

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

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA ADESIVA
EXPERIMENTAL ACRESCIDA DE HIDROXIETIL ACRILAMIDA

STÉFANI BECKER RODRIGUES

PORTO ALEGRE, 2013.

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

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA ADESIVA
EXPERIMENTAL ACRESCIDA DE HIDROXIETIL ACRILAMIDA

STÉFANI BECKER RODRIGUES

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

SUSANA MARIA WERNER SAMUEL

ORIENTADORA

PORTO ALEGRE, 2013.

CIP - Catalogação na Publicação

Becker Rodrigues, Stéfani

Desenvolvimento e caracterização de uma resina adesiva experimental acrescida de hidroxietil acrilamida / Stéfani Becker Rodrigues. -- 2013.
51 f.

Orientadora: Susana Maria Werner Samuel.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Odontologia, Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Porto Alegre, BR-RS, 2013.

1. Agentes de adesão dentinário. 2. Acrilamidas.
3. Hidroxietil metacrilato. I. Maria Werner Samuel, Susana, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao meu querido **pai, Roldão Rodrigues Neto**, que nos deixou nesse ano. A ele que sempre viu na educação a sua realização, pois foi o único de uma família de onze filhos que concluiu o ensino superior.

Obrigado por ser um exemplo de pai e profissional e deixar a sua maior herança: os estudos. Obrigado por ser a superação e batalhar pela vida por mais cinco anos após um prognóstico de seis meses de vida. Foi por ti que conclui a Faculdade de Odontologia e hoje estou concluindo mais uma etapa na minha vida. Foste a minha inspiração, meu eterno agradecimento, meu eterno orgulho e meu eterno amor.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, **Roldão**, por todo entusiasmo, por acreditar no meu potencial e por ter me proporcionado os estudos.

À minha mãe, **Marion** por sua coragem, força de vontade e alegria mesmo nos momentos mais difíceis da nossa vida. Obrigada pela educação que me deste e por todo apoio, ele foi fundamental para que eu conseguisse alcançar meus objetivos.

Aos meus irmãos **Micheli** e **Rafael**, por me incentivarem, por acreditarem no meu potencial, por todo carinho e por serem exemplos de profissionais.

Ao meu namorado **Guilherme** por ser mais que um namorado. Obrigada pela paciência, pelo carinho, dedicação, pelo companheirismo e cumplicidade.

Aos meus cunhados **Rodrigo** e **Michele** por todo apoio.

As minhas afilhadas, **Bibiana**, **Luise** e **Julia**, por me proporcionarem muitas alegrias.

À minha tia, **Marcia**, por sempre questionar meus estudos e fazer as correções ortográficas.

À minha orientadora, Prof. Dr. **Susana Maria Werner Samuel**, pelo seu inesgotável incentivo ao conhecimento, pela responsabilidade, por toda atenção prestada e por ser um grande exemplo de professora.

Ao Prof. Dr. **Fabício Mezzomo Collares**, obrigada por todas as críticas, sugestões, questionamentos e incentivos, eles foram fundamentais para que eu saísse da Iniciação Científica e continuasse na Pós-Graduação. Meu eterno agradecimento pela acolhida e pelo aprendizado, do TCC à Pós-Graduação.

Ao Prof. Dr. **Cesar Liberato Petzhold**, por me receber de braços abertos no Instituto de Química. Obrigada por todo conhecimento em Química, presteza e ajuda.

Ao Prof. Dr. **Vicente Castelo Branco Leitune**, por toda paciência, ajuda, incentivo e prontidão desde a época do meu trabalho de conclusão de curso.

À Prof. Dr. **Carmen Beatriz Borges Flores**, por ser um exemplo de competência e dedicação.

A todos do **Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD)**, aos que não participam mais e aos presentes, **Leticia Moreira, Mariele de Araújo, Fernando Freitas Portella, Bruna Genari, Érika Dias, Marília Paullus, Carolina Rocha Augusto, Marcela Souza, Paula Dapper Santos, Flávia Rostirolla, Mariana Klein, Gabriela Balbinot, Camila Provenzi, Isadora Garcia, Carolina Centenaro, Bianca Koff, Bianca Prunes, Tamy Kowalski, Nicole Ranzan, Priscila Bohn, Rodrigo Tubelo, Silvana Bragança, Aline Altmann, Eduardo Schwartz, Luis Eduardo Volkmer e Fernando Andriola**. Muito obrigada por serem mais do que colegas de trabalho, por serem uma segunda família. Com a presença dessa equipe os estudos foram mais agradáveis.

A todos os meus colegas de mestrado, mas em especial para **Marina Mendez, Viviane Pacheco, Jules Bemfica e Ana Carolina Pellicioli**, obrigada por todas as ajudas, as escutas e as parcerias.

Às minhas amigas, **Rafaela Nunes, Kate Knobloch e Bruna Santos**, por sempre estarem ao meu lado, por nunca reclamarem das minhas constantes ausências e principalmente por me lembrarem de que existe vida fora da Faculdade.

Aos meus amigos e ex-colegas de graduação que sempre estiveram comigo, **Sandra Chemale, Tatiana Lepper, Laura Guimarães, Fernanda Gatti, Mariella Cabeda, Larissa**

Jung, Bruno Trevisan, Andreas Rados, Luis Fernando Alcalde, Rafael Parasitto e Felipe Nör.

Ao **Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF)**, em especial ao Prof. Dr. **Telmo Strohaecker** e ao Responsável Técnico **Vagner Costa**, por me ajudarem na parte experimental desse trabalho e pela responsabilidade.

Ao **Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT)**, **Júlio, Amanda e Maria**, não somente por me ajudarem na parte experimental desse estudo, como por toda a competência, disponibilidade e atenção.

Ao **Programa de Pós Graduação em Odontologia**, pelo incentivo ao conhecimento. Um agradecimento especial a todos os professores que participaram dessa trajetória.

À **Universidade Federal do Rio Grande do Sul** e à **Faculdade de Odontologia**, por me proporcionar os melhores ensinamentos, por ter a oportunidade de ter excelentes mestres durante toda a minha jornada de Graduação e Pós-Graduação.

“a cada momento o homem tem de escolher aquilo que será no instante seguinte. É por meio da liberdade que o homem escolhe o que há de ser. É a escolha que faz entre as alternativas com que se defronta que constitui sua essência. E é essa escolha que lhe permite criar seus valores. Não há como fugir a essa escolha, pois mesmo a recusa em escolher já é uma escolha. Ao escolher, o homem escolhe a sua essência”.

Penha, 1982

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi desenvolver e caracterizar resinas adesivas contendo hidroxietil acrilamida (HEAA). Três grupos de resinas adesivas foram formulados, $G_{HEAA33\%}$ (33,3% de HEAA + 66,6% de bisfenol A glicedil dimetacrilato - BisGMA), $G_{HEAA50\%}$ (50% de HEAA + 50% de BisGMA) e G_{HEMA} (33,3% de hidroxietil metacrilato - HEMA + 66,6% de BisGMA). Parâmetros como resistência à flexão (n= 12), grau de inchamento (n= 3), temperatura de transição vítrea (n= 3) e degradação em solvente (n= 5) foram avaliados de cada resina adesiva. Em adição foi avaliado com calorimetria exploratória diferencial (DSC), o processo de polimerização das resinas experimentais (n= 3), bem como dos homopolímeros componentes, BisGMA, HEMA, HEAA, HEMA* sem adição de etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB) e HEAA* sem adição de EDAB. Os resultados foram analisados estatisticamente com auxílio de ANOVA de uma via, teste de Tukey e teste t pareado. Todas as resinas adesivas e homopolímeros, exceto HEMA, HEAA* e HEMA*, apresentaram uma alta taxa de polimerização e um alto grau de conversão. Não houve diferença estatística entre as resinas adesivas para a temperatura de transição vítrea e a degradação em solvente ($p>0,05$). Entretanto, o grupo $G_{HEAA33\%}$ apresentou a menor variação de grau de inchamento ($p<0,05$) e os menores valores de resistência à flexão ($p<0,05$) quando comparado com o grupo G_{HEMA} . Considerando que a hidroxietil acrilamida foi capaz de promover o aumento do processo de polimerização de resinas adesivas experimentais e, tendo em vista sua potencial resistência à degradação hidrolítica e ainda, com base nos resultados dos demais ensaios, o grupo $G_{HEAA33\%}$, parece reunir as melhores condições de desenvolvimento de resinas adesivas inovadoras.

Palavras-Chave: agentes de adesão dentinário, acrilamidas, hidroxietil metacrilato

ABSTRACT

The purpose of this study was to develop an experimental adhesive resin using hydroxyethyl acrylamide (HEAA). Three groups of experimental resin were formulated, $G_{\text{HEAA}33\%}$ (33.3% HEAA + 66.6% Bisphenol A glycerolate dimethacrylate- BisGMA), $G_{\text{HEAA}50\%}$ (50% HEAA + 50% BisGMA), and G_{HEMA} (33.3% 2-Hydroxyethyl methacrylate- HEMA + 66.6% of BisGMA). Parameters such as flexural strength (n= 12), swelling degree (n= 3), glass transition temperature (n= 3), and softening in solvent (n= 5) were evaluated for each adhesive resin. In addition, the polymerization process of each adhesive resin group (n= 3), as well as for the homopolymers, BisGMA, HEMA, HEAA, HEMA* without ethyl 4-dimethylaminobenzoate (EDAB), and HEAA* without EDAB, were also evaluated using differential scanning calorimetry (DSC). The results were analyzed using one way ANOVA, Tukey's test, and Student's t-test. For all of the resins and homopolymers evaluated, except for homopolymers HEMA, HEMA* and HEAA* homopolymer, a high rate of polymerization and a high degree of conversion were observed. There was no significant difference ($p > 0.05$) for the glass transition temperature and for softening in solvent for the adhesive resins assayed. In contrast, the $G_{\text{HEAA}33\%}$ group exhibited less swelling degree ($p < 0.05$) and reduced flexural strength ($p < 0.05$) compared to the G_{HEMA} group. HEAA was also found to promote the polymerization process and was resistant to hydrolytic degradation. Thus, $G_{\text{HEAA}33\%}$ appears to be a promising alternative for the production of innovative adhesive resins.

