

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO DE
BIS(METACRILAMIDA)S**

Ginia Brito de Lima

Porto Alegre

2011

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO DE
BIS(METACRILAMIDA)S**

Ginia Brito de Lima

Dissertação de Mestrado realizada sob orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2011

Dedico esse trabalho à minha Família, pelo apoio, carinho e incentivo que mesmo distante, se fizeram muito presente nesta caminhada, sendo um dos alicerces fundamentais para a realização do meu trabalho.

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold de ter aceitado e viabilizado a realização deste projeto e me recebido de bom grado. A sua orientação foi imprescindível para o desenvolvimento deste trabalho e também para a minha valorização profissional. Não posso deixar de falar da sua disponibilidade no acompanhamento do trabalho, a simpatia com que sempre me recebeu e ainda o exemplo de profissionalismo e competência que desde logo pude tomar como exemplo.

Ao meu co-orientador Professor Doutor Evandro Piva que me aceitou no seu grupo de pesquisa e se disponibilizou a me ensinar, explicar e ajudar a compreender melhor os Materiais Dentários. Realmente o seu entusiasmo pelo trabalho é extremamente contagiante. Muito obrigada pela prestatividade, pelos ensinamentos e pelo exemplo de caráter que és.

Á minha querida prima irmã Giana Lima que é a peça chave para eu estar aqui agora. A pessoa que mais me incentivou, apoiou, fortaleceu e me apresentou ao mundo da pesquisa. Minha colega de trabalho, minha amiga, minha irmã MUITO OBRIGADA!! A minha admiração por ti vai além da de uma irmã caçula.

Ao Fabrício Ogliari, pela grande ajuda no desenvolver do projeto e da pesquisa.

Aos Professores do PGCIMAT que me mostraram “o mundo dos materiais” que com certeza foi fundamental para a execução deste trabalho, o meu muitíssimo obrigado.

Ao meu colega e amigo Douglas Gamba pela disponibilidade e apoio, pelos conhecimentos, dicas, curiosidades e pelas palavras amigas. Obrigada Doug.

À todos os meus colegas e amigos do Laboratório K-215, Paula, Jessé, Ana, Jana, Marina, Diego, Eduardo, Kelly, Karla, Arthur que me acolheram da melhor forma possível tornando o ambiente de trabalho agradável, divertido sem perder seriedade. MUITO OBRIGADA!!

Ao Julio Vaghetti pela grande ajuda na execução das análises térmicas.

Ao Vicente Leitune e Fabrício Mezzomo que se mostraram sempre dispostos a me auxiliar com o conhecimento mais técnico da odontologia. Muito Obrigada!

Às minhas amigas Anna, Paula, Ynd e Monique, muito obrigada pela paciência, pela força, pelas horas de distrações, incentivos... a vida sempre vale a pena quando as amizades são plenas.

À minha amiga Michelly Sales que se fez presente principalmente nesta etapa final do meu trabalho. Muito obrigada pelas insaciáveis conversas, que mesmo a mais de 4000 km, a fizeram tão perto, ocupando assim um papel importante na minha caminhada. Obrigada Micha!

À minha amiga Fernanda Zenteno muito obrigada por me fazer enxergar a vida de uma forma mais crítica, pelas palavras amigas e pelo zelo.

Ao meu colega e amigo Eliseu pela grande ajuda na execução da parte de caracterização do trabalho. Muito obrigado pela responsabilidade e comprometimento; pelas risadas nas tardes intermináveis em plenas férias.

Aos colegas e amigos do CDC-BIO, Tatiana, Alexandra, e Carine pela parceria nos Congressos e pela ajuda nas minhas “visitas” ao Laboratório. Muito Obrigada!!

À toda a minha Família, Najla, Felipe, Daniel, Paulo, Nilda, Primos, Prima, Tios, Tias o meu muitíssimo obrigada por todo apoio e amor.

Às minhas amigas do pensionato, Luana, Laura e Claudia que de certa forma passaram a ser a minha “família”.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro e bolsa concedida.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição dos grupos experimentais em porcentagem de massa (% massa).	42
Tabela 2: Rendimentos obtidos na síntese das bis(metacrilamida)s.	52
Tabela 3: Valores das temperaturas máxima de reação para cada monômero obtidos nos experimentos de DSC.....	55
Tabela 4: Energia de ativação (E_a) e o coeficiente de correlação (R^2) calculados pelo método de Kissinger.....	55
Tabela 5: Grau de Conversão calculados por RT-FTIR para os grupos experimentais. Valores expressam média \pm desvio padrão para n=3.....	60
Tabela 6: Taxa de Polimerização máxima ($R_p^{máx}$) e Conversão via análise de DSC-PCA para diferentes tempos de fotoativação dos grupos experimentais	65
Tabela 7: Módulo elástico para os grupos experimentais Valores expressam média \pm desvio padrão para n=10.....	67
Tabela 8: Valores da T_g obtidos por DMA e densidade de reticulação para os grupos experimentais da bis(metacrilamida) BisFenil.....	72
Tabela 9: Valores das transições primárias e secundárias para as bis(metacrilamida)s em HEAM.....	75

Lista de Figuras

Figura 1: Estruturas dos metacrilatos comumente utilizados nas formulações de adesivos dentinários.	19
Figura 2: Estruturas moleculares de acrilamidas e bis(metacrilamida)s.	20
Figura 3: Estrutura da N-isopropil-N-metacriloxietil-metacrilamida	21
Figura 4: Exemplos de bis(acrilamida)s com estabilidade hidrolítica melhorada	22
Figura 5: Cisão homolítica na ligação C-C após exposição de compostos carbonílicos mistos à radiação UV. Fotoiniciadores do Tipo I.....	24
Figura 6: Formação do radical a partir de um sistema de fotoiniciação Tipo II para a benzofenona. Neste caso o radical R é o único capaz de iniciar o processo de polimerização.	24
Figura 7: Absorção de luz e formação do estado <i>Exciplex</i>	26
Figura 8: Transferência do grupo amino para a cetona	26
Figura 9: Dependência da taxa de polimerização, R_p , e da conversão de duplas ligações, p , em relação ao tempo de irradiação (A e B); C) R_p em relação a p para polimerização de monômeros multifuncionais ⁶⁷	29
Figura 10: Esquema de um Analisador Fotocalorimétrico.....	33
Figura 11: Estruturas moleculares do acrilato de glicidila (GA) e metacrilato de glicidila (GMA).	34
Figura 12: Curva Exotérmica da fotopolimerização do BisGMA a temperatura constante.....	35
Figura 13: Percentual de conversão do monômero metacrilato BisGMA a partir da curva exotérmica da fotopolimerização.	36
Figura 14: Estrutura molecular do fotoiniciador, canforoquinona e do co-iniciador utilizado como controle, 4-(dimetilamino) benzoato de etila.	42
Figura 16: Fluxograma da parte experimental do trabalho.	48
Figura 15: Reação do ácido metacrílico com a amina primária na presença de DCC e DMAP.	49
Figura 17: Reação de síntese das bis(metacrilamida)s.....	49
Figura 18: Estrutura molecular as bis(metacrilamida)s sintetizadas	50
Figura 19: Espectro de RMN de ¹ H da BisHexa (300MHz, CDC13).....	51
Figura 20: Espectro de IV da BisFenil (KBr)	52
Figura 21: Estruturas dos bis(metacrilato)s comerciais	54

Figura 22: Termogramas obtidos via análise de DSC obtidos para A) o (bis)metacrilato BisHMA e B) a bis(metacrilamida) BisFenil em diferentes taxas de aquecimento.....	56
Figura 23: Análise de DSC-PCA para a BisFenil em etanol, a uma faixa de espectral de 250 – 650 nm e intensidade da luz de 100 mW.cm ⁻²	59
Figura 24: Espectro de infravermelho para o grupo G2 antes e após a polimerização.	60
Figura 25: Grau de conversão em função do tempo de irradiação para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).	62
Figura 26: Taxa de polimerização em função do tempo de irradiação para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).....	63
Figura 27: Taxa de polimerização em função do grau de polimerização para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).....	64
Figura 28: Representação gráfica da distribuição de dados para resistência à flexão dos grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%). * Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significantes (p<0,05) entre os grupos segundo o método de Kruskal-Wallis e teste complementar de Dunn.....	68
Figura 29: Módulo de armazenamento em função da temperatura para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).....	69
Figura 30: Módulo de perda em função da temperatura para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).	70
Figura 31: Tangente de delta em função da temperatura para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).	71
Figura 32: Módulo de armazenamento em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s em acrilamida HEAM.....	73
Figura 33: Módulo de perda em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s com acrilamida HEAM.	74
Figura 34: Tangente de delta perda em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s com acrilamida HEAM.....	74

Figura 35: Termograma de TGA; percentual de massa em função da temperatura para os grupos experimentais. (10°C/min, N ₂)	76
Figura 36: Derivada do percentual de massa em função da temperatura dos grupos experimentais.	76
Figura 37: Termograma de TGA; percentual de massa em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s na acrilamida HEAM (10°C/min, N ₂)	77
Figura 38: Derivada do percentual de massa em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s na acrilamida HEAM.....	78
Figura 39: Espectro de RMN de ¹ H da BisDeca (300MHz, CDCl ₃).....	87
Figura 40 Espectro de RMN de ¹ H da BisDodeca (300MHz, CDCl ₃)	87
Figura 41: Espectro de RMN de ¹ H da BisFenil (300MHz, CDCl ₃).....	88
Figura 42: Espectro de infravermelho para a metacrilamida BisDeca.....	88
Figura 43: Espectro de infravermelho para a metacrilamida BisHexa.....	89
Figura 44: Espectro de infravermelho para a metacrilamida BisDodeca.....	89

Abreviaturas

- A: fator pré-exponencial de Arrhenius
- B: largura do espécime
- BisDMA: 1,12 dodecanodiol dimetacrilato
- BisDeca: *N,N'*-decametileno-bis(metacrilamida)
- BisDodeca: *N,N'*-dodecametileno-bis(metacrilamida)
- BisFenil: 4,4'-difenilmetano-bis(metacrilamida)
- BisGMA: Bisfenol A-glicidil metacrilato
- BisHexa: *N,N'*- hexametileno-bis(metacrilamida)
- BisHMA: 1,6 hexanodiol dimetacrilatos
- CQ: Canforoquinona
- d: deflexão
- DCC: Diciclohexilcarbamida
- DCU: Diciclohexiluréia
- dH/dt : fluxo de calor
- DMA: Análise Dinâmico-Mecânica
- DMAP: Dimetialaminopiridina
- DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial
- E' : Módulo de armazenamento
- E'' : Módulo de perda
- E_a : Energia de ativação
- EDAB: 4-(dimetilamino) benzoato de etila
- F: força máxima
- GPa: Gigapascal
- H: altura do espécime
- HEAM: 2-hidroxiethylacrilamida
- HEMA: 2-hidroxiethylmetacrilato
- IV: Infravermelho
- k_i : constante da taxa de iniciação
- k_t : constante da taxa de terminação
- k_{tc} : constante da taxa de terminação bimolecular por combinação
- k_{td} : constante da taxa de terminação bimolecular por desproporção

k_{tc} : constante da taxa de transferência de cadeia
L: distancia dentre os suportes
MPa: Megapascal
 n : número de duplas ligações
PCA: Acessório Fotocalorimétrico
Q: quantidade de calor
 Q_{tot} : quantidade de calor total
R: constante universal dos gases
RMN¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
 R_p : Taxa de polimerização
 $R_p^{máx}$: Taxa de polimerização máxima
 β_1 e β_2 : relaxações moleculares secundárias
TEGDMA: Tetraetilenoglicerol(dimetacrilato)
 T_g : Temperatura de transição vítrea
TGA: Análise Termogravimétrica
THF: Tetrahidrofurano
 Δ_p : entalpia de polimerização
 $\Delta_{p,0}$: entalpia de polimerização teórico
 ρ : densidade de reticulação
 σ : resistência à flexão
 α^f : conversão final
 δ : deslocamento químico

Sumário

1.	Introdução.....	16
2.	Revisão de literatura.....	18
2.1	Aspectos gerais dos monômeros multifuncionais fotopolimerizáveis	18
2.1.1	Monômeros Multifuncionais na Odontologia	18
2.2	Polimerização radicalar foto iniciada	23
2.3	Cinética da fotopolimerização	25
2.4	Fotocalorimetria	32
2.4.1	Cura isotérmica.....	34
3.	Objetivos	37
3.1	Objetivos gerais	37
3.2	Objetivos específicos.....	37
4.	Parte Experimental	38
4.1	Materiais e Reagentes.....	38
4.2	Síntese das bis(metacrilamida)s	38
4.2.1	Reação com Diciclohexilcarbodiimida (DCC).....	38
4.2.1.1	<i>N,N'</i> -hexametileno-bis(metacrilamida) (BisHexa).....	39
4.2.2	Reação de substituição nucleofílica acíclica	39
4.2.2.1	<i>N,N'</i> -hexametileno-bis(metacrilamida) (BisHexa).....	39
4.2.2.2	<i>N,N'</i> -decametileno-bis(metacrilamida) (BisDeca)	40
4.2.2.3	<i>N,N'</i> -dodecametileno-bis(metacrilamida) (BisDodeca)	40
4.2.2.4	<i>4,4'</i> -difenilmetano-bis(metacrilamida) (BisFenil)	41
4.3	Cinética da polimerização fotoquímica	41
4.3.1	Determinação do grau de conversão.....	42
4.3.2	Análise por calorimetria exploratória diferencial fotocalorimétrica (DSC-PCA).....	43
4.3.3	Cinética da polimerização térmica	44

4.4	Caracterização Mecânica	44
4.4.1	Resistência à flexão e módulo de elasticidade	44
4.4.1.1	Confecção dos espécimes	44
4.4.1.2	Ensaio de flexão	45
4.4.2	Análise estatística	46
4.4.3	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	46
5.	Resultados e Discussão	47
5.1	Síntese das bis(metacrilamida)s	47
5.2	Caracterização dos materiais	53
5.2.1	Polimerização radicalar térmica autoiniciada.....	53
5.2.2	Cinética de fotopolimerização das bis(metacrilamida)s.....	58
5.2.3	Cinética de fotopolimerização das bis(metacrilamida)s e acrilamida (HEAM)	60
5.2.3.1	Determinação do grau de conversão por Infravermelho	60
5.2.3.2	Análise calorimétrica (DSC-PCA)	61
5.2.4	Caracterização Mecânica.....	66
5.2.5	Análise Termogravimétrica (TGA)	75
6.	Conclusão	79
7.	Referências Bibliográficas	80
	Anexo I.....	87

Resumo

O objetivo deste estudo foi a síntese, caracterização e investigação do comportamento cinético das reações de foto e termoiniciação dos monômeros 4,4'-difenílmetano-bis(metacrilamida) (BisFenil), *N,N'*-hexametileno-bis(metacrilamida) (BisHexa), *N,N'*-decametileno-bis(metacrilamida) (BisDeca) e *N,N'*-dodecametileno-bis(metacrilamida) (BisDodeca) para aplicação em adesivos odontológicos. Os ésteres metacrilatos utilizados normalmente na formulação de adesivos dentinários, Bisfenol A-glicidil metacrilato (BisGMA), 1,6 hexanodiol dimetacrilato (BisHMA), 1,12 dodecanodiol dimetacrilato (BisDMA) e 2-hidroxiethylmetacrilato (HEMA) foram utilizados como controle nas análises. A síntese das bis(metacrilamida)s foi realizada através da reação de substituição nucleofílica do cloreto de metacrilato com diferentes diaminas. Os monômeros foram purificados por recristalização em acetonitrila e/ou hexano e caracterizados por infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN¹H). As energias de ativação (E_a) da polimerização térmica das bis(metacrilamida)s e bis(metacrilato)s foram determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Devido à semelhança química do monômero BisFenil, com o bismetacrilato BisGMA, amplamente empregado em Odontologia, foram preparados copolímeros de BisFenil com 2-hidroxiethylmetacrilato (HEAM) nas concentrações de 0, 5, 7 e 8% em massa, correspondendo aos grupos experimentais G1, G2, G3, e G4 respectivamente. Como grupo controle (GC) foi utilizado BisGMA/HEMA (67/33). Os grupos foram submetidos às análises de DSC acoplado com um Acessório fotocalorimétrico (PCA), resistência à flexão, Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Análise Termogravimétrica (TGA). As demais bis(metacrilamida)s foram investigadas por DMA e TGA com HEAM na concentração de 8%. As amidas, na grande maioria, apresentaram maior E_a que os seus respectivos ésteres (BisHMA=23,66x10³kJ.mol⁻¹, BisHexa=18,62x10³kJ.mol⁻¹, BisDMA=39,21x10³kJ.mol⁻¹ e BisDodeca=33,61x10³kJ.mol⁻¹). A dependência da densidade de reticulação foi evidenciada no comportamento viscoelástico e na perda de massa dos grupos experimentais. Os valores do módulo de elasticidade foi analisado via ANOVA uma via e teste complementar de Tukey (p<0,05) e os valores de resistência à flexão via análise de Kruskal-Wallis com método complementar de Dunn (p<0,05). As bis(metacrilamida)s apresentam maior grau de conversão que os ésteres e propriedades mecânicas semelhantes, porém se fazem necessárias outras investigações para sua efetiva aplicação na Odontologia.

Abstract

The aim of this study was the synthesis, characterization and investigation of kinetic behavior of photo- and thermal polymerization of 4,4-diphenylmethane-bis(methacrylamide) (BisFenil), *N,N'*-hexamethylene-bis(methacrylamide) (BisHexa), *N,N'*-decamethylene-bis(methacrylamide) (BisDeca) and *N,N'*-dodecamethylene-bis(methacrylamide) (BisDodeca). Methacrylates esters commonly used in the formulation of dentin adhesives, Bisphenol-A-Glycidyl-methacrylate (BisGMA), 1,6-hexanediol-bis(methacrylate) (BisHMA), 1,12-dodecanediol-bis(methacrylate) (BisDMA) and 2-Hydroxiethylmethacrylate were used as control in the analysis. The synthesis of bis(methacrylamide) was carried out by nucleophilic substitution reaction of methacryloyl chloride with different diamines. The monomers were purified by recrystallization in acetonitrile or hexane and characterized by infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (^1H NMR). The activation energies (E_a) of thermal polymerization of bis(methacrylamide)s and methacrylates were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC). The monomer BisFenil was dissolved in 2-hydroxiethylacrylamide (HEAM) at concentrations of 0, 5, 7 and 8% wt%, respectively. As control group (GC) was used BisGMA/HEMA (2:1). The groups were submitted to DSC analysis coupled with a Photocalorimetry Accessory (PCA), resistance to bending, dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetric analysis (TGA). Other bis(methacrylamide)s were investigated by DMA and TGA in HEAM at the concentration of 8 wt%. Amides, in most cases, showed higher E_a than esters (BisHMA= $23,658 \times 10^3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, BisHexa= $18,578 \times 10^3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, BisDMA= $39,212 \times 10^3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e BisDodeca= $33,609 \times 10^3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The occurrence of the crosslinking was evident in the viscoelastic behavior and mass loss of the experimental groups. The values of the modulus of elasticity was analyzed by one-way ANOVA and Tukeys test ($p < 0,005$), and the values of flexural strength by Kruskal-Wallis analysis with complementary method of Dunn ($p < 0,05$). The bis(methacrylamide)s show higher degree of conversion than esters, and similar mechanical properties, however further investigation is necessary for their effective application in dentistry.

1. Introdução

A fotopolimerização é uma tecnologia que está em crescente expansão por apresentar uma série de vantagens: o processo é livre de solventes, energeticamente eficiente e muito econômico na sua totalidade com aplicações nas indústrias de revestimentos, tintas, adesivos e inclusive em materiais dentários¹.

Os monômeros acrilatos e metacrilatos são amplamente utilizados em sistemas de fotoiniciação. O grupo acrilato apresenta elevada reatividade quando associado a um sistema de fotoiniciação adequado e pode gerar polímeros altamente reticulados a partir de monômeros multifuncionais¹⁻².

O desenvolvimento de materiais adesivos e sua aceitação clínica na Odontologia promoveram uma mudança significativa nas técnicas restauradoras e consagraram a utilização de materiais fotoativados, permitindo uma prática minimamente invasiva com a preservação de tecido dental sadio e maior controle do tempo de trabalho.³ Dentre os materiais odontológicos ativados por luz visível ou fotoativados estão os compósitos restauradores, cimentos resinosos e adesivos odontológicos. Normalmente, os adesivos são blendas de baixa viscosidade constituídos por monômeros fotopolimerizáveis, tais como acrilatos, metacrilatos e vinil éteres⁴, os quais também são termossensíveis, adicionados de solventes orgânicos utilizados para aumentar a penetração dos adesivos aos substratos dentários. As indústrias vem utilizando acrilamidas e metacrilamidas nas formulações de sistemas adesivos comerciais associadas com ésteres metacrilatos.

A formulação dos adesivos odontológicos é constituída de solventes (etanol, acetona e água) juntamente com monômeros multifuncionais que formam uma rede tridimensional com um satisfatório grau de reticulação e de conversão. Em tese, gerando polímeros com excelentes propriedades mecânicas e mais resistentes à degradação por ácidos e solventes⁵, em especial os presentes na cavidade bucal, através da dieta humana.

Entretanto, a indústria odontológica tem seguido uma tendência de simplificação de materiais estimulada por ações de marketing reivindicando menor tempo de aplicação clínica e propondo materiais com aplicação simplificada, com indicações clínicas cada vez mais genéricas. Consequentemente, os fabricantes seguem a tendência de misturar os diferentes componentes, até então em frascos distintos, dos sistemas adesivos ou propor aplicações simplificadas para as atividades de condicionamento de tecido (*etching*), preparação de superfície, (*primer*) e infiltração de monômeros (*bonding*). Quando todas essas funções são

esperadas para uma única formulação, em um único frasco de um sistema adesivo, preocupações sobre a estabilidade do sistema de fotoiniciação, estabilidade química e de degradação em meio ácido tornam-se uma constante em projetos de desenvolvimento de sistemas adesivos simplificados.

Atualmente os sistemas adesivos podem ser classificados de acordo com a estratégia empregada para o condicionamento da superfície dental e com o número de passos clínicos empregados⁶. Os adesivos convencionais utilizam o condicionamento com gel de ácido fosfórico na concentração de 35-37%, aplicado 30 segundos no esmalte e 15 segundos em dentina, seguido de uma lavagem com água e, podem demandar a aplicação em duas ou três etapas clínicas. Outra classe de adesivos são os autocondicionantes, estes são aplicados diretamente, pois não empregam a etapa do condicionamento prévio com o gel de ácido fosfórico, uma vez que utilizam monômeros ácidos polimerizáveis que desmineralizam o substrato dispensando a sua posterior remoção por lavagem após a aplicação. Estes sistemas são classificados de acordo com o número de passos (etapas de aplicação), podendo ser apresentado de duas formas. A primeira, o *primer* condicionante é combinado com o adesivo, sendo assim de dois passos; na segunda forma, o *primer* e o adesivo são aplicados com um único passo⁷.

A problemática dos sistemas adesivos simplificados está na baixa estabilidade hidrolítica dos monômeros metacrilatos em meio ácido. O grupamento éster do monômero sofre hidrólise facilmente, liberando ácido metacrílico para o meio podendo comprometer as propriedades do produto final⁸.

Uma solução para este problema é o uso de acrilamidas ou metacrilamidas em substituição aos monômeros acrilatos ou metacrilatos. As amidas apresentam uma maior estabilidade em meio ácido, sofrendo hidrólise somente em pH extremo e/ou temperaturas elevadas⁸. Desta forma, o objetivo do presente estudo é sintetizar metacrilamidas como monômeros alternativos, para a composição de resinas adesivas odontológicas, que possam conferir ao material final propriedades físicas e químicas satisfatórias. Para tanto, será investigado o processo de polimerização das bis(metacrilamida)s sintetizadas com diferentes espaçadores de cadeia, no intuito de avaliar o comportamento cinético das reações de foto e termopolimerização. Serão avaliadas as propriedades mecânicas quanto à resistência à flexão e o comportamento da resina frente à análise dinâmico-mecânica (DMA) e análise termogravimétrica (TGA).

2. Revisão de literatura

2.1 Aspectos gerais dos monômeros multifuncionais fotopolimerizáveis

A maior parte dos materiais poliméricos apresenta sensibilidade à radiação UV, que induz reações químicas indesejáveis, geralmente responsáveis pela sua degradação e modificação de suas propriedades. Porém a luz pode ser também utilizada para promover algumas reações desejáveis, tais como a polimerização de monômeros fotossensíveis. Os primeiros materiais odontológicos fotopolimerizáveis utilizavam fonte de irradiação UV. Atualmente os materiais fotopolimerizáveis são idealizados para serem fotoativados por fontes de emissão de luz visível com comprimento de onda médio de 470 nm com a dose de energia de 300 a 2000 mW/cm²

Monômeros multifuncionais são muito utilizados para aumentar a rigidez em polímeros, conferindo ao material uma elevada resistência mecânica. A rede polimérica formada tem sido investigada, apresentando diversas aplicações, tais como lentes esféricas³, revestimento de fibra ótica⁹ e materiais dentários¹⁰.

2.1.1 Monômeros Multifuncionais na Odontologia

Os ésteres metacrílicos correspondem a uma gama de monômeros que são comumente aplicados como materiais restauradores e sistemas adesivos na odontologia. Dentre os mais utilizados tem-se os dimetacrilatos Bisfenol A-glicidil metacrilato (BisGMA), Tetraetilenoglicerol-(dimetacrilato) (TEGDMA) e 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA)^{6, 10}, como podem ser observados na Figura 1. Estes monômeros apresentam diferentes propriedades quanto à viscosidade, polaridade, solubilidade em água, contração de polimerização, comportamento de formação de filme e reatividade. O BisGMA, por exemplo, apresenta elevada reatividade, porém possui elevada viscosidade e baixa solubilidade em água o que dificulta o manuseio. Em contrapartida, o TEGDMA apresenta baixa viscosidade e uma melhor solubilidade em água⁵⁻⁷. O HEMA possui baixa reatividade, e uma camada adesiva contendo HEMA pode apresentar baixas propriedades físicas devido a sua elevada sorção e solubilidade em água, o que compromete a durabilidade do adesivo¹¹.

Os monômeros multifuncionais são utilizados em adesivos odontológicos para gerar uma rede polimérica de ligações cruzadas, que leva a uma série de efeitos favoráveis.

Primeiro, a taxa de polimerização aumenta significativamente devido o efeito-gel do processo de reticulação. Em segundo lugar, as propriedades de um polímero reticulado, neste caso, são melhores do que às de polímeros lineares. Finalmente, a camada formada através das ligações cruzadas é insolúvel em água, o que diminui o grau de inchamento, visto que este apresenta uma relação inversa à densidade de reticulação⁷.

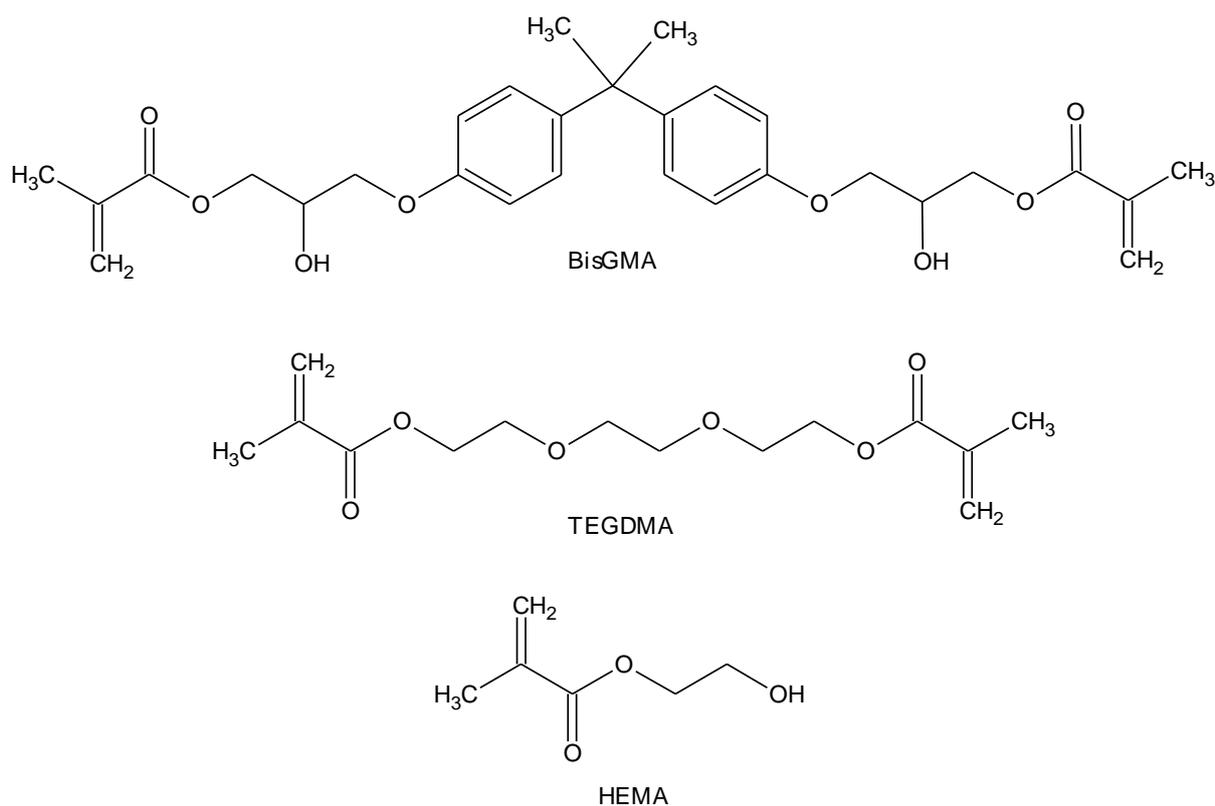


Figura 1: Estruturas dos metacrilatos comumente utilizados nas formulações de adesivos dentinários.

