



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**

CAIO FELIPE DE ALMEIDA NOBRE

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE UM COMPÓSITO RESINOSO
EXPERIMENTAL CONTENDO COMO CO-INICIADOR TRIS
(TRIMETILSILIL) SILANO**

**CHEMICAL PHYSICAL PROPERTIES OF EXPERIMENTAL RESIN BASED
COMPOSITE WITH TRIS (TRIMETHYLSILYL) SILANO**

PIRACICABA-SP

2020

Caio Felipe De Almeida Nobre

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE UM COMPÓSITO RESINOSO EXPERIMENTAL
CONTENDO COMO CO-INICIADOR TRIS (TRIMETILSILIL) SILANO

CHEMICAL PHYSICAL PROPERTIES OF EXPERIMENTAL RESIN BASED
COMPOSITE WITH TRIS (TRIMETHYLSILYL) SILANO

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Materiais Dentários.

Dissertation presented to the Piracicaba Dental School of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Dental Materials.

Orientador: Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Caio Felipe De Almeida Nobre, e orientada pelo Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti.

PIRACICABA-SP

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Piracicaba
Marilene Girello - CRB 8/6159

N669a Nobre, Caio Felipe de Almeida, 1995-
Análise-físico química de um compósito resinoso experimental contendo como co-iniciador tris(trimetilsilil) silano / Caio Felipe de Almeida Nobre. – Piracicaba, SP : [s.n.], 2020.

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

1. Resinas compostas. 2. Fotoiniciadores dentários. 3. Pigmentação. 4. Cor. 5. Polimerização. 6. Estabilidade. I. Sinhoreti, Mário Alexandre Coelho, 1969-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Chemical physical properties of experimental resin based composite with tris (trimethylsilyl) silano

Palavras-chave em inglês:

Composite resins

Photoinitiators, dental

Pigmentation

Color

Polymerization

Stability

Área de concentração: Materiais Dentários

Titulação: Mestre em Materiais Dentários

Banca examinadora:

Mário Alexandre Coelho Sinhoreti [Orientador]

Bruna Marin Fronza

Marcelo Giannini

Data de defesa: 18-02-2020

Programa de Pós-Graduação: Materiais Dentários

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-6436-2006>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6017097466204129>



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 18 de Fevereiro de 2020, considerou o candidato CAIO FELIPE DE ALMEIDA NOBRE aprovado.

PROF. DR. MÁRIO ALEXANDRE COELHO SINHORETI

PROF^a. DR^a. BRUNA MARIN FRONZA

PROF. DR. MARCELO GIANNINI

A Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pela vida e pelos momentos maravilhosos que ele me proporcionou; por sempre estar comigo e pela maravilhosa família que ele me deu.

Ao meu pai **Paulo Tome Nobre Neto** pelo direcionamento na minha carreira, pelos ensinamentos, apoio e por ser meu eterno tutor. Amo você.

A minha Mãe **Maria Ivonete Almeida da Silva Nobre** por sempre me apoiar nas minhas escolhas, por ser minha incentivadora pessoal e ter dedicado sua vida a cuidar de mim.

Ao meu orientador **Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti** por ser um orientador de verdade e sem igual! Mesmo sem me conhecer, o senhor me acolheu como aluno e me deu muito mais do que eu poderia esperar de um orientador. Acima de tudo, o senhor é para mim uma inspiração como ser humano e profissional e um tutor que a vida me presenteou. O senhor é responsável por tudo que conquistei durante o meu mestrado e a isso serei eternamente grato!

Ao meu amigo e co-autor deste trabalho **Prof. Dr. Victor Pinheiro Feitosa** pelo apoio na realização deste e de tantos outros projetos, além de todo o incentivo para minha formação.

Ao meu amigo e co-autor deste trabalho **Dr. Gabriel Abuna** pelo apoio na realização deste. Você é uma pessoa admirável e foi peça fundamental.

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba (UNICAMP), na pessoa do seu diretor, o **Prof. Dr. Francisco Haiter Neto** e do seu Diretor Associado, o **Prof. Dr. Flávio Henrique Baggio Aguiar**.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)**
- Processo nº 132531/2018-6 pela concessão de bolsa de estudos durante meu mestrado.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**
- código de financiamento 001 pela concessão de recursos dos materiais necessários para realização deste trabalho.

A todos os professores da Área Materiais Dentários: **Américo Bortolazzo Correr, Lourenço Correr Sobrinho, Mario Fernando De Goes, Regina Maria Puppim Rontani e Simonides Consani**, por todos os ensinamentos e pelo crescimento profissional que me propiciaram durante as disciplinas do mestrado.

Ao engenheiro mecânico **Marcos Blanco Cangiani** e a funcionária **Selma Segalla Barbosa** pela disposição e auxílio na condução das etapas laboratoriais deste estudo.

Aos grandes amigos e parceiros da turma do café: **Vitaliano, Eduardo, Marcus, Pelúcio, Paulo e Victor**. Obrigado pela amizade, pelos cafés, churrascos e pelos bons momentos que me proporcionaram nesses dois anos de mestrado.

Aos colegas de mestrado **May Anny, Carol, Patrícia, Gabriela, Ludmila e Renan** por todo aprendizado que adquirimos juntos ao longo desses dois anos.

Aos amigos do doutorado pela receptividade que tiveram comigo desde quando me mudei para Piracicaba: **Joanisa, Renally, Marina, Isaac, Aila, Jéssica e Lincoln**. Obrigado pelos ótimos momentos que vivemos juntos.

Aos amigos de outros programas de pós-graduação adquiridos com o tempo: **Raissa, Rafael, Carol, Mirelle, Olívia, Mariana, Talita, Borgato**.

A minha namorada **Mariana Itaborai Moreira Freitas** a quem sou eternamente grato pela ajuda e apoio que me deu nos momentos difíceis. Seus conselhos me levaram até onde estou. Muito obrigado!

A todos professores da **Centro Universitário Católica de Quixadá** que possibilitaram minha formação como cirurgião-dentista, da qual tenho tanto orgulho.

A toda minha maravilhosa **família** pela harmonia, amor e carinho que sempre tiveram comigo, por terem participado da minha formação pessoal e, mesmo de longe, me apoiado para alcançar meus sonhos.

A todos aqueles que de alguma forma torceram por mim e me apoiaram. Aqueles que sempre me desejaram o bem.

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O objetivo no presente estudo foi avaliar as propriedades físico-químicas de um compósito resinoso utilizando Tris (trimetilsilil) silano (TTMSS) como co-iniciador. Foram confeccionados seis compósitos experimentais contendo 35% em peso de matriz orgânica (10,2% em peso de BisGMA, 11,1% em peso de BisEMA10 e UDMA e 2,1% em peso de TEGDMA) e 65% de carga (13% em peso de sílica e 52% em peso de BaBSiO₂). Assim os 6 grupos foram: TD0.5 (0,2% CQ/ 0,5% TTMSS/ 0,5% DPIHP); TD1 (0,2% CQ/ 1% TTMSS/ 0,5% DPIHP); DTD (0,2% CQ/ 0,25% TTMSS/ 0,25% DMAEMA/ 0,5% DPIHP); DT (0,2% - CQ/ 0,25% -TTMSS/ 0,25% DMAEMA); T0.5 (0,2% - CQ/ 0,5% -TTMSS); C (0,2% - CQ/ 0,5% -DMAEMA). Os testes de Grau de Conversão e Taxa de Polimerização foram realizados por espectroscopia Micro Raman (n=5). Para o teste de alteração de cor foram utilizadas amostras em forma de disco (10 mm x 1 mm; n = 5) submetidas a envelhecimento por luz UV, onde ΔE_{00} de cada amostra foi calculado pela fórmula CIEDE2000. A profundidade de cura por dureza Knoop foi realizada em profundidades de 200 μ m, 1 mm, 2 mm e 3 mm da superfície superior a inferior das amostras (n=5). Amostras em forma de barra (10 mm x 2 mm x 2 mm) (n = 10) foram confeccionadas e submetidas ao teste de flexão de três pontos. O teste de Tensão de Contração foi realizado utilizando-se máquina de ensaio universal. Barras de vidro (diâmetro de 4 mm; comprimento de 13 e 54 mm) foram fixadas e alinhadas, deixando 1mm de espaço entre as superfícies onde os compósitos experimentais foram polimerizados. Com os resultados foi possível verificar que TTMSS a 0,5 % reduziu a taxa de conversão, resultando em menor contração de polimerização sem reduzir as propriedades mecânicas dos compósitos experimentais. A associação de DMAEMA com TTMSS formou radicais que reduziram a eficiência da polimerização e a substituição de DMAEMA não alterou a cor dos compósitos experimentais. Dessa forma, foi possível concluir que a substituição de DMAEMA por TTMSS possibilitou a redução das tensões de contração de polimerização. A associação dos co-iniciadores em um compósito reduziu a eficiência da polimerização. Além disso, a utilização de TTMSS não alterou a cor dos compósitos experimentais.