Keywords: Dentine-bonding agents, acrylamides, hydroxyethyl methacrylate

SUMÁRIO

1. Introdução.....	11
2. Objetivo.....	18
3. Artigo.....	19
3.1 Introdução.....	21
3.2 Materiais e Métodos.....	23
3.3 Resultados.....	28
3.4 Discussão.....	30
3.5 Conclusões.....	36
3.6 Referências.....	37
3.7 Tabelas.....	41
3.8 Figuras.....	42
4. Considerações Finais.....	44
Referências.....	46

1. Introdução

Grandes avanços têm ocorrido na área da Odontologia Adesiva, resultantes principalmente de pesquisas de desenvolvimento de materiais como resinas adesivas. A evolução dos sistemas adesivos provocou uma mudança de paradigmas na Odontologia Restauradora permitindo técnicas clínicas minimamente invasivas que preservam ao máximo o tecido dentário sadio, além de permitir o controle de tempo de trabalho com o desenvolvimento de materiais fotoativados. Graças a esses avanços é possível que sejam eleitos tratamentos que dependam estreitamente da adesão, como selamento de fissuras, colagem de bráquetes ortodônticos, restaurações direta de resina composta, cimentação de facetas e de próteses parciais fixas (HASHIMOTO *et al.*, 2003).

Já em 1955 a adesão dentária é abordada na literatura, quando Buonocore mostrou que, com o condicionamento do esmalte com ácido fosfórico, aumenta a resistência de união adesiva principalmente devido ao aumento na área de superfície (BUONOCORE, 1955). Em 1979, Fusayama mostrou que o condicionamento ácido poderia ser realizado também em dentina (FUSAYAMA *et al.*, 1979) promovendo, após a restauração, a formação de uma camada híbrida entre dentina e sistema adesivo (NAKABAYASHI; KOJIMA; MASUHARA, 1982).

A adesão em esmalte se dá graças a uma reação ácido-base que é originada quando o ácido fosfórico é aplicado sobre a superfície do esmalte rico em hidroxiapatita. A hidroxiapatita é dissolvida da periferia e do núcleo dos prismas de esmalte resultando em um aumento da rugosidade superficial e, portanto da área de união, favorecendo a união por embricamento micromecânico. Assim como o condicionamento com ácido aumenta a rugosidade superficial do esmalte, ele também possui o efeito de aumentar a energia de superfície, promovendo um melhor molhamento do adesivo na superfície dentária (VAN NOORT, 2010).

A adesão dentinária é mais complexa do que a adesão em esmalte, uma vez que a composição do substrato difere. A dentina é composta de aproximadamente 50% de fase mineral, 30% de colágeno e 20% de água, em volume (NAKABAYASHI; PASHLEY, 1998), enquanto que o esmalte é composto de 92% de fase mineral, 2% de material orgânico e 6% de água, em volume (ANUSAVISE, 2005). Apesar da diferença entre os substratos, a técnica de condicionamento ácido em esmalte (BUONOCORE, 1955) é semelhante para a dentina (FUSAYAMA *et al.*, 1979), alterando somente o tempo em que o ácido fica em contato com a superfície. O condicionamento ácido resultará na remoção de parte da estrutura inorgânica, expondo as fibras de colágeno da matriz dentinária e abrindo os túbulos dentinários, permitindo assim a infiltração de monômeros nos espaços entre as fibras promovendo reforço e retenções micromecânicas (VAN MEERBEEK *et al.*, 1992).

Os sistemas adesivos atuais possuem três componentes principais como o ácido, o *primer* e o adesivo, que podem ser acondicionados separadamente ou no mesmo frasco (DE MUNCK *et al.*, 2005). O *primer* contém monômeros hidrófilos e solventes orgânicos, que molham e penetram na superfície dentinária (CRAIG; POWERS, 2004). São responsáveis por unirem o substrato dentinário (hidrófilo) ao adesivo, que contém monômeros hidrófobos. O adesivo dentinário é uma blenda de baixa viscosidade constituída por monômeros fotopolimerizáveis, tais como acrilatos, metacrilatos e vinil ésteres (OGLIARI *et al.*, 2008), que formam cadeias reticuladas e são formulados com solventes orgânicos como água, acetona e álcool (VAN LANDUYT *et al.*, 2007). Monômeros hidrófilos, como acrilatos e metacrilatos, são usualmente utilizados por possuírem elevada reatividade e, quando associados com fotoiniciadores adequados, geram polímeros com boas propriedades mecânicas (ANDRZEJEWSKA, 2001; DICKENS *et al.*, 2003).

Os monômeros utilizados nas resinas adesivas odontológicas polimerizam através da reação de polimerização radicalar (MUNMAYA; YAGCI, 1998; MATYJASZEWSKI;

DAVIS, 2002). A polimerização por radical livre consiste em um processo rápido, onde se obtêm polímeros com alta massa molar chegando a ter conversões próximas a 100%. Para desencadear essa reação, pequenas quantidades de iniciadores são necessárias. Os iniciadores são pequenas moléculas que possuem ligações atômicas com baixa energia de dissociação e que formam radicais livres (ODIAN, 2004). Os radicais livres podem ser produzidos por método térmico, fotoquímico ou redox (ODIAN, 2004), sendo o método fotoquímico o mais utilizado para materiais compósitos e adesivos (VAN LANDUYT *et al.*, 2007). A principal vantagem da polimerização iniciada com irradiação é o fácil controle sobre o início da reação, longo tempo de trabalho e polimerização rápida (SIDERIDOU, 2010). Muitos compostos podem dissociar-se em radicais mediante a absorção de energia luminosa. Normalmente os fotoiniciadores possuem uma carbonila (C=O), em que os elétrons que estão na órbita mais externa se excitam quando absorvem uma determinada quantidade de energia (comprimento de onda) (PARK; CHAE; RAWLS, 1999). Posteriormente, eles se decompõem (tipo I) para produzir radicais livres, ou ocorre uma reação bimolecular (tipo II- como canforoquinona - CQ) na qual os fotoiniciadores excitados interagem com uma segunda molécula (um co-iniciador) para produzir os radicais livres (ODIAN, 2004). A quantidade dos iniciadores mostra-se diretamente ligada à resistência mecânica das resinas (SUN; CHAE, 2000).

O fotoiniciador mais utilizado em adesivos e compósitos odontológicos é a CQ (PARK; CHAE; RAWLS, 1999). A CQ é uma dicetona que ao ser irradiada por uma fonte de luz apropriada absorve comprimentos de onda de 360-510 nm, com um pico de absorbância máxima em 468 nm (luz azul). Por se tratar de um fotoiniciador tipo II, ela necessita de um co-iniciador (amina terciária) para uma maior eficiência na produção de radicais livres. As aminas terciárias alifáticas e aromáticas são eficientes doadores de hidrogênio, e são extensivamente utilizadas por serem co-iniciadoras, como por exemplo o 4-dimetilamino benzoato - EDAB. A fotopolimerização é induzida pela irradiação de energia luminosa

proveniente de um comprimento de onda, por meio de lâmpadas halógenas, arco de plasma ou diodos emissores de luz (LED) (SIDERIDOU, 2010; RUEGGEBERG, 2011).

A polimerização radicalar possui três estágios: iniciação, propagação e terminação. O estágio de iniciação ocorre quando os radicais livres reagem com os monômeros. Após a irradiação, a CQ faz a transição $n-\pi^*$ do grupo dicarbonil, transferindo-se para um estado excitado tripleto. A CQ excitada interage com a amina terciária e ocorre a transferência de um elétron da amina para a CQ formando um estado chamado *Exciplex*. Durante o 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. O radical amino 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. Assim, após a absorção de luz azul os fotoiniciadores se excitam e interagem com as aminas terciárias gerando radicais livres. O radical cetila, derivado da CQ, é inativo e geralmente se liga a outro radical semelhante, ou a uma cadeia em propagação levando a terminação da cadeia (PARK; CHAE; RAWLS, 1999; SUN; CHAE, 2000; TESHIMA *et al.*, 2003). Na propagação o radical livre reativo é transferido para o monômero, o qual irá reagir com outro monômero. Conforme a propagação prossegue, as cadeias poliméricas vão formando estruturas entrelaçadas e a habilidade dos radicais para interagirem com as duplas ligações vai diminuindo progressivamente. Esse processo repetir-se-á inúmeras vezes até que os radicais livres se esgotem. A terminação então ocorre quando os radicais livres reagiram e formaram uma molécula estável (SIDERIDOU, 2010), com uma rede polimérica altamente reticulada.

Monômeros metacrilatos como Bisfenol A-glicol dimetacrilato (BisGMA), Trietilenoglicol-(dimetacrilato) (TEGDMA) e 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), são os monômeros funcionais amplamente utilizados na odontologia por formarem uma rede

polimérica de ligações cruzadas (VAN LANDUYT *et al.*, 2007), resultando em polímeros com melhores propriedades do que os polímeros lineares. Os polímeros com ligações cruzadas são insolúveis em água o que contribui para uma diminuição no grau de inchamento, visto que apresenta uma relação inversa à densidade de reticulação (MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005). Quanto maior for essa reação de polimerização, maior será o grau de conversão e melhores serão as propriedades do polímero (FERRACANE, 1985; PEUTZFELDT, 1997). Entretanto, esses monômeros apresentam diferentes propriedades quanto à viscosidade, solubilidade em água, contração de polimerização e reatividade. O BisGMA apresenta elevada reatividade por possuir ligações duplas reativas em cada extremidade da molécula, mas devido a sua grande viscosidade e baixa solubilidade dificultam seu manuseio. Sua viscosidade está associada ao grande volume dos dois anéis aromáticos e essa característica influencia também no grau de conversão. Já o TEGDMA apresenta elevada solubilidade e baixa viscosidade em água (DE MUNCK *et al.*, 2005; MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005), sendo muitas vezes utilizado como diluente, por ter alta flexibilidade o que pode compensar a rigidez do BisGMA, aumentando assim o grau de conversão do polímero resultante (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998). Aumenta também a resistência de união ao substrato dentário e diminui a resistência à flexão (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2001).

