



**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Odontologia de Piracicaba**

MARCUS VINÍCIUS LOUREIRO BERTOLO

**INFLUÊNCIA DO SISTEMA FOTOINICIADOR NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DE RESINAS COMPOSTAS FLUIDAS
AUTOADESIVAS EXPERIMENTAIS**

**INFLUENCE OF THE PHOTOINITIATOR SYSTEM ON PHYSICAL-
CHEMICAL PROPERTIES OF EXPERIMENTAL SELF-ADHESIVE
FLOWABLE COMPOSITES**

Piracicaba

2016

MARCUS VINÍCIUS LOUREIRO BERTOLO

**INFLUÊNCIA DO SISTEMA FOTOINICIADOR NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DE RESINAS COMPOSTAS FLUIDAS
AUTOADESIVAS EXPERIMENTAIS**

**INFLUENCE OF THE PHOTOINITIATOR SYSTEM ON PHYSICAL-
CHEMICAL PROPERTIES OF EXPERIMENTAL SELF-ADHESIVE
FLOWABLE COMPOSITES**

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

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

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti

Coorientadora: Ana Rosa Costa Correr

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO MARCUS VINÍCIUS LOUREIRO BERTOLO E ORIENTADA PELO PROF. DR. MÁRIO ALEXANDRE COELHO SINHORETI

Piracicaba
2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

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

B462i Bertolo, Marcus Vinicius Loureiro, 1989-
Influência do sistema fotoiniciador nas propriedades físico-químicas de resinas compostas fluidas autoadesivas experimentais / Marcus Vinicius Loureiro Bertolo. – Piracicaba, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Mario Alexandre Coelho Sinhoreti.
Coorientador: Ana Rosa Costa Correr.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Resinas compostas. 2. Fotoiniciadores dentários. I. Sinhoreti, Mario Alexandre Coelho, 1969-. II. Correr, Ana Rosa Costa, 1977-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Influence of the photoinitiator system on physical-chemical properties of experimental self-adhesive flowable composites

Palavras-chave em inglês:

Composite resins

Photoinitiators, dental

Área de concentração: Materiais Dentários

Titulação: Mestre em Materiais Dentários

Banca examinadora:

Mario Alexandre Coelho Sinhoreti [Orientador]

William Cunha Brandt

Rafael Leonardo Xediek Consani

Data de defesa: 23-02-2016

Programa de Pós-Graduação: Materiais Dentários



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, em sessão pública realizada em 23 de Fevereiro de 2016, considerou o candidato MARCUS VINICIUS LOURCIRO BERTOLO aprovado.

PROF. DR. MÁRIO ALEXANDRE COELHO SINHORETTI

PROF. DR. WILLIAM CUNHA BRANDT

PROF. DR. RAFAEL LEONARDO XEDIEK CONSANI

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

A **Deus**, que iluminou o meu caminho durante esta caminhada.

Aos meus **pais** e minha **irmã** que com muito carinho e apoio não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

A minha **namorada Júlia**, por toda paciência, compreensão, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

A Faculdade de Odontologia de Piracicaba, nas pessoas do seu Diretor, **Prof. Dr. Guilherme Elias Pessanha Henriques** e do Diretor Associado **Prof. Dr. Francisco Haiter Neto**.

Ao meu orientador **Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti** por me aceitar como orientado, pelos ensinamentos, paciência, atenção e acolhimento durante todo o mestrado.

A minha co-orientadora **Profa. Dra. Ana Rosa Costa Correr**, pelos ensinamentos e atenção que teve comigo.

A Coordenadora do Programa de Pós-graduação em Materiais Dentários **Profa. Dra. Regina Maria Puppini Rontani** e ao ex-coordenador **Prof. Dr. Marcelo Giannini**.

Aos **Profs. Drs. Mario Fernando de Goes, Simonides Consani, Lourenço Correr Sobrinho e Américo Bortolazzo Correr** docentes da Área Materiais Dentários e aos demais professores do corpo docente do curso de Pós-Graduação em Materiais Dentários pelos ensinamentos e apoio.

Ao **Prof. Dr. Luís Felipe Jochims Schneider** por todo carinho, atenção e confiança em mim depositada desde a época da graduação. Sem o incentivo dele, nada disso seria possível.

Ao **Prof. Dr. Rafael Pino Vitti** pela sua amizade e por toda ajuda durante o mestrado.

Aos funcionários da Área Materiais Dentários, **Marcos Blanco Cangiani** e **Selma Aparecida Barbosa Segalla** por estarem sempre dispostos a ajudar em todos os momentos.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES** pela bolsa concedida.

A todos os amigos da pós-graduação **Maurício Bottene Guarda, Cristhian Camilo Madrid Troconis, Gabriel Nima Bermejo, Henrique Kors Quiles, Isaac Jordão de Souza Araújo, Julia Puppini Rontani, Paolo Tulio**

Di Nizo, Mateus Garcia Rocha, Paulo Vitor Campos Ferreira, William Matthew Negreiros, Marina B. Pereira Moreno, Renally Wanderley, Fabian Murillo, Gabriel Abuna, Jamille Favarão, Maurício Matté Zanini, Bruna Marin Fronza, pelo apoio, companheirismo e amizade sempre.

A todos que indiretamente contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

RESUMO

O objetivo neste estudo foi determinar a influência de diferentes sistemas fotoiniciadores sobre a taxa de polimerização, grau de conversão, saturação de amarelo e absorção de água de resinas compostas experimentais fluidas autoadesivas. A matriz orgânica das resinas compostas foi formulada utilizando os monômeros bisfenol glicidil dimetacrilato (BisGMA) e trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) (50/50% em peso). Para as resinas compostas autoadesivas foi acrescentado o monômero Bis[2-(metacrililoiloxi)etil] fosfato (2MP) (40% em peso). Os fotoiniciadores testados foram canforquinona (CQ), óxido mono-alkil fosfínico (TPO) e óxido bis-alkil fosfínico (BAPO). As combinações CQ+TPO e CQ+BAPO também foram testadas. Uma amina terciária (EDMAB) foi usada como molécula co-iniciadora para todos os sistemas que continham CQ na formulação. Foi adicionado a estes sistemas 45% em peso de partículas de carga inorgânica silanizadas (BaAlSi 2 μm ; BaAlSi 0,7 μm ; SiO₂ 50nm). A taxa máxima de polimerização (n=3) e o grau de conversão foram avaliados por espectroscopia de infra-vermelho próximo (NIR). Para análise da saturação de amarelo (n=5) foi utilizado um espectrofotômetro empregando o eixo b* do parâmetro CIELab. As leituras foram realizadas imediatamente após a fotoativação. A absorção de água (n=5) foi avaliada por variação de massa após o armazenamento em água por 30 dias. Os resultados foram analisados usando ANOVA 2 fatores e teste de Tukey ($\alpha=0,05$). BAPO foi o fotoiniciador com maior taxa de polimerização em ambas as resinas compostas. As resinas compostas autoadesivas apresentaram menor taxa de polimerização quando CQ+EDMAB foi usado e não houve diferença estatística em relação às convencionais quando TPO, CQ+EDMAB+TPO e CQ+EDMAB+BAPO foram usados. As resinas compostas autoadesivas apresentaram grau de conversão maior do que as convencionais quando fotoiniciadores alternativos foram usados. As resinas compostas autoadesivas, exceto as que possuíam somente BAPO apresentaram maior amarelamento para todos os fotoiniciadores. No entanto, BAPO foi o fotoiniciador que provocou o maior amarelamento tanto nas resinas compostas convencionais quanto nas autoadesivas. As resinas compostas autoadesivas absorveram mais água, qualquer que fosse o sistema fotoiniciador usado. Conclui-se que o grupo com CQ+EDMAB+TPO apresentou os resultados mais satisfatórios para as resinas compostas autoadesivas. No entanto, as resinas compostas

autoadesivas ficaram mais amarelas após a fotopolimerização e absorveram mais água em relação aos grupos controle.

