

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**BÁRBARA MONTEIRO PESSÔA FERNANDES**

**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE RETICULAÇÃO NO  
COMPORTAMENTO DE UM COMPÓSITO DE  
POLI(DIMETILSILOXANO)**

**Rio de Janeiro**

**2009**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**BÁRBARA MONTEIRO PESSÔA FERNANDES**

**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE RETICULAÇÃO NO  
COMPORTAMENTO DE UM COMPÓSITO DE  
POLI(DIMETILSILOXANO)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C.

Co-orientador: Dra. Amal Elzubair Eltom – D.C.

Rio de Janeiro

2009

c2009

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

F363i Fernandes, Bárbara Monteiro Pessôa

Influência do Processo de Reticulação no Comportamento de um Compósito de Poli(dimetilsiloxano) / Bárbara Monteiro Pessôa Fernandes. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2009.  
133p.:il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2009.

1. Polímeros. 2. Compósito de poli(dimetilsiloxano). 3. Irradiação gama. I. Título. II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.192

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**BÁRBARA MONTEIRO PESSÔA FERNANDES**

**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE RETICULAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE  
UM COMPÓSITO DE POLI(DIMETILSILOXANO)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C.

Co-orientador: Dra. Amal Elzubair Eltom – D.C.

Aprovada em 4 de agosto de 2009 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C., IME - Presidente

---

Prof<sup>a</sup>. Regina Célia Reis Nunes – D.C., IMA – UFRJ

---

Prof. Carlos Nelson Elias – D.C., IME

---

Prof. Fábio Bicalho Cano – D.C., IME

---

Dra. Amal Elzubair Eltom – D.C. – Co-orientador

Rio de Janeiro

2009

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram ao longo deste período, em especial à minha Vovó Zinha (*in memoriam*), uma das pessoas mais importantes e presentes na minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para sempre seguir em frente, me fazendo alcançar mais uma conquista.

Agradeço à minha família. À minha mãe, pelo amor e dedicação infinitos, sempre estando ao meu lado me apoiando e demonstrando seu orgulho pelas minhas conquistas. Ao meu irmão, primas-irmãs, madrinha e tios pela torcida e amizade em todos os momentos.

Agradeço especialmente ao meu professor orientador Dr. João Carlos Miguez Suarez por ter me transmitido tantos conhecimentos importantes para a minha vida profissional como pesquisadora. Também lhe agradeço pela amizade, confiança, paciência, apoio e disponibilidade em todos os momentos.

Ao Exército Brasileiro, em particular ao Instituto Militar de Engenharia – IME, por disponibilizar meios, recursos e pessoal para a realização desta Dissertação.

Aos professores Amal Elzubair e Ricardo Weber pelo apoio, paciência, amizade e co-orientação, estando sempre dispostos a transmitir seus conhecimentos e me ajudar nos momentos mais difíceis, desempenhando um papel fundamental ao longo deste caminho.

Aos professores que compõem essa banca, Prof<sup>a</sup> Regina Célia Nunes, Prof. Carlos Nelson Elias e Prof. Fábio Bicalho Cano, que disponibilizaram auxílio e atenção quando necessitei, sendo imprescindíveis na construção desta dissertação.

A todos os professores do IME, principalmente aos professores Marcelo Prado e Ronaldo de Biasi, por toda ajuda e orientação.

A todos os funcionários do IME, em especial Hector, Leonardo, Joel, Carlos e Irani, que foram incansáveis, sempre me auxiliando para a realização deste trabalho.

Aos funcionários Eduardo Miguez, Vítor e Jairo do Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano – IMA, UFRJ, e aos professores e funcionários do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, que também foram muito importantes para a finalização desta pesquisa.

Agradeço a todos os meus amigos, desde aqueles que cultivei neste Instituto como aqueles que já me acompanham há mais tempo, estando presentes tanto para comemorar minhas realizações e alegrias como para oferecer um ombro e apoio. Agradeço em especial ao amigo Prof. Dr. César Perez pelo incentivo, apoio e

conselhos, sendo essencial para a minha formação como pessoa e como profissional.

À CAPES pelo apoio financeiro ao longo deste curso.

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS.....	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	16
LISTA DE SIGLAS.....	19
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>22</b>
1.1. Considerações iniciais.....	22
1.2. Objetivo.....	23
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>24</b>
2.1. Conceitos gerais sobre polímeros.....	24
2.2. A família dos silicões.....	27
2.2.1. Introdução.....	27
2.2.2. Estrutura, propriedades e aplicações.....	29
2.2.3. O poli(dimetilsiloxano) (PDMS).....	33
2.2.4. Polimerização e reticulação do PDMS.....	37
2.3. Biomateriais.....	40
2.3.1. Conceitos gerais.....	40
2.3.2. Biomateriais poliméricos.....	43
2.3.3. Biomateriais na odontologia.....	45
2.4. Materiais de moldagem: tipos, características e avaliação.....	46
2.5. Comportamento em serviço (degradação).....	51
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>56</b>
3.1. Equipamentos.....	56
3.2. Material empregado.....	57
3.3. Definição dos grupos de avaliação.....	58
3.4. Produção das placas para os ensaios de caracterização.....	58
3.4.1. Placas reticuladas quimicamente.....	59
3.4.2. Placas reticuladas por irradiação gama.....	61
3.5. Métodos de avaliação e caracterização.....	62



3.6.	Caracterização do material “como recebido” .....	63
3.6.1.	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	63
3.6.2.	Determinação do formato do material de reforço.....	64
3.6.3.	Análise termogravimétrica (TGA).....	64
3.6.4.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	65
3.6.5.	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear ( <sup>13</sup> C RMN).....	65
3.7.	Caracterização do material reticulado.....	65
3.7.1.	Caracterização físico-química.....	66
3.7.1.1.	Determinação do grau de reticulação.....	66
3.7.1.2.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	67
3.7.1.3.	Análise termogravimétrica (TGA).....	67
3.7.1.4.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	68
3.7.1.5.	Espectroscopia por ressonância magnética eletrônica (ESR).....	68
3.7.1.6.	Molhabilidade.....	69
3.7.2.	Caracterização mecânica.....	70
3.7.2.1.	Ensaio de dureza Shore.....	70
3.7.2.2.	Preparo de corpos de prova para os ensaios de tração e de rasgamento.....	71
3.7.2.3.	Ensaio de tração.....	72
3.7.2.4.	Ensaio de rasgamento.....	72
3.7.3.	Exame visual da superfície do material.....	73
3.7.4.	Caracterização microscópica.....	73
3.7.4.1.	Exame microscópico da superfície do material.....	74
3.7.4.2.	Exame fratográfico.....	74
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>75</b>
4.1.	Caracterização do material “como recebido” .....	75
4.1.1.	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	75
4.1.2.	Determinação do formato do material de reforço.....	77
4.1.3.	Análise termogravimétrica (TGA).....	79
4.1.4.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	81
4.1.5.	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear ( <sup>13</sup> C RMN).....	83

4.2.	Caracterização do material reticulado.....	86
4.2.1.	Caracterização físico-química.....	86
4.2.1.1.	Determinação do grau de reticulação.....	86
4.2.1.2.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	87
4.2.1.3.	Análise termogravimétrica (TGA).....	90
4.2.1.4.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	96
4.2.1.5.	Espectroscopia por ressonância magnética eletrônica (ESR).....	100
4.2.1.6.	Molhabilidade.....	104
4.2.2.	Caracterização mecânica.....	106
4.2.2.1.	Ensaio de dureza Shore.....	106
4.2.2.2.	Ensaio de tração.....	109
4.2.2.3.	Ensaio de rasgamento.....	110
4.2.3.	Exame visual da superfície do material.....	112
4.2.4.	Caracterização microscópica.....	113
4.2.4.1.	Exame microscópico da superfície do material .....	113
4.2.4.2.	Exame fratográfico .....	115
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>118</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES.....</b>	<b>120</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>121</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Curva típica de distribuição dos pesos moleculares médios em um polímero.....	25
FIG. 2.2	Comportamento de um polímero com a variação da temperatura	26
FIG. 2.3	Evolução da produção de silicone, no Brasil e no mundo.....	28
FIG. 2.4	Mercado brasileiro de silicone.....	29
FIG. 2.5	Estrutura química dos silicones: (a) fórmula geral; (b) fórmula estrutural.....	30
FIG. 2.6	Estrutura básica dos silicones: (a) clorosilano; (b) clorometilsilano.....	33
FIG. 2.7	Estrutura do poli(dimetilsiloxano) (PDMS).....	33
FIG. 2.8	Modelo esquemático da cadeia do poli(dimetilsiloxano) (PDMS): (a) vista superior; (b) vista lateral.....	34
FIG. 2.9	Produção do dimetildiclorosilano (em destaque).....	37
FIG. 2.10	Conversão de dimetildiclorosilanos em siloxanos.....	37
FIG. 2.11	Reações de polimerização do PDMS.....	38
FIG. 2.12	Estrutura química do octoato de estanho.....	39
FIG. 2.13	Reação de reticulação do PDMS com o octoato de estanho como catalisador.....	40
FIG. 2.14	Polímeros usados como biomateriais.....	45
FIG. 2.15	Fotografias de um molde de: (a) arcada superior, (b) arcada inferior.....	47
FIG. 2.16	Esquema representativo da classificação dos materiais de moldagem.....	48
FIG. 2.17	Mecanismo de despolimerização molecular do PDMS.....	52
FIG. 3.1	Fotografia das embalagens da linha de materiais de moldagem marca Speedex <sup>®</sup> : (a) compósito de PDMS; (b) catalisador.....	57
FIG. 3.2	Esquema da dosagem e da mistura do silicone de condensação: (a) uso da colher-medida; (b) inserção do catalisador; (c) mistura.....	60
FIG. 3.3	Fotografia da placa reticulada quimicamente (grupo A).....	60
FIG. 3.4	Visão geral esquemática de uma instalação de irradiação.....	62

FIG. 3.5	Goniômetro marca First Ten Ångstroms, modelo FTA 100.....	69
FIG. 3.6	Fotografia do corpo de prova utilizado no ensaio de dureza Shore, onde as três camadas do empilhamento podem ser visualizadas.....	71
FIG. 3.7	Fotografia dos CP's para o ensaio de tração.....	72
FIG. 3.8	Fotografia dos CP's para o ensaio de rasgamento.....	73
FIG. 4.1	Espectro EDS do material de reforço do compósito de PDMS....	76
FIG. 4.2	Microfotografias, por MEV, do material de reforço do compósito de PDMS: (a) observação em baixo aumento; (b) detalhe de (a).	78
FIG. 4.3	Curvas termogravimétricas típicas do compósito de PDMS “como recebido”: (a) de decomposição térmica (TGA); (b) derivada da TGA (DTG).....	79
FIG. 4.4	Curva calorimétrica por DSC do compósito de PDMS “como recebido” .....	82
FIG. 4.5	Espectro de <sup>13</sup> C NMR da matriz do compósito de PDMS.....	84
FIG. 4.6	Espectrogramas na região do infravermelho, pela técnica de refletância total atenuada (ATR), do compósito de PDMS reticulado: (a) quimicamente (grupo A); (b) por irradiação gama a 400 kGy (grupo B); (c) por irradiação gama a 200 kGy (grupo C).....	87
FIG. 4.7	Curvas típicas obtidas na análise termogravimétrica (TGA) de amostras do compósito de PDMS “como recebido”: (a) de decomposição térmica (TG); (b) da derivada da curva de composição térmica (DTG).....	91
FIG. 4.8	Curvas típicas obtidas na análise termogravimétrica (TGA) de amostras do compósito de PDMS reticulado, (1) de decomposição térmica (TG) e (2) da derivada da curva de decomposição térmica (DTG), nas seguintes condições de reticulação: (a) química; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy.....	92
FIG. 4.9	Curvas calorimétricas por DSC do compósito de PDMS reticulado: (a) quimicamente; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy.....	97

FIG. 4.10	Espectros típicos de ressonância magnética eletrônica (ESR) de amostras do compósito de PDMS, nas seguintes condições de reticulação: (a) química (A); (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy (B); (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy.....	101
FIG. 4.11	Intensidade dos espectros de ESR em amostras do compósito de PDMS, nas três condições de reticulação: química (grupo A) e por irradiação gama nas doses de 200 kGy (grupo C) e 400 kGy (grupo B), em função da dose de radiação gama Observação: a dose 0 (zero) corresponde ao material reticulado quimicamente, isto é, não irradiado.....	103
FIG. 4.12	Valores médios do ângulo de contato do compósito de PDMS - PDMS A: reticulado quimicamente; PDMS B: reticulado por irradiação gama na dose de 400 kGy e PDMS C: reticulado por irradiação gama na dose de 200 kGy.....	104
FIG. 4.13	Fotografias do ângulo de contato entre a gota de água destilada e o compósito de PDMS reticulado: (A) quimicamente; (B) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy.....	105
FIG. 4.14	Valores médios da dureza Shore A do compósito de PDMS – PDMS A: reticulado quimicamente; PDMS B: reticulado por irradiação gama na dose de 400 kGy e PDMS C: reticulado por irradiação gama na dose de 200 kGy.....	107
FIG. 4.15	Curva típica força x deformação obtida no ensaio de tração do compósito de PDMS reticulado quimicamente.....	109
FIG. 4.16	Curva típica força x deformação obtida no ensaio de rasgamento do compósito de PDMS reticulado quimicamente.....	111
FIG. 4.17	Fotografia de placas do compósito de PDMS nas seguintes condições de reticulação: (A) química; (B) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (C) por irradiação gama na dose de 200 kGy.....	113

FIG. 4.18	Microfotografias, por SEM, da superfície de amostras do ensaio de molhabilidade do compósito de PDMS reticulado: (a) quimicamente; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy (aumento original de 200X).....	114
FIG. 4.19	Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura de amostras crioquebradas do compósito de PDMS reticulado nas seguintes condições: (a), quimicamente; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy.....	115

## LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Classificação dos biomateriais: tipos, exemplos e características principais.....	43
TAB. 2.2	Propriedades dos elastômeros.....	50
TAB. 2.3	Vantagens e desvantagens do silicone de condensação.....	51
TAB. 3.1	Designação dos grupos de avaliação.....	58
TAB. 4.1	Composição química, por EDS, do material de reforço do compósito de PDMS.....	76
TAB. 4.2	Dados obtidos na TGA para o compósito de PDMS “como recebido”.....	80
TAB. 4.3	Principais grupamentos encontrados no espectro de <sup>13</sup> C NMR em solução do compósito de PDMS.....	85
TAB. 4.4	Grau de reticulação do PDMS, para cada grupo de avaliação.....	86
TAB. 4.5	Bandas de absorção identificadas nos espectrogramas por FTIR do PDMS com os respectivos grupamentos, nas três condições de reticulação.....	89
TAB. 4.6	Temperatura de máxima taxa de perda de massa (de decomposição máxima) e perda de massa de amostras do compósito de PDMS nas três condições de reticulação: química (grupo A), por irradiação gama na dose de 400 kGy (grupo B) e por irradiação gama na dose de 200 kGy (grupo C).....	95
TAB. 4.7	Valores das temperaturas de transição vítrea (T <sub>g</sub> ), e de fusão cristalina (T <sub>m</sub> ) por DSC do compósito de PDMS “como recebido” e reticulado nas três condições de avaliação (grupos A, B e C).....	99
TAB. 4.8	Valores médios do ângulo de contato do compósito de PDMS reticulado quimicamente (grupo A) e por irradiação gama nas doses de 200 kGy (grupo C) e 400 kGy (grupo B).....	104
TAB. 4.9	Valores médios de dureza Shore A do compósito de PDMS reticulado quimicamente (grupo A) e por irradiação gama nas doses de 200 kGy (grupo C) e 400 kGy (grupo B).....	106
TAB. 4.10	Valores obtidos no ensaio de tração do compósito de PDMS reticulado quimicamente.....	110

TAB. 4.11 Valores obtidos no ensaio de rasgamento do compósito de PDMS reticulado quimicamente..... 112



