters that determine the polymerization characteristics of a resin composite (Park, 1999). Commercial resin composites are supplied with a wide range of concentration of these molecules, and their effects on the polymerization behavior and physical-mechanical properties have not been completely elucidated. Some studies have evaluated CQ concentrations ranging from 0.05 - 3 wt% wt% (Schroeder & Vallo, 2007; Musanje et al., 2009; Schneider et al., 2009; Shin & Rawls, 2009). In this study, the concentration of CQ ranged from 0.4 to 1.5 wt% of the resin matrix, and this range was shown affect the polymerization performance and the selected properties. Thus, the first hypothesis tested was accepted, since in general, the higher the content of CQ, the higher the physical-mechanical improvements and the yellowing effect of the experimental composites.

For the DC analysis, Alonso et al. (2008), using similar composite formulations as those in this study, found a significant reduction of monomer conversion when a composite containing 0.5 wt% of CQ was compared one containing 1.5 wt%, showing that the higher the initiator concentration, the higher the DC. This is consistent with the present study in which the higher CQ concentrations resulted in higher DC. On the other hand, Musanje et al. (2009) found that composites with 1.44 wt% the polymer matrix would interfere badly and decline the physical properties of the resin material.

The higher DC for composites with higher concentration of CQ/DABE may be explained by the fact that the presence of a higher quantity of photoinitiator system allows the generation of more free radicals during light application, promoting increased monomer

conversion (Ogunyinka et al., 2007; Chen et al., 2007; Schneider et al., 2009). In this study, the threshold level of photoinitiator concentration was 0.8% of CQ and 1.6% of the co-initiator (C6), since this composite reached the maximum DC with good physical properties and a low yellowing effect. Nevertheless, all composites presented similar FS regardless of the CQ concentration and DABE ratios. However, for the EM, the higher the CQ concentration, the higher the EM values for the tested composites. It may be explained also by the higher DC presented by these composites. The higher in the DC should have improved the cohesive forces of the polymer network of these resins, which became more rigid to deformation and can ensure good clinical performance of these composites (Gonçalves et al., 2010).

The photoinitiator content of a composite must be sufficient to allow an adequate polymerization (Schneider et al., 2008; Brandt et al., 2011). An inadequate polymerization affects biocompatibility due to the release of monomers that may damage cells in oral tissues (Geurtsen et al. 1998). This would argue for higher CQ/amine concentrations to maximize cure. However, the yellowing effect causing by the presence of CQ may cause difficulty in matching dental restorations, as well as result in a tendency for internal discoloration due to the amine (Park, 1999; Moin Jan et al., 2001). Therefore, the CQ/amine concentration should be as low as possible to produce a satisfactory DC but without causing esthetic problems; this is why the formulation of C6 may be the optimal concentration of CQ/DABE in the present study, since it presents high DC with low yellowing effect.

While water sorption, was similar among the composites, the composites with higher photoinitiator concentration resulted in less solubility. This result is consistent with the DC outcomes. The WS may be more dependent upon the chemical composition of the monomers, which was equivalent in the ten composites, and thus they did not show a difference in water uptake. The solubility may be more related to formulation (monomers type/concentration) and polymer network formation (monomer conversion). Composites presenting higher DC have fewer residual monomers to be leached. Also, these composites would be less degraded through hydrolytic degradation by the water than would composites with poorer conversion (Schneider et al., 2009, Asmussen et al., 2009).

In general, the DABE ratio did not influence the polymerization performance of the experimental composites, except for the composites C5 and C6. Based on this, the second hypothesis was partially accepted, since for the majority of the composites the DABE concentration did not influence the selected properties. This result indicates that the amount of CQ has a greater influence on the curing efficiency for this resin system than the amine content, and that hydrogen abstraction with the higher amine content does not help or interfere in forming the polymer network.

