

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE ODONTOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MESTRADO EM ODONTOLOGIA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CLÍNICA ODONTOLÓGICA –  
MATERIAIS DENTÁRIOS

Influência da Proporção do HEMA nas Propriedades de uma Resina  
Adesiva Experimental

Fabício Mezzomo Collares

Porto Alegre, 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE ODONTOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MESTRADO EM ODONTOLOGIA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CLÍNICA ODONTOLÓGICA –  
MATERIAIS DENTÁRIOS

Influência da Proporção do HEMA nas Propriedades de uma Resina  
Adesiva Experimental

**Fabício Mezzomo Collares**

Dissertação apresentada como requisito obrigatório para obtenção de título de **Mestre em Odontologia** na área de concentração em Clínica Odontológica.

Susana Maria Werner Samuel  
Orientadora

César Liberato Petzhold  
Co-orientador

Porto Alegre, 2007.

*“Science proceeds by successive answers to questions more and more subtle, coming nearer and near to the very essence of the phenomena”*

Louis Pasteur (1822-1895)

## ***Dedicatória***

Ao meu filho **Bruno** pela imensa alegria proporcionada a cada sorriso, gesto e frase nova proferida por ele. E pelos momentos revigorantes que passamos juntos durante este período.

A minha esposa **Viviane Vanz** pelo companheirismo, apoio, carinho, equilíbrio, força e, acima de tudo, paciência.

Aos meus **pais**, por terem me propiciado acesso ao estudo e pelo apoio.

As minhas avós **Dalila** e **Gema** pelo incentivo incondicional para o estudo dos netos.

A minha irmã **Fernanda** pelo ensinamento de como a preguiça às vezes é necessária.

## ***Agradecimentos***

A minha orientadora, Prof. Dra. **Susana Maria Werner Samuel** por ter me aberto as portas para os caminhos da ciência desde a iniciação científica até o pós-graduação. Um agradecimento especial pela disponibilidade, atenção e ensinamentos e pelo exemplo de docência, responsabilidade e competência.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. **Cesar Petzhold** pela presteza, paciência e conhecimento em Química Orgânica que facilitou muito este trabalho.

À Prof. Dra. **Carmem Beatriz Borges Fortes** pelo início de tudo. Por ter aberto as portas do Laboratório de Materiais Dentários, pelos congressos juntos, pelos seus constantes bom humor e alegria e maneira *bon vivant* de ser.

Ao grande amigo, Mestre **Fabício Aulo Ogliari** pela parceria construída ao longo dos anos de graduação na iniciação científica, diretório acadêmico, semanas acadêmicas e no pós-graduação. Agradeço pela imensa contribuição em minha vida profissional.

Ao Prof. Dr. **Cassiano Kuchenbecker Rösing** como um dos melhores professores que tive em minha graduação e pós-graduação. Pela grande influência no meu modo de pensar Odontologia. Um grande exemplo de inteligência na docência que tive e tenho.

Aos colegas de laboratório de ontem e hoje, **Ulisses Bastos Campregher** pelos anos de convivência no LAMAD, **Eduardo Schwartzner**, **Vicente Leitune**, **Rafael Hartmann**, **Letícia Manique**, **Caroline Ely**, **Daniela Bottega**, **Daniela Meira**.

Aos colegas de mestrado, **Marcus Wagner, Tiago Fiorini, Karina Podestá, Daniela Souza, Eduardo Gaio, Henrique Azambuja, Jéssica Munaretto, Luciana Malheiros, Vanessa Barreto, Sabrina Moure, Fernanda Visioli, Camila Braga, professor Anderson** que estiveram juntos este período compartilhando de muitos conhecimentos científicos...

Aos colegas do Centro de Desenvolvimento de Biomateriais do Programa de pós-graduação da Faculdade de Odontologia da **Universidade Federal de Pelotas, César Henrique Zanchi e Giana Lima** pela facilitação dos ensaios laboratoriais deste estudo.

Aos amigos **Renato, Daniela Saueressig, Juliano Bachelos** e seus respectivos cônjuges pela compreensão, paciência e bom humor neste período.

Aos demais familiares pelo apoio e compreensão em minha ausência.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Odontologia**, na pessoa do coordenador, Manoel Sant'Ana Filho por acreditar na formação docente na Odontologia.

À **Universidade Federal do Rio Grande do Sul** e à **Faculdade de Odontologia** pela oportunidade de realizar este trabalho e pelo seu ensino público, gratuito e de qualidade.

## RESUMO

O objetivo deste estudo é caracterizar a influência da relação dos componentes hidrófilos de uma resina adesiva experimental em suas propriedades intrínsecas. Para isso, foram adicionados a um sistema polimérico (BisGMA, BisEMA e TEGDMA), diferentes concentrações de HEMA totalizando quatro grupos: 0%, 15%, 30% e 50% de HEMA. As misturas foram caracterizadas quanto à cinética de polimerização através de Fourier Transformed Infrared (FTIR) em tempo real e a taxa de polimerização ( $R_p$ ) foi calculada através da análise de regressão não-linear; resistência coesiva à tração utilizando-se uma máquina de ensaios mecânicos com corpos de prova em forma de ampulheta com área de constrição de  $1\text{mm}^2$ ; e, sorção e solubilidade baseada na normatização ISO 4049. Houve correlação entre o tempo de fotoativação e o grau de conversão para todos os grupos ( $r^2 > 0.98$ ). O grupo 0% apresentou  $R_p^{\text{MÁX}}$  elevada nos segundos iniciais de fotoativação com, no entanto, uma brusca redução. As adições de 30% e 50% de HEMA determinaram uma  $R_p^{\text{MÁX}}$  do copolímero menor que em 15% e 0%. Não houve diferença entre o grau de conversão final (60s) entre os grupos de 0, 15 e 30%, sendo 59,7%, 61,4% e 55,2% respectivamente. As adições de 30% e 50% de HEMA determinaram a redução da resistência coesiva dos polímeros ( $p < 0,05$ ) quando comparado aos grupos 0% e 15%. Grupos com maiores adições de HEMA apresentaram maiores graus de sorção e solubilidade ( $p < 0,05$ ). Maiores adições de HEMA resultaram em polímeros mais propensos à degradação.

**Palavras-chaves:** Sistemas adesivos, 2-hidroxietil metacrilato, FTIR

## ABSTRACT

The aim of this study was to characterize the influence of hydrophilic monomers ratios on an experimental adhesive resin properties. Four groups, with 0, 15, 30 and 50% (wt) addition of HEMA were prepared. Comonomer blends (BisGMA, BisEMA, TEGDMA and HEMA) were analyzed with kinetics of polymerization real time FTIR and the rate of polymerization was calculated by non-linear regression analysis. Ultimate tensile strength was tested using a universal testing machine (Emic) with hour-glass shaped specimens with cross-sectional area  $1\text{mm}^2$ . Water sorption and solubility tests were based on ISO 4049. For All groups was a positive and strong correlation between light-activation time and degree of conversion ( $r^2 > 0,98$ ). Group 0% of HEMA showed higher  $R_p^{\text{MÁX}}$  in early seconds with a suddenly decrease. Additions of 30% and 50% of HEMA determined a  $R_p^{\text{MÁX}}$  lower than the comonomer blends with 15% and 0% of HEMA. There was no statistical difference of final degree of conversion of the tested groups, varying from 63% to 67% . The additions of 30% and 50% of HEMA determined reduction of ultimate tensile strength of the polymers formed ( $p < 0,05$ ) when compared to 0% and 15 % of HEMA. Groups with higher additions of HEMA showed higher water sorption and solubility ( $p < 0,05$ ). Higher additions of HEMA resulted in polymers more prone to degradation.