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

Å	-	Ângstrom
°C	-	graus Celsius
µm	-	micrômetro
APT	-	Attached Proton Test
CP	-	Corpo de prova
DP ou n	-	Grau de polimerização
DSC	-	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	-	Termogravimetria Derivada
EDS	-	Espectroscopia por dispersão de energia
FTIR	-	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
g	-	grama
g/cm	-	grama / centímetro
g/cm <sup>3</sup>	-	grama / centímetro cúbico
GR	-	Grau de reticulação
kcal/mol	-	quilocaloria / mol
kGy	-	quilogray
kGy/h	-	quilogray / hora
kHz	-	quilohertz
kJ/kg	-	quilojoule / quilograma
MEV	-	Microscópio eletrônico de varredura
mg	-	miligrama
MHz	-	Megahertz
min	-	minuto
mL	-	mililitro
mm	-	milímetro
Mrad	-	Megaradiano
N/m	-	newton / metro
nm	-	nanômetro

PDMS	- Poli(dimetilsiloxano)
PLA	- Poli (ácido lático)
PM	- Peso molecular
PMMA	- Poli (metacrilato de metila)
ppm	- parte por milhão
PVS	- Poli(vinilsiloxano)
rad	- radiano
RJ	- Rio de Janeiro
MNR	- Espectroscopia por ressonância magnética nuclear
SP	- São Paulo
T	- Tesla
TCP	- Fosfato tricálcico
TG	- Análise termogravimétrica
TGA	- Análise termogravimétrica
UV	- Ultravioleta

## SÍMBOLOS

%	- Percentagem
<	- Menor
<<	- Muito menor
>	- Maior
>>	- Muito maior
Al	- Alumínio
C	- Carbono
Ca	- Cálcio
CH	- Grupamento metino
CH <sub>2</sub>	- Grupamento metileno
CH <sub>3</sub>	- Grupamento metila
Co	- Cobalto
Cr	- Cromo
Fe	- Ferro
H	- Hidrogênio

Mg	-	Magnésio
O	-	Oxigênio
OH	-	Grupamento hidroxila
R	-	Radical
Si	-	Silício
T <sub>c</sub>	-	Temperatura de cristalização
T <sub>g</sub>	-	Temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	-	Temperatura de fusão cristalina
Zn	-	Zinco

## LISTA DE SIGLAS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ADA	American Dental Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
EMBRARAD	Empresa Brasileira de Radiações Ltda.
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
IME	Instituto Militar de Engenharia
ISO	International Organization for Standardization
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

## RESUMO

No presente trabalho foi estudada a influência do processo de reticulação no comportamento de um material de moldagem odontológico, designado como “silicone de condensação”. O material, um compósito com matriz de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) reforçado por partículas inorgânicas, foi reticulado quimicamente e por exposição à radiação gama em duas diferentes doses, 200 kGy e 400 kGy. O compósito “como recebido” (não reticulado) foi caracterizado por meio de ensaios físico-químicos (espectroscopia por dispersão de energia, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura e espectroscopia por ressonância magnética nuclear) e exame microscópico (determinação do formato do material de reforço). O material reticulado quimicamente e por irradiação gama foi avaliado por meio de ensaios físico-químicos (determinação do grau de reticulação, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia de ressonância magnética eletrônica e molhabilidade), mecânicos (dureza Shore, tração e rasgamento) e exame microscópico (superficial e fratoográfico).

A caracterização do compósito “como recebido” mostrou que o material de reforço é constituído, predominantemente, por uma alta concentração de partículas de quartzo com formato arredondado, confirmou que a matriz, por apresentar grupamentos metila ligados a um esqueleto de siloxano, é, realmente, um PDMS e determinou que o polímero é semicristalino com uma temperatura de fusão em torno de -50°C.

Foi verificado que o processo de reticulação por irradiação gama gerou, em relação ao processo de reticulação química, um maior número de defeitos que foram resultantes de liberação de grande quantidade de gases. Todavia, a avaliação dos compósitos reticulados mostrou que a exposição à irradiação gama na dose de 400 kGy, quando comparado com o irradiado com 200 kGy e com o reticulado quimicamente, produziu um material com maior grau de reticulação, melhor molhabilidade, adequada dureza e baixa fragilidade.

Como conclusão final pode-se afirmar que a irradiação gama é um processo adequado para se reticular o “silicone de condensação”, especialmente quando se emprega maiores doses de radiação, desde que se consiga reduzir a quantidade de gases produzidos no processo.

## ABSTRACT

In the present work it was studied the influence of the crosslinking process on the behavior of a dental impression material, known as "condensation cured silicones". The material, a composite with a poly(dimethylsiloxane) (PDMS) matrix filled with inorganic particles, was chemically cured and exposed to gamma radiation at two different doses, 200 kGy and 400 kGy. The "as received" composite (not crosslinked) was characterized by physical-chemical tests (energy dispersive spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance) and microscopic exam (determination of the filler's shape). The chemically and gamma irradiated crosslinked materials were analyzed through physical-chemical tests (degree of crosslinking, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, electron spin resonance and wettability), mechanical tests (Shore hardness, tensile and shear strength) and microscopic analysis (surface and fracture analysis).

The characterization of the composite "as received" showed that the filler is formed, predominantly, by a high concentration of quartz particles with spherical shape, confirmed that the matrix, due to the methyl groups linked to a siloxane backbone, is really a PDMS and determined that it is a semi crystalline polymer with a melting temperature around  $-50^{\circ}\text{C}$ .

It was determined that the crosslinking process by gamma irradiation produced, as compared with the chemically cured process, a greater number of defaults which resulted from the large concentration of released gases. Meanwhile, the evaluation of the crosslinked composites showed that the exposition to 400 kGy gamma radiation dose, when compared to a dose of 200 kGy and with the chemically cured material, produced higher degree of crosslinking, better wettability, adjusted hardness and low fragility.

The results allowed us to conclude that the gamma radiation is an adequate process to crosslink the "condensation cured silicones", especially with higher radiation doses, since we can reduce the quantity of gases formed in this process.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Desde a antiguidade os materiais poliméricos, na forma de óleos, resinas e gomas, vêm sendo utilizados pelos seres humanos. A Revolução Industrial produziu um grande avanço tecnológico que desencadeou a produção e o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, principalmente após a descoberta em 1830, do processo de vulcanização por Charles Goodyear. Desta maneira, os polímeros, em face de sua grande diversidade de características e propriedades, têm sido utilizados por quase todos os ramos industriais, dentre os quais pode ser destacada a área odontológica [CANEVAROLO JR., 2006].

Os poliorganosiloxanos, também conhecidos como “silicones”, têm sido reconhecidos, desde a sua introdução comercial na década de 40, como uma importante classe de polímeros contendo um esqueleto inorgânico. A primeira pessoa que desenvolveu um método industrial exeqüível para a produção de organohalogenosilanos foi Kipping, da Universidade de Norttingham na Inglaterra, considerado o primeiro pesquisador sistemático dos compostos de organosilicones e a quem é, também, atribuída a descoberta de que a produção do poli(dimetilsiloxano) pode ser realizada a partir da hidrólise do dimetildiclorosilano [WANG, 1998].

O poli(dimetilsiloxano) tem aplicação em diversas áreas, das quais pode-se destacar a odontológica, onde é usado como material de moldagem, sendo denominado, comumente, “silicone de condensação”. Os materiais de moldagem são usados para reproduzir uma réplica detalhada dos dentes e dos tecidos da cavidade oral, a partir da qual se constrói um modelo para a fabricação, por exemplo, de próteses totais, parciais ou fixas. Os materiais de moldagem, que são fluidos na temperatura ambiente, podem ser endurecidos por reticulação (formação de uma rede tridimensional com ligações cruzadas) e pela inclusão de agentes de reforço, formando-se compósitos com maior resistência mecânica [CRAIG, 1998;

NOORT, 2002; PHILLIPS, 2005].

Em conseqüência, o “silicone de condensação”, devido às boas propriedades mecânicas do compósito e ao seu baixo custo, é, em relação a outros tipos de elastômeros comerciais, o material de moldagem elastomérico mais utilizado na odontologia.

## 1.2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi estudar, em função do processo de reticulação, um “silicone de condensação” empregado, na área odontológica, como material de moldagem.

No trabalho foi estudado um material de moldagem comercial, compósito com matriz de poli(dimetilsiloxano) reforçada por partículas inorgânicas, reticulado quimicamente e por exposição à radiação gama. O compósito, nas condições estudadas, foi caracterizado por meio de ensaios físico-químicos e mecânicos e por exames microscópicos, procurando-se relacionar o seu comportamento com as alterações macromoleculares induzidas pelos processos de reticulação. Procurou-se, ainda, avaliar o futuro desempenho em serviço do compósito, comparando os resultados obtidos com dados existentes na literatura.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CONCEITOS GERAIS SOBRE POLÍMEROS

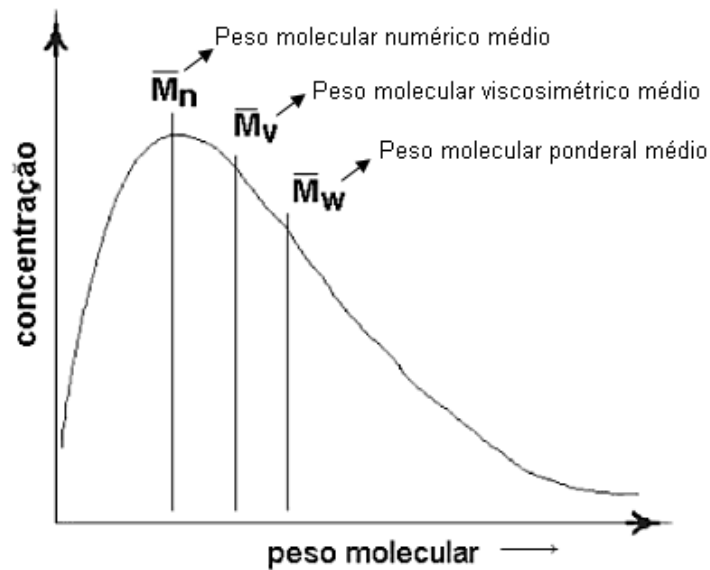
Polímeros são macromoléculas formadas por meros ou unidades de repetição, que estão unidos entre si por, predominantemente, ligações covalentes e que se caracterizam pelo formato, estrutura química e composição [MANO & MENDES, 1999; CALLISTER JR., 2002; CANEVAROLO JR., 2006].

Existem diversos sistemas de classificação dos polímeros, dos quais se pode destacar os seguintes [MANO, 1991]:

- a) **Quanto à ocorrência:** naturais ou sintéticos.
- b) **Quanto à variedade de meros que compõem a cadeia:** homopolímeros e copolímeros, que, por sua vez, podem ser aleatórios ou randômicos (estatísticos), alternados, em bloco e graftizados (enxertados).
- c) **Quanto às características de fusibilidade:** termoplásticos ou termorrígidos.
- d) **Quanto à natureza dos átomos da cadeia principal:** homogêneos e heterogêneos.
- e) **Quanto ao fechamento da cadeia:** aberta (acíclica) ou fechada (cíclica).
- f) **Quanto à disposição dos átomos na cadeia:** normal e ramificada.
- g) **Quanto ao comportamento mecânico:** plásticos, borrachas ou elastômeros e fibras.
- h) **Quanto ao grupo funcional:** os polímeros são classificados em famílias de acordo com o grupo funcional do mero: poliolefinas, poliestirenos, poliamidas, poliacrilatos, poliuretanos, resinas epoxídica, resinas fenólicas, poliésteres, policarbonatos, etc.

Uma das características mais importantes de um polímero é o seu grau de polimerização (DP ou  $n$ ), definido como o número de meros da cadeia polimérica. Os polímeros apresentam moléculas com vários tamanhos, ou seja, exibem uma distribuição de massa molar e, portanto, diferentes graus de polimerização e pesos

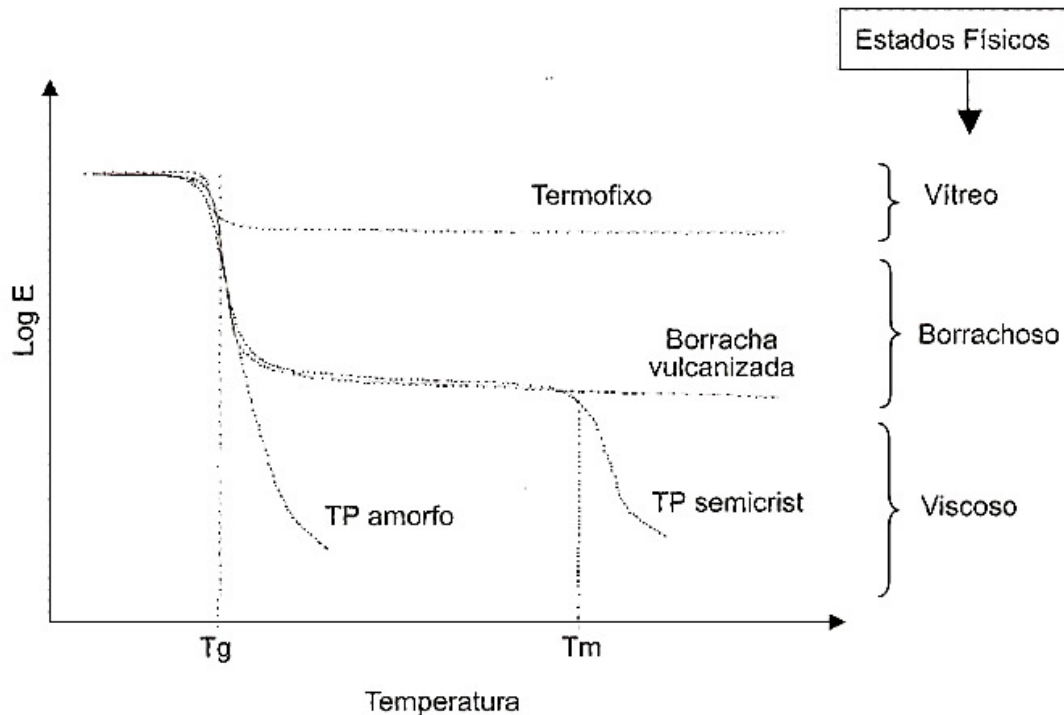
moleculares (**Figura 2.1**) [LUCAS, et al., 2001].



**FIG. 2.1 – Curva típica de distribuição dos pesos moleculares médios em um polímero**  
[LUCAS, *et al.*, 2001]

A síntese de polímeros ocorre por polimerização, onde moléculas simples reagem entre si. Esse processo pode ocorrer, basicamente, por dois mecanismos: em etapas (policondensação) ou em cadeia (poliadição). A polimerização, na tecnologia atual, pode ser realizada, basicamente, por quatro métodos: em massa, em solução, em suspensão e em emulsão [CANEVAROLO JR., 2006].

Os polímeros são materiais viscoelásticos e, portanto, o seu comportamento mecânico, quando submetido a uma carga constante, exibe forte dependência da temperatura, modificando-se com a variação da mesma (**Figura 2.2**).



**FIG. 2.2 – Comportamento de um polímero com a variação da temperatura [CANEVAROLO JR., 2006]**

Os compósitos resultantes da associação de dois ou mais tipos de materiais apresentam, para certa aplicação específica, melhores propriedades do que as dos seus componentes. Os materiais compósitos têm encontrado emprego em diversas áreas industriais, tais como, aeronáutica, aeroespacial, de construção, de transportes, de esportes, da saúde, etc. Os materiais compósitos poliméricos são constituídos por, pelo menos, dois componentes, a matriz polimérica e o reforço (que pode ser orgânico ou não). O reforço é denominado carga reforçadora se foi adicionado visando melhorar certa propriedade do material da matriz ou carga inerte se seu objetivo é apenas reduzir o custo final do produto [ANDRADE, *et al.*, 2001]. As propriedades de um material compósito dependem da forma de seus constituintes (partícula, fibra ou lâmina), da fração volumétrica de cada um deles e da interface entre os mesmos [BRONZINO, 2006].

## 2.2. A FAMÍLIA DOS SILICONES

### 2.2.1. INTRODUÇÃO

O silicone, nome escolhido por F.S. Kipping devido ter considerado que este material era composto por cetonas de compostos silícicos, do idioma inglês *Silicon + Ketone*, foi sintetizado pelo cientista alemão Wöhler no final do século XIX (~1900) [ABIQUIM, 2009]. O termo silicone é normalmente utilizado tanto para descrever os polímeros como os produtos industriais formulados a partir dos mesmos [PEARCE, 1972; MANO & MENDES, 1999]. São, também, denominados de polisilanos ou polisiloxanos, embora as designações siloxano polimerizado ou polisiloxano ou poliorganosiloxano possam ser consideradas mais adequadas, pois são termos menos ambíguos e mais descritivos da estrutura [PEARCE, 1972].