As metacrilamidas apresentam o grupo amida no lugar do éster presente nos metacrilatos e acrilatos, como mostra a Figura 2. A mudança da funcionalidade do monômero afeta tanto na adesão quanto nas propriedades mecânicas do polímero formado¹².

A maior parte da aplicação industrial das poli(acrilamidas) (PAA) e poli(metacrilamidas) (PAAm) se dá pela sua elevada solubilidade em água. Esses polímeros são usados como agentes floculantes de minerais, carvão e resíduos industriais; aditivos na fabricação de papel, espessante; agente de clarificação de água e na recuperação de óleos¹³⁻¹⁶.

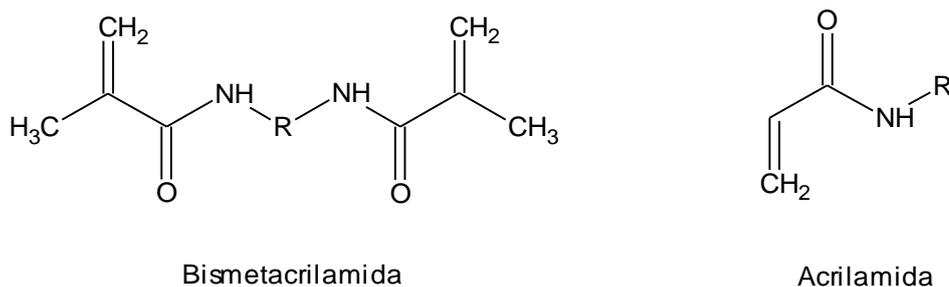


Figura 2: Estruturas moleculares de acrilamidas e bis(metacrilamida)s.

Uma grande diversidade de monômeros a base de amida tem sido investigada em adesivos experimentais¹⁷⁻²³. Nos adesivos dentinários, o grupamento amida pode vir a melhorar a adesão devido a sua hidrofiliidade, ou seja, a sua afinidade com o substrato dental que apresenta fibrilas de colágenos permeadas por água¹⁸. Além de apresentarem uma resistência hidrolítica maior que os ésteres, uma das principais justificativas para o estudo desses monômeros consiste na sua similaridade com os aminoácidos, os quais são os principais constituintes do colágeno²², promovendo a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos carboxila e amida do monômero com os grupos carboxílicos do colágeno²⁴⁻²⁶. Polímeros sintéticos a base de aminoácidos são reportados e estudados nas suas variadas funções químicas e bioquímicas com diferentes aplicações, assim como apresentam excelente biocompatibilidade e biodegradabilidade²⁷⁻²⁸.

Koyama²⁹ e colaboradores descreveram a síntese e polimerização radicalar via térmica de metacrilamidas opticamente ativas, derivadas de amino-alcool, com aplicações em materiais funcionais de elevada biocompatibilidade. A homopolimerização das metacrilamidas e copolimerização com metacrilato de metila foi estudada, avaliando a reatividade e a hidrofiliidade do homopolímero e copolímero, respectivamente. As metacrilamidas apresentaram menor reatividade frente ao metacrilato e a hidrofilia dos polímeros e copolímeros foi investigada em um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC). Anbaransan³⁰ e colaboradores sintetizaram polimetacrilamidas com camadas intercaladas de nanocompósitos através da polimerização radicalar *in situ* e investigaram os efeitos sobre a taxa de polimerização da metacrilamida e as relações de propriedade-estrutura dos nanocompósitos poliméricos.

As metacrilamidas são aplicadas também na fabricação de próteses ósseas, conferindo ao material uma maior resistência hidrolítica, além de melhorar as propriedades mecânicas³¹; são muito utilizadas como hidrogéis³² e no encapsulamento de fármacos de liberação

controlada³³. A utilização das amidas nas formulações de materiais resinosos, seja cimento, resina ou adesivo tem sido investigada no sentido de aprimorar o desempenho e a qualidade da aplicação.

Hayakawa³⁴ demonstrou a síntese de diferentes tipos de monômeros com caráter hidrofílico baseado no grupo amida e avaliou a sua adesividade no substrato dental. As amidas sintetizadas foram dissolvidas em metacrilato de metila (MMA) nas concentrações de 0,8 e 1%. Essa pequena variação na hidrofiliabilidade do adesivo ocasionou um aumento na força de união em dentina de cerca de duas vezes em relação ao MMA. As amidas apresentam uma maior efetividade na adesão em dentina justamente por possuírem o mesmo tipo de ligação das proteínas e colágenos que compõem a dentina.

A natureza do grupo amida, sendo aromática ou alifática, possui uma forte influência na adesão em esmalte, quando diferentes tipos de monômeros amida são incorporados (cerca de 5%) em HEMA³⁵. Essa influência reflete diretamente no posicionamento do grupamento amida na molécula do monômero, ou seja, na densidade eletrônica ou nucleofílica da molécula. A interação eletrostática do grupo amida com o átomo de cálcio presente na hidroxiapatita pode contribuir para uma melhor adesão em esmalte³⁶.

A metacrilamida N-isopropil-N-metacriloxietil-metacrilamida (Figura 3) foi sintetizada e caracterizada para a substituição do TEGDMA na composição de resinas dentinárias³⁷. A mistura BisGMA/TEGDMA foi utilizada como padrão e avaliada na composição de 50/50 (% em massa) tanto para o éster TEGDMA quanto para a metacrilamida sintetizada. O sistema contendo amida apresentou melhor módulo elástico a 37°C que o sistema puramente éster usualmente utilizado na odontologia, quando submetidos a uma análise de DMA. Em termos de conversão a resina experimental apresentou maior conversão final, cerca de 1,5 vezes maior que a convencional BisGMA/TEGDMA. A introdução do grupo amida provocou um aumento nas propriedades físicas e mecânicas do polímero final.

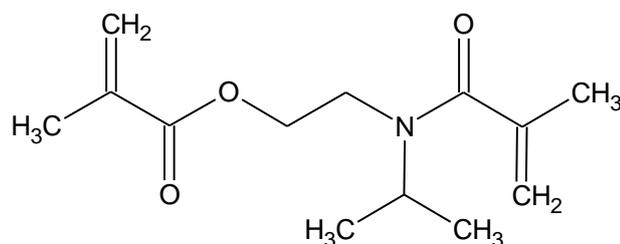


Figura 3: Estrutura da N-isopropil-N-metacriloxietil-metacrilamida

Além de atuar como um agente de ligação proporcionando uma melhor adesão, a busca pelas amidas nas formulações de materiais odontológicos adesivos se dá também na tentativa de melhorar a estabilidade hidrolítica do material, visto que esse grupo funcional possui uma maior resistência à hidrólise ácida³⁸. As acrilamidas multifuncionais apresentam uma melhor estabilidade hidrolítica, quando comparadas com os ésteres dimetacrilatos³⁹. Algumas bis(acrilamida)s, tais como *N,N'*-dietilpropano-1,3-bis(acrilamida) (DEAAP), *N,N'*-dimetilpropano-1,3-bis(acrilamida) (DMAAP) e *N,N'*-dimetilhexano-1,6-bis(acrilamida) (DMAAH) (Figura 4) mostraram reatividade similar a de monômeros dimetacrilatos usualmente utilizados na formação de reticulados, podendo substituir os dimetacrilatos nos adesivos a base de água³⁹.

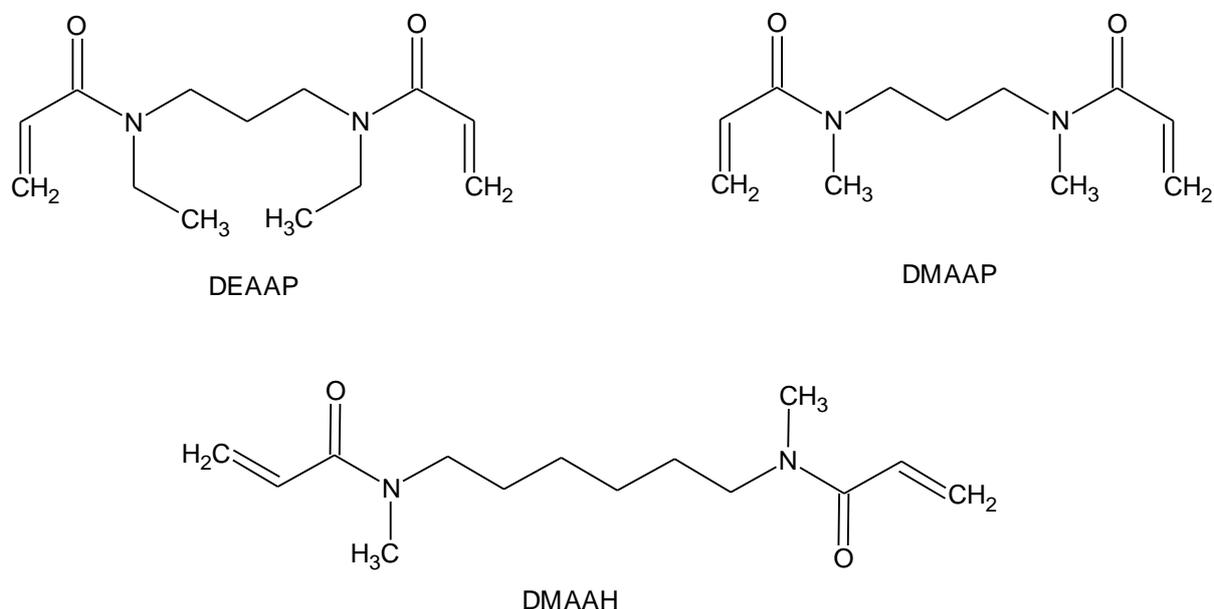


Figura 4: Exemplos de bis(acrilamida)s com estabilidade hidrolítica melhorada

Moszner⁴⁰ apresentou a síntese e polimerização de várias bis(acrilamida)s com aplicação na odontologia. O estudo propôs a substituição do monômero TEGDMA na formulação de adesivos autocondicionantes pela bis(acrilamida) sintetizada (*N,N'*-dietil-1,3-bis(acrilamida)propano). A substituição melhorou as propriedades mecânicas do material final além de apresentar uma citotoxicidade cerca de 35 vezes menor que a do TEGDMA, quando submetidos à análise de eletroforese.

A polimerização de monômeros multifuncionais se mostra um processo muito complexo. Uma das características principais é a autoaceleração, ou seja, o aumento considerável da taxa de polimerização apesar de que o consumo do monômero ocorre pela

difusão dos radicais em uma rede altamente reticulada. Outro processo inerente nessa reação é a autodesaceleração, uma queda brusca na taxa onde a difusão passa a ser controlada. As etapas e os mecanismos da polimerização de monômeros multifuncionais serão descritos nas próximas seções.

2.2 Polimerização radicalar fotoiniciada

A polimerização radicalar fotoiniciada, assim como a reação de reticulação de monômeros vinílicos multifuncionais e oligômeros em particular, é de grande interesse pela sua ampla aplicação comercial. Um dos componentes básicos para todas as composições fotossensíveis é o fotoiniciador, ou mais comumente, um sistema de fotoiniciação¹. Essa reação consiste em um processo rápido onde se obtém polímeros com elevada massa molar chegando a conversões próximas a 100%.

Na polimerização em cadeia existem, geralmente, quatro processos cinéticos: Iniciação, no qual se criam as espécies ativas às quais se unirão posteriormente outras unidades do monômero na etapa de propagação, o processo de terminação, no qual ocorre a reação entre espécies ativas combinando-se ou desproporcionando-se, e o de transferência de cadeia⁴¹.

Em alguns sistemas de polimerização observa-se que as massas molares são menores que as esperadas na teoria, quando se considera apenas as reações de terminação por combinação e desproporção. Isto se deve a reações de transferência de cadeia, na qual a atividade da cadeia em crescimento passa a outra espécie presente no meio, terminando a cadeia prematuramente e formando outra espécie capaz de re-iniciar ou não a polimerização. O efeito da transferência de cadeia sobre a taxa de polimerização dependerá da magnitude da taxa de re-iniciação quando comparada àquela da espécie iniciadora original⁴¹.

A utilização de um sistema fotoiniciador é de extrema importância para o processo de fotopolimerização, pois ditará a taxa da reação de acordo com a sua eficiência ao gerar espécies ativas. Este sistema deve conter as seguintes características⁴²:

- absorver luz visível preferencialmente com comprimento de onda de 300-400 nm, com coeficiente de absorção elevado ou baixo, dependendo da aplicação;
- gerar eficientemente radicais livres capazes de reagir com a dupla olefínica dos monômeros vinílicos;
- solubilidade adequada em um sistema de resina insaturada;

- não deverá afetar a viscosidade do sistema mesmo em temperaturas elevadas, deve apresentar elevada estabilidade no escuro.

Nas reações de fotopolimerização em cadeia, a etapa de iniciação é uma reação fotoquímica que conduz à formação de uma espécie reativa. Os fotoiniciadores são classificados de acordo com a forma em que se obtêm as espécies ativas, podendo ser denominados como Tipo I e Tipo II.

Os fotoiniciadores do Tipo I, como por exemplo alquilfenilcetonas (Figura 5), absorvem fótons e sofrem uma cisão homolítica produzindo diretamente radicais livres que iniciarão a polimerização em um processo unimolecular. Já os fotoiniciadores do Tipo II absorvem fótons e em seu estado excitado interagem com outras moléculas, doadora ou aceptadora de elétrons, levando a formação da espécie reativa conforme apresentado na Figura 6 para a benzofenona. A molécula doadora de elétrons é denominado co-iniciador, definido como uma espécie que não absorve fótons, contudo participa do mecanismo de geração de radicais^{1-2, 42-43}. Os co-iniciadores, por exemplo, as aminas terciárias, devem possuir alto potencial de oxirredução, alta reatividade de adição radicalar ao monômero, não absorver luz no mesmo comprimento de onda em que o fotoiniciador é irradiado e não interagir com as outras espécies presentes (monômeros, fotoiniciadores) no estado fundamental⁴⁴.

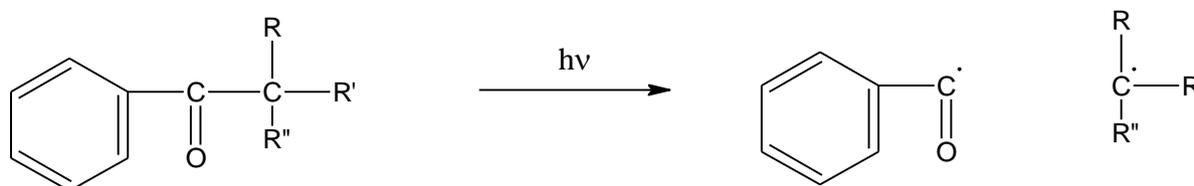


Figura 5: Cisão homolítica na ligação C-C após exposição de compostos carbonílicos mistos à radiação UV. Fotoiniciadores do Tipo I

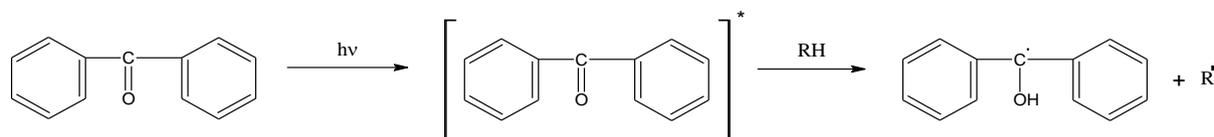


Figura 6: Formação do radical a partir de um sistema de fotoiniciação Tipo II para a benzofenona. Neste caso o radical R é o único capaz de iniciar o processo de polimerização.

A partir da formação dos radicais livres através da radiação UV inicia-se, então a polimerização dos monômeros e, conseqüentemente, o processo de polimerização. O estudo da cinética de polimerização de um composto é muito importante para avaliar tanto quantitativa, quanto qualitativamente, o meio reacional.

2.3 Cinética da fotopolimerização

A iniciação é descrita como a produção de radicais livres R^* após a absorção de luz, seguida da adição a uma primeira molécula de monômero M para produzir as espécies iniciadoras da cadeia, M^* (radical iniciador ou radical primário).

A taxa de iniciação (R_i) de uma fotopolimerização se dá pela seguinte equação:

$$R_i = 2\Phi I_a$$

onde I_a é a intensidade da luz absorvida; Φ é o número de propagação da cadeia iniciada por fóton absorvido. O valor máximo para Φ em um sistema de fotoiniciação é 1 e descreve a eficiência do radical na iniciação da polimerização. O fator 2 é usado para indicar que dois radicais são produzidos por molécula a partir da sua fotólise, não podendo ser utilizado para sistemas de iniciação que produzem apenas um radical⁴¹.

A intensidade da luz absorvida I_a é obtida considerando a lei de Lambert-Beer:

$$I'_a = I_0 - I_0 e^{-\alpha[A]D}$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente sob a superfície do sistema reacional; I'_a é a intensidade da luz absorvida a uma distância D (cm); $[A]$ é a concentração molar do fotoiniciador, α é o coeficiente de absorção de A e varia de acordo com a temperatura e comprimento de onda. Geralmente, se utiliza a absorvidade molar (ϵ) ao invés de α e os dois podem ser relacionados da seguinte forma: $\alpha = \epsilon \ln 10 = 2,3 \epsilon$ ⁴¹.

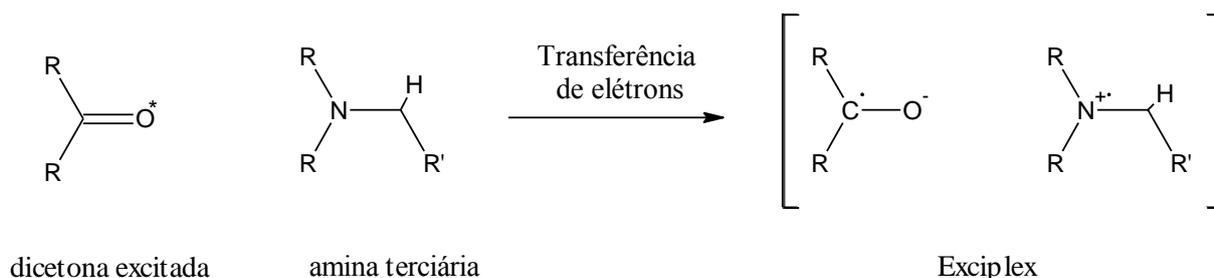


Figura 7: Absorção de luz e formação do estado *Exciplex*

O fotoiniciador mais utilizado nos polímeros odontológicos é a canforoquinona (CQ)⁴⁵⁻⁵². Por se tratar de um fotoiniciador do Tipo II, a canforoquinona atua melhor como fotossensibilizante, necessitando de um co-iniciador (amina terciária) para maior eficiência na produção de radicais livres. A dicetona (canforoquinona) ao ser irradiada por uma fonte de luz apropriada absorve nos comprimentos de onda próximos a 470 nm e faz a transição $n-\pi^*$ do grupo dicarbonil, transferindo-se para um estado excitado tripleto, com tempo de meia vida de apenas 0,05 ms. A CQ excitada no estado tripleto interage com a amina terciária alifática no estado fundamental e a transferência de um elétron da amina para a canforoquinona forma um complexo denominado estado *Exciplex*, com fortes características de transferência de carga^{45-46, 52} fato esse que está ilustrado na Figura 7.

No estado *Exciplex*, a amina transfere um hidrogênio localizado no carbono α para a dicetona, resultando na produção de um radical amino e um radical cetila, como observado na Figura 8. O radical amino, derivado da amina, é responsável pelo início da reação de polimerização, pois possui um elétron desemparelhado na camada de valência do carbono secundário, que se adiciona à dupla ligação do monômero, formando o radical iniciador. O radical cetila, derivado da canforoquinona, é inativo e, geralmente, se liga a outro radical semelhante ou a uma cadeia em propagação levando à terminação da cadeia^{46-47, 52-54}.

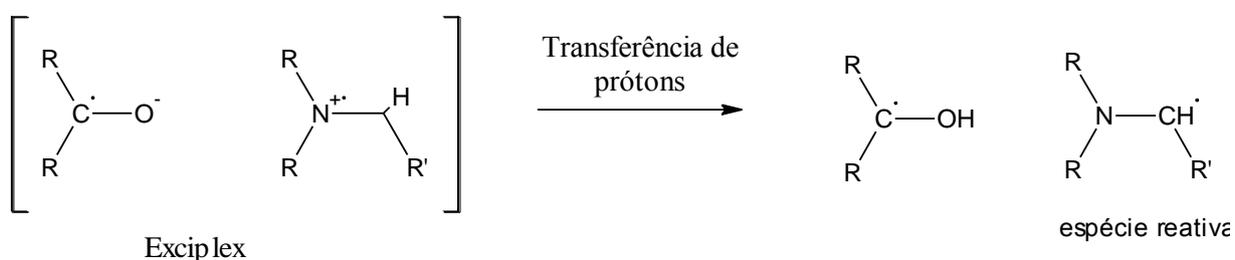
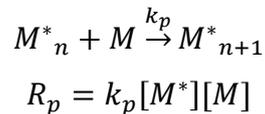


Figura 8: Transferência do grupo amino para a cetona

Com a espécie reativa gerada inicia-se, então, o processo de propagação que consiste no crescimento do M^* por adições sucessivas de moléculas do monômero M , e essa reação ocorre rapidamente. A etapa de propagação da reação de polimerização pode ser representada da seguinte forma:



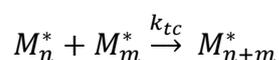
onde k_p é a constante da taxa de propagação, R_d é a taxa de propagação, M^*_n é uma cadeia em crescimento e n é o número de monômeros que formam a cadeia⁴¹.

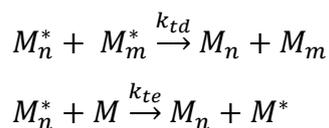
Para evitar a autopolimerização do sistema são adicionados agentes inibidores, que se combinam preferencialmente com radicais livres, a taxa de propagação k_p depende diretamente da quantidade e reatividade de inibidores⁵⁵.

Nas resinas odontológicas, os agentes inibidores são primeiramente consumidos e posteriormente os radicais livres são adicionados aos monômeros. Ocorre a formação de um macrorradical que pode ser entendido como a união de vários monômeros arranjados em cadeia linear ou unidos por ligações cruzadas, que possuem um elétron desemparelhado na sua camada de valência e, por isso procuram formar ligações com outras moléculas com a finalidade de se tornarem estáveis. Conforme a polimerização prossegue, as cadeias vão formando estruturas entrelaçadas e a habilidade dos radicais em encontrar duplas ligações vai diminuindo progressivamente. Com sua estrutura rígida, um monômero volumoso, como o BisGMA (monômero multifuncional muito utilizado nas composições de resinas odontológicas) tem sua mobilidade restringida para que a reação ocorra, devido ao impedimento estérico da molécula^{1, 41}. Um comonômero com maior flexibilidade, consegue se “dobrar” e reagir, além de ser um diluente para o sistema.

A terminação bimolecular ocorre com o encontro de dois macrorradicais e, pode ocorrer tanto por combinação de cadeia, quanto por desproporcionamento.²

A transferência de cadeia é considerada, também, um processo de terminação e ocorre quando o radical encontra uma outra espécie e transfere o seu elétron para a mesma. Esta espécie passa a ser radical, enquanto que a cadeia pára de crescer¹. Os mecanismos de terminação e transferência para o monômero podem ser descritos da seguinte forma:





onde M_n^* e M_m^* representam uma cadeia em crescimento com, respectivamente, n e m monômeros incorporados, k_{tc} é a constante da taxa de terminação bimolecular por combinação, k_{td} é a constante da taxa de terminação bimolecular por desproporcionamento, k_{te} é a constante da taxa de transferência de cadeia.

Na fotopolimerização de resinas odontológicas ocorre a formação de uma rede polimérica resistente por meio de ligações cruzadas. Muitos fatores podem afetar a cinética, como: a concentração de fotoiniciador, a taxa de produção de radicais, a concentração de monômero, a mudança na viscosidade do sistema e o tempo de exposição à irradiação⁵⁶⁻⁵⁹.

A cinética de reação de polimerização de monômeros multifuncionais à base de dimetacrilatos é um processo complexo e apresenta características próprias como: autoaceleração, autodesaceleração, ciclização, aprisionamento de radicais e conversão final limitada. Este comportamento complexo ocorre devido à formação de uma rede polimérica altamente reticulada e, conseqüente perda de mobilidade por parte dos radicais do meio reacional no decorrer da polimerização⁶⁰.

O ponto gel em polimerizações divinílicas é o estágio da reação no qual se forma uma fração insolúvel do polímero (gel), estável mesmo em temperaturas elevadas, desde que inferiores a sua temperatura de degradação^{1, 61}.

Após o estado gel, os radicais tem a mobilidade extremamente reduzida e tendem a ficar aprisionados. Esse fato pode ocorrer no início da fase de propagação, levando à formação de regiões com maior densidade de ligações cruzadas, os chamados microgéis⁶². As regiões de microgéis, também podem ser formadas como resultado do entrelaçamento das cadeias, onde surgem regiões mais densamente unidas por ligações cruzadas envolvidas por matrizes menos densas¹.

Outro fato, que também deve ser observado, é que estruturas de microgéis se formam principalmente devido à reticulação excessiva, em virtude da maior concentração de duplas ligações próximas aos radicais. Esse efeito resulta em um aumento da reatividade aparente, já que há uma maior concentração local de duplas ligações em comparação ao total das duplas ligações monoméricas⁶³. As regiões de microgéis são estruturas compactas e, internamente reticuladas que se formam nas adjacências dos locais de iniciação¹ formando, por isso, vários centros de iniciação, que resultam em microgéis. Em conseqüência, a mobilidade das espécies

reativas é reduzida e a matriz resinosa resultante da polimerização não é homogênea. Muitas duplas ligações adicionais ficam presas nas regiões de microgéis, e por isso, possuem um menor potencial reativo⁶⁴. A união química das partículas de microgéis é chamada de macrogeleificação¹.

A taxa de reação de polimerização (R_p) é função dos parâmetros k_p (constante da taxa de propagação) e k_t (constante da taxa de terminação)¹. A propagação indica a reação química entre um macrorradical e um monômero adicionado à rede polimérica deste macrorradical. Já a terminação é a reação química que ocorre entre dois macrorradicais. Os modos de terminação já foram descritos. A terminação desempenha um papel muito importante na cinética da reação. Os efeitos topográficos e a formação da rede polimérica tridimensional de monômeros multifuncionais, como o caso dos dimetacrilatos, implicam em uma restrição nos mecanismos, tanto de terminação quanto de propagação. Esse fato é atribuído ao aumento da viscosidade ou dificuldade de mobilidade molecular. Assim, no início da reação, com a formação da rede polimérica através da ligação cruzadas, a terminação é muito dificultada (pouco provável), pois para que o mecanismo de terminação ocorra é preciso que dois macrorradicais se desloquem fisicamente por difusão e se aproximem. Entretanto, para que a propagação ocorra, é preciso apenas uma interação entre o monômero e o macrorradical (mais provável)^{56, 65-66}. Nesta concepção pode-se dizer que a terminação é controlada por difusão, enquanto que a propagação é controlada pela interação entre as moléculas, ou seja, a própria reação química. A menor taxa de terminação faz com que a taxa de propagação aumente e o que se observa então é um aumento abrupto na taxa da reação R_p , apesar da diminuição da concentração do monômero⁶⁷.

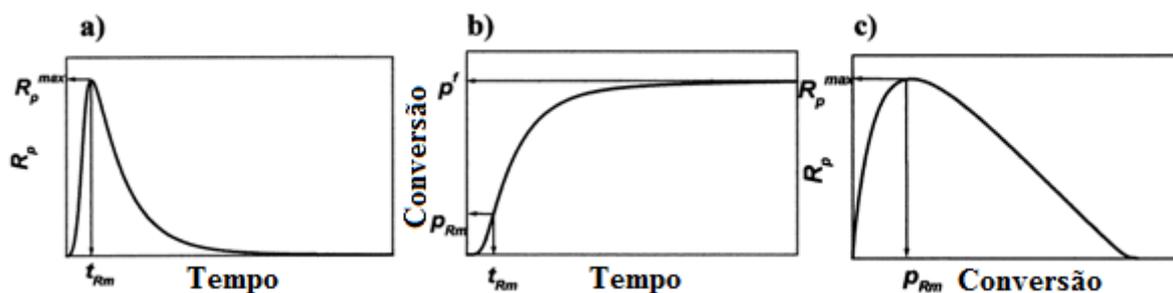


Figura 9: Dependência da taxa de polimerização, R_p , e da conversão de duplas ligações, p , em relação ao tempo de irradiação (A e B); C) R_p em relação a p para polimerização de monômeros multifuncionais⁶⁷.

Este aumento é verificado por um desvio acentuado no gráfico em função do tempo e chama-se autoaceleração (Figura 9)⁶⁷. A taxa de polimerização aumenta em função do tempo até atingir ponto máximo e então cair abruptamente. O ponto máximo da curva consiste na taxa máxima de conversão ou polimerização ($R_p^{\text{máx}}$). A subsequente inversão na taxa de reação ocorre em função da alteração na mobilidade da molécula. O meio reacional torna-se mais viscoso e o mecanismo de terminação que, antes era controlado por difusão, passa agora a ser controlado por difusão reacional^{1, 65, 67}.

