



INFLUÊNCIA DA INSERÇÃO DE DIFERENTES MONÔMEROS URETANOS DO TIPO ELASTOMÉRICO EM PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS

Palavras-Chave: Resina Composta, Monômero, Resistência à flexão

Autores:

João Pedro Câmara Januário S. Camargo, FOP - UNICAMP

Roberta Pinto Pereira, FOP - UNICAMP

Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti (Orientador), FOP - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Os compósitos resinosos representam uma classe de materiais amplamente utilizados na odontologia restauradora. Além de propriedades estéticas aceitáveis, as resinas apresentam adesão às estruturas dentais permitindo maior preservação dos tecidos saudáveis.¹ Entretanto, uma característica inerente aos materiais poliméricos conhecida como contração de polimerização ainda constitui problema relevante destes materiais podendo causar tensões residuais no remanescente dental, sensibilidade pós-operatória, cárie recorrente e formação de fenda.^{2,3} A fim de minimizar estes efeitos deletérios gerados pela contração de polimerização e promover maior porcentagem de polimerização, a inserção do compósito se dá pela técnica incremental, utilizando incrementos de até 2 mm de espessura.^{1,4}

Os compósitos resinosos são formados por matriz orgânica (BisGMA – bisfenol A glicidil dimetacrilato, TEGDMA - trietileno glicol dimetacrilato, UDMA - uretano dimetacrilato), carga inorgânica, um agente de ligação, fotoiniciadores, inibidores e estabilizadores.⁵ A composição da mistura e o mecanismo de polimerização influenciam fortemente na performance das restaurações.⁶ Nesse contexto, existem tendências focadas em modificações da matriz resinosa, principalmente para desenvolver materiais com contração e tensão de polimerização reduzidas e com melhores propriedades físicas.⁷

Novos tipos de monômeros foram trazidos para a indústria química sendo conhecidos como monômeros elastoméricos sendo categorizados como o avanço mais recente em uretano e comercialmente chamado de *Exothane* (Essetech).⁸ Esse monômero pode ser utilizado para uma ampla gama de formulações. Apresentam características físicas diferentes quando comparadas com o dimetacrilato de uretano (UDMA), monômero encontrado na composição de materiais odontológicos.^{9,10} Além disso, esse monômeros elastoméricos podem implicar no aumento da mobilidade e capacidade de relaxamento da rede de polímero, o que é importante para aliviar o estresse de contração de polimerização.¹¹

No entanto, existem vários tipos de *Exothane* e os estudos que os investigam são limitados. Dessa forma, torna-se interessante avaliar os efeitos das modificações na formulação da matriz resinosa utilizando monômeros elastoméricos (*Exothane*), para avaliar a tensão de contração de polimerização, resistência a flexão e módulo flexural destes materiais.

METODOLOGIA:

Preparo dos compósitos experimentais

Quatro matrizes orgânicas foram preparadas modificando apenas a inserção de um monômero uretano elastomérico (Exothane 9 ou Exothane 24 ou Exothane 32):

- 1) Grupo controle (GC):** 49,5% de BisGMA; 49,5% de TEGDMA; 0,5% de CQ, 0,5% de DMAEMA.
- 2) Grupo Exothane-9 (Ex9):** 37% de BisGMA; 37% de TEGDMA; 25% de EXOTHANE-9; 0,5% de CQ, 0,5% de DMAEMA.
- 3) Grupo Exothane-24 (Ex24):** 37% de BisGMA; 37% de TEGDMA; 25% de EXOTHANE-24; 0,5% de CQ, 0,5% de DMAEMA.
- 4) Grupo Exothane-32 (Ex32):** 37% de BisGMA; 37% de TEGDMA; 25% de EXOTHANE-32; 0,5% de CQ, 0,5% de DMAEMA.

Foram incorporadas nessas matrizes 65% (em peso) de partículas de carga inorgânica, numa proporção de 80% de vidro de bário-alumino-silicato (0,2 μm) e 20% de partículas de sílica nanométrica (0,04 μm). Em todos os compósitos experimentais foram adicionados 0,01% do inibidor hidroxibutil tolueno (BHT) para evitar a polimerização espontânea dos compósitos.

Os compósitos foram acondicionados em potes plásticos escuros para proteger o material da luz do ambiente. Todo processo de mistura durante a fabricação dos compósitos experimentais, foi feito utilizando um aparelho misturador mecânico à vácuo (SpeedMixer, DAC 150.1 FVZ- K, Hauschild Engineering, Hamm, North Rhine-Westphalia, Germany).