Palavras-chave: Resinas Compostas. Fotoiniciadores Dentários.

ABSTRACT

The aim in this study was to determine the influence of different photoinitiators systems on polymerization rate, degree of conversion, degree of yellowing and water absorption of self-adhesive flowable composites experimental. The organic matrixes of composite resins were formulated using the monomers bisphenol-glycidyl dimethacrylate (BisGMA) and triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA) (50/50% weight). For self-adhesive composites, bis-2-methacryloyloxy-ethyl phosphate (2MP) (40% weight) was added in the formulation. The photoinitiators tested were camphorquinone (CQ); diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide (TPO); phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (BAPO). The combinations of CQ+TPO and CQ+BAPO were also tested. Ethyl-4-dimethylamino benzoate (EDMAB) was used as co-initiator for those systems containing CQ in the formulation. 45% percent by weight of silanized inorganic particles (BaAlSi 2 μ m; BaAlSi 0.7 μ m; SiO₂ 50nm) were added. The maximum rate of polymerization (n=3) and degree of conversion were determined using near-infrared (NIR) spectroscopy. For analyze the yellowing effect (n=5) was used a spectrophotometer employing the axis b* of CIELab parameter. Readings were taken immediately after curing. The water absorption (n=5) was evaluated by weight change after storage in water for 30 days. Outcomes were analyzed using two-way ANOVA and Tukey's test ($\alpha=0.05$). BAPO was the photoinitiator with higher rate polymerization of conventional and self-adhesive composites. Self-adhesive composite shows lower rate polymerization when CQ+EDMAB was used. There was not statistical difference between conventional and self-adhesive composite when TPO, CQ+EDMAB+TPO and CQ+EDMAB+BAPO were used. Self-adhesive composites promoted high degree of conversion when alternative photoinitiators were used. The self-adhesive composites promoted higher degree of yellowing for all photoinitiators, except BAPO. However, BAPO showed higher yellowing effect of conventional and self-adhesive composites. The self-adhesive composites promoted higher water absorption for all photoinitiators systems. It is concluded that the group with CQ+EDMAB+TPO showed the most satisfactory results of self-adhesive composites. However, self-adhesive composites were more yellow after photopolymerization, and they absorbed more water than the control groups.

Keywords: Composite Resins. Photoinitiators.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 ARTIGO: Influence of the photoinitiator system on physical-chemical properties of experimental self adhesive flowable composites	16
3 CONCLUSÃO	29
REFERÊNCIAS	30
APÊNDICE 1- Delineamento Experimental	33
ANEXOS	
ANEXO 1 - Formato da dissertação	41
ANEXO 2 - Carta de submissão do artigo	42

1 INTRODUÇÃO

A resina composta fluida foi introduzida no mercado no ano de 1996 (Bayne *et al.*, 1998). Basicamente, trata-se de um compósito tradicional que teve sua viscosidade reduzida. Esta modificação pode ser o resultado da redução da quantidade de partículas de carga inorgânica em sua composição (37-53% em volume para resina composta fluida e 50-70% em volume para as convencionais) ou da inclusão de monômeros de baixa viscosidade na formulação da matriz resinosa. O objetivo principal desse material é que tenha melhor adaptação às paredes de cavidades pequenas e por isso são armazenados em seringas com agulhas de calibre fino (Baroudi *et al.*, 2015). São principalmente utilizados como selantes de fôssulas e fissuras, bases e materiais restauradores de pequenas cavidades (Cadenaro *et al.*, 2011).

Recentemente, compósitos fluidos autoadesivos foram introduzidos no mercado (Ferracane, 2011). Esses materiais apresentam monômeros ácidos em sua composição e dessa forma eliminam as etapas de condicionamento prévio por ácido fosfórico e também da aplicação prévia do sistema adesivo, tradicionalmente necessários para a realização de uma restauração (Park *et al.*, 2015). A união química ao dente é conseguida por uma reação entre o monômero ácido e a hidroxiapatita (De Munck *et al.*, 2004). O potencial de condicionamento de esmalte e dentina é dependente do grupamento ácido ligado a molécula de metacrilato. Os monômeros fosfatados possuem maior potencial de redução do pH quando comparados com os do grupo carboxil (Nishiyama *et al.*, 2004). Os monômeros funcionais ácidos ainda são predominantemente metacrilatos derivados do ácido carboxílico como o ácido 4-metacriloxietil trimelitato anidro (4-META) ou a partir de monômeros fosfonados, como o 2-metacriloxietil fenil fosfato (fenil-P), 10-metacriloxidecil dihidrogênio fosfato (10-MDP) e Bis[2-(metacrililoiloxi)etil] fosfato (2MP) (Ferracane *et al.*, 2011). A utilização das resinas compostas autoadesivas tem grande potencial no que diz respeito à economia de tempo para a realização do tratamento e menor sensibilidade técnica (Altunsoy *et al.*, 2015).

Além dos monômeros, os fotoiniciadores também estão presentes na composição das resinas compostas fluidas convencionais e autoadesivas. Eles são responsáveis pela geração de radicais livres que darão início ao processo de

polimerização. A canforquinona (CQ) é o fotoiniciador mais utilizado em materiais restauradores resinosos desde a introdução dos materiais ativados por luz visível azul (Schneider *et al.*, 2012). Esse fotoiniciador absorve luz com comprimento de onda entre 400 e 500 nm, atingindo um estado de excitação triplete (Neumann *et al.*, 2005). Neste momento ela atrai as moléculas de uma amina terciária como, por exemplo, a EDMAB e a transferência de um elétron da amina para a canforquinona forma um complexo denominado “exciplex”. Com isso, a amina transfere um hidrogênio, resultando na formação de um radical amino e um radical cetila. Enquanto o radical cetila é inativo, o radical amino é responsável pelo início do processo de polimerização (Teshima *et al.*, 2003).

Apesar de amplamente empregado, o sistema CQ+EDMAB apresenta desvantagens. A CQ possui coloração amarelada, além de poder proporcionar alguns efeitos adversos, como genotoxicidade (Nomura *et al.*, 2006). Já a amina sofre oxidação e está relacionada com menor estabilidade de cor do material. (Salgado *et al.*, 2015). Tem sido cada vez mais estudado a influência dos monômeros ácidos na amina (Moszner *et al.*, 2005). A reação ácido-base entre os monômeros ácidos e aminas pode reduzir a concentração das aminas, diminuindo a quantidade de radicais aminas que são necessários para iniciarem a polimerização (Ningjing *et al.*, 2013). Dessa forma a polimerização desses compósitos pode ser prejudicada (Sodre *et al.*, 2015).

