

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO E DE TENSÃO DE CONTRAÇÃO DE NOVOS ELASTÔMEROS QUANDO SUBMETIDOS A TRÊS DIFERENTES SISTEMAS DE INICIAÇÃO.

GUILHERME DUARTE DE BARROS<sup>1</sup>; ELISEU ALDRIGHI MÜNCHOW<sup>2</sup>; LUCAS DA SILVA ALVES<sup>2</sup>; CARINE TAIS WELTER MEEREIS<sup>2</sup>; SERGIO DA SILVA CAVA<sup>2</sup>;  
FABRÍCIO AULO OGLIARI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas - PPGCEM – [guilherme.engmat.ufpel@gmail.com](mailto:guilherme.engmat.ufpel@gmail.com) 1

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas - PPGCEM – [eliseumunchow@gmail.com](mailto:eliseumunchow@gmail.com);

[lucasengmate@hotmail.com](mailto:lucasengmate@hotmail.com); [sergiocava@gmail.com](mailto:sergiocava@gmail.com); [carinemeereis@gmail.com](mailto:carinemeereis@gmail.com) 2

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas - PPGCEM – [ogliari@gmail.com](mailto:ogliari@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

Os elastômeros são polímeros que, na temperatura ambiente, podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente após o esforço (CANEVAROLO, 2002). Devido a suas excelentes propriedades físicas; boa resistência ao corte; ao entalhe e à abrasão entre outras características interessantes, os elastômeros tem sido utilizados em diversas aplicações tais como: pneus e tubos; mangueiras; produtos químicos e óleos; vedações e O-rings; biqueiras e solas, uma aplicação que recentemente começou a ser explorada é a dos elastômeros para aplicações na odontologia e medicina (BRAGA et al., 2012).

O presente trabalho analisou uma nova classe de elastômeros, diacrilato de uretana, que é descrita através do documento de patente número (US005177120A, 1993) como um novo poliacrilato de uretana, com pelo menos uma terminação de isocianato acrílico no radical pendente. Portanto os polímeros estudados no trabalho pertencem à classe das uretanas devido à ligação característica –NH-CO-O- que podemos observar em sua patente.

A correta caracterização de materiais comerciais é amplamente pauta de estudos dos engenheiros e cientistas de materiais como a literatura demonstra (MITRE et al. 2004); (OGLIARI et al., 2006).

O grau de conversão (GC) é uma medida do percentual de duplas ligações de carbono que foram convertidas em ligações simples de carbono para formar uma resina polimérica (OGLIARI et al., 2006). Quanto maior o GC, melhores as propriedades mecânicas, a resistência ao desgaste e muitas outras propriedades essenciais para o desempenho da resina (VAN MEERBEEK et al., 2011). Serão formuladas 21 blendas resinosas contendo diacrilatos de uretana experimentais e Uretano dimetacrilato (UDMA) como controle. Para cada blenda um sistema de fotoiniciação será adicionado, sendo unitário, apenas com canforoquinona (CQ); binário, com CQ e etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB) como co-iniciador; e ternário com CQ, EDAB e hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPI).

A contração de polimerização é uma propriedade física intrínseca dos compósitos resinosos em decorrência da aproximação dos monômeros durante o seu processo de polimerização e conseqüente redução volumétrica (BRAGA; BALLESTER; FERRACANE, 2005). Também é atribuída a tensão de contração grande parte dos problemas gerados nas aplicações dos elastômeros (VERSLUIS, 2011).

Uma das hipóteses geradas no delineamento de projeto é a de que essa nova classe de elastômeros tenha um alto grau de polimerização, o que lhe atribuiria excelentes propriedades mecânicas, porém com uma baixa tensão de

contração. Outro aspecto que foi analisado a se o grau de conversão do sistema unitário é similar ao dos demais, pois para algumas aplicações de caráter biológico o uso do EDAB pode não ser ideal devido a em casos específicos apresentar certa citotoxicidade.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Formulação das blendas resinosas experimentais

Em uma sala com iluminação controlada foram formulados vinte e um grupos utilizando seis tipos de monômeros de novas blendas resinosas e um tipo de monômero UDMA como controle. Foram formados subgrupos de acordo com o sistema de iniciação: (1) subgrupo primário contendo três gramas dos monômeros indicados anteriormente e 0,012 gramas de canforoquinona como iniciador; (2) subgrupo binário contém as mesmas quantidades de monômero e canforoquinona, porém foram adicionados 0,024 gramas de EDAB, que agiu como co-iniciador do processo de polimerização, pois gera mais um sítio vago e; (3) subgrupo ternário contém as mesmas quantidades de cada um dos monômeros, CQ, EDAB e 0,03 gramas de DPI que similarmente ao EDAB gerou sítios vagos para as reações radiculares em cadeia, porém o DPI pode gerar de dois a três sítios o que acelera o processo de polimerização. Após a formulação as amostras foram armazenadas em um porta amostras adequado.

