

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM ODONTOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DENTÍSTICA RESTAURADORA

JOHN ALEXIS DOMINGUEZ

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE UM PLASTIFICANTE E UM
POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR NAS PROPRIEDADES DE
UMA RESINA EXPERIMENTAL E DIMINUIÇÃO DO ESTRESSE DE
CONTRAÇÃO**

PONTA GROSSA

2015

JOHN ALEXIS DOMINGUEZ

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE UM PLASTIFICANTE E UM
POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR NAS PROPRIEDADES DE
UMA RESINA EXPERIMENTAL E DIMINUIÇÃO DO ESTRESSE DE
CONTRAÇÃO**

*Tese apresentada para obtenção do título de
Doutor na Universidade Estadual de Ponta
Grossa, no Curso de Doutorado em Odontologia
– Área de Concentração em Dentística
Restauradora.*

*Orientadora: Prof^a. Dr^a. Osnara Maria Mongruel
Gomes*

Co-Orientadores: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro

Prof. Dr. Paulo Vitor Farago

PONTA GROSSA

2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

D671 Dominguez, John Alexis
Influência da incorporação de um plastificante e um polietileno de alto peso molecular nas propriedades de uma resina experimental e diminuição do estresse de contração/ John Alexis Dominguez. Ponta Grossa, 2015.
99f.

Tese (Doutorado em Odontologia - Área de Concentração: Dentística Restauradora), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientadora: Prof^a Dr^a Osnara Maria Mongruel Gomes.
Coorientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Vitor Faraco.

1.Resina composta. 2.Análise do estresse dentário. 3.Polietileno. I.Gomes, Osnara Maria Mongruel. II. Pinheiro, Luís Antonio. III. Faraco, Paulo Vitor. IV. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Doutorado em Odontologia. V. T.

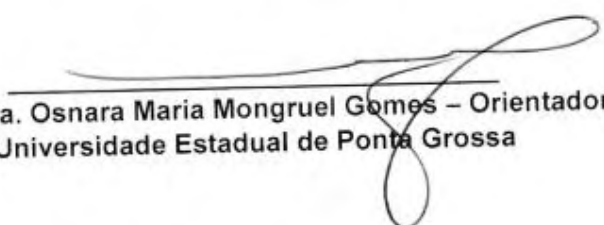
CDD: 617.695

JOHN ALEXIS DOMINGUEZ

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE UM PLASTIFICANTE E UM
POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR NAS PROPRIEDADES DE
UMA RESINA EXPERIMENTAL E DIMINUIÇÃO DO ESTRESSE DE
CONTRAÇÃO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no Curso de Doutorado em Odontologia – Área de concentração em Dentística Restauradora.

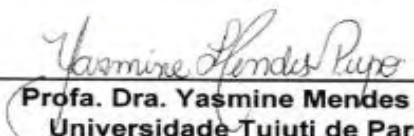
Ponta Grossa, 13 de agosto de 2015.



Profa. Dra. Osnara Maria Mongruel Gomes – Orientadora
Universidade Estadual de Ponta Grossa



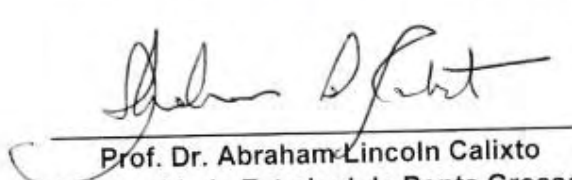
Profa. Dra. Ana Paula Gebert de Oliveira
Universidade Tecnológica Federal de Parana



Profa. Dra. Yasmine Mendes Pupo
Universidade Tuiuti de Parana



Prof. Dr. Benjamín Melo Carvalho
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Abraham Lincoln Calixto
Universidade Estadual de Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por dar-me a oportunidade de acordar cada dia e aprender a desfrutar cada momento vivido na vida e em especial nestes 5 anos em Ponta Grossa.

A minha Mãe, a mulher que ensinou a lutar cada dia, todo é para você Te Amo.

A minha orientadora, minha Mãe no Brasil, e a pessoa que me ensina cada dia o significado de tolerância, paciência, amor, dedicação - ela ensina com sua prática diária. OBRIGADO PROFESSORA OSNARA A SENHORA É DEMAIS.

Aos meus co-orientadores Professor Luís Antonio Pinheiro e Professor Paulo Vitor Farago, por ter a capacidade e paciência de passar seus conhecimentos para poder fazer o bom desenvolvimento deste trabalho.

A minha companheira de vida, que me fez o melhor presente, nossa filha “Isabella Siuyi”, muito obrigado meu amor, por tua paciência por suportar a distância, por teu sorriso, por caminhar ao meu lado e querer compartilhar essa caminhada, obrigado Yileng Tay.

A minha dupla desde 2010, Bruna Fortes Bittencourt, você não imagina o carinho que tenho por você, e a gratidão por estes anos de parceria e de bom convívio, obrigado Bruuu.

A todas as meninas do C-Lambu, Simone, Raquel, Josiane. Sem vocês cada trabalho seria muito mais difícil.

Ao programa de Estudantes-Convênio de Pós-Graduação (PEC-PG), pelo apoio com a bolsa de Doutorado

Ao professor Camilo Anauate Netto, por seu sorriso, disposição e carisma, cada dia que solicitávamos algum favor na Universidade Anhanguera, muito obrigado e espero nunca perder contato com o senhor, por ser um exemplo de atitude.

A Letícia por toda sua ajuda nos trabalhos de citotoxicidade, você é demais e espero continuar trabalhando com você.

A minha amiga, colega Reila, com a qual foi feito o trabalho com os ratos, muito obrigado AMIGA.

Ao Alexander, por ensinar-me todos os dias o significado da paciência.

Ao senhor Noel, muito obrigado por estes 5 anos em que vivi no residencial universitário, e pela amizade criada.

Aos meu amigos de toda vida, Aida, Yasmin, Sandra, Victor, Juancho, Marino e Diego.

Ao Professor João Carlos Gomes, o professor que pela oportunidade cedida mudou minha vida e realizou meu sonho de entender a pesquisa e meu rumo nela, MUITO OBRIGADO PROFESSOR.

"A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê." (Arthur Schopenhauer)

DADOS CURRICULARES

John Alexis Dominguez

NASCIMENTO 08.09.1979

SANTIAGO DE CALI,
COLÔMBIA

FILIAÇÃO

NURY YANITH DOMINGUEZ

1998-2003

Curso de graduação em Odontologia
Universidade Santiago de Cali Cali-
Colômbia.

2005-2006

Curso de aperfeiçoamento em
Odontologia Neurofocal, FUNDESPA.

2010-2012

Curso de Pós-graduação em
Odontologia, Área de Concentração:
Dentística Restauradora. Nível
Mestrado. Universidade Estadual de
Ponta Grossa.

2012 - em andamento

Curso de Pós-graduação em
Odontologia, Área de Concentração:
Dentística Restauradora. Nível
Doutorado. Universidade Estadual de
Ponta Grossa.

RESUMO

Dominguez JA. **Influência da incorporação de um plastificante e um polietileno de alto peso molecular nas propriedades de uma resina experimental e diminuição do estresse de contração.** [Tese – Doutorado em Odontologia – Área de concentração: Dentística Restauradora – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2015].

Os objetivos deste estudo foram: 1) avaliar o grau de conversão, tensão de contração, resistência à flexão e compressão de uma resina experimental com um poliácido láctico e óleo de rícino; 2) avaliar a citotoxicidade de uma resina experimental com um poliácido láctico e óleo de rícino; 3) avaliar o grau de conversão, tensão de contração, resistência à flexão e compressão de uma resina experimental com adição de um polietileno de alto peso molecular e 4) avaliar a citotoxicidade de uma resina experimental com adição de um polietileno de alto peso molecular. Previamente realizou-se a síntese de um Poli-ácido láctico (PLA) por meio de um processo de policondensação. Após 24 horas, foi incorporado o óleo de rícino (OR) por meio de um processo de esterificação junto a N,N-Diciclonecilcarbodimida e 4-Dimetilamino-Piridina a 99% em 40 mL de tetrahydrofurano. Em seguida, o conjunto foi caracterizado por difração de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estresse de contração, onde foi comprovada a incorporação do PLA+OR numa resina composta experimental. No terceiro capítulo foi feita a incorporação do PLA+OR em duas concentrações (1,5% e 3%) numa resina composta experimental: (2,2 bis[4-(2-hidroxi-3-metacrilatoxi)propoxi]fenol](BisGMA), Trietilglicoldimetacrilato (TEGDMA), canforoquinona (CQ), N,N– dimetilaminoetil metacrilato (DMA-EMA), hidroxitolueno butilado (BHT), vidro de borossilicato de bário silanizado e foram realizados os testes de flexão, compressão, grau de conversão e estresse de contração. Foi feito o teste de citotoxicidade, uma suspensão de 3×10^3 células/mL de meio de cultura foi preparada. Para isso, as células foram descoladas do fundo da garrafa por meio da adição de tripsina com EDTA, após incubação em estufa com 5% de CO₂ e 3 mL de meio de cultura Eagle suplementado. Após o período de incubação de 24 h, o meio de cultura foi removido e 200 µL de uma solução de meio de cultura e sal metiltetrazólio (MTT).

Posteriormente, a análise da atividade mitocondrial foi realizada em espectrofotômetro (Biotek EL 800, Biotek, Winooski, VT, EUA) com comprimento de onda de 570 nm. Os dados obtidos de cada teste foram analisados com ANOVA um fator. Não encontrou-se diferença significativa ($p > 0.005$) nos testes de compressão e grau de conversão; já para o teste de estresse de contração, houve diminuição estatisticamente significativa de até 69% e no teste de resistência à flexão. No quarto capítulo foi feita a incorporação de um polipropileno (PP) e o polietileno de ultra-alto peso molecular (UTEC) a uma resina experimental com os mesmos materiais manipulados no capítulo dois, em duas concentrações (1,5% e 3%), e realizados os testes de compressão, flexão, grau de conversão e estresse de contração. Os dados de cada teste foram analisados com ANOVA um fator. Não houve diferença significativa ($p > 0.005$) nos testes de compressão, flexão e grau de conversão; já para o teste de estresse de contração houve diminuição estatisticamente significativa de até 40%. Conclusão: OPLA+óleo de rícino e o polietileno de ultra alto peso molecular em 1,5%, diminuíram o estresse de contração e propriedades como resistência à flexão, compressão e grau de conversão não foram influenciadas.

Palavras-Chave: Resina Composta, Análise do estresse dentário, Polietileno.

ABSTRACT

Dominguez JA. **Influence of the incorporation of a plasticizer and high molecular weight polyethylene on the properties of an experimental resin and shrinkage stress decrease.** [Tese de Doutorado em Odontologia – Área de concentração: Dentística Restauradora – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2015].

The objectives of this study were: 1) to evaluate the degree of conversion, shrinkage stress, flexural and compressive strength of an experimental resin with a lactic polyacid and castor oil; 2) to evaluate the cytotoxicity of an experimental resin with a lactic polyacid, and castor oil; 3) evaluate, degree of conversion, shrinkage stress, flexural and compressive strength an experimental resin with addition of a high molecular weight polyethylene; 4) to assess the cytotoxicity of an experimental resin with addition of a high molecular weight polyethylene. Initially, it was synthesized a poly (lactic acid) (PLA) via a polycondensation process. After 24 hours, the castor oil (OR) was incorporated by an esterification process with N, N-Dicyclonecylcarbodiimide and 99% 4-Dimethylamino-Pyridine in 40 mL of tetrahydrofuran. After this, the blend was characterized by X-ray diffraction (XRPD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and shrinkage stress, where was proven the incorporation of PLA + OR in the experimental composite resin. In the third chapter, PLA + OR were manipulated in two concentrations (1.5% and 3%) in an experimental composite: (2,2 bis [4-(2-hydroxy-3-metacrilatoxypropoxy) phenol] (BisGMA) Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), camphorquinone (CQ), N, N-dimethylaminoethyl methacrylate (DEMA-EMA), butylated hydroxytoluene (BHT), silanated barium borosilicate glass, and the tests of degree of conversion, compressive and flexural strength and shrinkage stress were made. The cytotoxicity assay was done; a suspension of 3×10^3 cells/mL of culture medium was prepared. For this, the cells were detached from the bottom of the bottle by the addition of trypsin with EDTA, after incubation in 5% CO₂ with 3 mL Eagle's medium supplemented culture. After 24 h incubation period, the culture medium was removed and 200 uL of a solution of culture medium and methyltetrazolium salt (MTT). Subsequently, the analysis of mitochondrial activity was performed in a spectrophotometer (Biotek EL 800, Biotek, Winooski, VT, USA) with a

wavelength of 570 nm. The data from each test were analyzed by one-way ANOVA. No significant differences were found ($p < 0.005$) in compressive and degree of conversion tests, and significant differences in shrinkage stress were obtained, up to 69% decrease. and flexion, statistically significant. In the fourth chapter, it was incorporated a high molecular weight polyethylene and polypropylene, in the experimental resin proposed in chapter two, at two concentrations (1.5% and 3%), and tested by degree of conversion, compressive and flexural strength and shrinkage stress. The data from each test were analyzed by one way ANOVA, finding no significant difference ($p > 0.005$) in degree of conversion, compressive and flexural strength, and the contraction stress showed a significant reduction of up to 40%. Conclusion: PLA + castor oil and the high molecular weight polyethylene decreases the shrinkage stress and properties like flexural and compressive strength and degree of conversion were not influenced.

Key-words: Composite resin, Dental stress analysis, Polyethylene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Montagem para o processo de poli condensação do ácido láctico: A- Balão duas bocas 500 mL, B- Placa de aquecimento C- Bomba a vácuo.....	21
Figura 2	A,B . Montagem para o processo de troca de atmosfera e incorporação de óleo de rícino.....	22
Figura 3	Apresentação do PLA+ óleo de rícino.....	23
Figura 4	Corpos de prova para ensaio de Flexão.....	28
Figura 5	Confecção corpo de prova para o teste de compressão: A-Aditivo para confecção, B- Incorporação do aditivo na resina, C- Fotopolimerização, D- Corpos de prova.....	29
Figura 6	Close-up do teste de resistência à compressão.....	30
Figura 7	Máquina de ensaios universal (Instron 5565, Canton, MA EUA).....	30
Figura 8	Processo de incorporação da resina no teste de estresse de contração. A-Colocação do monômero, B- Colocação da resina na haste inferior e C- espessura de 1 mm da resina.....	31
Figura 9	Extensômetro	31
Figura 10	Células de linhagem fibroblástica 3T3 utilizadas para o teste de citotoxicidade das resinas experimentais.....	36
Figura 11	Figura Espectrofotômetro – leitor de placas ELISA - utilizado para leitura da intensidade da luz azul das células viáveis (atividade mitocondrial).	37
Figura 12	Formação dos cristais de formazan na cor azul, a partir da quebra do sal tetrazolium	37
Quadro 1	Material, composição e lote usados para preparação do PLA+Óleo de rícino.....	26
Quadro 2	Materiais utilizados, composição, empresa e lote das resinas experimentais.....	16
Quadro 3	Grupos de compostos por peso (%).....	27
Quadro 4	Proporção por peso das resinas experimentais com UTEC®.....	33

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

Tg	Transição Vítrea
PMMA	Poli metil metacrilato
PLA	Poli ácido láctico
Bis-GMA	Bisfenol A Glicidil metacrilato
THF	Tetrahidrofurano
DCC	N,N-Diclonexilcarbodilamida
DMAP	4-Dimetilamino-Piridina 99%
TEGDMA	Trietilen glicol dimetacrilato
DMA-EMA	N,N – dimetilaminoetil metacrilato
BHT	hidroxitolueno butilado
Rpm	rotações por minuto
Cp	Corpos de prova

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagens
®	Registrada
+	Mais
HZ	Hertz
nº	Número
KN	Kilonewton
kV	KiloVolts
mA	Miliampères
mL	Mililitros
Mm/min	Milímetro/Minuto
MPa	Megapascal
N	Newton
nm	Nanômetro
TM	Marca registrada
=	Igual
<	Menor
#	Número

SUMARIO

1	Introdução	16
2	Proposição	18
2.1	Proposição Geral	18
2.2	Proposição Específica	18
3	Capítulos	19
3.1	Capítulos1	19
3.1.1	Revisão da literatura	19
3.2	Capítulo 2	20
3.2.1	Elaboração e caracterização do poli (ácido láctico) com óleo de rícino	20
3.2.1.1	Fabricação do Poli (ácido láctico) (PLA)	20
3.2.1.2	Incorporação do óleo de rícino	22
3.2.2	Caracterização de PLA + óleo de rícino	23
3.2.2.1	Difração de raios X (DRX)	23
3.2.2.2	Espectroscopia micro-Raman	24
3.2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
3.3	Capítulo 3	25
3.3.1	Componentes da Resina Experimental	25
3.3.1.1	Teste de Resistência Flexural + Módulo de elasticidade	27
3.3.1.2	Teste de Resistência à Compressão	28
3.3.1.3	Teste de estresse de contração de polimerização	30
3.3.1.4	FT-IR com confecção de pastilhas de KBr	32
3.4	Capítulo 4	33
3.4.1	Componentes da Resina Experimental	33

3.5	Capítulo 5	34
4	Resultados	39
4.1	Capítulo 1	39
4.1.1	Revisão da Literatura	39
4.2	Capítulo 2	57
4.2.1	Elaboração e Caracterização do Poli (Ácido Láctico) com Óleo De rícino	57
4.3	Capítulo 3	72
4.4	Capítulo 4	87
4.5	Capítulo 5	89
5	DISCUSSÃO	92
6	Considerações finais	95
	Referências	96

1. INTRODUÇÃO

A eleição adequada de uma resina composta para uma restauração requer um grande equilíbrio entre vários requisitos, como longevidade, propriedades mecânicas, resistência à fratura, dureza e módulo de elasticidade adequado, resistência ao desgaste, baixa absorção de água e solubilidade, resistência a fadiga e baixo estresse de contração (1,2) .

O estresse de contração está acompanhado de uma contração volumétrica que pode ser de 1,5% a 5%. Esta tensão interna se descreve pelos movimentos ocasionados pela luz que ativa o iniciador quebra as ligações carbono – carbono resultando em cadeias de polímeros, a qual é transmitida na interface adesiva e pode ocasionar problemas como perda de resistência de união e deflexão cuspídea (1,2) nas primeiras etapas da reação (ponto pré-gel), a qual é compensada pela viscosidade do material (3,4). Entretanto, isto pode provocar baixos valores de grau de conversão (5,6), pois após a geleificação a cadeia pode apresentar relaxamento, dependendo do tempo que permaneça na etapa pré-gel. (7,8).