Com o intuito de superar essas limitações, outros fotoiniciadores surgiram para substituir ou agirem em conjunto com a canforquinona. É o caso dos óxidos fosfínicos, como o óxido mono-alkil fosfínico (TPO) ou o óxido bis-alkil fosfínico (BAPO). Esses fotoiniciadores são do tipo I de acordo com Norrish, o que significa que não necessitam de uma molécula co-iniciadora para gerar radicais livres e são capazes de gerar esses radicais a partir da clivagem da própria molécula (Stanbury, 2000; Ikemura *et al.*, 2010). Esses fotoiniciadores alternativos são mais sensíveis para comprimentos de onda menores que 420 nm (Ogunyinka *et al.*, 2007). Isso é um problema para as luzes LED de primeira e segunda geração, que produzem apenas comprimentos de onda mais longos na faixa de 450 a 470 nm. Por isso para uma eficiente polimerização quando utilizados esses fotoiniciadores, há a necessidade de utilização de um fotopolimerizador de amplo espectro como lâmpadas halógenas de quartzo-tungstênio ou LEDs de terceira geração (Price *et*

al., 2009). Estudos sugerem que TPO e BAPO poderiam melhorar as propriedades ópticas já que não necessitam de molécula co-iniciadora (Neumann *et al.*, 2005) e mecânicas devido a maior eficiência na ativação da reação de polimerização, promovido pela maior quantidade de radicais ativos disponíveis para esse processo (Price *et al.*, 2009). Em 2013, Albuquerque *et al.* avaliaram o grau de amarelamento de compósitos resinosos com diferentes fotoiniciadores antes e após a fotoativação. Concluíram que as resinas que utilizaram TPO foram as únicas que ficaram mais amareladas imediatamente após a fotoativação. Mesmo assim, TPO apresentou menor grau de amarelamento após a fotoativação em relação à CQ+EDMAB e BAPO. Além disso, os autores concluíram que os compósitos obtiveram grau de conversão semelhante entre si, qualquer que fosse o fotoiniciador utilizado, assim como o valor de absorção de água foi similar entre BAPO, TPO e CQ. Por outro lado alguns estudos mostram que resinas compostas formuladas com TPO e BAPO possuem maior grau de conversão, quando fotoativada com um aparelho LED *polywave* (Bluephase G2, Ivoclar-Vivadent) e menor tonalidade de amarelo em relação aos materiais formulados com CQ (de Oliveira *et al.*, 2015; Meereis *et al.*, 2014).

Como pode ser visto o sistema fotoiniciador tradicional CQ+EDMAB apresenta limitação estética, além de ter menor eficiência na geração de radicais livres em meio ácido. Com isso é necessário avaliar como fotoiniciadores alternativos se comportariam na presença de monômero ácido, uma vez que esses fotoiniciadores são menos amarelos e não necessitam de molécula co-iniciadora para geração de radicais livres, podendo assim superar as limitações do sistema CQ+EDMAB. Pesquisas têm mostrado o potencial de uso desses sistemas alternativos quando aplicados na formulação de blendas monoméricas empregadas em sistemas adesivos autocondicionantes (Sodre *et al.*, 2015) e pode-se assim imaginar que os mesmos poderiam ter sucesso na composição de compósitos restauradores autoadesivos. Entretanto, não há registros na literatura atual sobre estudos capazes de responder a esta possibilidade.

Portanto, o objetivo na presente pesquisa foi determinar taxa de polimerização, grau de conversão, grau de amarelo e absorção de água de compósitos experimentais de baixa viscosidade autoadesivos formulados com diferentes sistemas fotoiniciadores. Assim, as seguintes hipóteses de trabalho foram

testadas: 1) Resinas compostas autoadesivas seriam capazes de promover melhor polimerização e apresentariam menor grau de amarelo em relação às resinas convencionais, quando sistemas fotoiniciadores alternativos fossem utilizados. 2) Resinas compostas autoadesivas promoveriam maior absorção de água em relação às resinas convencionais, qualquer que fosse o sistema fotoiniciador utilizado.

2 ARTIGO: Influence of the photoinitiator system on physical-chemical properties of experimental self-adhesive flowable composites

Artigo submetido ao periódico Brazilian Dental Journal (Anexo 2)

Bertolo MVL; Telles YA; Pfeifer C; Salgado VE; Costa AR; Schneider LF

ABSTRACT

The aim of this study was to determine the influence of different photoinitiators systems on physical-chemical properties of experimental self-adhesive flowable composites (SAFC) and traditional flowable composites (standard). The organic matrixes were formulated by using the monomers bisphenol-glycidyl dimethacrylate (BisGMA) and triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA). For the experimental SAFCs, bis-2-methacryloyloxy-ethyl phosphate (2MP) was added in the formulation. The photoinitiators systems tested were camphorquinone and ethyl-4-dimethylamino benzoate (CQ+EDMAB), diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide (TPO), phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (BAPO), CQ+EDMAB+TPO and CQ+EDMAB+BAPO. The maximum polymerization rate and degree of conversion ($n=3$) were determined using near-infrared (NIR) spectroscopy. The yellowing degree was determined immediately after curing had been evaluated with a spectrophotometer employing the axis b^* of CIELab parameter ($n=5$). The water sorption ($n=5$) was evaluated by weight change after storage in water for 30 days. Data were analyzed using two-way ANOVA and Tukey's test ($\alpha=0.05$). SAFC showed lower polymerization rate when CQ+EDMAB was used. Self-adhesive composites promoted high degree of conversion when alternative photoinitiators were used. With the exception of the application of BAPO in the formulation, the SAFCs promoted higher degree of yellow when compared to standard. BAPO produced the highest yellowing effect regardless of the resin matrix formulation. The self-adhesive composites promoted higher water absorption than the standard ones. It is concluded that for SAFCs, BAPO showed the highest degree of conversion and polymerization rate. CQ+EDMAB, TPO and CQ+EDMAB+TPO promoted less yellowing. CQ+EDMAB+TPO absorbed less water. However, the SAFCs were more yellow after photopolymerization and they absorbed more water than the standard.

Keywords: composite resins, photoinitiators.

INTRODUCTION

Low-viscosity composites were introduced in Dentistry in 1996 (1). They have lower filler content than conventional composites and so are less viscous materials. Mainly used as a liner or repair material, the flowable composites can also be applicable as filling material in conservative classes I or V preparations (2,3,4).

The current news in Adhesive Dentistry is the development of self-adhesive flowable composites (5). The aim of the development of these materials is to provide a reduced clinical time and decrease in the sensitivity of the technique found in the conventional total-etching adhesive systems (5,6). The self-adhesive flowable composites formulation were based on conventional methacrylate system, however, on bonding technology that utilize acidic monomers, typically found in self-etching adhesives systems to etch enamel and dentin (4). The acid functional monomers are still predominantly methacrylates carboxylic acid derivatives such as 4-methacryloxyethyl anhydrous trimellitate acid (4-META) or from phosphonated monomers such as 2-methacryloxyethyl phenyl phosphate (phenyl-P), 10-metacriloxidecil dihydrogen phosphate (10-MDP), and bis [2- (methacryloyloxy) ethyl] phosphate (2MP) (7). The carboxyl grouping and a phosphate grouping, respectively, are capable of interacting with the calcium of tooth substrate, conducting a chemical interaction, more precisely by ionic bond (8). Unfortunately, the acidic character of these monomers can generate low polymerized composites, since the lower pH might consume the amine content, as the tertiary amines can be neutralized by the acidity of the monomer (9). Therefore, alternative photoinitiators might be considered, since such molecules are known for not needing a co-initiator to trigger a polymerization reaction.

The traditional photoinitiator system that includes camphorquinone and amine (CQ + EDMAB) has disadvantages. Besides presenting strong yellow staining, it requires a co-initiator molecule that, unfortunately, might suffer oxidation over time, causing a large intrinsic color change. Furthermore, in acid medium CQ showed limits regeneration (9). Thus it is necessary to evaluate how alternative photoinitiators behave in the presence of acid monomer, since such photoinitiators are less yellow and do not require co-initiator molecule for the generation of free radicals and can thus overcome the limitations of CQ + EDMAB system. Alternative photoinitiators systems have been studied in order to improve the aesthetic restorations made of

composites traditional restorative. At the same time, other research has shown the potential use of alternative photoinitiators systems when applied in monomeric blends formulation employed in self-etch adhesives systems (10) and one can thus imagine that the same could be applied in self-adhesive composites. However, there are no reports in the literature on studies able to respond to this possibility.

Therefore, the aim of this study was to determine the influence of the addition of different photoinitiators systems on polymerization rate, degree of conversion, yellowing effect and water absorption of experimental traditional and self-adhesive flowable composites. The following research hypotheses were tested: 1) Self-adhesive composites would promote more efficient polymerization and less yellowing degree than conventional composites, when alternative photoinitiators systems were used. 2) Self-adhesive composites would promote greater water sorption than conventional composites, independent of the photoinitiator system used.