Palavras-Chave: Resinas compostas. Fotoiniciadores dentários. Pigmentação. Cor. Estabilidade. Polimerização.

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the incorporation of Tris (trimethylsilyl) silane (TTMSS) as co-initiator in the resin-based composite. Six RBC were made containing 35 wt% of organic matrix (10.2 wt% BisGMA, 11.1 wt% BisEMA10 and UDMA and 2.1 wt% TEGDMA) and 65% filler (13 wt% fumed silica and 52 wt% BaBSiO₂). The 6 groups were: TD0.5 (0.2 wt% CQ/ 0.5 wt% TTMSS/ 0.5 wt% DPIHP); TD1 (0.2 wt% CQ/ 1 wt% TTMSS/ 0.5 wt% DPIHP); DTD (0.2 wt% CQ/ 0.25 wt% TTMSS/ 0.25 wt% DMAEMA/ 0.5 wt% DPIHP); DT (0.2 wt% - CQ/ 0.25 wt% -TTMSS/ 0.25 wt% DMAEMA); T0.5 (0.2 wt% - CQ/ 0.5 wt% -TTMSS); C (0.2 wt% - CQ/ 0.5 wt% -DMAEMA). Degree of Conversion and Rate of Polymerization tests were performed by Micro-Raman spectroscopy (n=5). The polymerization rate was used the same parameter and the blends were scanned 14 times for 40s. For the Color Change Analysis test, disc-shaped specimens (10 mm in diameter and 1 mm thick; n=5) were used. The specimens were UV-light aged and ΔE_{00} of each specimen was calculated using a spectrophotometer with the CIEDE2000 formula. Depth of Cure by Knoop hardness were performed on depths of 200 μm , 1 mm, 2 mm and 3 mm from the top to bottom surface of each specimen (semicircular: 3 mm in depth and 4 mm in internal diameter; n=5). Bar-shaped specimens (10 mm x 2 mm x 2 mm) (n=10) were made to Flexural Strength and Flexural Modulus submitted to three-point bending test using a universal testing machine. Polymerization Shrinkage Stress was analyzed using the universal testing machine method. Glass rods (diameter, 4 mm; 13 and 54 mm in length) were aligned, leaving a vertical gap of 1 mm between the rods and the composites between them were light-cured. A video extensometer was placed perpendicular to the gap in order to calculate the strain (in μm) between the two rods. As the results it was possible to observe that the use of 0.5 wt% TTMSS decrease Rate of Polymerization and Polymerization Shrinkage Stress, without reducing the mechanical properties of the RBC. The amine radicals of DMAEMA can react with TTMSS reducing the maximum polymerization rate and RCB with TTMSS were not decrease the color change. According to the results, it was possible to conclude that replacing DMAEMA with TTMSS enabled a reduction in PSS. However, combining between TTMSS and DMAEMA reduced the R_p and the RBC with TTMSS did not reduce the yellowing effect.

Key Words: composite resins. Dental Photoinitiator. Pigmentations. Colors. Light-Curing of Dental Resins.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 ARTIGO: Propriedades físico-químicas de compósitos experimentais utilizando tris (trimetilsilil) silano.....	14
3 CONCLUSÃO.....	30
REFERÊNCIAS	31
ANEXOS.....	32
ANEXOS 1 Submissão do artigo ao periódico.....	32
ANEXOS 2 Verificação de originalidade e prevenção de plágio.....	33

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos resinosos têm sido o material restaurador direto de primeira escolha na Odontologia desde a década de 1960, devido suas excelentes propriedades estéticas e adequada resistência mecânica (Lu et al. 2005). Os materiais restauradores devem mimetizar as estruturas dentais, garantindo forma, cor, função e longevidade (Lynch et al. 2014). Evidências significativas mostram uma durabilidade relativamente curta para compósitos, devido à caries recidivantes e descolorações em ambiente bucal (Ferracane et al. 1985; Uchida et al. 1998; Sadowsky 2006; Opdam et al. 2007).

A contração de polimerização é responsável pelo descolamento marginal que leva ao surgimento de fendas, causando microinfiltrações que podem levar a necessidade de substituição desses materiais (Opdam et al. 2010; Ferracane and Hilton 2016). Esse encolhimento é inevitável devido à natureza da polimerização vinil desses sistemas, que envolve redução nas dimensões intermoleculares e no volume livre do material, gerando tensões internas que são transferidas para as interfaces de adesão com a estrutura dentária, podendo ocasionar trincas, fraturas e fendas marginais (Park and Ferracane 2006; Yamamoto et al. 2011; Ferracane and Hilton 2016). Muitos fatores podem influenciar nessa tensão, como: o tamanho, o tipo dos monômeros, o processo de formação de cadeias, a taxa da reação e as características cavitárias onde esse material é empregado (Mantri and Mantri 2013).

O sistema iniciador/co-iniciador mais utilizado nos compósitos restauradores a base de metacrilato é formado pela CQ e uma amina alifática (dimetil aminoetil metacrilato - DMAEMA). A descoloração desses materiais é causada por alguns fatores como a oxidação do co-iniciador a base de amina e polimerização incompleta do material (Ferracane et al. 1985; De Oliveira et al. 2015b). A canforquinona (CQ) devido ao agrupamento de dicetonas, necessita da presença de um co-iniciador. Após a exposição à luz, a CQ transita para um estado excitado, combinando-se aleatoriamente com o co-iniciador amina, fazendo com que a reação progrida por transferência de elétrons do co-iniciador para o átomo de carbono em CQ, que recebe um próton (H^+) e gera um radical livre à base de carbono que é capaz de iniciar a reação de polimerização. Durante esse processo, a propagação desses radicais fica limitado pela viscosidade adquirida pelo polímero durante o processo de cura, resultando em aminas residuais. Essas aminas não reagidas têm ligações duplas, capazes de absorver a luz UV, transportando-as para estados de energia excitados. Essas moléculas ativas são capazes de reagir com outras moléculas, como monômeros ou impurezas, e a partir dessa reação, formar

sistemas chamados de centros de cores ou cromóforos (Taira et al. 1994; Neumann et al. 2006; De Oliveira et al. 2015a).

A utilização da DMAEMA se dá pelo fato de sua cadeia estrutural básica e também pelo alto grau de eficiência em polimerização (Wang et al. 2006). Acredita-se que a rápida taxa de conversão de matrizes resinosas atuais acaba limitando à difusão das reações de terminação e propagação, resultando em monômeros residuais. A liberação de monômeros não reagidos dos compósitos pode estimular o crescimento de bactérias ao redor da restauração e causar reações alérgicas. Além disso, componentes não reagidos que permanecem na matriz resinosa podem atuar como plastificantes, reduzindo a resistência mecânica do compósito (Taira et al. 1994; Hansel et al. 1998; Sideridou and Achilias 2005).

A busca por novos tipos de co-iniciadores tem sido constante e necessária para o aperfeiçoamento dos compósitos restauradores. Um composto chamado tris (trimetilsilil) silano (TTMSS), que foi sintetizado por Gilman e colaboradores em 1965, vem sendo utilizado como agente radical (Chatgialiloglu et al. 1988) atuando como co-iniciador de compósitos contendo CQ. Estudos mostraram que o radical TTMSS foi utilizado em sistemas de foto-iniciação relatando as seguintes características: baixo potencial de ionização e reatividade para a adição de duplas ligações, caracterizada pela formação de cátions de silílio (Lalevée et al. 2007, 2011; Song et al. 2016). Uma lenta captação de hidrogênio nos sistemas CQ / TTMSS, pode limitar a concentração de radicais livres, aumentando o tempo de cura (Lalevée et al. 2008). Acredita-se que retardar o tempo de cura tem efeito na melhora da mobilidade da reação, permitindo que as reações ocorram antes do início da autodesaceleração, aumentando a resistência mecânica dos polímeros (Odian). Essas moléculas necessitariam de um pouco mais de energia para uma conduzir a uma polimerização satisfatória. Para tentar solucionar esse tipo de problema, o sal de hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPIHP) tem sido amplamente utilizado, sendo capaz de atuar em conjunto com os co-iniciadores, acelerando a taxa de polimerização. O DPIHP atua nas moléculas do fotoiniciador (CQ), substituindo radicais terminais inativos por radicais fenil ativos, gerando radicais fenil ativos adicionais, que contribuem positivamente polimerização (Ye et al. 2009).