**Key words:** Adhesive systems, 2-hydroxyethyl methacrylate, real-time FTIR



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
<b>3 ARTIGO</b>	<b>18</b>
3.1 INTRODUÇÃO	20
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
3.4 CONCLUSÕES	28
3.5 REFERÊNCIAS	29
3.6 TABELAS	31
3.7 GRÁFICOS	32
<b>4 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>35</b>
<b>5 PERSPECTIVAS</b>	<b>36</b>
<b>6 REFERÊNCIAS</b>	<b>37</b>

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sistemas adesivos que promovam adesão mais eficiente às estruturas dentárias tem sido atualmente, um dos grandes enfoques da comunidade científica ligada à Odontologia Restauradora. Os fenômenos envolvidos no processo de adesão estão mais bem entendidos e caracterizados, tendo sido descritos, desde o condicionamento ácido do esmalte (BUONOCORE, 1955), da dentina (FUSAYAMA *et al.*, 1979), até a caracterização da camada híbrida e o papel de seus constituintes no processo (NAKABAYASHI *et al.*, 1982).

A adesão ao esmalte baseia-se numa reação ácido-base em que há remoção de estrutura mineral pelo condicionamento ácido, resultando no aumento da rugosidade superficial e da energia livre de superfície, permitindo um melhor molhamento do substrato (RETIEF *et al.*, 1986; BUSSCHER *et al.*, 1987; SWIFT *et al.*, 1995). Hoje, sabe-se que a adesão ao esmalte é confiável e tecnicamente pouco sensível. Entretanto, a adesão à dentina é um processo mais desafiador visto que existem variações morfofuncionais do substrato, tais como diferentes graus de mineralização e diferenças em quantidade de água nas diferentes profundidades de dentina (MARSHALL *et al.*, 1997; TOLEDANO *et al.*, 2003). Além de ser composta por elementos inorgânicos (hidroxiapatita) e orgânicos, (principalmente colágeno tipo I), a dentina também possui água no interior dos seus túbulos.

Na busca de uma adesão mais eficiente, a semelhança do condicionamento ácido do esmalte proposto, em 1955, por Buonocore, também foi proposto o condicionamento ácido da dentina, após o qual ocorre a exposição das fibras colágenas devido à desmineralização (FUSAYAMA *et al.*, 1979). Estas fibras são compostas por fibrilas que, por sua vez, são compostas por agregados de micro fibrilas polipeptídicas com estrutura helicoidal tríplice. Após o passo clínico de

condicionamento ácido da dentina e sua posterior secagem este agregado torna-se rígido. Ligações de hidrogênio são formadas entre seus constituintes aminoácidos e ligações covalentes entre as moléculas de colágeno, dificultando a penetração do adesivo (GWINNETT, 1994; CARVALHO *et al.*, 1996; MACIEL *et al.*, 1996).

Os primeiros sistemas adesivos criados eram aplicados sobre dentina seca após a lavagem do ácido. Com o melhor entendimento do processo de adesão foi observado que ao secar a dentina ocorria um colapso das fibras colágenas superficiais não permitindo a penetração dos monômeros adesivos (TEN CATE *et al.*, 1991; RUBEN ,ARENDS, 1993). Hoje, a malha de colágeno desnuda é mantida úmida e, com isso, não ocorrem ligações de hidrogênio entre as fibrilas, devido à manutenção de água no seu interior (CARVALHO *et al.*, 1996). Com isso, um embricamento micro mecânico do material com o substrato dentinário é alcançado através de monômeros hidrófilos incorporados ao adesivo, já que os monômeros hidrófobos isolados, não são suficientes para um molhamento e infiltração adequados, assim como uma eficiente evaporação da água da malha de colágeno a fim de gerar uma adesão confiável. Assim, foram incorporados aos sistemas adesivos, monômeros hidrófilos, como o 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), e solventes orgânicos polares, como acetona, água e a mistura etanol/água. A adição destes componentes aumentou, sensivelmente, a resistência da união dos sistemas adesivos (KANCA, 1992).

O monômero hidrófilo e os solventes orgânicos permitem que o sistema adesivo penetre entre as fibrilas colágenas mantendo uma adequada conformação espacial para a infiltração da resina. Além disso, favorecerem um melhor molhamento, pois diminuem a tensão superficial do adesivo (MACIEL *et al.*, 1996).

A água da dentina e do sistema adesivo que não é evaporada, juntamente com outros solventes, pode ser causa de menor grau de conversão dos monômeros em polímeros e promover uma separação de fases do adesivo ocasionando uma menor longevidade das restaurações (SPENCER; WANG, 2002; HASHIMOTO *et al.*, 2006) devido à diminuição das propriedades mecânicas (HOTTA *et al.*, 1998). A separação de fases entre a porção hidrófila e hidrófoba permite um aumento do acúmulo de água e, conseqüentemente, a formação de espaços vazios na resina podendo levar a falhas prematuras da adesão (ELIADES *et al.*, 2001; SPENCER; WANG, 2002; VAN LANDUYT *et al.*, 2005).

A quantidade de solvente residual presente no adesivo pode ser responsável pela formação de um polímero com propriedades mecânicas reduzidas pelo comprometimento da formação da rede polimérica e redução da reticulação do mesmo (PAUL *et al.*, 1999; IKEDA *et al.*, 2005). Estas regiões de polímeros mais plastificados dentro da camada híbrida facilitarão a interpenetração de água e outros componentes do meio facilitando a degradação de seus constituintes ao longo do tempo (FERRACANE *et al.*, 1998; SANTERRE *et al.*, 2001; CARRILHO *et al.*, 2004; CHERSONI *et al.*, 2004; PASHLEY *et al.*, 2004; YIU *et al.*, 2004). Zonas do polímero do adesivo com maiores concentrações de monômeros hidrófilos tendem a atrair moléculas de água formando caminhos para a lixiviação de monômeros não reagidos e a degradação das cadeias poliméricas através da plastificação do polímero.

A literatura mostra correlação positiva entre o grau de conversão e as propriedades mecânicas dos polímeros. Verifica-se que quanto menor o número residual de ligações duplas entre carbonos após a polimerização, melhores são as propriedades mecânicas do polímero (FERRACANE, 1985; PEUTZFELDT, 1997).

Outro aspecto observado é a densidade de ligações cruzadas no polímero, de forma que quanto maior e mais homogênea a distribuição, melhores são suas propriedades físicas (SANTERRE *et al.*, 2001; FERRACANE, 2006). Um baixo grau de conversão e uma baixa densidade de ligações cruzadas podem resultar em um efeito de plastificação do polímero. Este efeito está correlacionado com uma maior degradação hidrolítica através da lixiviação dos monômeros não convertidos e do inchamento do polímero, que diminuem as forças friccionais entre as cadeias poliméricas (FERRACANE *et al.*, 1998; SANTERRE *et al.*, 2001; HASHIMOTO *et al.*, 2002; FERRACANE, 2006).

Clinicamente, a aplicação de sistemas adesivos à dentina é de alta sensibilidade técnica devido ao grande número de passos necessários para um correto procedimento (FRANKENBERGER *et al.*, 2000; PESCHKE *et al.*, 2000; FERRARI, TAY, 2003). Nos últimos anos, houve uma evolução significativa na área dos sistemas adesivos com o desenvolvimento de adesivos autocondicionantes a cuja composição foram incorporados monômeros ácidos. Estes são capazes de desmineralizar o substrato dentário dispensando o passo do condicionamento ácido, apresentando um uso clínico bastante simplificado uma vez que, reduzindo o número de etapas, a técnica torna-se menos sensível, principalmente pela eliminação da lavagem e secagem do substrato condicionado. Dentre os adesivos autocondicionantes, existem dois tipos de apresentação: o sistema de um passo no qual o ácido, o primer e o adesivo são combinados em uma única etapa; e, o de dois passos, que combina ácido e primer em uma etapa, ficando o adesivo, em outra (DE MUNCK *et al.*, 2005). Entretanto, esta simplificação torna o adesivo mais hidrófilo (HASHIMOTO *et al.*, 2003a; 2003b; TAY, PASHLEY, 2003) aumentando a

permeabilidade da camada adesiva e, conseqüentemente, a degradação ao longo do tempo.