MATERIALS AND METHODS

Study design

This *in vitro* study involved a 5x2 factorial study designed to evaluate the effect of two factors on the performance of experimental flowable composites. The factors were 'photoinitiator system' (5 levels: CQ+EDMAB, TPO, BAPO, CQ+EDMAB+TPO, and CQ+EDMAB+BAPO), in order to test the use of photoinitiator systems alternative to CQ+EDMAB, and 'matrix' (2 levels: conventional or self-adhesive), in order to simulate the low pH environment due the functional monomers. The response variables were the maximum polymerization rate (n=3), degree of C=C conversion (n=3), water sorption (n=5), and yellowing degree (n=5).

Formulation of the experimental composites

The monomers bisphenol-glycidyl dimethacrylate (BisGMA; Esstech Inc., Essington, PA, USA), triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA; Esstech Inc), and bis-2-methacryloyloxy-ethyl phosphate (2MP; Sigma Aldrich, St Louis, MO, USA) were used

to prepare the two different co-monomer formulations: the traditional flowable composites (BisGMA/TEGDMA, 50/50 wt%), and the self-adhesive flowable composites (BisGMA/TEGDMA/2MP, 30/30/40 wt%). Three photoinitiator molecules were used to promote the polymerization reaction: camphorquinone (CQ, Sigma Aldrich), trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide (TPO, Sigma Aldrich), and bisacyl-phosphine oxide (BAPO, Sigma Aldrich). The tertiary amine ethyl-4-dimethylaminobenzoate (EDMAB, Sigma Aldrich) was used as a co-initiator for CQ-based materials. After monomer and photoinitiator mixtures, silanized inorganic fillers (Esstech Inc.) were added (45 wt%) for each group. The inorganic content was composed for 35% of barium-aluminium-silicate fillers (2 μm average size), 35% of barium-aluminium-silicate (0.7 μm average size), and 30% of SiO_2 (50 nm average size). The photoinitiators systems tested for each organic matrix are shown in table 1.

Degree of conversion (DC%) and polymerization rate (RPmax %)

The degree of conversion was obtained using near-infrared (NIR) spectroscopy in specimens of 10 mm in diameter and 0.8 mm thick laminated between two glass slides. The methacrylate $=\text{CH}_2$ absorption at 6165 cm^{-1} (11) was recorded before and after 40 s of irradiation at 1200 mW/cm^2 (Bluephase G2, Ivoclar Vivadent, Lichtenstein) with the light source in direct contact with the glass slide mold. Real-time monitoring of the polymerization kinetics was carried out in specimens of the same size at 2 scans per spectrum with 4 cm^{-1} resolution, which provides a greater than 2 Hz data acquisition rate. Kinetic data was collected continuously for 5 minutes. Samples (n=3) were irradiated for 40 seconds with a LED curing unit (Bluephase G2).

Yellowing effect

Specimens (n=5) were prepared in a cylindrical metal mold of 8-mm inner diameter and 2-mm thickness sandwiched between Mylar strips (Mylar strips, Preven, PR, Brazil). The composites were photoactivated for 40 s at 1200 mW/cm^2 (Bluephase G2), directly through the Mylar strip. A spectrophotometer (Easysshade Compact, Vita, Germany) was used to evaluate the axis b^* , which is used to quantify the yellow (positive values) and blue (negative values) levels.

Water absorption

Disc specimens were prepared in a cylindrical metal mold of 8 mm inner diameter and 2 mm thickness sandwiched between Mylar strips ($n = 5$). These measurements were used for the similar diameter of the light guide tip of the curing unit. The specimen was photoactivated for 20 s at each side with the light tip in direct contact with the strip. Immediately after curing, the specimens were transferred to a desiccator maintained at $37 \pm 1^\circ\text{C}$. After 22 h, specimens were removed and stored in a second desiccator maintained at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ for 2 h and weighed in a digital balance (Chyo Balance Corp, Japan). This cycle was repeated until a constant mass (m_1) was obtained. The specimens were immersed in distilled water at $37 \pm 1^\circ\text{C}$ for 30 days. After this period, the discs were removed and washed with water. The water excess was removed by blotting with a tissue and the specimens were reweighed (m_2). The percentage of water sorption (W_{sp}) was calculated as: $W_{sp} = 100 \times ((m_2 - m_1)/m_1)$ (10).

Statistical analysis

For each variable tested (polymerization rate, degree of conversion, yellowing effect and water absorption) data were submitted to two-way analysis of variance (ANOVA), followed by Tukey's test (95% significance level).

RESULTS

Results of the RP max and DC are summarized in Table 1. Regardless of the co-monomer composition, the photoinitiator system CQ + EDMAB showed the lowest maximum rate of polymerization. Considering the monomeric system, CQ developed lower rate of polymerization in the self-adhesive material than the conventional one. BAPO was the photoinitiator with highest reaction speed in both composites, been statistically higher in the self-adhesive composite than for the conventional one. There was no significant statistical difference between conventional and self-adhesive composite when pure TPO or associated with CQ + EDMAB were used. The self-adhesive composites presented higher degree of conversion when alternative photoinitiators were used. Photoinitiators BAPO and

TPO, when used without CQ, were able to significantly increase the degree of conversion of both composites.

Table 1: Mean and standard deviation (SD) values for maximum rate of polymerization (RPmax) and Degree of conversion (DC)

Photoinitiator	RPmax(%)		DC(%)	
	Conventional	Self-adhesive	Conventional	Self-adhesive
CQ + EDMAB	8.3 (0.5) d A	4.3 (0.5) d B	56.6 (0.5) d A	47.6 (0.5) d B
TPO	29.3 (0.5) ab A	29.3 (1.5) b A	63.0 (1.0) b B	69.0 (1.0) ab A
BAPO	31.0 (1.0) a B	42.6 (3.7) a A	65.3 (0.5) a B	70.6 (0.5) a A
CQ+EDMAB+TPO	18.6 (2.0) c A	16.6 (0.5) c A	59.6 (0.5) c B	65.3 (0.5) c A
CQ+EDMAB+BAPO	26.3 (0.5) b B	31.3 (0.5) b A	61.3 (0.5) bc B	67.6 (0.5) b A

Different capital letters indicate significant differences between line. Different lowercase letters indicate significant differences between column ($p < 0.05$).

Table 2 shows the results for b^* immediately after curing. The monomer 2MP had a significant influence on the yellow-blue axis data. The self-adhesive composites were more yellow, except when BAPO was used. The yellowing effect follows a descending order BAPO > TPO > CQ for conventional and self-adhesive composites.

Table 2: Mean and standard deviation (SD) values for b^* coordinate at immediately after curing

Photoinitiator	Conventional	Self-adhesive
CQ + EDMAB	1.10 (0.0) c B	3.73 (0.1) c A
TPO	3.53 (0.2) b B	4.33 (0.1) c A
BAPO	11.46 (0.7) a A	8.16 (0.2) a B
CQ+EDMAB+TPO	1.23 (0.2) c B	4.00 (0.1) c A
CQ+EDMAB+BAPO	3.80 (0.0) b B	6.00 (0.1) b A

Different capital letters indicate significant differences between line. Different lowercase letters indicate significant differences between column ($p < 0.05$).

Table 3 presents the water absorption of the composites after 30 days of water storage. The monomer acid had a significant influence on water absorption. Regardless of the photoinitiator system used, the self-adhesive composites were capable of absorbing more water than conventional composites. Conventional composites do not showed statistical difference between the photoinitiators. For the self-adhesive composites, TPO and BAPO promoted the highest values.

Table 3: Mean and standard deviation (SD) values for water absorption (%) after 30 days of water storage

Photoinitiator	Conventional	Self-adhesive
CQ + EDMAB	1.1 (0.2) a B	2.8 (0.6) c A
TPO	1.0 (0.5) a B	5.3 (0.2) a A
BAPO	0.7 (0.1) a B	5.3 (0.2) a A
CQ+EDMAB+TPO	1.0 (0.5) a B	3.4 (0.1) bc A
CQ+EDMAB+BAPO	0.9 (0.1) a B	3.5 (0.1) b A

Different capital letters indicate significant differences between line. Different lowercase letters indicate significant differences between column ($p < 0.05$).