Conclusion

Based on the results of the present study, the higher concentration of camphorquinone presents higher properties; however, it also induced a greater yellowing effect. Also, the co-initiator concentration did not influence the polymerization behavior or the physical-mechanical properties of the experimental microhybrid resin composites.

References

- 1- Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater.* 1999; 15:120-7.
- 2- Pereira SG, Telo JP, Nunes TG. Towards a controlled photopolymerization of dental dimethacrylate monomers: EPR studies on effects of dilution, filler loading, storage and aging. *J Mater Sci Mater Med.* 2008; 19:3135-44.
- 3- Tsai L, Charney E. The triplet states of α -dicarbonyls. *J Phys Chem* 1969;73:2462-3.
- 4- Ledwith A. Photoinitiation of photopolymerization. *J Appl Chem* 1977;49:431-41.
- 5- Musanje L, Ferracane JL, Sakagushi RL. Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. *Dental Materials* 2009;25:994-1000.
- 6- Schneider LFJ, Cavalcante LM, Consani S, Ferracane JL. Effect of co-initiator ratio on the polymer properties of experimental resin composites formulated with camphorquinone and phenyl-propanedione. *Dental Materials* 2009;25:369-375.
- 7- Furuse AY, Mondelli J, Watts DC. Network structures of Bis-GMA/TEGDMA resins differ in DC, shrinkage-strain, hardness and optical properties as a function of reducing agent. *Dental Materials* 2011;27:497-506.
- 8- Alvim HH, Alecio AC, Vasconcellos WA, Furlan M, Oliveira JE, Saad JRC. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. *Dental Materials* 2007;23:1245-1249.

- 9- Emami N, Söderholm KJM. Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2005;16:47-52.
- 10- Neumann MG, Schmitt CC, Ferreira GC, Corrêa IC. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dental Materials* 2006;22:576-584.
- 11- Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. *J Dent Res.* 1997; 76:1508-16.
- 12- Nomura Y, Teshima W, Kawahara T, Tanaka N, Ishibashi H, Okazaki M, et al. Genotoxicity of dental resin polymerization initiators in vitro. *J Mater Sci Mater Med.* 2006; 17:29-32.
- 13- Imazato S, Tarumi H, Kobayashi K, Hiraguri H, Oda K, Tsuchitani Y. Relationship between the degree of conversion and internal discoloration of light-activated composite. *Dent Mater J.* 1995; 14:23-30.
- 14- Shin D-H, Rawls HR. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiators systems. *Dental Materials* 2009;25:1030-1038.
- 15- Schroeder WF, Vallo CI. Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin. *Dental Materials* 2007;23:1313-1321.
- 16- Alonso RC, Correr GM, Cunha LG, Brandt WC, Puppini-Rontani RM, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MAC. Photoinitiator Concentration and Modulated-Photoactivation: Influence on Polymerization Characteristics of Experimental-Composites. *J Dent Res* 2008;87:Abstract 1801.

- 17- Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dental Materials* 2007;23:807-813.
- 18- Chen Y-C, Ferracane JL, Pahl SA. Quantum yield of conversion of the photoinitiator camphorquinone. *Dental Materials* 2007;23:655-664.
- 19- Schneider LFJ, Pfeifer CSC, Consani S, Pahl SA, Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dental Materials* 2008;24:1169-1177.
- 20- Brandt WC, Tomaselli LO, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MAC. Can phenylpropanedione influence Knoop hardness, rate of polymerization and bond strength of resin composite restorations? *Dent Mater* 2011;39:438-447.
- 21- Geurtsen W, Spahl W, Leyhausen G. Residual monomer/additive release and variability in cytotoxicity of light-curing glass-ionomer cements and compomers. *J Dent Res* 1998;77:2012-2019.
- 22- Moin Jan C, Nomura Y, Urabe H, Okazaki M, Shintani H. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *J Biomed Mater Res* 2001;58:42-46.
- 23- Asmussen S, Arenas G, Cook WD, Vallo C. Photobleaching of camphorquinone during polymerization of dimethacrylate-based resins. *Dental Materials* 2009;25:1603-1611.
- 24- Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent*. 2004; 32:321-6.