Estudos *in vitro* apresentam evidências morfológicas da permeabilidade dos sistemas adesivos usando a penetração de marcadores de nitrato de prata que têm afinidade por água (TAY *et al.*, 2002; FERRARI, TAY, 2003). Dois padrões de coloração de nitrato de prata – ‘water trees’ e grânulos de prata isolados - foram encontrados na camada adesiva através de microscopia eletrônica de transmissão, correspondendo a zonas ricas em água. Estas zonas proporcionariam a lixiviação dos monômeros hidrófilos e a plastificação do polímero contribuindo para a falha prematura e a degradação da adesão resina/dentina (HASHIMOTO *et al.*, 2003b; 2003a).

Sistemas adesivos simplificados, convencionais ou autocondicionantes, tendem a ser mais suscetíveis à degradação hidrolítica devido à hidrofilicidade de seus monômeros (DE MUNCK *et al.*, 2005; FERRACANE, 2006). Sistemas que possuem em sua composição uma camada de adesivo hidrófoba para aplicação sobre o primer tendem a ter menor degradação. No entanto, esta camada hidrófoba é constituída também por monômeros hidrófilos como, por exemplo, o HEMA, que melhoram a capacidade de infiltração da resina adesiva no substrato. A caracterização de quanto estes monômeros hidrófilos podem interferir na longevidade destes sistemas ainda é uma lacuna a ser preenchida no conhecimento odontológico. De acordo com a literatura, o grau de hidrofilicidade de um sistema adesivo seria inversamente proporcional a longevidade da adesão.

Por outro lado, observa-se que é prática comum nas pesquisas de Materiais Dentários a comparação de diferentes materiais comerciais para a investigação de fenômenos específicos, especialmente no que se refere aos sistemas adesivos. No

entanto, muitas vezes estes materiais diferem em mais de um aspecto, apresentando composições diversas as quais raramente são informadas pelo fabricante de maneira completa e precisa.

Alguns monômeros são comumente utilizados em materiais resinosos em Odontologia. Os monômeros com grupamentos metacrilato são amplamente utilizados uma vez que apresentam propriedades de reatividade, polimerização, manipulação e resistência adequadas ao uso no meio bucal. No que se refere a sistemas adesivos geralmente a matriz resinosa é composta por monômeros dimetacrilatos como o Bisfenol A Glicerolato Dimetacrilato (BisGMA) que possui dois grupamentos metacrilatos em sua molécula assim como anéis aromáticos e grupamentos hidroxila. Estas características aumentam a viscosidade do monômero. Substitutos do BisGMA como o Bisfenol A Dimetacrilato Etoxilado (BisEMA) e o Uretano Dimetacrilato (UDMA) são encontrados em alguns produtos comerciais para diminuir a viscosidade do produto final. Como diluentes também são utilizados monômeros como o Trietileno Glicol Dimetacrilato (TEGDMA) assim como o HEMA. O HEMA possui papel de diluente devido ao tamanho da molécula e papel de promotor de infiltração da resina no substrato dentinário por sua hidrofiliabilidade. À matriz resinosa também são adicionados iniciadores de polimerização como a Canforoquinona (CQ) e o N-N-Dimetil Paratoluidina (DMPT) a fim de permitir que a mistura seja fotopolimerizável. Com o conhecimento dos componentes utilizados em resinas odontológicas é possível a formulação de resinas adesivas experimentais para pesquisas de fenômenos específicos com variações específicas na composição.

A literatura de Materiais Dentários carece de resultados que avaliem a influência da proporção dos monômeros hidrófilos nas propriedades do sistema

adesivo. Portanto, para a avaliação do papel da relação dos monômeros BisGMA/TEGDMA/BisEMA/HEMA, na hidrofiliabilidade e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas e físicas do polímero faz-se necessária a formulação de adesivos experimentais e sua caracterização. Com uma formulação conhecida, visa-se reduzir o número de variáveis confundentes e concentrar a avaliação sobre o foco do estudo.



## **OBJETIVO**

Avaliar a influência de diferentes adições de HEMA a uma resina adesiva experimental (BisGMA/BisEMA/TEGDMA/HEMA) sobre o comportamento de polimerização através do grau de conversão em tempo real, a resistência coesiva e a sorção e solubilidade do adesivo experimental (artigo).

## ARTIGO

**Artigo submetido ao periódico Polymer Testing.**

### **INFLUENCE OF 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE ON POLYMERIZATION BEHAVIOR, WATER SORPTION, SOLUBILITY AND ULTIMATE TENSILE STRENGTH OF DENTAL COMONOMER BLENDS**

*Fabrício Mezzomo Collares<sup>a\*</sup>, Fabrício Aulo Ogliari<sup>c</sup>, Cesar Henrique Zanchi<sup>c</sup>, Cesar Liberato Petzhold<sup>b</sup>, Evandro Piva<sup>c</sup>, Susana Maria Werner Samuel<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Department of Conservative Dentistry, School of Dentistry, Federal University of Rio Grande do Sul, RS, Brazil

<sup>b</sup> Organic Chemistry Department, Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Sul, RS, Brazil

<sup>c</sup> Department of Operative Dentistry, School of Dentistry, Federal University of Pelotas, RS, Brazil

**Abstract:** The aim of this study was to evaluate influence of HEMA ratio on experimental dental comonomer blends. Four groups, with 0, 15, 30 and 50% (wt) of HEMA were prepared. Comonomer blends were analyzed with real time degree of conversion, ultimate tensile strength, water sorption and solubility. Groups with increased HEMA contents showed lower maximum polymerization rate and lower degree of conversion at 20s of light activation time. For ultimate tensile strength, groups 0% HEMA and 15% HEMA showed significant difference from groups 30% HEMA and 50% HEMA. Water sorption varied from 44.3  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  for the group 0% HEMA to 174.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  for the 50% HEMA group ( $p < 0.05$ ). The group with least content of HEMA showed the lowest solubility value, with 0% HEMA < 15% HEMA < 30% HEMA < 50% HEMA ( $p < 0.05$ ). Comonomer blends with increased HEMA content resulted in a polymer more prone to degradation.

**Key words:** Adhesive systems, 2-hydroxyethyl methacrylate, real-time FTIR, Dentistry

## INTRODUCTION

The adhesive bonding of dental restorative materials depends on the interpenetration capacity of adhesive systems into tooth substrate. Dentin substrate is a heterogeneous tissue constituted by inorganic and organic components including hydroxyapatite, collagen and water. The introduction of more hydrophilic monomers in adhesive bonding systems improved the bond strength to dentin due to the enhanced infiltration of hydrophobic monomers into the demineralized dentin matrix [1, 2]. After monomer polymerization, this infiltration creates a micromechanical interlocking between the adhesive resin and the tooth substrate called hybrid layer [3, 4]. If this interface is exposed in the oral cavity it has to be capable of preventing marginal discoloration, poor adaptation, pulp irritation and loss of retention [5-8].

In general, modern adhesive systems produce high immediate bond strength to dentin [9] with a positive correlation between the adhesive resin properties and adhesion. High degree of double bond conversion of comonomer blends showed high bond strength to tooth substrate [10]. However, despite the evolution of understanding the bonding mechanisms and adhesive systems, adhesive restorations maintain the initial condition only for 3-5 years [11, 12]. Clinical loss of restorations has been explained as resulting from the degradation of hybrid layer components by hydrolysis [13] of polymer ester bonds and collagen fibrils, longitudinally.

Water penetrates the hybrid layer through porosities and intermolecular spaces of the polymer network producing water-filled channels within the dentin adhesive layer [14]. This water pathway could cause the elution of unreacted components and accelerates the polymer degradation process [3, 15]. Unreacted monomers leached from adhesive layer can diffuse through dentinal tubules and may

produce a cytotoxic effect on pulp cells [16, 17]. Moreover, water produces polymer plasticization by separation of polymer chains decreasing its mechanical properties [18].