Monômeros como o HEMA são monômeros funcionais muito utilizados em adesivos comerciais. O HEMA apresenta baixa reatividade e elevada sorção e solubilidade em água, o que pode resultar em polímeros com baixas propriedades físicas, comprometendo a durabilidade do adesivo (IKEMURA; ENDO, 2010). Apresenta baixo peso molecular e alta hidrofiliabilidade e pode induzir a uma camada adesiva que absorva mais água, resultando em redução das propriedades do material (FERRACANE, 2006). A polimerização dos monômeros com ligações duplas insaturadas não resulta na reação de todas as ligações duplas

e a porcentagem das ligações que reagem durante o processo é chamado de grau de conversão (CRAIG; POWERS, 2004). Os monômeros que não se converteram em polímero durante o processo de polimerização podem ser degradados das cadeias poliméricas e serem lixiviados da resina adesiva para a saliva (GEURTSEN; LEYHAUSEN, 2001), para o interior da dentina, chegando até as células pulpares (FERRACANE *et al.*, 1997; HAMID; HUME, 1997) e produzir um efeito citotóxico (NIE *et al.*, 1998; BECHER *et al.*, 2006). Além disso, ocorre facilmente a hidrólise do grupamento éster dos monômeros metacrilatos principalmente quando são misturados com monômeros ácidos, como nos sistemas adesivos simplificados, comprometendo as propriedades do produto final (NISHIYAMA *et al.*, 2004; DE MUNCK *et al.*, 2005; FERRACANE, 2006) e também do seu tempo de prateleira (VAN LANDUYT *et al.*, 2007).

Segundo Van Landuyt, em 2007, as acrilamidas ou metacrilamidas utilizadas em substituição aos acrilatos e metacrilatos podem diminuir a hidrólise dos materiais que vierem a compor (VAN LANDUYT *et al.*, 2007). As acrilamidas possuem um grupamento amida (RNH-CO- ou $\text{-CO-NR}_1\text{R}_2$) em substituição ao grupo éster (-COOR) dos metacrilatos (ODIAN, 2004). O crescente interesse por esses monômeros também pode ser explicado por possuírem uma similaridade com os aminoácidos que constituem as fibras colágenas (TORII *et al.*, 2003), permitindo ocorrer a formação de pontes de hidrogênio entre o material e o substrato de colágeno (NISHIYAMA *et al.*, 1996; NISHIYAMA *et al.*, 2000; NISHIYAMA *et al.*, 2001), o que pode promover uma maior estabilidade hidrolítica da camada híbrida. Por possuírem uma maior resistência hidrolítica em meio ácido, as acrilamidas também têm forte indicação de uso em sistemas adesivos autocondicionantes, nos quais os monômeros ácidos se encontram no mesmo meio que os monômeros funcionais (VAN LANDUYT *et al.*, 2007).

Há na literatura achados em relação à formulação de monômeros e de novas resinas adesivas com radiopacidade (LEITUNE *et al.*, 2013a), com potencial anticariogênico

(PEUTZFELDT, 1997; MOSZNER; SALZ, 2001) e com adesão aos tecidos duros (esmalte e dentina) (ANTONUCCI; JW, 1997; COLLARES *et al.*, 2011; LEITUNE *et al.*, 2013b). Sabe-se da potencialidade da resistência hidrolítica das acrilamidas e da importância desta característica para aumentar a longevidade dos materiais odontológicos (YOSHIDA; NISHIYAMA, 2003). Entretanto, são poucos os achados a respeito de monômeros com alta estabilidade hidrolítica (MOSZNER *et al.*, 2006). Sendo assim, mais estudos são necessários sobre o desenvolvimento e caracterização de resinas adesivas com acrilamidas para uso odontológico.

2. Objetivo

O objetivo do presente estudo é caracterizar uma resina contendo hidroxietil acrilamida (HEAA) quanto ao processo de polimerização, temperatura de transição vítrea, grau de inchamento, degradação em solvente e resistência à flexão, visando desenvolver uma resina adesiva.

3. Artigo

A novel hydroxyethyl acrylamide-based adhesive resin

Stéfani Becker Rodrigues, DDS¹

Vicente Castelo Branco Leitune, DDS, MSc, PhD¹

Fabício Mezzomo Collares, DDS, MSc, PhD¹

Cesar Liberato Petzhold, DDS, MSc, PhD²

Susana Maria Werner Samuel, DDS, MSc, PhD¹

¹Dental Materials Laboratory, School of Dentistry, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil.

² Organic Chemistry Department, Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil.

Corresponding author:

Susana Maria Werner Samuel

Dental Materials Laboratory, School of Dentistry, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil.

Rua Ramiro Barcelos, 2492 Rio Branco,

90035-003 Porto Alegre, RS, Brazil.

Tel/Fax: +55 51 33085198

susana.samuel@ufrgs.br

ABSTRACT

The purpose of this study was to develop an experimental adhesive resin using hydroxyethyl acrylamide (HEAA). Three groups of experimental resin were formulated, $G_{\text{HEAA}33\%}$ (33.3% HEAA + 66.6% Bisphenol A glycerolate dimethacrylate- BisGMA), $G_{\text{HEAA}50\%}$ (50% HEAA + 50% BisGMA), and G_{HEMA} (33.3% 2-Hydroxyethyl methacrylate- HEMA + 66.6% of BisGMA). Parameters such as flexural strength (n= 12), swelling degree (n= 3), glass transition temperature (n= 3), and softening in solvent (n= 5) were evaluated for each adhesive resin. In addition, the polymerization process of each adhesive resin group (n =3), as well as for the homopolymers, BisGMA, HEMA, HEAA, HEMA* without ethyl 4-dimethylaminobenzoate (EDAB), and HEAA* without EDAB, were also evaluated using differential scanning calorimetry (DSC). The results were analyzed using one way ANOVA, Tukey's test, and Student's t-test. For all resins and homopolymers evaluated, except for homopolymers HEMA, HEMA* and HEAA*, a high rate of polymerization and a high degree of conversion were observed. There was no significant difference ($p > 0.05$) for the glass transition temperature and softening in solvent for the adhesive resins assayed. The $G_{\text{HEAA}33\%}$ group exhibited less swelling degree ($p < 0.05$) and reduced flexural strength ($p < 0.05$) compared to the G_{HEMA} group. Considering that HEAA increased the polymerization processes, and seeing its resistance to hydrolytic degradation, the $G_{\text{HEAA}33\%}$ seems to be the group that shows the best condition to develop a novel adhesive resin taking in consideration the tests performed.

Key words: Dentine-bonding agents, acrylamides, hydroxyethyl methacrylate

3.1 Introduction

The bond strength between adhesive systems and dental tissues is related to the chemical structure, polymerization process, and interactions between functional monomers. Currently, hydrophobic and hydrophilic functional monomers such as acrylates, methacrylates, and vinyl esters are widely used (VAN LANDUYT *et al.*, 2007) to produce polymers with reliable mechanical properties (ANDRZEJEWSKA, 2001; DICKENS *et al.*, 2003).

Methacrylate monomers, such as 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), have exhibited low reactivity (IKEMURA; ENDO, 2010), high water sorption, and high solubility (MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005). In particular, hydrolysis of the methacrylate ester group mainly occurs when these functional monomers are combined with acidic monomers (e.g., self-etching adhesive systems). As a result, polymer properties (NISHIYAMA *et al.*, 2004; DE MUNCK *et al.*, 2005; FERRACANE, 2006) and monomer shelf life (VAN LANDUYT *et al.*, 2007) are compromised. Consequently, these characteristics are not ideal for the generation of polymers with lower physical properties, affecting the long term bond strength of adhesive interface (IKEMURA; ENDO, 2010). The low molecular weight and high hydrophilicity of methacrylate monomers can also lead to an adhesive layer being more prone to water sorption, leading to decreased properties in the formed polymer (FERRACANE, 2006). Unreacted monomers during the polymerization process can also undergo degradation and leach into the dentin (FERRACANE *et al.*, 1997). Upon reaching the pulp cells, these degraded monomers can mediate a cytotoxic effect (BECHER *et al.*, 2006).

In order to decrease the hydrolysis of functional monomers, alternative monomers such as acrylamides and methacrylamides have been used instead of acrylate and methacrylate monomers (VAN LANDUYT *et al.*, 2007). Acrylamides and methacrylamides

have a more stable amide group (RNH-CO- or -CO-NR₁R₂) instead of an ester group (-COOR) (ODIAN, 2004). Moreover, acrylamides are similar to the amino acid that composes collagen fibrils (TORII *et al.*, 2003) and can facilitate hydrogen bonding (NISHIYAMA *et al.*, 1998; NISHIYAMA *et al.*, 2000; NISHIYAMA *et al.*, 2001). Thus, acrylamide compounds also provide hydrolytic stability of hybrid layer.

We can find in literature many studies about adhesive resins development showing high radiopacity (LEITUNE *et al.*, 2013a), anticariogenic potential (PEUTZFELDT, 1997; MOSZNER; SALZ, 2001), and increased bond strength with dental tissues (e.g., enamel and dentin) (ANTONUCCI; STANSBURY, 1997; MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005; LEITUNE *et al.*, 2013b). However, there are few studies of monomers that exhibit high hydrolytic stability, and there is a shortage of studies regarding the development and characterization of adhesive resins containing acrylamides (MOSZNER *et al.*, 2006). Therefore, the purpose of this study was to develop experimental adhesive resins containing HEAA, and to evaluate their flexural strength, softening in solvent, polymerization process, degree of conversion, swelling degree, and glass transition temperature.