DISCUSSION

The self-adhesive restorative materials have been developed aiming at reducing clinical steps and, in addition, the influence of acidic monomers on amines have been studied as a factor of interest, as well as the kind of photoinitiator used in these materials (12,13) Based on the information provided, the present study evaluated the chemical-physical properties of traditional and self-adhesive flowable composites formulated with different photoinitiators systems.

The first hypothesis tested in the study was rejected. Although the self-adhesive composites have shown more efficient polymerization when alternative photoinitiators systems were used, the same did not occur for the yellowing degree. Self-adhesive flowable composites exhibited higher degree of conversion than the

traditional flowable composites except when CQ+EDMAB were used. This is explained by the lower concentration of BisGMA monomer in the self-adhesive composites. The hydroxyl groups (OH) present in the aliphatic portion of BisGMA are responsible for its high viscosity(14). Hydroxyls form intermolecular bonds by hydrogen bonds, increasing interaction between BisGMA chains, and thus decrease their mobility.(15) Due to the low mobility of BisGMA during the polymerization reaction, the degree of conversion tends to be smaller with increasing concentration in the mixture.(16,17)

The self-adhesive composites that used CQ+EDMAB showed lower values of degree of conversion and rate polymerization than conventional composites with the same system. An acid–base reaction can be formed between the acidic monomers and the amines, transforming the amine into a protonated form, which is unable to act as the polymerization co-initiator (18, 19). For CQ+EDMAB+TPO and CQ+EDMAB+BAPO the self adhesive composites showed higher degree of conversion and rate polymerization. This is due to lower amount of EDMAB in these systems. Besides, TPO and BAPO do not require amine to generate free radicals (20).

The group formulated with BAPO showed the highest degree of conversion and rate polymerization values when compared to other groups. BAPO has increased efficiency in the production of free radicals than TPO and CQ. Following absorption of light energy, the molecule undergoes α -cleavage in the excited triplet state of the C-P bond, which may occur twice, having the ability to generate 4 free radicals per molecule (21). Four reactive radicals can be generated from one molecule of BAPO; two can be generated from the TPO and only one for CQ (22). Also, the BAPO and TPO have higher molar extinction coefficient than does CQ, which means that those compounds absorb more light than CQ at the corresponding maximum peak absorption (23).

Self-adhesive composites proved to be more yellow than conventional, except when BAPO was used. According to the MSDS of the monomers present in the study, 2 MP (24) and BisGMA (25) are slightly yellow, while the TEGDMA (26) is colorless. The self adhesive composite have higher concentrations of slightly yellowish monomers (70%) than conventional composites (50%). Moreover, as a

consequence of acid-base reaction between EDMAB and acid monomer, less amount of CQ is consumed during reaction. Camphorquinone not consumed during the reaction have intensely yellow color. For these reasons, it can be supposed that the self adhesive composites promoted higher degree of yellow than conventional composites.

BAPO proved to be more yellow after curing of self-adhesive and conventional composites. Before photoactivation CQ is more yellow than BAPO and TPO (27). However, photoactivation causes decomposition of the photoinitiator causing a photobleaching effect (decrease in b-value) via a photoreduction mechanism (28). CQ showed very higher photobleaching effect than BAPO (27). This explains the higher degree of yellow of BAPO after curing. Besides, TPO and BAPO promote rapid polymerizations rate. As a consequence, there is a high temperature development that might cause the formation of colored peroxides and a significant yellow discoloration (28). TPO has less yellow tone relative to BAPO, it probably is due to the fact that TPO have a higher molar extinction coefficient than BAPO, causing more TPO molecules are consumed during the polymerization (22). Furthermore, BAPO is more yellow than TPO before photoactivation (27).

The second hypothesis tested in the study was accepted. All self-adhesive composites promoted greater absorption of water than conventional resins. The polymer networks should be insoluble and possess chemical and thermal stability (29). However, the polymer networks are able to absorb water and chemicals of the environment. This adsorption can cause deleterious effects on the structure and function of the polymeric material. This effects may include volumetric changes, chemical changes and physical changes (30,31). In the present study, the self-adhesive composite which used the monomer 2MP acid significantly absorbed more water than conventional composites formulated only with BisGMA and TEGDMA. These results can be explained since the incorporation of ionic hydrophilic monomers in the polymer network cause an increase in water absorption of the polymer (29,32). This occurs the possibility the formation of hydrogen bonds between hydroxyl of the monomer with water (33,34).

Within the limitations of this study, it is concluded that the group with BAPO showed the highest degree of conversion and polymerization rate. CQ+EDMAB, TPO and CQ +EDMAB+TPO promoted less yellowing. CQ+TPO

absorbed less water after 30 days of water storage. Being that the group with CQ+EDMAB+TPO showed the satisfactory results in all tested properties. However, regardless of the tested photoinitiator system, self-adhesive composites showed worse results for yellowing effect and water absorption than conventional composites.

REFERENCES

- 1- Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ, Stamatides P, Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *The Journal of the American Dental Association*. 1998; 129(5):567-77.
- 2- Cadenaro M, Codan B, Navarra CO, Marchesi G, Turco G, Di Lenarda R, Breschi L. Contraction stress, elastic modulus and degree of conversion of three flowable composites. *European journal of oral sciences*. 2011; 119(3):241-5.
- 3- Senawongse P, Pongprueksa P, Tagami J. The effect of the elastic modulus of low-viscosity resins on the microleakage of class V resin composite restorations under occlusal loading. *Dental materials journal*. 2010; 29(3):324-9.
- 4- Malavasi CV, Macedo EM, Souza C, Rego GF, Schneider LF, Cavalcante LM. Surface texture and optical properties of self-adhering composite materials after toothbrush abrasion. *The Journal of contemporary dental practice*. 2015; 16(10):775-82.
- 5- Bektas OO, Eren D, Akin EG, Akin H. Evaluation of a self-adhering flowable composite in terms of micro-shear bond strength and microleakage. *Acta odontologica scandinavica*. 2013; 71(3-4):541-6.
- 6- Vichi A, Margvelashvili M, Goracci C, Papacchini F, Ferrari M. Bonding and sealing ability of a new self-adhering flowable composite resin in class I restorations. *Clinical oral investigations*. 2013; 17(6):1497-506.
- 7- Ferracane JL. Resin composite – State of the art. *Dental materials*. 2011; 27(1):29-38.

- 8- Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dental materials*. 2011; 27(1):17-28.
- 9- Guo X, Peng Z, Spencer P, Wang Y. Effect of initiator on photopolymerization of acidic, aqueous dental model adhesives. *Journal of biomedical materials research*. 2009; 90 (4):1120-1127.
- 10- Sodre CS, Albuquerque PPAC, Isolan CP, Moraes RR, Schneider LF. Relative photon absorption determination and the influence of photoinitiator system and water content on C=C conversion, water sorption/solubility of experimental self-etch adhesives. *International Journal of adhesion and adhesives*. 2015; (63):152-157
- 11- Stanbury JW, Dickens SH. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dental materials*. 2001; 71-79.
- 12- Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: A systematic review. *Dental materials*. 2005; 21(10):895-910.
- 13- Salz U, Zimmermann J, Salzer T. Self-curing, self-etching adhesive cement systems. *The journal of adhesive dentistry*. 2005; (7):7-17.
- 14- Kalachandra S, Taylor DF, Sankarapandian M, McGrath JE, Shobha HK. Structure-property relationships in dental composites based on polydimethacrylates. *Polym Prepr (Am Chem Soc)*. 1997; (38):94-95.
- 15- Stanbury JW, Dickens SH. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer*. 2001b; 42:6363-69.
- 16- Peutzfeld A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European journal oral sciences*. 1997; (105):97-116.
- 17- Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *Journal of biomedical materials research*. 1986; (20):121-131.
- 18- Wu N, Zhang Y, Wang Y. Photopolymerization efficiency of self-etch dental adhesives composed of camphorquinone or trimethyl-diphenyl-