### 2.2. Avaliação do grau e cinética de conversão

A cinética de conversão dos diferentes elastômeros fotopolimerizáveis foi avaliada em tempo real por meio de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (RT-FTIR, Shimadzu Prestige21 Spectrometer, Shimadzu, Japão) equipado com dispositivo de refletância total atenuada (RTA), composto por um cristal horizontal de seleneto de zinco (ZnSe) e espelhos de angulação de 45° (PIKE Technologies, EUA). Um suporte foi acoplado para fixar um diodo emissor de luz (LED, Radian SDI, Bayswater, VIC, Australia) permitindo a padronização da distância de 2 mm entre a extremidade da ponteira de fibra ótica e a amostra. As amostras foram dispensadas diretamente no cristal de ZnSe, com auxílio de uma micropipeta (~3 µl), e foto-ativadas por 60 segundos (s). A irradiância utilizada foi de aproximadamente 900 mW/cm<sup>2</sup>, sendo mensurada com radiômetro digital (Ophir Optronics, Danvers, MA, EUA). Cada elastômeros fotopolimerizáveis foi analisado em triplicata. Para o monitoramento de varredura será utilizado o software IRSolution, utilizando a apodização de Happ-Genzel, em uma faixa espectral entre 1750 e 1550 cm<sup>-1</sup>, resolução de 8 cm<sup>-1</sup> e velocidade de deslocamento de espelho de 2,8 mm/s. Além disso, todas as análises foram realizadas em temperatura (25 ± 1°C) e umidade (60 ± 5%) controladas. O grau de conversão, por segundo, foi calculado considerando-se a intensidade da vibração do tipo do estiramento da dupla ligação carbono-carbono na frequência de 1635 cm<sup>-1</sup> e da dupla ligação carbono-oxigênio em 1710 cm<sup>-1</sup>. Então, o estiramento simétrico do anel aromático em 1610 cm<sup>-1</sup> das amostras polimerizadas e não polimerizadas foi utilizado como padrão interno. Posteriormente, os dados foram plotados em uma curva ajustada pelo parâmetro regressivo não-linear de Hill 1 e foi calculada a taxa de polimerização.

### 2.3. Avaliação de tensão de contração

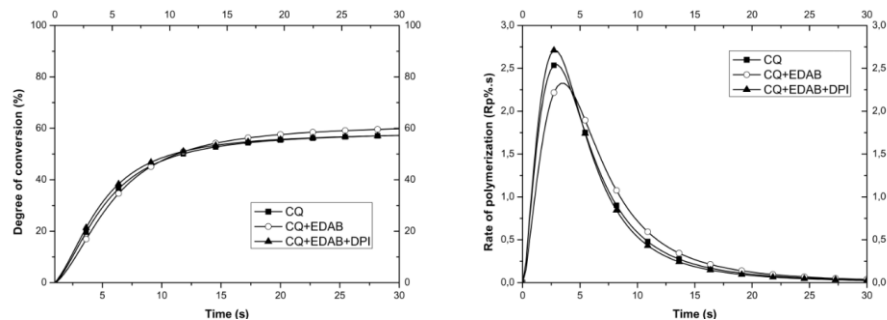
O teste de tensão de contração (TC) foi realizado em máquina universal de ensaios mecânicos (Electro Puls E3000, Instron, Norwood, MA, EUA), tendo bastões de vidro (5 mm de diâmetro) como substratos de colagem. Estes bastões foram obtidos em dois comprimentos diferentes (13 e 28 mm), sendo que o maior deles foi acoplado a uma garra superior, enquanto o menor, na garra inferior da Instron. As superfícies que foram posicionadas em contato com as blendas experimentais foram asperizadas com lixa #180, enquanto que a superfície oposta do bastão menor foi polida na seguinte seqüência: lixas #600, #1200, #1800, #2100 e disco de feltro com pasta de alumina 1  $\mu\text{m}$ .