3.2 Methods

Formulation

Three experimental adhesive resins were produced: $G_{\text{HEAA}33\%}$ (33.3% HEAA + 66.6% Bisphenol A glycerolate dimethacrylate-BisGMA), $G_{\text{HEAA}50\%}$ (50% HEAA + 50% BisGMA), and G_{HEMA} (33.3% 2-Hydroxyethyl methacrylate- HEMA + 66.6% BisGMA). The last one was taken as a reference of previous existing adhesive resins . The polymerization system included 0.8 mol% camphorquinone (CQ) and 0.4 mol% ethyl 4-dimethylaminobenzoate (EDAB). The base homopolymers, BisGMA, HEAA, HEMA, HEAA* without EDAB, and HEMA* without EDAB, were also analyzed for conversion of degree and kinetics. All components were provided by Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). The components were weighed using an analytical scale (AUW220D, Shimadzu, Japan), and were mixed and ultrasonicated (Cuba de ultra-som, CRISTÓFOLI, Brazil). To perform monomer photo-activation, a light-emitting diode unit (SDI Ltd., Raddi Cal, Australia), at an irradiation value of 1200 mW/cm^2 was used.

Flexural strength

Twelve specimens from each of the $G_{\text{HEAA}33\%}$, $G_{\text{HEAA}50\%}$ and G_{HEMA} groups were subjected to a flexural test. The resins were fabricated in customized stainless steel molds according to ISO 4049 specifications, except for the dimensions (12 mm in length, 2 mm in width, and 2 mm in height) (YAP; TEOH, 2003). After the dental adhesives were placed in the mold on top of an acetate strip, the top and bottom surfaces of each specimen were irradiated twice, for 20 s each side. After polymerization, the specimens were removed from the mold and stored in distilled water at $37 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. Flexural strength tests were performed using a universal testing machine (MTS Corporation, MTS 810, Minneapolis, Minnesota,

USA) with a crosshead speed of 0.75 mm/min. The flexural strength (σ) of each specimen was calculated in megapascals (MPa) as follows (1):

$$\sigma = 3FL / 2BH^2 \quad (1),$$

where, F is the maximum load in Newtons, L is the distance in millimeters between the supports, B is the width in millimeters of the specimen measured immediately prior to testing, and H is the height in millimeters.

Softening in Solvent

To evaluate softening in solvent, five specimens of each group ($G_{\text{HEAA33\%}}$, $G_{\text{HEAA50\%}}$ and G_{HEMA}) were prepared. Each specimen was 5.0 mm (± 0.5 mm) in diameter and 1.0 mm (± 0.2 mm) in thickness according to the polyvinylsiloxane matrix that was used. The specimens were subsequently embedded in an acrylic resin and polished (Model 3v, Arotec, Cotia, SP, Brazil) with a felt disc that was saturated with an alumina suspension (Alumina, 6 μm , Arotec, Cotia, SP, Brazil). The specimens were then stored and dried at 37 °C for 24 h. Three indentations (10 g/5 s) 100 μm apart from each other were made in each specimen, using a digital microhardness tester (HMV 2, Shimadzu, Tokyo, Japan). Microhardness values were determined according to the following equation (2):

$$\text{KHN} = (14228.c) / d^2 \quad (2),$$

where 14228 is a constant, c is the load in grams, and d is the length of the larger diagonal (μm). The mean value recorded for each sample was the initial Knoop Hardness Number (KHN1). The specimens were then subjected to a softening assay in ethanol and distilled water separately at 37 °C. After 4 h, the hardness test was repeated, and a post-conditioning hardness value was measured (KHN2). The percentage difference between KHN1 and KHN2 values were calculated for each specimen.

Degree of Conversion

The degree of conversion and the polymerization kinetics for each experimental adhesive resin and homopolymers were evaluated using differential scanning calorimetry (DSC) (DSC-Q2000, TA Instrument Co., Delaware, USA) with a photo-calorimetric accessory (PCA). PCA emits light from a high-pressure mercury lamp (250–650 nm) with an intensity of 2000 mW/cm². The intensity and wavelength were adjusted to 100 mW/cm² and 390–500 nm, respectively. Three specimens per group (approximately 16 mg) were polymerized in open aluminum DSC pans and covered with a quartz lid. An additional empty aluminum pan was used as a control. Samples were kept at 37 °C for 30 s, then the lamp was switched on for 3 min and heat flow was recorded. The analysis was performed with a nitrogen flow rate of 50 mL/min. Assuming that the value of the heat involved is proportional to the reacted molar amount, the degree of conversion was determined according to the following equation (3):

$$\alpha \text{ (mol\%)} = 100 \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = \frac{100Q}{(\Delta H_{p,0}/\Delta H_p)Q_{tot}} \quad (3),$$

where $\Delta H_{p,0}$ (kJ mol⁻¹) corresponds to the heat of polymerization for a total conversion, ΔH_p (kJ mol⁻¹) is the heat of polymerization obtained by the apparent area of the curve that corresponds to the total heat of reaction Q_{tot} (J g⁻¹), and Q corresponds to the heat released as partial area under the curve for a time, t . The $\Delta H_{p,0}$ value for a double bond of methacrylates has been reported to be -56 J mol⁻¹ (ODIAN, 1981), and for acrylamides, -82.9 J mol⁻¹ (DAINTON; IVIN; WALMSLEY, 1960). The rate of polymerization (R_p) is proportional to the heat flow released in the isotherm as a function of irradiation time (t). Thus, R_p (mol s⁻¹) at any point during the reaction can be derived from the heat flow using the $\Delta H_{p,0}$ of the monomer according to the following equation (4):

$$R_p = (dH/dt) \cdot (M/ \Delta H_{p,0,n}) \quad (4),$$

where dH/dt is the heat flow in $J \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, M is the concentration of the monomer, and n is the number of double bonds per molecule of monomer.

Swelling Degree

Three samples of cured adhesive resin for the $G_{\text{HEAA33\%}}$, $G_{\text{HEAA50\%}}$ and G_{HEMA} groups were tested. An analytical scales (Mark 210A, Bel Engineering, Italy) was used to determine the initial dry mass (ω_1) of the samples. Then, each specimen was placed in a bottle containing 5 mL toluene and stored at 37 °C in a shaker incubator (TE-420, TECNAL, São Paulo, Brazil). After 48 h, the samples were removed from their containers, were dried with absorbent paper, and were weighed using an analytical scales to obtain the swollen mass (ω_2). The degree of swelling (ω_s) for each sample was calculated according to the following equation (5):

$$\omega_s = (\omega_2 - \omega_1) / \omega_1 \quad (5),$$

where ω_1 is the initial dry mass in g and ω_2 is the swollen mass in g.

Glass Transition Temperature

Glass transition temperature (T_g) was measured using a DSC system (DSC Q-20, TA Instruments Co., Delaware, USA). Approximately 10 mg of each experimental adhesive resin were weighed in an aluminum sample holder and then sealed with a press. Three samples of cured adhesive resin from the $G_{\text{HEAA33\%}}$, $G_{\text{HEAA50\%}}$ and G_{HEMA} , groups were used to measure glass transition temperatures. Samples were analyzed at a heating rate of 10 °C/min from 25 °C to 250 °C under a nitrogen atmosphere. The analysis was performed in triplicate for each heating rate.

Statistical analysis

The normality of data were evaluated using the Kolmogorov-Smirnov test. Statistical analysis for flexural strength, degree of conversion, and glass transition temperatures was performed using one-way ANOVA and Tukey's post-hoc test, with 0.05 being the level of significance. For the analysis of softening in solvent and swelling degree, a paired Student's t-test (KHN1 and KHN2, ω_1 and ω_2) was used and one-way ANOVA and Tukey's post hoc test were also applied to Δ KHN%, KHN1, and $\Delta\omega_s\%$ values.

3.3 Results

The results of the flexural strength are shown in Figure 1. The G_{HEMA} group had the highest mean flexural strength value ($19.4 \text{ MPa} \pm 2.55$), followed by $G_{\text{HEAA33\%}}$ ($8.33 \text{ MPa} \pm 2.65$) and $G_{\text{HEAA50\%}}$ ($6.67 \text{ MPa} \pm 1.62$). The difference between $G_{\text{HEAA33\%}}$ and $G_{\text{HEAA50\%}}$ was not statistically significant ($p > 0.05$), and both were statistically lower than G_{HEMA} ($p < 0.05$).

Knoop microhardness values determined before and after the immersion of resins in solvents (distilled water and ethanol), as well as the variation in these microhardness values, are presented in Table 1. The G_{HEMA} resin had a higher KHN1 value than the $G_{\text{HEAA33\%}}$ and $G_{\text{HEAA50\%}}$ adhesive resins ($p < 0.05$). Moreover, there were significant differences between the initial and final microhardness values for each group ($p < 0.05$). In distilled water and ethanol, the variation of microhardness values showed no difference in adhesive resin groups ($p > 0.05$).

Conversion degree values and kinetic parameters for the polymerization of homopolymers and experimental groups are shown in Figures 2 and 3. Among the homopolymers the highest value (79.1%) was associated with the HEAA homopolymer. In contrast, the HEMA* without EDAB did not polymerize and BisGMA homopolymer had the lowest mean value of conversion (19.75%). All experimental groups exhibited a high conversion degree value ($G_{\text{HEAA33\%}} = 56.52\%$, $G_{\text{HEAA50\%}} = 66.3\%$ and $G_{\text{HEMA}} = 61.58\%$). The addition of HEAA was found to accelerate the kinetics of polymerization, seeing that $G_{\text{HEAA33\%}}$, $G_{\text{HEAA50\%}}$, HEAA, and HEAA* exhibited the highest polymerization rates.