Ao mesmo tempo em que os mecanismos de terminação passam de difusão controlada para difusão reacional, os mecanismos de propagação também sofrem uma mudança em função do aumento da viscosidade. Estes passam então a ser controlados por difusão e, a partir deste momento, a conversão de monômeros só ocorre se um monômero ou radical de cadeia curta conseguir se difundir até o macrorradical. Neste momento, então, as constantes kt e kp se equivalem, pois kt passa a ser igual à constante de reação (kp). A queda na taxa de polimerização é referida como autodesaceleração^{1, 56}. A partir deste estágio, conforme a mobilidade dos grupos funcionais reativos diminui, estes grupos se tornam menos reativos até que a reação cesse devido a vitrificação do polímero⁶². O término da reação de polimerização antes que todo o monômero disponível seja reagido tem sido observado em polimerizações de redes poliméricas que se vitrificam⁶⁸. Esta característica ocorre em função das limitações de difusão do processo de polimerização, quando a T_g se aproxima da temperatura de polimerização. O material passa a ter a característica de um vidro (sólido amorfo)⁵⁸. A T_g do polímero é dependente da conversão, ou seja, quanto mais duplas ligações tiverem convertido, mais alto é o valor da T_g e, conseqüentemente, maior será o grau de conversão⁶⁸.

Além da mudança na viscosidade do sistema, a queda abrupta da R_p após a $R_p^{\text{máx}}$, também é correlacionada a diminuição da contração de monômeros, diminuição da mobilidade dos monômeros não reagidos (por dificuldade de difusão), mobilidade reduzida das ligações C=C que reagiram e diminuição da eficiência da dissociação da fotoiniciador^{1, 57-59, 68}. Dos fatores apresentados, talvez, a mudança na viscosidade é o de maior impacto, uma vez que a viscosidade aumenta subitamente, a capacidade dos radicais de reagir com outras espécies também diminui rapidamente, resultando em uma diminuição na conversão¹.

A reação de polimerização de materiais restauradores fotoativados à base de dimetacrilatos apresenta conversão incompleta das duplas ligações carbônicas, deixando uma porção significativa de grupos metacrílicos não reagidos⁶⁵. O grau de conversão de uma resina comercial compreende a faixa entre 45 a 75%, dependendo da composição dos monômeros, tipo de fotoiniciador e dos parâmetros de fotoativação⁶⁹.

A conversão incompleta dos monômeros em polímeros durante a reação de polimerização implica em monômeros residuais, isto é, que não foram reagidos. Estes monômeros, assim como fotoiniciadores, que não reagiram (e seus produtos fotoreativos) podem ser extraídos da resina pela saliva, podendo desencadear reações alérgicas⁷⁰ ou facilitar o crescimento bacteriano ao redor de restaurações⁶².

O grau de conversão é obtido pela relação entre as ligações monoméricas C=C convertidas em ligações poliméricas C-C⁷¹ e está diretamente relacionado com às propriedades físicas do material. Em geral, uma elevada conversão da resina leva a um aumento da dureza, na resistência à flexão e módulo de elasticidade. Também há uma melhora na tenacidade à fratura, resistência à tração diametral e resistência ao desgaste⁵⁶. Contudo, as propriedades mecânicas dependem muito da formação e densidade da rede polimérica, o que não é equivalente a conversão⁷². A formação desta rede acontece durante a polimerização na fase de propagação e contém uma mistura de cadeias lineares, ligações cruzadas e segmentos de cadeia interpenetrados, formando um grande emaranhado de cadeias, que em conjunto, determina as propriedades do material. A densidade de ligações cruzadas é relacionada com as propriedades mecânicas e a estabilidade da resina. Entretanto, é possível que um polímero tenha grau de conversão similar, mas densidades de ligações cruzadas diferentes⁶⁹.

A taxa na qual um material fotoativado reage depende da densidade de potência e da distribuição espectral da fonte de luz e, ambos podem influenciar nas propriedades finais de uma restauração⁷³. A intensidade da luz ou a densidade de potência influencia na taxa de polimerização. Quanto maior a intensidade, mais rápida é a taxa de polimerização e esse aumento pode acarretar em um tempo insuficiente para que a fase pré-gel da matriz polimérica absorva as tensões geradas pela contração proveniente da polimerização⁷⁴, fazendo com que a reação de polimerização atinja rapidamente uma viscosidade elevada. Adicionalmente, o aumento da taxa de polimerização em consequência do aumento da intensidade, pode promover a redução do tamanho médio da cadeia polimérica formada⁷⁴ e levar à diminuição da extensão de ligações cruzadas, afetando diretamente a resistência ao desgaste e dureza⁷⁵.

A intensidade da luz irradiante é diretamente proporcional a taxa de formação de radicais, visto que para baixas intensidades de luz, a taxa de formação de radicais diminui, e consequentemente reduz também a taxa de polimerização da reação⁷⁶. Taxas de conversão menores no início da reação permitem o escoamento viscoso da resina, aliviando, assim, a tensão de contração antes que o ponto gel seja atingido⁷⁷.

A temperatura é um fator relevante no processo de polimerização de materiais resinosos e, portanto, nas propriedades do polímero formado⁵⁶. A aplicação de calor após a fotopolimerização é estabelecida como responsável por aumentar a conversão final da resina, melhorando suas propriedades físicas. O calor também reduz as tensões de polimerização. Quando a amostra é resfriada lentamente a partir da T_g , as cadeias poliméricas tem mais tempo para se acomodar de modo ordenado e mais compacto. A aplicação de calor após a fotopolimerização atua como um tratamento térmico homogeneizador, aliviando as tensões internas decorrentes da polimerização⁷⁸.

A temperatura na qual os monômeros resinosos são polimerizáveis influencia no grau de conversão, a elevação da temperatura melhora a mobilidade dos monômeros e radicais, resultando em maior grau de conversão^{56, 68}.

Tendo em vista a influência da temperatura na reação, uma técnica que pode viabilizar um estudo cinético mais aprofundado considerando a sensibilidade do processo de formação de uma rede polimérica é a calorimetria exploratória diferencial, conhecido também com DSC⁷⁹⁻⁸¹.

A calorimetria exploratória diferencial basicamente mede o fluxo de calor observado, assim como o calor total produzido em uma reação química que pode ser termo ou fotoiniciada. Para uma reação foto sensível utiliza-se uma fonte de luz acoplada com o aparelho de DSC e a técnica é chamada de fotocalorimetria. Esta técnica será brevemente descrita na seção 2.4.

2.4 Fotocalorimetria

Uma reação de polimerização ou de reticulação é essencialmente exotérmica e, por isso, pode se estudada por análise térmica, onde a amostra é submetida a um aquecimento dinâmico ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). No caso de uma reação fotoquímica iniciada por luz, o processo térmico pode ser também analisado por Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC), porém em modo isotérmico.

O fotocalorímetro é composto de maneira simplificada de um DSC acoplado com uma fonte de iluminação UV-visível (lâmpada de alto vapor de Xe ou de Hg) ou mesmo de uma fonte monocromática (Laser), ou seja, um Acessório Fotocalorímetro (PCA). A luz incidente é focalizada sobre as células de medida (referência e amostra) do DSC através de duas guias passando por um filtro, que seleciona a faixa do comprimento de onda, e por discos de

quartzo que impedem a emissão de raios infravermelhos, os quais podem provocar o aquecimento da amostra⁸² (Figura 10).

As análises são conduzidas isotermicamente e o aparelho capta assim o sinal do fluxo de calor liberado durante o processo reacional. O calor liberado e o tempo em que o calor permanece constante durante a reação de polimerização variam para cada material testado e é proporcional ao número de grupos vinílicos convertidos. A análise pode ainda ser realizada em diferentes temperaturas para a determinação dos parâmetros de Arrhenius (Energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial de Arrhenius (A))⁸²

A técnica de calorimetria para avaliar o comportamento cinético do processo de fotocura é pouco aplicada na odontologia, que usualmente avalia esse processo com um espectrofotômetro Infravermelho por Transformada de Fourier em tempo real de fotopolimerização. Vários estudos vêm sendo reportados na literatura utilizando a calorimetria na avaliação cinética de monômeros acrílicos multifuncionais^{64, 67, 82-90} de forma a se obter um estudo mais detalhado da reação de polimerização, se mostrando uma técnica eficiente.

Tryson e Shultz⁸³ avaliaram a fotopolimerização do acrilato de laurila (LA) e dois bismetacrilatos multifuncionais usando DSC acoplado a uma lâmpada de mercúrio de média pressão. A técnica viabilizou o estudo dos fenômenos de isolamento do radical e o controle na difusão na etapa de propagação durante a formação de uma rede polimérica.

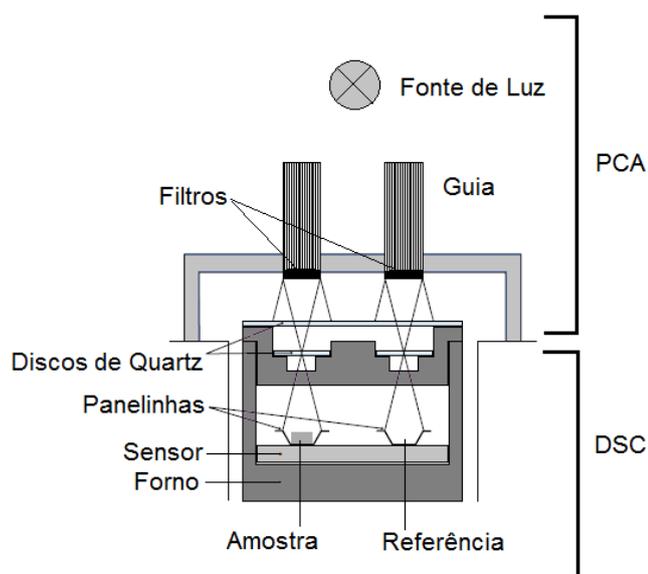


Figura 10: Esquema de um Analisador Fotocalorimétrico

Acrilato de glicidila (GA) e metacrilato de glicidila (GMA) (Figura 11) são monômeros que apresentam tanto a função acrilato quanto a epóxi e podem desencadear uma reação de polimerização iniciada via radicais livres ou por abertura catiônica de anel⁹¹. A formação de uma rede reticulada a partir destes monômeros e a influência na concentração de iniciador foram investigados por calorimetria e espectrometria de infravermelho⁹²; mostrando que estes parâmetros podem ser obtidos por ambos às técnicas para as diferentes vias de iniciação da reação de fotopolimerização⁹².

Determinar a melhor concentração de fotoiniciador e investigar uma melhor formulação para se obter um material com elevada conversão e reatividade, diminuindo assim a concentração de monômeros não reativos, é de extrema importância para a Odontologia. Estudos cinéticos de compósitos odontológicos vêm sendo realizados com a determinação das constantes de taxa de reação a diferentes temperaturas para as reações de fotopolimerização⁹³⁻⁹⁴.

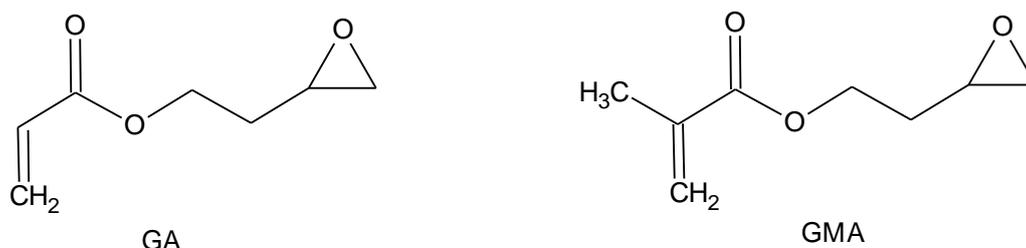


Figura 11: Estruturas moleculares do acrilato de glicidila (GA) e metacrilato de glicidila (GMA).

A fotocalorimetria promove o estudo e a otimização de formulações fotossensíveis. O conhecimento dos processos fotoquímicos através dessa técnica permitem uma melhor definição do material analisado e, principalmente, uma medida precisa de sua fotoresposta e fotoreatividade⁹⁵.

2.4.1 Cura isotérmica

Uma cura isotérmica pode ser obtida através de uma análise de fotocalorimetria, podendo ser representada como taxa de evolução de calor e/ou fluxo de calor (cal/s e W/g) em função do tempo de irradiação da luz sobre o material, que é considerado o tempo de reação, como pode ser observado na Figura 12. Com o início da incidência da luz, demonstrado pelas setas na Figura 12, a fotopolimerização inicia e atinge uma taxa máxima (Rp^{max}) para um

tempo máximo (t_{\max}). A reação ocorre rapidamente, isso devido à autoaceleração, processo esse que foi explicado na seção 2.3. Após atingir o máximo de conversão, a taxa sofre um decaimento muito rápido e, isso ocorre pela diminuição da concentração de monômero assim como pela formação de uma rede altamente viscosa e reticulada o que dificulta a reação por perda de mobilidade das cadeias e do monômero (Seção 2.3).

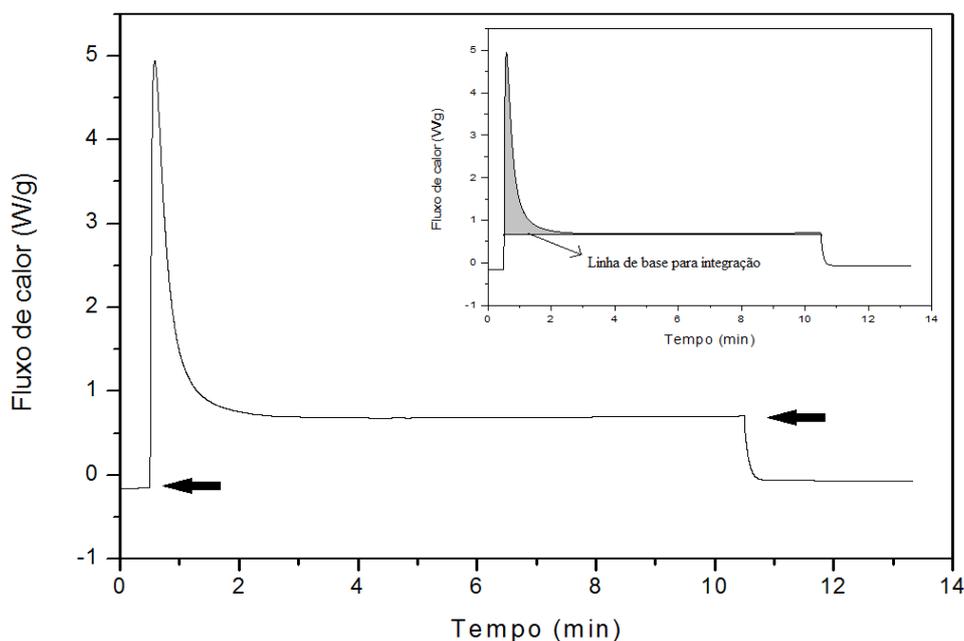


Figura 12: Curva Exotérmica da fotopolimerização do BisGMA a temperatura constante.

A área total sob a curva corresponde ao calor total liberado (Q_{total} , J.g^{-1}) pela reação de polimerização e a partir deste pode-se obter a variação de entalpia (ΔH_p , kJ.mol^{-1}) da reação. Para metacrilatos a variação de entalpia teórica ($\Delta H_{p,o}$) encontrado na literatura é de -56 J.mol^{-1} por dupla ligação⁴¹.

Considerando que cada ponto da curva corresponde ao calor parcial (Q) liberado para um determinado tempo t , o percentual de grupos reagidos pode ser obtido a partir de uma cura isotérmica⁸⁴. O grau de conversão se dá pela integração da área sobre a curva relacionando ΔH_p com o $\Delta H_{p,o}$ como demonstrado na Figura 13. O $\Delta H_{p,o}$ é muito importante para o tratamento dos dados de grau de conversão, sendo considerado como uma reação de polimerização completa, ou seja, com 100% de conversão.

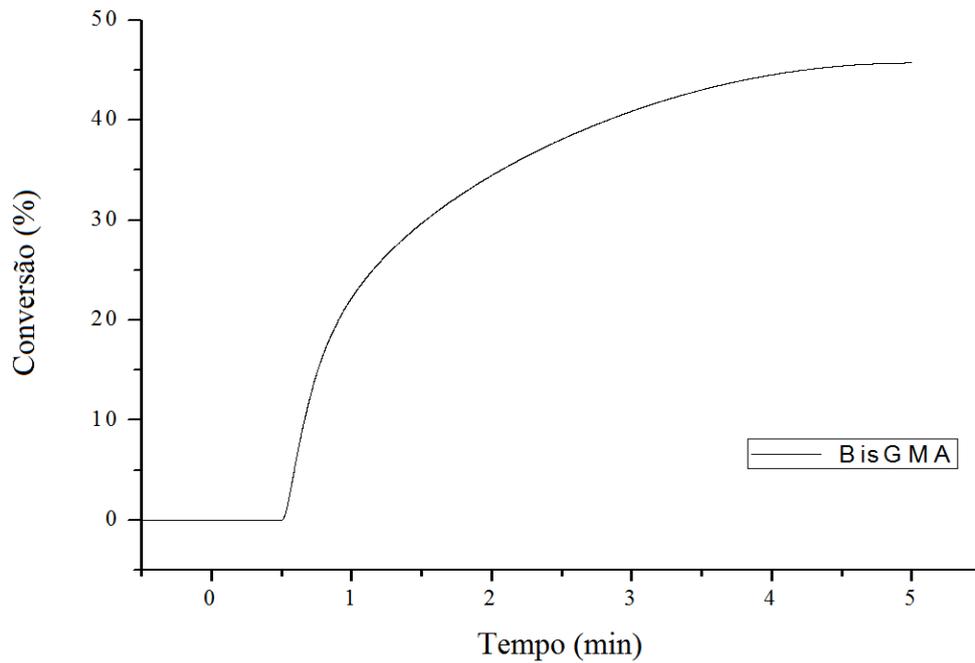


Figura 13: Percentual de conversão do monômero metacrilato BisGMA a partir da curva exotérmica da fotopolimerização.

A fotocalorimetria é utilizada para a obtenção de dados cinéticos e efeitos sobre o mecanismo e eficiência da polimerização, tais como a estrutura do monômero, a intensidade da luz, concentração de inibidor, efeito da presença de oxigênio. Além do que dados importantes da taxa de polimerização, grau de conversão, conversão pós cura (após a remoção da luz) e tempo de inibição que foram extraídos por muitos pesquisadores^{83, 85, 87, 90, 96-98}.

3. Objetivos

3.1 Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar diferentes metacrilamidas para a composição de resinas odontológicas.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar o processo de foto e termopolimerização das bis(metacrilamida)s sintetizadas com diferentes espaçadores de cadeia;
- ✓ Avaliar as propriedades mecânicas quanto à resistência à flexão;
- ✓ Investigar o comportamento das resinas formuladas frente à análise dinâmico-mecânica (DMA);
- ✓ Investigar o comportamento térmico das resinas formuladas via análise termogravimétrica (TGA).

4. Parte Experimental

4.1 Materiais e Reagentes

Para a execução do experimento foram utilizados N-hidroxietilacrilamida (HEAM), cloreto de metacrilato (97%), 4,4'-diaminodifenilmetano (97%) e 1,6-hexametilenodiamino (Aldrich – EUA); 1,10-decametilenodiamino (98%), 1,12-dodecametilenodiamino (97%), 4(dimetilamino)benzoato de etila(EDAB) (Fluka - Milwaukee, EUA); bisfenol-A-glicidil-(bis)-metacrilato (BisGMA), 1,6-hexametileno(bis)metacrilato (BisHMA), 1,12-dodecametileno-(bis)metacrilato (BisDMA), metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), canforoquinona (CQ) (Esstech Inc. - Essington, EUA); clorofórmio, trietilamina, etanol absoluto, acetonitrila, tetraidrofurano (THF) e hexano (Nuclear – Brasil). Todos os reagentes foram usados como recebidos.

A caracterização das bis(metacrilamida)s foi realizada em um aparelho de Ressonância Magnética Nuclear (VARIAN VNMRS 300) dissolvidas em CDCl_3 utilizando TMS como padrão interno; em um espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (RT-FTIR, Shimadzu Prestige 21 Spectrometer, Shimadzu, Japão) em pastilha de KBr . A fotopolimerização dos monômeros foi realizada com uma lâmpada halógena (XL 3000, 3M ESPE, St. Paul, MN, EUA) com irradiância confirmada por meio de um radiômetro digital (Ophir Optronics, EUA). Para a polimerização térmica foi utilizada um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC Q20, TA Instruments). O estudo cinético da fotopolimerização e a determinação do grau de conversão foram realizados através de um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC Q2000, TA Instruments) acoplado a um acessório fotocalorimétrico (PCA – Photocalorimeter Accessory – Q Series, TA, Instruments, USA) e um espectrofotômetro Infravermelho por Transformada de Fourier. Para as caracterizações mecânicas utilizou-se uma máquina de ensaios mecânicos (Emic, DL 500, São José dos Pinhais, PR, Brasil) para os ensaios de flexão, TA Instruments Q800 para análises dinâmico-mecânicas (DMA) e TA Instruments Q50 para as análises termogravimétricas (TGA).

4.2 Síntese das bis(metacrilamida)s

4.2.1 Reação com Diciclohexilcarbodiimida (DCC)

4.2.1.1 *N,N'*-hexametileno-bis(metacrilamida) (BisHexa)

Para a síntese da bis(metacrilamida) via DCC foi utilizado o mesmo procedimento da esterificação de Steglich⁹⁹, substituindo o álcool por uma diamina. A reação ocorre entre o ácido carboxílico e a amina para a formação de uma amida na presença de catalisador 4,4'-dimetilaminopiridina (DMAP).

DCC (4,85 mmol) foi dissolvido em 20 mL de THF seco juntamente com o ácido metacrílico (4,85 mmol) e o DMAP (0,05 mmol) e, em seguida, adicionado sobre uma solução de 1,6-hexametilenodiamina (2,45 mmol) em 20 mL de THF seco sob constante agitação. A reação seguiu à temperatura ambiente durante 3 horas. Decorrido o tempo de reação, a solução foi filtrada e o solvente evaporado em uma linha de vácuo. Para purificar o produto foram realizadas várias técnicas: lavagem ácida e alcalina, coluna cromatográfica, recristalização em hexano e diclorometano.

4.2.2 Reação de substituição nucleofílica acílica

4.2.2.1 *N,N'*-hexametileno-bis(metacrilamida) (BisHexa)

Cloreto de metacrilato (94,63 mmol) foi dissolvido em 50 mL de diclorometano seco e adicionado gota-a-gota, com o auxílio de um funil de adição a uma solução de 1,6 hexametilenodiamina (43,01 mmol) e trietilamina (94,63 mmol) em diclorometano (25 mL). A adição foi feita a -4°C e após o término da reação seguiu sob agitação constante a temperatura ambiente durante 24 horas. Em seguida, o precipitado branco formado, que consiste no cloreto de trietilamônio, foi filtrado e a solução lavada três vezes com 75 mL de ácido clorídrico 1% e duas vezes com uma solução saturada de cloreto de sódio. Sulfato de sódio foi utilizado para secar a solução. O diclorometano foi retirado sob pressão reduzida, obtendo então um óleo de coloração amarela (11,86 g). Rendimento do produto bruto: 85%.

O produto foi purificado por várias recristalizações em acetonitrila. O monômero (11,86 g) foi dissolvido em 150 mL de acetonitrila quente e acondicionado a -18°C. Após três dias foi observada a formação de pequenos cristais brancos e ao final de quatro dias houve a precipitação do monômero que foi filtrado e lavado com acetonitrila gelada. A solução foi concentrada e acondicionada novamente a -18°C. Ao final das recristalizações foi obtido um sólido branco (6,38 g), o qual foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H). Rendimento do produto puro: 46%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1,37 (4H, m); 1,55 (4H, m); 1,92 (6H, s); 3,34 (4H, q, $J= 6 \text{ Hz}$); 5,50 (2H, d, $J= 111\text{Hz}$); 6,11 (2H,sl).

IV(filme) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3350 (NH amida I); 1656 (C=O); 1615 (C=C), 1533 (NH amida II).

4.2.2.2 *N,N'*-decametileno-bis(metacrilamida) (BisDeca)

A síntese do monômero foi feita de acordo com o item 3.2.2.1 dissolvendo-se cloreto de metacrilato (63,86 mmol) em 50 mL de diclorometano seco que foi adicionado gota-a-gota sobre uma solução de 1,10 decametilenodiamina (29,02 mmol) e trietilamina (63,86 mmol) em diclorometano (25 mL) a -4°C . Foi obtida uma pasta de cor amarela (7,53 g). Rendimento produto bruto: 68%

A purificação do monômero foi realizada por várias recristalizações em acetonitrila. O monômero (7,53 g) foi dissolvido em 150 mL de acetonitrila quente e acondicionado a -18°C . Ao final de dois dias houve a precipitação do monômero que foi filtrado e lavado com acetonitrila gelada. A solução foi concentrada e acondicionada novamente a -18°C . Após inúmeras recristalizações foi obtido um sólido branco (2,86 g), o qual foi caracterizado por IV e RMN de ^1H . Rendimento do produto puro: 25%

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 1,37 (4H, m); 1,53 (4H,m); 1,97 (6H, s); 3,32 (4H, q, $J= 6 \text{ Hz}$); 5,48 (2H, d, $J= 105 \text{ Hz}$); 5,83 (2H,sl).

IV(filme) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3309 (NH amida I); 1650 (C=O); 1606 (C=C), 1535 (NH amida II)

4.2.2.3 *N,N'*-dodecametileno-bis(metacrilamida) (BisDodeca)

A síntese foi realizada de acordo com o item 3.2.2.1 dissolvendo cloreto de metacrilato (48,16 mmol) em 50 mL de diclorometano seco que foi adicionado gota-a-gota sobre uma solução de 1,12 dodecametileno-diamina (21,89 mmol) e trietilamina (48,16 mmol) em diclorometano (25 mL) a -4°C . Foi obtida uma pasta de cor amarela (6,87 g). Rendimento do produto bruto: 72%.A purificação do monômero foi realizada por várias recristalizações em acetonitrila. O monômero (6,87 g) foi dissolvido em 200 mL de acetonitrila quente e acondicionado a -18°C . Ao final de 24 horas houve a precipitação do monômero que foi filtrado e lavado com acetonitrila gelada. A solução foi concentrada e acondicionada

novamente a -18°C . Após inúmeras recristalizações foi obtido um sólido branco (2,54 g), o qual foi caracterizado por IV e RMN de ^1H . Rendimento do produto purificado: 26%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1,30 (4H, m); 1,52 (4H, m); 1,99 (6H, s); 3,31 (4H, q, $J=6\text{Hz}$); 5,52 (2H, d, $J=114\text{Hz}$); 6,34 (2H, sl).

IV(filme) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3323 (NH amida I); 1650 (C=O); 1613 (C=C); 1532 (NH amida II).

4.2.2.4 4,4'-difenilmetano-bis(metacrilamida) (BisFenil)

A síntese foi realizada de acordo com o item 3.2.2.1, dissolvendo cloreto de metacrilato (55,48 mmol) em 50 mL de diclorometano seco que foi adicionado gota-a-gota sobre uma solução de 4,4'-diaminodifenilmetano (25,22 mmol) e trietilamina (55,48 mmol) em diclorometano (25 mL) a -4°C . Foi obtida uma pasta de cor amarela (10,09 g). Rendimento do produto bruto: 93%.

A purificação do monômero foi realizada por precipitação em hexano. O produto (10,09 g) foi solubilizado em diclorometano e em seguida precipitado em hexano sob agitação constante. A solução foi filtrada obtendo um produto sólido branco (5,07 g) que foi caracterizado por IV e RMN de ^1H . Rendimento do produto purificado: 47%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2,12 (6H, s); 3,91 (2H, s); 5,61 (4H, d, $J=99\text{Hz}$); 7,12 (2H, d, $J=9\text{Hz}$); 7,47 (2H, d, $J=9\text{Hz}$).

IV(filme) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3293 (NH amida I); 1661 (C=O); 1624 (C=C); 1598 (C=C anel aromático), 1525 (NH amida II).

4.3 Cinética da polimerização fotoquímica

Para avaliar o comportamento cinético das metacrilamidas foram formulados 5 grupos experimentais utilizando o monômero 4,4'-difenilmetano-bis(metacrilamida) (BisFenil) associado em diferentes concentrações com a N-hidroxietilacrilamida (HEAM) de acordo com a Tabela 1.

Os monômeros metacrilatos bisfenol A-glicidil metacrilato (BisGMA) e metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) foram utilizados como controle. Como sistema de fotoiniciação foi utilizado fotoiniciador canforoquinona (CQ), 1% molar, e o co-iniciador 4-(dimetilamino)benzoato de etila (EDAB), 1% molar (Figura 14) de acordo com dados da literatura¹⁰⁰⁻¹⁰¹.

Tabela 1: Composição dos grupos experimentais em porcentagem de massa (% massa).

Grupos	BisGMA	HEMA	HEAM	BisFenil
GC	66,67	33,33	-	-
G1	-	-	100	-
G2	-	-	95	5
G3	-	-	93	7
G4	-	-	92	8

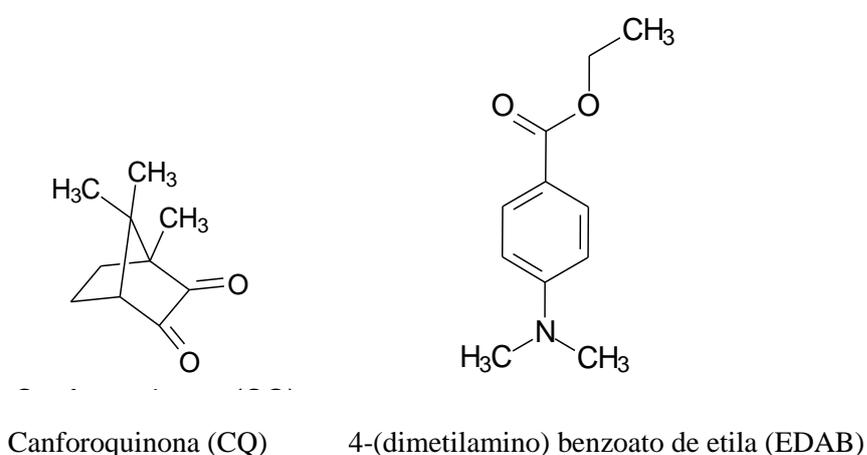


Figura 14: Estrutura molecular do fotoiniciador, canforoquinona e do co-iniciador utilizado como controle, 4-(dimetilamino) benzoato de etila.