- phosphine oxide. *International Journal of adhesion and adhesives*. 2013; (45):53-58.
- 19- Salz U, Zimmermann J, Zeuner F, Moszner N. Hydrolytic stability of self-etching adhesive systems. *The Journal of adhesive dentistry*. 2005; 7(2):107-16
- 20- Stanbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *Journal of esthetic dentistry*. 2000; 12(6):300-8.
- 21- Meereis CT, Leal FB, Lima GS, de Carvalho RV, Piva E, Ogliari FA. BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. *Dental materials*. 2014; 30(9):945-53.
- 22- Neumann MG, Miranda WG Jr, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and the light curing units. *Journal of dentistry*. 2005; 33(6):525-32.
- 23- De Oliveira DC, Rocha MG, Gatti A, Correr AB, Ferracane JL, Sinhoret MA. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths. *Journal of dentistry*. 2015; pii: S0300-5712(15):30040-3.
- 24- Bis-2-methacryloyloxy-ethyl phosphate; PRD.1.ZQ5.10000005421; Sigma-aldrich; Saint Louis, MO 6313, USA.
- 25- Bisfenol glicidil dimetacrilato; PRD.1.ZQ5.10000007932; Sigma-aldrich; Saint Louis, MO 6313, USA.
- 26- Triethyleneglycol dimethacrylate; PRD.3.ZQ5.10000009625; Sigma-aldrich; Saint Louis, MO 6313, USA.
- 27- Albuquerque PPAC, Moreira ADL, Moraes RR, Cavalcante LM, Schneider LFJ. Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. *Journal of dentistry*. 2012; 67-72.
- 28- Hadis MA, Shortall AC, Palin WM. Competitive light absorbers in photoactive dental resin-based materials. *Dental materials*. 2012;28(8):831-41.

- 29- Malacarne J, Carvalho RM, de Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR, Yiu CK, Carrilho MR. Water sorption / solubility of dental adhesive resins. *Dental materials*. 2006; 10:973-80.
- 30- Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dental materials*. 2006; (22):211-22.
- 31- Sideridou ID, Karabela MM. Sorption of water, ethanol or ethanol/water solutions by light-cured dental dimethacrylate resins. *Dental materials*. 2011; (27):1003-10.
- 32- Yiu CKY, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MRO. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. *Biomaterials*. 2004; (25):5789-5796.
- 33- Ortegen U, Wellendor H, Karlsson S, Ruyter IE. Water sorption and solubility of dental and identification of monomers released in an aqueous environment. *Journal of oral rehabilitation*. 2001; 28(12):1106-15.
- 34- Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. 2007; (28):3757-3785.

3 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que os fotoiniciadores influenciaram nas propriedades avaliadas das resinas compostas fluidas convencionais e autoadesivas. A resina composta que utilizou CQ+EDMAB+TPO apresentou o melhor desempenho entre as resinas compostas autoadesivas. A resina composta autoadesiva com BAPO e TPO apresentaram os maiores valores de grau de conversão. A resina composta autoadesiva com BAPO foi a única capaz de promover menor amarelamento em relação às convencionais. No entanto, BAPO foi o fotoiniciador que mais aumentou o amarelamento das resinas compostas autoadesivas e convencionais. Independente do sistema fotoiniciador usado, as resinas compostas autoadesivas absorveram maior quantidade de água do que as convencionais.

REFERÊNCIAS

- Albuquerque PPAC, Moreira ADL, Moraes RR, Cavalcante LM, Schneider LFJ. Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. *J Dent.* 2012; 67-72.
- Altunsoy M, Tanriver M, Kucukyilmaz E. Shear bond strength of a self-adhering flowable composite and a flowable base composite to mineral trioxide aggregate, calcium-enriched mixture cement and Biodentine. *J Endod.* 2015; 41(10):1691-65.
- Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ, Stamatides P, Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc.* 1998; 129(5):567-77.
- Baroudi K, Rodrigues JC. Flowable resin composites: A systematic review and clinical considerations. *J Clin Diagn Res.* 2015; 9(6):18-24.
- Cadenaro M, Codan B, Navarra CO, Marchesi G, Turco G, Di Lenarda R, Breschi L. Contraction stress, elastic modulus and degree of conversion of three flowable composites. *Eur J Oral Sci.* 2011; 119(3):241-5.
- De Munck J, Vargas M, Van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dent Mater.* 2004; 20:963-971.
- de Oliveira DC, Rocha MG, Gatti A, Correr AB, Ferracane JL, Sinhoret MA. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths. *J Dent.* 2015; pii: S0300-5712(15):30040-3.
- Ferracane JL. Resin composite – State of the art. *Dent Mater.* 2011; 27(1):29-38.
- Ferracane JL, Stansbury JW, Burke FJ. Self-adhesive resin cements - chemistry, properties and clinical considerations. *J Oral Rehabil.* 2011; 38(4):295-314.
- Ikemura K, Ichizawa K, Jogetsu Y, Endo T. Synthesis of a novel camphorquinone derivative having acylphosphine oxide group, characterization by UV–VIS

spectroscopy and evaluation of photopolymerization performance. *Dent Mater J.* 2010; 29 (2):122-131.

- Meereis CT, Leal FB, Lima GS, de Carvalho RV, Piva E, Ogliari FA. BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. *Dent Mater.* 2014; 30(9):945-53.

- Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel – dentin adhesives: A systematic review. *Dent Mater.* 2005; 21(10):895-910.

- Neumann MG, Miranda WG Jr, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and the light curing units. *J Dent.* 2005; 33(6):525-32.

- Nishiyama N, Suzuki K, Yoshida H, Teshima H, Nemoto K. Hydrolytic stability of methacrylamide in acidic aqueous solution. *Biomaterials.* 2004; 25(6):965-9.

- Nomura Y, Teshima W, Kawahara T, Tanaka N, Ishibashi H, Okazaki M, Arizono K. Genotoxicity of dental resin polymerization initiators in vitro. *J Mater Sci Mater Med.* 2006; 17 (1):29-32.

- Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater.* 2007; 807-813.

- Park KJ, Schneider H, Haak R. Assessment of defects at tooth/self-adhering flowable composite interface using swept-source optical coherence tomography. *Dent Mater.* 2015; 31(5):534-41.

- Price RB, Felix CA. Effect of delivering light in specific narrow bandwidths from 394 to 515 nm on the micro-hardness of resin composites. *Dent Mater.* 2009; 25(7):899-908.

- Salgado VE, Borba MM, Cavalcante LM, Moraes RR, Schneider LF. Effect of photoinitiator combinations on hardness, depth of Cure, and color of model resin composites. *J Esthet Restor Dent.* 2015; 27 Suppl 1: S41-8.

- Schneider LFJ, Cavalcante LM, Pahl AS, Pfeifer CS, Ferracane JL. Curing efficiency of dental resin composites formulated with camphorquinone or trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide. *Dent Mater.* 2012; 28(4):392-397.

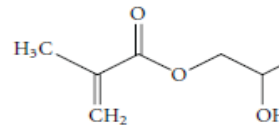
- Sodre CS, Albuquerque PPAC, Isolan CP, Moraes RR, Schneider LF. Relative photon absorption determination and the influence of photoinitiator system and water content on C=C conversion, water sorption/solubility of experimental self-etch adhesives. *Int J Adhes Adhes.* 2015; 152-157.
- Stanbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent.* 2000; 12(6):300-8.
- Teshima W, Nomura Y, Tanaka N, Urabe H, Okazaki M, Nahara Y. ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. *Biomaterials.* 2003; (24):2097-3103.
- Wu N, Zhang Y, Wang Y. Photo-polymerization efficiency of self-etch dental adhesives composed of camphorquinone or trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphineoxide. *Int J Adhes Adhes.* 2013; 53-58.