Portanto, conhecendo as limitações dos compósitos resinosos, o objetivo deste estudo foi utilizar novos sistemas de co-iniciadores para atuar com CQ, diminuindo a tensão de contração de polimerização, sem alterar as propriedades mecânicas. Neste estudo, está sendo proposto um sistema de fotoiniciação formado por CQ/TTMSS e CQ/TTMSS/DMAEMA

além de variáveis para esse sistema, como o uso do sal de iodônio hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPIHP) que atuaria como um acelerador de elétrons.

2 ARTIGO:

Propriedades físico-químicas de compósitos experimentais utilizando tris (trimetilsilil) silano.

Abstract

OBJETIVO: O objetivo deste estudo foi avaliar a incorporação de tris (trimetilsilil) silano (TTMSS) como co-iniciador em compósitos resinosos.

MATERIAIS E MÉTODOS: Foram confeccionados seis compósitos experimentais contendo 35% em massa de matriz orgânica e 65% de carga. Foram confeccionados 6 grupos experimentais: C (0,2% - CQ/ 0,5% -DMAEMA), TD1 (0,2% CQ/ 1% TTMSS/ 0,5% DPIHP); DTD (0,2% CQ/ 0,25% TTMSS/ 0,25% DMAEMA/ 0,5% DPIHP); DT (0,2% - CQ/ 0,25% -TTMSS/ 0,25% DMAEMA); T0.5 (0,2% - CQ/ 0,5% -TTMSS); TD0.5 (0,2% CQ/ 0,5% TTMSS/ 0,5% DPIHP). As formulações experimentais foram caracterizadas quanto ao grau de conversão (DC), taxa de polimerização (R_p), análise de mudança de cor (CC), profundidade de cura por perfis de dureza Knoop (KHN), resistência à flexão (FS), resistência à flexão (FS), módulo de flexão (FM) e teste de tensão de contração de polimerização (PSS).

RESULTADOS: O grupo TD0.5 diminuiu o R_p e o PSS, sem reduzir as propriedades mecânicas do compósito experimental. Os radicais de DMAEMA reagiram com o TTMSS, reduzindo a taxa de polimerização, e o compósito sem DMAEMA não diminuiu a mudança de cor.

CONCLUSÃO: O uso de 0,5% em peso do TTMSS com 0,5% em peso de DPIHP diminuiu a tensão de contração de polimerização sem reduzir as propriedades mecânicas dos compósitos experimentais. A substituição do DMAEMA pelo TTMSS não reduziu o amarelecimento dos compósitos experimentais.

1. Introdução

Os compósitos à base de resina (RBCs) têm sido a primeira escolha em Odontologia para procedimentos restauradores diretos, devido às suas excelentes propriedades estéticas, resistência e durabilidade (1). Os materiais restauradores devem substituir a estrutura dentária perdida ou danificada garantindo forma, função e estética. No entanto, esses materiais apresentam descolorações e contração volumétrica, que muitas vezes levam à necessidade de sua substituição (2,3). A mudança de cor dos compósitos resinosos pode ser causada por fatores intrínsecos e extrínsecos. Causas intrínsecas, podem ser associadas a oxidação de

aminas e a cura incompleta do material; já as causas extrínsecas, normalmente estão relacionadas à irradiação ultravioleta (UV), aquecimento, exposição à água e a formação de cromóforos. (4).

O sistema de fotoiniciadores mais utilizado nos compósitos resinosos atuais são formulados principalmente por canforquinona (CQ) e metacrilato de 2- (dimetilamina) etil (DMAEMA). O uso do DMAEMA como co-iniciador se deve à sua cadeia estrutural básica e ao alto grau de eficiência na polimerização (5). No entanto, o rápido desenvolvimento polimérico da rede causado por DMAEMA foi considerado um dos fatores responsáveis por aumentar a tensão de contração da polimerização, impedindo a liberação de tensões durante a cura, o que contribui para o aumento da tensão de contração nas interfaces de união (6). Além disso, este co-iniciador possui algumas limitações, como sensibilidade à inibição pelo oxigênio, potencial citotóxico e alterações de cor devido a amins residuais (7,8). A degradação das amins residuais e a oxidação das ligações duplas de carbono são responsáveis pela formação de compostos amarelados que podem afetar a estabilidade da cor destes compósitos resinosos. (3,4).

Um composto de organossilício conhecido como tris (trimetilsilil) silano (TTMSS), que foi sintetizado por Gilman e colaboradores em 1965(9), é um agente redutor eficaz para halogenetos orgânicos, que funciona por um mecanismo de radicais livres. Este composto tem sido usado em pesquisas de laboratório devido ao seu potencial para se comportar como agente radical (10). Estudos anteriores mostraram que o radical TTMSS pode ser usado em sistemas de cura e apresenta propriedades como baixo potencial de ionização pela formação de cátions silílicos e alta reatividade para ligações duplas (11–13). Além disso, o TTMSS não apresenta respostas tóxicas biológicas (14). No entanto, a eficiência no grau de conversão é reduzida pela necessidade de mais energia para iniciar a cura, atrasando o tempo de polimerização. Dessa forma, o polímero é formado em estágios mais lentos em um processo de crescimento por etapas, reduzindo a magnitude dos efeitos viscoelásticos na tensão interna e interfacial por meio do regime pré-gel estendido. Com isso, aumenta-se a difusão e permite-se que mais reações ocorram antes da cura, diminuindo os monômeros residuais e a tensão de contração (6,13,15). No entanto, para tentar solucionar essa necessidade energética, o sal hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPIHP) tem sido utilizado, trabalhando em conjunto com os co-iniciadores, acelerando a taxa de polimerização. O sal de iodônio é responsável tanto pela regeneração das moléculas do fotossensibilizador, substituindo os radicais terminais inativos como na geração adicional de radicais fenil ativos (16).

Assim, o objetivo neste estudo foi avaliar a influência do TTMSS como co-iniciador para CQ na tensão de contração da polimerização, propriedades mecânicas, alteração de cor e grau de conversão de compósitos experimentais. As hipóteses nulas testadas foram: 1) O uso do TTMSS não reduziria a tensão de contração da polimerização dos compósitos experimentais; 2) O uso do TTMSS não diminuiria as propriedades mecânicas dos compósitos experimentais; e 3) O uso do TTMSS não melhoraria a estabilidade de cor dos compósitos experimentais quando comparados aos materiais contendo DMAEMA.

2. Materiais e Métodos

2.1. Formulação dos compósitos experimentais

Os monômeros usados na formulação experimental das resinas compostas estão listados na Tabela 1. Os monômeros foram misturados usando um dispositivo de mistura (SpeedMixer, DAC 150.1 FVZ- K, Hauschild Engineering, Hamm, Germany) por 40s a 2400 rpm.

Tabela 1 - Formulação da matriz orgânica dos compósitos de resina experimental.				
Material	Composto	Índice de refração	Concentração (p/%)	Fabricante
Monômero	Bis-GMA	1,552	10,15	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA
	Bis-EMA	1,535	11,375	
	UDMA	1,461	11,375	
	TEGDMA	1,483	2,1	
Partícula	0,05 µm Silica	1,535	13	Nippon Aerosil Co. Ltd., Tokyo, Japan
	0,7 µm BaBSiO ₂	1,541	52	Esstech Inc., Essington, PA, USA

* bisfenol-A-glicidil-dimetacrilato (BisGMA); bisfenol etoxilado diglicidildimetacrilato (Bis-EMA); dimetacrilato de uretano (UDMA); dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA); Borossilicato de bário (BaBSiO₂).

Os mesmos monômeros foram usados para todos os grupos, diferindo-se apenas o sistema de fotoiniciação. No grupo controle foram utilizados apenas CQ e DMAEMA. A formulação dos sistemas e grupos iniciadores está listada na Tabela 2. Após a mistura de cada sistema co-iniciador com as misturas de monômeros, 13% em peso de sílica foi utilizado com a mistura de monômeros por 30s a 3000 rpm, seguido por 52% em peso de partículas de carga (BaBSiO₂) por 1 min a 2000 rpm. Finalmente, cada compósito foi misturado por 1 min a 2000 rpm sob uma atmosfera de vácuo de 80 mmHg.

Tabela 2 - Formulação do iniciador e co-iniciador dos compósitos experimentais.