In order to assess the influence of different hydrophilic monomer ratios on experimental comonomer blends used for adhesive dentistry, comonomer blends were characterized with degree of conversion, ultimate tensile strength, water sorption, and solubility in this study.

## MATERIALS AND METHODS

### *Materials*

The monomers used were bisphenol A glycol dimethacrylate (BisGMA), ethoxylated bisphenol A glycol dimethacrylate (BisEMA), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), which were donated by Esstech Inc, USA. Four blends with different ratios of HEMA were prepared. The comonomer blend compositions are shown in Table 1. For each group, 2 mol% of camphoroquinone (CQ, Esstech, USA), used as photosensitizer and 2 mol% of N,N-Dimethyl-para-toluidine (DMPT, Fluka, USA), used as reducing agent were added to transform the mixtures into light polymerizing blends. Comonomer blends were light activated with a quartz-tungsten-halogen (QTH) light source (XL 3000, 3M ESPE, USA) and the irradiance value was confirmed with a digital power meter (Ophir Optonics, USA) with 700 mW/cm<sup>2</sup>.

### *Polymerization behavior by RT-FTIR spectroscopy*

Degree of conversion of the experimental materials was evaluated using real time Fourier Transform Infrared Spectroscopy (RT-FTIR) with a Shimadzu Prestige21 (Shimadzu, Japan) spectrometer equipped with an attenuated total reflectance device composed of a horizontal ZnSe crystal, with 45° of mirror angle (PIKE Technologies, USA). A support was coupled to the spectrometer to fix the light polymerizing unit and standardizing the distance between the fiber tip and sample at 5mm. The IRSolution software in monitoring scan mode was used, with Happ-Genzel apodization in a range of 1750 cm<sup>-1</sup> and 1550 cm<sup>-1</sup>, resolution of 8 cm<sup>-1</sup> and mirror speed of 2.8mm/s. With this setup, 1 scan every 1 second during light activation was acquired. Analysis was performed at a controlled room temperature of 23°C and 60%

of relative humidity. The sample (3 $\mu$ L) was directly dispensed on the ZnSe crystal and light activated for 60s. Three samples per group were analyzed. The degree of conversion was calculated as described in a previous study[19], considering the intensity of carbon-carbon double bond stretching vibration (peak height) at 1635 $\text{cm}^{-1}$ , and using the symmetric ring stretching at 1610  $\text{cm}^{-1}$  from the polymerized and unpolymerized samples, as internal standard. Data were plotted and curve fitting by Hill 3 parameter nonlinear regression was performed. The coefficient of determination was higher than 0.98 for all curves.

#### *Ultimate Tensile Strength*

Ten hourglass shaped specimens were produced for ultimate tensile strength testing. Specimen dimensions were 8mm length, 2mm width, 1mm thick with a cross sectional area of 1 $\text{mm}^2$  at the constriction. The comonomer blends were dropped into a silicon matrix covered with an acetate strip and a glass slide before light activation. All specimens were light activated for 10s on each surface, except for the 50% HEMA group specimens, which were light activated for 60s on each side to obtain samples with sufficient strength to fix in the tensile device. After polymerization, specimens were measured with a digital caliper and stored in distilled water at 37°C for 24h. Specimens were fixed in a tensile device with cyanoacrylate adhesive. The ultimate tensile strength test was performed in a universal test machine Emic DL-500 (Emic, Brazil) at a crosshead speed of 1 mm/min. Ultimate tensile strengths were calculated in MPa and analyzed by one-way ANOVA and Tukey's test at the 0.05 level of significance.

### *Water sorption and solubility*

Water sorption and solubility were determined in accordance with the ISO 4049:2000 standard specification, except for the specimen dimensions. Six resin disks of each comonomer blend were produced in a polytetrafluoroethylene matrix (6.0mm diameter, 1mm thick). For specimen preparation, the comonomer blend was directly dispensed into the mould until it was filled. An acetate strip was placed on top of comonomer blends and covered with a glass slide. Next, the specimens were light polymerized for 20s. After specimens were removed from the matrix and excess was removed with a scalpel, the opposite surface received light activation for 20s. Specimens were placed in a dessicator at 37°C containing silica gel. The disks were repeatedly weighed after a 24h interval in an analytical balance until a constant mass ( $m_1$ ) was obtained (i.e., until the mass loss of each specimen was not more than 0.1 mg in any 24h period). Diameter and thickness of each specimen were measured with a digital caliper to calculate the volume ( $V$ ) of each disk (in  $\text{mm}^3$ ). Thereafter, the specimens were stored in sealed glass vials with 10mL of distilled water at 37°C for 7 days. After seven days, the disks were weighed after being washed under running water and gently wiped with an absorbent paper to obtain a mass ( $m_2$ ) and then returned to the dessicator. Next, the specimens were weighed until a constant mass ( $m_3$ ) was obtained (as described above). Water sorption (WS) and solubility (SL), in micrograms per cubic millimeter, were calculated using the following formulae:

$$WS = \frac{m_2 - m_3}{V} \quad SL = \frac{m_1 - m_3}{V}$$

Data were subjected to one-way ANOVA and Tukey test for multiple comparisons at the 0.05 level of significance.



## RESULTS AND DISCUSSION

Efficient bond to tooth substrate depends on immediate and long-term bond strength at the adhesive dentin interface. Adhesive system monomers penetrate dentin substrate in the presence of water, collagen and residual organic solvents. In this environment, adverse to acrylic polymerization, the physical and mechanical properties of the polymer layer formed are a concern as regards bond strength longevity. The 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) is currently used in adhesive systems to promote hydrophobic monomer infiltration, good wetting of the dentin substrate and enhance bond strength. However, its influence on dental polymer properties has not been well described. This study evaluated the degree of conversion, rate of polymerization, water sorption and solubility and ultimate tensile strength of experimental comonomer mixtures with different concentrations of HEMA.

Data of mean degree of conversion in each light activation time are shown in Figure 1. A strong correlation of light activation time and degree of conversion was demonstrated for all groups ( $r^2 > 0.98$ ). Groups with 0% and 15% of HEMA showed higher initial polymerization reactivity than the 30% and 50% groups. Most of the instructions for commercial adhesive systems require a clinical light activation time of between 10-20 seconds to achieve an optimal performance. At 20 seconds, 49.8% and 47.2% of double bonds were converted for 0% and 15% groups, while only 15.9% and 10.8% for 30% and 50% HEMA groups, respectively (Figure 2). Increased HEMA content in comonomer blends decreased the degree of conversion and showed different polymerization behaviors due to lower monomer reactivity. In the early seconds of light activation, the 0% HEMA group showed a higher rate of polymerization with a sudden decrease after the maximum polymerization rate ( $R_p^{\max}$ ). In the 15% HEMA, 30% HEMA and 50% HEMA groups, similar

polymerization rates were observed with higher  $R_p^{\max}$  for 15% HEMA (Figure 3). The sudden decrease of 0% HEMA  $R_p^{\max}$  may have resulted from the high Bis-GMA content (42 wt%), which contains a stiff central core with a hydroxyl group in the backbone, leading to difficulties in monomer diffusion through the solidifying medium and reduced mobility of unreacted pendant double bonds [20]. Furthermore, groups with increased HEMA contents have a lower degree of functionality (number of double bonds), and consequently, lower polymerization rates (due to lower concentrations of functional groups)[21] of comonomer blends.