As propriedades dos materiais poliméricos estão diretamente relacionadas com o teor da carga. Estudos foram realizados modificando porcentagens em carga das resinas experimentais em (31, 40, 45, 51, 53, e 57% em peso) verificando que quanto maior o valor de carga, menor o estresse de contração, de acordo com os resultados encontrados nos estudos de Fong 2005, Palin 2005, Hussain 2005 (10, 11,12). A matriz orgânica também apresenta relação com os valores de estresse de contração como pode ser observado na revisão feita por Dominguez et al. 2014 (13).

Uma abordagem alternativa para reduzir o estresse de contração pode ser a inclusão de um plastificante que tenha o potencial para a deformação plástica, colocando-se no meio da reação e diminuir a tensão de polimerização sem comprometer as propriedades físicas e biológicas da resina composta. O plastificante pode diminuir as forças intermoleculares e reduzir a temperatura de transição vítrea (T_g) (14). Os plastificantes mais amplamente utilizados em odontologia são ésteres de ftalato (15,16); porém, estes ésteres não se ligam quimicamente à matriz polimérica, podendo sofrer lixiviação (17), isto não só tem efeitos negativos sobre as propriedades físicas do material, (18) mas também apresentam citotoxicidade reconhecida para os ésteres (19).

Os óleos vegetais não modificados são usados como plastificantes para o poli (cloreto de vinilo) (20) e borracha natural (21). A escolha de óleo de rícino foi baseada com o propósito de diminuir a T_g do Poli (metilmetacrilato) (PMMA), pois o mesmo é acomodado dentro da rede de polímero, reduzindo assim as interações de coesão intermoleculares (22,23). Entretanto, o óleo de rícino não apresenta a propriedade de unir-se à matriz polimérica, sofrendo lixiviação. Assim é necessário um agente de ligação como o PLA (α -hidroxi- ω -carboxi-poli ácido láctico), por sua capacidade de ser incorporado à matriz polimérica. Esse composto é usado em medicamentos (24), em tubos de reparação do nervo ciático (25), e em outros estudos nos quais demonstrou melhoria das propriedades físicas e relaxamento no estresse de contração (31).

Outra abordagem exposta na literatura é a adição de um polietileno que tem sido utilizado em fibras para base de próteses acrílicas (26,27). Esferas de

polietileno com alto peso molecular com tratamento na superfície foram adicionadas à resina acrílica sem ter nenhum efeito significativo na resistência à flexão ou na resistência ao impacto (28). Porém, a adição de esferas não tratadas causou uma diminuição nestas propriedades (29). Outro estudo mostrou aumento da tenacidade à fratura e redução do módulo de elasticidade, quando a superfície foi tratada, em concentrações de Bis-GMA, entre 20 e 60% em peso (30). Ferracane 2003 (31) avaliou o estresse de contração adicionando esferas tratadas de polietileno com alto peso molecular (20 e 60%) tendo como resultado a diminuição do estresse de contração, mas também diminuindo outras propriedades como flexão, compressão, etc. Assim é importante reconhecer a influência sobre as propriedades físicas/químicas e a possibilidade de diminuir a concentração do polietileno para obter os resultados esperados. O UTEC[®] (Braskem) é um polietileno de ultra-alto peso molecular com altíssima resistência, que tem sido utilizado na indústria (32) farmacêutica (33).

Encontrar elementos que possibilitem a diminuição do estresse de contração por meio do relaxamento na fase pré-gel das resinas compostas é um desafio para a Odontologia. Por isso, é importante encontrar possibilidades para diminuir o estresse de contração, aumentando a carga inorgânica ou encontrando um aditivo que possa ter melhor relaxamento na fase pré-gel das resinas compostas. Face ao exposto, este trabalho se propôs a avaliar os efeitos de um aditivo plastificante e um polietileno de alto peso molecular sobre as propriedades físicas e biológicas de uma resina experimental.

2. PROPOSIÇÃO

2.1 Proposição geral

Avaliar a influência de um aditivo plastificante e um polietileno de alto peso molecular sobre as propriedades físicas e biológicas de uma resina experimental.

2.2 Proposições específicas

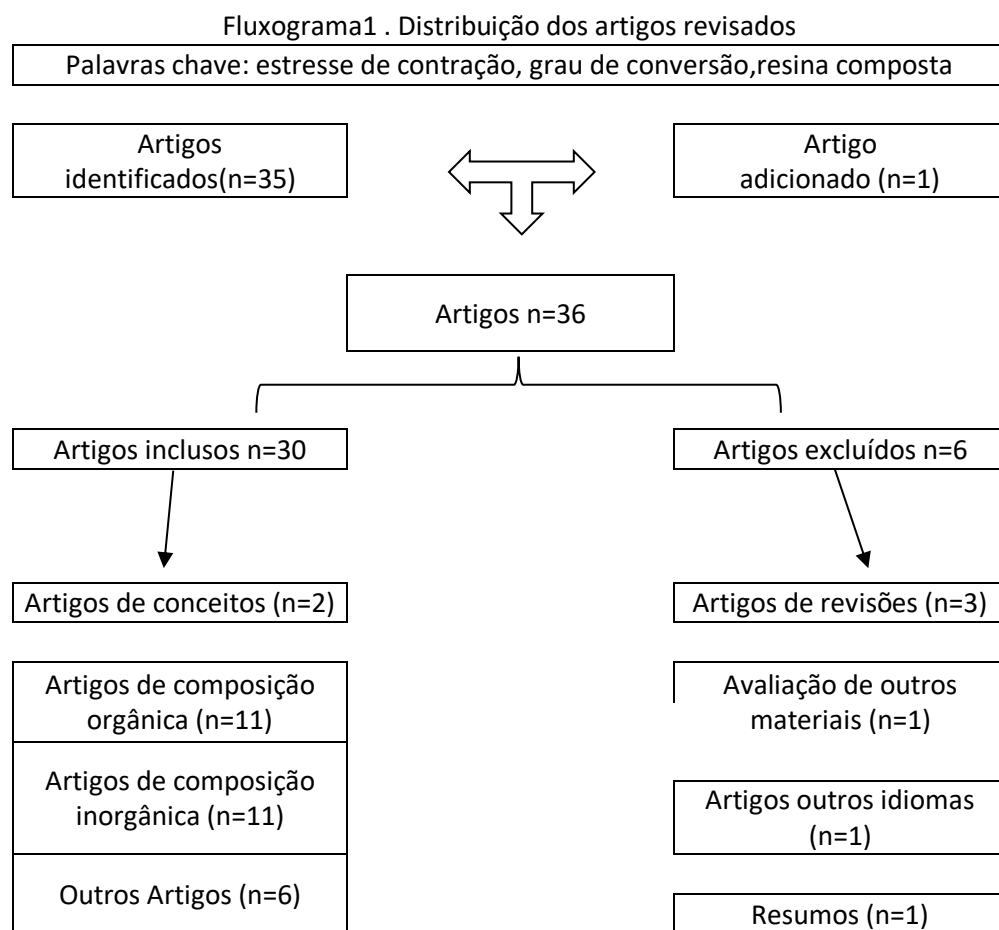
- Avaliar o grau de conversão, tensão de contração, flexão e compressão de uma resina experimental com um poliácido láctico e óleo de rícino (aditivo plastificante);
- Avaliar a citotoxicidade de uma resina experimental com um poliácido láctico e óleo de rícino;
- Avaliar o grau de conversão, tensão de contração, flexão e compressão de uma resina experimental com adição de um polipropileno (PP) e o polietileno de ultra-alto peso molecular (UTEC®);
- Avaliar a citotoxicidade de uma resina experimental com adição de um polipropileno (PP) e o polietileno de ultra-alto peso molecular (UTEC®).

3. CAPÍTULOS

3.1 CAPÍTULO 1

3.1.1 REVISÃO DA LITERATURA

Os seguintes bancos de dados eletrônicos foram pesquisados: MEDLINE (via PubMed de 2004 a janeiro de 2014) com as palavras-chave estresse de contração, grau de conversão e resina composta. Os critérios de inclusão para esta revisão foram: avaliação de resina composta, estresse de contração e / ou grau de conversão, a sua composição e / ou modificações. Os critérios de exclusão: artigos avaliando outros materiais do que a resina composta, outra língua (Só Inglês) e *abstracts*. A distribuição dos artigos revisados encontra-se no Fluxograma 1.



3.2 CAPÍTULO 2

3.2.1 ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO POLI (ÁCIDO LÁTICO) COM ÓLEO DE RÍCINO

3.2.1.1 Síntese do Poli (ácido láctico) (PLA)

O plastificante foi elaborado do α -hidroxi- ω -carboxi-poli (ácido láctico/PLA), conduzido por meio da reação de poli-condensação do ácido láctico em solução a 90% (VETEC®, Burgkirchen, Alemanha) (Quadro1), mediante a modificação de algumas condições experimentais. Para as sínteses, foram colocados 200 mL de ácido láctico em um balão de fundo redondo de duas bocas com capacidade de 500 mL, o qual foi adaptado um sistema de destilação para a condensação de água vaporizada (Figura 1A). O balão foi mantido em banho de óleo, sob agitação magnética constante durante 8 horas empregando uma placa de aquecimento FISATOM (modelo 752) mantida a 180°C (Figura 1B). Ao sistema de destilação foi aplicada uma pressão reduzida de 400 $\pm$ 10 mmHg (Figura 1C), utilizando uma bomba de vácuo PRISMATE (modelo 131). Após a síntese, cada α -hidroxi- ω -carboxi-poli obtido foi dissolvido em acetona e precipitado por três vezes em água purificada. Posteriormente, foram mantidos em geladeira por 48 horas.

Quadro 1- Material, composição e lote usados para preparação do PLA+Óleo de rícino

Material	Composição	Empresa	Lote
DMAP	4-Dimethylamino-Pyridine 99%	ACROS ORGANICS	148270250
THF	Tetrahidrofurano	CINETICA®	
Óleo de rícino	Óleo de rícino100%	Farmax	30106
DCC	N,NDicyclonexylcarbodiimide	ALDRICH	47796TMW
Ácido láctico	90%	VETEC®	2489623



Figura 1- Montagem para o processo de poli condensação do ácido láctico: A-Balão com duas bocas 500 mL; B- Placa de aquecimento e C- Bomba a vácuo

3.2.1.2 Incorporação do óleo de rícino

Foi realizada uma reação de esterificação misturando 5 g de α -hidroxi- ω -carboxi-poli (PLA) com 4,3 mL de óleo de rícino 100% (Farmax, Minas Gerais, Brasil), 0,453 g de DCC (N,N-DicyclonecylcarbodimideAldrich) e 0,2 g de DMAP (4-Dimethylamino-Pyridine 99%, AcrosOrganics, New Jersey, EUA) em 40 mL de Tetrahydrofeurano (THF®CineticaJand química, São Paulo) (Quadro 1) em um balão de fundo redondo de uma boca com capacidade de 250 mL (Figura 2). Foi realizado com a boca do balão fechado para a troca de atmosfera, ou seja, de Oxigênio (O₂) por Nitrogênio (N₂) (Figura 2A) e incorporação de óleo de rícino (Figura 2B).

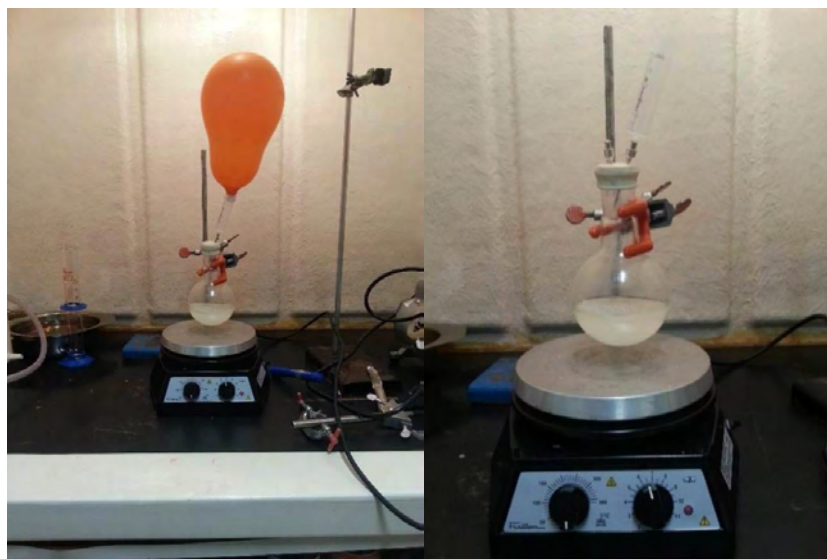


Figura 2- Montagem para o processo de troca de atmosfera; A- Incorporação Nitrogênio e B- Incorporação de óleo de rícino

Após a troca de atmosfera, os compostos PLA, DCC, DMAP, óleo de rícino e THF ficaram sob agitação magnética durante 12 h. Após a síntese, cada α -hidroxi- ω -carboxi-poli + óleo de rícino obtido foi dissolvido em acetona e precipitado por três vezes em água purificada. Posteriormente, o PLA + óleo de rícino foram mantidos em geladeira por 48 h (Figura 3).

Em seguida, foi realizado o preparo das resinas experimentais com os plastificantes idealizados com as porcentagens em peso anteriormente informadas.



Figura 3- Apresentação do PLA + óleo de rícino

3.2.2 Caracterização de PLA + óleo de rícino

3.2.2.1- Difração de raios X (DRX)

A difração é o resultado da interferência de feixes de raios X refletidos por vários planos cristalinos. O feixe de raios X com o comprimento de onda λ , incide com um ângulo θ em relação a uma superfície sendo seu espaçamento entre as camadas de átomos aproximadamente a mesma ordem de grandeza da onda da

radiação incidente e devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

A fim de investigar a cristalinidade dos materiais elaborados (1- PLA; 2-PLA + óleo de rícino; 3- Resina Controle e 4- Resina experimental com PLA + Óleo de rícino), esta foi realizada com um difratômetro de Raios-X Rigaku (Ultima IV, Tóquio, Japão) em temperatura ambiente com uma velocidade de varredura de 2 min, usando uma fonte de Cu a 40 kV e 30 mA.

3.2.2.2- Espectroscopia micro-Raman

As amostras foram avaliadas por um microscópio de espectroscopia Raman (Bruker Optics, Billerica, EUA). O dispositivo consiste de um microscópio ótico e um *stage* de posicionamento micronizado, em que um feixe de laser verde de 532 nm é aplicado sobre a amostra, o qual retorna pelo mesmo caminho ótico, e apenas 1 em 10⁸ dos fótons emitidos sofre desvio, e conseqüente espalhamento inelástico. Esse espalhamento é então detectado em um sensor tipo CCD a -65°C, e o espectro Raman de interesse obtido pela relação entre a intensidade obtida para cada pico e o comprimento de onda do pico, dado em cm⁻¹. Cada espécime foi posicionado sobre o *stage*, no foco da objetiva (aumento de 20X). Um sistema de imagem acoplado ao aparelho permitiu verificar o correto posicionamento do laser. Foram avaliados os Grupos: A- PLA, B. PLA + óleo de rícino; C. Resina experimental PLA + óleo de rícino 1,5% e D- Resina experimental com PLA + óleo de rícino 3%.

3.2.2.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Três amostras foram confeccionadas para obtenção das imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo realizados cilindros de 3 mm de diâmetro e 6 mm de comprimento de: A- Resina experimental (controle); B-Resina experimental/PLA + óleo de rícino- polimerizadas durante 40 segundos com Led Raddi Plus (SDI, Bayswater, Austrália); e C- Poli (ácido láctico) + óleo de rícino. As amostras foram fixadas em *stubs* metálicos com fita apropriada, com as superfícies tratadas voltadas para cima e, posteriormente foram metalizadas com ouro. A análise foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6610, Jeol Ltd., Tóquio, Japão), com uma resolução de 2 nm a 5 kV.

3.3 CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE UMA RESINA EXPERIMENTAL COM ADIÇÃO DE PLA + ÓLEO DE RÍCINO

3.3.1- Componentes da Resina Experimental

Foram preparadas resinas experimentais com os seguintes compostos: (2,2 bis [4-(2-hidroxi-3-metacrilatoxi)propoxi]fenol] (Bis-GMA) e Trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA) como matriz orgânica, Canforoquinona (CQ) e N,N-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) como sistema fotoiniciador/co-iniciador, hidroxitolueno butilado (BHT) como inibidor, partículas inorgânicas constituídas de vidro de bário borossilicato silanizado (Quadro 2) e Plastificante (PLA+ Óleo Rícino).

Quadro 2 - Materiais utilizados, composição, empresa e lote dos componentes das resinas experimentais.

Material	Composição	Empresa	Lote
Bis-GMA	Bisfenol-A-glicidilmetacrilato	ALDRICH	MK BK4290V
TEGDMA	80-120 ppm inibidor, 95% trietilenoglicoldimetacrilato	ALDRICH	STBC5193V+I10
DMAEMA	700-1000 ppm mono metil éter hidroquinona inibidor, 98% dietilaminoetil metacrilato	ALDRICH	SHBD1552V
BHT	99% 2,6-Di-tert-butil-4-metilfenol	ALDRICH	SLBB8720V
Carga inorgânica	Vidro de bário boros silicato silanizado	ESSTECH	828-24
CQ	Canforoquinona	ALDRICH	STBC7007V

Estes compostos foram misturados em uma máquina homogeneizadora SpeedMixer (Flacteck, Landrum, SC, EUA), na Universidade UNIBAN, com 2400 rpm (rotações por minuto) durante 15 s por 4 vezes (ciclos), totalizando 60 segundos. Todos os grupos estão descritos por peso no Quadro 3.

Quadro 3 - Grupos de compostos por peso (%), de resinas experimentais com plastificante a duas concentrações de plastificante.