Grupos	Abreviações	Relação Molar	Concentração (p/%)			
			CQ	TTMSS	DMAEMA	DPIHP
TTMSS 0.5%+DPIHP	TD0.5	1:2:2	0,2	0,5	-	0,5
TTMSS 1% + DPIHP	TD1	1,5:3:2	0,3	1,0	-	0,5
DMAEMA0.25%+TTMSS0.25%+DPIHP	DTD	1:1:2	0,2	0,25	0,25	0,5
DMAEMA+TTMSS	DT	1:1:1	0,2	0,25	0,25	-
CQ + DMAEMA (CONTROL)	C	1:2	0,2	-	0,5	-
TTMSS 0.5%	T0.5	1:2	0,2	0,5	-	-

2.2. Grau de Conversão (DC) e Taxa de Polimerização (Rp)

A análise espectroscópica por micro-Raman foi utilizada para avaliar o grau de conversão dos compósitos experimentais ($n = 3$). As misturas não polimerizadas foram escaneadas e depois fotopolimerizadas por 20s usando a unidade fotopolimerizadora Valo® (irradiância 1200 mW/cm^2 - Ultradent Products Inc, South Jordan, UT.). Após 600s, as amostras foram escaneadas novamente. O espectrofotômetro micro-Raman (Xplora, Horiba JobinYvon, Paris, France) foi primeiramente calibrado usando uma amostra padrão de silício fornecida pelo fabricante. O laser HeNe com potência de 3,2mW e comprimento de onda de 532nm foi empregado com resolução espacial de $1,5\mu\text{m}$, resolução espectral de $2,5\text{cm}^{-1}$ associada a lente de aumento de $10\times$ (Olympus, London, UK). Para a taxa de polimerização foi utilizado o mesmo parâmetro anteriormente obtido. As misturas foram digitalizadas 14 vezes por 40s, durante fotopolimerização por 20s (Valo®, Ultradent Products Inc., EUA). O grau de conversão e a taxa de polimerização foram calculados por meio da fórmula (17):

$$DC\% = \left(1 - \frac{R_{CURED}}{R_{UNCURED}}\right) \times 100$$

Onde R é a razão entre as alturas de 1639 cm^{-1} e 1609 cm^{-1} picos do material não curado e após a cura. Três leituras foram realizadas na superfície superior e a média foi calculada para cada amostra.

2.3. Análise de Alteração de Cor (CC)

Amostras em forma de disco (10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura; $n = 5$) de cada compósito experimental foram confeccionadas em moldes de borracha e fotopolimerizadas por 20 segundos (Valo®, Ultradent, EUA). As coordenadas CIELAB (L, a, b) de todos os compósitos foram registradas antes e após o envelhecimento da luz UV usando um espectrofotômetro (CM700d, Konica Minolta, Tokyo, Japan) com um iluminante D65.

Todas as amostras de resina composta foram envelhecidas por luz UV por 240 horas (ISO 7491:2000) a 37 °C. Para padronizar a exposição à luz UV, as amostras foram colocadas a 10 cm de distância da lâmpada UV (UV-B 313, Equilam, Diadema, SP, Brasil) (18,19). Um fundo branco ($L = 17,3$; $a = 1,8$; $b = 7,6$) foi usado para fazer as medições de cor. O ΔE_{00} de cada amostra foi calculado usando a fórmula CIEDE2000(20):

$$\Delta E_{00} = [(\Delta L/k_L \cdot S_L)^2 + (\Delta C/k_C \cdot S_C)^2 + (\Delta H/k_H \cdot S_H)^2 + R_T \cdot (\Delta C/k_C \cdot S_C) \cdot (\Delta H/k_H \cdot S_H)]^{0.5}$$

ΔL , ΔC e ΔH representam as diferenças de luminosidade, croma e matiz. R_T indica a função de rotação entre a interação nas diferenças de croma e matiz na região azul. S_L , S_C , e S_H são as funções de ponderação para leveza, croma e matiz. K_L , K_C , e K_H , — definido como 1 — são fatores paramétricos a serem ajustados de acordo com os parâmetros de visualização.

2.4. Profundidade de Cura Por Dureza Knoop (KHN)

A profundidade de cura foi avaliada pelos perfis de dureza Knoop. Cada compósito de resina experimental ($n = 5$) foi inserido em um molde de aço inoxidável feito sob medida com um entalhe semicircular de 3 mm de profundidade e 4 mm de diâmetro interno. O molde foi coberto com uma tira de poliéster e o compósito experimental foi nivelado com a superfície superior do molde usando uma lâmina de vidro e o excesso de material foi removido. Cada compósito foi fotopolimerizado (Valo®, Ultradent, USA) com 24 J/cm² (1200 mW/cm², por 20s), mantendo a ponta da luz em contato com a tira de poliéster. Após a fotopolimerização, o molde foi aberto e a amostra experimental foi inserida em posição transversal e polida com uma lixa número 1.200 (Buehler, Lake Bluff, IL, USA) para obter uma superfície plana. O teste foi realizado usando um indentador do tipo Knoop (HMV 2000, Shimadzu, Tokyo, Japan) foi aplicada uma carga estática de 100 g (0,98 N) por 10s na superfície do compósito

nas profundidades pré-determinadas de 200 µm, 1 mm, 2 mm e 3 mm da superfície superior. Para cada amostra, três endentações foram realizadas para calcular o número de dureza Knoop (KHN) de cada profundidade.

2.5. Resistência Flexural (FS), Módulo Flexural (FM)

A resistência à flexão (FS) e o módulo de flexão (FM) foram medidos usando um teste de flexão de três pontos. As amostras em forma de barra (10 mm x 2 mm x 2 mm) (n = 10) foram feitas em um molde de borracha. Após o armazenamento de 24 horas seco a 37 ° C, as amostras foram submetidas a um teste de flexão de três pontos (distância entre pontos de 0,9 mm) usando uma máquina de teste universal (Instron, model 4411, Canton, MA, EUA) a uma velocidade de 0,5 mm / min até a falha. O FS foi calculado em MegaPascal (MPa) e o FM foi calculado em GigaPascal (GPa) com as seguintes equações:

$$FS = \frac{3 \times L \times D}{2 \times W \times h^2} \quad \text{and} \quad FM = \frac{L \times D^3}{4 \times W \times h^3 \times d} \times 10^{-3}$$

Onde: L foi a carga máxima na falha (N), D foi a distância entre os suportes, W foi a largura da amostra, h foi a altura da amostra e D foi o deslocamento.

2.6. Teste de Tensão de Contração de Polimerização (PSS)

A tensão de contração da polimerização (PSS) foi analisada pelo método da máquina de ensaio universal com auxílio de uma câmera fotográfica (21). A Figura 1 mostra o desenho esquemático do aparelho utilizado. As hastes de vidro (raio de 2 mm; 13 e 54 mm de comprimento) tiveram as superfícies polidas com lixa nº 180 e, em seguida, tratada com um agente silano (Monobond). A haste de 54 mm foi presa ao equipamento superior dentro de um *slot* de 26 mm, conectado à célula de carga de uma máquina de ensaio universal (Instron 4411, Instron, Canton, MA, EUA). No suporte inferior, a haste de 13 mm foi fixada, o sistema possui uma fenda, permitindo o posicionamento do aparelho fotopolimerizador, de modo que permanecesse em contato com sua superfície polida. As hastes foram alinhadas, deixando um espaço vertical de 1 mm entre as superfícies. Uma câmera fotográfica (Nikon D3400, Nikon, Japan) foi fixada perpendicularmente ao espaço para calcular a deformação (em µm) entre as duas hastes. Foi fixada a câmera uma lente macro (Nikon 85mm, Nikon, Japan) e um *software* foi usado para detectar deslocamento nas fotos (Trackmate, Fiji, ImageJ, National Institute of Health, Bethesda, MD, USA). A conformidade do sistema foi calculada em 1,66 µm/N com

um fator C de 0,5. Além disso, a transmitância da luz através da haste de 13 mm foi de 77% da irradiância total e o tempo de exposição foi aumentado para obter a mesma exposição radiante de 24 J/cm^2 (925 mW/cm^2 por 30s). O compósito foi inserido entre as superfícies tratadas e fotopolimerizado (Valo®, Ultradent, USA) enquanto a lente macro foi utilizada para registrar a posicionamento das hastes. Após 600s, a deformação analisada pelas fotografias foi avaliada e inserida manualmente no sistema de *feedback* da máquina de ensaio universal, em duas situações de conformidade diferentes: $0,4 \mu\text{m} / \text{N}$ (representando uma restauração de Classe I) e $3 \mu\text{m} / \text{N}$ (representando uma restauração Classe II). A fórmula para calcular a soma das forças de tensão de polimerização nominal corrigida foi baseada em publicações anteriores (22). A tensão máxima foi obtida dividindo a força máxima pela área da seção transversal da barra de vidro. Três amostras foram testadas para cada grupo experimental.