High polymerization rates are related to high degrees of conversion and cross-linking densities of dental adhesive polymers [21, 22]. Furthermore, a low degree of conversion and low cross-linking density lead to decreased mechanical properties of polymers formed. Data of ultimate tensile strength (UTS) means and standard deviations are presented in Table 2. Groups 0% HEMA and 15% HEMA showed no statistically significant difference to each other. While, 30% HEMA and 50% HEMA showed significantly lower UTS than comonomer blends with a lower hydrophilic monomer content. Polymer formed in the 50% HEMA group with 20s of light activation was shown to be not strong enough to undergo the tensile test. In order to achieve sufficient strength to allow the specimens to be fixed in the tensile device, specimens were photo-activated for 120s. As observed elsewhere [23, 24], polymers with a high HEMA content (polyHEMA) are flexible and porous resulting in inferior properties. The difference in UTS among the groups may also have resulted from the high Bis-GMA content in the 0% HEMA and 15% HEMA groups. High Bis-GMA content showed positive correlation with modulus of elasticity and UTS elsewhere[25]. Considering that immediate bond strength to tooth substrate is related

to the mechanical properties of the adhesive layer [26, 27], higher mechanical properties are required.

The hydrophilic nature of a polymer is related to the chemistry of its molecules/components and its polymerization linkages [18]. The presence of hydroxyl, carboxyl and ester groups in monomers used for dental adhesive systems make them more prone to water sorption [15]. Water sorption and solubility means and standard deviations are shown in Table 2. There were statistically significant differences among the tested comonomer blends ( $p < 0.05$ ). Water sorption varied from  $44.3 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ , for the group 0% HEMA, to  $174.1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ , for the 50% HEMA group. The group with lowest HEMA content showed the lowest solubility value, with  $0\% \text{ HEMA} < 15\% \text{ HEMA} < 30\% \text{ HEMA} < 50\% \text{ HEMA}$  ( $p < 0.05$ ). With increased HEMA contents in comonomer blends, higher water sorption and solubility values were obtained. The effect of solvents in the polymer network is known as plasticizing. The polymer network water uptake produces a relaxation process that leads to a separation of polymer chains by reducing the frictional forces [28]. High water sorption increases the plasticizing effect, thus decreasing mechanical properties of the polymer [18, 29]. After separation of polymer chains, the unreacted monomers and oligomers trapped in the polymer network are released through porosities and nano-sized voids [30] leading to degradation of the material.

Long-term hybrid layer degradation is explained by the degradation of adhesive monomers and/or collagen fibrils by hydrolysis due to water penetration from dentin and oral environment through porosities and intermolecular spaces of polymer network interface with dentin substrate. *In vitro* studies showed morphological evidences that hydrophilic adhesive systems behave like a semi-permeable membrane. Two different modes of nanoleakage were observed,

depending on the degree of silver nitrate uptake by adhesive systems - “water trees” and isolated silver deposits [31]. These silver nitrate depositions represent water-rich zones, which provide porous regions with the bonded interface leading to channels to water sorption and leaching of unpolymerized monomers that promote hydrolytic degradation of polymer [13]. In addition, these leached monomers could diffuse through dentin tubules and may produce a cytotoxic effect on pulp cells [16, 17]. Considering that the solubility of dental polymers is a biological concern, polymers with low release of components are required.

In this study, increased amounts of HEMA showed that the formed polymer had inferior properties as regards integrity. However, HEMA monomer hydrophilicity contributes to promoting the bond to tooth substrate [32]. Despite the influence of hydrophilic monomer ratio on degree of conversion, polymerization behavior, water sorption, solubility and ultimate tensile strength, further studies evaluating tooth/resin interface bond strength with these comonomer blends are necessary, in order to understand its effects on bond to tooth substrate.

## **CONCLUSION**

Comonomer blends with a higher 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) content presented lower rate of polymerization, degree of conversion and ultimate tensile strength, while water sorption and solubility were higher at clinical light activation time resulting in a polymer more prone to degradation.

## REFERENCES

1. J. D. Eick, S. J. Robinson, R. P. Chappell, C. M. Cobb, P. Spencer. The dentinal surface: its influence on dentinal adhesion. Part III. *Quintessence Int.* 24 (1993) 571.
2. F. R. Tay, D. H. Pashley, M. C. Peters. Adhesive permeability affects composite coupling to dentin treated with a self-etch adhesive. *Oper Dent.* 28 (2003) 610.
3. J. De Munck, K. Van Landuyt, M. Peumans, A. Poitevin, P. Lambrechts, M. Braem, et al. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. *J Dent Res.* 84 (2005) 118.
4. N. Nakabayashi, K. Kojima, E. Masuhara. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res.* 16 (1982) 265.
5. G. Bergenholtz. Evidence for bacterial causation of adverse pulpal responses in resin-based dental restorations. *Crit Rev Oral Biol Med.* 11 (2000) 467.
6. V. V. Gordan, I. A. Mjor, O. Vazquez, R. E. Watson, N. Wilson. Self-etching primer and resin-based restorative material: two-year clinical evaluation. *J Esthet Restor Dent.* 14 (2002) 296.
7. I. A. Mjor, C. Shen, S. T. Eliasson, S. Richter. Placement and replacement of restorations in general dental practice in Iceland. *Oper Dent.* 27 (2002) 117.
8. I. A. Mjor, V. V. Gordan. Failure, repair, refurbishing and longevity of restorations. *Oper Dent.* 27 (2002) 528.
9. S. Inoue, M. A. Vargas, Y. Abe, Y. Yoshida, P. Lambrechts, G. Vanherle, et al. Microtensile bond strength of eleven contemporary adhesives to dentin. *J Adhes Dent.* 3 (2001) 237.
10. M. Kanehira, W. J. Finger, M. Hoffmann, T. Endo, M. Komatsu. Relationship between degree of polymerization and enamel bonding strength with self-etching adhesives. *J Adhes Dent.* 8 (2006) 211.
11. R. Hickel, J. Manhart. Longevity of restorations in posterior teeth and reasons for failure. *J Adhes Dent.* 3 (2001) 45.
12. J. Manhart, H. Chen, G. Hamm, R. Hickel. Buonocore Memorial Lecture. Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition. *Oper Dent.* 29 (2004) 481.
13. M. Hashimoto, H. Ohno, H. Sano, M. Kaga, H. Oguchi. In vitro degradation of resin-dentin bonds analyzed by microtensile bond test, scanning and transmission electron microscopy. *Biomaterials.* 24 (2003) 3795.
14. F. R. Tay, D. H. Pashley, F. Garcia-Godoy, C. K. Yiu. Single-step, self-etch adhesives behave as permeable membranes after polymerization. Part II. Silver tracer penetration evidence. *Am J Dent.* 17 (2004) 315.
15. J. P. Santerre, L. Shajii, B. W. Leung. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med.* 12 (2001) 136.
16. D. H. Pashley, Y. Zhang, K. A. Agee, C. J. Rouse, R. M. Carvalho, C. M. Russell. Permeability of demineralized dentin to HEMA. *Dent Mater.* 16 (2000) 7.
17. M. G. Mantellini, T. M. Botero, P. Yaman, J. B. Dennison, C. T. Hanks, J. E. Nor. Adhesive resin induces apoptosis and cell-cycle arrest of pulp cells. *J Dent Res.* 82 (2003) 592.
18. J. L. Ferracane. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater.* 22 (2006) 211.
19. F. A. Ogliari, M. L. de Sordi, M. A. Ceschi, C. L. Petzhold, F. F. Demarco, E. Piva. 2,3-Epithiopropyl methacrylate as functionalized monomer in a dental adhesive. *J Dent.* 34 (2006) 472.