Swelling degree and glass transition temperatures data are showed in Table 2. The G_{HEMA} adhesive resin exhibited the higher swelling (18.18 %) than $G_{\text{HEAA33\%}}$ group (9.65%) ($p = 0.012$). However, the adhesive resins containing acrylamides (e.g., $G_{\text{HEAA33\%}}$ and $G_{\text{HEAA50\%}}$) did not exhibit a statistically significant difference in swelling degree ($p > 0.05$). No

statistically significant differences were found ($p > 0.05$) among the groups for glass transition temperatures.

3.4 Discussion

Many factors can affect the kinetics of adhesive resins, including photoinitiator concentration (OGURI *et al.*, 2012), the ratio of monomers, viscosity (PFEIFER *et al.*, 2012) and exposure to light (DEWAELE *et al.*, 2009). Therefore, it is important to assess the kinetics of the polymerization process of experimental adhesive resins, as well as the kinetics of the homopolymers involved, in order to evaluate the properties of a polymer product. The addition of hydroxyethyl acrylamide (HEAA) influenced the mechanical properties and polymerization kinetics of our experimental adhesive resins.

BisGMA is a monomer that includes two aromatic rings and a hydroxyl group in its backbone. Correspondingly, these characteristics confer structural rigidity and high viscosity (FLOYD; DICKENS, 2006). In this study, the BisGMA homopolymer exhibited the lowest polymerization rate ($< 5.0 \text{ mmol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$) and lowest degree of conversion (19.75%). This may be due to the limited cyclization potential of BisGMA which leads to gelation at an earlier stage in the monomer to polymer conversion process (KLOOSTERBOER; LIJTEN, 1988; ANSETH; BOWMAN, 1994). Furthermore, crosslinking of BisGMA leads to a rigid structure with rotationally hindered aromatic rings and hydroxyl groups due to strong hydrogen bonding interactions, and this could account for the low degree of conversion that was observed (LEMON; JONES; STANSBURY, 2007). When the formation of a highly crosslinked network polymer limits the mobility of the reacting system due to polymer vitrification, the cure becomes inhibited before all of the double bonds present are consumed (ELLIOT; ANSETH; BOWMAN, 2001). The high monomeric glass transition temperature for BisGMA ($-6 \text{ }^\circ\text{C}$) also facilitates the onset of vitrification at fairly low degrees of conversion (ODIAN, 2004). While the HEMA homopolymer also exhibited a low polymerization rate ($R_{p_{\text{Max}}} = 2.13 \text{ mmol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$) and required a longer time to react, its degree of conversion was 72.3% in 10 min. This is consistent with the properties of the HEMA

monomer that include a low reactivity due to low concentrations of polymerizable groups (IKEMURA; ENDO, 2010). Correspondingly, the HEMA monomer needs a longer period of time to achieve its maximum conversion.

In the present study, the presence of 66.6% BisGMA in the G_{HEMA} adhesive resin led to an increase in the polymerization rate and a decrease in conversion compared to the HEMA homopolymer alone. When BisGMA was combined with more flexible monomers like HEMA, an increase in reactivity and a higher degree of conversion was observed (SIDERIDOU, 2010). The low viscosity characteristic of HEMA monomers and their capacity to serve as a diluent for BisGMA, facilitate the diffusion through the polymeric network. It has been demonstrated that viscosity has a more pronounced effect on the segmental movements of radicals during the early stages of polymerization. Moreover, this can affect the polymerization rate before medium mobility becomes restricted due to network formation (ODIAN, 2004). Once the vitrification process slows down due to the lower mobility between chains, greater conversion occurs despite a large amount of BisGMA. The bifunctional monomer, BisGMA, also exhibited high reactivity despite its high viscosity, while HEMA presented low reactivity due to the presence of only one methacrylate functional group per molecule. In the present study, HEMA homopolymer exhibited a low polymerization rate and, therefore, required a longer time for polymerization. Furthermore, the polymerization process for the G_{HEMA} group was non-homogeneous. Heterogeneity is generally associated with differences in reactivity between two monomers. Probably for the G_{HEMA} polymerization, BisGMA participation was pronounced in the initial stages, and then after a certain period of time, HEMA played a greater role in the polymerization process. As a result, a heterogeneous chain with regions of high and low crosslink density was produced (KANNURPATTI *et al.*, 1997).

The addition of HEAA, with high reactivity resulted in polymers with a higher degree of conversion in a shorter curing time. Compared to the other groups, $G_{\text{HEAA33\%}}$, HEAA homopolymer, and $G_{\text{HEAA50\%}}$ presented the highest rates of polymerization in a short period of time, with R_{Pmax} values of 12.30, 24.46, and 13.52 $\text{mmol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. This may be due to the presence of an $-\text{NH}$ group in acrylamide which can act as a tertiary amine co-initiator for the polymerization process of a type II photoinitiator (camphorquinone) by becoming a hydrogen donor. This model is validated by the results obtained for the HEAA* homopolymer without EDAB. For example, even in the absence of a co-initiator (e.g., EDAB), the HEAA* homopolymer presented a high degree of conversion (76.5%) despite have a lower maximum polymerization rate. However, the absence of EDAB also leads to a reduced polymerization rate and a longer period of time for to complete the process. When the HEMA* homopolymer was assayed without the addition of a tertiary amine, no degree of conversion was detected after 20 min. Unlike HEAA, HEMA monomers do not present $-\text{NH}$ group, and therefore, a co-initiator is absent.

The polymerization rate and the degree of conversion decreased when BisGMA was added to HEAA. Within 4 s, HEAA reached an R_p value of 24.44 $\text{mmol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$, a value that is six times higher than that obtained for BisGMA ($R_p = 3.97 \text{ mmol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$). Possibly, HEAA played an important role in the early stages of polymerization of the groups ($G_{\text{HEAA33\%}}$ and $G_{\text{HEAA50\%}}$) and followed by BisGMA conversion in the later stages, leading to a heterogeneous polymer structure (ELLIOT; ANSETH; BOWMAN, 2001). The high rate of polymerization resulted in a polymer with reduced mechanical properties, including flexural strength and microhardness, compared to the G_{HEMA} group. Furthermore, all of the groups that included HEAA, such as $G_{\text{HEAA33\%}}$, $G_{\text{HEAA50\%}}$, and the HEAA homopolymer, exhibited higher polymerization rates in a shorter period of time compared to the other groups. For HEAA, its smaller molecular size and weak N-H bonds facilitate its mobility between polymer chains,

thereby requiring lower activation energy to generate free radicals and producing a faster polymerization process.

Swelling degree and glass transition temperature are parameters that can be used to evaluate crosslink density. In this study, the greatest degree of swelling occurred for the G_{HEMA} group, while the least amount of swelling was associated with the $G_{\text{HEAA33\%}}$ adhesive resin. With toluene being an unpolar solvent, and HEMA having a lower polarity than HEAA, HEMA have a greater affinity for this solvent. A polymer structure can also expand due to a lower number of crosslinks, whereby a solvent is able to penetrate the polymer network and weaken intermolecular interactions. It also facilitates the leaching of unreacted monomers (FERRACANE, 2006). Accordingly, the more a polymer swells, the lower is its crosslink density (MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005). Glass transition temperature is also used as a measure of crosslink density (ANSETH; BOWMAN, 1994; TAMARESELVY; RUEGGEBERG, 1994) since the presence of more double bonds results in a higher T_g value (DEWAELE *et al.*, 2009). In addition, greater crosslinking can lead to a restriction of polymer mobility. Therefore, in the present study, an analysis of DSC was conducted to determine the T_g value for the experimental adhesive resins. However, although there were differences in the degree of conversion of the three groups, there were no significant differences in the glass transition temperatures obtained for the three groups. Consequently, the groups analyzed appeared to have a similar extent of crosslinking. Typically, crosslinks increase the mechanical properties of a polymer network (DEWAELE *et al.*, 2009). Heterogeneous polymerization process can influence the degree of conversion and the crosslinking on T_g . Taken together, these considerations explain how polymers with similar T_g values can present different degrees of conversion and mechanical properties (DEWAELE *et al.*, 2009), as observed in the present study.

Mechanical properties of a polymer are related to the formation and density of a polymer network (FERRACANE, 1985). In this study, $G_{\text{HEAA33\%}}$ group exhibited no difference in crosslinking density, and maintained a high degree of conversion and reduced swelling compared to G_{HEMA} . However, the HEAA experimental groups did exhibit lower flexural strength and hardness values. This may be due to the higher reactivity of HEAA than BisGMA, in a shorter time. The polymer resulted probably shows a heterogeneous structure that presents more HEAA monomers converted than BisGMA. In addition, BisGMA is associated with a higher viscosity and greater rigidity, thereby resulting in a polymer with higher flexural strength (PFEIFER *et al.*, 2009). Accordingly, the resulting polymer ($G_{\text{HEAA33\%}}$) showed low flexural strength. On the other hand the highest flexural strength of G_{HEMA} may be due to that the degree of conversion for BisGMA in 40 s was 19.72% of a total of 19.75%, and for HEMA was only 7.23%, while its maximum conversion rate was 72.3%. Thus, it is hypothesized that only some of the HEMA monomers chains of the G_{HEMA} group were converted, while BisGMA was almost completed reacted within 40 s due to its high reactivity.

Regarding the softening of adhesive resins in water and ethanol, there was no difference in the microhardness recorded following the immersion of the three adhesive resin groups in solvent, however, initially, the G_{HEMA} group exhibited the greatest microhardness. When a polymer comes in contact with water, hydrogen bonds are formed between the water and the polar groups that are present (e.g., -OH, -C=O), thereby disrupting polymer network interchain interactions, altering the molecular structure, and increasing the segmental mobility of the polymers (PARK *et al.*, 2010). If water and ethanol are able to penetrate a polymer network, the efficiency of secondary molecular interactions could be reduced, leading to leaching of unreacted monomers and a higher degradation rate (MCKINNEY; WU, 1985;

FERRACANE, 2006). In the present study, there was no significant difference in the degradation of the tested groups.