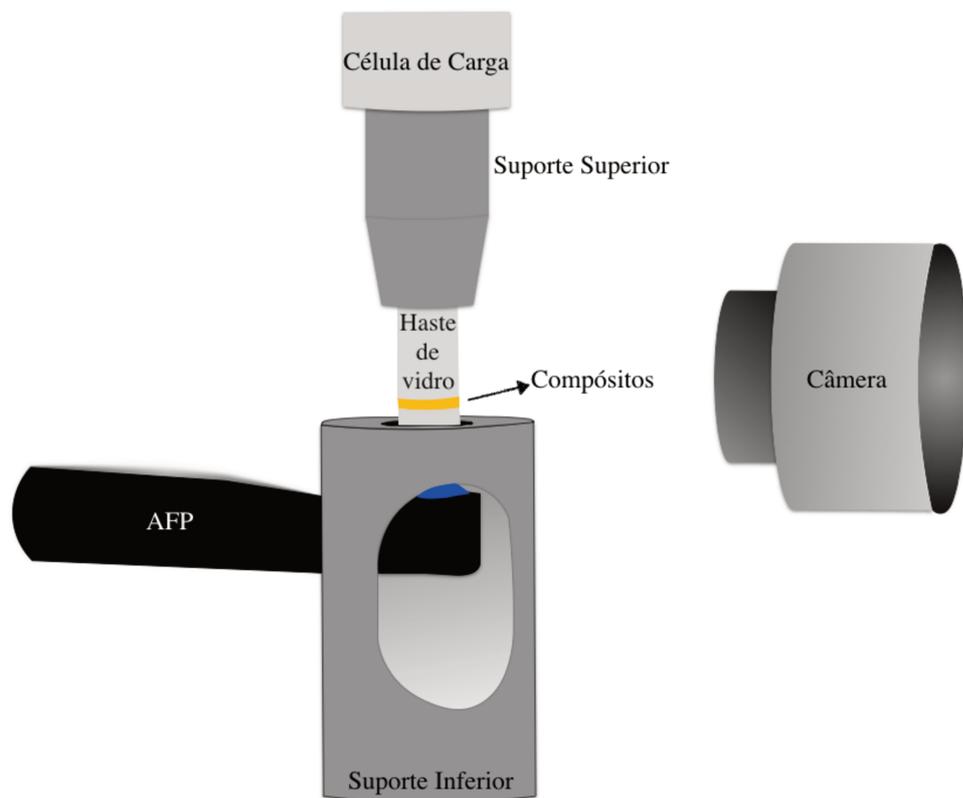


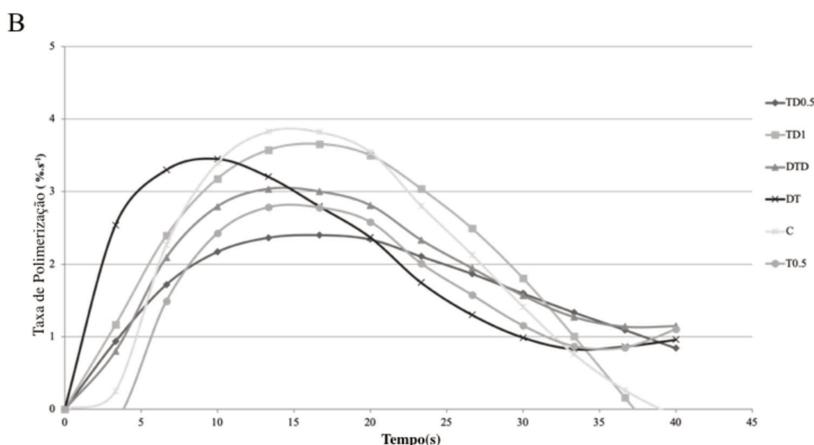
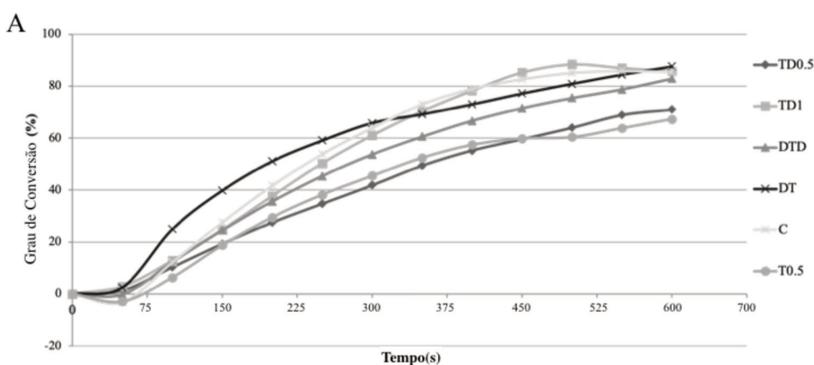
Figura 1 - Desenho esquemático da preparação das amostras para o PSS, representando uma restauração de Classe I e II.

2.7 Análise Estatística

Os dados foram verificados quanto à normalidade usando Shapiro-Wilk. As análises estatísticas foram realizadas de acordo com os diferentes delineamentos experimentais com nível de significância de $\alpha = 0,05$. Dureza Knoop e foi analisada usando uma análise de variância de medidas repetidas (*one-way* ANOVA), onde as variáveis independentes foram definidas como entre os grupos sujeitos aos compósitos experimentais e dentro dos grupos nas profundidades (0, 1, 2 e 3 mm). DC, Rp, CC, FS, FM e PSS foram analisados independentemente usando *one-way* ANOVA, onde variáveis independentes foram definidas como compósitos experimentais.

3. Resultados

A Figura 2 mostra DC e Rp para cada compósito experimental de acordo com o tipo e a concentração do sistema iniciador. Os resultados do teste de DC nas Fig. 2A e C mostram que o TD1 apresentou maior DC que todos os grupos, sem diferenças significativas de TD, DTD e C ($p = 0,571$). Da mesma forma, T0.5 apresentou DC significativamente menor que TD0.5 e TD0.5 foi significativamente menor que TD1, DT, DTD e C ($p < 0,001$). Os resultados do teste de Rp são apresentados nas figuras 2B e C. Foram encontradas maiores Rp para DT e TD1, que foram estatisticamente superiores ao grupo T0,5 e C ($p < 0,001$), que diferiram estatisticamente entre eles. TD0.5 e DTD foram estatisticamente semelhantes ($p = 0,229$).



C

Grupos	Rpmáxima(%·s ⁻¹)		DC Final(%)	
TD1	8,5±0,4	A	89,8±2,5	A
DT	8,6±0,2	A	89,1±1,8	A
C	5,3±0,2	C	85,9±2,4	A
DTD	3,3±0,4	D	85,6±1,9	A
TD0.5	4,0±0,1	D	73,2±2,8	B
T0.5	6,2±0,4	B	65,6±2,4	C

Figura 2 – A - Grau de conversão (CD,%) e B-Taxa de Polimerização (Rp,%. S-1) das resinas experimentais. (C) Rpmax (%. S-1) e DC final (%) para todos os grupos experimentais. Os valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna são estatisticamente semelhantes.

A Figura 3 mostra os resultados para o CC. As diferenças de cores foram avaliadas com a fórmula CIEDE2000 (1: 1: 1). O limiar adotado como 50: 50% de perceptibilidade (PT) e aceitabilidade (AT) correspondente a ΔE_{00} valores foram de 0,8 e 1,8 com base em publicações anteriores. Houve diferença estatística ($p = 0,00627$) apenas entre TD e TD1. No entanto, todos os grupos excederam os valores considerados visualmente perceptíveis e aceitáveis para PT e AT.

