

**AVALIAÇÃO DA CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS  
DENTÁRIOS ADICIONADOS COM NANOPARTÍCULAS DE MONTMORILONITA**

\* **Luiza M. P. Campos<sup>1</sup>, Tamiris M. R. Santos<sup>1</sup>, Duclerc F. Parra<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN)-USP, São Paulo, Brasil.

**Resumo**

Esse estudo teve como objetivo desenvolver compósitos experimentais restauradores, por meio da adição de nano partículas argilominerais em uma matriz polimérica a base de BisGMA/TEGDMA, para que assim, se avalie a possibilidade de ocorrer um comportamento dimensional diferenciado no decorrer da polimerização. A caracterização dos compósitos experimentais foi realizada pelas seguintes análises: Análise Térmica-Mecânica (TMA), Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Foi observado que os compósitos experimentais adicionados com a nanopartícula argilomineral MMT, apresentaram os menores valores de contração de polimerização (TMA), em relação aos compósitos adicionados com a carga Vidro de Bário. Esses resultados podem estar relacionados com a interação polímero /MMT e pela formação de nanocompósitos, observados pela análise de DRX e MET.

**Palavras-chave:** Contração de Polimerização, Nano partículas, Análise Térmica-Mecânica (TMA).

**Abstract**

The objective of this study was to develop experimental restorative composites through the addition of nano clay particles in a polymer matrix based of BisGMA / TEGDMA. This process makes it viable to assess the possibility of a different dimensional behavior during the polymerization. The characterization of the experimental composites was conducted by the following analysis: Thermal-Mechanical Analysis (TMA), X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). It was observed that the experimental composites filled with nanoparticle clay mineral MMT showed lower polymerization shrinkage values (TMA), compared to composites filled with barium glass. These results may be related to the interaction polymer / MMT and the nanocomposites formation, observed by XRD and TEM analysis.

**Keywords:** Shrinkage Polymerization, Nanoparticuled Composites, Thermal-Mechanical Analysis (TMA).

## 1. INTRODUÇÃO

Os compósitos odontológicos são materiais versáteis cujo uso cresceu continuamente desde a sua introdução à odontologia há mais de 50 anos (Ferracane, 2011). Devido à sua estética e a capacidade de uma técnica direta, a resina composta é o principal material para restaurações dentárias (Zhou et al., 2013). Melhorias realizadas na matriz polimérica e nas partículas de carga têm aumentado de forma significativa as propriedades desses compósitos (Amirouche-Korichi et al., 2009). A adição da nanopartícula argilomineral MMT em matrizes poliméricas foi intensamente estudada, mas inicialmente seu uso chamou a atenção da indústria de plásticos devido ao aprimoramento nas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas (Fournaris et al., 2001). De acordo com estudos prévios, a possibilidade de incorporação de nanopartículas de MMT em compósitos para utilização odontológica possui a capacidade de reduzir a contração de polimerização e de tensão residual (Salahuddin e Sherata, 2001; Campos et al., 2014), melhoria do desempenho de tempo de vida, resistência ao atrito e resistência à absorção de solventes (Discacciati e Oréface, 2007).

## 2. OBJETIVO

Esse estudo teve como objetivo desenvolver compósitos experimentais restauradores, por meio da adição de nano partículas argilominerais em uma matriz polimérica a base de BisGMA/TEGDMA, para que assim, se avalie a possibilidade de ocorrer um comportamento dimensional diferenciado no decorrer da polimerização.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Formulação dos Compósitos Experimentais

Os compósitos experimentais foram elaborados apresentando uma variação de acordo com o tipo e a concentração em porcentagem de carga inorgânica, compondo 4 diferentes grupos. Na Tabela 1, observam-se as formulações e a identificação de todos os Grupos de compósitos experimentais utilizados nesse estudo:

**Tabela 1:** Formulação dos compósitos experimentais.

	Quantidade em massa (mg)			
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
<b>BisGMA</b>	348	248	348	248
<b>TEGDMA</b>	348	248	348	248
<b>Canforoquinona</b>	2	2	2	2
<b>DMAEMA</b>	2		2	2
<b>MMT 20A</b>	300	500	348	-
<b>Vidro de Bário</b>	-	-	300	500
<b>Massa Total</b>	1000	1000	1000	1000

### 3.2 Análise Térmica- Mecânica (TMA)

Por meio da Análise Térmica-Mecânica foi realizada a mensuração da contração de polimerização dos compósitos experimentais durante a cura (n=10). Segundo Campos et al., (2014) e Sakaguchi et al., (2004) este método mensura a contração total de polimerização ao longo de um único eixo. As análises foram realizadas no equipamento Metter Toledo TMA/STDA 840, no Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente (Lab Pol/ CQMA) do IPEN.