Overall, the results of the present study suggest that HEAA may represent an alternative to the available adhesive resins. Despite its low mechanical properties, its high reactivity results in highly crosslinked polymers that are maybe less prone to degradation at the hybrid layer. However, additional studies are needed to evaluate the potential long-term degradation of these adhesive interfaces to confirm this hypothesis.

3.5 Conclusion

The addition of hydroxyethyl acrylamide in an experimental adhesive resin increases the polymerization process, thus it could be an alternative for adhesive resins.

3.6. References

ANDRZEJEWSKA, E. Photoinitiated polymerization of multifunctional monomers. **Polimery**, v.46, n.2, p. 88-99, 2001.

ANSETH, K.; BOWMAN, C. Kinetic gelation model predictions of crosslinked polymer network microstructure. **Chem. Eng. Sci.**, v.49, p. 2207-2217, 1994.

ANTONUCCI, J.; STANSBURY, J.W. **Molecular designed dental polymers.: American Chemical Society**, p. 719-38. 1997.

BECHER, R., *et al.* Pattern of cell death after in vitro exposure to GDMA, TEGDMA, HEMA and two compomer extracts. **Dent Mater**, v.22, n.7, p.630-40, Jul 2006.

DAINTON, F.; IVIN, K.; WALMSLEY, D. The heats of polymerization of some cyclic and ethylenic compounds. **Transitions of the Faraday Society**, v.56, p.1784-1792 1960.

DE MUNCK, J., *et al.* A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. **J Dent Res**, v.84, n.2, p.118-32, Feb 2005.

DEWAELE, M., *et al.* Influence of curing protocol on selected properties of light-curing polymers: degree of conversion, volume contraction, elastic modulus, and glass transition temperature. **Dent Mater**, v.25, n.12, p.1576-84, Dec 2009.

DICKENS, S. H.; STANSBURY, J. W.; CHOI, K. M.; FLOYD, C. J. E. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. **Macromolecules**, v.36, p.6043-6053 2003.

ELLIOT, J.; ANSETH, J.; BOWMAN, C. Kinetic modeling of the effect of solvent concentration on primary cyclization during polymerization of multifunctional monomers. **Chem. Eng. Sci.**, v.56, p.3173-84, 2001.

FERRACANE, J. L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. **Dent Mater**, v.1, n.1, p.11-4, Feb 1985.

FERRACANE, J. L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. **Dent Mater**, v.22, n.3, p.211-22, Mar 2006.

FERRACANE, J. L.; MITCHEM, J.C.; CONDON, J.R.; TODD, R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. **J Dent Res**, v.76, n.8, p.1508-16, Aug 1997.

FLOYD, C. J.; DICKENS, S. H. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. **Dent Mater**, v.22, n.12, p.1143-9, Dec 2006.

IKEMURA, K.; ENDO, T. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. **Dent Mater J**, v.29, n.5, p.481-501, Oct 2010.

KANNURPATTI, A.; ANDERSON, K.J.; ANSETH, J.W.; BOWMAN, C.N. Use of Living Radical Polymerizations to Study the Structural Evolution and Properties of Highly Crosslinked Polymer Networks. **Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition**, v.35, p.2297 1997.

KLOOSTERBOER, J.; LIJTEN, G. Chain cross-linking photopolymerization of tetraethyleneglycol diacrylate - thermal and mechanical analysis. **Acs Symposium Series**, p.409-426, 1988.

LEITUNE, V.C., *et al.* Niobium pentoxide as a novel filler for dental adhesive resin. **J Dent**, v.41, n.2, p.106-13, Feb 2013a.

LEITUNE, V. C., *et al.* The addition of nanostructured hydroxyapatite to an experimental adhesive resin. **J Dent**, v.41, n.4, p.321-7, Apr 2013b.

LEMON, M. T.; JONES, M. S.; STANSBURY, J. W. Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers. **J Biomed Mater Res A**, v.83, n.3, p.734-46, Dec 1 2007.

MCKINNEY, J. E.; WU, W. Chemical softening and wear of dental composites. **J Dent Res**, v.64, n.11, p.1326-31, Nov 1985.

MOSZNER, N.; SALZ, U. New developments of polymer dental composites. **Prog Polym Sci**, v.26, p.535-76 2001.

MOSZNER, N.; SALZ, U.; ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. **Dent Mater**, v.21, n.10, p.895-910, Oct 2005.

MOSZNER, N.; FISCHER, U.K.; ANGERMANN, J.; RHEINBERGER, V. Bis-(acrylamide)s as new cross-linkers for resin-based composite restoratives. **Dent Mater**, v.22, n.12, p.1157-62, Dec 2006.

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**, v.40, n.3, p.458-63, Jun 5 1998.

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**, v.79, n.3, p.806-11, Mar 2000.

NISHIYAMA, N.; SUZUKI, K.; ASAKURA, T.; KOMATSU, K.; NEMOTO, K. Adhesion of N-methacryloyl-omega-amino acid primers to collagen analyzed by ¹³C NMR. **J Dent Res**, v.80, n.3, p.855-9, Mar 2001.

NISHIYAMA, N.; SUZUKI, K.; YOSHIDA, H.; TESHIMA, H.; NEMOTO, K. Hydrolytic stability of methacrylamide in acidic aqueous solution. **Biomaterials**, v.25, n.6, p.965-9, Mar 2004.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 2^a ed. New York, 1981

ODIAN, G. **Principles of polymerization.**: New York: Willey Interscience, 2004

OGURI, T.; TAMAKI, Y.; HOTTA, Y.; MIYAZAKI, T. Effects of a convenient silica-coating treatment on shear bond strengths of porcelain veneers on zirconia-based ceramics. **Dent Mater J**, v.31, n.5, p.788-96 2012.

PARK, J., *et al.* Effect of photoinitiator system and water content on dynamic mechanical properties of a light-cured bisGMA/HEMA dental resin. **J Biomed Mater Res A**, v.93, n.4, p.1245-51, Jun 15 2010.

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

PFEIFER, C. S.; SILVA, L.R.; KAWANO, Y.; BRAGA, R.R. Bis-GMA co-polymerizations: influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. **Dent Mater**, v.25, n.9, p.1136-41, Sep 2009.

PFEIFER, C.S., *et al.* Characterization of dimethacrylate polymeric networks: a study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. **Eur Polym J**, v.47, n.2, p.162-170, Feb 1 2012.

SIDERIDOU, I. Dental science, materials and technology **Polymeric Materials in Dentistry**. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010.

TAMARESELY, K.; RUEGGEBERG, F. A. Dynamic mechanical analysis of two crosslinked copolymer systems. **Dent Mater**, v.10, n.5, p.290-7, Sep 1994.

TORII, Y., *et al.* Effect of self-etching primer containing N-acryloyl aspartic acid on enamel adhesion. **Dent Mater**, v.19, n.4, p.253-8, Jun 2003.

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

YAP, A. U.; TEOH, S. H. Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests. **J Oral Rehabil**, v.30, n.2, p.171-7, Feb 2003.

3.7 Tables

Table 1. Microhardness values of the experimental adhesives before (KHN1) and after the immersion in solvents (KHN2) and the variation of microhardness values (Δ KHN).

Solvent	Groups	KHN1	KHN2	Δ KHN (%)
Water	G _{HEMA}	14.93 (1.53) ^{aA}	10.85 (1.27) ^b	27.05 (7.95) ^A
	G _{HEAA 33%}	10.26 (1.95) ^{aB}	6.61 (1.09) ^b	34.78(10.63) ^A
	G _{HEAA 50%}	7.38 (2.21) ^{aB}	5.30 (1.64) ^b	28.17 (4.24) ^A
Ethanol	G _{HEMA}	13.67 (0.33) ^{a&}	4.28 (1.18) ^b	68.51 (7.69) [#]
	G _{HEAA 33%}	10.85 (0.78) ^{aS}	4.0 (1.11) ^b	63.27 (9.17) [#]
	G _{HEAA 50%}	6.16 (1.59) ^{a+}	1.96 (0.52) ^b	67.20 (2.59) [#]

Different small letter indicates statistical difference in same row ($p < 0.05$). Different capital letter or symbol indicates statistical difference in same column ($p < 0.05$).

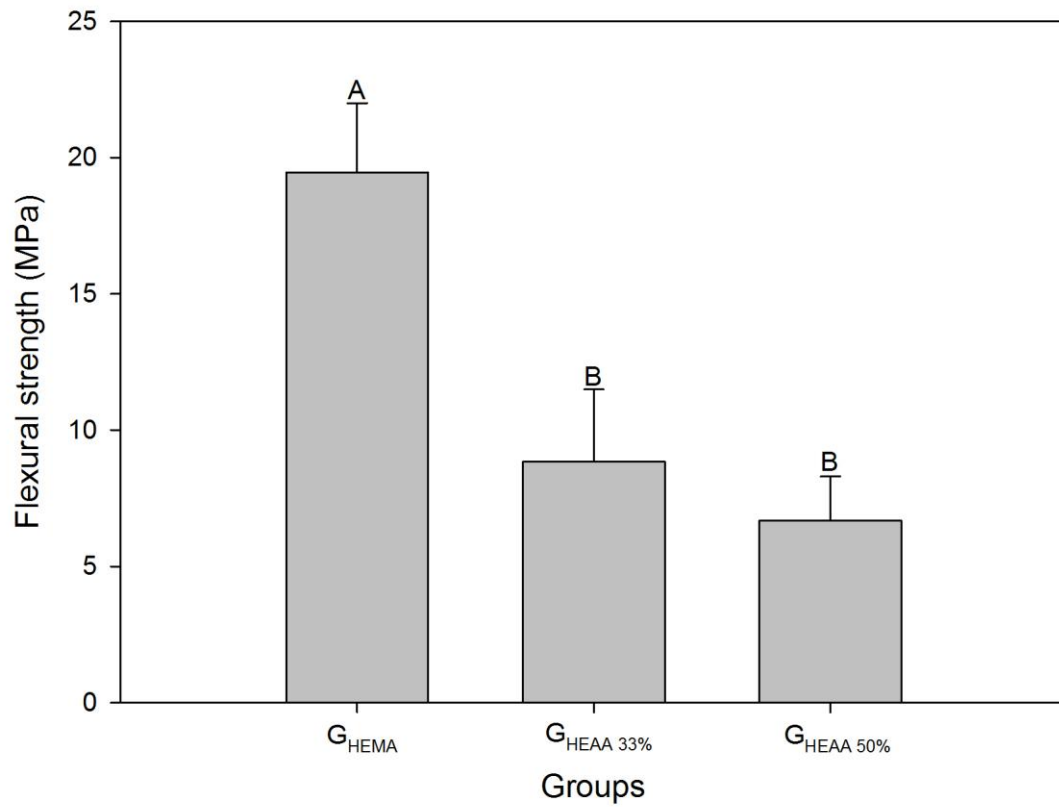
Table 2. Glass transition temperature (T_g) and swelling degree values of the experimental adhesives before (ω_1) and after (ω_2) the immersion in toluene and the variation of swelling values ($\Delta\omega_s$).