Tendo permanecido como uma curiosidade científica até a década de 40, passou a ser explorado industrialmente a partir da 2ª Guerra Mundial, quando foram construídas as primeiras fábricas, na Alemanha e nos Estados Unidos. Na metade dos anos 50 as aplicações médicas do silicone apresentaram um grande crescimento, dando início a vários estudos sobre as propriedades biológicas desses materiais [SALAMONE, 1998]. No Brasil, o silicone começou a ser utilizado a partir da década de 50, tendo sido construído, nos meados dos anos 60, a primeira fábrica para a sua produção em Duque de Caxias, RJ. A **Figura 2.3** apresenta a história da evolução da produção de silicone no Brasil e no mundo [ABIQUIM, 2009].



**FIG. 2.3 – Evolução da produção de silicone, no Brasil e no mundo**  
[ABIQUIM, 2009]

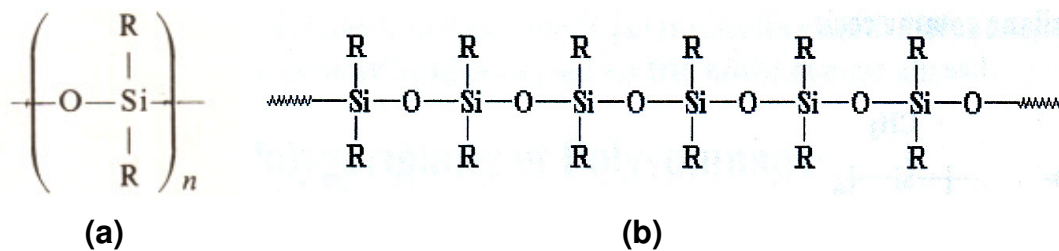
O silicone é, atualmente, encontrado em mais de 5000 produtos das mais diversas indústrias, tais como, construção civil, automobilística, eletro-eletrônico, cosméticos, saúde, etc. O silicone é produzido, no mundo, por apenas sete empresas, das quais quatro (Dow Corning, Rhodia, Wacker e Witco) têm instalações no Brasil, com uma produção de 1,5 milhão t/ano e com um faturamento de US\$ 5,5 bilhões. O mercado brasileiro de silicone está estimado em cerca de US\$ 200 milhões/ano, com um consumo *per capita* de, aproximadamente, US\$ 1,00/habitante/ano, enquanto que nos Estados Unidos o consumo *per capita* atinge US\$ 8,00/habitante/ano. A distribuição do mercado brasileiro pelas diversas áreas que utilizam produtos a base de silicone está mostrada na **Figura 2.4** [ABIQUIM, 2009].



**FIG. 2.4 – Mercado brasileiro de silicone**  
[ABIQUIM, 2009]

### 2.2.2. ESTRUTURA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Os silicones são compostos semi-orgânicos sintéticos, isto é, são polímeros heterogêneos cuja cadeia principal apresenta uma seqüência alternada de átomos de oxigênio e de silício com um ou mais grupos orgânicos ligados a cada silício. A fórmula química geral é  $[R_2SiO]_n$ , onde **R** é o grupo orgânico, que pode ser metil, etil ou fenil. Assim, esses materiais são constituídos de um esqueleto inorgânico silício-oxigênio ( -Si-O-Si-O-Si-O- ) com grupos laterais orgânicos ligados aos átomos de silício (**Figura 2.5**) [PEARCE, 1972; COWIE, 1991; MANO & MENDES, 1999].



**FIG. 2.5 - Estrutura química dos silicones:**  
**(a) fórmula geral; (b) fórmula estrutural**  
**[COWIE, 1991]**

Os polímeros de silicone, conforme a estrutura mostrada podem ser considerados, quanto a sua composição, como um material intermediário entre os silicatos puramente inorgânicos e os polímeros orgânicos, constituindo-se na única classe de polímeros semi-inorgânicos que apresentam importância comercial [PEARCE, 1972].

A energia de ligação Si-Si é consideravelmente menor do que a da união C-C; assim, os silanos ( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) são menos estáveis do que seus correspondentes alcanos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ). Em contrapartida, a ligação Si-O (polisiloxanos) é mais estável do que a C-O [PEARCE, 1972; STEVENS, 1999; CANEVAROLO JR., 2006]. A presença de grupos laterais orgânicos nos silicones influencia fortemente as propriedades destes materiais. A alta estabilidade térmica do “esqueleto” inorgânico do siloxano, resultante da sua elevada energia de ligação, pode ser reduzida devido à natureza orgânica destas cadeias laterais. O peso molecular, bem como outras propriedades como a viscosidade, são modificados, também, pela presença de grupamentos di ou trimetil ligados aos siloxanos. Da mesma forma, a presença de grupos laterais orgânicos influencia as propriedades superficiais, de tal maneira que os silicones apresentam uma baixa tensão superficial, atingindo, por exemplo, no poli(dimetilsiloxano), um valor de 20 mN/m, que é um valor característico de uma superfície orgânica. Os silicones com grupamentos metil são hidrofóbicos e, portanto, bons repelentes de água [PEARCE, 1972].

Os silicones, face ao seu “esqueleto” de siloxano, apresentam uma alta resistência à degradação por exposição à radiação ultravioleta, ao intemperismo, efeito do ozônio e às temperaturas ambientais. São resistentes ao calor, em geral, de -45°C a +145°C. As propriedades dos silicones são, também, influenciadas pela possibilidade de variação no ângulo da ligação Si-O-Si (entre 100° e 180°), bem

como pela possibilidade de ocorrência de rotação nas ligações Si–O [PEARCE, 1972].

Os silicones, face serem quimicamente inertes e resistentes à decomposição pelo calor, água ou agentes oxidantes, se caracterizam pela grande longevidade com uma vida útil de, no mínimo, 10 anos e pela compatibilidade com os meios de aplicação. Adicionalmente, por serem inertes, não prejudicam o meio ambiente, não contaminando o solo, a água ou o ar. Além disso, quando incinerados, não provocam reações químicas que possam gerar gases e poluir a atmosfera, não existindo, na literatura especializada, nenhum registro de que os silicones tenham causado algum tipo de problema para o meio ambiente. Não produzem, também, reações alérgicas nos seres humanos, o que permite uma manipulação segura sem o risco de provocar poluição ou danos à saúde humana. Muitos tipos de silicone são recicláveis e outros são de simples disposição, sem agressão ao meio ambiente [PEARCE, 1972; LAI, *et al.*, 2005].

A síntese dos silicones, dependendo do comprimento da cadeia principal, do tipo dos grupamentos laterais e das ligações entre cadeias, pode dar origem a produtos com uma grande variedade de composições e propriedades, que podem se apresentar com uma consistência que varia do estado líquido (fluido) para a de gel ou de elastômero (borracha sintética) ou de resina (plástico duro). Desta maneira, variando o número de meros da cadeia polimérica e do grau de reticulação, têm sido produzidos diferentes produtos a base de silicone [PEARCE, 1972; ODIAN, 1993; CALLISTER JR., 2002]. Os silicones, em face de suas fracas forças intermoleculares, apresentam diversas características próprias: muito baixa temperatura de solidificação; polímeros não reticulados, mesmo os de alto peso molecular, permanecem líquidos em baixas temperaturas; alta permeabilidade a gases em filmes finos; ausência de cristalinidade em baixíssimas temperaturas; resistência ao envelhecimento, à luz solar, à umidade e à exposição a produtos químicos; excelentes propriedades elétricas e baixa resistência mecânica [PEARCE, 1972; ALLCOCK & LAMPE, 1990; STEVENS, 1999].

Os silicones são insípidos e inodoros e fisiologicamente inertes. Têm, geralmente, estrutura acíclica e sua viscosidade pode variar bastante de acordo com o grau de condensação. Apresentam, conforme a sua estrutura, uma grande variação no peso molecular; os óleos, por exemplo, podem apresentar um valor de



“n” de até 40000. Os fluidos se caracterizam por apresentarem alta estabilidade sob tensões cisalhantes, um alto grau de compressibilidade, alta resistência elétrica, não ser inflamável e possuir baixa tensão superficial. As resinas de silicone são normalmente formadas após o aquecimento dos fluidos a 180 °C ~ 250 °C, por várias horas. Os elastômeros a base de silicone apresentam baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), cerca de -125 °C, alto grau de flexibilidade em baixas temperaturas, até -90 °C, estabilidade em temperaturas tão elevadas quanto 250 °C e são resistentes às intempéries e aos óleos lubrificantes [ODIAN, 1993; WIBERG, *et al.*, 2001; CALLISTER JR., 2002; CHANDRASEKHAR, 2005].

Os silicones encontram inúmeras aplicações, suportando temperaturas que podem variar de -65 °C a 400 °C, e sendo usados em diversos segmentos industriais sem perder suas características de permeabilidade, elasticidade e brilho. Os fluidos são usados em aplicações hidráulicas, como acabamento impermeável na indústria têxtil, como agentes surfactantes, graxas e lubrificantes etc. As resinas são altamente efetivas como isolantes elétricos, vernizes, tintas, compostos de moldagem, isolantes elétricos, adesivos e laminados. Os elastômeros podem ser usados como selantes, adesivos, correias, isolante elétrico, material de moldagem e revestimentos [PEARCE, 1972; CALLISTER JR., 2002].

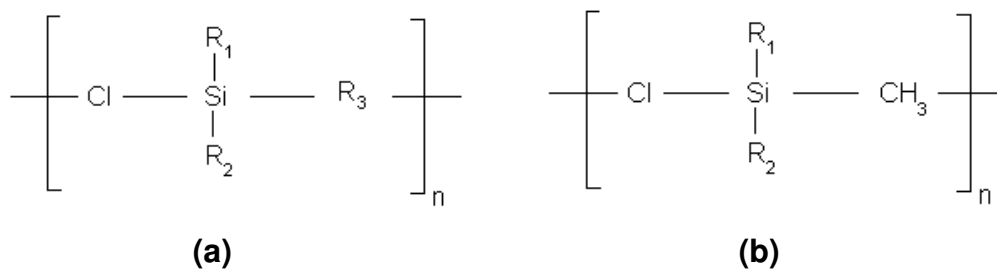
Nas áreas médica e odontológica os silicones encontram emprego na correção de anomalias, na fabricação de válvulas cardíacas, lentes de contato, próteses internas e externas e moldes dentários, pois é um produto seguro que, nas condições indicadas de uso, não provoca efeitos colaterais. Ainda encontram utilização, com sucesso, no campo dos biomateriais, como agentes de liberação de drogas, em implantes para reconstrução após cirurgias na face, etc. [PEARCE, 1972; CALLISTER JR., 2002; LAI, *et al.*, 2005].

Agentes de preenchimento sólidos podem ser incorporados às formulações de silicone fornecendo-lhes melhores propriedades. Pós de vários pigmentos também podem ser acrescentados aos elastômeros agindo como colorantes para identificação visual. Elastômeros radiopacos podem ser obtidos pela adição de sulfato de bário ou de pó de tungstênio, permitindo o seu uso como um indicador em exames radiográficos, a fim de se determinar a posição e a funcionalidade de vários dispositivos, tais como cateteres, drenos e implantes permanentes. Uma característica inerente dos polímeros de silicone é a sua baixa tensão superficial, o

que os torna ideais para certas aplicações específicas, como inibidores da corrosão e emulsificantes. A biocompatibilidade e a baixa toxicidade dos polisiloxanos permitem sua utilização em órgãos artificiais, lentes de contato etc. [PEARCE, 1972; WISE, *et al.*, 1995; CHANDRASEKHAR, 2005].

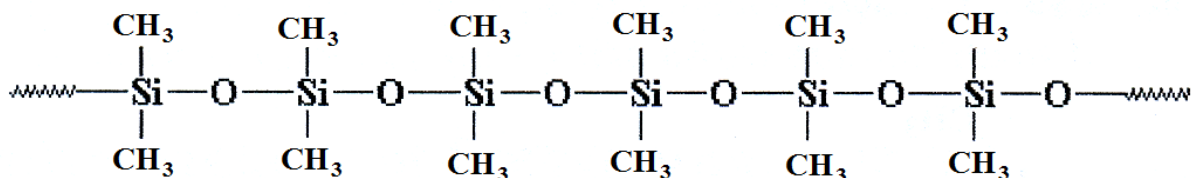
### 2.2.3. O POLI(DIMETILSILOXANO) (PDMS)

Os polímeros de silicone, conforme sua estrutura básica, podem ser divididos em vários tipos, tais como, os clorosilanos (**Figura 2.6a**) e os clorometilsilanos (**Figura 2.6b**). Tem-se, também, o grupo dos silanos organofuncionais, com a estrutura básica  $R_nSi(OR)_{4-n}$ , onde R pode ser um radical alquila, arila ou um grupo funcional, e OR pode ser um grupo metóxi, epóxi ou acetóxi [PEARCE, 1972].



**FIG. 2.6 – Estrutura básica dos silicones: (a) clorosilano; (b) clorometilsilano [PEARCE, 1972]**

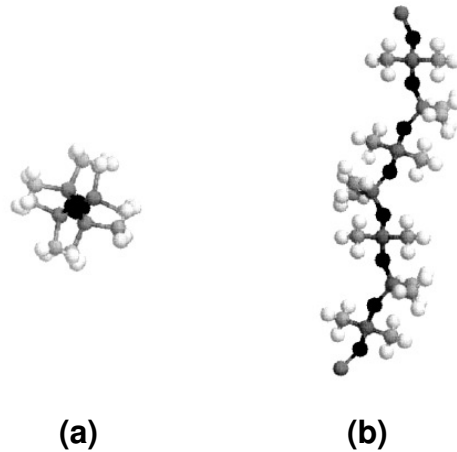
Dentre esses diferentes tipos de silicone disponíveis, o mais conhecido é o poli(dimetilsiloxano) (PDMS), que apresenta uma cadeia linear de átomos de silício e oxigênio alternados (siloxanas) com radicais metila ( $\text{CH}_3$ ) ligados aos átomos de silício (**Figura 2.7**) [PEARCE, 1972; ALLCOCK & LAMPE, 1990].



**FIG. 2.7 - Estrutura do poli(dimetilsiloxano) (PDMS) [ALLCOCK & LAMPE, 1990]**

A estrutura cristalina do PDMS, determinada por meio de ensaios de difração de

raios X, possui uma conformação helicoidal quádrupla com quatro monômeros presentes por volta e uma distância de repetição de 12 Å em uma célula unitária tetragonal, conforme o modelo esquemático apresentado na **Figura 2.8** [ALBOUY, 2000; SUNDARARAJAN, 2002].



**FIG. 2.8 - Modelo esquemático da cadeia do poli(dimetilsiloxano) (PDMS):**

**(a) vista superior; (b) vista lateral**

**[ALBOUY, 2000]**

O PDMS, antes da vulcanização, é um material termoplástico, apresentando um peso molecular que varia entre  $10^5$  e  $10^6$ , densidade de  $0,97 \text{ g/cm}^3$ , temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $-125^\circ\text{C}$ , cristalinidade variável e baixa resistência mecânica. Após vulcanização comporta-se como um material termorrígido, com boa elasticidade, alta resistência ao calor e à chama e fisiologicamente inerte [MANO & MENDES, 1999; JANA & NANDO, 2002].

O tamanho da cadeia polimérica do PDMS pode variar entre 15 e 1000 unidades de monômero e o seu peso molecular (PM) pode ser controlado pela adição de reagentes que ao se ligarem com a extremidade da cadeia reduzem a sua reatividade [ALLCOCK & LAMPE, 1990]. O PDMS pode apresentar diferentes viscosidades, de acordo com a variação do seu PM [ALLCOCK & LAMPE, 1990], mas é considerado um material inerentemente viscoelástico [LIN, *et al.*, 2008; COWIE, 1991]. A cristalização do PDMS ocorre a cerca de  $-70^\circ\text{C}$  com uma morfologia esferulítica, cujos esferulitos têm, aproximadamente,  $100 \mu\text{m}$  de diâmetro [SUNDARARAJAN, 2002].