### 3.3 Difração de Raio-X

O espaçamento interplanar basal "d" dos compósitos experimentais com carga inorgânica argilomineral, foram determinados pela Lei de Bragg, expressa da seguinte forma:  $n \lambda = 2d \sin \Theta$ , onde: **n** = um número inteiro; **λ** = comprimento de onda da radiação incidente; **d**= a distância ou espaçamento interplanar para o conjunto de planos "hkl" (índice de Miller) da estrutura cristalina; **Θ**= ângulo de incidência de raios-X (medido entre o feixe incidente e o plano cristalino).

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão foi possível observar, através de imagens, a interação da matriz polimérica em relação à nanopartícula argilomineral MMT, possibilitando assim complementar os dados obtidos por meio da metodologia Difração de Raio-X. A microscopia foi realizada por meio do equipamento JEOL Electron Microscope – JEM 1010 do Instituto de Ciências Biomédicas I da Universidade de São Paulo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Térmica- Mecânica (TMA)

Os resultados da contração de polimerização, obtidos pela metodologia TMA, dos compósitos experimentais adicionados com MMT e sílica silanizada, estão descritos na Tabela 2:

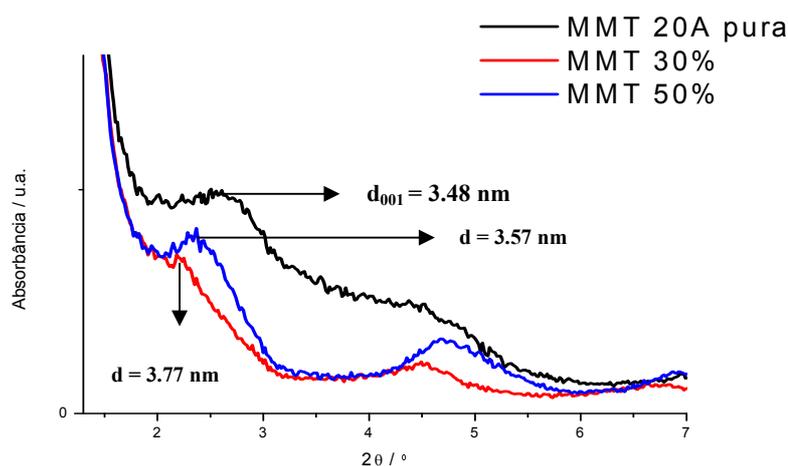
**Tabela 2:** Resultados da Contração de Polimerização pela metodologia TMA.

Grupo	Contração (%)	Variância	Desvio Padrão
1 (30%MMT)	<b>2,36</b>	0,10	0,32
2 (50%MMT)	<b>0,44</b>	0,03	0,18
3 (30% VB)	<b>2,73</b>	0,26	0,69
4 (50% VB)	<b>1,01</b>	0,12	0,34

Os compósitos experimentais adicionados com a nanopartícula MMT apresentaram valores semelhantes na concentração de 30% de carga inorgânica, em relação aos compósitos adicionados com VB. Entretanto quando a concentração de carga aumentou, observou-se que a contração do compósito adicionado com MMT permaneceu menor, revelando um tipo de interação matriz/carga inorgânica diferenciada. Tal resultado pode estar relacionado com a interface entre a matriz polimérica e argila, que adquiriu propriedades particulares em função do aumento da superfície e com isso, novas características foram obtidas. Segundo alguns autores, a habilidade de determinadas argilas em absorverem moléculas orgânicas faz com que suas lamelas se distanciem uma das outras ou se dispersem ao longo da matriz polimérica, desenvolvendo um volume adicional dentro do material. A hipótese dos autores é de que essa natureza expansiva poderia reduzir a magnitude da contração de polimerização e da tensão residual dos compósitos. (Kelly et al., 1994; Salahuddin e Sherata, 2001; Campos et al., 2014).

### 4.3 Difração de Raio-X

Na Figura 1, observa-se o difratograma da nanopartícula argilomineral MMT Cloisite 20<sup>®</sup> A pura e a distância interlamelar inicial “ $d_{001}$ ”, bem como o difratograma dos compósitos experimentais adicionados com MMT.