Resina Experimental	BisGMA	TEGDMA	DMAEMA	CQ	BHT	Carga	Plastificante
Controle	22,75%	7,24%	0,19%	0,20%	0,10%	65%	*****
PLA+Óleo de Rícino 1,5%	22,75%	5,74%	0,19%	0,20%	0,10%	65%	1,5%
PLA+Óleo de Rícino 3%	22,75%	4,23%	0,19%	0,20%	0,10%	65%	3%

3.3.1.1 Teste de Resistência Flexural + Módulo de elasticidade

Foram confeccionados 5 corpos de prova (cp) de cada uma das resinas compostas experimentais com o auxílio de matrizes metálicas retangulares de dimensões 25 x 2 x 2 mm (Figura 5). As matrizes foram isoladas com glicerina, e em seguida, foram inseridas as resinas em um único incremento. A fotoativação foi realizada dividindo o cp em 3 partes e ativando cada segmento por 20s com fotoativador Led Radian Plus (SDI, Brunsdon, Austrália), para se obter a polimerização de todo o corpo de prova. Os cp de resina foram removidos das matrizes, armazenados na ausência de luz e mantidos por 24 horas em água destilada a 37°C. Em seguida, foram medidos com o paquímetro digital Mitutoyo Digimatic Caliper e submetidos ao ensaio de resistência flexural de 3 pontos em uma Máquina de Ensaio Universal AG-I Shimadzu (Modelo Autograph – Série nº 90416, frequência de 60 Hz, carga limite de 100N). Os espécimes foram dispostos horizontalmente sobre os suportes de flexão e, em seguida a máquina foi acionada com uma velocidade constante de 0,1 mm/min (velocidade de carregamento) com uma célula de carga Shimadzu de 10 KN, segundo a norma ISO 4049. A porção superior incidiu sobre os dois braços fixos inferiores (Figura 6), atingindo perpendicularmente os espécimes em suas regiões centrais até o ponto de deformação permanente de fratura completa do cp. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente pelo software BioEstat 5.0.

Figura 4 - A- Corpos de prova para ensaio de flexão; B-Teste de Flexão.



3.3.1.2- Teste de Resistência à Compressão

Foram confeccionados 5 cp de cada uma das resinas experimentais, com o auxílio de matrizes de teflon cilíndricas com diâmetro de 3 mm e altura de 6 mm (Figura 5A). As matrizes foram posicionadas sobre uma placa de vidro, isoladas com glicerina e, em seguida, foram inseridas as resinas compostas experimentais em incrementos (Figura 5B). A fotoativação foi realizada em incrementos de 2 mm ativando por 20 s cada incremento com polimerizador Led Radium Plus (SDI, Austrália) (Figura 5C), para obtenção da polimerização de todo corpo de prova. Os cp de resina composta foram removidos das matrizes, armazenados na ausência de luz e mantidos por 24 horas em água destilada em estufa a 37°C. Posteriormente, foram medidos com o paquímetro digital Mitutoyo Digimatic Caliper, não sendo utilizados na pesquisa corpos de prova defeituosos (falhas detectáveis a olho nu – porosidades e fraturas, sendo submetidos ao ensaio de resistência à compressão em uma Máquina de Ensaio Universal AG-I Shimadzu (Modelo Autograph – Série nº 90416, frequência de 60 Hz) (Figura 6) com célula de carga Shimadzu de 20 KN uma velocidade de 1,0 mm/min. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente pelo software BioEstat 5.0 com ANOVA um fator e pós-teste Tukey.



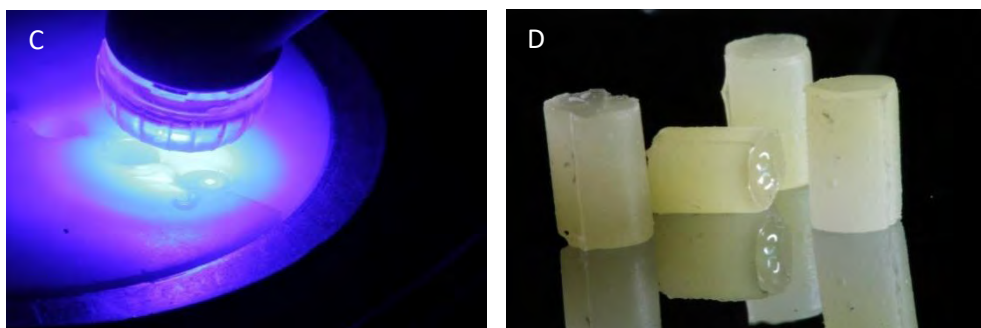


Figura 5- Confeção do corpo de prova para o teste de compressão: A- Matriz para confecção; B- Incorporação de resina composta na matriz; C- Fotopolimerização da resina e D- Corpos de prova 6 mm de altura 3 de diâmetro.

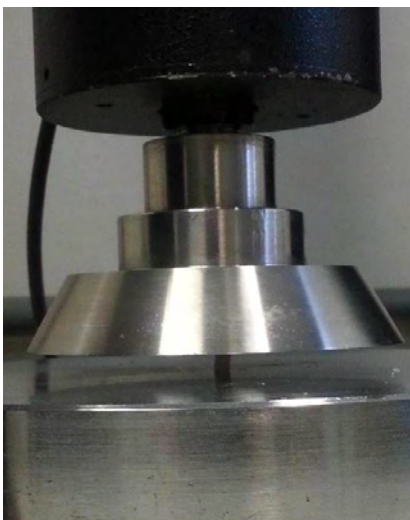


Figura 6- *Close up* do teste de resistência à compressão.

3.3.1.3- Teste de estresse de contração de polimerização

O teste de estresse de contração de polimerização foi realizado com cada uma das resinas experimentais (n=5). Foi utilizado uma prolongação metacrílico (haste) com raio de 3 mm e comprimento de 13 mm e uma segunda com raio de 3 mm e prolongação de 28 mm de comprimento (Figura 10) como instrumento que liga o teste com a Máquina de Ensaio Universal (Instron 5565, Canton, MA EUA),

revestido com adesivo Adper Single bond 2 (3M ESPE, St Paul, Minnessota, EE.UU) e fotoativado com o aparelho LED Radii Plus (SDI, Austrália). A haste de 28 mm foi ligada na célula de carga na parte superior e a haste de 13 mm na parte inferior, a resina experimental foi colocada no meio destas duas hastes com 1 mm de espessura, fotopolimerizada com LED Radii Plus ,(SDI Victoria, Austrália, AU) por 40 s e os dados foram obtidos em MPa e Newton (N). Sendo que os dados coletados foram posteriormente analisados estatisticamente pelo software BioEstat 5.0 com ANOVA dois fatores pos teste tukey.

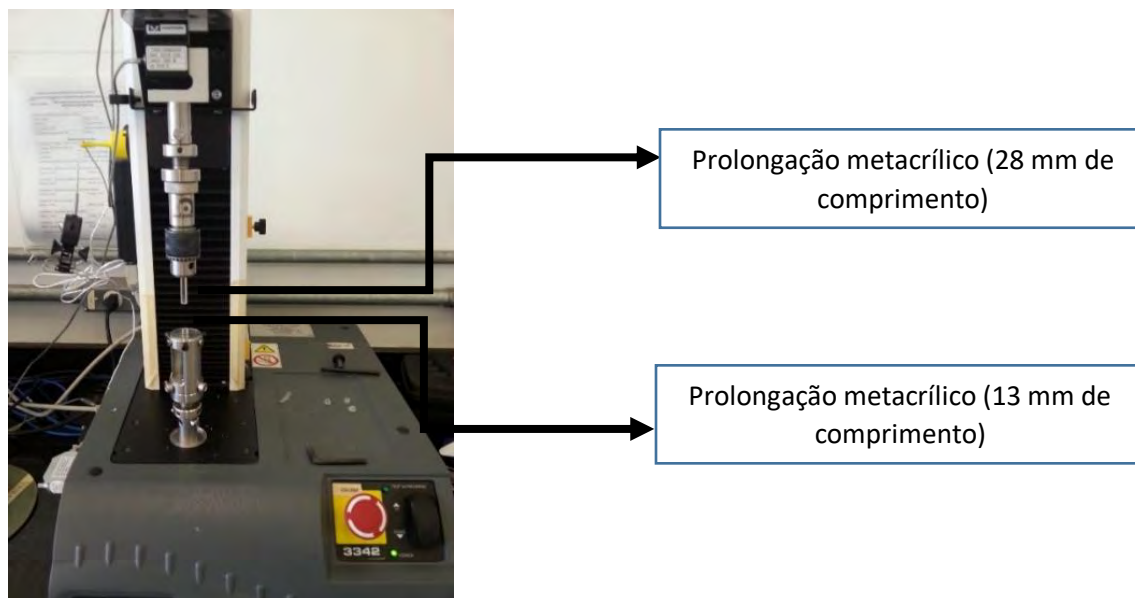


Figura 7- Máquina de Ensaio Universal com as prolongações metacrílicas

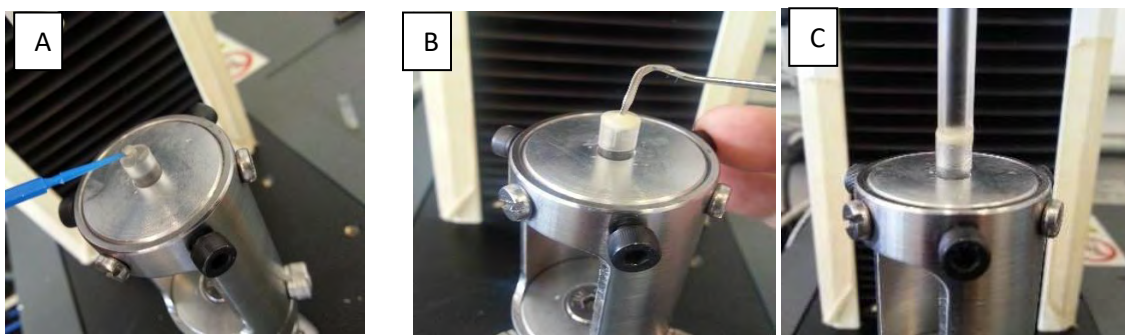


Figura 8- Processo de incorporação da resina no teste de estresse de contração: A- Colocação do monômero; B -Colocação da resina na haste inferior e C - Espessura da resina (1 mm).

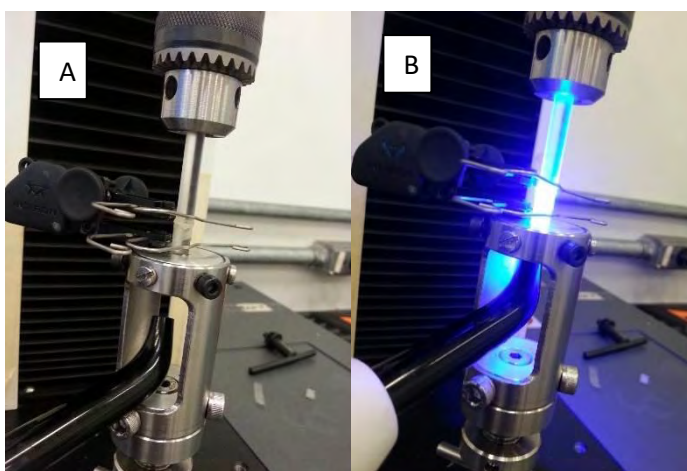


Figura 9- A- Colocação do extensômetro (Modelo 2630-101 Instron); B- Fotopolimerização durante teste de estresse de contração.

3.3.1.4- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Para esta metodologia, 5 espécimes foram confeccionados para cada grupo. Após a fotopolimerização, os corpos de prova foram triturados, no sentido topo-base, os quais foram mantidos na penumbra até o momento da análise em FT-IR (IR Prestige-21). Um miligrama do pó gerado foi misturado com 100 mg de pó de sal de brometo de potássio (KBr). Essa mistura foi disposta dentro de um dispositivo para pastilhamento, e então esse conjunto foi comprimido numa prensa hidráulica (modelo SSP-10A, Shimadzu, Tóquio, Japão), com carga de 80 KN durante 3 min. Obtida a pastilha, a mesma foi posicionada dentro do suporte fixo do espectrômetro, acoplado no suporte para leitura. Também se realizou a análise das amostras não polimerizadas para o cálculo de grau de conversão. Os espectros de absorbância da resina polimerizada e não polimerizada foram analisados na região de 400 a 4000 cm^{-1} operando sobre as seguintes especificações: 64 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} . O grau de conversão foi calculado da mesma forma como para os testes descritos anteriormente, de acordo com a fórmula:

$$\text{GC} = 1 - \text{Rpolímero} / \text{Rmonômero} \times 100$$

GC: grau de conversão, Rpolímero: resina fotopolimerizada, Rmonômero: Resina sem fotopolimerizar.

3.4 CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE UMA RESINA EXPERIMENTAL COM ADIÇÃO DE PPOLIPROPILENO E POLIETILEN ULTRA- ALTO PESO MOLECULAR

3.4.1 Componentes da Resina Experimental

Foram preparadas resinas experimentais com os seguintes compostos: (2,2bis[4-(2-hidroxi-3 metacrilato xipropoxi) fenol] (BisGMA), Trietilen glicol dimetacrilato (TEGDMA), Canforoquinona (CQ), N,N – dimetilaminoetil metacrilato (DMA-EMA), hidroxitolueno butilado (BHT), Vidro de bário borossilicato silanizado (Quadro 2) e polietileno de alto peso molecular UTEC® (Brasken).

Todos os compostos foram misturados em uma máquina homogeneizadora SpeedMixer (Flacteck, Landrum, SC, EUA) (Figura 4), na Universidade UNIBAN, com 2400 rpm (rotações por minuto) durante 15 s por 4 vezes (ciclos), totalizando 60 segundos. Os grupos estão descritos por peso (%) Quadro 4.

Quadro 4. - Proporção por peso das resinas experimentais com UTEC® e polietileno em duas concentrações (1,5% e 3%).

	Controle	PP-S 1,5%	PP-S 3%	UTEC-S 1,5%	UTEC-S 3%
Bis-GMA	22,75	22,75	22,75	22,75	22,75
TEGDMA	11,76	10,24	8,75	10,24	8,75
Canforoquinona	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
DMAEMA	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
BHT	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Carga inorgânica	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0
Aditivo	-----	1,5	3,0	1,5	3,0

As características físicas destas resinas experimentais foram analisadas com as mesmas metodologias descritas no Capítulo 3.

3.5 CAPÍTULO 5

TESTE DE CITOTOXICIDADE

Após o procedimento de esterilização, os corpos de prova de cada grupo experimental (n=3) foram colocados em tubos de ensaio com 9 mL de meio de cultura Eagle, suplementado com 1% de SFB e 80 µg/mL de gentamicina, e incubados em estufa a 37°C por 24 h para obtenção do extrato das substâncias hidrossolúveis dessas amostras com o objetivo de analisar o efeito citotóxico das substâncias liberadas a partir dos corpos de prova (Lefebvre et al., 1994; Tsuchiya et al., 1994; Pelka et al., 2000). Um tubo de ensaio contendo apenas 9 mL de meio de cultura foi armazenado sob as mesmas condições, servindo, assim, como grupo controle negativo (Campanha et al., 2006; Jorge et al., 2007). A proporção de área de superfície dos corpos de prova e volume do meio de cultura estava dentro da faixa de 0,5 a 6,0 cm²/mL de acordo com o recomendado pela ISO 10993-5 (Iso, 1992).

O possível efeito citotóxico das substâncias liberadas pelos materiais foi avaliado pelo método de cultura de células. Dessa forma, as células 3T3 foram propagadas em meio de cultura Eagle suplementado (Figura 10). O cultivo das células foi realizado em frascos (Costar, CorningIncorporated, Corning, NY, EUA) com tampa contendo um filtro que permitia a passagem de CO₂. Esses frascos foram incubados em estufa com 5% de CO₂ a 37°C (Campanha et al., 2006; Jorge et al., 2007).

Para a manutenção da cultura, as células foram repicadas para novos frascos após períodos de 3 dias de incubação, até o momento de realização do teste de citotoxicidade. Para isso, o meio de cultura foi aspirado e 1 mL de tripsina com EDTA foi adicionado com a finalidade de desagregar as células da parede do fundo do frasco e obter uma suspensão. Dessa suspensão de células, cada 1 mL foi colocado em novo frasco, sendo acrescidos 9 mL de meio de cultura

suplementado, com o auxílio de uma micropipeta mecânica (Labmate, HTL, Warsaw, Polônia). Cada frasco foi, então, tampado e levado à estufa com 5% de CO₂ para a formação de nova confluência de células (Campanha et al., 2006; Jorge et al., 2007). Todos os procedimentos foram realizados em área asséptica dentro da capela de fluxo laminar previamente desinfetada com álcool 70°. Além disso, os materiais utilizados, com exceção das células, foram esterilizados previamente em luz ultravioleta durante 20 min dentro da capela de fluxo laminar (Campanha et al., 2006; Jorge et al., 2007).

Para a realização do teste de citotoxicidade, uma suspensão de 3×10^3 células/mL de meio de cultura foi preparada. Para isso, as células foram descoladas do fundo da garrafa por meio da adição de tripsina com EDTA. Após 5 min em estufa com 5% de CO₂, 3 mL de meio de cultura Eagle suplementado foram adicionados na garrafa com as células já desprendidas. Essa suspensão foi transferida para um tubo de ensaio e colocada em centrífuga (Centribio, Equipar, Curitiba, PR) por 10 min a 1.200 rpm, com o objetivo de precipitar as células no fundo do tubo. Em seguida, dentro da capela de fluxo laminar, o sobrenadante foi desprezado e 1 mL de meio de cultura Eagle suplementado foi adicionado e as células, homogeneizadas. A partir daí, 10 µL de meio com as células foram retirados e adicionados 10 µL do corante azul de Tripán. Dessa solução, 10 µL foram removidos e introduzidos na câmara hemocitométrica tipo Neubauer (Boeco, Hamburg, Alemanha), onde, então, as células viáveis foram contadas com a utilização de um microscópio óptico (Nikon, modelo YS 100, Tóquio, Japão) com aumento de 25X. Em seguida, a suspensão foi ajustada a uma concentração de 3×10^3 células/mL de meio de cultura. 200 µL dessa suspensão foram colocados em cada compartimento de uma placa com 96 orifícios, a qual foi incubada em estufa com 5% de CO₂ a 37°C por 24 h. Posteriormente, o meio de cultura foi desprezado e 200 µL dos extratos foram acrescentados em cada orifício e a placa foi incubada em estufa com 5% de CO₂ a 37°C por mais 24 h.

A citotoxicidade dos materiais foi analisada quantitativamente por meio da análise colorimétrica MTT. Nesta técnica, o sal metiltetrazólio é incorporado à

cultura de células. A enzima desidrogenasesuccínica das células viáveis quebra a estrutura do sal tetrazólio, produzindo cristais de formazan cor azul, determinando, dessa forma, valores relativos à intensidade da cor azul em espectrofotômetro específico com comprimento de onda determinado. Quanto maior a atividade mitocondrial, maior será a intensidade da luz azul e, assim, maior o número de células viáveis (Campanha et al., 2006; Jorge et al., 2007).