APÊNDICE 1

Preparo dos compósitos experimentais

Foram usados para o preparo da matriz orgânica dos compósitos experimentais os monômeros BisGMA (Sigma Aldrich) (Fig.1), TEGDMA (Sigma Aldrich) (Fig.2) e 2 MP (Sigma Aldrich) (Fig. 3).

a)



b)

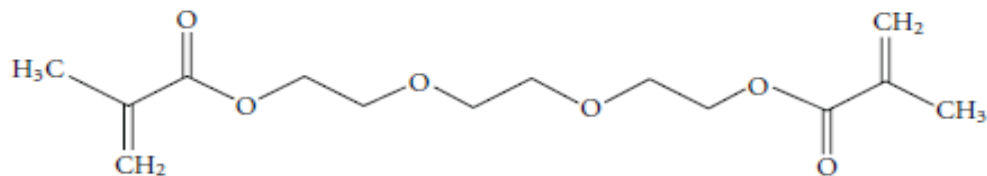


c)



Figura 1- a) Fórmula molecular do BisGMA; b) Embalagem do produto; c) Monômero de alta viscosidade.

a)



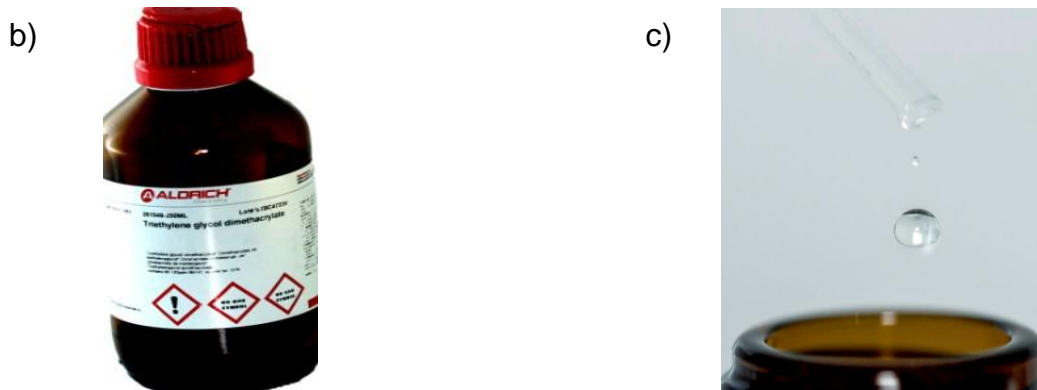


Figura 2- a) Fórmula molecular do TEGDMA; b) Embalagem do produto; c) Monômero de menor viscosidade entre os monômeros usados.

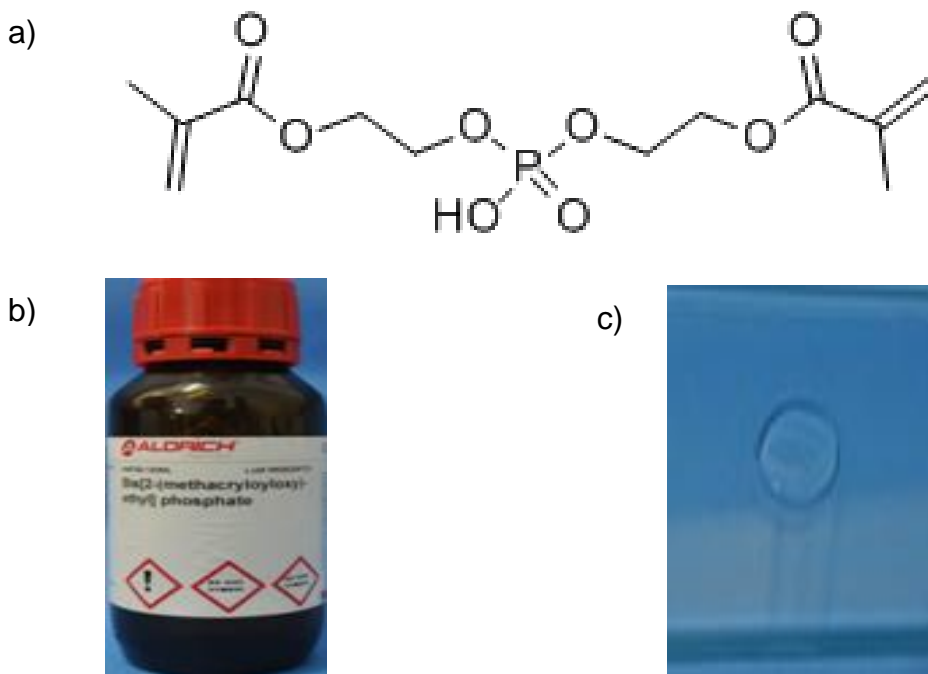


Figura 3- a) Fórmula molecular do 2MP; b) Embalagem do produto; c) Monômero de viscosidade intermediária entre BisGMA e TEGDMA.

Os fotoiniciadores e a amina utilizados na composição das resinas foram a CQ (Sigma Aldrich), TPO (Sigma Aldrich), BAPO (Sigma Aldrich) e EDMAB (Sigma Aldrich) (Fig.4).

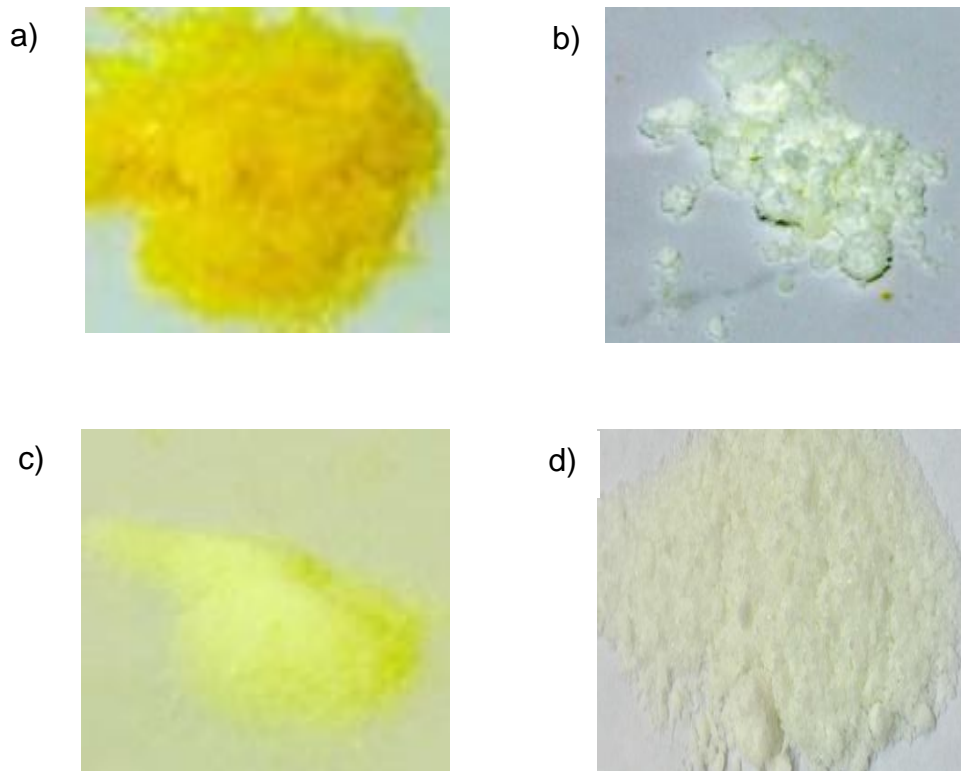


Figura 4- a) CQ; b) TPO; c) BAPO; d) EDMAB

Foram adicionadas também 45% de partículas de carga silanizadas em peso. Sendo 35% de bário-alumínio-silicato 2 μm (Esstech); 35% de bário-alumínio-silicato 0,7 μm (Esstech) e 30% de dióxido de silício 50 nm.