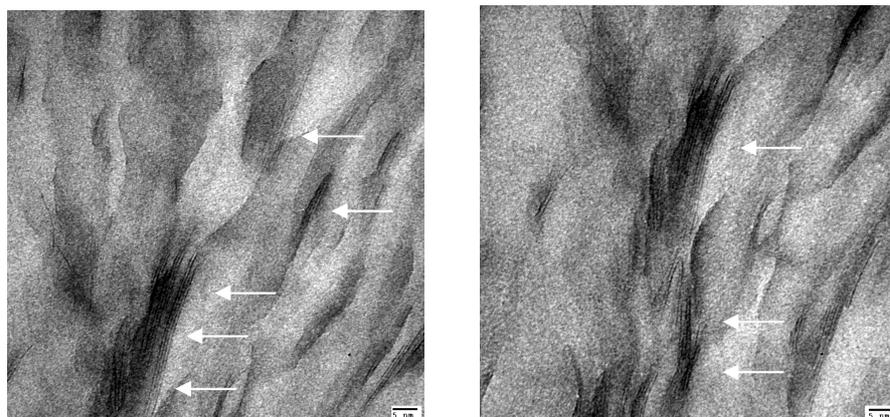


**Figura 1:** Difratograma dos Grupos adicionados com a nanopartícula MMT.

Por meio do difratograma, observou-se o pico  $d_{001} = 3,48\text{nm}$ , referente à nanopartícula MMT pura e os picos  $d = 3,57\text{ nm}$  (50% MMT) e  $d = 3,77\text{ nm}$  (30% MMT), referentes aos grupos de compósitos experimentais adicionados com MMT. O deslocamento do pico “ $d$ ” (comparado ao pico “ $d_{001}$ ”) para ângulos menores em ambas as concentrações analisadas, caracterizou o fenômeno de intercalação, ou seja, o aumento no espaço interlamelar devido à entrada do polímero entre as camadas da argila. Esse tipo de interação é fundamental, pois se a argila permanecer dispersa em uma matriz polimérica, irá atuar como carga convencional, mesmo se as partículas tiverem dimensões nanométricas. Entretanto, se a argila estiver intercalada e/ou esfoliada durante o processamento, poderá atuar como um nanocompósito, promovendo características de reforço que não são obtidas com a argila simplesmente dispersa (Wang, 2002).

### 4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Por meio das imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão (figura 2), foi possível observar o fenômeno de intercalação da nanopartícula MMT em relação à matriz polimérica, corroborando assim com os dados obtidos na Difração de Raio-X.



**Figura 2:** MET dos compósitos adicionados com MMT. Flechas indicam a intercalação da nanopartícula em relação à matriz polimérica a base de BisGMA/ TEGDMA.

## 5. CONCLUSÃO

Por meio da metodologia TMA concluiu-se que os grupos de compósitos experimentais adicionados com a nanopartícula argilomineral MMT apresentaram os menores valores de contração de polimerização em todas as concentrações testadas, em comparação aos compósitos adicionados com o Vidro de Bário silanizado, e esses resultados podem estar relacionados ao tipo de interação diferenciada (fenômeno de intercalação) entre a matriz polimérica e a nanopartícula MMT Cloisite® 20A, observada pelo DRX e MET.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à ESSETECH, SOUTHERN CLAY PRODUCTS e FGM pela generosa doação dos materiais; À FAPESP (processo 2013/07229-3 e processo 2014/26393-1) pelo financiamento desse projeto.

## 7. REFERÊNCIAS

- FERRACANE, JL. Resin composite – state of the art. **Dent Mater**, 2011; 27: 29–38.
- ZHOU, C.; WEIRA, MD.; ZHANGA, KC.; DENG D., D.; CHENGA, L.; XU, HHK. Synthesis of new antibacterial quaternary ammonium monomer for incorporation into CaP nanocomposite. **Dent Mater**, 2013; 29: 859–870.
- 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; 25:1411–1418.
- FOURNARIS, KG.; BOUKOS, N.; PETRIDIS, D. Aqueous polymerization of protonated 4-vinylpyridine in montmorillonite. **Appl Clay Sci**, 2001;19: 77-88.
- SALAHUDIN, N.; SHEHATA M. Polymethylmethacrylate-montmorillonite composites: preparation, characterization and properties. **Polymer**, 2001; 42: 8379-8385.
- DISCACCIATI, JAC.; ORÉFICE, RL. Structural analysis on photopolymerized dental resins containing nanocomponents. **J Mater Sci**, 2007; 42:3883-3893.
- CAMPOS, LMP.; LUGÃO, AB.; VASCONCELOS, MR.; PARRA, DF. Polymerization Shrinkage Evaluation on Nanoscale-Layered Silicates: BisGMA/TEGMA Nanocomposites, in Photo-Activated Polymeric Matrices. **J Appl Polym Sci**, 2013: DOI: 10.1002/APP.40010.
- SAKAGUCHI, RL.; WILTBANK, BD.; SHAH, NC. Critical configuration analysis of four methods for measuring polymerization shrinkage strain of composites. **Dent Mater**, 2004; 20: 388-396.
- KELLY, P., AKELAH, A., QUTUBUDDIN, S., MOET, A. Reduction of residual stress in montmorillonite/epoxy compounds. **J Mater Sci**, 1994; 29: 2274-2280.
- WANG, SF. Biopolymer chitosan / montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. **Polym Degrad Stab**, 2002; 77: 423.