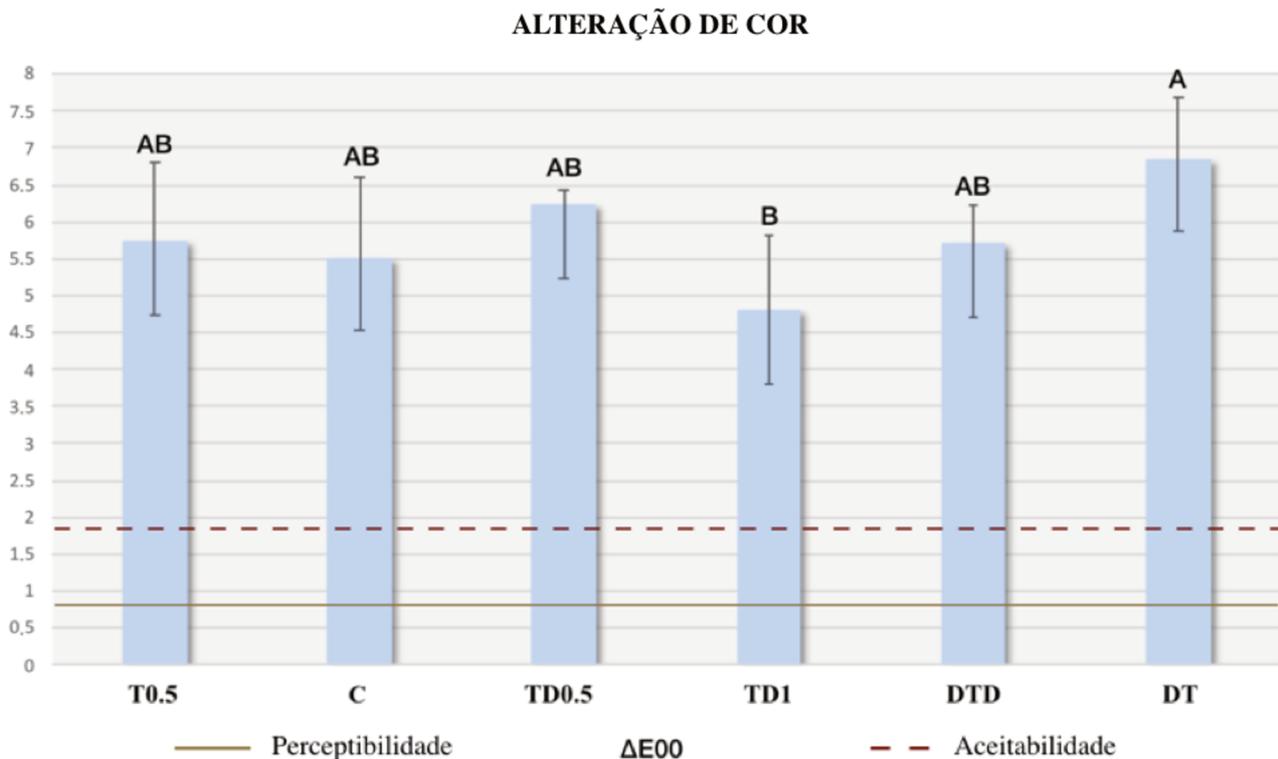


Figure 3 – Valores de ΔE_{00} para os compósitos experimentais, após envelhecimento por UV. Letras diferentes representam diferença significativa entre os grupos ($p < 0,05$).

A Tabela 3 mostra os valores médios do número de dureza Knoop (KHN) dos compósitos experimentais de acordo com diferentes profundidades. Todos os compósitos apresentaram diferenças estatísticas entre topo (0 mm) e fundo (3 mm), exceto DTD e TD1 ($p = 0,254$). Em todas as profundidades, os maiores valores médios foram encontrados para TD0.5, que mostraram diferenças estatísticas de TD, C e T0.5 ($p < 0,0001$), mas sem diferença significativa de TDD e TD1 ($p = 0,769$). O DT não diferiu de T0,5 e C em todas as

profundidades ($p = 0,243$), produzindo diferenças significativas em relação ao DTD em 2 mm e 3 mm e TD1 em 3 mm ($p < 0,0001$). DTD, DT1, DT, C e T0.5 não diferiram entre si a 1 mm de profundidade.

Tabela 3 – Número médio de dureza Knoop (KHN (\pm desvio padrão) valores médios dos compósitos experimentais em diferentes profundidades.

Grupos	Profundidades (mm)							
	0 mm		1 mm		2 mm		3 mm	
TD0.5	50,5 \pm 3,8	A,a	49,5 \pm 3,0	A,a	45,8 \pm 4,9	AB,a	40,0 \pm 7,4	B,a
DTD	42,9 \pm 7,0	A,ab	42,3 \pm 8,0	A,ab	41,5 \pm 11,3	A,ab	37,2 \pm 6,4	A,a
TD1	41,3 \pm 12,2	A,abc	40,1 \pm 10,7	A,ab	39,2 \pm 12,6	A,abc	36,1 \pm 9,5	A,a
DT	40,2 \pm 9,0	A,bcd	37,5 \pm 6,12	AB,b	30,4 \pm 5,7	B,cd	10,7 \pm 4,2	C,b
C	31,8 \pm 7,2	A,cd	35,9 \pm 8,0	A,b	29,4 \pm 6,6	A,d	14,2 \pm 2,9	B,b
T0.5	31,4 \pm 6,3	A,d	36,9 \pm 7,0	A,b	33,6 \pm 6,5	A,bcd	11,8 \pm 5,7	B,b

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística na linha e letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística na coluna ($p < 0,05$).

A Tabela 4 mostra os valores médios de FS e FM de cada compósito experimental. Em relação ao FS, o TD0.5 apresentou o maior valor médio e diferiu de C, DTD e DT ($p < 0,0001$). O TD1 e o T0.5 apresentaram valores médios intermediários e não diferiram de TD0.5 e C. Em relação à FM, o TD0.5 apresentou o maior valor médio e diferiu de C, DTD e DT ($p < 0,0001$). TD1 e T0.5 apresentaram valores médios intermediários e não diferiram de TD0.5 e C. DTD e DT apresentaram os menores valores médios e diferiram dos demais grupos.

Tabela 4 - Valores médios da resistência à flexão (MPa \pm desvio padrão) e do módulo de flexão (GPa \pm desvio padrão) dos compósitos experimentais.

Grupos	Resistência Flexural (MPa)		Módulo Flexural (GPa)	
	Valor	Letras	Valor	Letras
TD0.5	145,2 \pm 4,4	A	3,5 \pm 0,4	A
TD1	133,0 \pm 6,8	AB	3,2 \pm 0,4	AB
T0.5	125,5 \pm 6,1	AB	3,0 \pm 0,5	AB
C	120,8 \pm 7,2	BC	2,9 \pm 0,4	B
DTD	102,4 \pm 3,4	CD	2,3 \pm 0,2	C
DT	95,7 \pm 3,6	D	2,0 \pm 0,2	C

Letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa na coluna ($p < 0,05$).

A Tabela 5 mostra os valores médios de PSS (MPa) dos compósitos experimentais em duas situações diferentes de conformidade (Classe I e Classe II). Para todos os compósitos experimentais, o sistema Classe I apresentou valores médios de PSS mais altos do que a Classe II ($p = 0,0007$). No sistema de conformidade classe I, o TD0.5 apresentou os menores valores médios de PSS e diferiu dos demais Grupos, com exceção do DT ($p < 0,0001$). TD1 e C apresentaram os maiores valores de PSS. T0.5, DTD e DT apresentaram valores médios de PSS e não diferiram entre si. Em relação ao sistema de conformidade Classe II, todos os compósitos experimentais não diferiram entre si.

Tabela 5 - Valores médios de PSS (MPa \pm desvio padrão) dos compósitos experimentais de acordo com diferentes conformidades.

Groups	0,4 $\mu\text{m}/\text{mm}$ (Class I)		0,3 $\mu\text{m}/\text{mm}$ (Class II)	
TD1	6,7 \pm 0,7	A,a	1,5 \pm 0,4	B,a
C	6,6 \pm 0,1	A,a	1,5 \pm 0,4	B,a
T0.5	5,4 \pm 0,7	A,b	1,3 \pm 0,5	B,a
DTD	5,3 \pm 0,4	A,b	1,3 \pm 0,4	B,a
DT	4,2 \pm 1,6	A,bc	1,1 \pm 0,2	B,a
TD0.5	3,2 \pm 0,1	A,c	1,1 \pm 0,2	B,a

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística na linha e letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística na coluna ($p < 0,05$).

4. Discussão

A primeira hipótese de que o uso do TTMSS não reduziria a tensão de contração de polimerização foi rejeitada porque a quantidade de TTMSS influenciou o PSS. A Tabela 5 mostra que o uso de 0,5% em peso de TTMSS (TD0,5) apresentou PSS significativamente menor para o grupo Controle. A redução potencial de PSS causada pelo TTMSS é devida às constantes da taxa de abstração de hidrogênio de PI / aminas ($K'_H \sim 10^8 - 10^9 M^{-1} s^{-1}$), que são substancialmente mais altas que as do PI / silano ($K_H \sim 10^{6-108} M^{-1} s^{-1}$) (14). A lenta abstração de hidrogênio CQ / TTMSS pode limitar a concentração de radical livre de silil, que é a etapa crucial para diminuir a Rp. Essa taxa mais baixa permite que o polímero atrase as fases de cura, alterando o desenvolvimento da rede e o comportamento cinético, o que dissipa as energias mecânicas dentro do material. Esse fato reduz os efeitos viscoelásticos na tensão interna, estendendo a fase pré-gel e reduzindo a tensão nas interfaces de ligação (6). As figuras 2.B e C não mostraram diferença estatística para TD.05 e DTD que obtiveram o menor Rp. No entanto, a Figura 2.A mostra que o valor médio de DC após 600s para o TD0.5

foi estatisticamente menor que C. Todos os grupos apresentaram parâmetros de DC aceitáveis para RBCs experimentais (23). Concentrações mais altas de TTMS 1,0% em peso (TD1) aumentaram significativamente o PSS. A alta contração foi causada pela ampla concentração de radicais livres de silil que levaram a uma alta abstração de hidrogênio, acelerando o processo de cura. TD1 mostrou Rp mais alta nas Fig.2B e C.