4.3.1 Determinação do grau de conversão

O grau de conversão dos grupos experimentais foi determinado em um espectrofotômetro Infravermelho por Transformada de Fourier (RT-FTIR, Shimadzu Prestige21 Spectrometer, Shimadzu, Japão) equipado com dispositivo de reflectância total atenuada (ATR), composto por um cristal horizontal de seleneto de zinco (ZnSe), com espelhos de angulação de 45° (PIKE Technologies, EUA). As amostras foram dispensadas diretamente no cristal de ZnSe, com auxílio de uma micropipeta (~ 3 μ l). Foi feita, então, a análise antes e após a fotopolimerização. Uma unidade fotopolimerizadora de LED Radii-cal (SDI LTD, Bayswater, Victoria, Australia) foi utilizada com intensidade de 1200 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. A análise foi realizada em ambiente com temperatura controlada de 23° C e umidade relativa de

< 60 %. O grau de conversão foi calculado considerando a intensidade da vibração de estiramento da ligação C-C= no número de onda de 840 cm⁻¹ para metacrilamida e 990 cm⁻¹ para acrilamida. O estiramento da ligação C-O em 1054 cm⁻¹ das amostras polimerizadas e não polimerizadas foi utilizado como padrão interno.

4.3.2 Análise por calorimetria exploratória diferencial fotocalorimétrica (DSC-PCA)

As medidas foram realizadas em um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC Q2000, TA Instruments) acoplado a um acessório fotocalorimétrico (PCA – Photocalorimeter Accessory – Q Series, TA, Instruments, USA). O PCA emite luz ultravioleta (UV-visível) na faixa de 250-650 nm para o interior da célula de DSC a partir de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão com intensidade de 2000 W.cm⁻². O comprimento de onda foi ajustado entre 390 a 500 nm utilizando filtros, simulando lâmpada halógena. A intensidade da luz foi ajustada para 100 mW.cm⁻² e o tempo de irradiação foi de 10 min. Os testes foram realizados em atmosfera de nitrogênio (50mL.min⁻¹) e temperatura constante de 37°C. Foram pesados aproximadamente 10 mg de amostra de cada grupo experimental em porta-amostras de alumínio que foram acondicionadas abertas no compartimento da amostra do equipamento de DSC. No outro compartimento foi colocada como referência um porta-amostra de alumínio vazio para desconsiderar a variação de calor causada pela incidência da luz. Antes de iniciar a exposição à luz, as amostras foram mantidas durante 30 segundos à temperatura de 37°C. Foram obtidos dados de fluxo de calor em função do tempo viabilizando a obtenção das curvas de aceleração, desaceleração e conversão. Foi utilizada uma linha de base para os cálculos, pois o fluxo de calor após o processo de desaceleração é ocasionado pela absorção de energia da fonte de luz e dissipação das amostras. Os valores de aceleração da reação foram obtidos através da inclinação da tangente da curva, no ponto de maior aceleração.

Assumindo que o calor envolvido seja proporcional ao número de mols reagido, pode-se determinar o grau de conversão através da seguinte equação¹⁰²:

$$\alpha(\text{mol}\%) = 100 \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = \frac{100Q}{(\Delta H_{p,0}/\Delta H_p)Q_{tot}}$$

onde $\Delta H_{p,o}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) corresponde ao calor de polimerização para uma conversão total; ΔH_p ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é o calor de polimerização aparente obtido pela área da curva que corresponde ao calor total da reação Q_{tot} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) e Q corresponde ao calor liberado sob a área parcial da curva para um tempo t . Para metacrilatos o $\Delta H_{p,o}$ encontrado na literatura é de $-56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ por dupla ligação⁴¹, para as metacrilamidas é encontrada uma entalpia de polimerização de $-35,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ¹⁰³ por insaturação e para as acrilamidas $-82,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ¹⁰⁴.

A taxa de polimerização (R_p) é proporcional ao fluxo de calor liberado na curva isotérmica em função do tempo de irradiação (t). Assim, R_p ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) em qualquer ponto da reação pode ser derivada a partir do fluxo de calor, utilizando o $\Delta H_{p,o}$ do monômero através da equação:

$$R_p = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{M}{\Delta H_{p,o} \cdot n}$$

onde dH/dt é o fluxo de calor em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, M corresponde à concentração do monômero e n ao número de dupla ligação por molécula de monômero.

4.3.3 Cinética da polimerização térmica

As energias de ativação da autopolimerização térmica dos monômeros sintetizados juntamente com os metacrilatos comerciais BisGMA, HEMA, 1,6-hexametileno(bis)metacrilato (BisHMA) e 1,12-dodecametileno(bis)metacrilato (BisDMA) foram determinadas em um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC Q-20, TA Instruments). Aproximadamente 10 mg de monômero foram pesadas em um porta-amostra de alumínio, o qual foi lacrado com uma prensa. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 30 a 350 °C, nas taxas de aquecimento de 2, 5, 10 e 20 °C/min para cada monômero. A análise foi feita em triplicata para cada taxa de aquecimento e a energia de ativação foi determinada de acordo com o método de Kissinger⁸⁹.

4.4 Caracterização Mecânica

4.4.1 Resistência à flexão e módulo de elasticidade

4.4.1.1 Confecção dos espécimes

Foram confeccionados corpos de prova (n=10) com auxílio de uma matriz metálica bipartida (dimensão interna 10 x 2 x 2 mm) posicionada sobre uma tira de poliéster e encaixada em uma base metálica. A matriz metálica foi lubrificada com solução de graxa de silicone 0,5% para facilitar a remoção sem interferir na polimerização do material e as formulações dispensadas no interior da matriz e recobertas na superfície superior com outra tira de poliéster. Para fotoativação dos corpos de prova foi utilizado o aparelho fotopolimerizador de luz halógena XL 3000, em duas janelas com 30 s de exposição para cada lado do espécime. Os palitos obtidos tiveram os excessos removidos e as laterais foram polidas com auxílio de lixas de carvão de silício, granulação 1200 e foram armazenados em microtubos à 37° C por 24 horas.

4.4.1.2 Ensaio de flexão

Os palitos tiveram sua largura e espessura mensuradas, utilizando um paquímetro digital (Mitutoyo) com precisão de 0,01 mm, para o cálculo da área de cada espécime. Os corpos de prova foram testados em uma máquina de ensaios mecânicos (Emic, DL 500, São José dos Pinhais, PR, Brasil) com velocidade de deslocamento da secção transversal de 1 mm/min com carregamento até a ruptura do corpo de prova. A resistência à flexão (σ) foi calculada em MPa de acordo com a equação:

$$\sigma = \frac{3LF}{2BH^2}$$

onde F é a força máxima (N); L é a distância entre os suportes (mm), B é a largura do espécime (mm) e H é a altura do espécime (mm), medida imediatamente antes do teste.

O módulo de elasticidade foi calculado pela relação entre os valores da tensão e da deformação linear específica, na fase elástica, cujo valor é proporcional às forças de atração entre os átomos. A expressão matemática usada para o cálculo desta constante é:

$$E = \frac{FL^3}{4BH^3d}$$

sendo: F , a força máxima (N); L , a distância entre os suportes (mm); B , a largura (mm); H , a altura da amostra (mm) e d , é a deflexão (mm) correspondente a carga F .

4.4.2 Análise estatística

Os dados do ensaio de flexão e módulo de elasticidade foram tabulados e submetidos à análise estatística no software estatístico Sigmastat 3.5. (Systat Inc.)

Como condição para aplicar a estatística paramétrica os dados deveriam preencher dois requisitos 1) Apresentar distribuição normal e 2) Igualdade de variâncias. Todas as análises foram rodadas com $\alpha=5\%$. Quando esses requisitos não eram cumpridos, a estatística não-paramétrica era utilizada.

Em relação ao módulo de elasticidade, para comparação entre os grupos foi aplicada Análise de variância segundo um critério e método complementar de Tukey.

A análise de Kruskal-Wallis (One Way Analysis of Variance on Ranks) e método complementar de Dunn foram aplicados para detectar diferenças estatisticamente significante entre os grupos em relação a resistência à flexão.

4.4.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises foram feitas com os grupos experimentais listados na Tabela 1 e com os monômeros BisHexa, BisDeca e BisDodeca na concentração de 8% em massa na HEAM. Os corpos de prova foram confeccionados com auxílio de uma matriz metálica bipartida (dimensão interna 10 x 2 x 2 mm) posicionada sobre uma tira de poliéster e encaixada em uma base metálica. A matriz metálica foi lubrificada com solução de graxa de silicone 0,5% e as amostras dispensadas no interior da matriz e recobertas na superfície superior com outra tira de poliéster. Para fotoativação dos corpos de prova foi utilizado o aparelho fotopolimerizador de luz halógena XL 3000, em três janelas 20 s de exposição para cada lado do espécime. Os palitos obtidos tiveram os excessos removidos e as laterais foram polidas com auxílio de lixas de carbetto de silício, granulação 1200.

As análises foram conduzidas em um equipamento TA Instruments Q800 usando a geometria *single cantilever* com amplitude de deformação de 0,1% em um intervalo de temperatura de -100 a 170 °C. A taxa de aquecimento foi fixada em 3 °C.min⁻¹ e a frequência mantida em 1 Hz.

5. Resultados e Discussão

Na Figura 15 é representado um fluxograma do trabalho realizado desde a síntese dos monômeros metacrilamidas, as polimerizações térmicas e fotoquímicas realizadas e a caracterização dos materiais. Desta forma nesta seção será apresentada, inicialmente, a síntese das bis(metacrilamida)s seguido da sua caracterização e determinação da energia de ativação do processo de termopolimerização autoiniciada. As bis(metacrilamida)s obtidas apresentaram-se no estado sólido e para viabilizar o processo de fotopolimerização e a caracterização mecânica, foram dissolvidas no monômero HEAM. O monômero BisFenil foi utilizado para a realização do *Screening* avaliando assim o comportamento cinético e mecânico em relação à concentração da bis(metacrilamida), pois apresenta estrutura aromática semelhante ao metacrilato BisGMA, monômero amplamente empregado em Odontologia.

5.1 Síntese das bis(metacrilamida)s

Inicialmente tentou-se sintetizar as bis(metacrilamidas) reagindo o ácido metacrílico com uma amina primária na presença de diciclohexilcarbodiimida (DCC) empregando 4,4'-dimetilaminopiridina (DMAP) em concentração catalítica. A reação foi realizada a temperatura ambiente durante 24 h sob agitação constante. Conforme esperado, decorrido este tempo, ocorreu a precipitação da uréia (diciclohexiluréia -DCU) indicando a formação da amida, isto é, o produto da condensação do ácido metacrílico com a amina primária (Figura 16). Essa metodologia é amplamente utilizada na obtenção de peptídeos¹⁰⁵⁻¹⁰⁸, entretanto houve muita dificuldade em retirar o subproduto, a uréia (DCU), que apresentou solubilidade parcial em todos os solventes orgânicos testados, assim como no próprio produto sintetizado. Tentou-se purificar o produto por coluna cromatográfica, recristalização, lavagens em soluções ácidas e básicas, porém em nenhuma dessas tentativas foi possível extrair por completo a DCU, a fim de obter o produto puro.

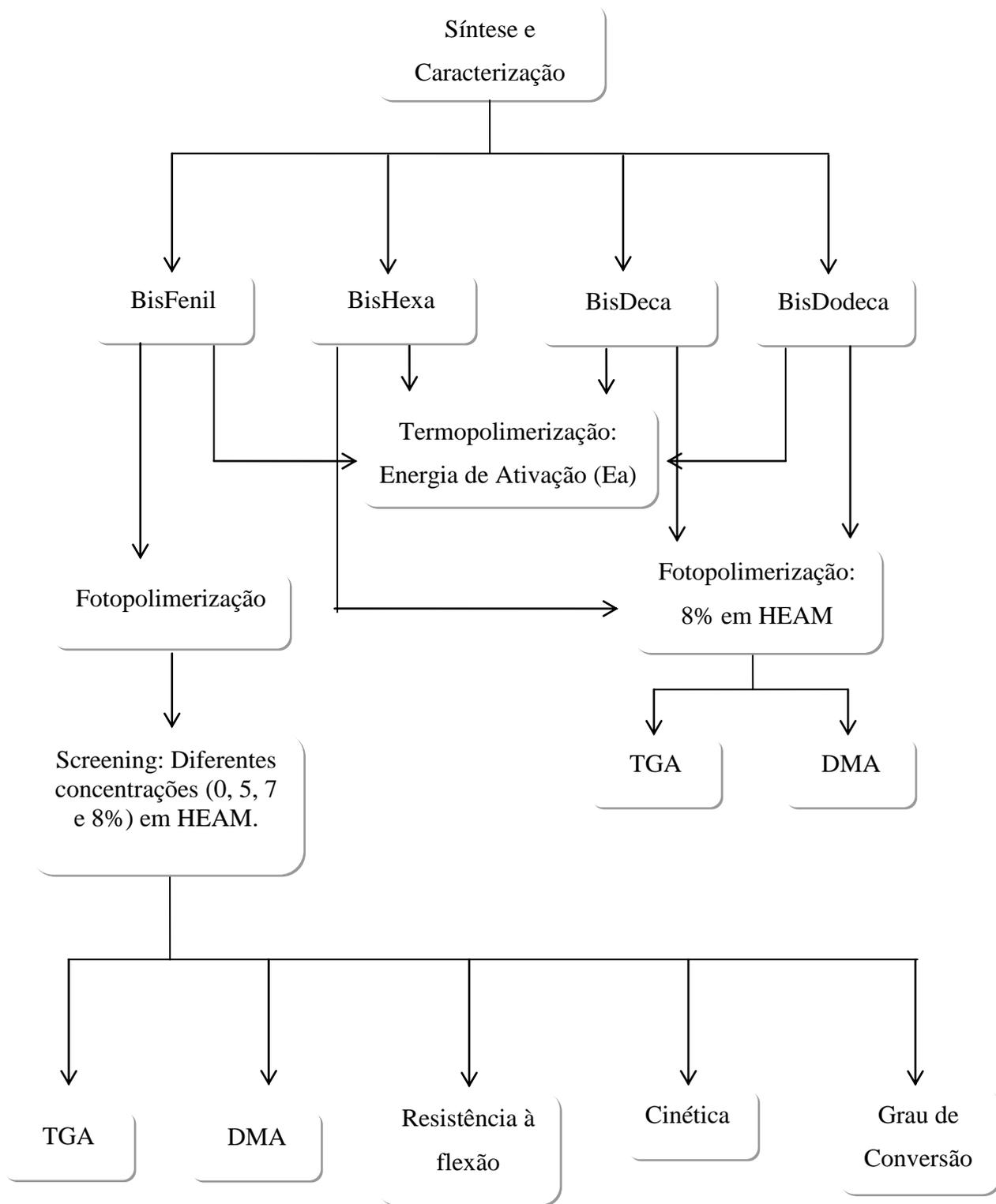


Figura 15: Fluxograma da parte experimental do trabalho.

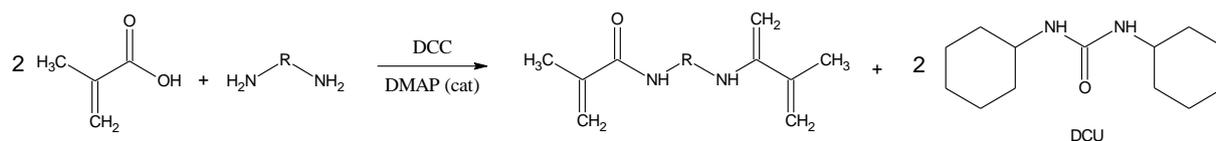


Figura 16: Reação do ácido metacrílico com a amina primária na presença de DCC e DMAP.

Diante da problemática optou-se por alterar a rota sintética. Vários artigos reportam a síntese de metacrilamidas através da reação de substituição nucleofílica de um haleto ácido com uma amina^{27, 30, 39-40, 109-111}. Os monômeros foram, então, sintetizados através de uma reação de substituição nucleofílica utilizando um haleto de acila, neste caso o cloreto de metacrilóila, e uma diamina primária (Figura 17). O cloreto atua como um bom grupo de saída, sendo substituído pela amina sem a necessidade de catalisadores. Desta reação é liberado, em quantidade equivalente, ácido clorídrico como subproduto. Este ácido deve ser removido do meio reacional ou neutralizado e, para isso, foi utilizado a trietilamina como base de Lewis. A não remoção do ácido clorídrico pode ocasionar uma reação de adição à ligação dupla C=C do monômero metacrílico. A adição do haleto de acila deve ser conduzida de forma controlada e com o meio reacional acondicionado em uma temperatura abaixo de 0°C. Este procedimento previne a termopolimerização dos monômeros formados. Porém, o reagente de partida, cloreto de metacrilóila, por ser muito reativo e sensível à umidade, apresentava impurezas de difícil separação dos produtos finais.

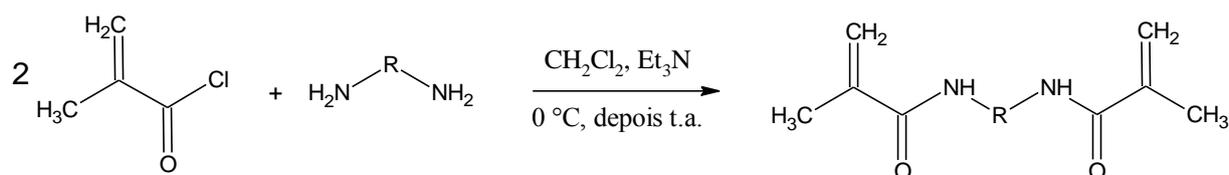


Figura 17: Reação de síntese das bis(metacrilamida)s

Shea e colaboradores¹¹² reportaram a síntese e purificação de algumas acrilamidas e metacrilamidas. Neste trabalho a purificação foi realizada a partir de várias recristalizações em acetonitrila. O procedimento foi testado com sucesso para as bis(metacrilamidas) sintetizadas neste presente trabalho. A purificação dos monômeros bis(metacrilamidas) é importante para que não ocorra interferência posterior nos processos de polimerização.

Os monômeros sintetizados e purificados (Figura 18) foram caracterizados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e Infravermelho (IV). Os espectros obtidos estão de acordo com as estruturas esperadas, conforme detalhado na seção experimental.

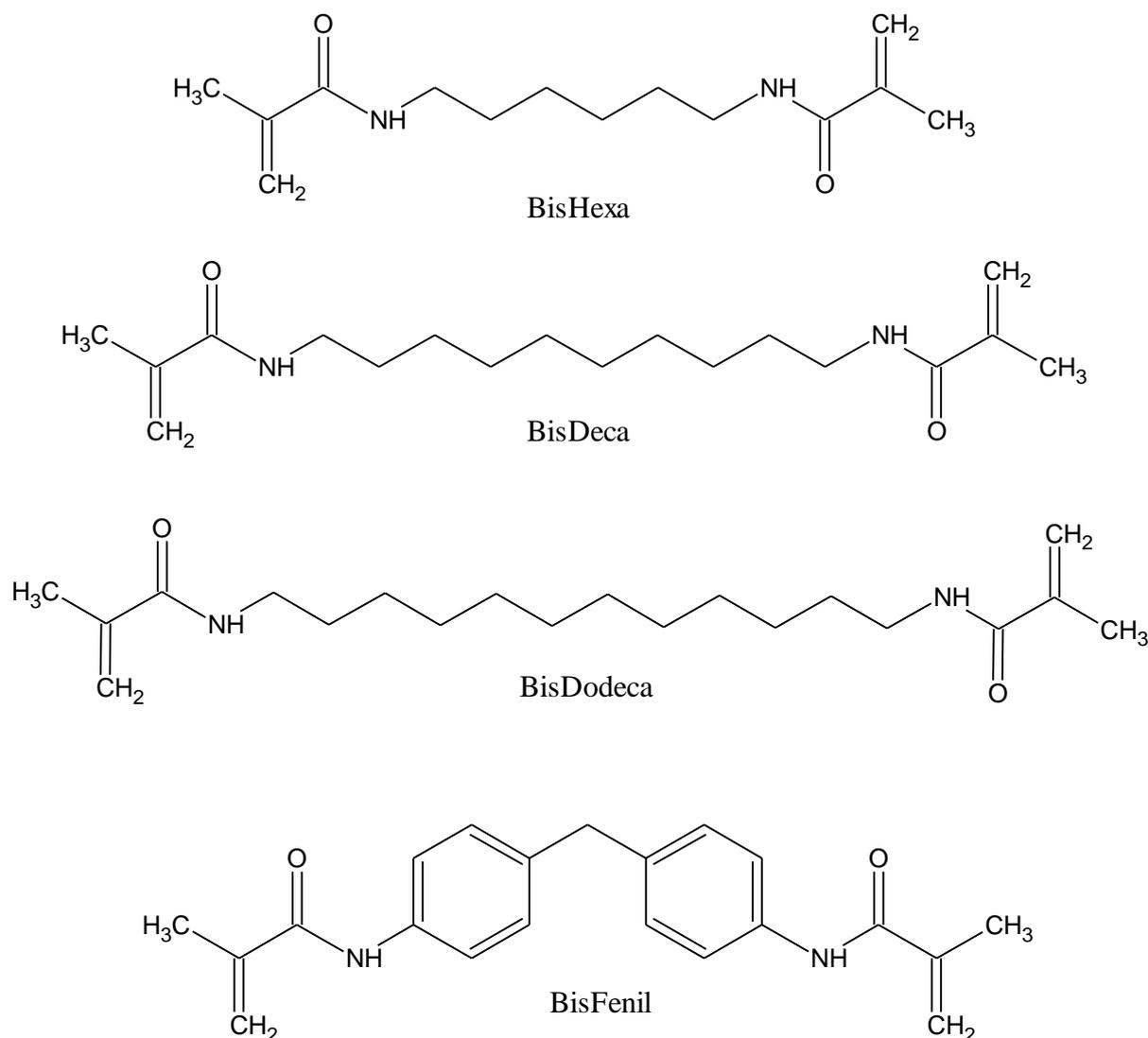


Figura 18: Estrutura molecular as bis(metacrilamida)s sintetizadas

O grupo polimerizável nas bis(metacrilamida)s foi caracterizado através da presença de um duplete no espectro de RMN de ^1H na faixa de 5,31-5,78 ppm que corresponde aos hidrogênios vinílicos ($=\text{CH}_2$). Na Figura 19 é mostrado o espectro de RMN da metacrilamida BisHexa, o qual apresenta este dublete na região de 5,32-5,69 ppm. O singlete dos hidrogênios metílicos ($-\text{CH}_3$) ligados ao carbono da olefina aparece em 1,97 ppm. Os

hidrogênios metilênicos (H4) aparecem como um multipletto na região de 2,28-3,34 ppm acoplando com os hidrogênios 1 e 6. Os hidrogênios 6 e 7 se encontram na região entre 1,2 e 1,8 ppm do espectro e se apresentam como multipletos. Outros sinais de menor intensidade observados nessa região são devido aos traços de impurezas provinda do cloreto de metacrilóila. O sinal 1 corresponde aos hidrogênios ligados ao átomo de nitrogênio e de acordo com a integração dos picos confirma-se a presença de dois hidrogênios N-H.

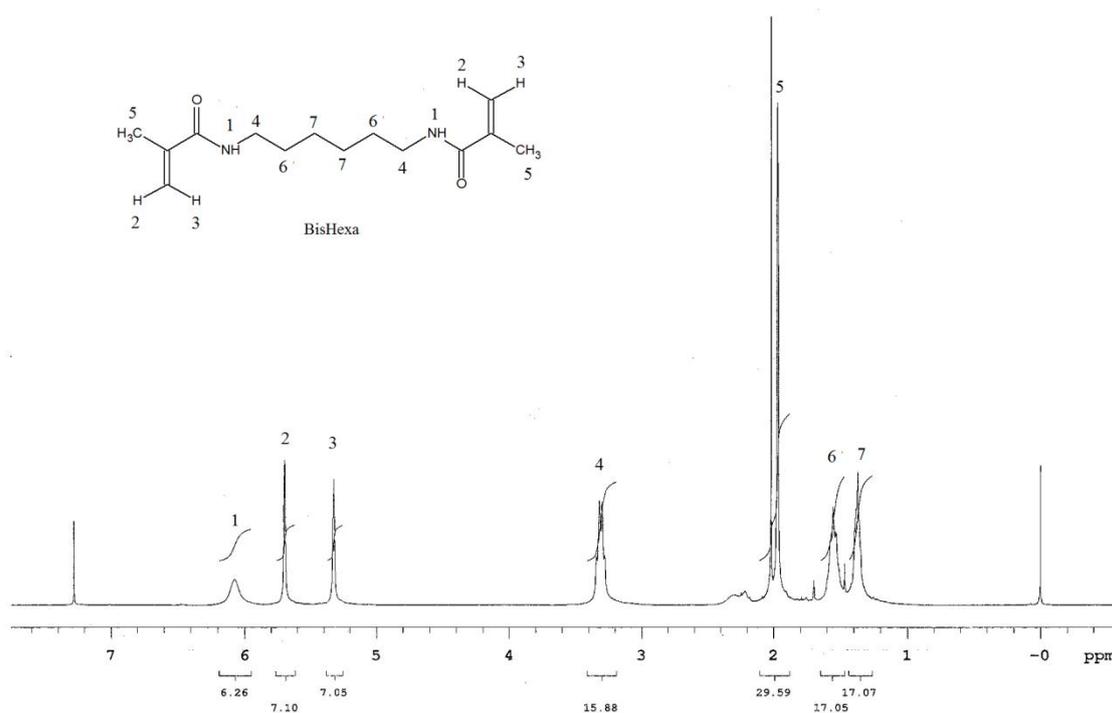


Figura 19: Espectro de RMN de ^1H da BisHexa (300MHz, CDCl_3)

Os espectros de RMN de ^1H dos monômeros BisDeca, BisDodeca e Bisfenil apresentam deslocamentos químicos semelhantes ao descrito anteriormente, com exceção dos hidrogênios aromáticos do BisFenil, que ocorrem em 7,12 e 7,47 ppm. A descrição está detalhada na parte experimental e o assinalamento é mostrado nos espectros no Anexo I.

A formação da amida, também foi confirmada através dos espectros de IV pelo aparecimento da banda de vibração de estiramento amida I da ligação N-H em 3400-3200, e amida II em 1535 cm^{-1} conforme observado na Figura 20 para o espectro de IV da BisFenil.

Para os demais monômeros também foram observadas as bandas características das amidas (ver Anexo I).

Tabela 2: Rendimentos obtidos na síntese das bis(metacrilamida)s.

	BisHexa	BisDeca	BisDodeca	BisFenil
Rendimento (%)	85	68	72	93

A síntese de metacrilamidas tetrafuncionais pode ser realizada obtendo rendimentos relativamente elevados, variando de 68 a 93% como observado na Tabela 2. A rota sintética, inicialmente empregada, do DCC, seria a princípio, a de melhor aplicação a nível industrial por ser energeticamente favorável e de baixo custo, porém o tratamento necessário para se obter um produto puro neste processo de síntese não foi bem sucedido, e por esse motivo foi utilizada a rota convencional, (substituição nucleofílica) que já é utilizada comercialmente na produção de monômeros acrílicos.

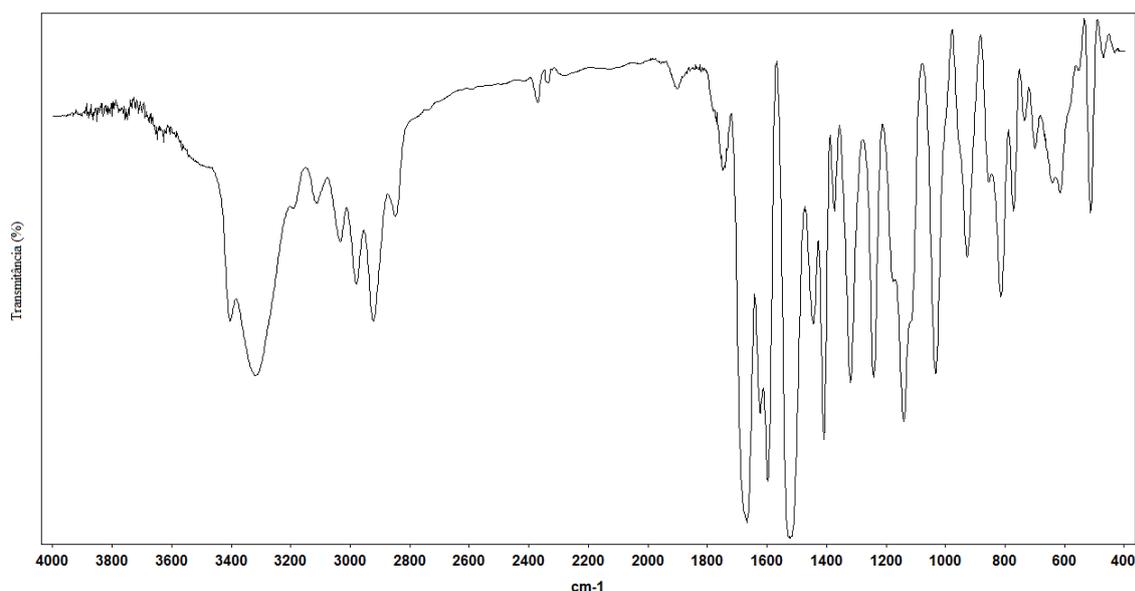


Figura 20: Espectro de IV da BisFenil (KBr)

A utilização de metacrilamidas na formulação de materiais adesivos odontológicos, inicialmente, pode ser de grande valia para melhorar a estabilidade hidrolítica do produto, assim como a biocompatibilidade^{38-39, 113}. Neste trabalho foram sintetizadas diferentes bis(metacrilamida)s utilizando como variável o extensor de cadeia, ou melhor, a cadeia alquílica que separa os grupos polimerizáveis. Esses extensores não possuem apenas a função

de separar os grupos reativos, como também podem exercer uma grande influência nas propriedades mecânicas do polímero resultante¹⁹. Normalmente pode conter outros grupos além de uma simples cadeia alquílica que serão responsáveis pela solubilidade dos monômeros em água ou em outros solventes, tais como, grupamentos ésteres, amida ou até mesmo aromáticos. A hidrofiliçidade tanto do monômero quanto do polímero está diretamente ligada a suscetibilidade de captação de água, ou inchamento da resina curada como também na hidrólise dos monômeros. Além do que a estereoquímica e o efeito do substituinte nos extensores podem gerar mudanças na reatividade do monômero, para isso são realizados estudos de homopolimerização de metacrilatos onde o aumento da reatividade está diretamente relacionado com o aumento da distância dos grupos reativos polimerizáveis^{41, 114}. Com base neste ponto, a reatividade e as propriedades físico-químicas das metacrilamidas sintetizadas serão discutidas nas próximas seções.