A flexibilidade e a elasticidade do PDMS permanecem constantes sob uma larga faixa de temperaturas, sendo esta, possivelmente, a sua característica mais

interessante [BILLMEYER JR., 1984; ALLCOCK & LAMPE, 1990]. A borracha de silicone apresenta uma adequada estabilidade em altas temperaturas (250°C) e boa flexibilidade em baixas temperaturas (-80°C), que é evidenciada pela facilidade com que as ligações da cadeia principal podem ser submetidas à torção [BILLMEYER JR., 1984; ALLCOCK & LAMPE, 1990; JANA & NANDO, 2002; LAI, *et al.*, 2005]. Outras importantes propriedades do PDMS que podem ser citadas são: excelente propriedade dielétrica, fisiologia inerte, baixa resistência a substâncias ácidas e alcalinas, transparência ótica, resistência ao envelhecimento, permeabilidade a gases e superfície naturalmente hidrofóbica [BILLMEYER JR., 1984; ALLCOCK & LAMPE, 1990; HILLBORG & GEDDE, 1998; JANA & NANDO, 2002; LAI, *et al.*, 2005; BODAS & KHAN-MALEK, 2007; ZHAO & ZHANG, 2007].

O PDMS apresenta baixas propriedades mecânicas, em especial a resistência à tração [OSMAN, *et al.*, 2001; JANA & NANDO, 2002; DEWIMILLE, *et al.*, 2005]. O módulo de elasticidade também é baixo, da ordem de 1 MPa [ZHAO & ZHANG, 2007]. Assim, considerando que a grande maioria das aplicações comerciais do silicone exige boas propriedades mecânicas, torna-se necessária a inclusão de um agente de reforço para a obtenção de um material com melhor desempenho mecânico. Desta maneira observa-se que a não adição de um agente de reforço restringe o seu uso [OSMAN, *et al.*, 2001; DEWIMILLE, *et al.*, 2005].

A sílica, dentre os possíveis materiais de reforço, é o mais utilizado, pois melhora as propriedades mecânicas sem prejuízo das propriedades óticas. Todavia a concentração e a dispersão das partículas de sílica na matriz são muito importantes, pois elas tendem a se agregar e a formar grandes aglomerados reduzindo a energia de superfície total [BILLMEYER JR., 1984; ALLCOCK & LAMPE, 1990; EDWARDS, 1990; YUAN & MARK, 1999; OSMAN, *et al.*, 2001; DEMIR, *et al.*, 2005; DEWIMILLE, *et al.*, 2005]. O polietileno de baixa densidade (LDPE) também pode ser utilizado, pois apresenta boas propriedades mecânicas e resistência a substâncias ácidas e alcalinas [JANA & NANDO, 2002].

A união química entre a matriz de PDMS e o material de reforço (sílica) se dá pela interação entre as ligações de hidrogênio dos silanóis presentes na superfície da sílica e os átomos de oxigênio das cadeias poliméricas. As interações entre a matriz e o reforço podem ser modificadas por um tratamento de superfície do reforço; as 2 (duas) técnicas mais freqüentemente aplicadas na indústria são:

modificação da superfície por adsorção física de alguns agentes químicos e modificação permanente da superfície através da passivação de parte dos grupos silanol presentes na superfície da partícula [DEWIMILLE, *et al.*, 2005].

Assim, diversos parâmetros relacionados com as propriedades, a quantidade e a distribuição do agente de reforço influenciam fortemente o comportamento mecânico de um material compósito. A morfologia, o tamanho e a estrutura do agente de reforço têm um papel fundamental no grau de reforço do material. De uma maneira geral, quanto maior a quantidade incorporada do agente de carga, maior será a resistência do compósito. Todavia, o modo de distribuição da carga na matriz influencia fortemente as propriedades do material, devendo-se ressaltar que uma boa dispersão da carga na matriz melhora o desempenho do compósito [EDWARDS, 1990; YUAN & MARK, 1999; OSMAN, *et al.*, 2001; DEWIMILLE, *et al.*, 2005].

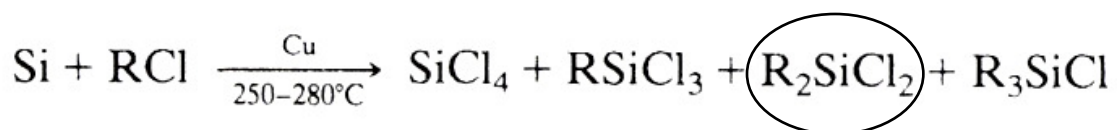
O PDMS tem sido usado como material base para inúmeras micro e nano aplicações, tanto por sua fácil produção, como por suas vantajosas propriedades químicas e físicas. Dentre suas propriedades físicas e químicas, a molhabilidade tem sido um problema em algumas de suas aplicações. O PDMS é um material altamente hidrofóbico, tornando difícil sua transferência e seu espalhamento em soluções aquosas. Assim, dentre os métodos desenvolvidos para se contornar esse problema, isto é, melhorar sua molhabilidade, podem ser destacados os seguintes: adição de agentes de molhabilidade (surfactantes) e modificação da superfície através de plasma de oxigênio. Os surfactantes, constituídos tipicamente por partes hidrofóbicas e/ou hidrofílicas, vêm sendo largamente reconhecidos como materiais úteis no espalhamento de soluções aquosas sobre superfícies hidrofóbicas [SEO & LEE, 2006]. Verifica-se, no material tratado pela técnica do plasma de oxigênio, que a recuperação da hidrofobia demanda certo tempo [HILLBORG & GEDDE, 1998; SEO & LEE, 2006; BODAS & KHAN-MALEK, 2007]. Adicionalmente, sabe-se que vários fatores podem estar envolvidos na recuperação hidrofóbica, como propriedades físico-químicas do polímero, temperatura e tempo de armazenamento [BODAS & KHAN-MALEK, 2007]. Existem outros métodos utilizados na modificação de superfícies, tais como, silanização, adsorção de polímeros ou proteínas e cobertura lipídica. Entretanto uma maior aplicação destas técnicas exige a realização de estudos adicionais, pois produzem modificações instáveis e

necessitam protocolos de aplicação complexos [HILLBORG & GEDDE, 1998; SEO & LEE, 2006].

As propriedades interfaciais dos elastômeros de PDMS como a baixa energia de superfície, podem ser consideradas problemáticas, permitindo que haja limitações na adesão do gesso para confecção de um modelo no molde a base de silicone [HUSSAIN, *et al.*, 2004]. A reprodução de um formato através de uma impressão é um procedimento rotineiro para dentistas e protéticos; a impressão tirada pelo dentista a partir dos dentes do paciente (resolução na ordem de 20µm), usando um elastômero de dois componentes, permite ao protético produzir uma prótese perfeitamente ajustada à boca do paciente [ODIAN, 1993; WIBERG, *et al.*, 2001; CALLISTER JR., 2002; CHANDRASEKHAR, 2005]. Desta maneira podem ser preparados moldes de PDMS com variados padrões e que podem ser polimerizados (“curados”) no local e facilmente removidos [CRAIG, 1998].

#### 2.2.4. POLIMERIZAÇÃO E RETICULAÇÃO DO PDMS

Os silicões são polimerizados por reações de policondensação [BILLMEYER JR., 1984; ALLCOCK & LAMPE, 1990; MANO & MENDES, 1999]. A primeira etapa do processo de polimerização ocorre pela reação do átomo de silício com o cloreto de metila a fim de produzir dimetildiclorosilano (**Figura 2.9**) [BILLMEYER JR., 1984; ALLCOCK & LAMPE, 1990; WANG, 1998].



**FIG. 2.9 – Produção do dimetildiclorosilano (em destaque)**  
[ALLCOCK & LAMPE, 1990]

A hidrólise controlada do dimetildiclorosilano leva à produção de poliorganosiloxanos e de monômeros de siloxano cíclicos (**Figura 2.10**).

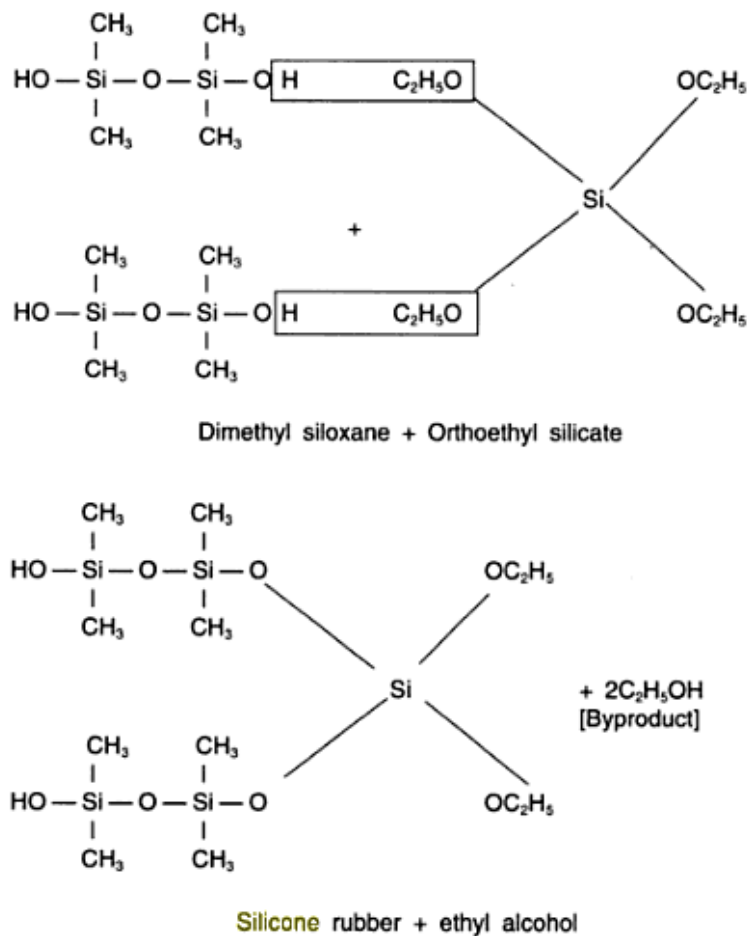


**FIG. 2.10 – Conversão de dimetildiclorosilanos em siloxanos**  
[PEARCE, 1972]









**FIG. 2.13 – Reação de reticulação do PDMS com o octoato de estanho como catalisador**  
**[HUSSAIN, *et al.*, 2004]**

## 2.3. BIOMATERIAIS

### 2.3.1. CONCEITOS GERAIS

Biomaterial pode ser definido como qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo [WILLIAMS,

1999].

Os biomateriais podem ser empregados nas diversas áreas biomédicas, como na medicina (seja na cardiologia, na oftalmologia ou na ortopedia), na odontologia, na farmacologia e na biotecnologia. As suas aplicações dependem da área afetada e das propriedades químicas e mecânicas necessárias [RATNER, *et al.*, 2004; ORÉFICE, *et al.*, 2006].

Nos biomateriais é importante que cada componente do compósito seja biocompatível. Além disso, a interface entre cada componente não deve ser degradado no ambiente corpóreo [BRONZINO, 2006]. Desta maneira, um biomaterial deve ser atóxico, gerar um processo inflamatório mínimo (apenas o necessário para promover a cicatrização), ter uma especificidade à região anatômica de acordo com forma, função (biofuncionalidade), propriedades mecânicas e de superfície, e possuir biocompatibilidade [ORÉFICE, *et al.*, 2006]. O sucesso dos biomateriais está diretamente relacionado à sua biocompatibilidade, que envolve a aceitação do material pelos tecidos ao seu redor e pelo corpo como um todo. Sendo assim, um material biocompatível não deve irritar as estruturas que o cercam, não deve estimular uma resposta inflamatória local exacerbada nem sistêmica e não deve gerar reações alérgicas nem tumores [RATNER, *et al.*, 2004; ORÉFICE, *et al.*, 2006].

Os biomateriais, quanto à resposta biológica, podem ser classificados como [HENCH & WILSON, 1994; ORÉFICE, *et al.*, 2006]:

- **Bioinertes:** são materiais estáveis quimicamente, que não causam reações biológicas adversas e não são rejeitados pelo organismo, gerando, ao serem implantados, fibro-osseointegração. Como exemplos se pode citar ligas metálicas de ferro (aços inoxidáveis), de cobalto e de ouro, materiais cerâmicos à base de zircônia, alumina e carbono e diversos polímeros, tais como, polietileno, poliamida e poliuretano;

- **Bioreativos:** trocam íons com o meio levando a uma formação óssea na sua superfície através uma rápida reação com o organismo permitindo com que a interface implante-osso suporte pequenas cargas. Exemplos de materiais bioreativos são os vidros bioativos e os fosfatos de cálcio, principalmente a hidroxiapatita;

- **Bioativos:** promovem a osteogênese, induzindo um processo de aposição óssea na sua superfície e produzindo uma interface capaz de suportar cargas

funcionais. O titânio comercialmente puro, o nióbio e o tântalo, tratados superficialmente para a geração de uma camada de óxido aderente e de pequena espessura, são exemplos de materiais bioativos.

- **Bioabsorvíveis:** são materiais que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, degradam, sendo solubilizados ou fagocitados pelo organismo. São materiais extremamente interessantes em aplicações clínicas uma vez que não se faz necessária uma nova intervenção cirúrgica para a retirada dos mesmos após a sua implantação. Os principais exemplos desses materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o poli(ácido lático) (PLA).

Desta maneira verifica-se que os biomateriais podem ser metálicos, poliméricos, cerâmicos ou compósitos. Na **Tabela 2.1** estão apresentados exemplos de biomateriais utilizados, mostrando exemplos e características de cada tipo e as características principais de cada tipo [PARK & LAKERS, 1992; CANEVAROLO JR., 2006; ORÉFICE, *et al.*, 2006].

Os biomateriais antes de serem implantados no organismo – independentemente do tempo de implantação ser pequeno ou grande – devem ser esterilizados a fim de se minimizar o risco de infecção. Existem diversos métodos de esterilização, tais como calor úmido, calor a seco, processos químicos e irradiação. Em qualquer destes métodos, não deve ocorrer a degradação das propriedades do material [ORÉFICE, *et al.*, 2006].

A esterilização por exposição às radiações ionizantes (radiação gama, raios X ou aceleração de elétrons), é um método altamente eficiente e com um custo relativamente baixo a nível industrial. A dose de radiação gama empregada na esterilização por irradiação tem sido, desde o começo da sua utilização na década de 60, de, normalmente, 25 kGy [KAUSCH, 2003].