20. L. G. Lovell, S. M. Newman, C. N. Bowman. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *Journal of Dental Research*. 78 (1999) 1469.
21. E. Andrzejewska. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science*. 26 (2001) 605.
22. I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 24 (2003) 655.
23. M. P. Patel, M. B. Johnstone, F. J. Hughes, M. Braden. The effect of two hydrophilic monomers on the water uptake of a heterocyclic methacrylate system. *Biomaterials*. 22 (2001) 81.
24. F. R. Tay, N. M. King, K. M. Chan, D. H. Pashley. How can nanoleakage occur in self-etching adhesive systems that demineralize and infiltrate simultaneously? *J Adhes Dent*. 4 (2002) 255.
25. K. Hosaka, J. Tagami, Y. Nishitani, M. Yoshiyama, M. Carrilho, F. R. Tay, et al. Effect of wet vs. dry testing on the mechanical properties of hydrophilic self-etching primer polymers. *Eur J Oral Sci*. 115 (2007) 239.
26. J. H. Bae, B. H. Cho, J. S. Kim, M. S. Kim, I. B. Lee, H. H. Son, et al. Adhesive layer properties as a determinant of dentin bond strength. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 74 (2005) 822.
27. A. Takahashi, Y. Sato, S. Uno, P. N. R. Pereira, H. Sano. Effects of mechanical properties of adhesive resins on bond strength to dentin. *Dental Materials*. 18 (2002) 263.
28. J. L. Ferracane, H. X. Berge, J. R. Condon. In vitro aging of dental composites in water--effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*. 42 (1998) 465.
29. S. Ito, M. Hashimoto, B. Wadgaonkar, N. Svizero, R. M. Carvalho, C. Yiu, et al. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials*. 26 (2005) 6449.
30. C. S. Brazel, N. A. Peppas. Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. *Polymer*. 40 (1999) 3383.
31. F. R. Tay, D. H. Pashley, M. Yoshiyama. Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives. *J Dent Res*. 81 (2002) 472.
32. K. L. Van Landuyt, J. Snauwaert, J. De Munck, M. Peumans, Y. Yoshida, A. Poitevin, et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. 28 (2007) 3757.

**Table 1.** Composition of experimental comonomer blends

Group	Composition (wt %) of comonomer blends			
	Bis-GMA	Bis-EMA	TEGDMA	HEMA
0% HEMA	42	42	16	-
15% HEMA	36.5	36.5	12	15
30% HEMA	30	30	10	30
50% HEMA	21.5	21.5	7	50

**Table 2.** Water sorption (WS), solubility (SL) and ultimate tensile strength (UTS) of the comonomer blends with different HEMA contents.

Group	UTS (MPa)	WS ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	SL ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )
0% HEMA	85.4( $\pm$ 6.0)a	44.3 ( $\pm$ 5.81) a	3.81( $\pm$ 0.15)a
15% HEMA	81.1( $\pm$ 6.4)a	74.68 ( $\pm$ 9.57)b	8.18( $\pm$ 0.36)b
30% HEMA	66.6( $\pm$ 9.4)b	119.21 ( $\pm$ 8.80)c	18.26( $\pm$ 3.10)c
50% HEMA	*52.3( $\pm$ 8.4)c	174.08 ( $\pm$ 21.02)d	35.65 ( $\pm$ 4.01)d

Different letters in the same column shows statistical difference

\* Light activation time of 120s each side.

Figure 1. Degree of double bond conversion as function of light activation time for comonomer blends

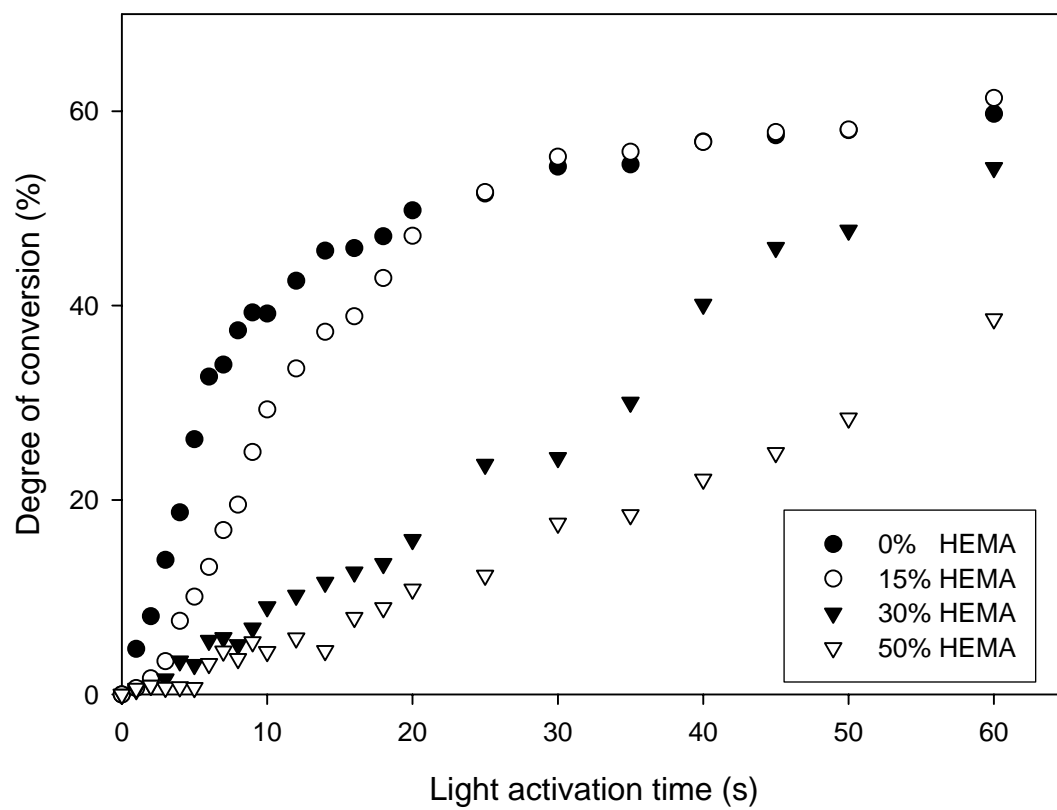




Figure 2. Degree of conversion as function of light activation time for comonomer blends at clinical light activation time