Para o cálculo amostral, foi utilizado o pacote estatístico BioEstat 5.0 (Fundação Mamirauá, Belém, Pará, Brasil), com poder do teste de 0,8 e um nível de significância de 0,05.

Teste de Tensão de Contração de polimerização (TCP)

Um método utilizando a máquina de ensaio universal^{12,13} foi usado para calcular a TCP ($n=10$) considerando a resistência nominal máxima (N) e o deslocamento (μm) criado pelo compósito resinoso após fotoativação. Duas hastes de vidro — 3 mm de raio e 13 e 54 mm de comprimento — tiveram suas extremidades polidas com lixa nº 180 (Buehler, Lake Bluff, IL, Estados Unidos) e foram conectadas à máquina de ensaio universal (Instron 4411, Instron, Canton, MA, Estados Unidos). A parte superior da haste foi conectada à célula de carga da máquina e a parte inferior a uma base contendo um orifício que permite que a luz de polimerização atinja a superfície da haste. A extremidade de cada haste em contato com o compósito resinoso foi previamente condicionada por 10 segundos com ácido fluorídrico a 10% (Dentsply Sirona, São Paulo, Brasil) e limpa com algodão úmido. Uma única camada de silano (Monobond Plus, Ivoclar Vivadent, AG, Schaan, Liechtenstein) foi aplicada em ambas as superfícies. As hastes foram alinhadas verticalmente com 1 mm de distância.

O compósito resinoso foi então aplicado na haste de 13 mm, mantendo o espaço de 1 mm entre as hastes. Mediu-se a irradiância e detectou-se uma redução de 23% após a passagem da luz pela haste inferior. Portanto, o tempo de fotoativação foi fixado em 25 segundos para contemplar um total de 24 J/cm². Um extensômetro de vídeo, composto por uma câmera DSLR (Canon t5, Melville, NY, Estados Unidos), uma lente macro de 100 mm (Canon, Estados Unidos) e um software de cálculo de deslocamento (Trackmate, Fiji, ImageJ, National Institute of Health, Bethesda, MD, Estados Unidos), foi usado para medir o

deslocamento (μm) das hastes¹³. Com base nos dados de deslocamento (μm) obtidos a partir de três imagens registradas antes e depois da colocação do compósito resinoso e após a fotoativação, um sistema de complacência ($1,66 \mu\text{m}/\text{N}$; fator C de 2) foi usado para calcular os valores de TCP dos compósitos resinosos. Este resultado foi correlacionado com a resistência nominal máxima (N) registrada na máquina universal de ensaios considerando o contexto de uma conformidade: $0,4 \mu\text{m}/\text{N}$ (cavidade Classe I)^{14,15}. A resistência nominal máxima e a tensão de polimerização corrigida foram calculadas usando uma fórmula relatada anteriormente¹⁶. A TCP (MPa) foi obtido dividindo-se a resistência nominal máxima pela área da seção transversal (cm^2) do bastão de vidro.

Resistência à flexão (RF) e Módulo flexural (MF)

Foram confeccionados corpos-de-prova em forma de barra (2 mm largura x 2 mm espessura x 25 mm comprimento) por meio da inserção dos materiais em moldes pré-fabricados, seguindo o protocolo da ISO 4049. A fotoativação dos compósitos foi realizada por 20 segundos com o aparelho LED Valo (Valo, Ultradent, USA, irradiância de $1000\text{mW}/\text{cm}^2$), deixando a ponta do aparelho fotoativador encostada em uma lamínula de vidro sobreposta ao material não polimerizado. Foram feitas 3 sessões de fotoativação ao longo da superfície do corpo-de-prova, sobrepondo-se a ponta do aparelho fotoativador.

Após, os corpos de prova foram cuidadosamente removidos do molde e fotoativados do outro lado e avaliados em lupa estereoscópica, sendo descartados os que apresentarem defeitos. Os corpos de prova foram armazenados por 24 horas em água destilada a 37°C . Após, foi avaliada a resistência à flexão de três pontos, com velocidade de $0,5 \text{ mm}/\text{min.}$, em máquina de ensaio universal Instron (Modelo 4411, Corona, CA, USA). O teste de resistência à flexão foi monitorado pelo software Bluehill 2 (Instron Corporation, Canton, USA) presente em um computador acoplado à máquina de ensaio, que gerou um gráfico tensão x deformação, permitindo a obtenção do módulo flexural.

Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software JAMOVI (Version 1.2) /The jamovi project (2020). A normalidade e variância dos dados de TCP, RF e MF foram verificados por meio dos testes de Shapiro-wilk e Levene. Devido a normalidade e homogeneidade encontrada em todos os dados, aplicou-se o teste ANOVA One-Way e o teste post-hoc de Tukey quando encontrado diferença estatística. O nível de significância foi de 5% ($\alpha=0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As hipóteses de que os compósitos experimentais contendo os monômeros elastoméricos (Exothane 9, 24 e 32) reduziria a TCP sem influenciar na RF foi aceita. No entanto, para o MF apenas o Exothane-24 apresentou resultados semelhantes ao grupo controle.

A Tabela 1 mostra os valores médios (MPa) para TCP. Os 3 grupos contendo exothane, apresentaram diferença estatística quando comparado ao grupo controle ($p<0,001$) porém, não foram diferentes estatisticamente entre si ($p>0,876$). Em relação à conformidade classe I, os três grupos contendo exothane apresentaram valor médio de TCP significativamente inferior ao obtido para o grupo controle. Por se tratar de monômeros categoricamente elastoméricos, essa característica pode aumentar a mobilidade e a capacidade de relaxamento da rede polimérica em formação, devido ao tamanho de sua molécula comparado a monômeros como BisGMA, aliviando as tensões geradas pela contração de polimerização¹¹. Além disso, o monômero elastomérico possui uma estrutura central cicloalifática que torna a molécula mais propensa a deformação e

adaptação em cenários de estresse, bem como, estruturas de polioli que se esticam e giram reduzindo o desenvolvimento de estresse interno, além de quatro grupos funcionais polimerizáveis que criam mais possibilidades de dissipação de tensão-deformação, locais de ligação e reticulação durante o processo de polimerização^{17,18}.

Tabela 1 – Média (MPa) e desvio-padrão da tensão de contração de polimerização dos compósitos experimentais na conformidade classe I.

GRUPOS	CLASSE I
CONTROLE	6,00 ± 1,76 B
EXOTHANE-9	3,42 ± 1,04 A
EXOTHANE-24	3,08 ± 0,87 A
EXOTHANE-32	3,02 ± 0,73 A

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

A Tabela 2 mostra as médias de resistência à flexão dos compósitos experimentais. Os compósitos não apresentaram diferença estatística entre si para a resistência à flexão ($p = 0,651$). Os dados apresentados mostram que os grupos contendo Exothane apresentaram menor RF, mas sem diferença estatística quando comparado ao grupo controle. Provavelmente, isso ocorreu pela diminuição da rigidez nas cadeias, o que já era esperado para esse tipo de monômero¹⁹.

Tabela 2 – Média (MPa) e desvio-padrão da resistência à flexão dos compósitos experimentais.

GRUPOS	RESISTÊNCIA À FLEXÃO (MPa)
CONTROLE	73,9 ± 9,81 A
EXOTHANE-9	71,8 ± 13,5 A
EXOTHANE-24	69,7 ± 13,8 A
EXOTHANE-32	69,1 ± 8,86 A

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

A Tabela 3 mostra as médias do módulo flexural dos compósitos experimentais. O grupo Exothane-24 foi o único que não apresentou diferença estatística do grupo controle ($p = 0,953$). Os grupos Exothane-9 ($p = 0,032$) e Exothane-32 ($p = 0,004$) foram diferentes estatisticamente do grupo controle. Os grupos contendo Exothane, apresentaram menor MF quando comparado ao grupo controle. Como MF é igual à razão entre tensão e deformação, segue-se que quanto menor o MF, menor a tensão para uma determinada deformação, e isso pode levar à suposição de que compósitos com menor MF têm menor tensão de contração^{20,21,22}. Assim, com base nessas afirmações e nos resultados apresentados na tabela 3, pode-se concluir que a menor TCP dos exothane-32 está associada ao menor MF desse compósito.

Tabela 3 – Média (GPa) e desvio-padrão do módulo flexural dos compósitos experimentais.

GRUPOS	MÓDULO FLEXURAL (GPa)
CONTROLE	4,21 ± 0,81 A
EXOTHANE-9	3,52 ± 0,38 BC
EXOTHANE-24	4,08 ± 0,51 AB
EXOTHANE-32	3,32 ± 0,57 C

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

Outras avaliações como rugosidade superficial, análise de brilho, sorção e solubilidade, alteração de cor (propriedades ópticas), avaliação da citotoxicidade e cinética de polimerização desses novos materiais, devem ser realizados para complementação aos achados do presente estudo.