**TAB 2.1 - Classificação dos biomateriais: tipos, exemplos e características principais**

<b>Tipos</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Características</b>
<b>Metálicos</b>	Titânio Aço inoxidável Ligas Cr-Co Ouro	Boa resistência mecânica Alta ductilidade e tenacidade Facilidade de fabricação Baixo custo Podem sofrer corrosão
<b>Poliméricos</b>	Silicones Poli(tetrafluoretileno) - Teflon® Poli(metacrilato de metila) - PMMA	Naturais ou sintéticos Podem degradar Deformam com o tempo Baixa condutividade elétrica e térmica Resilientes Fácil fabricação
<b>Cerâmicos</b>	Alumina Carbono Vidros bioativos Hidroxiapatita	Alta resistência à compressão Alta temperatura de fusão Duros e Frágeis Difíceis de processar Boa estabilidade química Baixa condutividade elétrica e térmica
<b>Compósitos</b>	Fibra de vidro Fibra de carbono Resinas epoxídicas	Diferentes materiais combinados Melhoria das propriedades dos materiais isolados

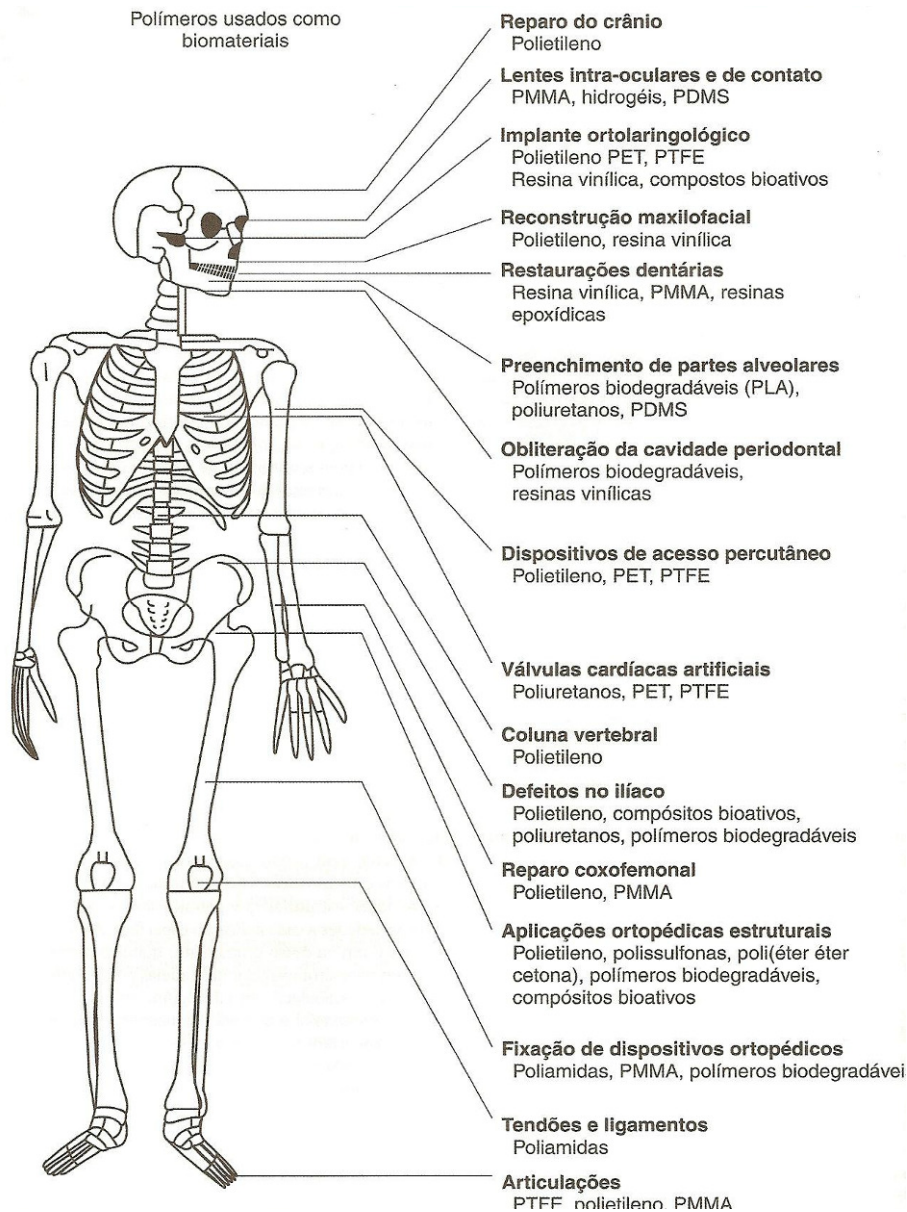
[PARK & LAKERS, 1992; CANEVAROLO JR., 2006; ORÉFICE, *et al.*, 2006]

### 2.3.2. BIOMATERIAIS POLIMÉRICOS

Os polímeros utilizados como biomateriais são designados genericamente como biopolímeros; os mais utilizados são: poli(cloreto de vinila), polietileno, polipropileno, poli(metacrilato de metila), poliestireno, poliéster, poliamidas, poliuretanos, silicones e polímeros biodegradáveis como o poli(lactato) [BRONZINO, 2006].

As propriedades necessárias nos biopolímeros são similares às dos outros biomateriais, que são: biocompatibilidade, capacidade de esterilização, e propriedades físicas e mecânicas adequadas [BRONZINO, 2006]. A biocompatibilidade de polímeros envolve normalmente quatro fenômenos: adsorção (processo de concentração de biomacromoléculas junto à superfície do material) logo após a implantação no corpo; resposta inflamatória local devido à presença do biomaterial; efeito do ambiente corpóreo no material, como, por exemplo, a degradação do polímero; e resposta do corpo como um todo à presença do biomaterial. Todavia, os polímeros, em certas aplicações como em implantes de silicone ou de polietileno, podem provocar, quando inseridos no corpo, uma reação inflamatória local. Esta reação pode ser evitada pelo encapsulamento do material por uma camada fibrosa rica em colágeno. As principais vantagens dos biomateriais poliméricos, quando comparadas com os demais tipos de biomateriais, são: possibilidade de obtenção de produtos com formatos variados, facilidade de processamento e custo razoável [ORÉFICE, *et al.*, 2006].

A **Figura 2.14** apresenta, para cada tipo de aplicação, os polímeros mais empregados como biopolímeros [ORÉFICE, *et al.*, 2006]. O silicone, apesar de não estar exemplificado na **Figura 2.14**, tem sido muito utilizado em diversas aplicações na área médica. O silicone apresenta uma alta compatibilidade sanguínea, pois devido às suas propriedades e à sua estrutura de superfície, ocorre a formação superficial de uma camada adsorvida de albumina (uma proteína sanguínea), tornando-o altamente adequado para usos cardiovasculares. Cateteres fabricados com outros materiais, como polietileno ou poli(cloreto de vinila), são, por exemplo, muito duros ou irritantes aos tecidos [BHAT, 2002].



**FIG. 2.14 - Polímeros usados como biomateriais**  
[ORÉFICE, *et al.*, 2006]

### 2.3.3. BIOMATERIAIS NA ODONTOLOGIA

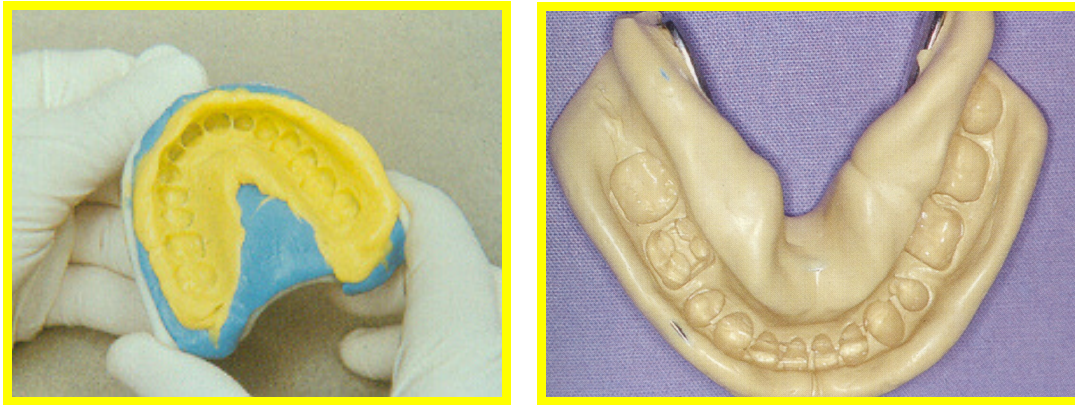
A cavidade oral é um local onde as condições ambientais mudam constantemente, mas, sob boas condições fisiológicas, os dentes e as estruturas associadas, como as mucosas e a gengiva, apresentam um comportamento harmônico e inter-relacionado. No entanto, fatores como doenças e traumas podem

alterar a estrutura e a função desses elementos, exigindo a realização de tratamentos clínicos. Na geração da saúde, da estética e da qualidade de vida do paciente pode ser necessário o uso de um biomaterial para a restauração das funções normais das estruturas orais [DUMITRIU, 2001].

As aplicações de biomateriais nessa área incluem os materiais restauradores (como o amálgama, a resina e o cimento de ionômero de vidro), os materiais endodônticos (como a guta-percha), os materiais utilizados em cirurgia (como os fios de sutura, os implantes de titânio comercialmente puro e os enxertos) e em ortodontia (fios de níquel-titânio, por exemplo), dentre outros [DUMITRIU, 2001; ORÉFICE, *et al.*, 2006]. Por exemplo, a presença de micro partículas de sílica nos materiais restauradores a base de resinas compostas permite um melhor polimento na restauração, reduzindo o desgaste e o acúmulo de placa na superfície restaurada [BRONZINO, 2006].

#### 2.4. MATERIAIS DE MOLDAGEM: TIPOS, CARACTERÍSTICAS E AVALIAÇÃO

Os materiais de moldagem têm por objetivo produzir réplicas negativas dos tecidos orais, as quais podem ser preenchidas com gesso, resina ou outro material para se obter um modelo positivo (**Figura 2.15**) [CRAIG, 1998]. Na adequada execução de um trabalho de moldagem devem ser consideradas algumas características fundamentais, como: ausência de componentes tóxicos ou irritantes, boa relação custo-benefício, biocompatibilidade e possibilidade de serem facilmente desinfetados sem perderem sua reprodução [CRAIG, 1998; PHILLIPS, *et al.*, 2005].



(a)

(b)

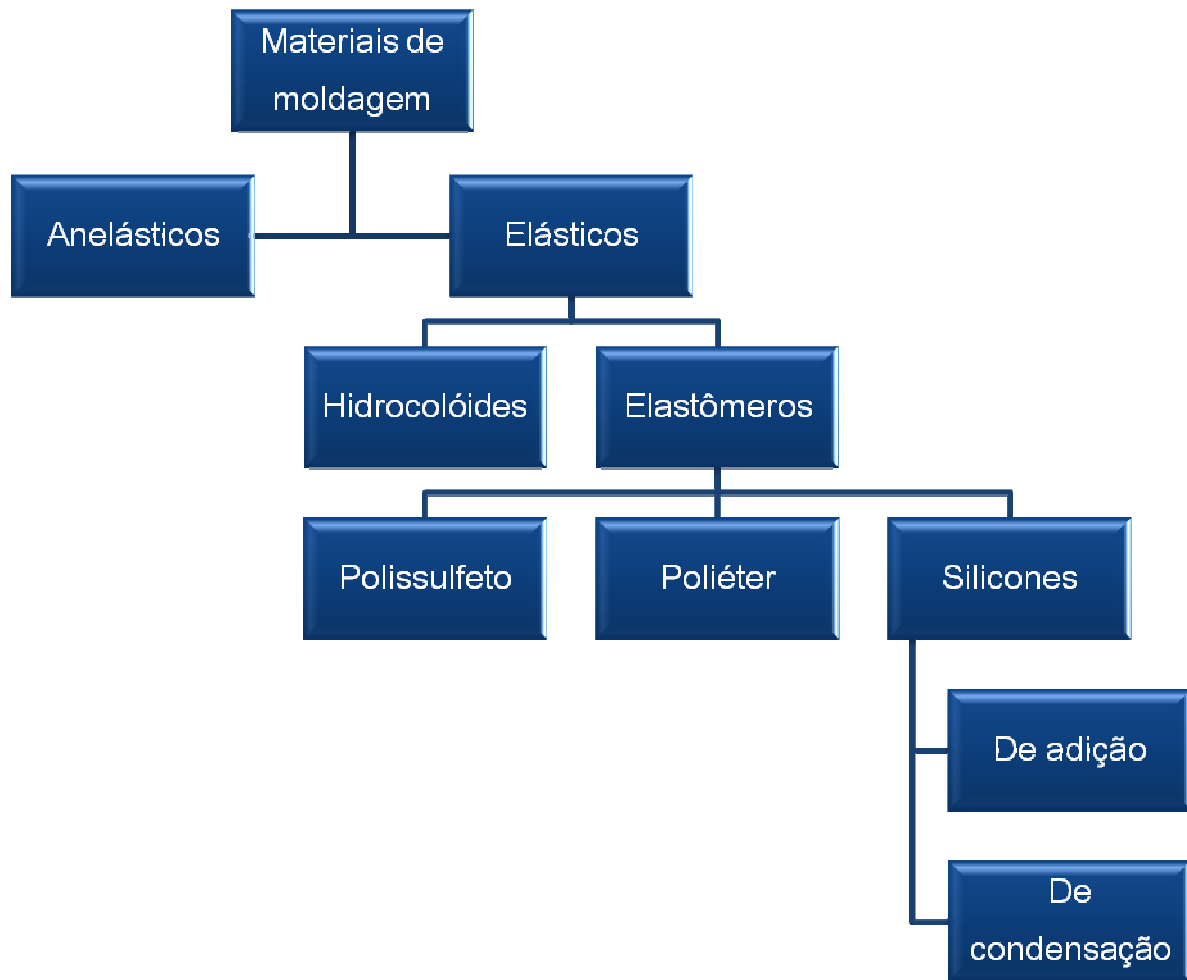
**FIG. 2.15 – Fotografias de um molde de: (a) arcada superior; (b) arcada inferior**

Os materiais de moldagem devem ser suficientemente fluidos para se adaptar aos tecidos, mas, ao mesmo tempo, devem ter a viscosidade necessária para ficarem contidos na moldeira, que funciona como um anteparo para os mesmos, além de terem um tempo de pré-cura relativamente curto, proporcionando mais conforto ao paciente [PHILLIPS, *et al.*, 2005]. Um material de moldagem deve ter uma boa estabilidade dimensional, que é influenciada pela contração térmica (devido à variação de temperatura da boca para o ambiente), pela reação de polimerização, pela formação de subprodutos, pela hidrofília (quando exposto à água e agentes desinfetantes) e pela deformação plástica do material [PHILLIPS, *et al.*, 2005]. A viscosidade de polímeros usados como material de moldagem é governada principalmente pelo peso molecular do polímero e pela presença de aditivos como os agentes de reforço [NOORT, 2002].

Os materiais usados para moldagem podem ser divididos basicamente em anelásticos ou elásticos. Os materiais anelásticos, como o gesso para moldagem, a godiva e a pasta de óxido de zinco e eugenol, possuem, atualmente, uma limitada aplicação devido à sua alta rigidez. Os materiais elásticos podem ser divididos em hidrocolóides e elastômeros. Os hidrocolóides podem ser separados em reversíveis (termoplásticos), que podem ser amolecidos pelo calor depois de polimerizados, tal como o ágar, ou irreversíveis (termofixos), que sofrem uma reação química irreversível, como o alginato. Os elastômeros, que também se caracterizam por apresentar uma reação irreversível, podem ser subdivididos em três tipos: polissulfetos, silicones (polisiloxanos) e poliéteres. Os silicones são divididos em duas classes: de condensação, caso do poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e de adição,



poli(vinilsiloxano) (PVS) [CRAIG, 1998; PHILLIPS, *et al.*, 2005] (**Figura 2.16**).



**FIG. 2.16 – Esquema representativo da classificação dos materiais de moldagem**

O silicone de condensação, que é o objeto de estudo do presente trabalho, é um compósito com matriz de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), sendo fabricado comercialmente com duas consistências, uma mais fluida e outra mais densa [CRAIG, 1998; PHILLIPS, *et al.*, 2005]. O agente de reforço é constituído por partículas de carbonato de cálcio ou de sílica, com um tamanho variando entre 2 e 8  $\mu\text{m}$  e é utilizado numa concentração entre 35 e 75% de acordo com a consistência desejada. Para a sua reticulação emprega-se, normalmente, um catalisador, que consiste em uma mistura de octoato de estanho com um silicato alquílico, que pode estar sob a forma de um líquido em suspensão ou de uma pasta quando se adiciona um espessante. A reação de reticulação produz uma borracha de estrutura reticular tridimensional com liberação de álcool etílico e ligeira exotermia (aumento na temperatura de, aproximadamente, 1 °C). Em geral, para um tipo determinado de

material comercial, os tempos de trabalho e de pré-cura diminuem com o aumento da temperatura, da umidade e da viscosidade do mesmo [CRAIG, 1998].

A reprodução precisa dos detalhes depende das propriedades reológicas dos elastômeros, pois como são materiais viscoelásticos, o tempo transcorrido influencia as suas propriedades [PHILLIPS, *et al.*, 2005]. A formação de ligações cruzadas e a liberação de subprodutos provocam uma alteração dimensional que varia com a fluidez do material, que é tanto maior quanto maior a fluidez. O silicone de condensação apresenta uma contração de, aproximadamente, 0,6%, atribuída à evaporação de subprodutos voláteis e à reorganização das ligações químicas resultante dos processos de polimerização e reticulação. A velocidade de contração dos materiais de impressão elásticos não é uniforme durante as primeiras 24 horas posteriores à sua remoção da cavidade oral; em geral, metade da contração que ocorre em 24 horas acontece na primeira hora após a moldagem. Em conseqüência, os modelos devem ser vazados imediatamente após a moldagem para se garantir a sua máxima exatidão. Adicionalmente, verifica-se que os modelos de gesso obtidos em vazamentos sucessivos, a partir da mesma impressão elástica, são menos precisos, pois ocorre a deformação do material do molde. Os silicones de condensação são, juntamente com os polissulfetos, os materiais que apresentam as maiores alterações dimensionais dentre os elastômeros não aquosos [CRAIG, 1998, PHILLIPS, *et al.*, 2005].