Groups	ω_1 (g)	ω_2 (g)	$\Delta\omega_s$ (%)	T_g (°C)
G _{HEMA}	0.031(0.002) ^a	0.037 (0.002) ^b	18.18 (1.66) ^A	52.03 (0.55) [#]
G _{HEAA 33%}	0.029 (0.0004) ^a	0.032 (0.0002) ^b	9.65(2.07) ^B	49.86 (1.09) [#]
G _{HEAA 50%}	0.029 (0.0004) ^a	0.033 (0.0013) ^b	13.63 (2.99) ^{A,B}	49.8 (1.22) [#]

Different small letter indicates statistical difference in same row ($p < 0.05$). Different capital letter or symbol indicates statistical difference in same column ($p < 0.05$).

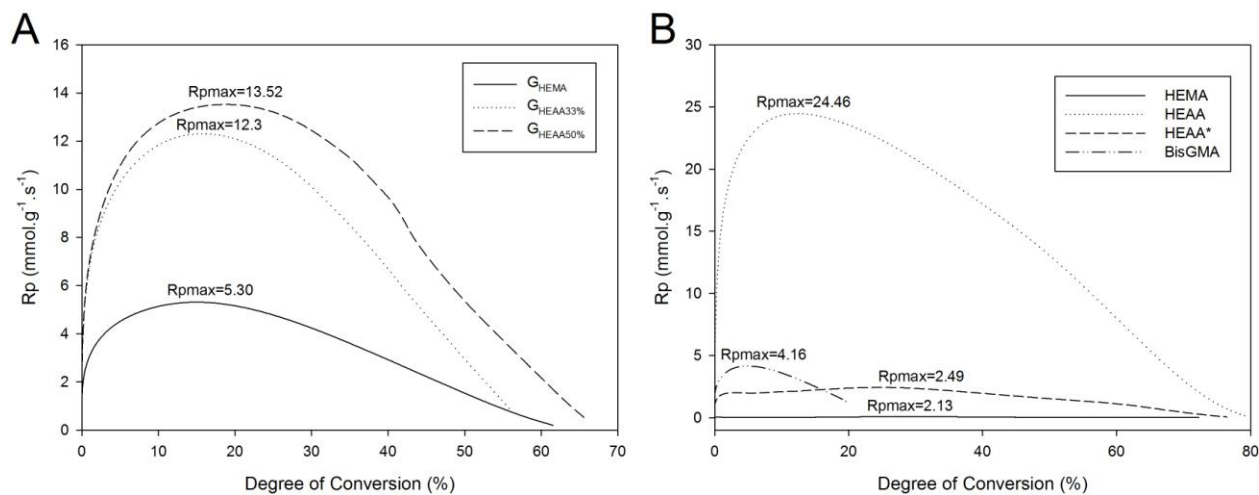
3.8 Figures

Figure 1. Flexural strength of experimental adhesive resin.



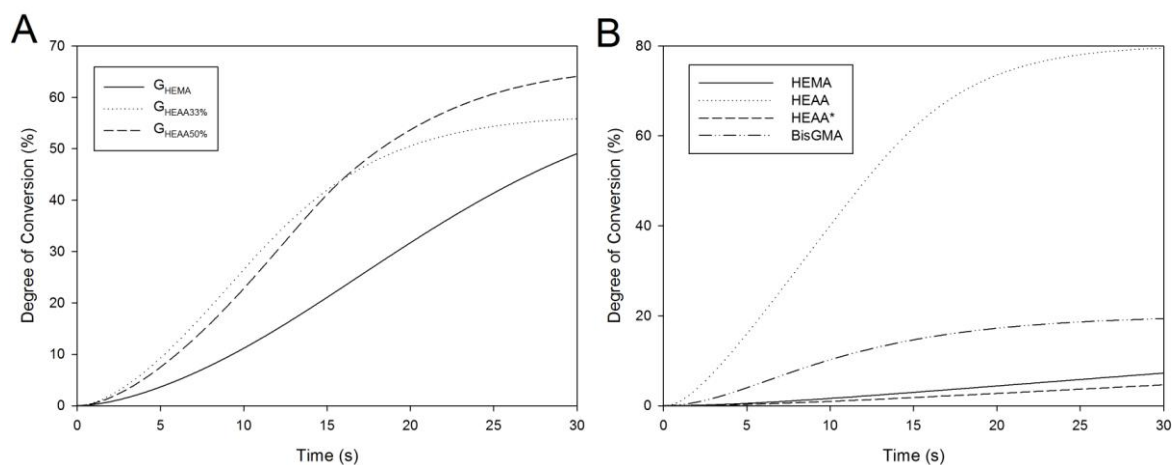
G_{HEMA} - 33,3% HEMA + 66,6% BisGMA; $G_{\text{HEAA33\%}}$ - 33,3% HEAA + 66,6% BisGMA; $G_{\text{HEAA50\%}}$ - 50% HEAA + 50% BisGMA . Different letter indicates statistical difference ($p < 0.05$)

Figure 2. Polymerization rate as a function of the degree of conversion of experimental adhesive resin (A) and homopolymers (B).



G_{HEMA} – 33,3% HEMA + 66,6% BisGMA; $G_{\text{HEAA33\%}}$ - 33,3% HEAA + 66,6% BisGMA; $G_{\text{HEAA50\%}}$ - 50% HEAA + 50% BisGMA; homopolymers HEMA, HEAA, BisGMA, HEAA* (without EDAB) and HEMA* (without EDAB) did not polymerize

Figure 3. Degree of conversion as a function of the time of experimental adhesive resin (A) and homopolymers (B).



G_{HEMA} – 33,3% HEMA + 66,6% BisGMA; $G_{\text{HEAA33\%}}$ - 33,3% HEAA + 66,6% BisGMA; $G_{\text{HEAA50\%}}$ - 50% HEAA + 50% BisGMA; homopolymers HEMA, HEAA, BisGMA, HEAA* (without EDAB) and HEMA* (without EDAB) did not polymerize

4. Considerações finais

O conhecimento sobre a cinética dos homopolímeros e polímeros testados nesse estudo permite inferir sobre as suas propriedades mecânicas. Os resultados encontrados mostram que polímeros com alto grau de conversão não necessariamente terão melhores propriedades mecânicas, mas que dependem mais do processo de polimerização e da heterogeneidade da reação (KANNURPATTI, *et al.*, 1998; KRZEMINISKI *et al.*, 2010). Os grupos $G_{\text{HEAA33\%}}$ e $G_{\text{HEAA50\%}}$ apresentaram os menores valores de resistência à flexão e microdureza Knoop inicial, mesmo apresentando alto grau de conversão e alta taxa de polimerização. Observa-se que um alto grau de conversão não está diretamente relacionado com uma alta taxa de polimerização, pois o homopolímero HEAA* sem EDAB apresentou um grau de conversão de 76,55%, com uma taxa de polimerização de $2,0 \text{ mmol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$. Em estudos anteriores as acrilamidas apresentaram uma maior resistência hidrolítica quando comparada com outros monômeros metacrilatos (YOSHIDA; NISHIYAMA, 2003; NISHIYAMA *et al.*, 2004; MOSZNER *et al.*, 2006). Entretanto, nesse estudo não houve diferença estatística na variação de degradação em solvente (água e etanol) entre as resinas adesivas experimentais a base de metacrilato (G_{HEMA}), quando comparado com resina com acrilamida ($G_{\text{HEAA33\%}}$ e $G_{\text{HEAA50\%}}$) após 4 horas de imersão.

A adição de HEAA em um sistema polimérico resultou em polímeros com alta reticulação, alta taxa de polimerização e alto grau de conversão. Além de reagir como um doador de hidrogênio, sendo um co-iniciador do processo de polimerização a HEAA também é um monômero funcional com alta taxa de polimerização em curto período de tempo. Dentre os grupos com HEAA, o $G_{\text{HEAA33\%}}$ apresentou os melhores resultados.

Estudos que avaliem a resistência, imediata e a longo prazo, da união dos substratos dentários, podem complementar os achados deste trabalho, especialmente no que se refere à

longevidade do material desenvolvido, considerando sua potencial e desejável resistência à degradação hidrolítica.

REFERÊNCIAS

ANDRZEJEWSKA, E. Photoinitiated polymerization of multifunctional monomers. **Polimery**, v.46, n.2, p.88-99 2001.

ANSETH, K.; BOWMAN, C. Kinetic gelation model predictions of crosslinked polymer network microstructure. **Chem. Eng. Sci.**, v.49, p.2207-2217, 1994.