Após o período de incubação de 24 h, o meio de cultura foi removido e 200 μ L de uma solução de meio de cultura e sal metiltetrazólio (MTT) foram adicionados em cada orifício da placa de cultura, a qual foi incubada em estufa com 5% de CO_2 a 37°C por 3 a 4 h para a formação dos cristais de formazan. Para cada grupo experimental, foram destinados três compartimentos da placa (triplicatas). Em seguida, a solução de MTT foi retirada e 200 μ L de solução solubilizadora de MTT (propanol) foram adicionados a cada orifício da placa, a qual foi agitada levemente por 5 min, para solubilizar o sal. Logo após, cada solução foi transferida para outros orifícios para evitar interferências das células aderidas ao fundo dos poços na leitura pelo equipamento. Posteriormente, a análise da atividade mitocondrial foi feita em espectrofotômetro (Biotek EL 800, Biotek, Winooski, VT, EUA) com comprimento de onda de 570 nm (Figura 11 e 12).

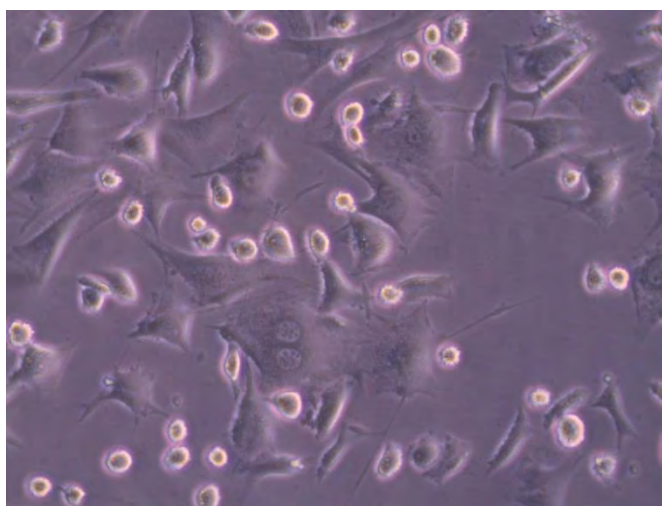


Figura 10- Células de linhagem fibroblástica 3T3 utilizadas para o teste de citotoxicidade das resinas experimentais.

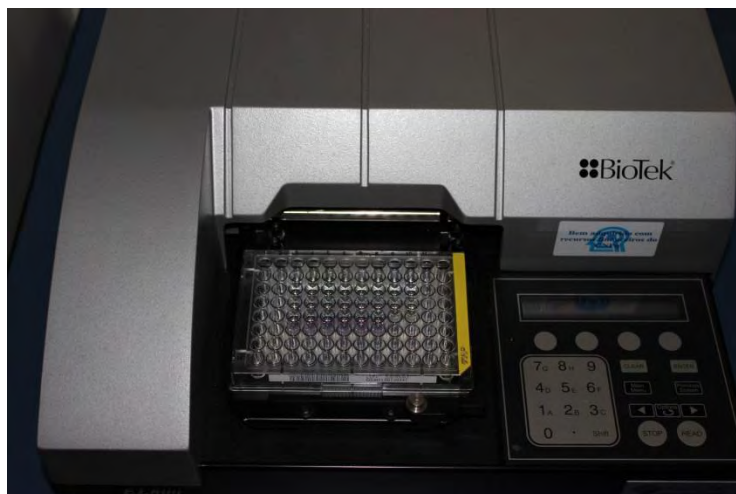


Figura 11- Figura Espectrofotômetro – leitor de placas ELISA - utilizado para leitura da intensidade da luz azul das células viáveis (atividade mitocondrial).

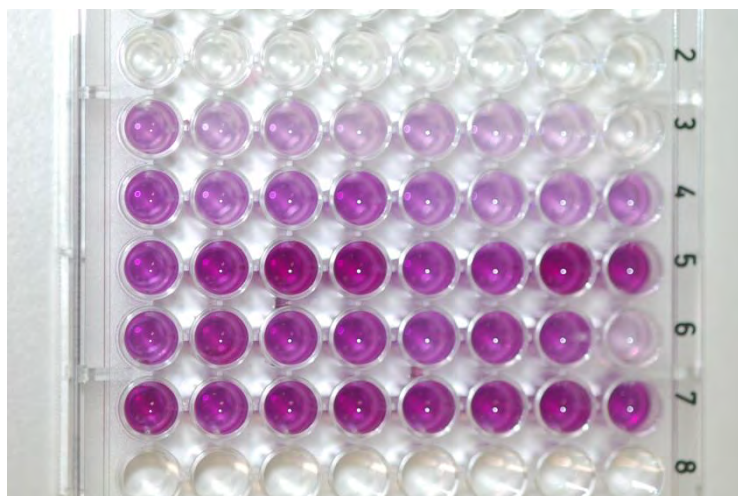


Figura 12- Formação dos cristais de formazan na cor azul, a partir da quebra do sal tetrazólio.

4. RESULTADOS

4.1 CAPÍTULO 1

4.1.1 Revisão da Literatura



[HOME](#) [ABOUT](#) [LOGIN](#) [REGISTER](#) [SEARCH](#) [CURRENT](#) [ARCHIVES](#)
[ANNOUNCEMENTS](#) [SUBMISSION GUIDELINES](#)

[Home](#) > [Vol 17, No 3 \(2014\)](#) > [Dominguez](#)

1002 - Shrinkage stress of resin composites: Effect of material composition – Sistematic Review

John Alexis Dominguez, Bruna Fortes Bittencourt, Paulo Vitor Farago, Luis Antonio Pinheiro, Osnara Maria Mongrue Gomes

SHRINKAGE STRESS OF RESIN COMPOSITES: EFFECT OF MATERIAL COMPOSITION – SISTEMATIC REVIEW

John Alexis Dominguez

Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Bruna Fortes Bittencourt

Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Paulo Vitor Farago

Department of Pharmaceutical Sciences, Postgraduate Program in Pharmaceutical Science, Department of Pharmaceutical Sciences, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Luís Antonio Pinheiro

Department of Materials Engineering, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Osnara Maria Mongruel Gomes

Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Abstract

The longevity of resin depends on its binding between the margin of restorations and the polymer, and one factor that influences this aspect is the shrinkage stress. Thus, the working group presents the following systematic review that verifies the influence of composite resin composition on shrinkage stress. The following electronic databases were searched: MEDLINE (via Ovid and PubMed - 2004 to January

2014), with the keywords: shrinkage stress, degree of conversion, resin composite. For shrinkage stress,, the best results were found when the BISGMA monomer was used and for the inorganic composition, an inverse relationship was observed: the increased inorganic filler content decreases shrinkage stress.

Introduction

Polymerization shrinkage and consequent stress generation are the main disadvantages of resin composites (1,2). This stress is responsible for the composite detachment from the margin, creating a marginal gap, which may result in postoperative sensitivity, enamel cracking, recurrent caries, marginal discoloration and failure of the restoration (3).

Many factors influence the composite contraction stress, including that related to material composition such as organic matrix, initiation system and inorganic filler content. These characteristics may influence the material`s degree of conversion, which has a direct relationship with the shrinkage stress generated into dental structures (4,5).

The purpose of the systematic review is to discuss the influence of the resin composite`s composition and its relationship with shrinkage stress and degree of conversion.

Critical Review

The following electronic databases were searched: MEDLINE (via Ovid and PubMed - 2004 to January 2014), with the keywords shrinkage stress, degree of

conversion, resin composite. The inclusion criteria for this review were: resin composite evaluations: shrinkage stress and / or degree of conversion, its composition and/or modified. The exclusion criteria: articles evaluating materials other than resin composite, other language and abstracts. The distribution of revised articles is in Table 1.

Pfeifer et al 2008 (6) evaluated the polymerization rate and volumetric shrinkage as a function of composite formulation and irradiance, in an attempt to verify the contributions of these variables to polymerization stress development. Two composites were mixed: Formulation B consisted of equal parts by weight of 2,2-bis[p-(29-hydroxy-39-methacryloxypropoxy)phenylene] propane (Bis-GMA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA); formulation U had equal parts by weight of Bis-GMA, TEGDMA, and 1,6-bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane (UDMA). The photopolymerization was performed by two irradiation light cure units (with different irradiances). The authors concluded that when the two composites were compared, differences in reaction rate did not correlate with differences in shrinkage stress and no significant interaction between irradiance and monomer blend was observed in any of the tests, except for maximum rate of stress development.

It is important to recognize and determine the influence of the polymeric material composition. So, this section was divided into two topics: 1-organic matrix and 2-inorganic composition.

1 - Organic Matrix

Most current polymers used for dental restorative materials are composed by high-molecular weight monomers, Bis-GMA or urethane dimethacrylate (UDMA) (7). These monomers are highly viscous liquids, and diluents are added to the composites to facilitate clinical use. Current diluents are generally lower molecular weight dimethacrylate monomers, e.g. triethyleneglycoldimethacrylate (TEGDMA). Many Bis-GMA-based composites contain a significant amount of TEGDMA, approximately 20–50 wt% (8).

Lai et al (2004) (9) evaluated visible curing light dental composites based on the high molecular weight siloxane monomer 1,3-bis[(p- acryloxymethyl) phenethyl] tetramethyldisiloxane (BAPD). Experimental resins were made with BAPD at various concentrations and the two controls contained 8.25 wt% of Bis-GMA and TEGDMA at various concentrations. In vitro hardness, diametral tensile strength, degree of conversion, water sorption and polymerization shrinkage were evaluated, concluding that when there is the same filler concentration, Bis-GMA-based composites have more shrinkage than BAPD-based composites due to the presence of the lower molecular weight diluent. Because of the absence of a diluent monomer, the polymerization shrinkage of the siloxane composites could be lower than that of Bis-GMA-based composites, even if degree of conversion is higher. Fong et al 2005 (10) evaluated new experimental composite resins with polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate monomer (POSS-MA). This monomer was used to partially or completely replacement of the commonly used monomer Bis-GMA. The replacement of Bis-GMA by POSS-MA (10% or less) showed increased

flexural strength values, but with no difference in degree of conversion. Palin et al 2005 (11) evaluated other oxirane and silorane monomers compared with commercial composites. The evaluating parameters were: microleakage, cuspal deflection and degree of conversion. A significant decrease in cuspal deflection was observed when oxirane and silorane monomers were used; and the authors suggest that it may decrease the magnitude of polymerization shrinkage stress at the tooth/restoration interface. Hussain et al 2005 (12) evaluated various formulations of metacrylated beta-cyclodextrins (MCDs) compared with Bis-GMA, and MCDs with different diluents (HEMA, UMMA, 2-PEMA, BMA). The analyzed properties were flexural strength, volumetric shrinkage and degree of conversion. The authors found that the properties of the experimental monomer depended on the kind of diluent used, and the best properties, in terms of flexural strength and volumetric shrinkage were comparable with Bis-GMA formulation controls. He et al 2009 (13) evaluated a new monomer 5,50-bis[4-(20-hydroxy-30-methacryloyloxy-propoxy) -phenyl] hexahydro -4,7-methan-oindan (5,50-BHMPHM) with molecular weight of 640 and large molecular volume. The monomer was designed and synthesized, and diluent TEGDMA was used. Also, a formulation of Bis-GMA–TEGDMA was used for comparison purposes. The results illustrated that double bond conversion, polymerization shrinkage and diffusion coefficient were lower for the experimental resin. Also, water sorption was higher than the control formulation.

Gonçalves et al 2008 (14) evaluated three concentrations of Bis-GMA (33, 50 and 66%) with two diluents (TEGDMA and Bis-EMA). The higher concentration of Bis-GMA, the lower polymerization shrinkage stress and volumetric contraction were

found. Gonçalves et al 2010 (15) evaluated the influence of Bis-GMA/TEGDMA and UDMA/TEGDMA ratios in polymerization stress of experimental composites and variables related to its development, such as degree of conversion, volumetric shrinkage, elastic modulus, kinetics and viscosity of the blends. The findings of this study showed that UDMA with lower TEGDMA content demonstrated reduced viscosity and kinetics properties, which led to elevated conversion and relatively lower polymerization stress compared to Bis-GMA/TEGDMA blends. Amirouche-Korichi et al 2009 (16) mixed (0 and 80%) opaque fillers (La_2O_3 , BaO, BaSO_4 , SrO and ZrO_2) and three Bis-GMA/TEGDMA ratios (25/75, 50/50, 75/25). The results indicated that when Bis-GMA content increased, without filler content (0%), degree of conversion and shrinkage stress also decreased. The same result was obtained with all experimental opaque fillers studied. Podgórk 2010 (17) synthesized 1,4 butylene and 1,6 hexylene glycol with glycidyl-methacrylate, and a photoinitiator, thus obtained 2,2 –dimethoxy-2- phenylacetophen. The results showed that the new dimethacrylate demonstrated lower shrinkage stress, higher degree of conversion and similar water absorption compared to Bis-GMA.

The initiator system is also included in the composite resin matrix. The most commonly light-initiator used in dental resins is camphorquinone, while the reducing agent, the tertiary amine, may vary. Furuse et al 2011 (18) evaluated experimental blends constituted by Bis-GMA, TEGDMA (3:1 and 0.25 wt%), camphorquinone and amine (1 wt%). The evaluated amines were: 1-DMAEMA (2-dimethylaminoethyl methacrylate), 2-CEMA (N,N-cyanoethylmethylaniline), 3- DMPT (NN-dimethyl p-toluidine), 4-DEPT (N,N-diethanol p-toluidine) and 5-DABE (N,N-dimethyl-p-

aminobenzoic acid ethylester) with four exposure times (20, 30, 40, and 40+7 s) and storage periods (0, 1, 24 and 168 h). It was concluded that increasing curing time and the storage time increases the degree of conversion, regardless of the tertiary amine. The resin containing DMAEMA showed higher degree of conversion, shrinkage stress and microhardness values.

2 - Inorganic Composition

The properties of resin-based materials are directly related to the filler content. Atai et al 2006 (19) studied an experimental resin composed by Bis-GMA (65 wt%), TEGDMA (35 wt%), camphorquinone (0.5wt%), DMAEMA and barium aluminum silicate glass filler indifferent percentages (31, 40, 45, 51, 53.7 and 57 wt%). The evaluated properties were polymerization kinetics, and three storage temperatures (23, 35 and 45°C). It was concluded that increased shrinkage stress is proportional to storage temperature. Chen et al 2006 (20) developed a new low-shrinkage nanocomposite, using an epoxy resin 3,4-epoxycyclohexylmethyl-(3,4-epoxy) cyclohexane carboxylate (ERL4221) matrix with 55% wt of 70–100nm nanosilica fillers, which had their surfaces modified with γ -glycidoxypolytrimethoxysilane (GPS). Composite properties such as hardness, thermal expansion coefficient and thermal stability were enhanced by the interaction between the fillers and the organic matrix, which was strengthened by the GPS. Fleming et al 2007 (21), evaluated degree of conversion, shrinkage stress associated with cuspal movement and microleakage of two commercial composite resin with different filler sizes (microhybrid and macro fillers). The light cure unit was also varied: a light emitting diode (LED) and halogen lamp. The LED decreased cuspal movement compared

with halogen lamp, but increased microleakage was observed with LED, regardless of the filler size.

Garoushi et al 2008 (22) studied five experimental nanofilled composites, varying their inorganic filler content (0,10,20,30,40 and 50%) and glass fiber reinforcement in the polymeric matrix, in two temperatures (26 and 37°C) to evaluate shrinkage stress. The authors found an inverse relationship between filler and shrinkage stress. The temperature has no effect on degree of conversion. Turssi et al 2005 (23) evaluated the filler size (100 to 1500 nm) and shape (spherical or irregular), without varying the filler content (56.7 % by volume), in degree of conversion and wear behavior. The findings suggested that the smaller particles, either spherical or irregular, may enhanced the wear resistance without compromised degree of conversion of the experimental composites.

Other effects

Different light curing units, time and speed also influence the composite contraction stress. Pfeifer et al 2006 (24) evaluated two commercial resin composite divided in 6 experimental groups, according to initial pulse irradiance (100 mW/cm² x 5 s or 500 mW/cm² x 1 s) and delay-time between pulses (0, 1 or 3 min). In all groups, a second irradiation of 500 mW/cm² x 39 s was applied, so that the total radiant exposure (energy dose) was approximately 20 J/cm². The conclusion was that pulse-delay curing, associated with a 3-min delay between irradiances, resulted in lower shrinkage stress without compromising degree of conversion. Cunha et al

2006 (25) evaluate the effect of three different photoactivation methods (continuous light, soft start, and intermittent light) on the polymerization shrinkage stress of a composite using different resin liners, concluding that intermittent light was always associated with statistically lower stress values when compared with continuous light and the use of a flowable composite liner reduced the stress values when compared with the use of one adhesive coat.

A commercial composite was subjected to different curing protocols (continuous at high irradiance, continuous at low irradiance, and pulse-delay) and radiant exposures (6, 12, and 24 J/cm²). The findings suggest that when low irradiances or pulse-delay methods are used, the lower degree of conversion and higher water absorption were observed (26).

Takahashi et al 2010 (27) evaluated 8 composite resins (1 nanofilled, 5 nanohybrid, 1 flow, 1 hybrid and 1 microfilled) to evaluate marginal adaptation in dentin and adhesive resins. Only two nanohybridre demonstrated perfect marginal adaptation when bonded to dentin; in the other hand, all non-bonded adaptation values were greater.

Pre-heating resin composite with appropriate devices has been advocated as a method to reduce viscosity, improving marginal adaptation and monomer conversion and to shorten curing times (28). Lohbauer et al 2009 (29) pre heated a commercial composite between 10-68°C. Increased degree of conversion and shrinkage stress were observed. Korashi 2010 (30) evaluated three pre-heating temperatures (37, 54 and 68°C) with a high-intensity light emitting diode (LED) curing unit. The authors found that preheating the resin composite prior to curing increased

its degree of conversion, but also increased its post-gel shrinkage stress, and the soft-start mode decreased the post-gel shrinkage stress without influence the degree of conversion.

Discussion

The basic composition of a resin composite is a monomer, a diluent, an initiator, a coinitiator, as organic matrix, and fillers, as inorganic matrix. All components have influence on the polymerization behavior before, during and after the curing process.

The most widely used monomer is Bis-GMA (bisphenyl-glycidyl dimethacrylate). Lower percentages of this monomer reduced degree of conversion (12). Likewise, higher concentrations of Bis-GMA may also negatively influence degree of conversion; it may be explained by the high viscosity conferred by the hydroxyl groups, and by stiffness due to the phenyl rings, since both reduce the mobility of the reactive species (19,32). The high viscosity of Bis-GMA is compensated by TEGDMA addition, which increases the reactivity of Bis-GMA/TEGDMA mixtures and accelerates the initial conversion more rapidly, achieving the point where both chain propagation and termination become diffusion-controlled (33).