5.2 Caracterização dos materiais

5.2.1 Polimerização radicalar térmica autoiniciada

A polimerização térmica dos monômeros bis(metacrilamida)s sintetizados foi investigada através do DSC com a determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius usando método de Kissinger⁸⁹ de acordo com a equação abaixo:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{Tp}\right) = \ln\left(\frac{AR}{T}\right) - \frac{Ea}{RTp}$$

onde Φ corresponde a taxa de aquecimento; Tp é a temperatura máxima absoluta no pico correspondente à polimerização; A é o fator pré-exponencial de Arrhenius, R é a constante dos gases ($8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e Ea corresponde à energia de ativação da reação.

Além das bis(metacrilamida)s foram estudadas, também, a polimerização do HEAM e HEMA e dos monômeros bis(metacrilato)s: BisGMA, BisHMA, e BisDMA para fins de comparação. As estruturas dos bis(metacrilato)s pode ser observada na Figura 21

As temperaturas máximas para diferentes taxas de aquecimentos são listadas na Tabela 3. As amidas possuem temperatura máxima de polimerização (Tp) entre 181,3 e 243,7

°C, enquanto que para os ésteres essa faixa fica entre 99,6 e 190,2 °C, o que indica uma maior reatividade destes em relação às acrilamidas.

Observa-se ainda que na medida em que se aumenta a taxa de aquecimento, ocorre um deslocamento da temperatura máxima, conforme esperado. Este fato fica visível nos termogramas da Figura 22 para o BisHMA e BisFenil.

Os resultados obtidos para as energias de ativação e o coeficiente de correlação (R^2), aplicando o método de Kissinger, estão relacionados na Tabela 4.

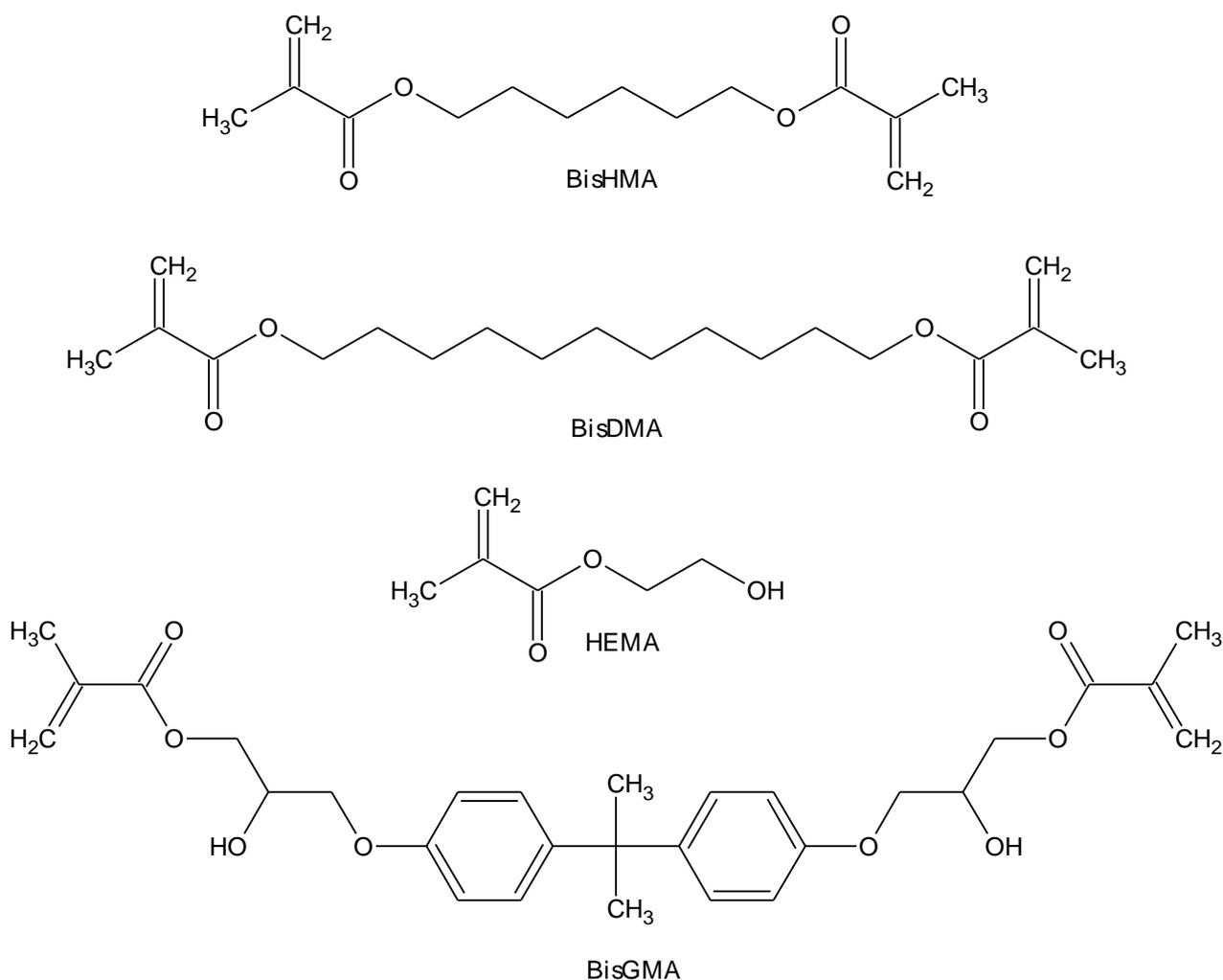


Figura 21: Estruturas dos bis(metacrilato)s comerciais

As bis(metacrilamida)s apresentaram uma energia de ativação de 18,62 a 37,85 x 10³ kJ.mol⁻¹, mostrando uma dependência da estrutura química. É importante salientar que a reação de polimerização destes monômeros tetrafuncionais leva a formação de polímeros altamente reticulados, de tal forma que a difusão das moléculas no meio reacional (a

polimerização no DSC é em massa) torna-se um fator importante na determinação dos parâmetros cinéticos.

Tabela 3: Valores das temperaturas máxima de reação para cada monômero obtidos nos experimentos de DSC.

Monômeros	Tp				PF (°C)
	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)				
	2	5	10	20	
BisHexa	181,3	194,2	209,8	231,6	82-89
BisDeca	204,2	214,1	233,9	229,5	61-69
BisDodeca	nd	216,9	231,8	243,7	74-78
BisFenil	147,9	160,5	170,7	181,8	95-97
HEAM	195,6	207,2	Nd	237,4	-
HEMA	nd	142,5	156,1	171,6	-
BisGMA	99,6	138,8	182,3	nd	-
BisHMA	149,7	164,3	176,1	188,4	-
BisDMA	162,4	180,5	189,2	190,5	-

nd: não determinado

Tabela 4: Energia de ativação (Ea) e o coeficiente de correlação (R²) calculados pelo método de Kissinger.

Monômeros	Ea 10 ³ (kJmol ⁻¹)	R ²
BisHexa	18,62	0,94
BisDeca	37,85	0,72
BisDodeca	33,61	0,98
BisFenil	33,48	0,99
HEAM	11,35	0,97
HEMA	7,86	0,99
BisGMA	11,62	0,98
BisHMA	23,66	0,99
BisDMA	39,21	0,84

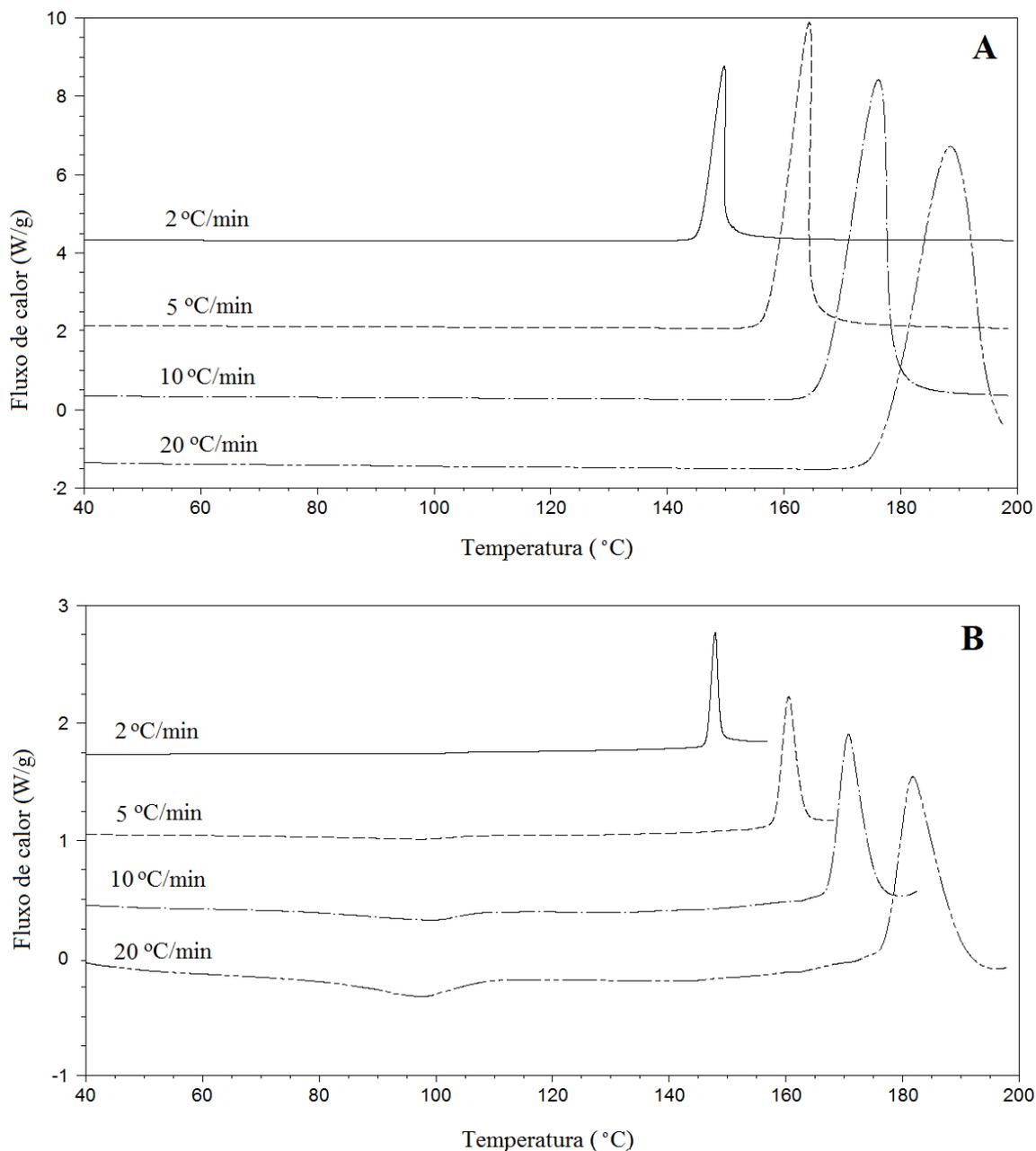


Figura 22: Termogramas obtidos via análise de DSC obtidos para A) o (bis)metacrilato BisHMA e B) a bis(metacrilamida) BisFenil em diferentes taxas de aquecimento.

A presença do anel aromático ligado ao grupo polimerizável, como no caso do BisFenil, torna a ligação dupla mais deficiente em elétrons, portanto mais fácil de ser rompida, favorecendo a reação de polimerização e, conseqüentemente, deveria apresentar uma menor energia de ativação. Entretanto, a menor energia de ativação foi obtida para o monômero BisHexa, que é uma bis(metacrilamida) alifática, isto é possui uma cadeia flexível

entre os grupos polimerizáveis e também possui a menor massa molar, favorecendo a mobilidade da molécula.

O BisFenil apesar de apresentar uma estrutura rígida conferindo uma menor flexibilidade do grupo reacional que está ligado diretamente ao anel aromático, apresentou energia de ativação semelhante ao BisDodeca, que possui uma estrutura altamente flexível por se tratar de uma molécula alifática e linear.

O BisDodeca apresentou uma energia de ativação cerca de 1,8 vezes maior que a do BisHexa, isso pode estar relacionado a mobilidade das moléculas. A distância entre os grupos reacionais no BisHexa é exatamente a metade da do BisDodeca, essa diferença facilita a locomoção da moléculas assim como a reação e, conseqüentemente, diminui a energia de ativação do sistema.

A maior energia de ativação obtida para o BisDeca apresentou um desvio elevado (coeficiente de correlação $R^2 = 0,72$) e diferença não significativa em relação aos demais monômeros.

A comparação da reatividade das bis(metacrilamida)s com os bis(metacrilato)s, pode ser discutida levando em consideração os valores de energia de ativação obtidos para o BisHexa e o BisHMA, e o BisDeca e o BisDMA, que possuem o mesmo extensor entre os grupos polimerizáveis.

A reação de polimerização do BisHMA necessita de cerca de 1,3 vezes de energia que a BisHexa enquanto que a reação do BisDMA necessita de 1,2 vezes a energia de ativação da BisDodeca. Essa diferença, certamente, ocorre devido à presença do grupo amida. A ligação N-H é fraca, podendo gerar facilmente radicais livres a partir de aquecimento, iniciando assim o processo de polimerização. A maior reatividade das metacrilamidas em relação aos metacrilatos já é descrita na literatura^{40, 113}.

Para os bis(metacrilato)s, a energia de ativação está entre 7,86 e $39,21 \times 10^3$ kJ.mol⁻¹ e apresenta também uma dependência da difusão molecular, isto é, quanto maior a mobilidade da molécula (ou menor o tamanho da molécula), menor a energia de ativação (HEMA<BisHMA<BisDMA). Por outro lado, o BisGMA apresentou uma energia de ativação menor que o BisHMA e BisDMA. Essa diferença deve estar relacionada a diferente estrutura química deste monômero, já que apresenta anel aromático e grupos hidroxila entre os grupos polimerizáveis.

Comparando com as bis(metacrilamida)s, a energia de ativação do BisGMA é cerca de 3 vezes menor que a BisFenil, a qual também apresenta um grupo aromático na estrutura molecular. Neste caso pode-se explicar essa diferença pela maior flexibilidade que os grupos

polimerizáveis possuem na estrutura do BisGMA. Outra questão que pode justificar esse comportamento é que nos ésteres o átomo de oxigênio, que é mais eletronegativo que o nitrogênio da amida, e não ressona o seu par de elétrons com a dupla da carbonila deixando, dessa forma, o grupo olefínico mais disponível para reagir conferindo uma maior reatividade ao monômero.

5.2.2 Cinética de fotopolimerização das bis(metacrilamida)s

Inesperadamente, a cinética de fotopolimerização dos monômeros sintetizados não pôde ser realizada, pois as bis(metacrilamida)s se apresentam no estado sólido e, mesmo em solução, não ocorreu a fotopolimerização. Foram utilizados como solvente, etanol, tetraidrofurano (THF) e acetona.

Em relação a utilização de solventes em sistemas adesivos, eles são necessários para aumentar a penetração do sistema adesivo no substrato dentário que apresenta-se com variações de morfologia e umidade. Usualmente são utilizados e explorados diferentes tipos de solventes na formulação de adesivos odontológicos^{101, 115}, os solventes mais utilizados são acetona, etanol e água. No sentido de avaliar o desempenho e a influência sobre o processo de polimerização, torna-se necessário entender possíveis efeitos negativos do acréscimo de determinada concentração e tipo de solvente na fotopolimerização de bis(metacrilatos).

Ogliari e colaboradores¹⁰¹ investigaram o efeito da concentração de solvente orgânico na cinética de polimerização de uma resina adesiva odontológica à base de bis(metacrilato)s utilizando espectroscopia no infravermelho (IV). Os monômeros BisGMA, TEGDMA e HEMA foram utilizados como resina modelo e polimerizados a partir do sistema de fotoiniciação binário, utilizando a canforoquinona (CQ) e 4-(dimetilamino)benzoato de etila (EDAB), e terciário [CQ, EDAB e hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPIHFP)] para diferentes concentrações em massa de etanol (0,10,20,30,40 %). A adição do solvente afetou diretamente a taxa de polimerização, atrasou a vitrificação além de acentuar o efeito *Trommsdorff*. Com 10 segundos de fotoativação o sistema binário apresentou 0% de conversão quando utilizado 40% de etanol, enquanto no sistema ternário a conversão foi de 3,4% para a mesma concentração de solvente. O estudo observou uma melhora significativa na cinética de polimerização de uma resina adesiva modelo a partir de um sistema de fotoiniciação ternário, o que pode tornar o material menos sensível à presença residual de solventes orgânicos.

Nas análises de DSC-PCA para as bis(metacrilamida)s em solução, empregando um sistema de iniciação binário (CQ + EDAB) foram obtidas curvas semelhantes à mostrada na Figura 23, para a BisFenil em etanol (50% m/v). Observa-se que a reação inicia com dois minutos de radiação, apresentando um pico alargado nesta região, porém em seguida a curva permanece constante até que a incidência de luz seja interrompida. Todas as tentativas realizadas com outros solventes resultaram no mesmo comportamento o que foi atribuído a evaporação do solvente durante a etapa inicial da reação inviabilizando que a reação se completasse.

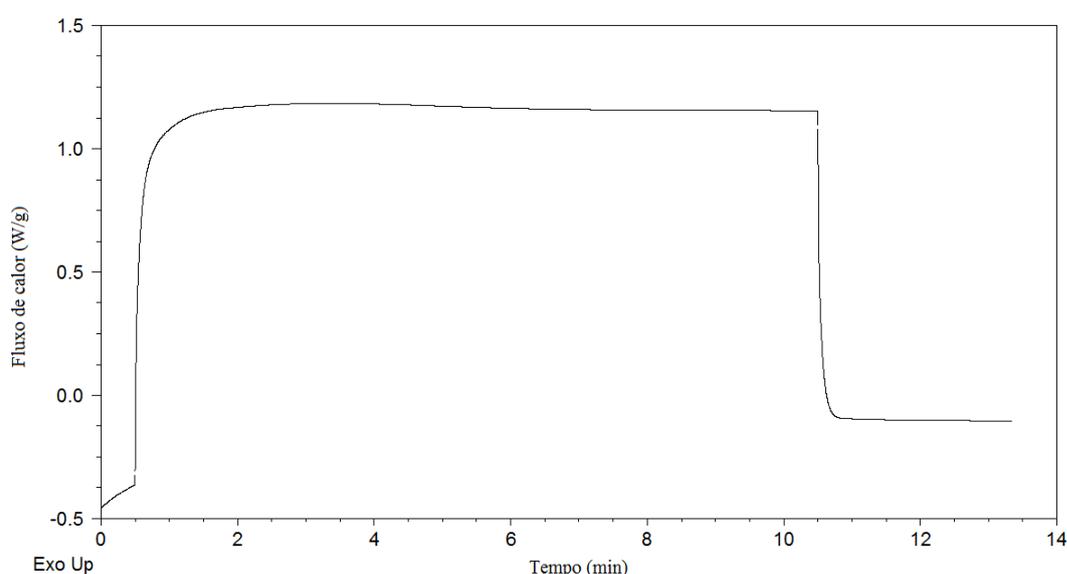


Figura 23: Análise de DSC-PCA para a BisFenil em etanol, a uma faixa de spectral de 250 – 650 nm e intensidade da luz de 100 mW.cm^{-2} .

Como alternativa, os parâmetros cinéticos da fotopolimerização foram avaliados com a bis(metacrilamida) BisFenil dissolvida em acrilamida HEAM, um monômero bifuncional. A BisFenil foi escolhida por apresentar estrutura aromática como o BisGMA. Empregando esta sistemática foi possível avaliar a reatividade desse monômero frente à HEAM a partir da copolimerização radicalar fotoquímica de uma mistura conforme apresentado na Tabela 1. Adicionalmente foi investigado para fins de comparação e pela semelhante composição do adesivo odontológico, um grupo controle composto de uma parte de HEMA para duas partes de BisGMA².

5.2.3 Cinética de fotopolimerização das bis(metacrilamida)s e acrilamida (HEAM)

5.2.3.1 Determinação do grau de conversão por Infravermelho

A fotopolimerização da BisFenil e HEAM foi realizada conforme descrito na seção 3.3 da parte experimental e o grau de conversão foi calculado considerando a intensidade da vibração da ligação C-C= da acrilamida (990 cm^{-1}) e metacrilamida (840 cm^{-1}), tendo como padrão interno a intensidade da ligação C-O (1054 cm^{-1}), que se mantém constante antes e após a reação de polimerização.

A Figura 24 mostra o espectro de infravermelho para o grupo G2 antes e após a fotopolimerização, onde pode ser observada a diminuição da intensidade das respectivas bandas. Os valores obtidos para a conversão estão listados na Tabela 5.

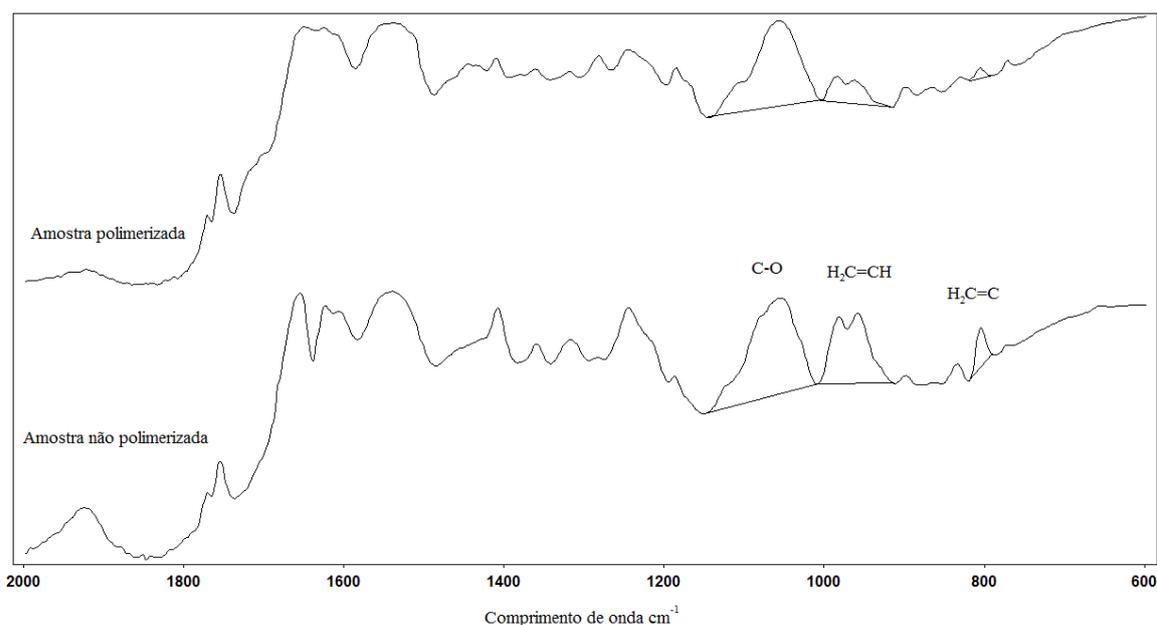


Figura 24: Espectro de infravermelho para o grupo G2 antes e após a polimerização.

Tabela 5: Grau de Conversão calculados por RT-FTIR para os grupos experimentais. Valores expressam média \pm desvio padrão para n=3.

	GC	G1	G2	G3	G4
Grau de Conversão (α^f)	$54,40 \pm 5,09$	$76,74 \pm 4,92$	$52,29 \pm 14,45$	$54,71 \pm 13,10$	$57,52 \pm 15,88$

GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).

O grupo G1 apresentou maior conversão que os demais grupos, o que era de se esperar visto que trata-se da acrilamida HEAM pura, isto é, a fotopolimerização leva a formação de um polímero linear e sendo um monômero com baixa massa molar a difusividade no meio reacional fica facilitada, permitindo a conversão de um número maior de monômeros. Quando se adiciona o monômero tetrafuncional, BisFenil, a conversão sofre uma queda considerável, que está relacionada com a formação da reticulação que acaba por dificultar a difusão da cadeia em propagação. Não se observa diferença na conversão entre os grupos G2 a G4 e o GC.

5.2.3.2 Análise calorimétrica (DSC-PCA)

A técnica fotocalorimétrica via DSC é sensível a qualquer variação de calor, o que possibilita a investigação do comportamento cinético de uma reação fotoativada. A cinética de formação de uma rede polimérica se torna um tanto complexa pelo fato de apresentar fatores não observados em uma polimerização linear, tal como a autoaceleração que faz com que a taxa aumente consideravelmente desde o início da reação atingindo assim um máximo.⁶⁷

Os parâmetros importantes que caracterizam uma curva cinética são: $Rp^{máx}$, taxa de polimerização máxima; α_{Rm} , conversão na $Rp^{máx}$; t_{Rm} , o tempo na $Rp^{máx}$; e α^f a conversão final das duplas ligações.

A Figura 25 mostra a curva de conversão para os grupos experimentais com diferentes concentrações do monômero BisFenil em acrilamida HEAM. O grupo controle (GC) apresentou maior conversão final apesar de possuir em grande quantidade (67%) o BisGMA, um monômero volumoso que em contra partida apresenta uma maior reatividade (como observado no valor da sua energia de ativação). O monômero HEMA também presente neste grupo em concentração de (33%), é bifuncional e possui baixa massa molar, o que viabiliza a sua difusão ao longo da rede polimérica, permitindo assim a reação de um número maior de duplas ligações.

A acrilamida HEAM (G1), quando homopolimerizada, apresenta uma elevada reatividade no primeiro minuto de reação, com uma curva mais inclinada nesta região. Porém com o tempo, a curva desacelera rapidamente conferindo ao grupo uma menor conversão final. Esse efeito pode ser explicado pela forte interação que existe entre o monômero e a

cadeia do polímero, onde apesar da HEAM apresentar uma baixa massa molecular, a sua difusão fica dificultada pelas interações via ligações de hidrogênio entre os grupos amida assim como do grupo amida com o grupo hidroxila do substituinte¹¹⁶.

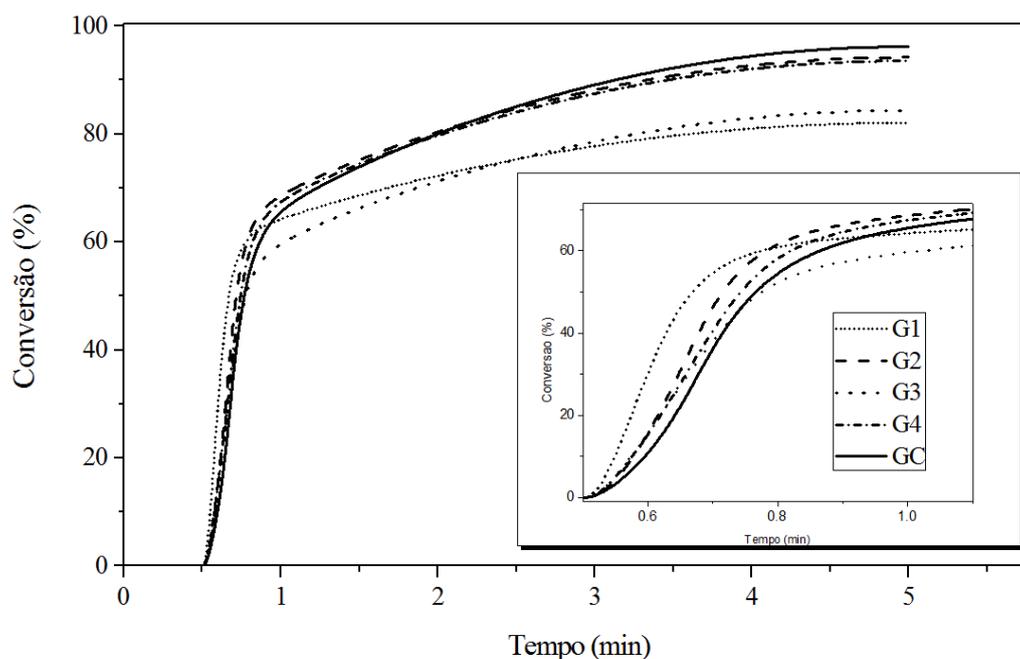


Figura 25: Grau de conversão em função do tempo de irradiação para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).