Estudos mostraram que DMAEMA e TTMS podem interagir entre si por meio de uma reação de transferência em cadeia. Após o início do processo de polimerização, podem ocorrer duas opções: (1) o radical DMAEMA reage com TTMS e (2) macrorradicais reagem com TTMS, reduzindo a taxa máxima de polimerização (13). Isso pode ser observado na Tabela 5 na Fig. 2.B, onde o Rp do DT aumentou e diminuiu rapidamente após 10s, reduzindo o PSS sem interferir na CD, no entanto, o VHN, FS e FM diminuíram (Tab. 3 e 4). Ao mesmo tempo, com a adição de DIPHP, houve diferença significativa em Rp (Fig. 2.C). Isso ocorre porque os radicais silil formados por TTMS foram reduzidos pelo sal de iodônio a um taxa de oxidação constante de $(2.6 \times 10^6 M^{-1} s^{-1})$ (24).

Quando um compósito é preparado, espera-se boas propriedades físicas e mecânicas para garantir o sucesso clínico de uma restauração de resina composta. As propriedades mecânicas e físicas estão diretamente relacionadas ao tipo de polímero formado durante a cura e grau de conversão desses materiais (25). Neste estudo, a taxa de geração de radical TTMS aumentou a conversão final de dupla ligação sem diferença estatística para DMAEMA (grupo C) quando o TTMS foi usado em 1% (grupo TD1) (Fig. 2.A e C). Para todos os testes mecânicos, os compósitos experimentais foram armazenados a 37° por 24 h, e supõe-se que, para os resultados de VHN, FS e FM, foi alcançada uma pós-cura adicional para os radicais restantes (26). Durante o processo de cura, o modelo cinético polimérico formado pode ser de dois tipos: 1) ciclização que se refere a reações de duplas ligações no centro do macrorradical em propagação, enquanto 2) reticulação refere-se a ligações duplas e um radical em outra cadeia crescente (25). As reações de ciclização levam a uma redução na densidade geral de reticulação, uma vez que os ciclos não contribuem significativamente para a estrutura geral da rede, formando cadeias heterogêneas. Estudos anteriores mostraram que a ciclização em uma rede de polímeros não está diretamente relacionada à Rp e DC, mas à flexibilidade e tamanho das cadeias monoméricas. O TEGDMA é um monômero flexível e seus grupos pendentes podem formar ciclos com mais facilidade após serem excitados. No entanto, o Bis-GMA com seus anéis aromáticos é muito rígido para que possa formar ciclos após várias unidades de repetição serem formadas (25,27,28). Supõe-se que a quantidade de TEGDMA utilizada afeta o número de reações de ciclização.

O TD.05 apresentou os maiores resultados de VHN, FS e FM (Tab. 3 e 4), mas quando comparado aos grupos DTD e DT1, não mostrou diferenças significativas na VHN (Tab. 3). Supõe-se que, uma vez que a polimerização Bis-GMA / TEGDMA / UDMA / Bis-EMA exibe cinética controlada por difusão (29), o aumento no tempo de cura, melhora drasticamente a mobilidade do meio, permitindo assim que mais reações ocorram antes do início da autodesaceleração. A medida que se aumenta a mobilidade, cada radical gerado consome mais grupos vinílicos, aumentando o comprimento da cadeia cinética. Aumentar o comprimento da cadeia cinética leva a polímeros de maior peso molecular e também pode afetar positivamente a estrutura da rede em sistemas multifuncionais (15). No modelo atual de compósitos, durante a polimerização, as reações de terminação e propagação têm sua difusão limitada, impedindo que todas as duplas ligações sejam consumidas, resultando em monômeros residuais na massa. A liberação destas moléculas dos compósitos pode estimular o crescimento de bactérias ao redor da restauração e promover reações alérgicas em alguns pacientes. Além disso, quaisquer grupos funcionais não reagidos que permanecem na resina podem atuar como plastificantes, reduzindo a resistência mecânica do material (30–32). A segunda hipótese testada neste estudo de que o uso do TTMSS não comprometeria as propriedades mecânicas da RBC experimental foi rejeitada.

A terceira hipótese foi rejeitada, todos os compósitos experimentais apresentaram valores de ΔE_{00} maiores que PT e AT após o envelhecimento por UV. O TD1 apresentou o melhor resultado, mas sem diferença significativa dos grupos C, T.05, DTD e TD0.5 (Fig. 3). Um estudo multicêntrico recente sobre o limiar de diferença de cores na odontologia comparou o PT e AT de acordo com o CIEDE2000 (1: 1: 1) para diferentes observadores. Os dados dos estudantes de odontologia (PT: $e \Delta E_{00} = 0,8$; AT: $e \Delta E_{00} = 1,8$) não diferiram significativamente dos valores globais, justificando a escolha do presente estudo.(33).

A estabilidade da cor é fundamental para o desempenho estético clínico a longo prazo das restaurações. Essa estabilidade está diretamente relacionada à cinética de cura. O mecanismo de iniciação por CQ envolve a presença de um co-iniciador, geralmente um derivado de amina. Após a exposição à luz, o CQ transita para um estado excitado, reagindo com um co-iniciador de amina e a reação progride pela transferência de elétrons da amina para CQ, que recebe um próton (H^+) e gera um radical livre à base de carbono que é capaz de iniciar a reação de polimerização por adição (34). Estudos anteriores reportaram que a diferença de cor é esperada de acordo com a DC e a quantidade de aminas residuais contida na massa. As aminas não reagidas têm ligações duplas, capazes de absorver a luz UV, transportando-as para estados excitados. Essas moléculas quando ativas são capazes reagir

com outras moléculas, como monômeros ou impurezas, e a partir dessa reação, sistemas maiores e mais conjugados, também chamados de centros de cores ou cromóforos, são formados (35). O que pode ser comprovado neste estudo, uma vez que o TD1 apresentou menor alteração de cor com maior DC (Fig.2A e C e Fig.3). Como o TTMSS não possui ligações duplas e necessita de mais energia para seu estado excitado, era esperado que houvesse uma diminuição nos centros de cores ou cromóforos, o que não foi observado neste estudo. Neste estudo, foi observado que o grupo TD0.5 apresentou menor tensão de contração quando comparado com TD1, C, T0,5 e DTD e altas propriedades mecânicas quando comparado a C. Estudos futuros devem avaliar a influência de co-iniciadores alternativos para reduzir os efeitos de mudança de cor.

5. Conclusão

O grupo TD0.5 diminuiu a tensão de contração e a DC Final sem reduzir as propriedades mecânicas dos compósitos experimentais. A substituição do DMAEMA pelo TTMSS não reduziu os efeitos de mudança de cor nos compósitos experimentais.

6. Agradecimentos

Este estudo foi apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (grant #132531/2018-6) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (processo 0878/2018).

7. Referências

1. Sadowsky SJ. An overview of treatment considerations for esthetic restorations: A review of the literature. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2006.
2. Ferracane JL, Hilton TJ. Polymerization stress - Is it clinically meaningful? *Dent Mater*. 2016;32(1):1–10.
3. Gürdal P, Güniz Akdeniz B, Hakan Sen B. The effects of mouthrinses on microhardness and colour stability of aesthetic restorative materials. *J Oral Rehabil*. 2002;
4. Ferracane JL, Moser JB, Greener EH. Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. *J Prosthet Dent*. 1985;
5. Wang Y, Spencer P, Yao X, Ye Q. Effect of coinitiator and wafer on the photoreactivity and photopolymerization of HEMA/camphoquinone-based reactant mixtures. *J Biomed Mater Res - Part A*. 2006;
6. Pfeifer CS, Wilson ND, Shelton ZR, Stansbury JW. Delayed gelation through chain-