Between the co-monomers is the TEGDMA and BisEMA; the last more viscous, decreases the mobility of the monomers, promoting lower degree of conversion. Otherwise, the presence of TEGDMA facilitated the interaction among the reacting molecules, allowing the formation of a more densely packed network, and better polymerization behavior of Bis-GMA based-materials (32).

The concentration of tertiary amine has no influence on polymerization rate (34), but DMAEMA is the amine which showed the best mechanical properties in the composite resins (18).

Many studies have developed new monomers (10, 12, 13) to substitute or modify Bis-GMA (14). Good results in polymerization shrinkage stress were obtained with oxiranes-siloranes systems (11); however, these results did not guarantee increased longevity of the restoration. Under the same conditions, increased microleakage was visualized with the oxiranes-siloranes systems, compared to commercial blends.

The reduced polymerization shrinkage would lead to minimization of the deleterious effects of shrinkage on the clinical performance of composite materials, but hydrophilic dimethacrylates with higher water uptake are not suitable for the use as dental monomers (35,36).

The polymerization shrinkage depends on the light intensity: increasing the light intensity, microleakage also increases (22). After light curing, the composite resin presented volumetric shrinkage in less than two minutes (37). Studies evaluating volumetric shrinkage without adhesive application demonstrate the resins prior to adhesive application exhibit better marginal adaptation (38, 39, 40). Increasing the inorganic content improves shrinkage stress values and volumetric shrinkage without disturbing the degree of conversion (29,30)

Conclusion

1. For shrinkage stress, the best results were found when the BISGMA monomer was used.
2. A direct relationship between BISGMA and shrinkage stress and DC was observed: the higher the concentration of BIS GMA, the higher the degree of conversion and the shrinkage stress results.
3. For the inorganic composition, an inversal relationship was observed: the increased inorganic filler content decreases shrinkage stress.
4. Shrinkage stress reduction and increased degree of conversion have no relationship with good quality marginal adaptation.

References

1. Cunha LG, Sinhorette MA, Consani S, Sobrinho LC. Effect of different photoactivation methods on the polymerization depth of a light-activated composite. *Oper Dent*. 2003 Mar-Apr;28(2):155-9.
2. Sakaguchi RL, Wiltbank BD, Murchison CF. Contraction force rate of polymer composites is linearly correlated with irradiance. *Dent Mater*. 2004 May;20(4):402-7.
3. Yamazaki PC, Bedran-Russo AK, Pereira PN, Wsift EJ Jr. Microleakage evaluation of a new low-shrinkage composite restorative material. *Oper Dent*. 2006 Nov-Dec ; 31 (6) : 670-6.
4. Pearson J, Bouschlicher MR. Polymerization contraction force of packable composites. *Gen Dent*. 2001 Nov-Dec;49(6):643-7.
5. Atai M, Watts DC, Atai Z. Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems. *Biomaterials*. 2005 Aug;26(24):5015-20.
6. Pfeifer CS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Braga RR. Factors affecting photopolymerization stress in dental composites. *J Dent Res*. 2008 Nov;87(11):1043-7.
7. Peutzfeldt A, Sahafi A, Asmussen E. Characterization of resin composites polymerized with plasma arc curing units. *Dent Mater*. 2000 Sep;16(5):330-6.
8. Ruyter IE, Oysaet H. Composites for use in posterior teeth: composition and conversion. *J Biomed Mater Res*. 1987 Jan;21(1):11-23.
9. Lai JH, Johnson AE, Douglas RB. Organosilicon dental composite restoratives based on 1,3-bis[(p-acryloxymethyl) phenethyl] tetramethyldisiloxane. *Dent Mater*. 2004 Jul;20(6):570-8.
10. Fong H, Dickens SH, Flaim GM. Evaluation of dental restorative composites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate. *Dent Mater*. 2005 Jun;21(6):520-9.
11. Palin WM, Fleming GJ, Nathwani H, Burke FJ, Randall RC. In vitro cuspal deflection and microleakage of maxillary premolars restored with novel low-shrink dental composites. *Dent Mater*. 2005 Apr;21(4):324-35.
12. Hussain LA, Dickens SH, Bowen RL. Properties of eight methacrylated beta-cyclodextrin composite formulations. *Dent Mater*. 2005 Mar;21(3):210-6.
13. He J, Liao L, Liu F, Luo Y, Jia D. Synthesis and characterization of a new dimethacrylate monomer based on 5,50-bis(4-hydroxyphenyl)-hexahydro-4,7-methanoindan for root canal sealer application. *J Mater Sci Mater Med*. 2010 Apr;21(4):1135-42.

14. Gonçalves F, Pfeifer CS, Ferracane JL, Braga RR. Contraction stress determinants in dimethacrylate composites. *J Dent Res*. 2008 Apr;87(4):367-71.
15. Gonçalves F, Pfeifer CC, Stansbury JW, Newman SM, Braga RR. Influence of matrix composition on polymerization stress development of experimental composites. *Dent Mater*. 2010 Jul;26(7):697-703.
16. Amirouche-Korichi A, Mouzali M, Watts DC. Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. *Dent Mater*. 2009 Nov;25(11):1411-8.
17. Podgórski M. Synthesis and characterization of novel dimethacrylates of different chain lengths as possible dental resins. *Dent Mater*. 2010 Jun;26(6):e188-94.
18. 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 mnreducing agent. *Dent Mater*. 2011 May;27(5):497-506.
19. Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent Mater*. 2006 Aug;22(8):785-91.
20. Chen MH, Chen CR, Hsu SH, Sun SP, Su WF. Low shrinkage light curable nanocomposite for dental restorative material. *Dent Mater*. 2006 Feb;22(2):138-45.
21. Fleming GJ, Khan S, Afzal O, Palin WM, Burke FJ. Investigation of polymerisation shrinkage strain, associated cuspal movement and microleakage of MOD cavities restored incrementally with resin-based composite using an LED light curing unit. *J Dent*. 2007 Feb;35(2):97-103.
22. Garoushi S, Vallittu PK, Watts DC, Lassila LV. Effect of nanofillerfractions and temperature on polymerization shrinkage on glass fiber reinforced filling material. *Dent Mater*. 2008 May;24(5):606-10.
23. Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*. 2005 Aug; 26 (24) : 4932-7.
24. Pfeifer CS, Braga RR, Ferracane JL. Pulse-delay curing: influence of initial irradiance and delay time on shrinkage stress and microhardness of restorative composites. *Oper Dent*. 2006 Sep-Oct;31(5):610-5.
25. Cunha LG, Alonso RC, Sobrinho LC, Sinhoreti MA. Effect of resin liners and photoactivation methods on the shrinkage stress of a resin composite. *J EsthetRestor Dent*. 2006;18(1):29-36.
26. Gonçalves F, Calheiros FC, Witzel MF, Kawano Y, Braga RR. Effect of photoactivation protocol and radiant exposure on monomer conversion and flexural

strength of a resin composite after water and ethanol storage. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2007 Jul;82(1):89-92.

27. Takahashi H, Finger WJ, Wegner K, Utterodt A, Komatsu M, Wöstmann B, Balkenhol M. Factors influencing marginal cavity adaptation of nanofiller containing resin composite restorations. *Dent Mater*. 2010 Dec;26(12):1166-75

28. Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF. Monomer conversion of pre-heated composite. *J Dent Res*. 2005 Jul;84(7):663-7.

29. Lohbauer U, Zinelis S, Rahiotis C, Petschelt A, Eliades G. The effect of resin composite pre-heating on monomer conversion and polymerization shrinkage. *Dent Mater*. 2009 Apr;25(4):514-9.

30. El-Korashy DI. Post-gel shrinkage strain and degree of conversion of preheated resin composite cured using different regimens. *Oper Dent*. 2010 Mar-Apr;35(2):172-9.

31. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2002 Apr;23(8):1819-29.

32. 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 Aug;78(8):1469-76.

33. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2003 Feb;24(4):655-65.

34. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand*. 2002 Jun;60(3):146-50.

35. Nie J, Lovell LG, Bowman CN. Synthesis and characterization of N-isopropyl, N-methacryloxyethylmethacrylamide as a possible dental resin. *Biomaterials*. 2001 Mar;22(6):535-40.

36. Kim JG, Chung CM. Trifunctional methacrylate monomers and their photocured composites with reduced curing shrinkage, water sorption, and water solubility. *Biomaterials*. 2003 Sep;24(21):3845-51.

37. Watts DC, al Hindi A. Intrinsic 'soft-start' polymerization shrinkage-kinetics in an acrylate-based resin-composite. *Dent Mater*. 1999 Jan;15(1):39-45.

38. Irie M, Suzuki K, Watts DC. Marginal gap formation of light-activated restorative materials: effects of immediate setting shrinkage and bond strength. *Dent Mater*. 2002 May;18(3):203-10.

39. Irie M, Hatanaka K, Suzuki K, Watts DC. Immediate versus water-storage performance of Class V flowable composite restoratives. *Dent Mater*. 2006 Sep;22(9):875-83.
40. Allen EP, Bayne SC, Brodine AH, Cronin RJ Jr, Donovan TE, Kois JC, Summitt JB; Committee on Scientific Investigation of the American Academy of Restorative Dentistry. Annual review of selected dental literature: report of the Committee on Scientific Investigation of the American Academy of Restorative Dentistry. *J Prosthet Dent*. 2003 Jul;90(1):50-80.

4.2 CAPÍTULO 2

4.2.2 Elaboração e Caracterização do Poli (Ácido Láctico) com Óleo de Rícino

Characterization of a Poly lactic acid with castor oil to decrease shrinkage stress in composite resin.

John Alexis Dominguez

Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Bruna Fortes Bittencourt

Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Paulo Vitor Farago

Laboratory of Pharmaceutical Products, Postgraduate Program in Pharmaceutical Science, Department of Pharmaceutical Sciences, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Luis Antonio Pinheiro

Department of Materials Engineering, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Sonia Faria Zawadzki

Department of Chemistry, Federal University of Paraná, Curitiba-Brazil.

Osnara Maria Mongrue Gomes

Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Introduction

Polymerization shrinkage and consequent stress generation are the main disadvantages of resin composites (1,2). Dominguez et al. (3) 2014 show the influence of the inorganic and organic composition in shrinkage stress; so, it is important to find other methods to diminish the adverse effects of this property in the longevity of dental restorations.

An alternative to reduce contraction stress could be the inclusion of an additive that has plastic deformation potential during stress generated from polymerization contraction. To be effective, such additives must be able to reduce contraction stress levels without compromising the mechanical properties of the composite. Plasticizer may reduce intermolecular forces and decrease glass transition temperature (T_g) (4).

The plasticizers most widely used in dentistry are phthalate esters (5,6). Since phthalate esters do not bind to chemical resins, they may leach from a temporary restorative resin when exposed to saliva in the mouth (7). This leaching not only affects the mechanical properties of the resin (8), but also exposes patients to phthalate esters and phthalates that are toxic (9). Therefore, it is necessary to evaluate new materials which may reduce the shrinkage stress in resinous materials .

Unmodified vegetable oils are used as plasticizers for poly(vinyl chloride) (10), and natural rubber (11). The selection of castor oil was based on the fact that it is expected to T_g of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) by accommodating within the

polymer network, thereby reducing intermolecular interactions and cohesion (12). In pilot studies, good results were found, in terms of decreased contraction stress, but oil leaching was observed; so, the addition of a Poly(lactic acid) (PLA) with castor oil is a suitable alternative, since this compound is biodegradable and has the advantage of being synthesized from renewable resources (13), and has the ability to be incorporated into the polymeric matrix.. PLA, is used in drug industry, (14) to improve properties (Hardness, *Flexural Strength*) and decrease stress relaxation, pipes for repair of sciatic nerve(15).

Therefore, the aim of this study was to develop and to characterize PLA with the incorporation of castor oil, in order to decrease shrinkage stress of experimental composite resins.

Materials and methods

Preparation of Poly (lactic acid).

The development of the plasticizer started by preparing a Poly (lactic acid). It was prepared by a polycondensation reaction of 85% lactic acid solution (Quimest, Sao, Paulo, SP, Brazil), 200 mL of lactic acid (85% m/V) was placed in a two-necked balloon with a capacity of 500 mL, which was adapted to a distillation system for vaporized water condensation. The balloon was kept in an oil bath and in constant magnetic stirring, by means of a heating plate (Fisatom, Sao Paulo, SP, Brazil). In this system, a reduced pressure is applied – 350 ± 10 mmHg, using engine vacuum, constant temperature of 180°C for 8 hours. The preparation was dissolved in acetone and precipitated twice in cold distilled water, and the product was kept in a refrigerator until the next step.

Incorporating the castor oil

The incorporation of 100% castor oil (Farmax, cidade, MG, Brazil) was elaborated, taking into account that 1mol of PLA were mixed for 2 mol of castor oil. Its were placed in 40 mL of tetrahydrofuran (THF) (Cinetica® Jandquimica, São Paulo, SP, Brazil), 5 g of PLA in a 250 mL, plus 4.3 mL of castor oil, 0.453 g of Dicyclonexylcarbodiimide (DCC) (Sigma-Aldrich, São Paulo, SP, Brazil) and spombill tip ± 0.1 g of 4-Dimethylamino-Pyridine 99% (DMAP) (Acros Organics, NJ, USA), after all elements be a tight closure is applied, via a pump with nitrogen, is dispensed into the balloon and is let out through the pressure oxygen, this activity

repeated twice. It was left in nitrogen atmosphere, magnetic constant stirring, at room temperature for 12 hours. The preparation was dissolved in acetone and precipitated twice in cold distilled water, and the product was kept in a refrigerator.

Composite resin preparation

Formulations were prepared with, Bisphenol A glycerolatedimethacrylates (Bis-GMA), triethylene glycol dimethacrylates (TEGDMA), 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA), 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), Silanated barium borosilicate glass (0.7 micron), Camphorquinone (CQ), PLA and Castor oil (Table 1). Three formulations were prepared from composite resins, which are described in Table 2.

Table 1 Material, Composition of materials used for preparation of PLA+Castor oil and composite resin.

Material	Composition	Manufacture	Batch
Bisphenol A glycerolate dimethacrylate (BisGMA)		ALDRICH	MK BK4 290V
Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)	80-120 ppm inhibitor, 95% Tri(ethyleneglycol) dimethacrylate de triethyleneglycol	ALDRICH	STBC5 193V+I 10
2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMA-EMA)	700-1000 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor, 98% metacrylate (2-Dimethylamino)ethyl methacrylate	ALDRICH	SHBD1 552V
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)	99% 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	ALDRICH	SLBB8 720V
Silanated, 0.7 micron barium borosilicate glass, 33% Bao	Silanated, 0.7 micron barium borosilicate glass, 33% Bao	ESSTECH	828-24
Camphorquinone (CQ)		ALDRICH	STBC7 007V
DMAP	4-Dimethylamino-Pyridine 99%	ACROS ORGANICS	148270 250
THF	Tetrahydrofuran	CINETICA®	
Castor Oil	Castor Oil 100%	Farmax	30106
DCC	N,N-Dicyclonexylcarbodiimide	ALDRICH	47796T MW

Table 2. percentages (wt%), composition of three experimental composite resins with the plasticizer

Experimental Composite	BisGMA	TEGDMA	DMAEMA	CQ	BHT	LOAD	PLASTICIZER
Control	22.75%	11.76%	0.19%	0.2%	0.10 %	65%	*****
PLA+Castor oil 1,5%	22.75%	10.24%	0.19%	0.2%	0.10 %	65%	1,5%
PLA+Castor oil 03%	22.75%	8.75%	0.19%	0.2%	0.10 %	65%	3%

Characterization of PLA + Castor Oil.

Wide-angle X-ray powder diffraction (XRPD)

In order to investigate the crystallinity of PLA, PLA + Castor oil and PLA + Castor oil + Composite resin, , wide-angle XRPD was performed with a X-ray diffractometer (Ultimate IV, Tokyo, Japan). The 2θ was increased from 5° to 80° at a scan rate of 2° min using a Cu source ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) at 40 kV and 40 mA.

Micro-Raman Spectroscopy

Micro Raman spectra (Bruker Optics, Billerica, USA) were obtained using 64 scans, at a spectral resolution of 4 cm^{-1} and at spectral region of $200 - 4500 \text{ cm}^{-1}$. The groups were evaluated, as follows: A) PLA + castor oil, B) Experimental composite resin (control) and C) Experimental composite resin with PLA + castor oil.

Scanning electron microscopy (SEM).

Three samples were analyzed to obtain images of Scanning electron microscopy (SEM). Cylinders of 3 mm diameter and 6 mm high were made with experimental composite resin (control) and experimental resin composite with PLA + castor oil. The specimens were polymerized for 40 seconds with Raddi Plus (SDI, Bayswater, Australia), and the PLA+ castor oil , and experimental composite resin (Control) samples were fixed on stubs with the treated surfaces facing upwards and were sputter-coated with gold. Analysis was performed using a Scanning Electron Microscope (JEOL JSM- 6610, Jeol Ltd, Tokyo, Japan), with a resolution of 2 nm to 5 kV.