ANTONUCCI, J.; STANSBURY, J.W. **Molecular designed dental polymers.: American Chemical Society**, p. 719-38. 1997.

ANUSAVISE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. Elsevier, 2005

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. **Dent Mater**, v.14, n.1, p.51-6, Jan 1998.

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. **Eur J Oral Sci**, v.109, n.4, p.282-5, Aug 2001.

BECHER, R., *et al.* Pattern of cell death after in vitro exposure to GDMA, TEGDMA, HEMA and two compomer extracts. **Dent Mater**, v.22, n.7, p.630-40, Jul 2006.

BUONOCORE, M. G. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. **J Dent Res**, v.34, n.6, p.849-53, Dec 1955.

CRAIG, R. G.; POWERS, J. M. **Materiais Dentários Restauradores**. São Paulo: Livraria Santos Editora Ltda., 2004. v.11. ed.

DAINTON, F.; IVIN, K.; WALMSLEY, D. The heats of polymerization of some cyclic and ethylenic compounds. **Transitions of the Faraday Society**, v.56, p.1784-1792 1960.

DE MUNCK, J., *et al.* A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. **J Dent Res**, v.84, n.2, p.118-32, Feb 2005.

DEWAELE, M., *et al.* Influence of curing protocol on selected properties of light-curing polymers: degree of conversion, volume contraction, elastic modulus, and glass transition temperature. **Dent Mater**, v.25, n.12, p.1576-84, Dec 2009.

DICKENS, S. H.; STANSBURY, J. W.; CHOI, K. M.; FLOYD, C. J. E. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. **Macromolecules**, v.36, p.6043-6053 2003.

ELLIOT, J.; ANSETH, J.; BOWMAN, C. Kinetic modeling of the effect of solvent concentration on primary cyclization during polymerization of multifunctional monomers. **Chem. Eng. Sci.**, v.56, p.3173-84 2001.

FERRACANE, J. L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. **Dent Mater**, v.1, n.1, p.11-4, Feb 1985.

FERRACANE, J. L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. **Dent Mater**, v.22, n.3, p.211-22, Mar 2006.

FERRACANE, J. L.; MITCHEM, J.C.; CONDON, J.R.; TODD, R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. **J Dent Res**, v.76, n.8, p.1508-16, Aug 1997.

FLOYD, C. J.; DICKENS, S. H. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. **Dent Mater**, v.22, n.12, p.1143-9, Dec 2006.

FUSAYAMA, T.; NAKAMURA, M.; KUROSAKI, N.; IWAKU, M. Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. **J Dent Res**, v.58, n.4, p.1364-70, Apr 1979.

GEURTSSEN, W.; LEYHAUSEN, G. Chemical-Biological Interactions of the resin monomer triethyleneglycol-dimethacrylate (TEGDMA). **J Dent Res**, v.80, n.12, p.2046-50, Dec 2001.

HAMID, A.; HUME, W. R. The effect of dentine thickness on diffusion of resin monomers in vitro. **J Oral Rehabil**, v.24, n.1, p.20-5, Jan 1997.

HASHIMOTO, M., *et al.* SEM and TEM analysis of water degradation of human dentinal collagen. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v.66, n.1, p.287-98, Jul 15 2003.

IKEMURA, K.; ENDO, T. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. **Dent Mater J**, v.29, n.5, p.481-501, Oct 2010.

KANNURPATTI, A.; ANSETH, J.; BOWMAN, C. A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerizations of multifunctional (meth)acrylates. **Polymer**, v.39, n.12, p.2507-2513, 1998.

KANNURPATTI, A.; ANDERSON, K.J.; ANSETH, J.W.; BOWMAN, C.N. Use of Living Radical Polymerizations to Study the Structural Evolution and Properties of Highly Crosslinked Polymer Networks. **Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition**, v.35, p.2297 1997.

KLOOSTERBOER, J.; LIJTEN, G. Chain cross-linking photopolymerization of tetraethyleneglycol diacrylate - thermal and mechanical analysis. **ACS Symposium Series**, p.409-426 1988.

KRZEMINISKI, M.; MOLINARI, M.; TROYON, M.; COQUERET, X. Characterization by atomic force microscopy of the nanoheterogeneities produced by the radiation-induced cross-linking polymerization of aromatic diacrylates. **Macromolecules**, v.43, p.8121-8127, 2010.

LEITUNE, V. C., *et al.* Niobium pentoxide as a novel filler for dental adhesive resin. **J Dent**, v.41, n.2, p.106-13, Feb 2013a.

LEITUNE, V. C., *et al.* The addition of nanostructured hydroxyapatite to an experimental adhesive resin. **J Dent**, v.41, n.4, p.321-7, Apr 2013b.

LEMON, M. T.; JONES, M. S.; STANSBURY, J. W. Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers. **J Biomed Mater Res A**, v.83, n.3, p.734-46, Dec 1 2007.

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. **Handbook of radical polymerization**. New York: Wiley Interscience, 2002

MCKINNEY, J. E.; WU, W. Chemical softening and wear of dental composites. **J Dent Res**, v.64, n.11, p.1326-31, Nov 1985.

MOSZNER, N.; SALZ, U. New developments of polymer dental composites. **Prog Polym Sci**, v.26, p.535-76 2001.

MOSZNER, N.; SALZ, U.; ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. **Dent Mater**, v.21, n.10, p.895-910, Oct 2005.

MOSZNER, N.; FISCHER, U.K.; ANGERMANN, J.; RHEINBERGER, V. Bis-(acrylamide)s as new cross-linkers for resin-based composite restoratives. **Dent Mater**, v.22, n.12, p.1157-62, Dec 2006.

MUNMAYA, K. M.; YAGCI, Y. **Handbook of radical vinyl polymerization** New York: Dekker, 1998

NAKABAYASHI, N.; PASHLEY, D. H. **Hybridization of Dental Hard Tissues**. Chicago: Quintessence Publishing, 1998

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

NIE, J., *et al.* A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimethacrylate initiated by camphorquinone-N,N-dimethyl-p-toluidine for dental purposes. **Acta Polymerica**, v.49, n.4, p.145-161 1998.

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**, v.40, n.3, p.458-63, Jun 5 1998.

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**, v.79, n.3, p.806-11, Mar 2000.

NISHIYAMA, N.; SUZUKI, K.; ASAKURA, T.; KOMATSU, K.; NEMOTO, K. Adhesion of N-methacryloyl-omega-amino acid primers to collagen analyzed by ¹³C NMR. **J Dent Res**, v.80, n.3, p.855-9, Mar 2001.

NISHIYAMA, N.; SUZUKI, K.; YOSHIDA, H.; TESHIMA, H.; NEMOTO, K. Hydrolytic stability of methacrylamide in acidic aqueous solution. **Biomaterials**, v.25, n.6, p.965-9, Mar 2004.

NISHIYAMA, N., *et al.* The effects of pH on N-methacryloyl glycine primer on bond strength to acid-etched dentin. **J Biomed Mater Res**, v.31, n.3, p.379-84, Jul 1996.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**, 2^a ed. New York, 1981

ODIAN, G. **Principles of polymerization**: New York: Willey Interscience, 2004

OGLIARI, F. A., *et al.* Synthesis of phosphate monomers and bonding to dentin: esterification methods and use of phosphorus pentoxide. **J Dent**, v.36, n.3, p.171-7, Mar 2008.

OGURI, T.; TAMAKI, Y.; HOTTA, Y.; MIYAZAKI, T. Effects of a convenient silica-coating treatment on shear bond strengths of porcelain veneers on zirconia-based ceramics. **Dent Mater J**, v.31, n.5, p.788-96 2012.

PARK, J., *et al.* Effect of photoinitiator system and water content on dynamic mechanical properties of a light-cured bisGMA/HEMA dental resin. **J Biomed Mater Res A**, v.93, n.4, p.1245-51, Jun 15 2010.

PARK, Y. J.; CHAE, K. H.; RAWLS, H. R. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. **Dent Mater**, v.15, n.2, p.120-7, Mar 1999.

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

PFEIFER, C. S.; SILVA, L.R.; KAWANO, Y.; BRAGA, R.R. Bis-GMA co-polymerizations: influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. **Dent Mater**, v.25, n.9, p.1136-41, Sep 2009.

PFEIFER, C. S., *et al.* Characterization of dimethacrylate polymeric networks: a study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. **Eur Polym J**, v.47, n.2, p.162-170, Feb 1 2012.

RUEGGEBERG, F. A. State-of-the-art: dental photocuring--a review. **Dent Mater**, v.27, n.1, p.39-52, Jan 2011.

SIDERIDOU, I. **Polymeric Materials in Dentistry**. Dental science, materials and technology New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010

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. **Polymer**, v.41, p.6205-6212, 2000.

TAMARESELY, K.; RUEGGEBERG, F. A. Dynamic mechanical analysis of two crosslinked copolymer systems. **Dent Mater**, v.10, n.5, p.290-7, Sep 1994.

TESHIMA, W., *et al.* ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. **Biomaterials**, v.24, n.12, p.2097-103, May 2003.

TORII, Y., *et al.* Effect of self-etching primer containing N-acryloyl aspartic acid on enamel adhesion. **Dent Mater**, v.19, n.4, p.253-8, Jun 2003.

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

VAN MEERBEEK, B., *et al.* Morphological aspects of the resin-dentin interdiffusion zone with different dentin adhesive systems. **J Dent Res**, v.71, n.8, p.1530-40, Aug 1992.

VAN NOORT, R. **Introdução Aos Materiais Dentários**. Elsevier, 2010

YAP, A. U.; TEOH, S. H. Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests. **J Oral Rehabil**, v.30, n.2, p.171-7, Feb 2003.

YOSHIDA, H.; NISHIYAMA, N. Development of self-etching primer comprised of methacrylamide, N-methacryloyl glycine. **Biomaterials**, v.24, n.28, p.5203-7, Dec 2003.