Por outro lado, na presença de BisFenil, observa-se um aumento da conversão final para os grupos G2 e G4 enquanto para o grupo G3, a conversão é semelhante a HEAM pura. A presença da BisFenil causa uma diminuição inicial da reação em comparação com a HEAM pura, e a curva sofre um deslocamento para tempos maiores com o aumento da concentração da bis(metacrilamida) (Figura 25). Isto é facilmente compreendido pelo aumento do grau de reticulação do polímero formado. Entretanto, a presença da BisFenil, contribuiu para uma maior conversão final nos casos dos grupos G2 e G4. Este resultado, não era esperado, já que a BisFenil apresenta uma estrutura molecular rígida, com massa cerca de 2,9 vezes a da HEAM e, por isso possui baixa difusividade na rede polimérica. Cabe porém salientar, que o cálculo de conversão (ver seção experimental) emprega um valor teórico para a metacrilamida

de $-35,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 2,4 vezes inferior ao utilizado para a acrilamida ($-82,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e, isto pode estar ocasionando este desvio.

Os valores da taxa de polimerização em função do tempo de reação está demonstrado na Figura 26. Observa-se um aumento abrupto na taxa de polimerização para todos os grupos, uma característica do processo de formação de rede conhecido como autoaceleração⁶⁷. Neste momento a taxa de terminação é baixa e isso faz com que aumente a taxa de propagação até alcançar um ponto máximo e cair rapidamente. A queda da taxa ocorre em função da mobilidade das moléculas, visto que o meio reacional se tornou mais viscoso, ocorrendo desta forma a vitrificação do polímero⁶².

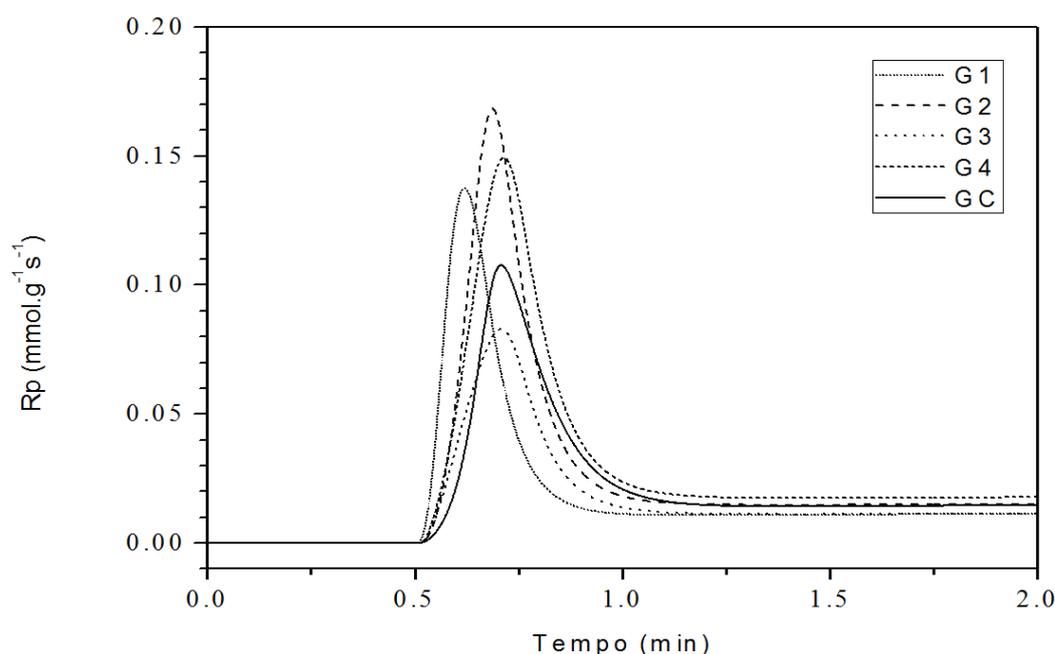


Figura 26: Taxa de polimerização em função do tempo de irradiação para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).

Na Figura 27 observa-se um comportamento linear da taxa de polimerização em função da conversão até cerca de 30% conversão, apresentando uma aceleração constante até atingir a taxa máxima de polimerização e decair quase que uniformemente. O decaimento se dá pela diminuição da concentração do monômero e a formação de uma rede altamente reticulada e viscosa. No entanto, essa queda não indica que a reação foi completa. A polimerização continua, porém a uma taxa mínima.

Conforme esperado, a baixas conversões a HEAM apresenta maior taxa de polimerização, porém atinge o seu máximo a uma menor conversão, da mesma forma o GC possui a menor taxa de polimerização inicial, já que apresenta o maior teor de monômero tetrafuncional (BisGMA) formando o polímero mais reticulado, isto é com maior T_g (ver Tabela 8)

Usualmente na odontologia adesiva, os monômeros necessitam ter elevadas conversões em um curto espaço de tempo^{1, 5, 7, 10}. Com base nisto a Tabela 6 apresenta as conversões dos grupos experimentais para 5 min de irradiação, o que corresponde à conversão final (α^f); para o tempo de 1 min, o mesmo tempo utilizado na técnica de IR; e as taxas máximas de polimerização ($R_p^{máx}$) com os seus respectivos tempos (t_{Rm}).

O grupo controle (GC) apresentou a maior conversão com 5 min de irradiação, o que está relacionado à elevada reatividade do BisGMA juntamente com a facilidade de difusão do monômero HEMA, que possui baixa massa molecular, através da rede polimérica. A acrilamida HEAM (G1) apresentou o menor valor de conversão para o mesmo tempo de irradiação, porém o tempo para atingir a taxa máxima (t_{Rm}) foi menor.

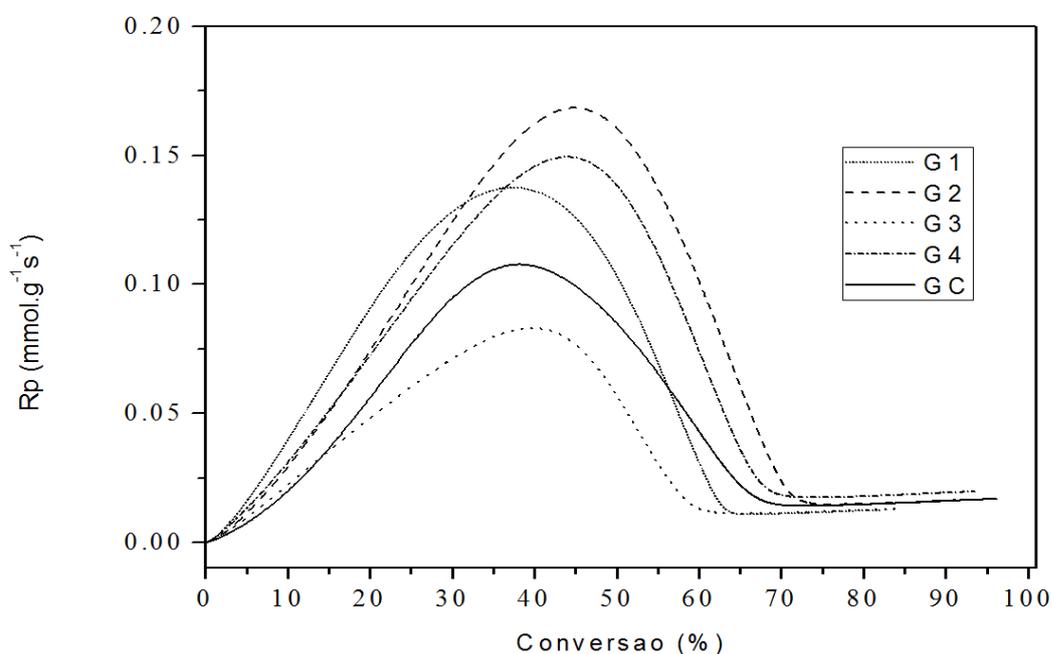


Figura 27: Taxa de polimerização em função do grau de polimerização para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).

Na medida em que se adiciona o BisFenil na HEAM, a conversão ao final dos 5 min de irradiação aumenta, se aproximando ao valor do grupo controle. A $Rp^{máx}$ apresenta uma relação direta com a conversão final, porém na medida em que se aumenta a concentração da bis(metacrilamida) ocorre um retardo, ou seja o tempo necessário para atingir a taxa máxima aumenta. Este efeito se dá pelo aumento do grau de reticulação, que afeta tanto a difusão das espécies reativas quanto a taxa de polimerização. Os resultados obtidos para o grupo G3 mostram certa discordância em relação a este fato, mas provavelmente deve-se a erro experimental.

Tabela 6: Taxa de Polimerização máxima ($Rp^{máx}$) e Conversão via análise de DSC-PCA para diferentes tempos de fotoativação dos grupos experimentais

	Conversão (%)			$Rp^{máx}$ (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	t_{Rm}
	5 min (α')	1min	α_{Rm}		
GC	96	74	38	$1,08.10^{-4}$	0,71
G1	82	69	37	$1,38.10^{-4}$	0,61
G2	94	75	45	$1,68.10^{-4}$	0,69
G3	84	66	40	$8,31.10^{-5}$	0,70
G4	94	75	44	$1,49.10^{-4}$	0,71

GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).

As cinéticas de fotopolimerização obtidas por DSC-PCA e IV não necessariamente apresentam resultados compatíveis. A ausência do controle da temperatura durante as análises de IV e a diferença na quantidade de material empregado nas duas técnicas podem resultar em diferentes cinéticas¹¹⁷.

A reação de fotopolimerização depende de vários fatores, tais como a intensidade da luz irradiante, a espessura do filme, temperatura e atmosfera em que ocorre a reação^{1, 82}. Ao analisar a mudança química de uma amostra durante o processo de fotopolimerização por IV, a técnica não permite controlar a temperatura reacional, assim como a espessura do filme que acabam sendo fatores que influenciam diretamente na reação. A presença de oxigênio também causa uma diminuição da taxa de formação de radicais¹. Na fotocalorimetria pode-se controlar

a temperatura, por se basear em uma condição isotérmica, o efeito do oxigênio, porém o fato do porta amostra do aparelho ser de alumínio, ao irradiar uma luz sobre a amostra, o fluxo de irradiação é refletido pela panelinha de alumínio transferindo uma energia adicional para a reação de polimerização. Portanto a energia efetivamente absorvida pela amostra é maior no caso do DSC-PCA¹¹⁷.

Existem apenas alguns exemplos de estudos de cinética de fotopolimerização que comparam as duas técnicas analíticas¹¹⁸⁻¹¹⁹. A conversão final de resinas epóxi apresentou uma grande diferença nos dados obtidos por DSC-PCA e por espectroscopia de IV, os autores, no entanto não fizeram qualquer explicação a respeito dos diferentes resultados encontrados para as duas técnicas¹²⁰.

No presente trabalho foi utilizado as duas técnicas para avaliação do processo cinético da reação de fotopolimerização da bis(metacrilamida) BisFenil. Os valores de conversão final obtidos por IV foram consideravelmente inferiores aos dos obtidos por DSC-PCA como pode ser observados nas Tabelas 5 e 6. Além do erro relacionado às diferenças nas técnicas, tem-se uma diferença na intensidade da fonte de irradiação, visto que nas análises de fotocalorimetria foi utilizado uma intensidade de luz inferior à utilizada na IV, e por esse motivo os valores não podem ser comparados entre si.

5.2.4 Caracterização Mecânica

O efeito do grau de reticulação das amostras foi investigado nos ensaios de flexão e nas análises dinâmico-mecânicas (DMA).

Na Tabela 7 são apresentados os valores do módulo elástico (Young) e das tensões máximas para cada grupo experimental obtidos no teste de resistência à flexão. Na Figura 28 tem-se a representação estatística dos valores obtidos para resistência à flexão dos grupos experimentais. O gráfico relaciona as medianas, linha no interior das caixas, facilitando a visualização da dispersão das amostras. Na medida em que se aumenta a concentração do monômero BisFenil, tanto o módulo quanto a tensão sofre um aumento considerável, onde o G3, que possui 7% de reticulante, foi o que apresentou os valores mais próximos do GC. Este fato pode ser comprovado visto que na análise estatística esses dois grupos não apresentam diferença significativa tanto para resistência à flexão, quanto para módulo elástico. Como observado na Tabela 7 e na Figura 28, o grupo GC, que representa uma referência ao material odontológico aplicável, apresentou diferença estatisticamente significativa entre os grupos

G1, G2, e G4 tanto na resistência à flexão, quanto no módulo elástico. O módulo e a resistência à flexão do G4 pode ter sofrido um abaixamento por estar no limite da solubilidade da BisFenil na HEAM. A bis(metacrilamida), neste caso, acaba agindo como uma impureza, gerando um ponto de tensão ou mesmo defeito, afetando diretamente as propriedades mecânicas do polímero.

Tabela 7: Módulo elástico para os grupos experimentais Valores expressam média \pm desvio padrão para n=10

Grupos experimentais	Módulo Elástico (GPa)
GC	1,77 \pm 0,15 b
G1	0,97 \pm 0,34 a
G2	1,02 \pm 0,16 a
G3	1,54 \pm 0,11 bc
G4	1,37 \pm 0,13 ac

GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%). GPA= Unidade de Tensão Gigapascal (equivalente a 1000 Megapascal)*Letras diferentes após a média indicam diferença estatisticamente significativa entre os grupos ($p < 0,05$) segundo Análise de Variância uma via e método complementar de Tukey.

Na análise dinâmico-mecânica (DMA) foi possível observar o comportamento viscoelástico de cada grupo em estudo avaliando a dependência do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e a tangente de delta ($\tan \delta$) com a temperatura. A análise dinâmico-mecânica tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas às mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares, e consiste na aplicação de tensões oscilatórias, normalmente senoidais. Isso permite a separação da contribuição elástica e viscosa em materiais viscoelásticos em função tanto da temperatura quanto do tempo. As relaxações normalmente estão relacionadas com às mudanças conformacionais de grupos e cadeias poliméricas, resultantes de rotações em torno de ligações químicas¹²¹.

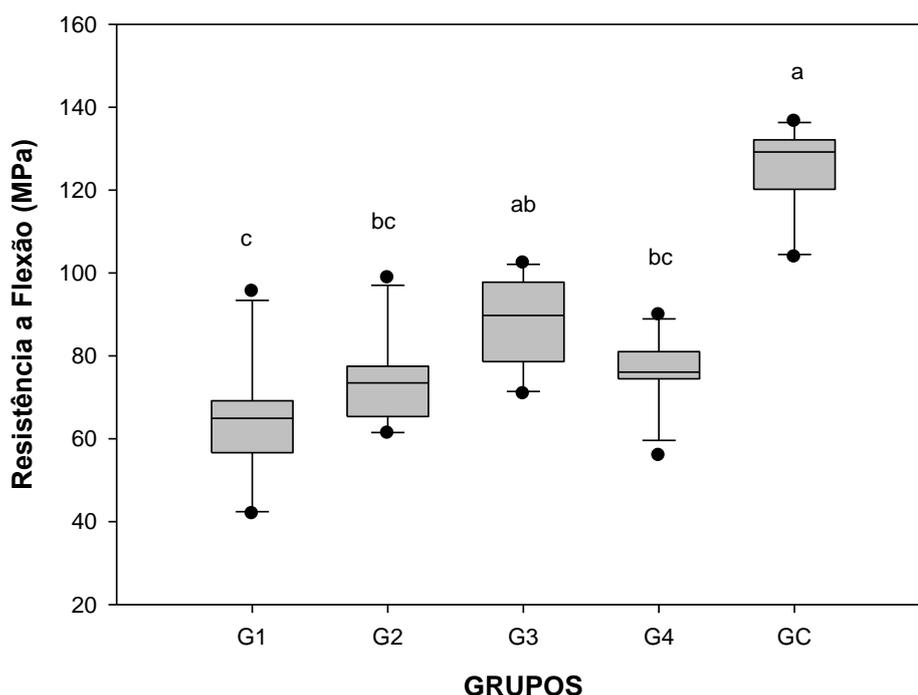


Figura 28: Representação gráfica da distribuição de dados para resistência à flexão dos grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%). * Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,05$) entre os grupos segundo o método de Kruskal-Wallis e teste complementar de Dunn.

Na Figura 29 tem-se o módulo de armazenamento ou módulo elástico em função da temperatura para os grupos experimentais da bis(metacrilamida) Bisfenil. Todas as amostras apresentaram um comportamento de polímero reticulado, não se verificando região de escoamento viscoso até 180 °C. Conforme esperado, a amostra GC (maior concentração de monômero tetrafuncional) apresentou o maior módulo na região do platô elástico

Observa-se que o grupo controle (GC) apresenta duas transições principais. Uma a aproximadamente 60°C e outra a 120°C. Sabendo-se que esta amostra é constituída de 33% HEMA e 67% BisGMA, pode-se atribuir estas transições, respectivamente, à temperatura de transição vítrea (T_g) de segmentos flexíveis, onde predominam unidades de HEMA e de segmentos rígidos, constituídos principalmente de BisGMA. O alargamento na região vítrea é característico do grupo metacrílico¹²¹.

Analisando os grupos experimentais, observou-se um aumento do módulo no platô elástico de acordo com o aumento da concentração de BisFenil, isto é, aumento do teor de

reticulante nos polímeros. Na região de 25-35°C (temperatura ambiente) o módulo de armazenamento pouco se diferencia entre os grupos.

O G1, que não possui o monômero tetrafuncional, apresentou menor módulo, na região do platô elástico com uma leve queda até 180 °C, porém sem apresentar região de fluxo viscoso. É importante salientar que no caso das metacrilamidas a presença da ligação NH-CO, favorece a formação de ligações de hidrogênio que atuam como pontos de reticulação termorreversíveis, conferindo a estes polímeros características de materiais reticulados. No caso da HEAM, além da formação de ligações de hidrogênio através da ligação amida (NH-CO), este monômero possui um grupo OH terminal que também pode participar de ligações deste tipo.

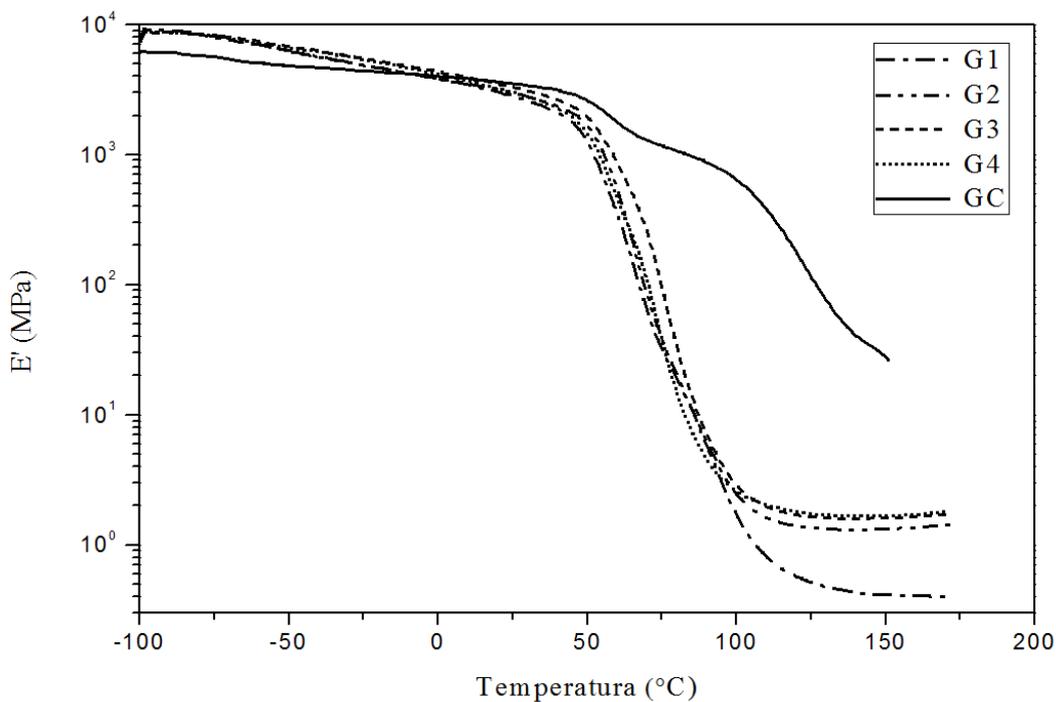


Figura 29: Módulo de armazenamento em função da temperatura para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).

Na Figura 30 são mostradas as curvas do módulo de perda em função da temperatura para os grupos experimentais com a BisFenil e o GC. Observam-se duas transições para os grupos experimentais, uma a baixas temperaturas em torno de -60 °C, correspondente provavelmente a relaxação molecular do grupo pendente do monômero acrilamida (transição

β) e outra próxima a 50°C relacionada à relaxação da cadeia molecular, isto é, a transição vítrea, que tende a se alargar a medida que aumenta a concentração de BisFenil.

Para o grupo controle também verifica-se o mesmo comportamento para a presença da relaxação β , pois o monômero HEMA também possui um grupo pendente. A relaxação correspondente à transição vítrea ocorre a temperatura mais elevada devido ao maior teor de monômero tetrafuncional (BisGMA) e observam-se duas transições, confirmando a presença de dois tipos de domínios com graus de reticulação diferentes.

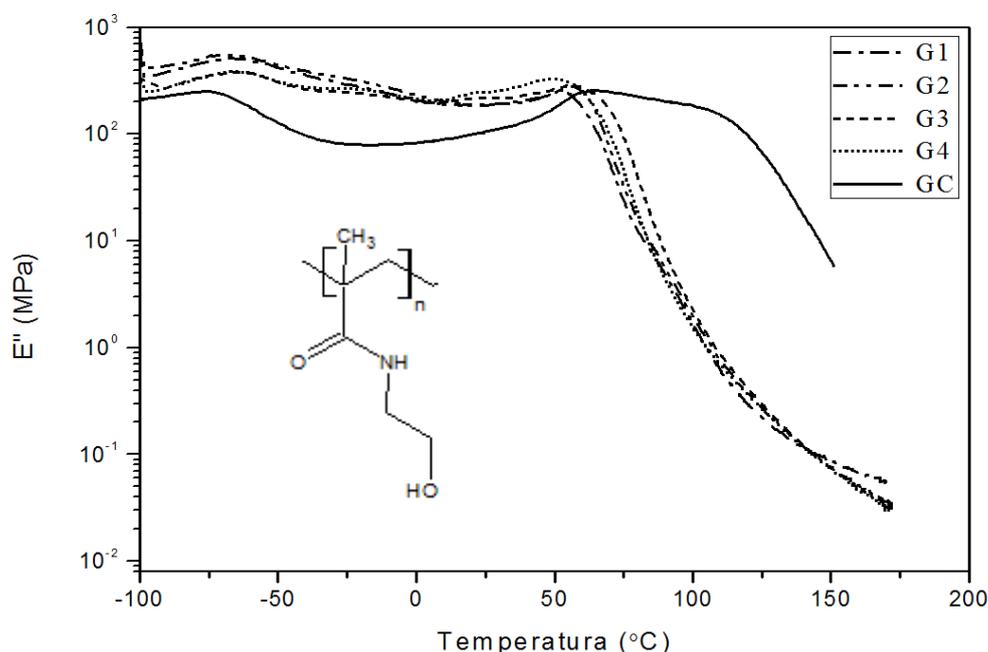


Figura 30: Módulo de perda em função da temperatura para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).

A Figura 31 mostra as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os grupos experimentais com diferentes concentrações da BisFenil, descrevendo o mesmo comportamento descrito para o módulo de perda. Adicionalmente observa-se um pico de relaxação secundária menos pronunciado a -25°C (assinalado no gráfico), a qual pode estar relacionado à cadeia polimérica. Para o grupo G1, na região de transição vítrea, observam-se dois picos de $\tan \delta$, a $69,86$ e $98,51^{\circ}\text{C}$ indicando a presença de diferentes domínios devido a formação de ligações cruzadas termorreversíveis, relacionadas às ligações de hidrogênio entre grupos amida e hidroxila terminal.¹¹⁶

Estas duas transições ainda se observam no grupo G2 e, na medida em que se aumenta concentração da BisFenil (monômero tetrafuncional – reticulante) na HEAM, a $\tan \delta$ se desloca para valores maiores e somente um pico é observado. Com o aumento do grau de reticulação a mobilidade da cadeia polimérica fica restringida, dificultando a labilidade das interações moleculares via ligação de hidrogênio.

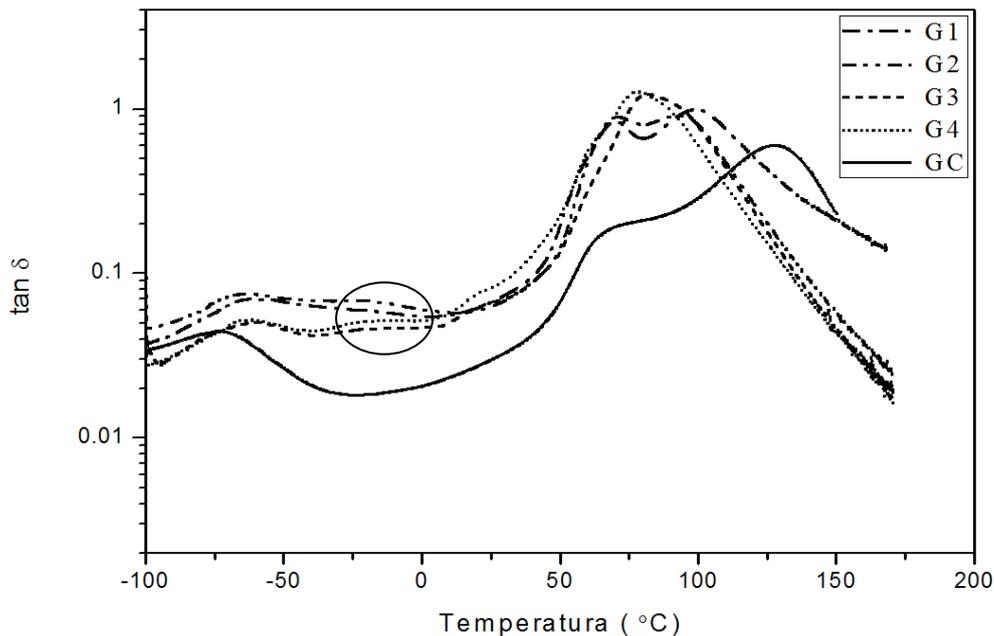


Figura 31: Tangente de delta em função da temperatura para os grupos experimentais GC, HEMA (33%) e BisGMA (67%); G1, HEAM; G2, HEAM (95%) e BisFenil (5%); G3, HEAM (93%) e BisFenil (7%); G4, HEAM 92% e BisFenil (8%).

De acordo com a teoria de elasticidade pode-se determinar a densidade de reticulação (ρ) para polímeros reticulados a partir das propriedades dinâmico-mecânicas, como módulo elástico, conforme a seguinte equação¹²²

$$E' = 3\rho RT$$

onde E' é o módulo elástico (obtido na região do platô elástico, a $T = 90 + T_g$ (K)), R é a constante universal dos gases ($8,314472 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e ρ é a densidade de reticulação. A T_g do polímero foi obtida através do pico máximo na curva do módulo de perda (E'') em função da temperatura.

Na Tabela 8 tem-se os valores de módulos obtidos a partir das análises dinâmico-mecânicas para os grupos experimentais correlacionados com a densidade de reticulação. O grupo G1 apresentou uma densidade de reticulação inferior aos demais por não apresentar reticulações químicas na sua estrutura. Como esperado, na medida em que se aumenta a concentração de monômero multifuncional a densidade de reticulação também aumenta. O grupo GC, composto por BisGMA/HEMA, mostrou-se com um elevado grau de reticulação por apresentar uma concentração considerável de monômero multifuncional (cerca de 67% em massa).

Resultado interessante foi obtido calculando o valor de T_g pelo máximo da curva do módulo de perda. O GC, maior densidade de reticulação apresentou a maior T_g , e a HEAM, menor densidade de reticulação a menor T_g . Porém, o mesmo não se verificou com o aumento da BisFenil, o Grupo G4 apresentou a menor T_g . Este resultado, aparentemente inconsistente, pode indicar a formação de heterogeneidades no material, formação de microgéis gerando regiões altamente reticuladas, principalmente se considerarmos que o limite de solubilidade da BisFenil em HEAM é próximo a 8% em massa.

Tabela 8: Valores da T_g obtidos por DMA e densidade de reticulação para os grupos experimentais da bis(metacrilamida) BisFenil

Grupos	T_g (°C) ^{a)}	$T_g + 90$ (°C)	E' (MPa)	ρ (mol.m ⁻³)
G1	53,49	143,49	0,431	0,042
G2	56,75	146,75	1,318	0,126
G3	58,27	148,27	1,616	0,154
G4	50,79	140,79	1,672	0,162
GC	62,55	152,55	26,369	2,483

A fim de avaliar as diferenças entre as bis(metacrilamida)s, foram confeccionados corpos de prova de misturas contendo 8% em massa das bis(metacrilamida)s: BisHexa, BisDeca e BisDodeca; e 92% em massa de HEAM. As curvas viscoelásticas destas amostras são apresentadas na Figura 32, juntamente com a da BisFenil na mesma concentração. As curvas apresentam comportamento semelhante, sendo a da BisFenil deslocada para maiores temperaturas na região de transição vítrea e no platô elástico. Esse deslocamento está

relacionado com a presença do anel aromático que dificulta a movimentação das cadeias por ser um grupo rígido, conferindo ao polímero uma maior resistência.

A BisHexa, BisDeca e BisDodeca apresentaram valores menores de módulo de armazenamento, visto que possuem estruturas altamente flexíveis facilitando desta forma a movimentação de uma cadeia sobre a outra na região vítrea e até mesmo um menor valor de módulo no platô elástico.