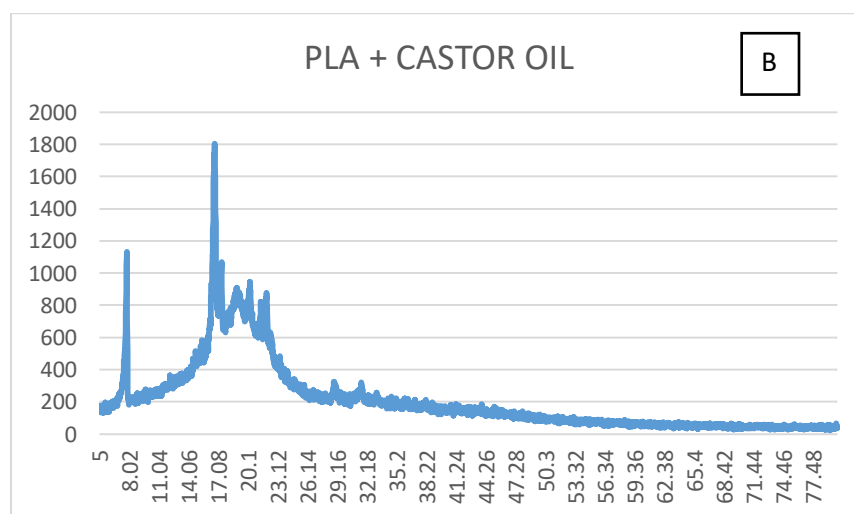
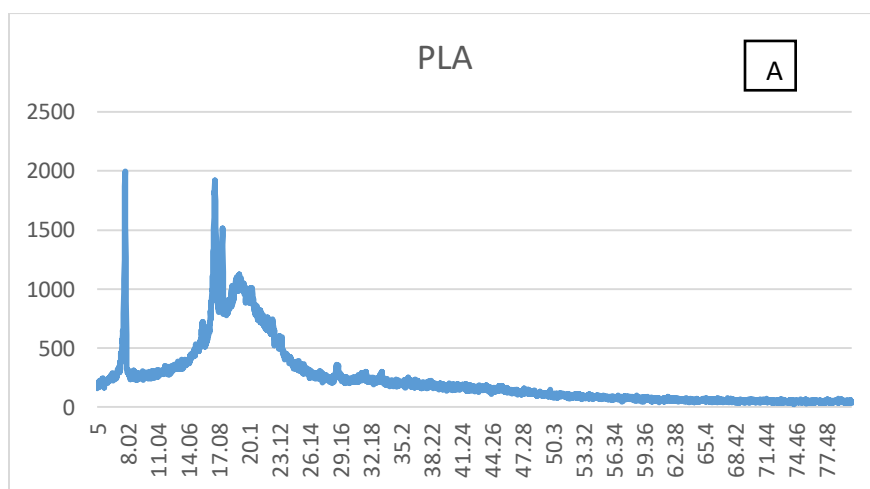
Shrinkage stress measurement (SS)

Shrinkage stress was performed with $n = 5$ for each of the experimental resins. Two methacrylic extension of radius (3 mm) were used, and one 13 mm length and a second 28 mm, rod was attached the load on the top like element that binds the test with a universal testing machine (Instron 5565, Canton, MA USA) and the rod of 13 mm at the bottom cell, before putting the methacrylic addition was sanded with 600-grit sandpaper to standardize the surface, after the surface was cleaned with acrylic monomer expected 1 minute to evaporation for further be coated with Adper Scotchbond Multi-Purpose (3M ESPE St. Paul, USA) and photoactivated with Radii Plus (SDI). The experimental resin was placed in the lower stem and allowed to upper stem until 1 mm thick on the surface of the resin to be evaluated. Was then placed between the two rod extensometer (Instron Model 2630-101) and light cured with Radii Plus (SDI, Australia) for 40 seconds.

Results

Wide-angle X-ray powder diffraction (XRPD)

The samples analyzed by X-ray powder diffraction, in order to observe their crystallinity, checks three peaks of crystallinity for PLA and four peaks in PLA + castor oil (Figure 1A, 1B), the diffractogram experimental composite resins, proved not to be crystalline (amorphous) (Figure 1C, 1D) behavior as observed in other reports poly methacrylic materials (16).



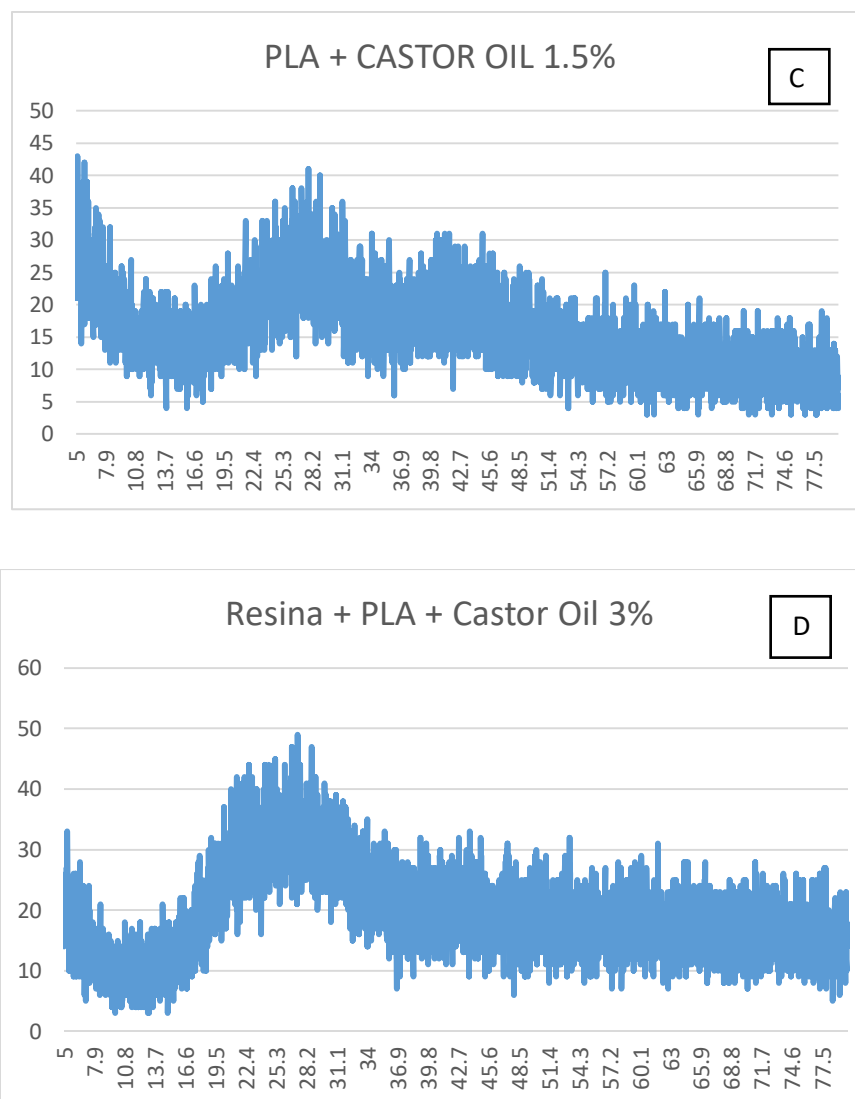
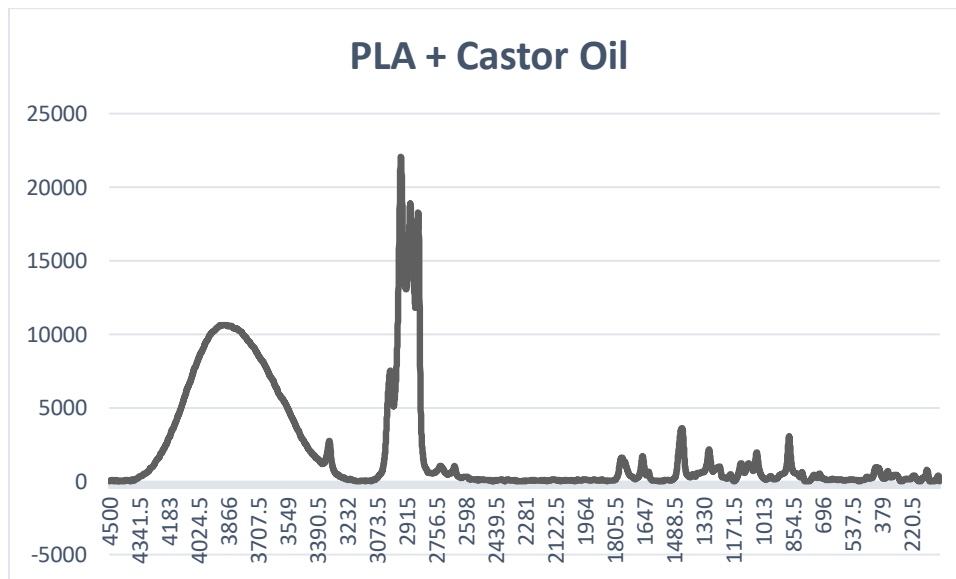
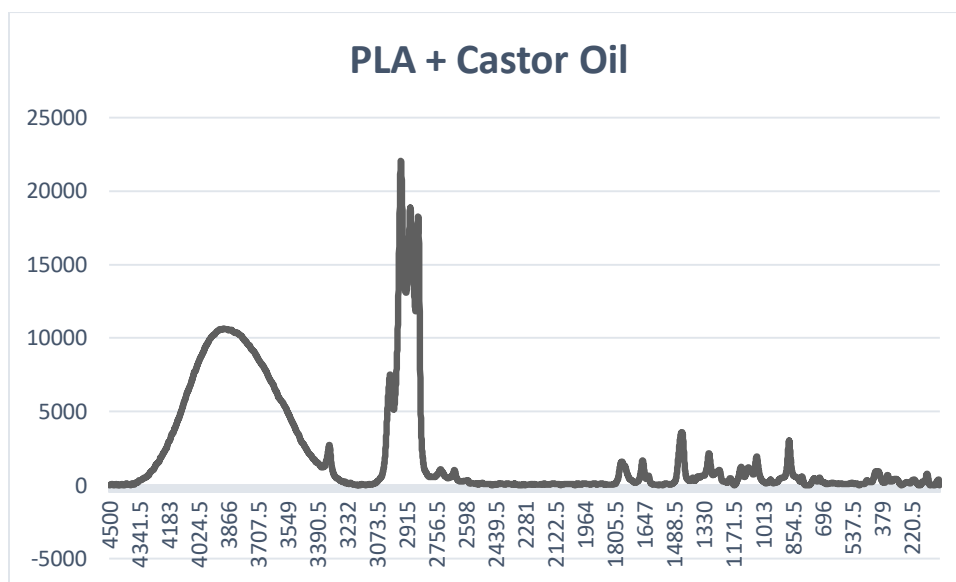


Figure 1. Diffractogram. A. PLA, B PLA+Castor Oil, C. Composite resin experimental with PLA+Castor Oil, D. Composite resin experimental with PLA+Castor oil 3%

Raman Spectroscopy

The Raman spectrum of PLA + castor oil (Figure 2A) showed in the region of 4341 cm^{-1} to 3390 cm^{-1} , an group O-H (hydroxyl). Figure 2B shows the Raman spectrum of the experimental resin (Control), recognized as reported by Albino LG (et al) (18), in the region of 2000 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} , without changes in the region

spectrum between 2000 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} . The modification is observed in the region of 4341 cm^{-1} to 3390 cm^{-1} , proving the incorporation in the experimental resin / PLA + castor oil (Figure 2B).



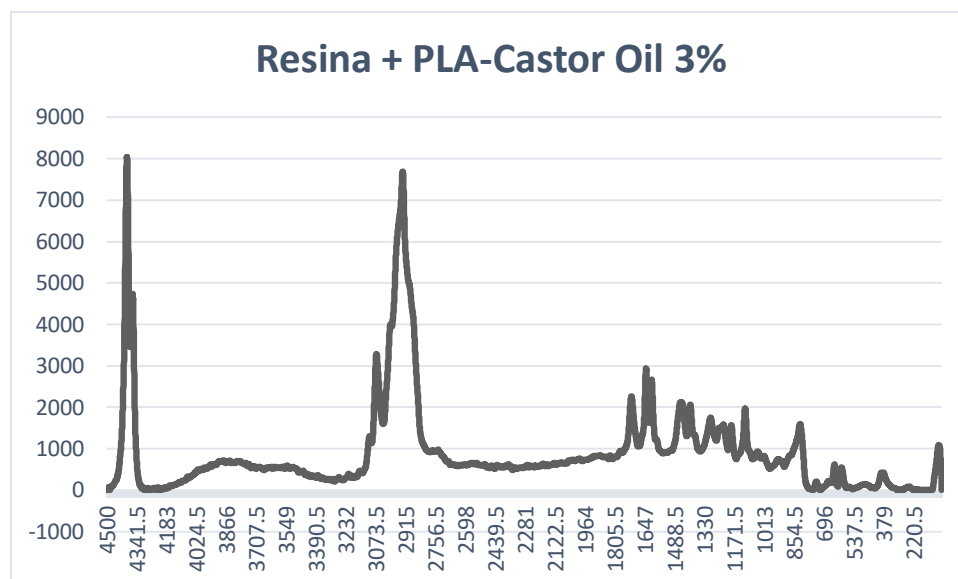


Figure 2. Spectrum raman, A. PLA + Castor Oil, B. Composite resin experimental, C. Composite resin experimental with PLA + Castor oil 3%.

Scanning electron microscopy (SEM).

SEM results of the studied composite resins are shown in Figure 3–6. The experimental composite resin (control) may be visualized in Figure 3. Figure 4 showed the integration of PLA+ castor oil .PLA + castor oil of the observed experimental composite resin shown in Figure 5 and 6.

Shrinkage stress measurement (SS)

Figure 7 shows the maximum load (N) observed in the three experimental groups compared with the control group. The group with 1.5% PLA showed decreased SS, in the range of 25%, and 69.4% for the 3% PLA group.

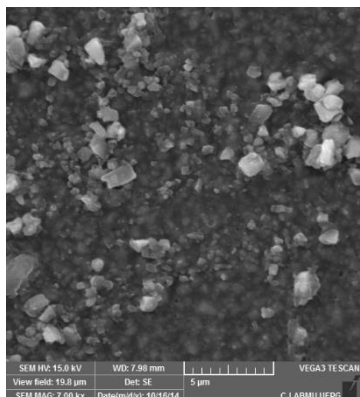


Figure 3. Composite
Experimental resin

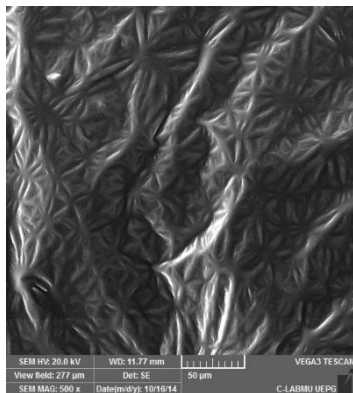


Figure 4. PLA+Castoroil

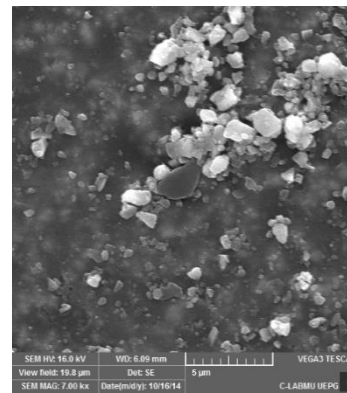


Figure 5. Composite
Experimental
with PLA+castoroil

Conclusions

The authors concluded that the procedures performed to incorporate a Poly (lactic acid) + castor oil in a dimethacrylates based composite resin are effective, once this incorporation reduces the shrinkage stress of the resin.

References

1. Cunha LG, Sinhoreti MA, Consani S, Sobrinho LC. Effect of different photoactivation methods on the polymerization depth of a light-activated composite. *Oper Dent*. 2003 Mar-Apr;28(2):155-9.
2. Sakaguchi RL, Wiltbank BD, Murchison CF. Contraction force rate of polymer composites is linearly correlated with irradiance. *Dent Mater*. 2004 May;20(4):402-7.
3. Dominguez JA, Bittencourt BF, Farago PV, Pinheiro L, Gomes OMM. Shrinkage stress of resin composites: effect of material composition – systematic review. *Bras Dent Scie* 2014;17(3).
4. Matveev, Yu.I., Grinberg, V.Ya., Tolstoguzov, V.B., 2000. The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. Glassy state of biopolymers, food and seeds. *Food Hydrocolloids* 14, 425–437.
5. Jones DW, Sutow EJ, Hall GC, Tobin WM, Graham BS. Dental soft polymers: plasticizer composition and leachability. *Dental Materials* 1988;4:1–7.
6. Arai T, Kobayashi H. Effect of plasticizers on setting properties of temporary restorative resin. *The Japanese Journal of Conservative Dentistry* 1996;39: 573–86.
7. Kawahara T, Nomura Y, Tanaka N, Teshima W, Okazaki M, Shintani H. Leachability of plasticizer and residual monomer from commercial temporary restorative resins. *Journal of Dentistry* 2004;32:277–83.
8. Murata H, McCabe JF, Jepson NJ, Hamada T. The influence of immersion solutions on the viscoelasticity of temporary soft lining materials. *Dental Materials* 1996;12:19–24.
9. Autian J. Toxicity and health threats of phthalate esters: review of the literature. *Environmental Health Perspectives* 1973;4:3–36.
10. D. Martinz and J. Quadros, Compounding PVC with renewable materials, *Plastics, Rubber and Composites* 37 (2008), 459–464.
11. T.R. Kukreja, R.C. Chauhan, S. Choe and P.P. Kundu, Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: Studies on castor oil and other vegetable oils, *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2003), 1574–1578.
12. P. Raju, V. Nandanan and S.K.N. Kutty, A study on the use of castor oil as plasticizer in natura rubber compounds, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 23 (2007), 169–180.

13. H. Tsuji, Porinyuusan, first ed., YonedaSyuppan, Chiba, 2008 (in Japanese.
14. Rajan SS, Turovskiy Y, Singh Y, Chikindas ML, Sinko PJ. Poly(ethylene glycol) (PEG)-lactic acid nanocarrier-based degradable hydrogels for restoring the vaginal microenvironment. *J Control Release*. 2014 Sep 16.
15. Piao C, Li P, Liu G, Yang K. Viscoelasticity of repaired sciatic nerve by poly(lactic-co-glycolic acid) tubes. *Neural Regen Res*. 2013 Nov 25;8(33):3131-8.
16. Barszczewska-Rybarek IM. Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dent Mater*. 2009 Sep;25(9):1082-9.
17. Arivazhagan M, Gayathri R. NBO, NMR, UV, FT-IR, FT-Raman spectra and molecular structure (monomeric and dimeric structures) investigation of 4-Chloro-3,5-Xylenol: a combined experimental and theoretical study. *SpectrochimActa A MolBiomolSpectrosc*. 2013 Dec;116:170-82.
18. Albino LG, Rodrigues JA, Kawano Y, Cassoni A. Knoopmicrohardness and FT-Raman evaluation of composite resins: influence of opacity and photoactivation source. *Braz Oral Res*. 2011 May-Jun;25(3):267-73.

4.3. CAPÍTULO 3

**Avaliação das características físicas da resina experimental com adição de
PLA + Óleo de Rícino.**

**New composite resin with a plasticizer to improve shrinkage stress, physical
properties.**

John Alexis Dominguez

Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Bruna Fortes Bittencourt

Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Paulo Vitor Farago

Laboratory of Pharmaceutical Products, Postgraduate Program in Pharmaceutical Science, Department of Pharmaceutical Sciences, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Luís Antonio Pinheiro

Department of Materials Engineering, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Sonia Faria Zawadzki

Department of Chemistry, Federal University of Paraná, Curitiba-Brazil.

Osnara Maria Mongruel Gomes

Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa-Brazil.