- transfer reactions: Mechanism for stress reduction in methacrylate networks. *Polymer (Guildf)*. 2011;
7. Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res*. 2011;90(4):402–16.
 8. Ali Tehfe M, El-Roz M, Lalevée J, Morlet-Savary F, Graff B, Fouassier JP. Bifunctional co-initiators: A new strategy for the design of efficient systems in radical photopolymerization reactions under air. *Eur Polym J*. 2012;
 9. Gilman H, Atwell WH, Sen PK, Smith CL. Branched-chain organic polysilanes containing the silicon-hydrogen group. *J Organomet Chem*. 1965;4(2):163–7.
 10. Chatgililoglu C, Griller D, Lesage M. Tris(trimethylsilyl)silane. A New Reducing Agent. *Journal of Organic Chemistry*. 1988.
 11. Lalevée J, Allonas X, Fouassier JP. Tris(trimethylsilyl)silane (TTMSS)-derived radical reactivity toward alkenes: A combined quantum mechanical and laser flash photolysis study. *J Org Chem*. 2007;
 12. Lalevée J, Tehfe MA, Morlet-Savary F, Graff B, Allonas X, Fouassier JP. Radical photopolymerization reactions under air upon lamp and diode laser exposure: The input of the organosilane radical chemistry. *Prog Org Coatings*. 2011;
 13. Song L, Ye Q, Ge X, Misra A, Spencer P. Tris(trimethylsilyl)silane as a co-initiator for dental adhesive: Photo-polymerization kinetics and dynamic mechanical property. *Dent Mater*. 2016;
 14. Lalevée J, Dirani A, El-Roz M, Allonas X, Fouassier JP. Silanes as new highly efficient co-initiators for radical polymerization in aerated media. *Macromolecules*. 2008;
 15. Odian G. Principles of polymerization. 3rd ed. Sons JW&, editor. New York: 1991 p. 768;
 16. Ye Q, Park J, Topp E, Spencer P. Effect of photoinitiators on the in vitro performance of a dentin adhesive exposed to simulated oral environment. *Dent Mater*. 2009;
 17. Miletic V, Santini A. Micro-Raman spectroscopic analysis of the degree of conversion of composite resins containing different initiators cured by polywave or monowave LED units. *J Dent*. 2012;
 18. Albuquerque PPAC, Moreira ADL, Moraes RR, Cavalcante LM, Schneider LFJ. Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. *J Dent*. 2013;
 19. Takahashi MK, Vieira S, Rached RN, De Almeida JB, Aguiar M, De Souza EM. Fluorescence intensity of resin composites and dental tissues before and after accelerated aging: A comparative study. *Oper Dent*. 2008;
 20. Commission Internationale de L'Eclairage. CIE 15: Technical Report: Colorimetry. *CIE Publ 15*. 2004;552(3):1–82.
 21. Ferracane JL, Hilton TJ, Stansbury JW, Watts DC, Silikas N, Ilie N, et al. Academy of Dental Materials guidance—Resin composites: Part II—Technique sensitivity (handling, polymerization, dimensional changes). *Dent Mater*. 2017;

22. Wang Z, Chiang MYM. Correlation between polymerization shrinkage stress and C-factor depends upon cavity compliance. *Dent Mater.* 2016;
23. Stansbury JW. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. *Dent Mater.* 2012;
24. Lalevée J, El-Roz M, Allonas X, Fouassier JP. Free-radical-promoted cationic photopolymerization under visible light in aerated media: New and highly efficient silane-containing initiating systems. *J Polym Sci Part A Polym Chem.* 2008;
25. Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: A modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater.* 2001;
26. Loza-Herrero MA, Rueggeberg FA, Caughman WF, Schuster GS, Lefebvre CA, Gardner FM. Effect of heating delay on conversion and strength of a post-cured resin composite. *J Dent Res.* 1998;
27. Urabe H, Wakasa K, Yamaki M. Cure performance of multifunctional monomers to photo-initiators: a thermoanalytical study on bis-GMA-based resins. *J Mater Sci.* 1991;
28. Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater.* 2001;
29. Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res.* 1999;
30. Taira M, Khan AM, Ohmoto K, Satou N, Shintani H, Wakasa K, et al. Curing performances of four experimental bis-GMA based binary monomer mixtures for dental visible-light-cured composite resin inlays. *J Mater Sci Lett.* 1994;
31. Hansel C, Leyhausen G, Mai UEH, Geurtsen W. Effects of various resin composite (Co)monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro. *J Dent Res.* 1998;
32. Sideridou ID, Achilias DS. Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater.* 2005;
33. Paravina RD, Ghinea R, Herrera LJ, Bona AD, Igiel C, Linninger M, et al. Color difference thresholds in dentistry. *J Esthet Restor Dent.* 2015;
34. 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. *Dent Mater.* 2006;
35. De Oliveira DCRS, Ayres APA, Rocha MG, Giannini M, Puppim Rontani RM, Ferracane JL, et al. Effect of different in vitro aging methods on color stability of a dental resin-based composite using CIELAB and CIEDE2000 color-difference formulas. *J Esthet Restor Dent.* 2015;

3. CONCLUSÃO

O uso de 0,5% em peso do co-iniciador TTMSS associado a 0,5% em peso de DPIHP diminui a tensão de contração e Grau de Conversão sem reduzir as propriedades mecânicas do compósito experimental. A substituição do DMAEMA pelo TTMSS não reduziu o amarelecimento dos compósitos experimentais.

REFERÊNCIAS

1. Lu H, Roeder LB, Lei L, Powers JM. Effect of surface roughness on stain resistance of dental resin composites. *J Esthet Restor Dent.* 2005;
2. Lynch CD, Opdam NJ, Hickel R, Brunton PA, Gurgan S, Kakaboura A, et al. Guidance on posterior resin composites: Academy of Operative Dentistry - European Section. *J Dent.* 2014;
3. Mantri SP, Mantri SS. Management of Shrinkage Stresses in Direct Restorative Light-Cured Composites: A Review. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry.* 2013.
4. De Oliveira DCRS, Rocha MG, Gatti A, Correr AB, Ferracane JL, Sinhoret MAC. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths. *J Dent.* 2015b;.
5. Opdam NJM, Bronkhorst EM, Loomans BAC, Huysmans MCDNJM. 12-year survival of composite vs. amalgam restorations. *J Dent Res.* 2010;
6. Opdam NJM, Bronkhorst EM, Roeters JM, Loomans BAC. A retrospective clinical study on longevity of posterior composite and amalgam restorations. *Dent Mater.* 2007;
7. Park JW, Ferracane JL. Residual stress in composites with the thin-ring-slitting approach. *J Dent Res.* 2006;
8. Uchida H, Vaidyanathan J, Viswanadhan T, Vaidyanathan TK. Color stability of dental composites as a function of shade. *J Prosthet Dent.* 1998;
9. Yamamoto T, Nishide A, Swain M V., Ferracane JL, Sakaguchi RL, Momoi Y. Contraction stresses in dental composites adjacent to and at the bonded interface as measured by crack analysis. *Acta Biomater.* 2011;

ANEXOS

ANEXO 1 - SUBMISSÃO DO ARTIGO AO PERIÓDICO



Caio Almeida <nobrecfa@gmail.com>

Successfully received: submission Chemical physical properties of experimental resin-based composite with tris (trimethylsilyl) silane for Polymer Testing

1 mensagem

Polymer Testing <EwiseSupport@elsevier.com>
Responder a: pote@elsevier.com
Para: nobrecfa@gmail.com

16 de fevereiro de 2020 às 20:51

This message was sent automatically.

Ref: POTE_2020_378

Title: Chemical physical properties of experimental resin-based composite with tris (trimethylsilyl) silane

Journal: Polymer Testing

Dear Dr. Nobre,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Polymer Testing. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISE® at: http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=POTE and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Polymer Testing

Have questions or need assistance?

For further assistance, please visit our [Customer Support](#) site. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about EVISE® via interactive tutorials. You can also talk 24/5 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

Copyright © 2018 Elsevier B.V. | [Privacy Policy](#)

Elsevier B.V., Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, The Netherlands, Reg. No. 33156677.

ANEXO 2 - VERIFICAÇÃO DE ORIGINALIDADE E PREVENÇÃO DE PLÁGIO

ORIGINALITY REPORT			
27%	11%	20%	13%
SIMILARITY INDEX	INTERNET SOURCES	PUBLICATIONS	STUDENT PAPERS
PRIMARY SOURCES			
1	repositorio.unicamp.br Internet Source		4%
2	Dayane Carvalho Ramos Salles de Oliveira, Mateus Garcia Rocha, Alexandre Gatti, Americo Bortolazzo Correr et al. "Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths", Journal of Dentistry, 2015 Publication		3%
3	Submitted to Universidade Estadual de Campinas Student Paper		3%
4	Lale G Lovell, Hui Lu, Jeannine E Elliott, Jeffrey W Stansbury, Christopher N Bowman. "The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins", Dental Materials, 2001 Publication		2%
5	J.E. Elliott, L.G. Lovell, C.N. Bowman. "Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and		2%