- 25- Schneider LF, Moraes RR, Cavalcante LM, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Consani S. Cross-link density evaluation through softening tests: effect of ethanol concentration. *Dent Mater.* 2008; 24:199-203.
- 26- Gonçalves F, Pfeifer CCS, Stanbury JW, Newman SM, Braga RR. Influence of matrix composition on polymerization stress development of experimental composites. *Dental Materials.* 2010;26:697-703.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

As concentrações e proporções de moléculas de fotoiniciador e co-iniciador devem ser definidas como essenciais para obtenção de propriedades físicas e mecânicas ideais nos compósitos, como grau de conversão, amarelamento, sorção de água, solubilidade, resistência à flexão e módulo de elasticidade.

Musanje *et al.* (2009) relataram que a concentração adequada de canforoquinona e amina terciária em materiais dentários restauradores é fundamental para reduzir a concentração residual de monômeros que migram para os tecidos adjacentes da cavidade oral e para a saliva, assim como concentrações elevadas desses componentes resultam em altas concentrações de radicais livres, já que apenas uma parte deles participa da reação de polimerização. A mistura de canforoquinona e amina resultou na formação de um complexo estado excitatório através da transferência de elétrons a partir da amina para a canforoquinona. O hidrogênio transferido para o fotoiniciador resultou na formação de radicais aminyl, responsável pela iniciação da polimerização, e hydryl, quase inativo (Shin *et al.*, 2009).

O amarelamento do compósito dental deve ser considerada pelos operadores, principalmente em regiões estéticas. Alterações na cor estão intimamente relacionadas a dois fatores neste estudo: sorção de água na matriz orgânica de resina e reações químicas devido a concentração de canforoquinona e amina terciária. Se a resina absorve água, também pode absorver outros fluidos que provocam descoloração, tais como café, vinho e

refrigerantes. A canforoquinona é um composto amarelo. Portanto, em concentrações inadequadas, causam amarelamento da restauração.

Nesse sentido, pode-se observar nesse estudo que a concentração mais favorável encontrada entre CQ/DABE após os ensaios realizados foi a do compósito 6 (0,8% de CQ e 1,6% de DABE), o qual exibiu propriedades satisfatórias e baixo amarelamento, quando comparado às demais formulações de compósito. No entanto, sabe-se que outras propriedades ainda precisam ser avaliadas, mas baseando-se no que foi encontrado nesse estudo, pode-se sugerir essa formulação como sendo a mais adequada para se utilizar em compósitos odontológicos.

CONCLUSÃO

De acordo com as condições experimentais e baseando-se nos resultados encontrados foi possível concluir que:

- A porcentagem em volume (%) de CQ/DABE (fotoiniciador/amina terciária) não altera as propriedades de Resistência à Flexão e Sorção de água;
- Quanto maior a concentração de canforoquinona, maior é o grau de Amarelamento do compósito (+b*), assim como maior é o Grau de Conversão;
- Grau de conversão e Solubilidade estão relacionados, ou seja, quanto menor o Grau de Conversão, maior a Solubilidade do compósito. O mesmo ocorre para o Módulo de Elasticidade, relacionado ao Grau de Conversão, porém, são diretamente proporcionais;
- Os compósitos 6 a 10 obtiveram os maiores valores de Grau de Conversão e Módulo de Elasticidade, sendo que o último obteve o menor valor de Solubilidade. Não houve diferença estatística para Sorção de água e Resistência à Flexão entre os compósitos.