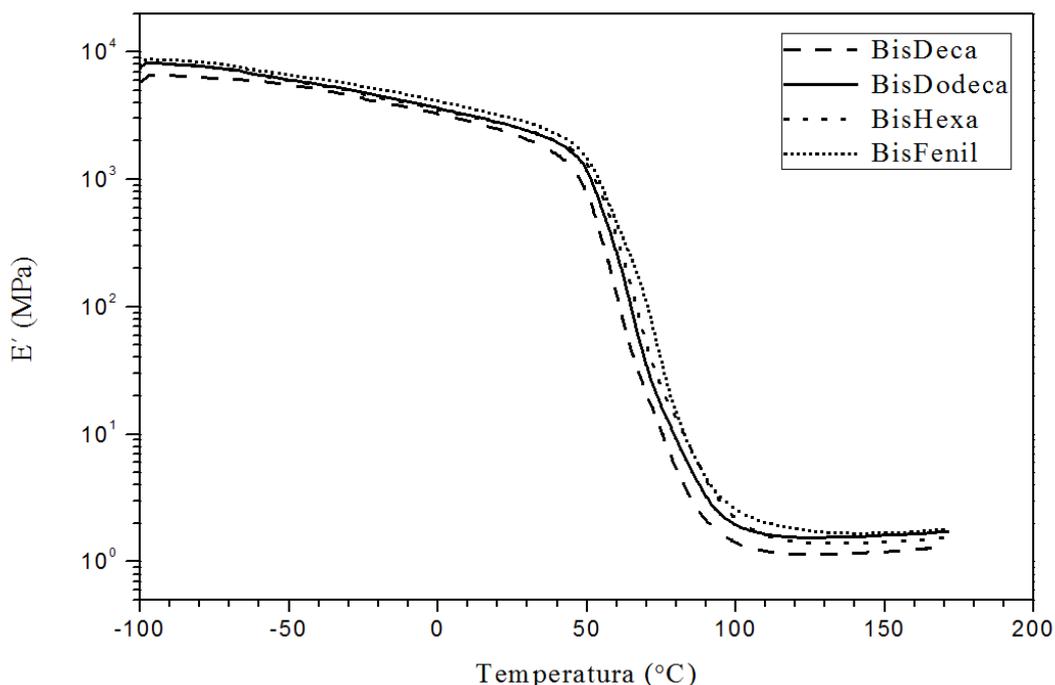


Figura 32: Módulo de armazenamento em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s em acrilamida HEAM

As Figuras 33 e 34 mostram o módulo de perda e a $\tan \delta$ em função da temperatura para as bis(metacrilamida)s em HEAM respectivamente. Ambas as figuras mostram a presença de três processos de relaxação moleculares, dois secundários a -70 e -25 $^{\circ}\text{C}$ (β_2 e β_1) e um primário em torno de 53 $^{\circ}\text{C}$, relacionado a transição vítrea (T_g). Os valores da transição vítrea para os polímeros a partir das bis(metacrilamida)s estão listados na Tabela 9.

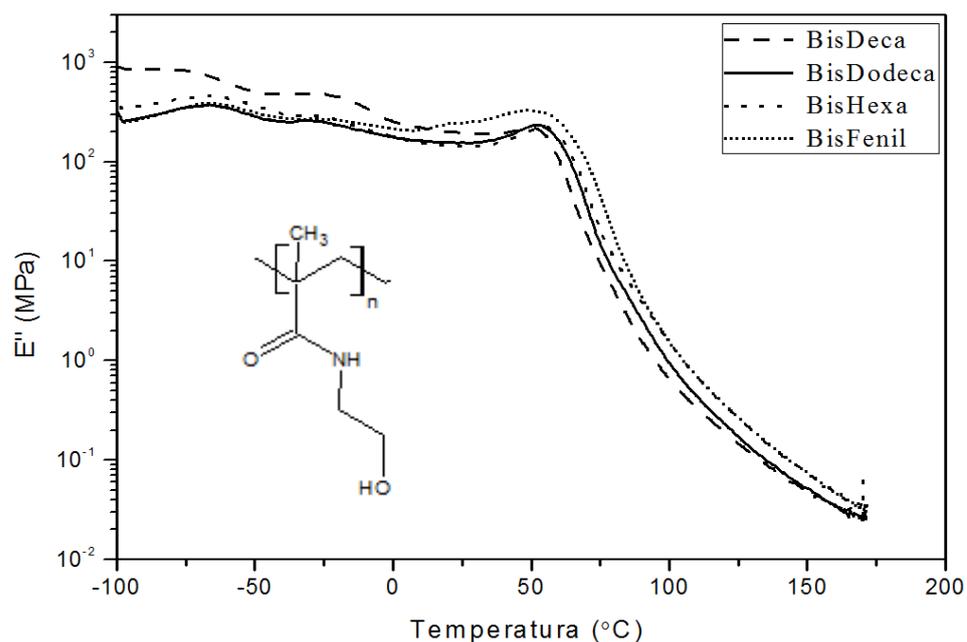


Figura 33: Módulo de perda em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s com acrilamida HEAM.

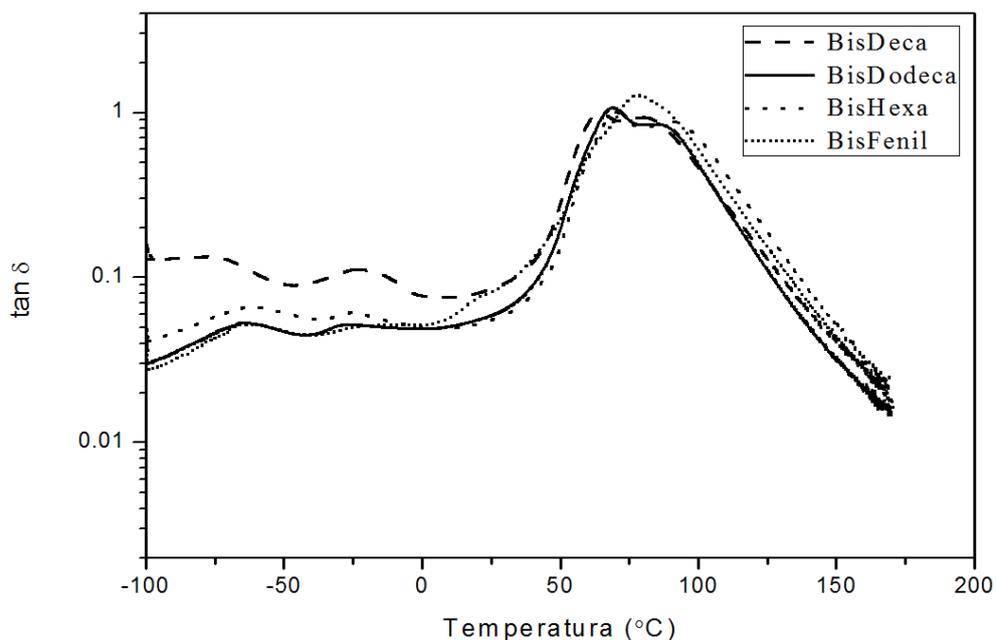


Figura 34: Tangente de delta perda em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s com acrilamida HEAM.

Tabela 9: Valores das transições primárias e secundárias para as bis(metacrilamida)s em HEAM

	β_1 (°C)	β_2 (°C)	T_g (°C)
BisHexa	-23,66	-63,91	55,53
BisDeca	-25,00	-77,36	52,27
BisDodeca	-26,07	-66,14	52,55
BisFenil	-19,92	-65,56	50,79

A BisFenil apresenta valores maiores tanto para E'' quanto para E' quando comparado com as demais bis(metacrilamida)s, que apresentam um segmento flexível entre os grupos polimerizáveis. Na curva de $\tan \delta$, a BisDodeca, BisDeca e BisHexa, apresentam duas transições vítreas e pouco se diferenciam nos valores da $\tan \delta$, assim como nos valores dos módulos, devido a semelhança na estrutura química dos monômeros, que são lineares.

5.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica mede a quantidade e a taxa da mudança na massa de uma material em função da temperatura ou tempo em atmosfera controlada. As medidas são usadas principalmente para determinar a composição de materiais e de prever sua estabilidade térmica em temperatura elevadas. A técnica permite detectar a perda de massa ou ganho devida a oxidação, decomposição ou desidratação¹²³.

Na Figura 35 tem-se o termograma obtido pela análise de TGA do percentual de massa em função da temperatura para os grupos experimentais e controle. A curva mostra uma perda de massa considerável do grupo G1 na região de 100 a 150 °C relacionada à evaporação da água, visto que se trata de um polímero altamente higroscópico, e do monômero residual, uma vez que a HEAM apresenta ponto de ebulição em 130°C e a polimerização não apresenta conversão completa como visto nas seções anteriores. Essa perda também é observada no gráfico da derivada do percentual de perda de massa (Figura 36). Com a adição da BisFenil, não se observa a perda acentuada de água e monômero residual, e a temperatura de degradação sofre um deslocamento para maiores temperaturas, conferindo ao material uma maior estabilidade térmica. Esse deslocamento é proporcional à concentração de monômero tetrafuncional, ou seja, a densidade de reticulação. O grupo GC apresentou uma maior estabilidade térmica por se tratar de um polímero com elevada densidade de reticulação

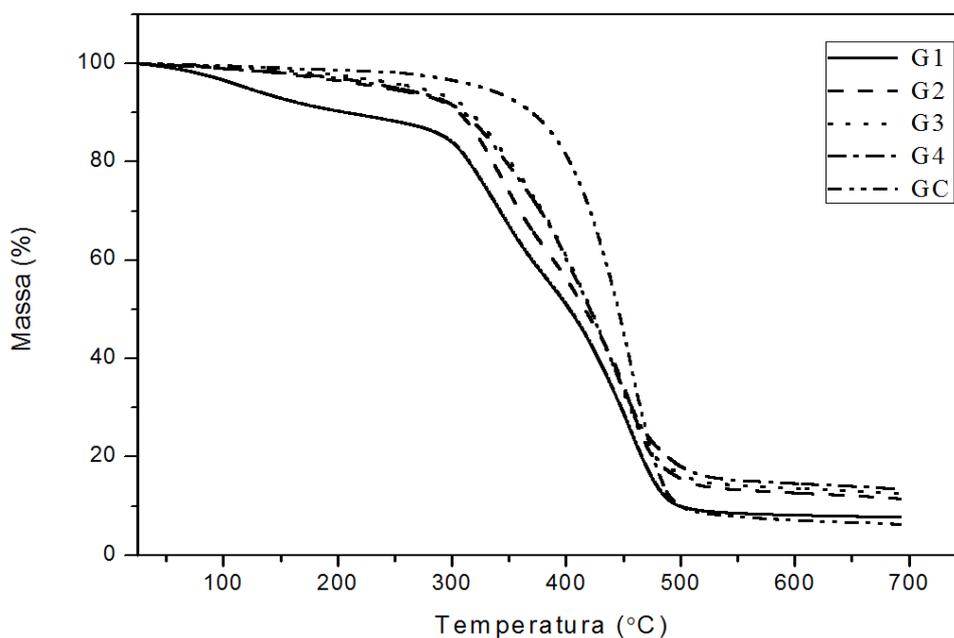


Figura 35: Termograma de TGA; percentual de massa em função da temperatura para os grupos experimentais. (10°C/min, N₂)

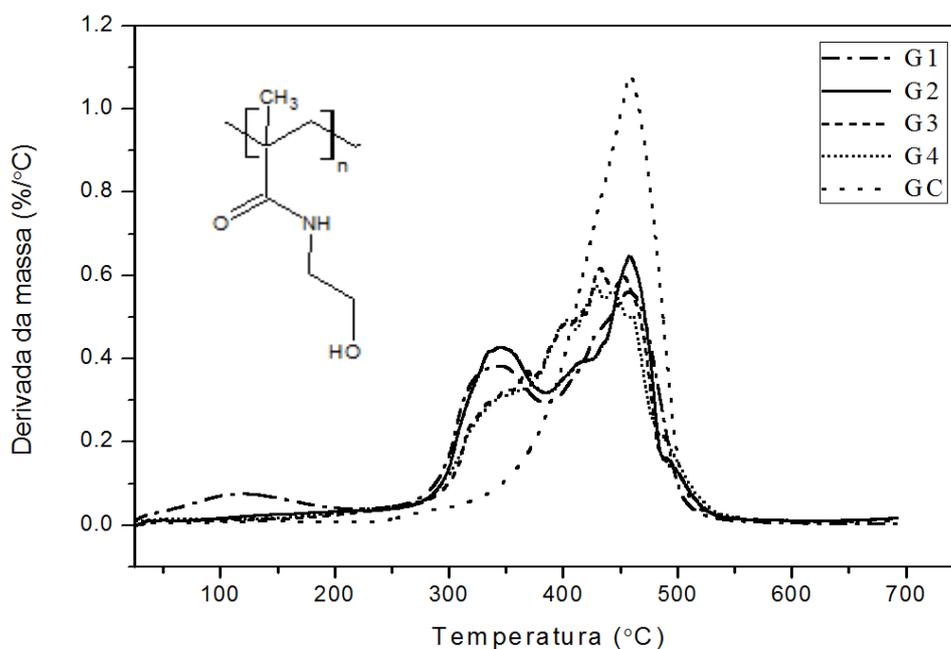


Figura 36: Derivada do percentual de massa em função da temperatura dos grupos experimentais.

Ao observar o gráfico da derivada da perda de massa (Figura 36) nota-se que a acrilamida HEAM (G1) possui, além da perda de água, dois picos característicos de perda de massa a 343 e a 455°C. A primeira perda trata-se da degradação do grupo pendente ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) e a segunda, à degradação da cadeia principal do polímero. Na presença da BisFenil, o pico em 343°C vai perdendo a intensidade de acordo com o aumento da concentração do monômero multifuncional (menor quantidade de HEAM) e desloca-se para maiores temperaturas, pois trata-se agora de um polímero com diferentes graus de reticulação. A formação de uma rede polimérica conferiu ao material uma maior estabilidade justamente pela interligação das cadeias.

Para o GC, observa-se somente uma perda de massa, devido ao alto grau de reticulação do material.

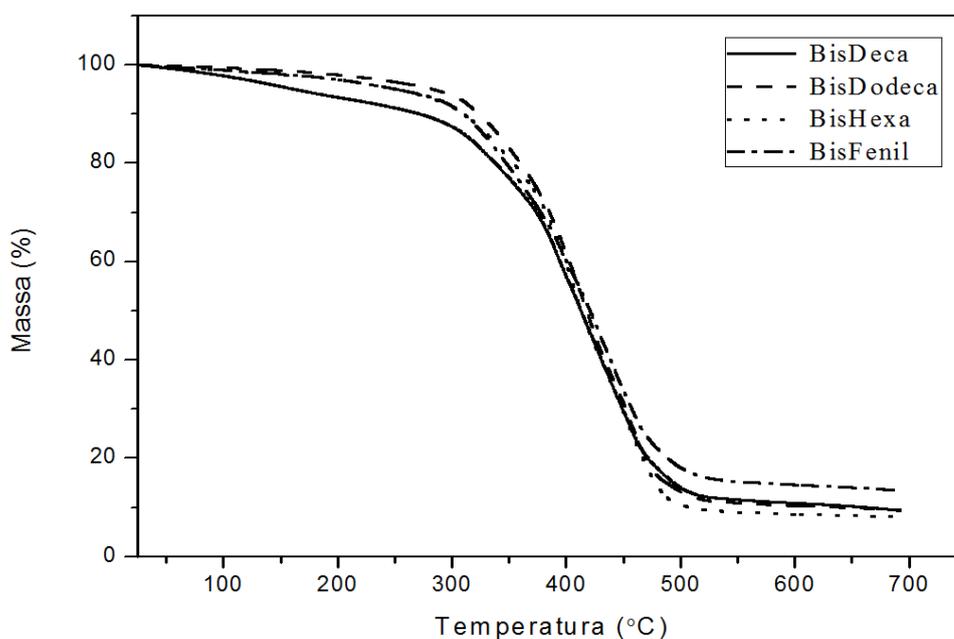


Figura 37: Termograma de TGA; percentual de massa em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s na acrilamida HEAM (10°C/min, N₂)

Na Figura 37 é apresentado o comportamento térmico das bis(metacrilamida)s BisDodeca, BisDeca, BisHexa e BisFenil (8% (m/m) em acrilamida HEAM). A BisDeca mostrou uma perda de massa na região de 100 a 150°C relacionado a evaporação de água e HEAM residual, que pode ser referente a uma baixa conversão. As demais amidas apresentam comportamento análogo até a temperatura de 450°C. A BisFenil obteve maior massa final devido aos resíduos provenientes do anel aromático presente na sua estrutura.

Na derivada do percentual de massa em função da temperatura (Figura 38) é possível observar um pico alargado na região de 100 a 200°C na curva da BisDeca, característico da perda de solvente, seguido de outro pico aproximadamente em 343°C da perda do grupo pendente para todas as amidas.

Verifica-se um pequeno aumento de estabilidade térmica da BisFenil (metacrilamida com estrutura aromática, mais estável) em relação as demais metacrilamidas, que apresentam estrutura alifática .

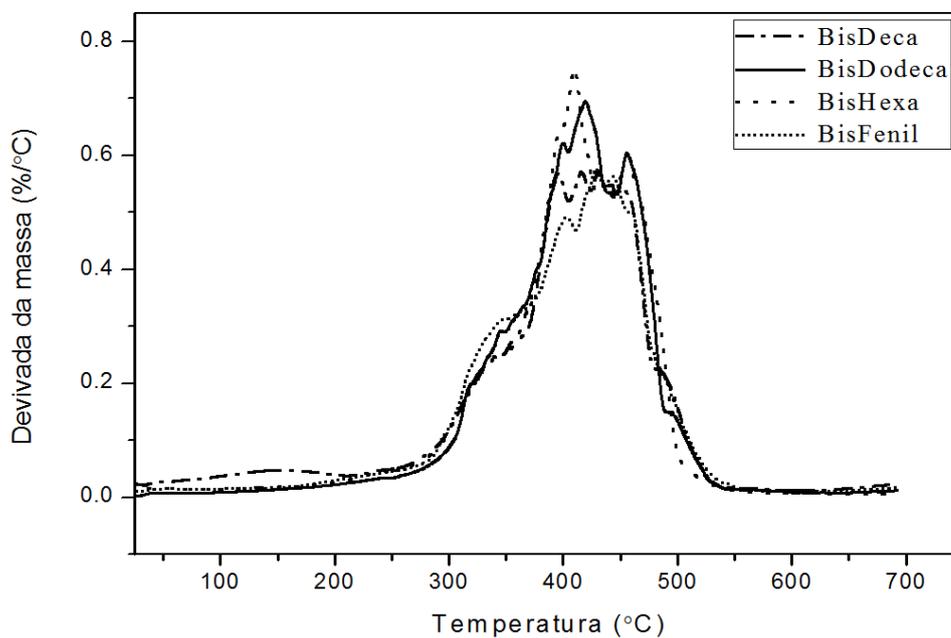


Figura 38: Derivada do percentual de massa em função da temperatura para 8% das bis(metacrilamida)s na acrilaminda HEAM

6. Conclusão

O presente estudo sintetizou eficientemente bis(metacrilamida)s com diferentes tipos de espaçadores e reatividades com a finalidade de se obter monômeros com potencial aplicação em materiais restauradores odontológicos. Além de serem mais reativas que os ésteres utilizados como referência, as amidas apresentaram elevadas conversões, um fator muito importante para os materiais dentários. As propriedades mecânicas dos polímeros à base de amida se mostraram próximas da formulação referência, porém ainda se faz necessário a realização de outros estudos para a utilização destas bis(metacrilamida)s nas formulações de materiais restauradores.

7. Referências Bibliográficas

1. Andrzejewska, E., Photoinitiated polymerization of multifunctional monomers. *Polimery* **2001**, 46, (2), 88-99.
2. Dickens, S. H.; Stansbury, J. W.; Choi, K. M.; Floyd, C. J. E., Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules* **2003**, 36, 6043-6053.
3. Fouassier, J.-P.; Rabek, J. F., Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Practical aspects and applications. *Elsevier Applied Science* **1993**, 4, 387-486.
4. Ogliari, F. A.; da Silva, E. O.; Lima, G. S.; Madruga F C; Henn, S.; Bueno, M.; Ceschi, M. A.; Petzhold, C. L.; Piva, E., Synthesis of phosphate monomers and bonding to dentin: Esterification methods and use of phosphorus pentoxide. *Journal of Dentistry* **2008**, 36, 171-177.
5. Deb, S., Polymers in dentistry. *Proc Inst Mech Eng H* **1998**, 212, (6), 453-64.
6. De Munck, J.; Van Landuyt, K.; Peumans, M.; Poitevin, A.; Lambrechts, P.; Braem, M.; Van Meerbeek, B., A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: method and results. *Journal of Dental Research* **2005**, 84 (2), 118-132.
7. Moszner, N.; Salz, U.; Zimmermann, J., Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater* **2005**, 21, (10), 895-910.
8. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B., *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons: 2001; Vol. 2.
9. Fouassier, J. P.; Loughnot, D. J., *Time-Resolved Laser Spectroscopy of Synergistic Processes in Photoinitiators of Polymerization*. 1990; Vol. 417.
10. Landuyt, K. L. V.; Snauwaert, J.; Munck, J. D.; Peumans, M.; Yoshida, Y.; Poitevin, A.; Coutinho, E.; Suzuki, K.; Lambrechts, P.; Meerbeek, B. V., Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials* **2007**, 28, 3757-3785.
11. IKEMURA, K.; ENDO, T., A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. *Dental Materials Journal* **2010**, 29, (5), 481-501.
12. Van Landuyt, K. L.; Yoshida, Y.; Hirata, I.; Snauwaert, J.; De Munck, J.; Okazaki, M.; Suzuki, K.; Lambrechts, P.; Van Meerbeek, B., Influence of the Chemical Structure of Functional Monomers on Their Adhesive Performance. *J Dent Res* **2008**, 87, (8), 757-761.
13. Kigel, M. Y.; Kofman, M.; Vishkina, T. V.; Wekilsky, K. C. Method and apparatus for treating contaminated water. 6,159,365, 2000.
14. Moffett, R. H. Method for treatment of substantially aqueous fluids derived from processing inorganic materials. 2000.
15. McDonald, A. R. F. Flocculation of acid leach slurries. 1986.
16. Guerro, G.; Dauplaise, D.; Bazaj, R. Methods and agents for improving paper printability and strength 1998.
17. Hayakawa, T.; Horie, K., Adhesiveness of amide monomers to tooth substrate. *Dent Mater J* **1991**, 10, (2), 165-171.
18. Hayakawa, T.; Endo, H.; Nagashima, M.; Yuda, M.; Horie, K., Studies on adhesion to tooth substrate. II. Synthesis and adhesiveness of monomers that have amide groups. *Dent Mater J* **1986**, 5, (2), 217-224.
19. Nishiyama, N.; Suzuki, K.; Takahashi, K.; Nemoto, K., The pKa effects of the carboxylic acid in N-methacryloyl-omega-amino acid on the demineralization and bond strengths to the teeth. *Biomaterials* **2004**, 23, (25), 5441-5447.
20. Nishiyama, N.; Suzuki, K.; Asakura, T.; Nakai, H.; Yasuda, S.; Nemoto, K.; 1996;31(3);: 379-84., The effects of pH on N-methacryloyl glycine primer on bond strength to acid-etched dentin. *J Biomed Mater Res* **1996**, 31, (3), 379-384.

21. Itou, K.; Torii, Y.; Nishitani, Y.; Ishikawa, K.; Suzuki, K.; Inoue, K., Effect of self-etching primers containing N-acryloyl aspartic acid on dentin adhesion. *J Biomed Mater Res* **2000**, 51, (4), 569-574.
22. Torii, Y.; Itou, K.; Nishitani, Y.; Yoshiyama, M.; Ishikawa, K.; Suzuki, K., Effect of self-etching primer containing N-acryloyl aspartic acid on enamel adhesion. *J Dent Res* **2003**, 82, (4), (253-258).
23. Yoshida, H.; Nishiyama, N., Development of self-etching primer comprised of methacrylamide, N-methacryloyl glycine. *Biomaterials* **2003**, 24, (28), 5203-5207.
24. Nishiyama, N.; Suzuki, K.; Asakura, T.; Komatsu, K.; Nemoto, K.; 2001;80(3):855–9., Adhesion of N-methacryloyl-omega-amino acid primers to collagen analyzed by ¹³C NMR. *J Dent Res* **2001**, 80, (3), 855-859.
25. Nishiyama, N.; Asakura, T.; Suzuki, K.; Komatsu, K.; Nemoto, K., Bond strength of resin to acid-etched dentin studied by ¹³C NMR: interaction between N-methacryloyl-omega-amino acid primer and dentinal collagen. *J Dent Res* **2000**, 79, (3), 806-811.
26. Nishiyama, N.; Asakura, T.; Suzuki, K.; Sato, T.; Nemoto, K., Adhesion mechanisms of resin to etched dentin primed with N-methacryloyl glycine studied by ¹³C-NMR. *J Biomed Mater Res* **1998**, 40, (3), 458-463.
27. Jin, S.; Mungana, P. M.; Gonsolves, K. E., Synthesis of polyamides and polyureas containing leucine–tyrosine linkages *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 499.
28. Mungana, P. M.; Gonsolves, K. E., Synthesis of Polyamides Containing Tyrosine-Leucine Linkages *J. Macromol. Sci.:Pure Appl. Chem.* **1996**, A33, 541.
29. Koyama, E.; Sanda, F.; Endo, T., Syntheses and radical polymerization of methacrylamides derived from optically active amino alcohols. *Macromol. Chem. Phys* **1997**, 198, 3699-3707.
30. Anbarasan, R.; Arvind, P.; Dhanalakshmi, V., Synthesis and characterization of Polymethacrylamide–Clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, n/a doi: 10.1002/app.33622.
31. Shuster, M.; Turecek, C.; Varga, F.; Lichtenegger, H.; Stampfl, J.; Liska, R., 3D-shaping of biodegradable photopolymers for hard tissue replacement. *Applied Surface Science* **2007**, 254, 1131-1134.
32. Schacht, E. H., Polymer chemistry and hydrogel systems. *Journal of Physics: Conference Series* **2004**, 3, 22-28.
33. Krakovicova, H.; Etrych, T.; Ulbrich, K., HEMA-based polymer conjugates with drug combination. *Eur J Pharm Sci* **2009**, 37, (3-4), 405-12.
34. Hayakawa, T.; Endo, H.; Nagashima, M.; Yuda, M.; Horie, K., Studies on adhesion to tooth substrate. II. Synthesis and adhesiveness of monomers that have amide groups. *Dent Mater J* **1986**, 5, (2), 217-24.
35. Hayakawa, T.; Horie, K., Adhesiveness of amide monomers to tooth substrate. *Dent Mater J* **1991**, 10, (2), 165-71.
36. Glass, P.; Chung, H.; Washburn, N. R.; Sitti, M., Enhanced reversible adhesion of dopamine methacrylamide-coated elastomer microfibrillar structures under wet conditions. *Langmuir* **2009**, 25, (12), 6607-12.
37. Nie, J.; Lovell, L. G.; Bowman, C. N., Synthesis and characterization of N-isopropyl, N-methacryloxyethyl methacrylamide as a possible dental resin. *Biomaterials* **2001**, 22, 535-540.
38. Salz, U.; Zimmermann, J.; Zeuner, F.; Moszner, N., Hydrolytic stability of self-etching adhesive systems. *J Adhes Dent* **2005**, 7, (2), 107-16.
39. Moszner, N.; Fischer, U. K.; Angermann, J.; Rheinberger, V., Bis-(acrylamide)s as new cross-linkers for resin-based composite restoratives. *Dent Mater* **2006**, 22, (12), 1157-62.

40. Moszner, N.; Zeuner, F.; Angermann, J.; Fischer, U. K.; Rheinberger, V., Synthesis and Radical Polymerization of Hydrolytically Stable Crosslinking Monomers. *Macromol. Chem. Eng.* **2003**, 288, (8), 621-628.
41. Odian, G., *Principles of Polymerization*. 2nd ed.; New York, 1981.
42. Roffey, C. G., Photopolymerization of surface coatings. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1982**, 21, (4), 310.
43. Brinkman, W. T.; Nagapudi, K.; Thomas, B. S.; Chaikof, E. L., Photo-cross-linking of type I collagen gels in the presence of smooth muscle cells: mechanical properties, cell viability, and function. *Biomacromolecules* **2003**, 4, (4), 890-5.
44. Allen, N. S., Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanism and properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry* **1996**, 100, 101-107.
45. Stansbury, F. W., Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent* **2000**, 12, 300-308.
46. Sun, G. J.; Chae, K. H., Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polimery* **2000**, 41, 6205-6212.
47. Park, Y. J.; Chae, K. H.; Rawls, H. R., Development of a new photoinitiator system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater* **1999**, 15, 120-127.
48. Moin Jan, C.; Nomura, Y.; Urabe, H.; Okazaki, M.; Shintani, H., The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *J Biomed Mater Res* **2001**, 58, 42-46.
49. Michelsen, V. B.; Lygre, H.; Skalevik, R.; Tveit, A. B.; Solheim, E., Identification of organic eluates from four polymer-based dental filling materials. *Eur J Oral Sci* **2003**, 3, 263-271.
50. Shintani, H.; Inoue, T.; Yamaki, M., Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins. *Dent Mater* **1985**, 1, 124-126.
51. Taira, M.; Urabe, H.; Hirose, T.; Wakasa, K.; Yamaki, M., Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins. *J Dent Res* **1988**, 67, 24-28.
52. 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.
53. Craig, R. G., Chemistry, composition, and proprieties of composites resins. *Dent Clin North Am* **1981**, 25, 219-239.
54. Genestra, M.; Souza, M. R.; Almeida, R. P.; Machado, T.; Flores, D.; Vasconcelos, P.; Oliveira, R.; Almeida, R. O., Aspectos bioquímicos e biofísicos da utilização de resinas fotopolimerizáveis. *Rev Cons Reg Odontol Pernamb* **2000**, 3, 71-79.
55. Ausavice, K. J., *Phillips Dental Materials*. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. : 1998.
56. Lovell, L. G.; Lu, H.; Elliott, J. E.; Stansbury, J. W.; Bowman, C. N., The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dental Materials* **2001**, 17, (6), 504-511.
57. Lovell, L. G.; Newman, S. M.; Bowman, C. N., The effects of light intensity, temperature and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *Journal Dental Research* **1999**, 78, (8), 1469-1476.
58. Lecamp, L.; Youssef, B.; Bunel, C.; Lebaudy, P., Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity. *Polymer* **1997**, 38, (25), 6089-6096.