Introduction

The choice of resin composite for posterior restorations increases every day, due to its esthetic (1); however, it exhibits some limitations, such as longevity, once this material undergoes to stress during photoactivation. This inherent negative effect promotes increased microinfiltration and interface pigmentation, (2) degradation of the adhesive interface (3) and secondary caries (4).

One factor that has been concern in recent years is the volumetric shrinkage, which is in the range of 2–4% for the dimethacrylate-based materials (5), being these values influenced by the organic and inorganic content (6). Considering the complex interaction between all of these factors, it is not surprising that studies have been unable to determine the most important factor in stress development (7). Thus, it seems important to investigate elements and/or additives to reduce this negative effect and hence increases the longevity of the restoration.

Plasticizer has been used to modify not only the mechanical properties but also the thermal property in film coating technology are very important tools for pharmaceutical applications (8). Unmodified vegetable oils are used as plasticizers for poly(vinyl chloride) (9), and natural rubber. The selection of castor oil was based in studies that found this product would decrease glass transition temperature (T_g) of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) by accommodating within the polymer network, thereby reducing intermolecular interactions and cohesion (10). In a previous pilot study, decreased contraction stress values were found with the addition of castor oil in an experimental composite resin, but oil leaching was observed; so, the association between castor oil and Poly(lactic acid) (PLA) has

some advantages, as the latter is biodegradable and synthesized from renewable resources (11). PLA is used in drugs, (12) improving properties and stress relaxation, pipes for repair of sciatic nerve (13), due to the ability of incorporation into the polymeric chain.

Therefore, the purpose of this study is to evaluate the effects of a new plasticizer (PLA + castor oil) on the mechanical properties and shrinkage stress of an experimental composite resin.

Materials and methods

Preparation of Poly (lactic acid)

It was prepared by the polycondensation reaction of lactic acid in solution at 85% (Quimest, SP-Brazil) . For elaboration were placed, 200 mL of lactic acid (85% m / V) in a two-necked balloon with a capacity of 500 mL, which was adapted distillation system for condensing vaporized water. The balloon was kept in an oil bath and magnetic stirring constantly, by means of a heating plate(Fisatom, SP-Brazil), in this system, a reduced pressure is applied – 350 ± 10 mmHg, using engine vacuum, constant temperature was 180°C for 8 hours.The preparation was dissolved in acetone and precipitated twice in cold distilled water, the product was kept in a refrigerator until your next step. (Table 1)

Castor oil incorporation in experimental composite resins

The incorporation of castor oil 100% (Farmax, MG-Brazil) was elaborated, taking into account that 1 mol of PLA were mixed for 2 mol of castor oil, were placed in 40 mL of Tetrahydrofurano (THF) (Cinetica® Jandquimica, São Paulo, SP-Brazil), 5 g of PLA in a 250 ml, plus 4.3 mL of castor oil, 0.453 g of N,N Dicyclonexylcarbodiimide (DCC) (Sigma-Aldrich, São Paulo, SP, Brazil) and 0.1 g of 4-Dimethylamino-Pyridine 99% (DMAP) (Acros Organics, NJ-EUA),after all elements be a tight closure is applied, via a pump with nitrogen, is dispensed into the balloon and is let out through the pressure oxygen, this activity repeated twice. It is left in nitrogen atmosphere, magnetic constant stirring, room temperature for 12

hours. (Table 1) The preparation was dissolved in acetone and precipitated twice in cold distilled water, the product was kept in a refrigerator until your next step.

Table 1, Composition, and batch manufacture materials used for experimental composites resin.

Material	Composition	Manufacture	Batch
Bisphenol A glycerolate dimethacrylate (Bis-GMA)		ALDRICH	MKBK4290V
Triethyleneglycoldimethacrylate (TEGDMA)	80-120 ppm inhibitor, 95% Tri(ethyleneglycol) dimethacrylate de triethyleneglycol	ALDRICH	STBC5193V+I10
2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA)	700-1000 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor, 98% metacrilate (2-Dimethylamino)ethyl methacrylate	ALDRICH	SHBD1552V
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)	99% 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	ALDRICH	SLBB8720V
Silanated bbas glass, 33% Bao	Silanated, 0.7 micron bbas glass, 33% Bao	ESSTECH	828-24
Camphorquinone (CQ)		ALDRICH	STBC7007V
DMAP	4-Dimethylamino-Pyridine 99%	ACROS ORGANICS	148270250
THF	Tetrahydrofurano	CINETICA®	
Castor Oil	Castor Oil 100%	Farmax	30106
DCC	N,N-Dicyclonexylcarbodiimide	ALDRICH	47796TMW

Three experimental composite resins (Table 2) were manipulated, consisting by a BisGMA:TEGDMA organic matrix (35 wt%) and silanized barium borosilicate particles as inorganic content (65wt%). The photoinitiator used was camphorquinone (CQ) and the coinitiator was 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA). 2,6-

Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) was used as inhibitor in a constant amount (0.1wt%) (Table 1). The composites were homogenously mixed for 2 min at 2400 rpm (SpeedMixerFlacteck Landrum SC, EUA) and kept refrigerated in dark environment.

Table 2. percentages% wt, composition of three experimental composite resins, plasticizer

Experiment al Composite	BisGMA	TEGDMA	DMA EMA	CQ	BHT	LOAD	PLASTICI ZER
Control	22.75%	11.76%	0.19%	0.20%	0.10%	65%	*****
PLA+Castor Oil 1,5%	22.75%	10.24%	0.19%	0.20%	0.10%	65%	1,5%
PLA+Castor Oil 03%	22.75%	8.75%	0.19%	0.20%	0.10%	65%	3%

Flexural Strength (FS)

Bar-shaped specimens (25 X 2 X 2 mm) were prepared by inserting the uncured composite in a steel split-mould placed on a glass slide covered by a Mylar strip. A second strip and glass slide were used to cover the mold and provide a flat, smooth surface to the specimen. Specimens were irradiated from one side only, for 40seconds. After photoactivation, the specimens were removed from the mold and kept dry at 37°C for 24 h before being immersed in distilled water. The specimens (n=5) were tested in a three-point bending test at 0.5 mm/min speed (Shimadzu AG-I).

Compression Strength (CS)

The composite resin was inserted in small increments in a polytetrafluoroethylene matrix (6x2mm) and then polymerized for 40 seconds. The compression test was performed using an universal testing machine (Shimadzu AG-I). The procedure adopted was based on ASTM D 695-10 guidelines, at compression speed of 1 mm/min and 20 KN load.

Degree of conversion (DC)

DC was measured using a Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectrometer (IR- Prestige- 21, Shimadzu, Kyoto-Japan). One milligram of the ground powder was thoroughly mixed with 100 mg of KBr powder salt. This mixture was placed into a pelleting device and then pressed in a hydraulic press (SSP-10A model, Shimadzu, Tokyo, Japan) with a load of 80 KN during 3 min to obtain a pellet. The pellet was placed into a holder attachment into the spectrometer. Uncured composites were also made in the same way. The absorbance spectra of both uncured and cured samples were analyzed using in the range of 400 to 4000 cm^{-1} operating under the following conditions: 64 scans and 4 cm^{-1} resolution. The DC for each experimental condition was determined by calculating the peak intensities of aliphatic carbon double bonds (C=C) at 1638 cm^{-1} and aromatic C=C at 1608 cm^{-1} for unpolymerized and polymerized specimens (n=5). The following formula was used to obtain the conversion degree:

Shrinkage stress measurement (SS)

Shrinkage stress was taken with $n = 5$ for each of the experimental resins, two methacrylic extension of radius 3 mm was used, and one 13 mm length and a second 28 mm, rod was attached the load on the top like element that binds the test with a universal testing machine (Instron 5565, Canton, MA USA) and the rod of 13 mm at the bottom cell. Before putting the methacrylic addition was sanded with 600-grit sandpaper to standardize the surface, after the surface has been cleaned with acrylic monomer expected 1 minute to evaporation for further be coated with Adper Scotchbond™ Multi-Purpose (3M ESPE St. Paul, USA) and with photoactivated Radium Plus (SDI, Australia). The experimental resin was placed in the lower stem and allowed to upper stem until 1 mm thick on the surface of the resin to be evaluated. Was then placed between the two rod extensometer (Instron Model 2630-101) and cured with Radium Plus (SDI, Australia) for 40 seconds. force of contraction.

Statistical analysis

Mean FS, CS, SS and VHN values of each group were analyzed by ANOVA and Tukey post-test. Mean DC values were analyzed by ANOVA and Q Cochran to have percentage values. The tests were made with 95% of confidence and $\alpha=0.05$.

Results

The two lower PLA concentrations had no influence in CA and DC values), except for 3% PLA concentration which significant decreased FS ($p < 0.01$). The PLA concentration significantly decreased RTmax ($p < 0.01$) (Table 3)

Table 3 Mean and standard deviation of flexural strength (FS), Compression Assay (CA), Degree Converse (DC), Tensile Stress MPa (RTmax), three experimental resin composites with and without plasticizer.

Experimental Composite	FS	CA	DC	RTmax
CompositeControl	84.4±10.9 ^a	277.3±20.5A	82.1±0.81A	0.27±0.01 ^a
PLA+Castor Oil 1,5%	84.9±16.8 ^a	275.6±15.2A	86.2±0.56A	0.16±0.01B
PLA+Castor Oil 3%	41.9±13.8B	287.3±37.2A	89.7±2.35A	0.06±0.01C

Different letters denote significant difference

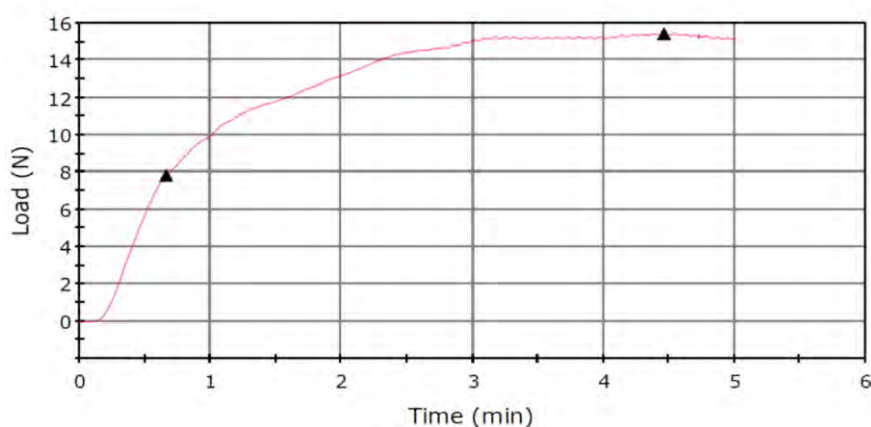


Figure 1. Polymerization kinetics of experimental resin on curing time

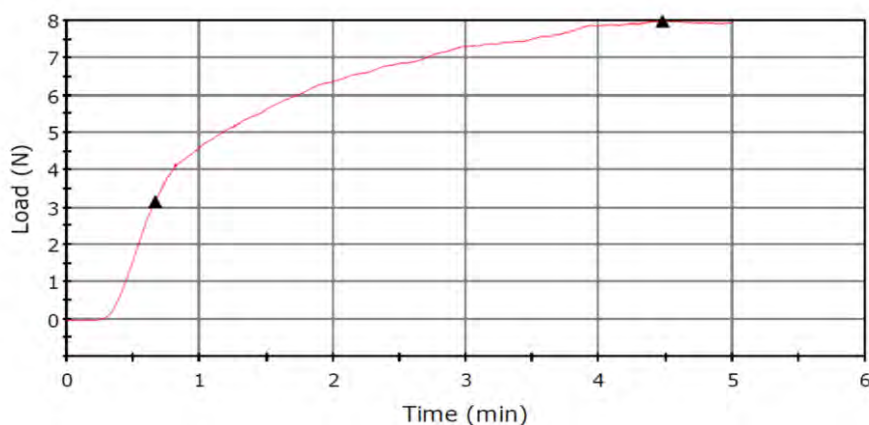


Figure 2. Polymerization kinetics of experimental resin with PLA + Castor oil 1.5, on curing time.

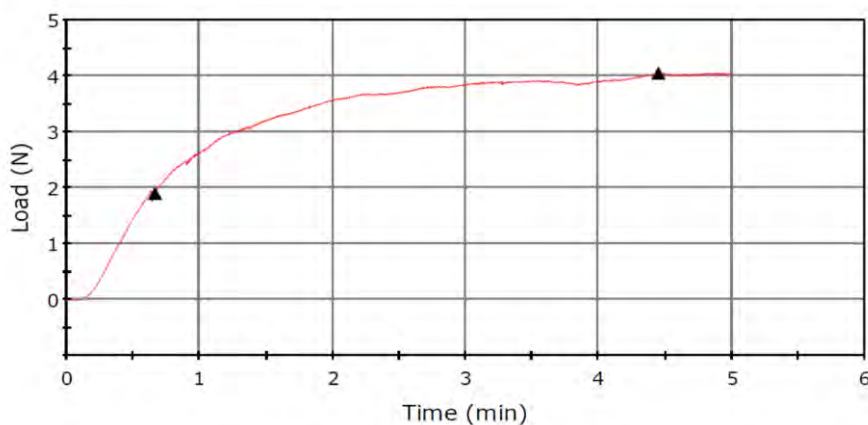


Figure 3. Polymerization kinetics of experimental resin with PLA + Castor oil 3%, on curing time.

Discussion

The longevity of composite resin restorations is related to the close relationship of the adhesive interface. Failures within the bonded interface may result

in undesirable effects, such as post-operative sensitivity, marginal staining, recurrent caries and pulp pathology (14). There are many factors that affect the tooth-restoration interface, as thermal/mechanical fluctuations, light attenuation as restorative material, and shrinkage stress, and tension generated (15-16).

Polymerization shrinkage in dental composites is the result of conversion of intermolecular van der Waals bonds of the resin-monomers to the covalent bond after light-curing (17); so, the shrinkage is the consequence of polymerization reaction. At the beginning of the polymerization, the propagation mechanism is not diffusion-controlled, but chemically controlled, so the value of polymerization kinetics (k_p) remains relatively constant. However, as the polymerization progresses and a cross-linked network forms, the propagation kinetic constant becomes diffusion-controlled and drops off by an order of magnitude or more over a fairly small change in conversion. The decline in the propagation kinetic constant causes a decrease in the termination kinetic constant as well (18).

Chemically modified (e.g., epoxidized) and unmodified vegetable oils are used as plasticizers for poly(vinyl chloride) (19), and natural rubber (20). The selection of castor oil was based by its incorporation within the polymer network, thereby reducing intermolecular interactions (21). In a pilot study, it was observed the leaching of castor oil from the experimental resin, endorsing the incorporation of a product such as PLA with the aim of inhibit the leaching process.

Lopez et al. (22) used castor oil as a plasticizer in cements used for bone cementation, and found an increase in handling time with the incorporation of 12% castor oil and good results in cell viability. However, the large amount of castor oil

also affected DC values, and leave most free radicals, in this study, was incorporated 3% and 1.5% of PLA castor, which did not affect the physical properties such as microhardness, degree of conversion, flexural and compression strength in 1.5%, had a decrease of 3% to the flexion and decreased the shrinkage stress, by stopping the diffusion rate of monomers in the time of the polymers.

Conclusions

The addition of PLA + castor oil 1.5% is a plasticizer which decreases shrinkage stress without compromise the mechanical properties and degree of conversion of the experimental composite resin.

References

1. Dlugokinski M, Browning WD. Informed consent: direct posterior composite versus amalgam. *Journal of the American College of Dentists* 2001;68(2):31–40.
2. Gerdolle DA, Mortier E, Droz D. Microleakage and polymerization shrinkage of various polymer restorative materials. *Journal of Dentistry for Children (Chicago)* 2008;75(2):125–33.
3. Dauvillier BS, Aarnts MP, Feilzer AJ. Developments in shrinkage control of adhesive restoratives. *Journal of Esthetic Dentistry* 2000;12(6):291–9.
4. Brunthaler A, König F, Lucas T, Sperr W, Schedle A. Longevity of direct resin composite restorations in posterior teeth. *Clinical Oral Investigations* 2003;7(2):63–70.
5. Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Curing contraction of composites and glass-ionomer cements. *Journal of Prosthetic Dentistry* 1988;59(3):297–300.
6. Dominguez JA, Bittencourt BF, Farago PV, Pinheiro L, Gomes OMM. Shrinkage stress of resin composites: effect of material composition – systematic review. *Braz Dent Sci.* 2014;17(3)-----.
7. Pfeifer CS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Braga RR. Factors affecting photopolymerization stress in dental composites. *Journal of Dental Research* 2008;87(11):1043–7.

8. Lin SY, Chen KS, Run-Chu L. Organic esters of plasticizers affecting the water absorption, adhesive property, glass transition temperature and plasticizer permanence of eudragit acrylic films. *J Control Release*. 2000
9. P. Raju, V. Nandanan and S.K.N. Kutty, A study on the use of castor oil as plasticizer in natura rubber compounds, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 23 (2007), 169–180
10. T.R. Kukreja, R.C. Chauhan, S. Choe and P.P. Kundu, Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: Studies on castor oil and other vegetable oils, *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2003), 1574–1578.
11. H. Tsuji, *Porinyuusan*, first ed., Yoneda Syuppan, Chiba, 2008 (in Japanese).
12. Rajan SS, Turovskiy Y, Singh Y, Chikindas ML, Sinko PJ. Poly(ethylene glycol) (PEG)-lactic acid nanocarrier-based degradable hydrogels for restoring the vaginal microenvironment. *J Control Release*. 2014 Sep 16.
13. Piao C, Li P, Liu G, Yang K. Viscoelasticity of repaired sciatic nerve by poly(lactic-co-glycolic acid) tubes. *Neural Regen Res*. 2013 Nov 25;8(33):3131-8.
14. Van Meerbeek B, Perdigão J, Lambrechts P & Vanherle G (1998) The clinical performance of adhesives *Journal of Dentistry* 26(1) 1-20.
15. Vandewalle KS, Ferracane JL, Hilton TJ, Erickson RL & Sakaguchi RL (2004) Effect of energy density on properties and marginal integrity of posterior resin composite restorations *Dental Materials* 20(1) 96-106

16. Feilzer AJ, de Gee AJ & Davidson CL (1987) Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration *Journal of Dental Research* 66(11) 1636-1639.
17. Atai M, Watts DC, Atai Z. Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems. *Biomaterials* 2005;26:5015–20.
18. Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylated dental resins. *J Dent Res.* 1999 Aug;78(8):1469-76.
19. D. Martinz and J. Quadros, Compounding PVC with renewable materials, *Plastics, Rubber and Composites* 37 (2008), 459–464.
20. T.R. Kukreja, R.C. Chauhan, S. Choe and P.P. Kundu, Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: Studies on castor oil and other vegetable oils, *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2003), 1574–1578.
21. P. Raju, V. Nandanan and S.K.N. Kutty, A study on the use of castor oil as plasticizer in natural rubber compounds, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 23 (2007), 169–180.
22. López A, Hoess A, Thersleff T, Ott M, Engqvist H, Persson C. Low-modulus PMMA bone cement modified with castor oil. *Biomed Mater Eng.* 2011;21(5-6):323-32.