CONCLUSÕES

Dessa forma, é possível concluir que uso dos monômeros do tipo uretano elastomérico (Exothane-9, Exothane-24 e Exothane-32) podem ser considerados promissores na formulação de compósitos restauradores, uma vez que reduziram a TCP e não impactaram de forma significativa na RF.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Ferracane JL. Resin composite--state of the art. *Dent Mater.* 2011;27(1):29-38.
- 2 - Versluis A, Versluis-Tantbirojn D. Filling cavities or restoring teeth? *J Tenn Dent Assoc.* 2001;91(2) 36-42.
- 3 - Soares CJ, Bicalho AA, Tantbirojn D, Versluis A. Polymerization shrinkage stresses in a premolar restored with diferente composite resins and diferente incremental techniques. *J Adhes Dent.* 2013;15(4) 341-50.
- 4 - Dionysopoulos D; Tolidis K; Gerasimou P. Polymerization efficiency of bulk-fill dental resin composites with different curing modes. *J Appl Polym Sci.* 2016;133(18):1-8.
- 5 - Moldovan M, Balazsi R, Soanca A, Roman A, Sarosi C, Prodan D, et al. Evaluation of the Degree of Conversion, Residual Monomers and Mechanical Properties of Some Light-Cured Dental Resin Composites. *Materials (Basel).* 2019;12(13):2109.
- 6 - Sunnegårdh-Grönberg K, Van Dijken JW, Funegård U, Lindberg A, Nilsson M. Selection of dental materials and longevity of replaced restorations in Public Dental Health clinics in northern Sweden. *J Dent.* 2009;37(9):673-8.
- 7- Stansbury JW. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. *Dent Mater.* 2012; 28(1):13-22.
- 8 - Esstech Inc <http://catalog.esstechinc.com/viewitems/all-categories/esstech-specialty-chemicals-exothane?> Acesso 24 de abril de 2022.
- 9 - Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater.* 2006;22(3):211–222.
- 10 - Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials.* 2007;28(26):3757–3785.
- 11 - Ye S, Azarnoush S, Smith IR, Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Using hyperbranched oligomer functionalized glass fillers to reduce shrinkage stress. *Dent Mater.* 2012;28(9):1004–11
- 12 - Ferracane JL, Hilton TJ, Stansbury JW, Watts DC, Silikas N, Ilie N, Heintze S, Cadenaro M, Hickel R. Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part II-Technique sensitivity (handling, polymerization, dimensional changes). *Dent Mater.* 2017;33(11):1171-1191.
- 13 - Rocha MG, Oliveira DCRS, de Menezes LR, Roulet JF, Sinhoreti MAC, Correr AB. The use of an elastomeric methacrylate monomer (Exothane 24) to reduce the polymerization shrinkage stress and improve the two-body wear resistance of bulk fill composites. *Dent Mater.* 2022;38(2):e43-e57.
- 14 - Lee SH, Chang J, Ferracane J, Lee IB. Influence of instrument compliance and specimen thickness on the polymerization shrinkage stress measurement of light-cured composites. *Dent Mater.* 2007;23(9):1093-100.
- 15 - Rodrigues FP, Lima RG, Muench A, Watts DC, Ballester RY. A method for calculating the compliance of bonded-interfaces under shrinkage: validation for Class I cavities. *Dent Mater.* 2014;30(8):936-44.
- 16 - Wang Z, Chiang MY. Correlation between polymerization shrinkage stress and C-factor depends upon cavity compliance. *Dent Mater.* 2016;32(3):343-52.
- 17- Fugolin APP, Pfeifer CS. New Resins for Dental Composites. *J Dent Res.* 2017;96(10):1085-91.
- 18- Barszczewska-Rybarek IM. Characterization of urethane-dimethacrylate derivatives as alternative monomers for the restorative composite matrix. *Dent Mater.* 2014;30(12):1336- 44.
- 19- Oliveira RF, Abuna GF, Roulet JF, Geraldini S, Sinhoreti MAC. Effect of an elastomeric urethane monomer on BisGMA-free resin composites containing different co-initiators. *Clin Oral Investig.* 2022;26(1):957-967.
- 20- Wang Z, Chiang MY. Correlation between polymerization shrinkage stress and C-factor depends upon cavity compliance. *Dent Mater.* 2016;32(3):343-52.
- 21- Park JH, Choi NS. Equivalent Young's modulus of composite resin for simulation of stress during dental restoration. *Dent Mater.* 2017;33(2):e79-e85.
- 22- Wang Z, Chiang MY. System compliance dictates the effect of composite filler content on polymerization shrinkage stress. *Dent Mater.* 2016;32(4):551-60.