59. Nie, J. L. A.; Linden, L. A.; Rabek, J. F.; Ekstrand, J., Photocuring of mono- and difunctional (meth)acrylates with tris [2-(acryloyloxy)ethyl]isocyanurate. *European Polymer Journal* **1999**, 35, (8), 1491-1500.
60. Sideridou, I.; Tserki, V.; Papanastasiou, G., Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* **2002**, 23, (8), 1819-1829.
61. Stevens, M. P., *Polymer chemistry: an introduction*. Oxford University Press: New York, 1999.
62. Nie, J.; Linden, L. A.; Rabek, J. F.; Fouassier, J. P.; Morlet-Savary, F.; Scigalski, F.; Wrzyszczyński, A.; Andrzejewska, E., A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimethacrylate initiated by canforoquinine-n, n-dimethyl-p-toluidine for dental purposes. *Acta Polimerica* **1998**, 49, (4), 145-161.
63. Elliott, J. E.; Lovell, L. G.; Bowman, C. N., Primary cyclization in the polymerization of bis-gma and tegdma: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dental Materials* **2001**, 17, (3), 221-229.
64. Andrzejewska, E.; Bogacki, M. B.; Andrzejewski, M., The autocatalytic model of photopolymerization of dimethacrylates. *Polimery* **2001**, 46, (7-8), 549-551.
65. Cook, W. D., Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphoroquinone amine initiator system *Polymer* **1992**, 33, (3), 600-609.
66. Tsai, P. C.; Meyers, I. A.; Walsh, L. J., Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights. *Dental Materials* **2004**, 20, (4), 364-369.
67. Andrzejewska, E., Calorimetric study of photopolymerisation of divinyl monomers. *Macromolecular Symposia* **2001**, 171, 243-251.
68. Cook, W. D.; Simon, G. P.; Burchill, P. J.; Lau, M.; Fitch, T. J., Curing Kinetics and thermal properties of vinyl ester resins. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 64, (4), 769-781.
69. Peutzfeldt, A.; Asmussen, E., Investigations on polymer structure of dental resinous materials. *Transactions of Academy Dental Materials* **2004**, 18, (1), 81-104.
70. Geurtsen, W.; Leyhausen, G., Chemical-Biological Interactions of the resin monomer triethyleneglycol-dimethacrylate (TEGDMA). *Journal Dental Research* **2001**, 80, (12), 2046-2050.
71. Dewaele, M.; Truffier-Boutry, D.; Devaux, J.; Leloup, G., Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. *Dental Materials* **2006**, 22, (4), 359-365.
72. Ferracane, J. L.; Moser, J. B.; Greener, E. H., Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. *Journal Prosthetic Dentistry* **1985**, 54, (4), 483-487.
73. St-Georges, A. J.; Swift, J. E. J.; Tompson, J. Y.; Heymann, H. O., Irradiance effects on the mechanical properties of universal hybrid and flowable hybrid resin composites. *Dental Materials* **2003**, 19, (5), 406-413.
74. Deb, S.; Sehmi, H., A comparative study of the properties of dental resin composites polymerized with plasma and halogen light. *Dental Materials* **2003**, 19, (6), 517-522.
75. Asmussen, E.; Peutzfeldt, A., Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *Journal Dentistry Research* **2001**, 80, (6), 1570-1573.
76. Rueggeberg, F. A.; F., C. W.; Chan, D. C., Novel approach to measure composite conversion kinetics during exposure with stepped or continuous light-curing. *Journal Esthetic Dentistry* **1999**, 11, (4), 197-205.
77. Rueggeberg, F. A.; R., E. J.; Mettenburg, D. J., Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness. *Journal Esthetic Dentistry* **2000**, 12, (6), 340-349.

78. Bagis, Y. H.; Rueggeberg, F. A., The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dental Materials* **2002**, 16, (16), 244-247.
79. Miyazaki, C. L.; Medeiros, I. S.; Matos, J. d. R.; Filho, L. E. R., Thermal characterization of dental composites by TG/DTG and DSC. *J Therm Anal Calorim* **2010**, 102, 361-367.
80. Zhang, G. Z.; Du, S. H.; Wang, J.; Wang, X. C., Differential scanning calorimetric study on free-radical polymerization of gem-dinitroalkyl acrylates and methacrylate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, 95, (2), 433-436.
81. Behera, D.; Satapathy, H.; Banthia, A. K., Synthesis, purification and curing studies of vinyl ester network. *Pigment & Resin Technology* **2007**, 36, (5), 271-278.
82. Abadie, M. J. M.; Carrera, L. C. M.; Almeida, Y. M. B., Fotocalorimetria: Nova Técnica para Otimização de Formulações Foto-sensíveis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1994**, 19-27.
83. Tryson, G. R.; Shultz, A. R., A calorimetric study of acrylate photopolymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, 17, 2059-2075.
84. Doornkamp, A. T.; Tan, Y. Y., Kinetic study of the ultraviolet-initiated polymerization of a polyester urethane diacrylate by differential scanning calorimetry. *Polymer Communications* **1990**, 31, 362-365.
85. Wang, D.; Carrera, L.; Abadie, M. J. M., Photopolymerization of glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate investigated by differential photocalorimetry and FT-IR. *Eur. Polym. J.* **1992**, 29, (10), 1379-1386.
86. Bogacki, M. B.; Andrzejewska, E.; Andrzejewski, M., Modeling the polymerization kinetics of a dimethacrylate monomer in the after-effect period. *Polimery* **2001**, 46, (10), 721-724.
87. Jakubiak, L.; Sionkowska, A.; Linden, L. A.; Rabek, J. F., Isothermal photo differential scanning calorimetry: crosslinking polymerization of multifunctional monomers in presence of visible light photoinitiators. *J. Therm Anal Calorim* **2001**, 65, 435-443.
88. Wen, M.; Scriven, L. E.; McCormick, A. V., Differential Scanning Calorimetry and Cantilever Deflection Studies of Polymerization Kinetics and Stress in Ultraviolet Curing of Multifunctional (Meth)acrylate Coatings. *Macromolecules* **2002**, 35, 112-120.
89. Silva, G. d.; Mattos, E. d. C.; Nakamura, N. M., Aplicação da calorimetria exploratória diferencial no estudo da cinética de transição transição a-d HMX *Quimica Nova* **2004**, 27, (6), 889-891.
90. Gatti, A.; Rastelli, A. N. S.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y.; Bagnato, V. S., Polymerization of photocurable commercial dental methacrylate-based composites: Photocalorimetry study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, 87, (3), 631-634.
91. Odian, G., *Principles of Polymerization*. 2nd ed.; New York, 1991.
92. Wang, D.; Carrera, L.; Abadie, M. J. M., Photopolymerization of glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate investigated by differential photocalorimetry and FT-IR. *Eur. Polym. J.* **1993**, 29, (10), 1379-1386.
93. Abadie, M. J. M.; Rouby, M., Etude de la photoreactivite de composites dentaires-2. Comparaison entre differents composites *European Polymer Journal* **1994**, 30, (9), 1051-1054.
94. Abadie, M. J. M.; Parfaita, A.; Roubya, M., Etude de la photoreactivite de composites dentaires—1. Effet de la temperature et de l'oxygene. *European Polymer Journal* **1994**, 30, (3), 399-412.
95. Abadie, M. J. M.; Carrera, L. C. M.; Almeida, Y. M., Fotocalorimetria: Nova Técnica para Otimização de Formulações Foto-sensíveis *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1994**, 19-27.

96. Cocione, C. E.; mMalucelli, G.; Frigione, M.; Maffezzoli, A., UV-curable epoxy systems containing hyperbranched polymers: Kinetics investigation by photo-DSC and real-time FT-IR experiments. *Polymer Testing* **2009**, 28, 157-164.
97. Irmouli, Y.; George, B.; Merlin, A., Study of the polymerization of acrylic resins by photocalorimetry: Influence of initiators and irradiation wavelength. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, 91, (3), 675-680.
98. Irmouli, Y.; George, B.; Merlin, A., Study of the polymerization of acrylic resins by photocalorimetry: interactions between UV initiators and absorbers. *J. Therm Anal Calorim* **2009**, 96, 911-916.
99. Neises, B.; Steglich, W., Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, 17, (7), 522-524.
100. Ogliari, F. A.; Ely, C.; Petzhold, C. L.; Demarco, F. F.; Piva, E., Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin *J Dent*, **2007**, 35, (7), 583-587.
101. Ogliari, F. A.; Ely, C.; Lima, G. S.; Conde, M. C.; Petzhold, C. L.; Demarco, F. F.; Piva, E., Onium Salt Reduces the Inhibitory Polymerization Effect From an Organic Solvent in a Model Dental Adhesive Resin. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2008**, 86, 113-118.
102. Alberda van Ekenstein, G. O. R.; Tan, Y. Y., *European Polymer Journal* **1988**, 24.
103. Joshi, R. M., Heats of polymeric reactions. Part I. Construction of the calorimeter and measurements on some new monomers *Journal of Polymer Science* **1962**, 56, (164), 313-338.
104. Dainton, F. S.; Ivin, K. J.; Walmsley, D. A. G., The heats of polymerization of some cyclic and ethylenic compounds *Transactions of the Faraday Society* **1960**, 56, 1784-1792.
105. Wang, W.; McMurray, J. S., A selective method for the preparation of primary amides: Synthesis of Fmoc-4-carboxamidophenylalanine and other compounds *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, (13), 2501-2504.
106. Tanner, D.; Somfai, P., A mild and efficient method for the preparation of n-tosyl amides and lactams *Tetrahedron* **1988**, 44, (2), 613-618.
107. Coronado, R. S.; Badillo, A. V.; García, M. M.; Colón, J. G. G.; Noth, H.; Contreras, R.; Parra, A. F., Hydrogen bonds and preferred conformation of optically active amides **2001**, 543, (1-3), 259-275.
108. Nyeki, O.; Rill, A.; Schön, I.; Orosz, A.; Schrett, J.; Bartha, L.; Nagy, J., Synthesis of peptide and pseudopeptide amides inhibiting the proliferation of small cell and epithelial types of lung carcinoma cells. *Journal of Peptide Science* **1998**, 4, (8), 486-495.
109. Yu, L. M.; Kazazian, K.; Shoichet, M. S., Peptide surface modification of methacrylamide chitosan for neural tissue engineering applications. *J Biomed Mater Res A* **2007**, 82, (1), 243-55.
110. Moszner, N.; Pavlinec, J.; Lamparth, I.; F., Z.; Angermann, J., Synthesis and Radical Polymerisation of 1,3-Bis(methacrylamido)propane-2-yl Dihydrogen Phosphate. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1115-1120.
111. Chan, G. Y. N.; Looney, M. G.; Solomon, D. H.; Veluyitham, S., The synthesis of novel hybrid monomers. *Aust. L. Chem.* **1998**, 51, 31-35.
112. Shea, K. J.; Stoddard, G. J.; Shavelle, D. M.; Wakui, F.; Choate, R. M., Syntheses and characterization of highly cross-linked polyacrylamides and polymethacrylamides. A new class of macroporous polyamides. *Macromolecules* **1990**, 231, (21), 4497-4507.
113. Klee, J. E.; Lehmann, U., N-alkyl-N-(phosphonoethyl) substituted (meth)acrylamides - new adhesive monomers for self-etching self-priming one part dental adhesive. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2009**, 5, -.

114. Sideridou, I.; Tserki, V.; Papanastasiou, G., Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* **2002**, 23, (8), 1819-1829.
115. Fontes, S. T.; Lima, G. S.; Ogluari, F. A.; Bueno, M.; Piva, E., Influência do tipo de solvente presente na composição do *primer* de sistemas adesivos experimentais na estabilidade de união em dentina. *Brazilian Oral Research* **2009**, 23, 302.
116. Nagaraju, M.; Sastry, G. N., Effect of alkyl substitution on H-bond strength of substituted amide-alcohol complexes. *Journal of Molecular Modeling* **2011**, 17, (7), 1801-1816.
117. Corcione, C. E.; Frigione, M.; Maffezzoli, A.; Malucelli, G., Photo – DSC and real time – FT-IR kinetic study of a UV curable epoxy resin containing o-Boehmites. *European Polymer Journal* **2008**, 44, 2010-2023.
118. Clark, S. C.; Hoyle, C. E.; Jonsson, S.; Morel, F.; Decker, C., Photopolymerization of acrylates using N-aliphaticmaleimides as photoinitiators. *Polymer* **1999**, 40, 5063–5072.
119. Lecamp, L.; Houllier, F.; Youssef, B.; Bunel, C., Photoinitiated cross-linking of a thiol-methacrylate system. *Polymer* **2001**, 42, 2727-2736.
120. Cho, J. D.; Kim, Y. S.; Hong, J. W., Dual curing of cationic UV-curable clear and pigmented coating systems photosensitized by thioxanthone and anthracene. *Polymer Test* **2003**, 22, 633-645.
121. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I., Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova* **2005**, 28, (2), 255-263.
122. Ward, I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymer*. John Wiley & Sons: London, 1971.
123. Speyer, R. F., *Thermal analysis of materials*. Marcel Dekker, INC.: New York, 1993.

Anexo I

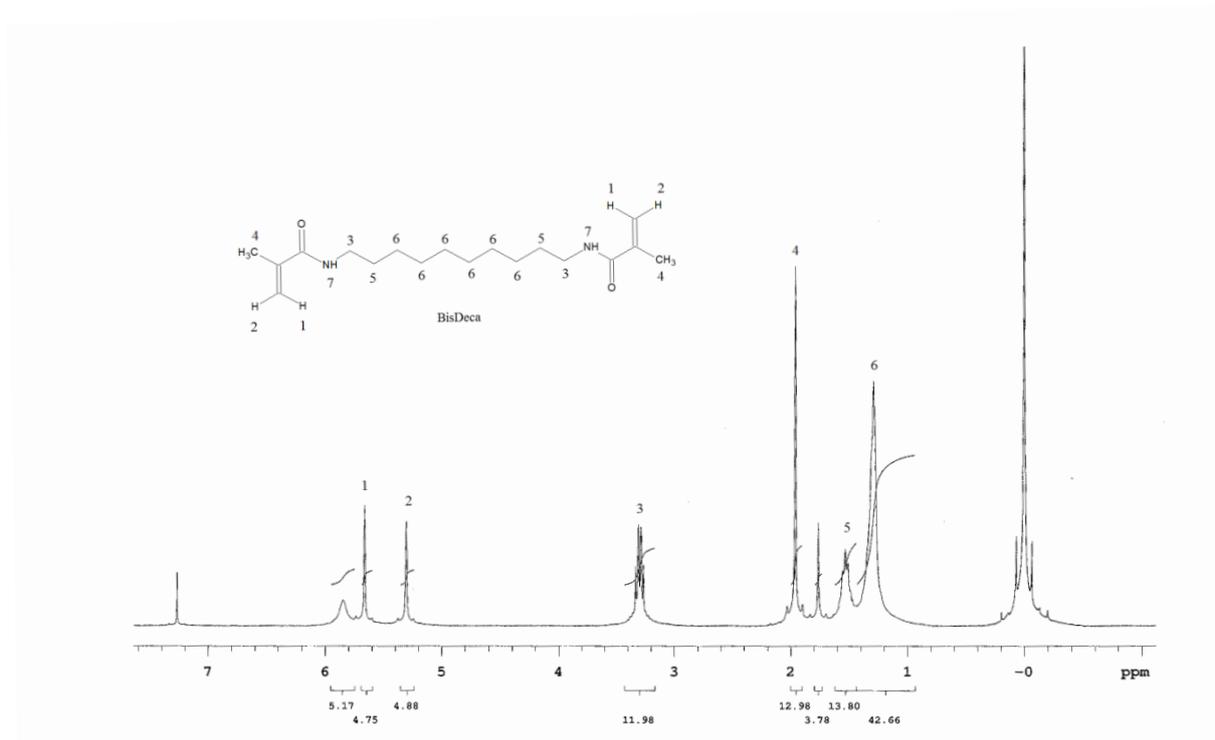


Figura 39: Espectro de RMN de ¹H da BisDeca (300MHz, CDCl₃)

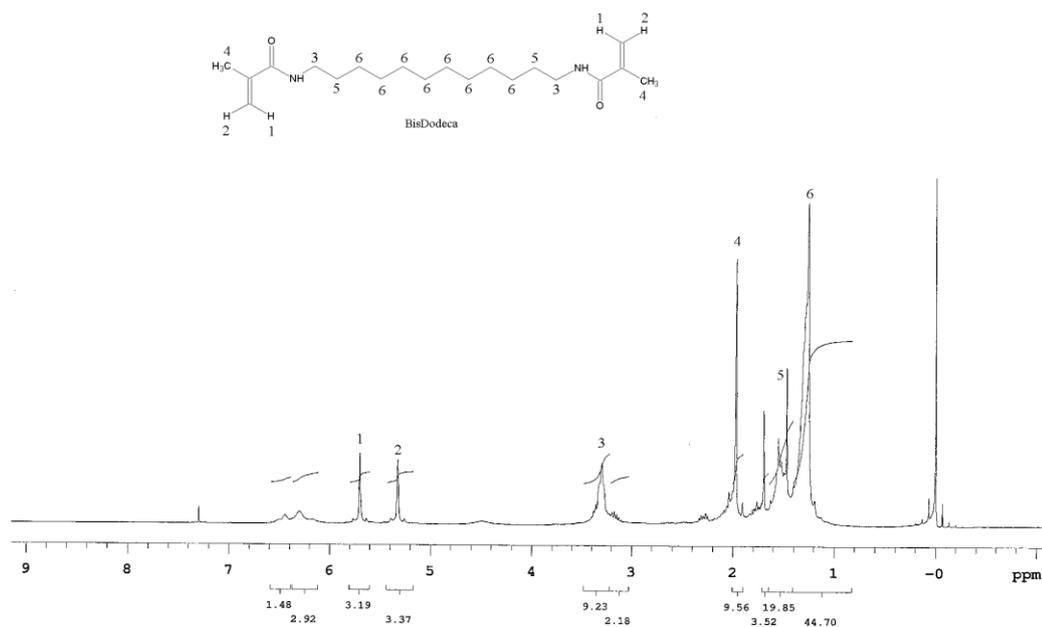


Figura 40 Espectro de RMN de ¹H da BisDodeca (300MHz, CDCl₃)

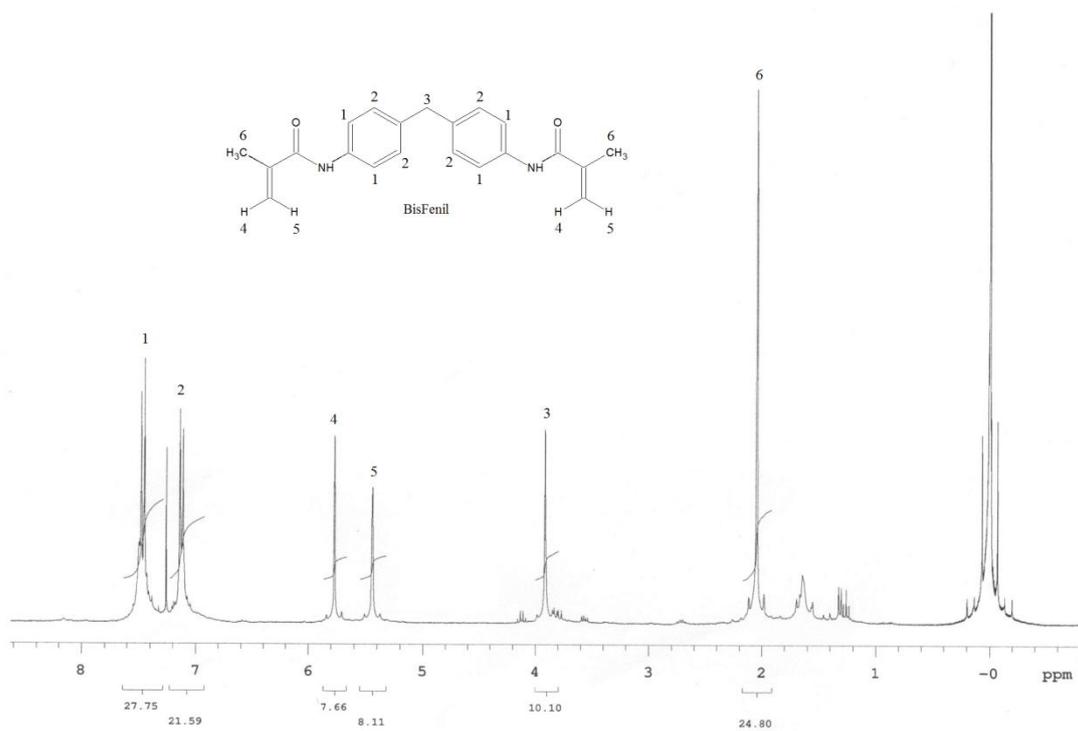


Figura 41: Espectro de RMN de ¹H da BisFenil (300MHz, CDCl₃)

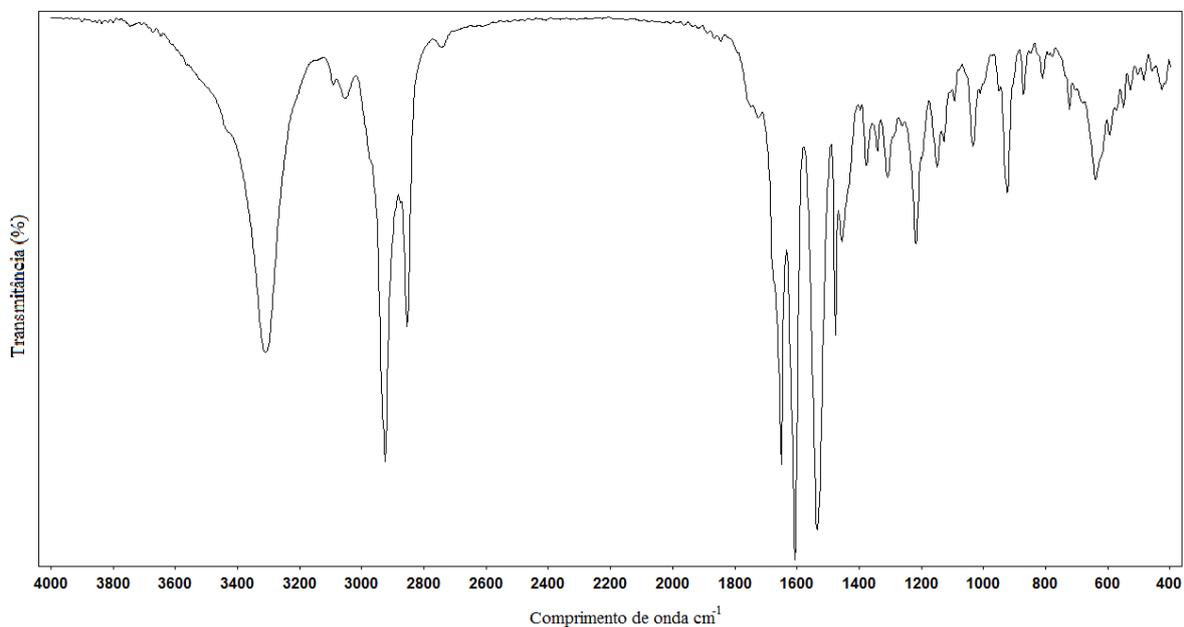


Figura 42: Espectro de infravermelho para a metacrilamida BisDeca

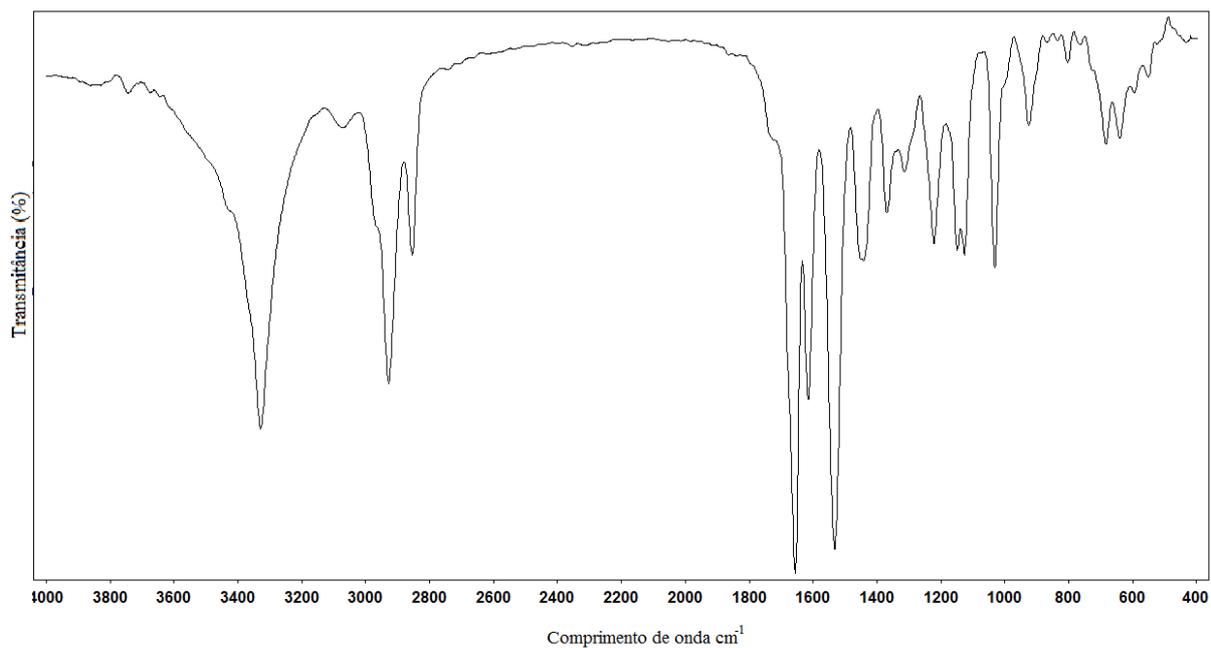


Figura 43: Espectro de infravermelho para a metacrilamida BisHexa

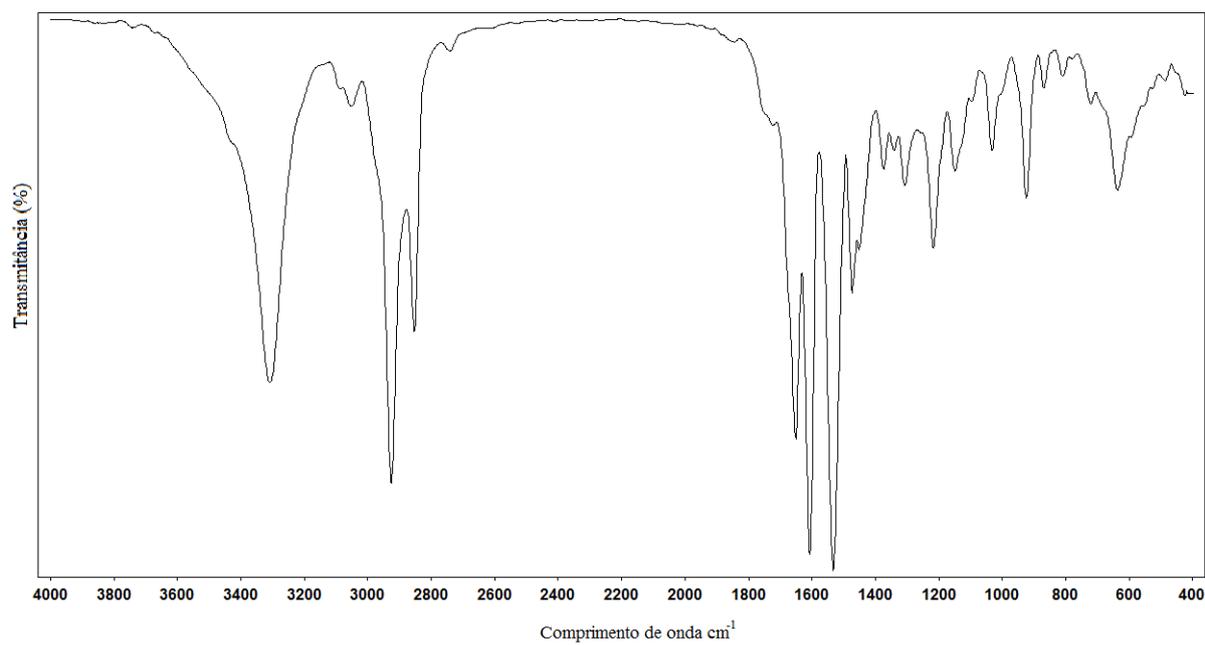


Figura 44: Espectro de infravermelho para a metacrilamida BisDodeca