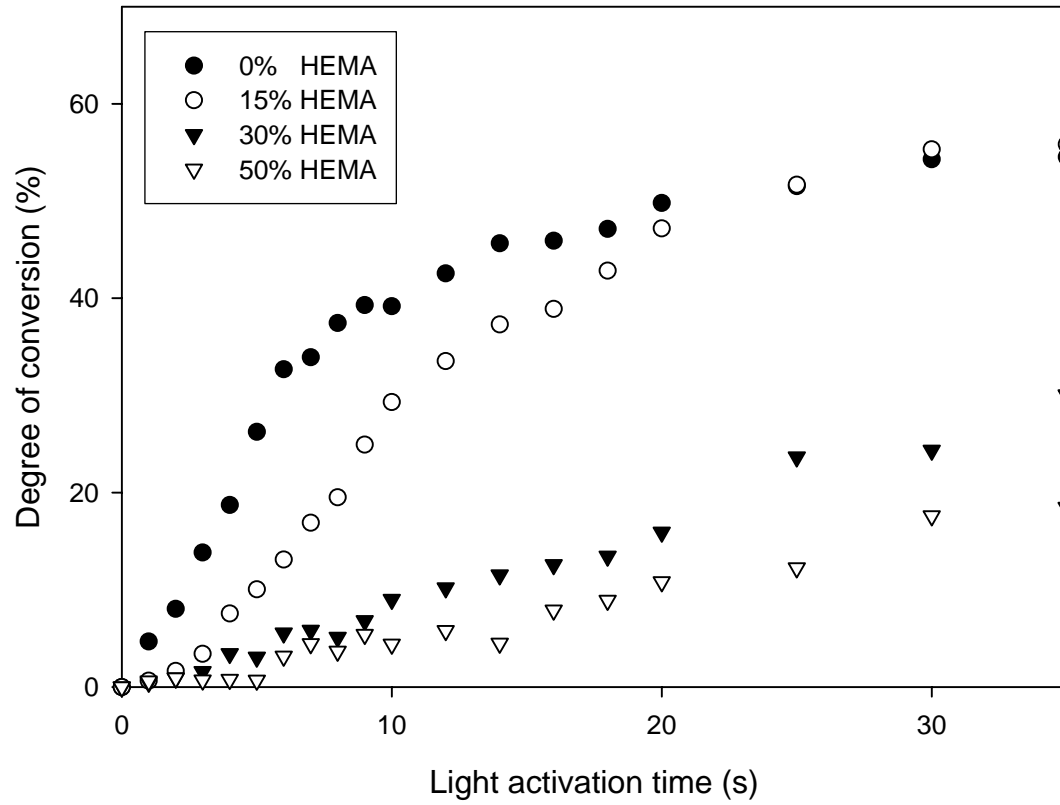
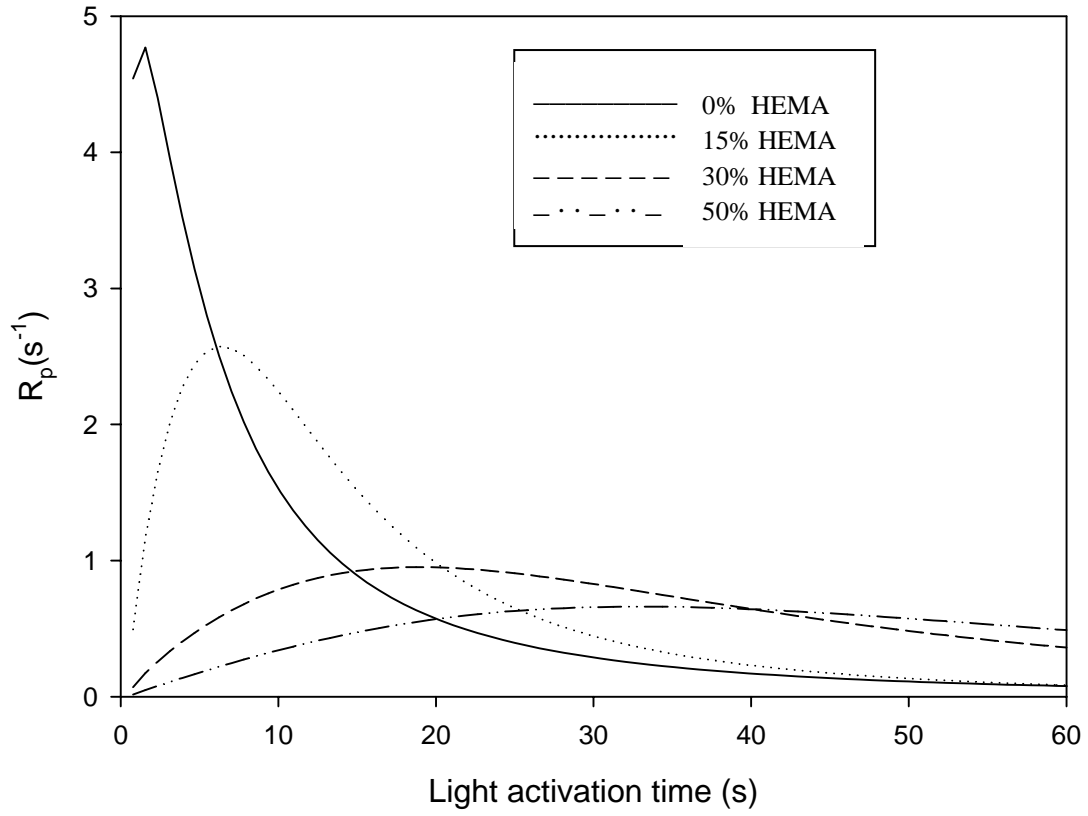


Figure 3. Polymerization behavior as function of light activation time for the comonomer blends



## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os achados deste estudo sugerem que polímeros com grau de conversão final semelhante não necessariamente apresentam propriedades mecânicas e físicas semelhantes. Analisando-se os resultados não demonstrados no artigo, verifica-se que os grupos com 0%,15% e 30% de HEMA apresentaram graus de conversão em 60 segundos de 59,7%, 61,4% e 55,2% ,respectivamente. Estes valores não apresentaram diferença estatística significativa quando analisados com ANOVA ( $p < 0,05$ ). Entretanto, quando analisado o comportamento de polimerização o grupo com adição de 30% de HEMA apresentou uma taxa de polimerização máxima inferior aos grupos de 0% e 15% de HEMA. Apresentou também resistência coesiva à tração menor e sorção e solubilidade maiores que os grupos com 0% e 15% de HEMA. Polímeros com propriedades mecânicas superiores estão relacionados com maior resistência da união adesiva imediata com o substrato dentinário (BAE *et al*, 2005) aumentando a longevidade destas interfaces.

No presente estudo, misturas monoméricas com maiores concentrações de HEMA apresentaram propriedades inferiores para aplicação odontológica quando analisados comportamento de polimerização, resistência coesiva à tração, sorção e solubilidade.

## **PERSPECTIVAS**

Os polímeros deste estudo serão transformados em dois sistemas adesivos: um autocondicionante de dois passos clínicos e um convencional de dois passos clínicos. No sistema autocondicionante um primer experimental com monômeros acídicos será formulado e, no sistema convencional, solventes orgânicos serão adicionados à mistura para aplicação no substrato dentinário.

Os sistemas adesivos formados serão aplicados ao substrato dentário para análise da resistência da união à microtração imediata e longitudinal da interface adesiva dente/resina.

## REFERÊNCIAS

- ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Progress in Polymer Science**, v.26, n.4, May, p.605-665. 2001.
- BAE, J. H., *et al.* Adhesive layer properties as a determinant of dentin bond strength. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v.74, n.2, Aug, p.822-8. 2005.
- BERGENHOLTZ, G. Evidence for bacterial causation of adverse pulpal responses in resin-based dental restorations. **Crit Rev Oral Biol Med**, v.11, n.4, p.467-80. 2000.
- BRAZEL, C. S., PEPPAS, N. A. Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. **Polymer**, v.40, n.12, Jun, p.3383-3398. 1999.
- BUONOCORE, M. G. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. **J Dent Res**, v.34, n.6, Dec, p.849-53. 1955.
- BUSSCHER, H. J., *et al.* Relationship between surface-free energies of dental resins and bond strengths to etched enamel. **Dent Mater**, v.3, n.2, Apr, p.60-3. 1987.
- CARRILHO, M. R., *et al.* Effects of storage media on mechanical properties of adhesive systems. **Am J Dent**, v.17, n.2, Apr, p.104-8. 2004.
- CARVALHO, R. M., *et al.* In vitro study on the dimensional changes of human dentine after demineralization. **Arch Oral Biol**, v.41, n.4, Apr, p.369-77. 1996.
- CHERSONI, S., *et al.* Water movement in the hybrid layer after different dentin treatments. **Dent Mater**, v.20, n.9, Nov, p.796-803. 2004.
- DE MUNCK, J., *et al.* A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. **J Dent Res**, v.84, n.2, Feb, p.118-32. 2005.
- EICK, J. D., *et al.* The dentinal surface: its influence on dentinal adhesion. Part III. **Quintessence Int**, v.24, n.8, Aug, p.571-82. 1993.
- ELIADES, G., *et al.* Heterogeneous distribution of single-bottle adhesive monomers in the resin-dentin interdiffusion zone. **Dent Mater**, v.17, n.4, Jul, p.277-83. 2001.
- FERRACANE, J. L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. **Dent Mater**, v.1, n.1, Feb, p.11-4. 1985.
- \_\_\_\_\_. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. **Dent Mater**, v.22, n.3, Mar, p.211-22. 2006.
- FERRACANE, J. L., *et al.* In vitro aging of dental composites in water--effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. **J Biomed Mater Res**, v.42, n.3, Dec 5, p.465-72. 1998.

FERRARI, M., TAY, F. R. Technique sensitivity in bonding to vital, acid-etched dentin. **Oper Dent**, v.28, n.1, Jan-Feb, p.3-8. 2003.

FRANKENBERGER, R., *et al.* Technique sensitivity of dentin bonding: effect of application mistakes on bond strength and marginal adaptation. **Oper Dent**, v.25, n.4, Jul-Aug, p.324-30. 2000.