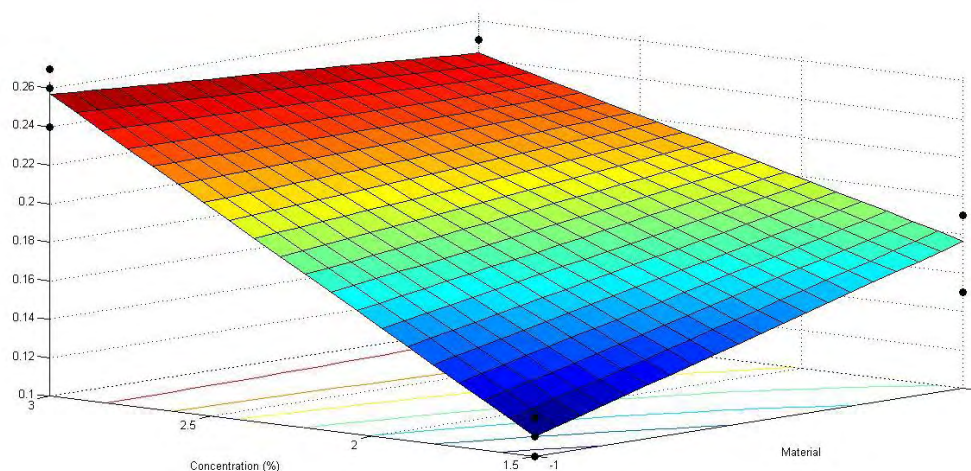
4.4 CAPÍTULO 4

Tabela 1 -. Média e desvio padrão de Resistência à Flexão (RF), Compressão(C), Grau de conversão (GC), Estresse de contração (EC) de quatro resinas experimentais.

	RF(Mpa)	C(Mpa)	GC(%)	EC(Mpa)
Controle	84.42±10.91 A	281.76±25.01 A	82.01±0.81 A	0.27±0.01 A
PP 1,5	82.99±10.43 A	346.82±45.17 A	74.46±1.86 A	0.11±0.01 B
PP 3	76.63±16.43 A	358.44±17.39 A	85.18±1.01 A	0.25±0.01 A
UTEC 1,5	89.95±09.43 A	293.01±31.29 A	84.29±1.65 A	0.17±0.02 B
UTEC 3	65.91±08.75 B	264.01±39.41 A	87.13±3.01 A	0.24±0.01 A

Os resultados dos testes correspondentes à avaliação das características físicas de resinas experimentais com adição de Polietileno (PPS) e propietileno de ultra alto peso molecular UTEC encontram-se expressos em média e desvio padrão na Tabela 1.

Foi realizada análise de superfície do teste de estresse de contração, onde avaliou-se o material adicionado sendo -1 (PPS) e 1 (UTEC) e as duas concentrações 1,5% e 3%.



Na imagem da análise de superfície observa-se que quanto maior porcentagem de material adicionado 3% maior foi o estresse de contração, porém, sem prejudicar o material; ou seja, a diferença do material não teve nenhuma influência no estresse de contração.

4.5 CAPÍTULO 5

A citotoxicidade foi ainda determinada de acordo com a inibição encontrada em relação ao grupo controle negativo e os grupos foram classificados em: não citotóxico (inibição menor que 25%); discretamente citotóxico (inibição entre 25% e 50%); moderadamente citotóxico (inibição entre 50% e 75%) e intensamente citotóxico (inibição maior que 75%) (Iso, 1992).

Os resultados da curva de viabilidade celular foram submetidos à análise de variância ANOVA-1 fator (“concentração de SFB”) e teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$) utilizando o software PrismGraphPad 5.0.

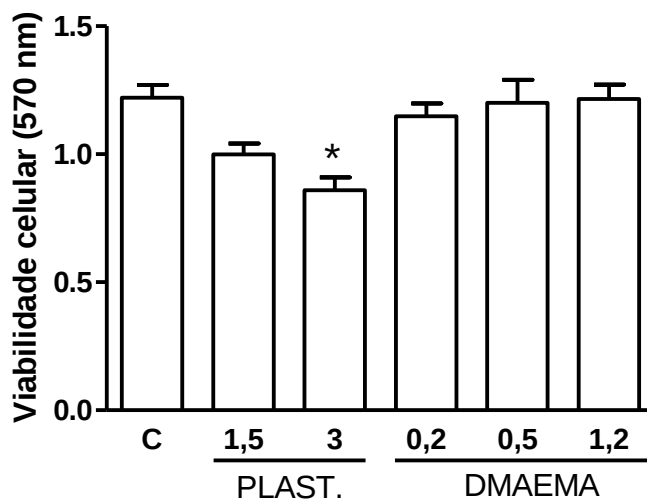


Figura 4: Média e erro padrão dos valores de absorbância obtidas com o teste MTT, representando a viabilidade celular em diferentes extratos. Grupo controle (C), células foram mantidas com o meio e SFB a 1 %.

(*) diferença significativa entre Controle e DMA-EMA (0,2; 0,5 e 1,2) no tempo de 24 h ANOVA um critério com pós de Tukey.

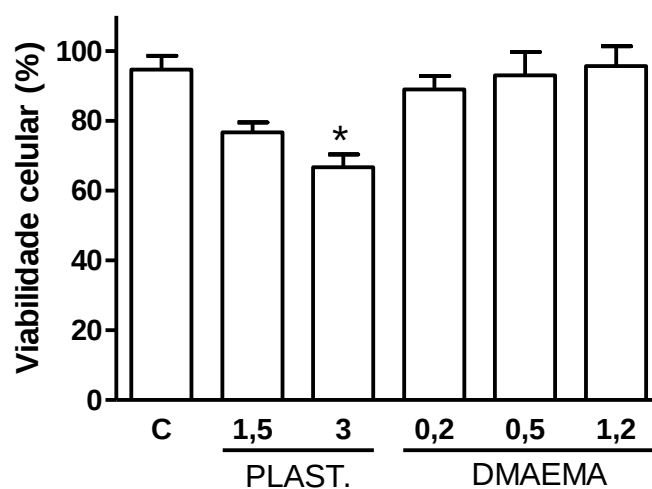


Figura 5: Média e erro padrão dos valores de porcentagem da viabilidade celular em diferentes extratos. Grupo controle (C), células foram mantidas com o meio e SFB a 1 %. A citotoxicidade foi ainda determinada de acordo com a inibição encontrada em relação ao grupo controle negativo.

(*) com 66 % diferença significativa entre Controle (95 %) e DMAEMA (0,2 – 89%; 0,5 – 93 % e 1,2 – 96 %) no tempo de 24 h. ANOVA com pós de Tukey. Sendo considerado discretamente citotóxico (inibição entre 25% e 50%) (Iso, 1992).

5.DISCUSSÃO

A composição base de uma resina composta é um monômero, um diluente, um iniciador, um co-iniciador como matriz orgânica e uma carga como matriz inorgânica e todos os componentes influenciam sobre o comportamento no processo da polimerização.

O monômero mais utilizado é o bisfenoldiglicidil metacrilato (Bis-GMA), o qual apresenta alta viscosidade, sendo que a maior concentração apresenta menor grau de conversão, por não permitir mobilidade dos monômeros metacrílicos, por isso é importante adicionar o diluente. O diluente mais utilizado é o trietilenoglicidil dimetacrilato (TEGDMA), o qual aumenta a mobilidade dos monômeros.

Outro elemento importante para o estresse de contração é a carga inorgânica, tendo uma relação inversa quanto maior o teor de matriz inorgânica, menor o estresse de contração. Tendo em consideração todos os componentes, se tem chegado a 2% até 5% de redução do estresse de contração, sendo necessário procurar outras formas para diminuir este efeito dos polímeros resinosos, que afeta a longevidade das restaurações.

Para síntese do PLA. Utilizou-se a reação de poli condensação direta do ácido láctico. O PLA possui dois estéres isômeros os quais ao misturar-se em processo de esterificação com óleo de rícino mais o DCC e o DMAP, sendo o DCC um ativador do O-H⁺, e o DMAP um controlador da ligação na hidroxila (OH) reativa do óleo de rícino, tem uma doação de um O para poder produzir como elemento excesso da reação água (H₂O) e poder ser fabricado um PLA+ óleo de Rícino.

Apresenta uma característica de cristalinidade e capacidade de incorporar-se na estrutura metacrílica, descrita no artigo de caracterização do PLA + Óleo de rícino.

O PLA + Óleo de Rícino foi incorporado em uma resina composta experimental, no qual a porcentagem incorporada de 1,5% não modificou as propriedades físicas (flexão, compressão) e também não limitaram a movimentação dos monômeros metacrílicos. Isso pode ser comprovado por meio dos mesmos valores de grau de conversão obtidos pelos grupos experimentais comparados com o grupo controle que não apresentava o PLA+ Óleo de Rícino.

No momento da fotopolimerização, começa um mecanismo de propagação rápida (pré-gel), que está relacionado com o estresse de contração, quanto maior a velocidade de propagação maior o estresse de contração. Quando vão se formando a rede polimérica, também vai diminuindo a propagação e o estresse de contração. Um dos problemas das resinas composta é a propagação rápida no início da fotopolimerização, o PLA+óleo de Rícino diminuiu a propagação rápida no pré-gel, atuando com seu efeito plastificante (barreira) e fazendo que a movimentação dos monômeros tenha um choque com ele e não atue tão rapidamente e assim diminui o estresse de contração.

O polietileno é o terceiro plástico mais produzido no mundo por ser um polímero muito versátil, parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Os polietilenos se classificam em famílias: polietilenos de baixas densidade linear ($0,900 < d < 0,915$), polietileno de baixa densidade ($0,910 < d < 0,925$), polietileno linear de média densidade ($0,926 < d < 0,940$), polietileno de

alta densidade ($0,941 < d < 0,959$), e polietileno de ultra alto peso molecular ($d = 0,930$). Os polietilenos linear possuem normalmente massas molares numa faixa de $200.000 \text{ g mol}^{-1}$ a $500.000 \text{ g mol}^{-1}$, no caso dos polietilenos de alta densidade possui uma massa molar de $3.000.000$ a $8.000.000 \text{ g mol}^{-1}$.

Ferracane em 2003, incorporou esferas de Polietileno em concentrações de 5%, 10% e 15%, encontrando uma diminuição do estresse de contração mas, também encontrou redução nas propriedades físicas como dureza, compressão e flexão. Ele atribui os baixos valores nas propriedades físicas, devido a grande quantidade de polietileno, que atua como matriz inorgânica, e este material apresenta um módulo de elasticidade mais baixo, que o vidro silanizado utilizado no estudo.

Modificar ou incorporar elementos novos na resina composta pode diminuir as propriedades mecânicas do material, Llie, em 2009, avaliou as propriedades mecânicas de 72 resinas compostas segundo sua composição encontrando propriedades nas resinas com matriz inorgânica microparticuladas (65% de peso) na sua composição, valores de compressão entre 231 até 259 MPa e flexão de 62 até 82 MPa, resultados similares com nossa resina experimental modificada com PLA e modificada com PPS e UTEC.

Existem vários trabalhos (9.10) que incorporam ou modificam a composição da resina composta para diminuir o estresse de contração. Fuem 2014 incorporou monomero insaturado ortocarbonato de 3,9-dimetil-1,3,5,7-tetraoxa-espiro [5,5], encontrando valores de estresse de contração de 1,5%, e Arrais, em 2013 avaliou resinas a base de siloranos encontrando valores de estresse de contração maiores

a 1%, em nosso estudo com o incremento do PLA foram encontrados valores menores a 1% com a incorporação de PPS e UTEC.

6. Considerações finais

- A policondensação do Poli (ácido Lático) com esterificação de óleo de rícino, é passível de incorporação na estrutura de uma resina composta;
- O PLA+Óleo de Rícino incorporado (1,5% e 3%) em uma resina composta não modificou as propriedades compressão e grau de conversão, e diminuiu os valores de estresse de contração, de flexão quando a incorporação foi de 3%;
- A incorporação (1,5% e 3%) de polipropileno (PP) e Polietileno de ultra alto peso molecular (UTEC®), em uma resina composta não modificou as propriedades, compressão e grau de conversão, e diminuiu os valores de estresse de contração, de flexão quando a incorporação foi de 3%;
- A maior incorporação de PLA no material apresentou diminuição da viabilidade celular.

Referências

1. Cunha LG, Sinhorette MA, Consani S, Sobrinho LC. Effect of different photoactivation methods on the polymerization depth of a light-activated composite. *Oper Dent*. 2003 Mar-Apr;28(2):155-9.
2. Sakaguchi RL, Wiltbank BD, Murchison CF. Contraction force rate of polymer composites is linearly correlated with irradiance. *Dent Mater*. 2004 May;20(4):402-7.
3. Yamazaki PC, Bedran-Russo AK, Pereira PN, Wsift EJ Jr. Microleakage evaluation of a new low-shrinkage composite restorative material. *Oper Dent*. 2006 Nov-Dec ; 31 (6) : 670-6.
4. Pearson J, Bouschlicher MR. Polymerization contraction force of packable composites. *Gen Dent*. 2001 Nov-Dec;49(6):643-7.
5. Atai M, Watts DC, Atai Z. Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems. *Biomaterials*. 2005 Aug;26(24):5015-20.
6. Pfeifer CS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Braga RR. Factors affecting photopolymerization stress in dental composites. *J Dent Res*. 2008 Nov;87(11):1043-7.
7. Peutzfeldt A, Sahafi A, Asmussen E. Characterization of resin composites polymerized with plasma arc curing units. *Dent Mater*. 2000 Sep;16(5):330-6.
8. Ruyter IE, Oysaet H. Composites for use in posterior teeth: composition and conversion. *J Biomed Mater Res*. 1987 Jan;21(1):11-23.

9. Lai JH, Johnson AE, Douglas RB. Organosilicon dental composite restoratives based on 1,3-bis[(p-acryloxymethyl) phenethyl] tetramethyldisiloxane. *Dent Mater*. 2004 Jul;20(6):570-8.
10. Fong H, Dickens SH, Flaim GM. Evaluation of dental restorative composites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate. *Dent Mater*. 2005 Jun;21(6):520-9.
11. Palin WM, Fleming GJ, Nathwani H, Burke FJ, Randall RC. In vitro cuspal deflection and microleakage of maxillary premolars restored with novel low-shrink dental composites. *Dent Mater*. 2005 Apr;21(4):324-35.
12. Hussain LA, Dickens SH, Bowen RL. Properties of eight methacrylated beta-cyclodextrin composite formulations. *Dent Mater*. 2005 Mar;21(3):210-6.
13. Dominguez JA, Bittencourt BF, Farago PV, Pinheiro L, Gomes OMM. Shrinkage stress of resin composites: Effect of material composition – Sistematic Review *Bras Dent Scien* 2014; 17(3): ---
14. Matveev, Yu.I., Grinberg, V.Ya., Tolstoguzov, V.B., 2000. The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. *Glassy state of biopolymers, food and seeds. Food Hydrocolloids* 14,425–437.
15. Jones DW, Sutow EJ, Hall GC, Tobin WM, Graham BS. Dental soft polymers: plasticizer composition and leachability. *Dental Materials* 1988;4:1–7.

16. Arai T, Kobayashi H. Effect of plasticizers on setting properties of temporary restorative resin. *The Japanese Journal of Conservative Dentistry* 1996;39: 573–86.
17. Kawahara T, Nomura Y, Tanaka N, Teshima W, Okazaki M, Shintani H. Leachability of plasticizer and residual monomer from commercial temporary restorative resins. *Journal of Dentistry* 2004;32:277–83.
18. Murata H, McCabe JF, Jepson NJ, Hamada T. The influence of immersion solutions on the viscoelasticity of temporary soft lining materials. *Dental Materials* 1996;12:19–24.
19. Autian J. Toxicity and health threats of phthalate esters: review of the literature. *Environmental Health Perspectives* 1973;4:3–36.
20. D. Martinz and J. Quadros, Compounding PVC with renewable materials, *Plastics, Rubber and Composites* 37 (2008), 459–464.
21. T.R. Kukreja, R.C. Chauhan, S. Choe and P.P. Kundu, Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: Studies on castor oil and other vegetable oils, *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2003), 1574–1578.
22. P. Raju, V. Nandanan and S.K.N. Kutty, A study on the use of castor oil as plasticizer in natura rubber compounds, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 23 (2007), 169–180.
23. Rajan SS, Turovskiy Y, Singh Y, Chikindas ML, Sinko PJ. Poly(ethylene glycol) (PEG)-lactic acid nanocarrier-based degradable hydrogels for restoring the vaginal microenvironment. *J Control Release*. 2014 Sep 16.

24. Piao C, Li P, Liu G, Yang K. Viscoelasticity of repaired sciatic nerve by poly(lactic-co-glycolic acid) tubes. *Neural Regen Res*. 2013 Nov 25;8(33):3131-
25. Braden M, Davy KW, Parker S, Ladizesky NH, Ward IM. Denture base poly(methyl methacrylate) reinforced with ultrathin modulus polyethylene fibers. *Br Dent J* 1988;20:109 –113.
26. Davy KW, Parker S, Braden M, Ward IM, Ladizesky H. Reinforcement of polymers of 2,2 bis-4(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl propane by ultra-high modulus polyethylene fibres. *Biomaterials* 1992;13:17–19.
27. Harrison A, Constantinidis VI, Vowles R. The effect of surface treated UHMWPE beads on some properties of acrylic resin denture base material. *Eur J Prosthodont Rest Den* 1997;5:39–42.
28. Carlos NB, Harrison A. The effect of untreated HDPE beads on some properties of acrylic resin denture base material. *J Dent* 1997;25:59–64.
29. Ferracane JL, Antonio RC, Matsumoto H. Variables affecting the fracture toughness of dental composites. *J Dent Res* 1987;66:1140 –1145.
30. Ferracane JL, Ferracane LL, Braga RR. Effect of admixed high-density polyethylene (HDPE) spheres on contraction stress and properties of experimental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2003 Jul 15;66(1):318-23.
31. Llie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Cli Oral Invest*. 2009 Feb 13: 427-38.