Os silicones, devido a sua menor viscosidade, são, em relação a outros materiais de impressão elásticos, mais fáceis de serem misturados. Um fator de grande importância a ser considerado em um material de impressão elástico é o seu tempo de trabalho, pois a viscosidade aumenta rapidamente com o passar do tempo devido à continuação da reação de polimerização e de reticulação. Em média, os silicones de condensação têm um tempo de trabalho menor do que o dos polissulfetos e maior do que o dos poliéteres [CRAIG, 1998, PHILLIPS, *et al.*, 2005].

Outro fator a ser considerado são as tensões internas geradas no material quando é inserido na boca em uma condição borrachosa e que são liberadas por ocasião da sua remoção alterando a exatidão do modelo. O material de moldação deve apresentar um alto módulo de elasticidade e uma boa resistência ao rasgamento. A remoção da boca produz alguma deformação no modelo, que será predominantemente elástica com pequena deformação plástica se o material de

moldagem possuir um limite de elasticidade suficientemente alto. A espessura de certas partes do modelo, como as referentes às regiões subgingivais, são muito delgadas e, em consequência, o material de moldação deve ser resistente para evitar o rompimento do molde durante sua extração [PHILLIPS, *et al.*, 2005].

A **Tabela 2.2** apresenta as principais características dos elastômeros não aquosos, onde pode ser observada uma grande variedade nos dados, uma vez que estes materiais apresentam uma grande variação no valor da viscosidade de acordo com a concentração do agente de reforço.

**TAB 2.2 - Propriedades dos elastômeros**

<b>PROPRIEDADE</b>	<b>POLISSULFETO</b>	<b>PDMS</b>	<b>PVS</b>	<b>POLIÉTER</b>
<i>Tempo de trabalho (min)</i>	3 – 7	2 – 4	1 – 4	2 – 4
<i>Tempo de pré-cura (min)</i>	6 – 10	3 – 8	3 – 6,5	3 – 4,5
<i>Resistência ao rasgamento (g/cm)</i>	2500 – 7000	2300 – 2600	1500 – 4300	1800 – 4800
<i>Contração dimensional (%)</i>	0,40 – 0,45	0,38 – 0,60	0,14 – 0,17	0,19 – 0,24
<i>Ângulo de contato</i>	82º	98º	98º / 53º	49º
<i>Dureza Shore A</i>	20 – 35	15 – 65	35 – 75	30 – 50
<i>Subprodutos</i>	Água	Álcool etílico	-	-
<i>Módulo de elasticidade (comparativo)</i>	<< (1)	< (2)	> (3)	>> (4)

[CRAIG, 1998, PHILLIPS, *et al.*, 2005]

A **Tabela 2.3** mostra as principais vantagens e desvantagens do silicone de condensação.

**TAB 2.3 – Vantagens e desvantagens do silicone de condensação**

<b>VANTAGENS</b>	<b>DESVANTAGENS</b>
Boa cópia da superfície	Hidrofóbico
Boa estabilidade dimensional	Contraí quando armazenado
Baixa deformação permanente	Deve ser vazado dentro de 1 hora
Grande variedade de viscosidade	Baixa resistência ao cisalhamento
Fácil de desinfetar	
Altamente aceitável pelo paciente	

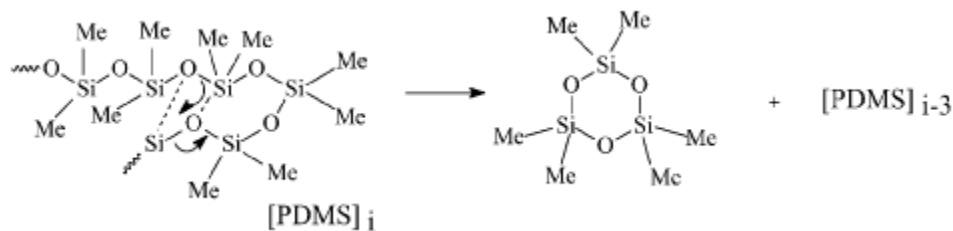
[NOORT, 2002]

## 2.5. COMPORTAMENTO EM SERVIÇO (DEGRADAÇÃO)

A degradação polimérica ocorre devido a uma série de fatores que produzem alterações na estrutura macromolecular, induzindo modificações nas propriedades dos polímeros. Os polímeros, quando expostos às condições reinantes no organismo humano, onde existem condições altamente agressivas, podem degradar por mecanismos físico-químicos ou biológicos. Estes polímeros, que apresentam este tipo de degradação, são denominados biodegradáveis [ORÉFICE, *et al.*, 2006].

A degradação do PDMS em atmosfera inerte e sob vácuo gera sua despolimerização e a produção de oligômeros cíclicos, sendo o trímero o produto mais abundante [LEWIS, 1959; THOMAS, *et al.*, 1969]. Em temperaturas acima de 500 / 600°C o PDMS despolimeriza completamente em atmosfera inerte e não forma resíduo sólido, enquanto que na decomposição ao ar ocorre a formação de um pó de sílica branco [CAMINO, *et al.*, 2001].

O PDMS linear e o cíclico apresentam o mesmo mecanismo de despolimerização molecular (**Figura 2.17**) [BANNISTER & SEMLYEN, 1981].



**FIG. 2.17 – Mecanismo de despolimerização molecular do PDMS**  
**[CAMINO, *et al.*, 2001]**

Diferentes agentes, tais como radiações, água, oxigênio, temperatura, microorganismos etc., podem ser responsáveis pela degradação de um material, mas o processo de degradação ocorre, normalmente, pela ação combinada de mais de um agente. A temperatura e o tempo em que o material se encontra no meio agressivo são, também, relevantes para o processo de degradação [ORÉFICE, *et al.*, 2006].

O envelhecimento produzido pela exposição aos agentes ambientais pode afetar o desempenho do material em uma certa aplicação, levando o material a uma falha inesperada e/ou catastrófica [CHIEN, *et al.*, 2000].

A degradação por radiação pode ser resultante da exposição à radiações de baixa ou de alta energia. No primeiro grupo se enquadra a fotodegradação, que ocorre, principalmente, pela exposição à radiação ultravioleta, além de outros tipos de radiação que apresentam maior comprimento de onda no espectro de radiação, enquanto que o outro grupo corresponde às radiações de alta energia, radiações X e gama, que possuem menor comprimento de onda [ORÉFICE, *et al.*, 2006].

Nos polímeros, a exposição à radiação de alta energia gera radicais livres que reagem por várias rotas. A exposição de amostras poliméricas à irradiação pode promover reticulação simultaneamente com cisão e oxidação [ZAHARESCU, *et al.*, 1999]. A suscetibilidade a um ou outro processo é ditado pelo esqueleto da cadeia polimérica e muitos polímeros apresentam cisão e reticulação, mas normalmente um mecanismo predomina sobre outro. A maioria dos polímeros, quando o oxigênio está disponível durante a irradiação, tem uma tendência a apresentar cisão, mesmo aqueles que reticulam em ambientes inertes. Ocorre, inicialmente, cisão de cadeias que pode ser seguida da formação de ligações cruzadas (reticulação) ou, na ausência de oxigênio, recombinação. Na presença de oxigênio, ocorrem reações em cadeia devido à difusão superficial do oxigênio, podendo ocorrer a formação de

produtos oxigenados [KAUSCH, 2003]. A presença de grupos laterais aromáticos aumenta a resistência do polímero à radiação, pois a estrutura eletrônica deslocada do grupo lateral aromático pode absorver grande quantidade de energia antes da ligação ser rompida [BURLANT, *et al.*, 1962]. Podem ser citados, como exemplos da diferença de comportamento frente à irradiação, o poli(metacrilato de metila) (PMMA) onde ocorre cisão e a borracha natural que apresenta predominantemente reticulação [PERERA & ROWEN, 2000].

Em relação à atmosfera de irradiação, verifica-se que a ausência de oxigênio prolonga o tempo de vida dos radicais formados durante o processo de irradiação, aumentando, assim, as oportunidades para a formação de ligações cruzadas. Em amostras irradiadas ao ar, a presença de oxigênio promove a formação de peróxidos e hiperperóxidos, o que aumenta a taxa de cisão polimérica. Amostras irradiadas sob vácuo endurecem com a irradiação devido ao aumento na densidade de ligações cruzadas na matriz polimérica e à ligação de hidrogênio na interface polímero/carga [CHIEN, *et al.*, 2000].

Na degradação pelo oxigênio, denominada oxidativa, ocorre a formação de radicais livres que se combinam com moléculas de oxigênio, sendo uma das principais causas do processo de envelhecimento das borrachas, juntamente com a ozonólise. A degradação térmica ocorre pelo aumento da temperatura, na ausência de oxigênio [SOMERS, *et al.*, 2000; ORÉFICE, *et al.*, 2006].

A degradação por microorganismos é denominada biológica e ocorre pela exposição do material a bactérias e fungos [ORÉFICE, *et al.*, 2006]. A contaminação de um material e sua degradação por microorganismos pode ser reduzida pela sua exposição às radiações ionizantes, com uma dose pequena, mas de alta efetividade na esterilização. A eficiência biocida das radiações ionizantes está diretamente relacionada à formação de radicais livres que diminuem a replicação genética de qualquer microorganismo presente no dispositivo biomédico. No entanto, pode acontecer a degradação por irradiação quando o polímero é suscetível a esse comportamento, podendo ocorrer desde a descoloração do material até uma deterioração das suas propriedades estruturais [KAUSCH, 2003].

O processo de degradação pela água é denominado hidrólise, que acontece quando a cadeia macromolecular do polímero apresenta grupos hidrolisáveis, ou seja, suscetíveis a ataque de moléculas de água [ORÉFICE, *et al.*, 2006].

O PDMS é conhecido por formar ligações cruzadas quando exposto a radiação de alta energia, e gases, como hidrogênio, metano, e etano, são formados como resultado da cisão das cadeias poliméricas. A existência de grupos laterais aromáticos aumenta a resistência do polímero à irradiação [MILLER, 1960]. A densidade aparente de ligações cruzadas aumenta com a dose de radiação, mas a sensibilidade à irradiação é mais forte na presença da sílica como agente de reforço. Esse efeito aumenta na sílica tratada superficialmente, o que mostra que os radicais livres gerados pela irradiação aumentam a densidade aparente de ligações cruzadas pela sua recombinação na superfície da carga. A irradiação tem um efeito significativo na rede macromolecular e acentua as interações entre as partículas e a matriz polimérica, modificando a mobilidade macromolecular [CHIEN, et al., 2000].

Borrachas de silicone apresentam uma alta resistência a diversos tipos de radiação, sendo, por exemplo, resistentes a radiação UV devido à alta energia necessária para a quebra da ligação Si-O. Todavia a taxa de degradação de uma borracha pode variar, dependendo de diferentes fatores, como a temperatura de operação, o ambiente químico, as condições de carregamento e o tipo de borracha [SOMERS, et al., 2000]. Por exemplo, a exposição à radiação gama aumenta a densidade de ligações cruzadas nos silicones [STEVENSON, et al., 2001]. A degradação térmica pode ocorrer por meio de dois mecanismos. Em um ocorre a formação de oligômeros cíclicos devido à quebra da ligação Si-O, cuja energia de dissociação (108 kcal/mol) é reduzida abaixo da ligação Si-C (78 kcal/mol) pelos orbitais *d* do silicone envolvidos no estado de transição cíclica favorecido pela flexibilidade da cadeia. No outro mecanismo, mais agressivo, observa-se a quebra da ligação Si-CH<sub>3</sub> homolítica, que prevalece a altas temperaturas e que gera metano através da abstração do hidrogênio. As ligações cruzadas entre os radicais diminuem a flexibilidade da cadeia de PDMS e impedem ainda a quebra em oligômeros cíclicos [CAMINO, et al., 2002; ORÉFICE, et al., 2006].

A maioria dos produtos sintéticos utilizados como biomateriais podem ser considerados inertes quanto à liberação de produtos. Por outro lado, qualquer biomaterial está sujeito a processos de degradação e, assim, a corrosão e a dissolução podem afetar, respectivamente, dispositivos metálicos ou cerâmicos. Os materiais poliméricos podem degradar e serem parcial ou totalmente destruídos pela sua exposição a diferentes agentes, como calor, oxigênio, esforços mecânicos,

radiações etc. A degradação biológica dos polímeros pode também ocorrer, seja por ação enzimática, seja pela atividade fagocítica de macrófagos, onde há o englobamento e a digestão de partículas poliméricas. Algumas vezes a degradação biológica é uma característica necessária, como no caso dos implantes reabsorvíveis, mas isso pode gerar efeitos secundários tóxicos provocados pelos componentes liberados [ORÉFICE, *et al.*, 2006].

No entanto, o ambiente oral é altamente agressivo para qualquer material externo, e, conseqüentemente, a degradação destes materiais pode liberar produtos químicos para os tecidos vizinhos. Isto é altamente relevante quando os produtos liberados são, por exemplo, monômeros do processo de polimerização, que têm um efeito altamente tóxico [DUMITRIU, 2001].



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. EQUIPAMENTOS

Além de aparelhagem e vidraria comuns aos laboratórios de pesquisa, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Analisador térmico marca Shimadzu, série TA-50, modelo TGA-50, controlado por computador <sup>(1)</sup>.
- Analisador térmico marca Shimadzu, série TA-60, modelo DSC-60, controlado por computador <sup>(1)</sup>.
- Balança digital marca Gehaka, modelo AG200, precisão de 0,1mg <sup>(1)</sup>.
- Durômetro digital marca Time, modelo TH 200, na escala A <sup>(1)</sup>.
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C marca Varian Mercury, modelo VX300 <sup>(2)</sup>.
- Espectrômetro de ressonância eletrônica marca Varian, modelo E-12 <sup>(1)</sup>.
- Espectrômetro no infravermelho marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 <sup>(3)</sup>.
- Espectômetro por dispersão de energia marca Noran, modelo E-12 <sup>(1)</sup>.
- Goniômetro marca First Ten Ångstroms, modelo FTA 100 <sup>(1)</sup>.
- Irradiador industrial com fonte de <sup>60</sup>Co <sup>(4)</sup>.
- Máquina de ensaios universal marca EMIC, modelo DL 10000, controlada por computador <sup>(1)</sup>.
- Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM 5800LV <sup>(1)</sup>.
- Prensa hidráulica marca MS modelo MA 098, com capacidade de 15t <sup>(2)</sup>.
- Prensa hidráulica marca Schulz, com capacidade de 22t <sup>(2)</sup>.

(1) Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro, RJ.

(2) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

(3) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, Rio de Janeiro, RJ.

(4) Empresa Brasileira de Radiações Ltda. – EMBRARAD, Cotia, SP.

### 3.2. MATERIAL EMPREGADO

Foi estudada uma amostra comercial de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) marca Speedex<sup>®</sup> Putty, fabricada pela empresa Coltène AG (Altstätten, Suíça), distribuída por Vigodent S/A Indústria e Comércio (Rio de Janeiro, RJ) e adquirida no comércio do Rio de Janeiro, RJ. Este material é designado, na área odontológica, como um elastômero de silicone tipo condensação, de alta viscosidade e de massa densa, sendo empregado como matéria prima em trabalhos de dentística e de prótese.

O Speedex<sup>®</sup> Putty é um compósito com matriz de PDMS reforçada com partículas de quartzo, padronizado pela norma ISO 4823:2000 como Tipo 0 de alta viscosidade e pela Especificação ADA n° 19, 2004, como Tipo I de altíssima viscosidade.

A embalagem comercial da linha de materiais de moldagem marca Speedex<sup>®</sup> de alta viscosidade contém um pote com 1365 g do compósito sob a forma de uma pasta (**Figura 3.1a**), um tubo com 60 mL do catalisador (ativador), que contém uma mistura de octoato de estanho com ortosilicato tetraetilico (**Figura 3.1b**) e uma colher-medida.