Foram confeccionadas dois tipos de matrizes orgânicas:

- 1) Controle: BisGMA (50% em peso) e TEGDMA (50% em peso)
- 2) Experimental (resina autoadesiva): BisGMA (30% em peso), TEGDMA (30 % em peso) e 2 MP (40% em peso)

Para cada uma das matrizes orgânicas, foram adicionados cinco tipos de sistemas fotoiniciadores:

- 1) CQ +EDMAB (0,5/1 mol%)
- 2) TPO (0,5 mol%)
- 3) BAPO (0,5 mol %)
- 4) CQ+EDMAB+TPO (0,25/0,5/0,25 mol %)
- 5) CQ+EDMAB+BAPO (0,25/0,5/0,25 mol %)

A mistura foi realizada em capela com iluminação especial. Primeiramente foram misturados os monômeros de menor viscosidade, seguidos pelo de maior

viscosidade (Fig. 5). Em seguida, foram adicionados os sistemas fotoiniciadores e por último as partículas de carga inorgânicas. Após a mistura do material (Fig. 6), os compósitos foram armazenados em seringas plásticas (Fig.7) envoltas em fita isolante preta para proteger o material da luz do ambiente.



Figura 5- Monômeros sendo misturados em capela com iluminação especial



Figura 6- Material após a mistura



Figura 7- Material armazenado em seringa plástica

Confecção das amostras

Uma matriz metálica rosqueável, com 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura (Fig.8) foi utilizada para confecção dos corpos de prova para as metodologias de saturação de amarelo e absorção de água. A resina composta foi inserida em incremento único entre duas tiras de poliéster e em seguida uma lâmina de vidro de 0,7 mm foi colocada por cima para garantir uma superfície lisa. Em seguida o material foi fotopolimerizado com a ponta do fotoativador encostada na lamínula de vidro. As resinas compostas foram fotopolimerizadas por 40 segundos (Fig. 9) (20 s de cada lado para a metodologia de absorção de água) com uma irradiância de 1200 mW/cm². Todas as amostras foram confeccionadas em ambiente com temperatura controlada em 25±1°C. Para as metodologias de saturação de amarelo e absorção de água, utilizou-se n=5.



Figura 8- Matriz metálica rosqueável



Figura 9- Polimerização da resina composta por cima da lâmina de vidro

Grau de conversão e Taxa máxima de polimerização

O grau de conversão (n=3) foi obtido utilizando espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) (Fig. 10) em amostras de 10 mm de diâmetro e 0,8 mm de espessura. A absorção do metacrilato =CH₂ em 6165 cm⁻¹ foi registrada antes e após 40 s de irradiação a 1200 mW/cm² (Bluephase G2, Ivoclar Vivadent, Liechtenstein). A monitorização em tempo real da cinética de polimerização foi realizada em amostras do mesmo tamanho com resolução de 4cm⁻¹ e 2 varrimentos por espectro, que forneceu uma taxa de aquisição de dados maior que 2Hz. Os dados de cinética foram coletados continuamente por 5 minutos. As amostras (n=3) foram fotopolimerizadas utilizando o mesmo fotopolimerizador e o mesmo padrão do grau de conversão.

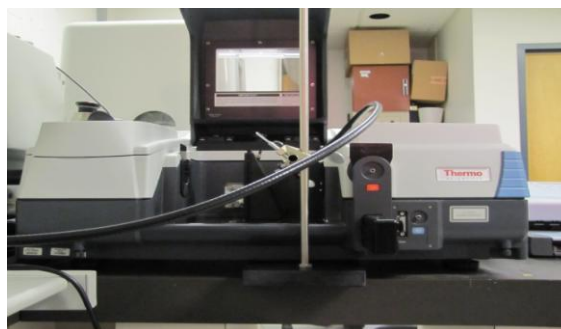


Figura 10- NIR

Saturação de amarelo

Foi utilizado um espectrofotômetro (Easysshade compact, Vita, Alemanha) para avaliação do eixo b^* que é usado para quantificar o azul (valores negativos) e o amarelo (valores positivos) seguindo o parâmetro CIELab. A leitura da cor foi feita imediatamente após a fotopolimerização (Fig. 11).



Figura 11- Leitura da cor da amostra utilizando espectrofotômetro easysshade

Absorção de água

Imediatamente após a fotopolimerização, as amostras foram armazenadas em um dessecador contendo sílica e mantidas a $37\pm 1^\circ\text{C}$ dentro de uma estufa (Fig. 12). Após 22 horas, as amostras foram removidas e armazenadas novamente na estufa a $25\pm 1^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Após as 2 horas as amostras eram pesadas, utilizando uma balança de precisão (Chyo balance corp, Japão) (Fig. 13). Esse ciclo foi repetido até ser atingida uma massa constante ($\pm 0,2$ mg) que foi chamada de m_1 . Na sequência, as amostras foram imersas em água destilada a $37\pm 1^\circ\text{C}$ durante 30 dias (Fig 14). A água foi trocada todos os dias. Após esse período os discos foram removidos e lavados com água. O excesso de água foi removido usando lenços de papel e as amostras foram pesadas novamente (m_2). O percentual de absorção de água foi calculado de acordo com a seguinte fórmula: $W_{sp} = 100 \times [(m_2 - m_1) / m_1]$.



Figura 12- Amostras armazenadas no dessecador dentro da estufa



Figura 13- Amostra sendo pesada



Figura 14- Amostra armazenada em água destilada

ANEXO 1

Este trabalho foi apresentado no formato alternativo de tese de acordo com as normas estabelecidas pela deliberação 002/06 da Comissão Central de Pós Graduação da Universidade Estadual de Campinas. O artigo referente ao capítulo 1 será submetido à publicação em periódico internacional.

ANEXO 2

From: bdj@forp.usp.br, sousanet@forp.usp.br
To: marcusbertolo@hotmail.com
CC: marcusbertolo@hotmail.com, yanaffonso@hotmail.com, pfeifercs@gmail.com, salgadouff@gmail.com, anarosacosta_1@hotmail.com, felipefop@gmail.com
Subject: Brazilian Dental Journal - Manuscript ID BDJ-2016-0841
Body: 22-Feb-2016

Dear Dr. Bertolo:

Thank you for submitting your manuscript entitled "Influence of photoinitiator system on physical-chemical properties of experimental self-adhesive composites." to the Brazilian Dental Journal. Your manuscript ID is BDJ-2016-0841.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to ScholarOne Manuscripts at <http://mc04.manuscriptcentral.com/bdj-scielo> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <http://mc04.manuscriptcentral.com/bdj-scielo>.

In accordance with the Brazilian Dental Journal's policies referring to the review process that precedes publication, all manuscripts accepted for publication undergo a Technical Review, which includes revision of language and scientific writing style, formatting corrections and technical editing to fit the manuscript into Journal's standards, and preparation of galley proofs.

The Technical Review Fee ranges from R\$450,00 to R\$ 550,00 Reais Brasileiros (for Brazilian authors) or U\$200 to 300 American dollars (for foreign authors) and will be charged to the corresponding author, even if only minor corrections to the manuscript are needed.

For foreign authors, the Technical Review Fee should be paid upon acceptance of the manuscript for publication, using the PAYPAL ONLINE MONEY TRANSFER SYSTEM (www.paypal.com).

For both Brazilian and foreign authors, more detailed explanation will be provided if the manuscript is accepted.

If you DO NOT agree with these conditions, please inform your decision to withdraw the manuscript from the review process immediately.

Sincerely,
Brazilian Dental Journal Editorial Office

Date Sent: 22-Feb-2016