A inserção dos materiais experimentais nas superfícies asperizadas dos bastões foi realizada após a aplicação de silano (Silano, Angelus, Londrina, PR, Brasil), seguida de uma camada de adesivo Scotchbond Multi-purpose (3M ESPE, St. Paul, MN, EUA). A espessura de cada amostra é de 1 mm, tendo conformação cilíndrica. Um extensômetro (modelo 2630-101, Instron) foi acoplado aos bastões a fim de manter-se a distância entre eles constante. A foto-ativação dos materiais foi realizada com o mesmo LED descrito anteriormente, que ficou posicionado entre as garras inferiores e 0,5 mm afastados do bastão menor. Durante a foto-ativação (40 s), o extensômetro manteve a espessura da amostra constante, e, com isso, ela não se deformou volumetricamente. Por consequência, ela desenvolveu uma força, cujo valor máximo foi dividido pela área de secção transversal do bastão, obtendo-se assim a tensão de contração máxima ( $n=7$ ). Além disso, a força desenvolvida foi monitorada desde 30 s antes da foto-ativação até 10 minutos após.

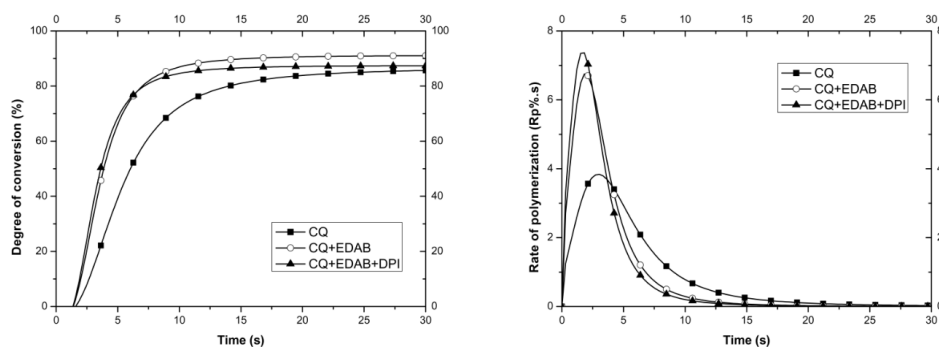
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abaixo os resultados de cinética de conversão e tensão de contração.

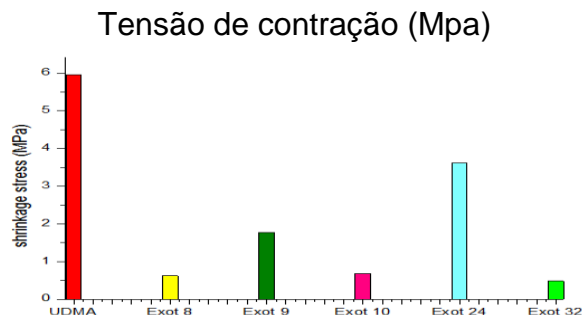
Gráficos de cinética de conversão UDMA:



Gráficos de cinética de conversão Exotano 9:



Através das análises pudemos observar que o grau de conversão dos novos elastômeros são superiores aos do grupo de controle UDMA, também se observou que o sistema unitário contendo apenas CQ teve grau de conversão similar aos demais.



Com base nos dados obtidos nas análises de tensão de contração se observou que os novos elastômeros possuem baixa tensão de contração, quando comparados ao grupo de controle.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos podemos concluir que os novos elastômeros avaliados demonstrarão grau de conversão satisfatório, com alguns deles chegando a quase completa conversão em polímero, aliado ao fato de terem apresentado baixa tensão de contração os tornam muito interessantes para diversas aplicações. Demais estudos devem ser realizados comparando uma gama maior de elastômeros e de metodologias, porém os resultados preliminares foram satisfatórios.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANEVAROLO, S.V. Jr. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artiliber Editora, 2002.

BRAGA, R. R., BALLESTER, R. Y., FERRACANE, J. L. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. **Dent Mater**, v.21, n.10, p.962-970, 2005.

OGLIARI, F. A., ELY, C., ZANCHI, C. H., FORTES, C. B. B., SAMUEL, S. M. W., DEMARCO, F. F., PETZHOLD, C. L., PIVA, E. Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. **Dental Materials**, v.24, n.2, p.165-171, 2008.

VAN MEERBEEK, B., YOSHIHARA, K., YOSHIDA, Y., MINE, A., DE MUNCK, J., VAN LANDUYT, K. L. State of the art of self-etch adhesives. **Dental Materials**, v.27, n.1, p.17-28, 2011.

US005177120A. CHAIN EXTENDED URETHANE DIACRYLATE AND DENTAL IMPRESSION FORMATION. **United States Patent**, p.16, 1993.