REFERÊNCIAS

- [1] Peutzfeldt A, Asmussen E. Hardness of restorative resins: effect of camphorquinone, amine, and inhibitor. *Acta Odontol Scand* 1989;47:229-231.
- [2] Bowen RL, Argentar H. Amine accelerators for methacrylate resin systems. *J Dent Res* July-August 1971.
- [3] Kwon TY, Bagheri R, Kim YK, Kim KH, Burrow MF. Cure mechanisms in materials for use in esthetic dentistry. *J Invest and Clin Dent* (2012);3:3-16.
- [4] Sabatini C, Campillo M, Aref J. Color stability of tem resin-based restorative materials. *J Esthet Restor Dent* 2012;24:185-200.
- [5] Asmussen E. Factors affecting the color stability of restorative resins. *Acta Odontol Scand* 1983;41:11-18.
- [6] Lepri CP, Palma-Dibb RG. Surface roughness and color change of a composite: Influence of beverages and brushing. *Dent Mater J* 2012;31(4):689-696.
- [7] Ardu S, Gutemberg D, Krejci I, Feilzer AJ, Di Bella R, Dietschi D. Influence of water sorption on resin composite color and color variation amongst various composite brands with identical shade code: An in vitro evaluation. *J Dent* 39s 2011;e37-e44.
- [8] Kang A, Son SA, Hur B, Kwon YH, Ro JH, Park JK. The color stability of silorane- and methacrylate-based resin composites. *Dent Mater J* 2012;31(5):879-884.
- [9] Taira M, Urabe H, Hirose T, Wasaka K, Yamaki M. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins. *J Dent Res* 1988;67(1):24-28.
- [10] El-Safty S, Akhtar R, Silikas N, Watts DC. Nanomechanical properties of dental resin-composites. *Dent Mater* 2012.
- [11] Moraes RR, Sinhoreti MAC, Correr-Sobrinho L, Ogliari FA, Piva E, Petzhold CL. Preparation and evaluation of dental resin luting agents with increasing content of bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate. *J Biomater Appl* 2010;24:453-473.
- [12] Schneider LFJ, Cavalcante LM, Silikas N. Shrinkage stresses generated during resin-composite applications: A review. *J Dent Biomech* 2010.
- [13] Obici AC, Sinhoreti MAC, corer-Sobrinho L, Góes MF, Consani S. Evaluation of mechanical properties of Z250 composite resin light-cured by different methods. *J Appl Oral Sci* 2005;13(4):393-398.
- [14] Kikuti WY, Chaves FO, Di Hipólito V, Rodrigues FP, D'Alpino PHP. Fracture resistance of teeth restored with different resin-based restorative systems. *Braz Oral Res* 2012;26(3)

- [15] Jo LJ, Shenoy KK, Shetty S. Flexural strength and hardness of resins for interim fixed partial dentures. *Indian J Dent Res* 2011;22(1):71-76.
- [16] Hadis MA, Shortall AC, Palin WM. Competitive light absorbers in photoactive dental resin-based materials. *Dent Mater* 2012;28:831-841
- [17] Ikemura K, Endo T. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. *Dent Mater J* 2010;29(5):481-501.
- [18] Rosentritt M, Shortall AC, Palin WM. Dynamic monitoring of curing photoactive resins: A methods comparison. *Dent Mater* 2010;26:565-570.
- [19] Emami N, Söderholm K-J M. Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. *J Mater Sci: Mater Med* 2005;16:47-52.
- [20] Musanje L, Ferracane JL, Sakaguchi RL. Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. *Dent Mater* 2009;25:994-1000.
- [21] Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater* 1993;9:246-251.
- [22] Furuse AY, Mondelli J, Watts DC. Network structures of Bis-GMA/TEGDMA resins differ in DC, shrinkage-strain, hardness and optical properties as a function of reducing agent. *Dent Mater* 2011;27:497-506.
- [23] Shin DH, Rawls HR. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. *Dent Mater* 2009;25(8):1030-1038.
- [24] Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res* 2002;81(2):114-118.
- [25] Yoshida K, Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent* 1994;22:296-299.
- [26] Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 1990;6:241-249.
- [27] Miranda DA. Effect of light curing tip distance and different mouthrinses on the sorption and solubility of a nanofilled composite [dissertação]. Piracicaba: UNICAMP/FOP; 2010.
- [28] Moraes RR. Influence of Bis-EMA4 on degree of conversion, flexural strength and elastic modulus of experimental resin luting agents [dissertação]. Piracicaba: UNICAMP/FOP; 2007.