**FIG. 3.1 – Fotografia das embalagens da linha de materiais de moldagem marca Speedex<sup>®</sup>: (a) compósito de PDMS; (b) catalisador**

Foram produzidas para o estudo, a partir deste material, placas redondas com cerca de 90mm de diâmetro e 3,0mm de espessura, por compressão e na temperatura ambiente. A produção das placas foi realizada de acordo com as instruções do distribuidor / fabricante [VIGODENT, 2007; COLTÈNE, 2009], onde está especificado que o tempo de trabalho total para a confecção do molde deve ser

distribuído em 3 (três) períodos de tempo, conforme o seguinte: 45 segundos para a mistura, 1,5 minutos para o tempo máximo de trabalho e 3 minutos para a fixação oral .

### 3.3. DEFINIÇÃO DOS GRUPOS DE AVALIAÇÃO

As placas produzidas foram separadas em 3 (três) **Grupos de Avaliação** designados , respectivamente, pelas letras **A**, **B** e **C**. As placas do **Grupo A** foram moldadas e reticuladas quimicamente. As placas dos **Grupos B** e **C** foram moldadas e, posteriormente, reticuladas por irradiação gama em 2 (duas) doses de radiação, 200kGy e 400kGy. Os **Grupos**, em conseqüência, ficaram distribuídos conforme mostrado na **Tabela 3.1**.

O material reticulado quimicamente (**Grupo A**) foi considerado como padrão para os ensaios de caracterização.

**TAB. 3.1 - Designação dos grupos de avaliação**

<b>GRUPO DE AVALIAÇÃO</b>	<b>TIPO DE RETICULAÇÃO</b>
-	“como recebido”
<b>A</b>	<b>Química</b>
<b>B</b>	<b>Irradiação gama (400kGy)</b>
<b>C</b>	<b>Irradiação gama (200kGy)</b>

### 3.4. PRODUÇÃO DAS PLACAS PARA OS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

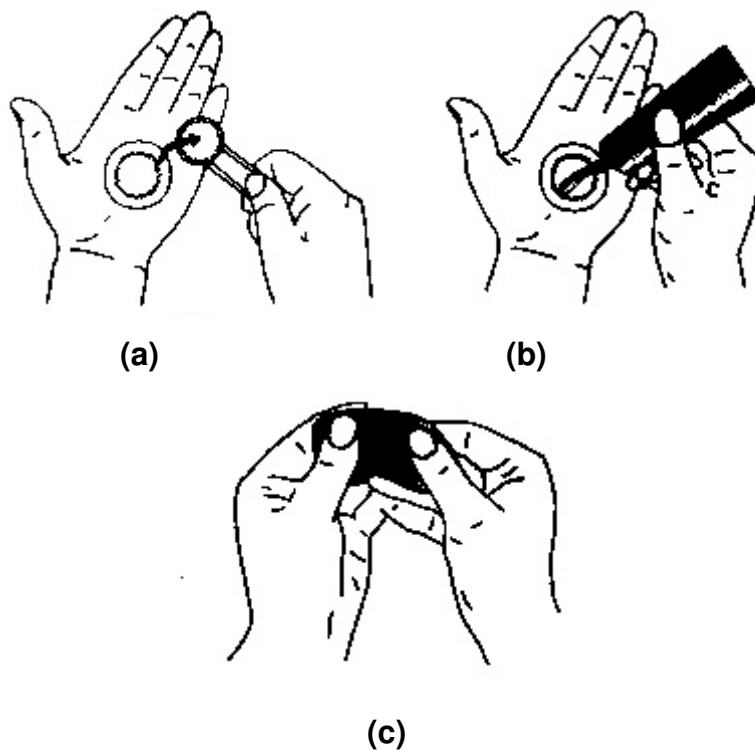
As placas foram produzidas de acordo com as instruções do distribuidor / fabricante [VIGODENT, 2007; COLTÈNE, 2009], considerando-se os 2 modos de reticulação, química e por irradiação.

### 3.4.1. PLACAS RETICULADAS QUIMICAMENTE

As placas do **Grupo A**, reticuladas quimicamente, foram produzidas conforme o procedimento descrito a seguir:

- 1) Retira-se do pote uma quantidade de compósito de PDMS correspondente a uma colher-medida, espalhando-a sobre uma das mãos (**Figura 3.2a**);
- 2) Pressiona-se o rebordo da colher-medida sobre a massa de PDMS espalhada na mão, formando-se a marca de um círculo (**Figura 3.2a**);
- 3) Distribui-se, ao longo do diâmetro do círculo, uma faixa do catalisador (**Figura 3.2b**);
- 4) Realiza-se 3 vezes (3x) as operações acima, obtendo-se uma quantidade de material correspondente a 3 colheres-medida;
- 5) Mistura-se as três dosagens da colher-medida, dobrando-se o material com as pontas dos dedos e amassando-o vigorosamente por, pelo menos, 30 segundos até que se obtenha uma cor completamente uniforme (**Figura 3.2c**);
- 6) A placa foi produzida distribuindo-se a mistura homogeneizada manualmente entre duas folhas de acetato de celulose, onde foi mantida sob pressão durante 3 minutos em uma prensa hidráulica, até que ocorresse a “cura” do material.

Foram produzidas 24 placas reticuladas quimicamente com, aproximadamente, 90 mm de diâmetro e 3,0 mm de espessura.



**FIG. 3.2 – Esquema da dosagem e da mistura do silicone de condensação:  
(a) uso da colher-medida; (b) inserção do catalisador; (c) mistura  
[VIGODENT, 2007]**

A **Figura 3.3** apresenta uma fotografia da placa obtida no procedimento realizado.

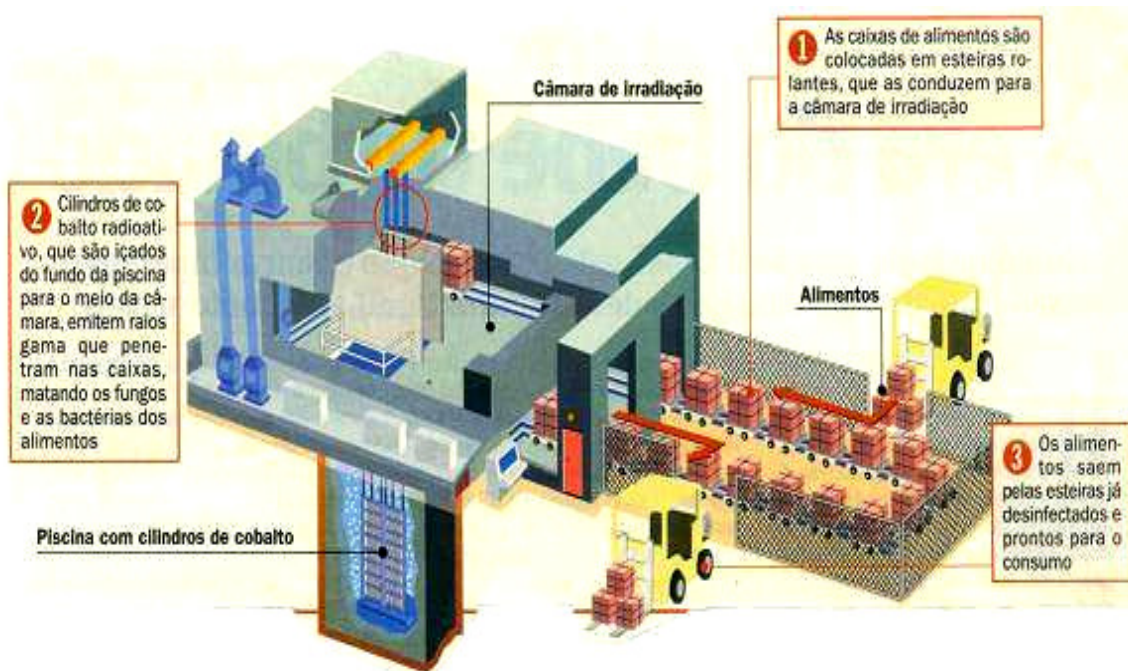


**FIG. 3.3 – Fotografia da placa reticulada quimicamente (grupo A)**

### 3.4.2. PLACAS RETICULADAS POR IRRADIAÇÃO GAMA

As placas dos **Grupos B e C**, reticuladas por exposição à radiação gama, foram produzidas conforme o procedimento abaixo, adaptando-se as instruções do fabricante a este modo de reticulação:

- 1) Retira-se do pote uma quantidade do compósito de PDMS correspondente a 3 (três) colheres-medida, misturando-se manualmente o material;
- 2) Distribui-se o material homogeneizado entre as duas folhas de acetato de celulose;
- 3) Coloca-se o material com as folhas de acetato em uma prensa onde é comprimido para a confecção das placas;
- 4) As placas confeccionadas foram enviadas para as instalações da Empresa Brasileira de Radiações Ltda. – EMBRARAD (Cotia, SP), onde foram irradiadas ao ar em um equipamento industrial dotado de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  (**Figura 3.4**), em uma taxa de dose média de 2,5 kGy/h (setembro de 2008), na temperatura ambiente. As placas **B** receberam uma dose total de radiação gama de 400kGy, enquanto que as placas **C** foram irradiadas com 200kGy. Estes valores de dose foram escolhidos considerando os dados apresentados na literatura consultada [BASFAR, 1997]. Foram irradiadas 24 placas com, aproximadamente, 90mm de diâmetro e 3,0mm de espessura, por dose de radiação gama.



**FIG. 3.4 - Visão geral esquemática de uma instalação de irradiação**

### 3.5. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

A avaliação e a caracterização das modificações produzidas pelas diferentes condições de reticulação nas características do compósito de PDMS foram realizadas por meio de ensaios adequados à análise de materiais poliméricos, físico-químicos, mecânicos e microscópicos.

A caracterização do material em estudo, tendo em vista um melhor acompanhamento dos resultados das análises, foi dividido em 3 conjuntos de avaliações: (i) do material “como recebido”; (ii) do material reticulado quimicamente e (iii) do material reticulado por irradiação.

A avaliação do material “como recebido”, isto é, antes da reticulação, teve como objetivo uma melhor caracterização do material comercial em estudo e foi realizada por meio de ensaios físico-químicos.

Na avaliação do material reticulado quimicamente (**Grupo A**) procurou-se determinar as características que, normalmente, são obtidas quando um silicone de condensação comercial empregado em aplicações odontológicas é processado de

acordo com as condições recomendadas pelo seu fabricante. Esta avaliação foi realizada por meio de ensaios físico-químicos, mecânicos (dureza, tração e rasgamento) e microscópicos cujos resultados foram considerados como “padrão” para as diferentes condições de reticulação.

Na avaliação do material reticulado por irradiação gama (**Grupos B e C**) procurou-se determinar a influência da irradiação gama sobre as características do material reticulado nestas condições, comparando-as com as obtidas no processo convencional (reticulação química). Foram realizados ensaios físico-químicos, mecânicos (dureza) e microscópicos.

### 3.6. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL “COMO RECEBIDO”

A caracterização do compósito de PDMS “como recebido” foi realizada por meio dos seguintes ensaios físico-químicos: espectroscopia por dispersão de energia (EDS) do material de reforço, determinação do formato do material de reforço, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( $^{13}\text{C}$  RMN).

#### 3.6.1. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foi realizada em um equipamento marca Noran, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JSM 5800LV, visando determinar a composição química qualitativa das partículas de reforço do compósito de PDMS “como recebido”.

Foi analisada uma amostra obtida de acordo com o seguinte procedimento:

- a) 10mg do compósito, pesadas em uma balança digital marca Gehaka<sup>®</sup>, modelo AG200, foram dissolvidas em 6 mL de tolueno e armazenadas em uma placa de Petri hermeticamente fechada;
- b) Após 18 horas de armazenamento, o líquido restante foi retirado com o auxílio



- de uma pipeta, permanecendo, no fundo da placa de Petri, um resíduo úmido e granuloso;
- c) Este resíduo foi deixado ao ar, em ambiente natural, por um tempo de 24 horas, até a sua completa secagem; e
  - d) O material seco, aderido em uma fita condutora, foi colocado no microscópio eletrônico de varredura marca Jeol para a sua análise por EDS.

### 3.6.2. DETERMINAÇÃO DO FORMATO DO MATERIAL DE REFORÇO

Na determinação do formato do material de reforço utilizou-se, também, o microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JSM 5800LV. A determinação do formato do material de reforço presente no compósito com matriz de PDMS foi realizada pela observação direta da amostra, preparada como descrito no item anterior (3.6.1).

### 3.6.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em analisador térmico Shimadzu, série TA-50, modelo TGA-50, dispondo de um par termoelétrico de cromel-alumel. As amostras, colocadas em cadinho de alumínio e pesando cerca de 38 mg foram submetidas, sob nitrogênio, a um ciclo de aquecimento com a temperatura variando de 30°C a 700°C na velocidade de 10°C/min.

Foram determinadas as temperaturas de início de perda de massa e de decomposição máxima, obtida pelo “pico” de máxima intensidade na primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG), bem como a perda de massa em porcentagem.

#### 3.6.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um equipamento Shimadzu, série TA-60, modelo DSC-60, calibrado com Índio, tendo um sistema computadorizado de análise de acordo com a norma ASTM D3417 [NORMA ASTM D3417, 1999]. As amostras colocadas em cadinho de alumínio e pesando 10mg foram submetidas, sob um fluxo de nitrogênio, a um duplo ciclo de aquecimento/resfriamento de -130°C a 25°C na taxa de 6°Cmin<sup>-1</sup> sendo mantida a temperatura inicial de -130°C por 5 minutos antes de iniciar o aquecimento. Foram determinadas as temperaturas de transição vítrea e de fusão cristalina do compósito de PDMS “como recebido” obtida no segundo aquecimento.

#### 3.6.5. ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (<sup>13</sup>C NMR)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C no estado líquido foi realizada em um equipamento Varian, modelo Mercury VX300, operando na frequência de 75,2 MHz. O experimento foi executado na temperatura ambiente, utilizando-se amostras dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>).

#### 3.7. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL RETICULADO

Na caracterização do compósito de PDMS reticulado, quimicamente e por irradiação gama, foram empregados ensaios físico-químicos, ensaios mecânicos, exame visual e microscópico.

### 3.7.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A caracterização físico-química do compósito de PDMS reticulado foi realizada por meio dos ensaios de determinação do grau de reticulação, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC); espectroscopia de ressonância eletrônica (ESR) e molhabilidade.

#### 3.7.1.1. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

Foi calculada a percentagem de gel do compósito, considerado como o grau de reticulação. A percentagem de gel foi determinada a partir do inchamento das amostras de PDMS em tolueno [HILL, *et al.*, 1996; CHAUDHRY & BILLINGHAM, 2001; PALSULE, *et al.*, 2008], de acordo com o seguinte procedimento:

- 1) pesagem das amostras, utilizando-se uma balança digital marca Gehaka<sup>®</sup>, modelo AG200;
- 2) imersão das amostras em tolueno, por 24 horas;
- 3) remoção das amostras de tolueno pesando-as em seguida na balança digital;
- 4) secagem das amostras por 48 horas à temperatura ambiente;
- 5) pesagem das amostras secas na balança digital;
- 6) secagem adicional das amostras por mais 24 horas, até que não houvesse variação de sua massa, garantindo, desta maneira, a secagem completa das amostras;
- 7) nova pesagem das amostras; e
- 8) determinação da percentagem de gel utilizando-se a seguinte fórmula [ELZUBAIR, *et al.*, 2003]:

$$\text{Gel (\%)} = (M_s / M_o) \times 100 \quad \text{EQ. 3.1}$$

Onde,

Gel = percentual de gel do polímero, considerado como o grau de reticulação do mesmo;

$M_s$  = massa da amostra de PDMS após a 2ª secagem; e

$M_o$  = massa inicial da amostra de PDMS.

### 3.7.1.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do compósito de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) reticulado foi executada em um espectrômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, interferômetro de Michelson e detector DLATGS (Deuterated L-Alanine Tryglycine Sulphate) com controlador de temperatura para FTIR médio. Foi empregada a técnica de refletância total atenuada (ATR) utilizando cristal de ZnSe em amostras de cada grupo de avaliação de PDMS reticulado recortadas a partir das placas confeccionadas como descrito na seção 3.4. O espectro foi obtido no intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 2 $\text{cm}^{-1}$  e 80 varreduras, em cada ensaio, para obter uma boa razão sinal/ruído. Os espectros de IR foram processados em um gerenciador de dados “IR Solution” e importadas para o programa de análise Origin.