FUSAYAMA, T., *et al.* Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. **J Dent Res**, v.58, n.4, Apr, p.1364-70. 1979.

GORDAN, V. V., *et al.* Self-etching primer and resin-based restorative material: two-year clinical evaluation. **J Esthet Restor Dent**, v.14, n.5, p.296-302. 2002.

GWINNETT, A. J. Dentin bond strength after air drying and rewetting. **Am J Dent**, v.7, n.3, Jun, p.144-8. 1994.

HASHIMOTO, M., *et al.* Degradation patterns of different adhesives and bonding procedures. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v.66, n.1, Jul 15, p.324-30. 2003a.

\_\_\_\_\_. In vitro degradation of resin-dentin bonds analyzed by microtensile bond test, scanning and transmission electron microscopy. **Biomaterials**, v.24, n.21, Sep, p.3795-803. 2003b.

\_\_\_\_\_. Micromorphological changes in resin-dentin bonds after 1 year of water storage. **J Biomed Mater Res**, v.63, n.3, p.306-11. 2002.

\_\_\_\_\_. The effects of common errors on sealing ability of total-etch adhesives. **Dent Mater**, June 06. 2006.

HICKEL, R., MANHART, J. Longevity of restorations in posterior teeth and reasons for failure. **J Adhes Dent**, v.3, n.1, Spring, p.45-64. 2001.

HOTTA, M., *et al.* Effect of primers on bonding agent polymerization. **J Oral Rehabil**, v.25, n.10, Oct, p.792-9. 1998.

HOSAKA, K., *et al.* Effect of wet vs. dry testing on the mechanical properties of hydrophilic self-etching primer polymers. **Eur J Oral Sci**, v.115, n.3, Jun, p.239-45. 2007.

IKEDA, T., *et al.* Effect of evaporation of primer components on ultimate tensile strengths of primer-adhesive mixture. **Dent Mater**, v.21, n.11, Nov, p.1051-8. 2005.

INOUE, S., *et al.* Microtensile bond strength of eleven contemporary adhesives to dentin. **J Adhes Dent**, v.3, n.3, Fall, p.237-45. 2001.

ITO, S., *et al.* Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. **Biomaterials**, v.26, n.33, Nov, p.6449-59. 2005.

KANCA, J., 3RD. Resin bonding to wet substrate. 1. Bonding to dentin. **Quintessence Int**, v.23, n.1, Jan, p.39-41. 1992.

KANEHIRA, M., *et al.* Relationship between degree of polymerization and enamel bonding strength with self-etching adhesives. **J Adhes Dent**, v.8, n.4, Aug, p.211-6. 2006.

LOVELL, L. G., *et al.* The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. **Journal of Dental Research**, v.78, n.8, Aug, p.1469-1476. 1999.

MACIEL, K. T., *et al.* The effects of acetone, ethanol, HEMA, and air on the stiffness of human decalcified dentin matrix. **J Dent Res**, v.75, n.11, Nov, p.1851-8. 1996.

MANHART, J., *et al.* Buonocore Memorial Lecture. Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition. **Oper Dent**, v.29, n.5, Sep-Oct, p.481-508. 2004.

MANTELLINI, M. G., *et al.* Adhesive resin induces apoptosis and cell-cycle arrest of pulp cells. **J Dent Res**, v.82, n.8, Aug, p.592-6. 2003.

MARSHALL, G. W., JR., *et al.* The dentin substrate: structure and properties related to bonding. **J Dent**, v.25, n.6, Nov, p.441-58. 1997.

MJOR, I. A., GORDAN, V. V. Failure, repair, refurbishing and longevity of restorations. **Oper Dent**, v.27, n.5, Sep-Oct, p.528-34. 2002.

MJOR, I. A., *et al.* Placement and replacement of restorations in general dental practice in Iceland. **Oper Dent**, v.27, n.2, Mar-Apr, p.117-23. 2002.

NAKABAYASHI, N., *et al.* The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. **J Biomed Mater Res**, v.16, n.3, May, p.265-73. 1982.

OGLIARI, F. A., *et al.* 2,3-Epithiopropyl methacrylate as functionalized monomer in a dental adhesive. **J Dent**, v.34, n.7, Aug, p.472-7. 2006.

PASHLEY, D. H., *et al.* Collagen degradation by host-derived enzymes during aging. **J Dent Res**, v.83, n.3, Mar, p.216-21. 2004.

PAUL, S. J., *et al.* Effect of water content on the physical properties of model dentine primer and bonding resins. **J Dent**, v.27, n.3, Mar, p.209-14. 1999.

PATEL, M. P., *et al.* The effect of two hydrophilic monomers on the water uptake of a heterocyclic methacrylate system. **Biomaterials**, v.22, n.1, Jan, p.81-6. 2001.

PESCHKE, A., *et al.* Influence of incorrect application of a water-based adhesive system on the marginal adaptation of Class V restorations. **Am J Dent**, v.13, n.5, Oct, p.239-44. 2000.

PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **Eur J Oral Sci**, v.105, n.2, Apr, p.97-116. 1997.

RETIEF, D. H., *et al.* A laboratory evaluation of three etching solutions. **Dent Mater**, v.2, n.5, Oct, p.202-6. 1986.

RUBEN, J. ,ARENDS, J. Shrinkage of sound and demineralized human coronal dentine slabs. **Caries Res**, v.27, n.4, p.266-70. 1993.

SANTERRE, J. P., *et al.* Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. **Crit Rev Oral Biol Med**, v.12, n.2, p.136-51. 2001.

SIDERIDOU, I., *et al.* Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v.24, n.4, Feb, p.655-65. 2003.

SPENCER, P. ,WANG, Y. Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions. **J Biomed Mater Res**, v.62, n.3, Dec 5, p.447-56. 2002.

SWIFT, E. J., JR., *et al.* Bonding to enamel and dentin: a brief history and state of the art, 1995. **Quintessence Int**, v.26, n.2, Feb, p.95-110. 1995.

TAKAHASHI, A., *et al.* Effects of mechanical properties of adhesive resins on bond strength to dentin. **Dental Materials**, v.18, n.3, May, p.263-268. 2002.

TAY, F. R. ,PASHLEY, D. H. Have dentin adhesives become too hydrophilic? **J Can Dent Assoc**, v.69, n.11, Dec, p.726-31. 2003.

TAY, F. R., *et al.* Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives. **J Dent Res**, v.81, n.7, Jul, p.472-6. 2002.

TAY, F. R., *et al.* How can nanoleakage occur in self-etching adhesive systems that demineralize and infiltrate simultaneously? **J Adhes Dent**, v.4, n.4, Winter, p.255-69. 2002.

\_\_\_\_\_. Single-step, self-etch adhesives behave as permeable membranes after polymerization. Part II. Silver tracer penetration evidence. **Am J Dent**, v.17, n.5, Oct, p.315-22. 2004.

\_\_\_\_\_. Adhesive permeability affects composite coupling to dentin treated with a self-etch adhesive. **Oper Dent**, v.28, n.5, Sep-Oct, p.610-21. 2003.

TEN CATE, J. M., *et al.* A quantitative analysis of mineral loss and shrinkage of in vitro demineralized human root surfaces. **J Dent Res**, v.70, n.10, Oct, p.1371-4. 1991.

TOLEDANO, M., *et al.* Microtensile bond strength of several adhesive systems to different dentin depths. **Am J Dent**, v.16, n.5, Oct, p.292-8. 2003.



VAN LANDUYT, K. L., *et al.* Monomer-solvent phase separation in one-step self-etch adhesives. **J Dent Res**, v.84, n.2, Feb, p.183-8. 2005.

VAN LANDUYT, K. L., *et al.* Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. **Biomaterials**, v.28, n.26, Sep, p.3757-85. 2007.

YIU, C. K., *et al.* Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. **Biomaterials**, v.25, n.26, Nov, p.5789-96. 2004.