- [29] Moraes RR. Effect of Bis-EMA4 on physical properties of experimental resin luting agents [dissertação]. Piracicaba: UNICAMP/FOP; 2007.
- [30] Shin DH, Rawls HR. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. *Dental Materials*, 2009 August; 25(8): 1030-1038).
- [31] Pearson GJ, Longman CM. Water sorption and solubility of resin-based materials following inadequate polymerization by a visiblelight curing system. *J Oral Rehabil* 1989; 16:57-61.
- [32] Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials* 2007;28:3757-85.
- [33] Hosoya Y. Five-year color changes of light-cured resin composites: influence of light-curing times. *Dental Materials* 1999;15(4):268-74.
- [34] Vichi A, Ferrari M, Davidson CL. Color and opacity variations in three different resin-based composite products after water aging. *Dental Materials* 2004;20(6):530-4.

APÊNDICE

Pranchas de Figuras



Figura 1 – Material utilizado na dissertação. Dez compósitos experimentais, com concentrações e proporções diferentes, em peso, de CQ e DABE

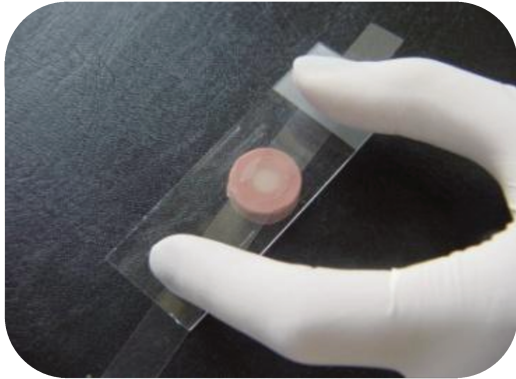


Figura 2 – Confeção das amostras

- A. Adaptação da tira de poliéster e lâmina de vidro sobre o composto
- B. LED Rádi Cal (SDI, Victoria, Australia - 800 mW/cm^2)

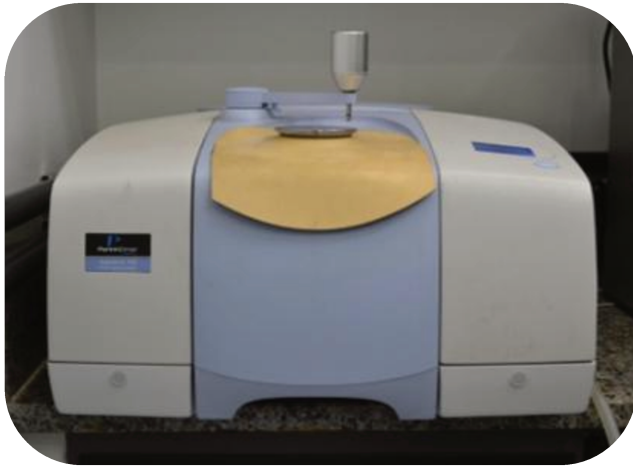


Figura 3 – Espectrofotômetro utilizado para o teste de Grau de Conversão



Figura 4 – Máquina de Ensaio Universal Instron, utilizado para os testes de Resistência à Flexão e Módulo de Elasticidade



Figura 5 – Balança utilizada nas pesagens dos testes de Sorção e Solubilidade)



Figura 6 – Espectrofotômetro CM-700d (Minolta, Corp., Ramsey, NJ, USA) utilizado para o teste de Amarelamento.