Os espectrogramas obtidos foram comparados com os de bancos de dados, procurando-se identificar os “picos” detectados na amostra pela comparação dos mesmos com os encontrados na literatura [SILVERSTEIN, *et al.*, 1981; DELORJESTIN, *et al.*, 2006; ZHOU, *et al.*, 2006; LABOURIAU, *et al.*, 2007].

### 3.7.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em analisador térmico Shimadzu, série TA-50, modelo TGA-50, dispendo de um par termoelétrico de cromel-alumel. As amostras, colocadas em cadinhos de alumínio e pesando cerca de 4 mg foram submetidas, sob nitrogênio, a um ciclo de aquecimento com a temperatura variando de 30°C a 700°C na velocidade de 10°C/min.

Foram determinadas as temperaturas de início de perda de massa e de decomposição máxima, obtida pelo “pico” de máxima intensidade na primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG), bem como a perda de massa em porcentagem.

#### 3.7.1.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um equipamento Shimadzu, série TA-60, modelo DSC-60, calibrado com Índio, tendo um sistema computadorizado de análise de acordo com a norma ASTM D3417 [NORMA ASTM D3417, 1999]. As amostras colocadas em cadinho de alumínio e pesando 10mg foram submetidas, sob um fluxo de nitrogênio, a um duplo ciclo de aquecimento/resfriamento de -130°C a 25°C na taxa de 6°Cmin<sup>-1</sup> sendo mantida a temperatura inicial de -130°C por 5 minutos antes de se iniciar o aquecimento. Foram determinadas as temperaturas de transição vítrea e de fusão cristalina do compósito de PDMS reticulado obtida no segundo aquecimento.

#### 3.7.1.5. ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA (ESR)

A espectroscopia por ressonância eletrônica (ESR) das amostras de PDMS reticulado foi executada à temperatura ambiente em um equipamento Varian E-12 trabalhando na banda X (9,5 GHz). A frequência do campo de microondas e o campo magnético externo aplicado foram medidos, respectivamente, com um freqüencímetro e um gaussímetro de NMR, tendo sido utilizado um campo magnético de 0 a 0,2 T (tesla) com uma modulação de 100kHz e uma potência de 200mW.

A identificação dos radicais poliméricos livres existentes no espectro de ESR foi feita utilizando-se o fator **g** do centro observado, calculado a partir do espectro de amostra que apresente uma boa definição, por meio da equação [WERTZ & BOLTON, 1972]:

$$\mathbf{g = hf / \beta H_0 = (714,484 \times f) / H_0, \text{ em que:}} \quad \mathbf{EQ.3.2}$$

Onde,

h = constante de Planck;

f = frequência de microondas em GHz;

$\beta$  = magneton de Bohr ( $9,2732 \times 10^{-24}$  J/T) ; e

$H_0$  = campo aplicado na condição ressonante da amostra.

Foram realizadas análises, qualitativa e quantitativa, das intensidades dos radicais livres de longo prazo que ainda estavam presentes nas amostras de PDMS.

#### 3.7.1.6. MOLHABILIDADE

A determinação da molhabilidade do PDMS reticulado foi realizada à temperatura ambiente medindo-se a energia superficial de amostras do compósito em relação a uma gota de água destilada e calculando-se o ângulo de contato. O ensaio foi realizado em um goniômetro marca First Ten Ångstroms, modelo FTA 100 (**Figura 3.5**) em três placas de cada grupo de avaliação de PDMS reticulado fazendo-se três leituras em cada placa, somando um total de 9 medidas por grupo.



**FIG. 3.5 – Goniômetro marca First Ten Ångstroms, modelo FTA 100**

### 3.7.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica do compósito de PDMS reticulado quimicamente foi realizada por meio de ensaios de dureza Shore, tração e rasgamento, segundo normas ASTM.

No material reticulado por irradiação gama só foi realizado o ensaio de dureza Shore, pois os defeitos apresentados pelo material irradiado não permitiram a confecção de corpos de prova de tração e de rasgamento com qualidade assegurada.

#### 3.7.2.1. ENSAIO DE DUREZA SHORE

O ensaio de dureza Shore foi realizado com um durômetro digital marca Time, modelo TH 200, na escala A, conforme a norma ASTM D2240 [NORMA ASTM D2240-91]. Para o ensaio foram preparados, a partir das placas produzidas conforme descrito no Item 3.4, discos de seção circular com um diâmetro de, aproximadamente, 35mm e 3,0mm de espessura.

O ensaio, considerando que a norma ASTM 2240 exige que a amostra a ser ensaiada tenha uma espessura mínima de 6mm, foi realizado em CP's formados pelo empilhamento de 3 discos (**Figura 3.6**). Nesta montagem a camada inferior foi composta, em todas as condições, com um disco de PDMS reticulado quimicamente (grupo A), enquanto que as demais duas camadas foram constituídas com o material na condição a ser avaliada (grupos A, B ou C).



**FIG. 3.6 – Fotografia do corpo de prova utilizado no ensaio de dureza Shore, onde as três camadas do empilhamento podem ser visualizadas**

Foram ensaiadas 3 (três) amostras por condição, realizando-se 6 (seis) impressões por amostra, respeitando-se a distância mínima entre as mesmas, conforme previsto na norma ASTM 2240. Foi determinado um valor médio de dureza Shore A para cada condição do compósito de PDMS reticulado.

### 3.7.2.2. PREPARO DE CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS DE TRAÇÃO E DE RASGAMENTO

Foram produzidas, para a confecção de corpos de prova para os ensaios de tração e de rasgamento do compósito de PDMS reticulado quimicamente, placas quadradas com, aproximadamente, 150mm de lado e 2,0mm de espessura.

A preparação do material foi realizada de acordo com a metodologia descrita no Item 3.4.1, fazendo-se a mistura do compósito de PDMS, em uma quantidade de material correspondente a 12 colheres-medida, com o catalisador conforme as instruções do distribuidor / fabricante [VIGODENT, 2007; COLTÈNE, 2009]. Para a confecção das placas, a mistura, após a sua homogeneização manual, foi colocada em um molde quadrado com 150mm de lado em uma prensa hidráulica marca MS, modelo MA 098, onde permaneceu, sob pressão, por um tempo de 6 minutos a fim de se garantir uma “cura” (reticulação) mais eficiente do material.

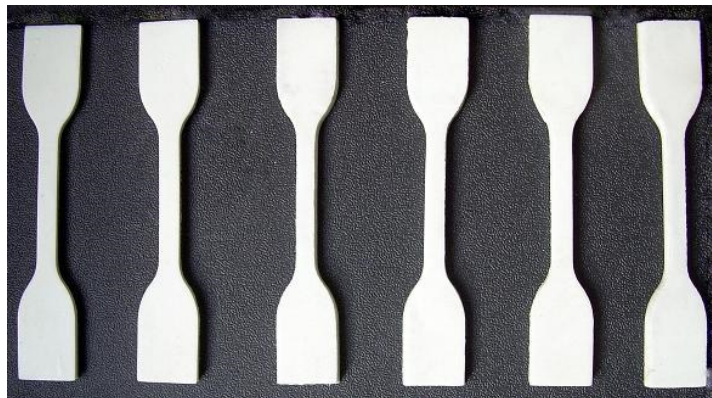
Os corpos de prova para os ensaios de tração e de rasgamento foram



confeccionados, por corte mecânico a frio, em uma prensa hidráulica marca Schulz utilizando-se matrizes fabricadas segundo, respectivamente, as normas ASTM D412 [NORMA ASTM D412-98a] e ASTM D624 [NORMA ASTM D624-00].

### 3.7.2.3. ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios marca EMIC modelo DL10000, segundo a norma ASTM D412 [NORMA ASTM D412-98a], na velocidade de 500mm/min e na temperatura ambiente. Foram ensaiados 6 (seis) corpos de prova com dimensões médias de 3,88 mm de largura, 2,56 mm de espessura e 28 mm de comprimento (**Figura 3.7**). Foram calculados os valores médios de resistência e de alongamento para o compósito de PDMS reticulado quimicamente.

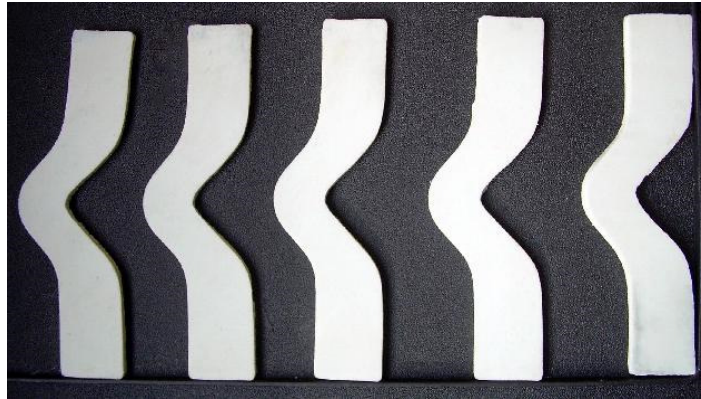


**FIG. 3.7 - Fotografia dos CP's para o ensaio de tração**

### 3.7.2.4. ENSAIO DE RASGAMENTO

O ensaio de rasgamento foi realizado em uma máquina universal de ensaios marca EMIC modelo DL10000, segundo a norma ASTM D624 [NORMA ASTM D624-00], na velocidade de 500mm/min e na temperatura ambiente. Foram testados 5 (cinco) corpos de prova com dimensões médias de 14 mm de largura, 2,87 mm de

espessura e 28 mm de comprimento (**Figura 3.8**). Foi calculado um valor médio para a resistência ao rasgamento do composto de PDMS reticulado quimicamente.



**FIG. 3.8 - Fotografia dos CP's para o ensaio de rasgamento**

### 3.7.3. EXAME VISUAL DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL

O exame visual da superfície do composto de PDMS reticulado foi realizado por observação direta da superfície do material submetido ao processo de reticulação químico e por irradiação gama nas dosagens de 200 kGy e 400 kGy.

Essa análise teve como objetivo relacionar as alterações observadas na superfície do composto de PDMS por visualização direta com o processo de reticulação específico de cada grupo de avaliação.

### 3.7.4. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA

A caracterização microscópica do composto de PDMS reticulado, quimicamente e por irradiação gama, foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JSM 5800LV, por meio dos seguintes ensaios: exame microscópico da superfície do material e exame fratográfico.

#### 3.7.4.1. EXAME MICROSCÓPICO DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL

No exame microscópico da superfície do compósito de PDMS reticulado procurou-se identificar as possíveis alterações superficiais apresentadas pelo material, tais como, alterações no aspecto visual, na rugosidade, existência de defeitos e vazios, etc., procurando-se relacioná-las com as diferentes condições de reticulação e com os resultados obtidos no ensaio de molhabilidade (item 3.7.1.7).

O exame foi realizado observando-se diretamente a topografia das regiões demarcadas na superfície dos corpos de prova (CP's) utilizados para a medição do ângulo de contato no ensaio de molhabilidade (item 3.7.1.7). Antes do exame microscópico os CP's foram recobertos com carbono em câmara a vácuo, sem qualquer preparação adicional.

#### 3.7.4.2. EXAME FRATOGRÁFICO

O exame fratoográfico teve como objetivo avaliar o mecanismo de fratura predominante em cada condição de reticulação do material, procurando-se verificar se a mudança do tipo de reticulação influenciou o comportamento na fratura do material.

Para o exame fratoográfico foram preparados corpos de prova (CP's) de seção retangular e largura de 6,0 mm, por corte mecânico a frio das placas produzidas conforme descrito no item 3.4, isto é, em cada condição de reticulação do compósito de PDMS.

O exame fratoográfico foi realizado pela observação direta no microscópio eletrônico de varredura da topografia das superfícies de fratura resultantes da quebra mecânica dos CP's, em cada condição de reticulação, após a sua imersão em nitrogênio líquido por, pelo menos, 2 minutos. As superfícies de fratura criogênica foram, antes do exame, recobertas com uma camada de ouro, em câmara a vácuo, sem qualquer preparação adicional.

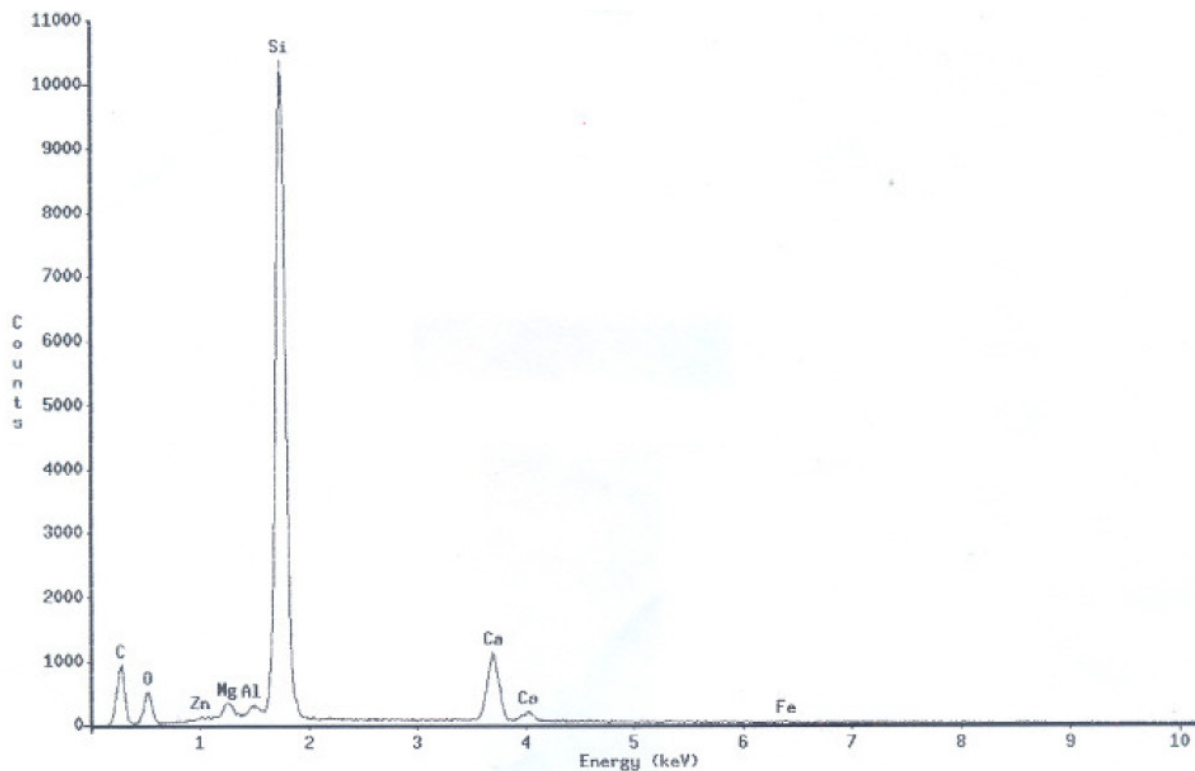
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos durante a realização desta dissertação, considerando a influência dos diferentes modos de reticulação no comportamento físico-químico e mecânico do compósito de poli(dimetilsiloxano) (PDMS).

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL “COMO RECEBIDO”

#### 4.1.1. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A **Figura 4.1** mostra o espectro MEV-EDS do agente de reforço do PDMS indicando que o material é constituído predominantemente de Silício, além de Carbono (C) e Oxigênio (O) e com a presença, em menores percentagens, de outros elementos, Zinco (Zn), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Cromo (Cr) e Ferro (Fe).



**FIG. 4.1 - Espectro EDS do material de reforço do compósito de PDMS**

O ensaio por EDS, embora seja uma análise qualitativa, permite que se obtenha, com limitações, a composição quantitativa do material analisado. Desta maneira, na **Tabela 4.1** está mostrada a composição química que foi determinada, por EDS, para o material de reforço do compósito de PDMS.

**TAB. 4.1 - Composição química, por EDS, do material de reforço do compósito de PDMS**

Elemento	(%) em peso
Zn	0,36
Mg	0,81
Al	0,40
Si	38,45
Ca	10,43
Fe	0,43
O	49,13

O reforço do material estudado é quartzo, segundo informações comerciais do seu distribuidor [VIGODENT, 2007]. O quartzo é um mineral, composto químico de alta pureza, constituído de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que tem uma proporção de 46,7% de Si e de

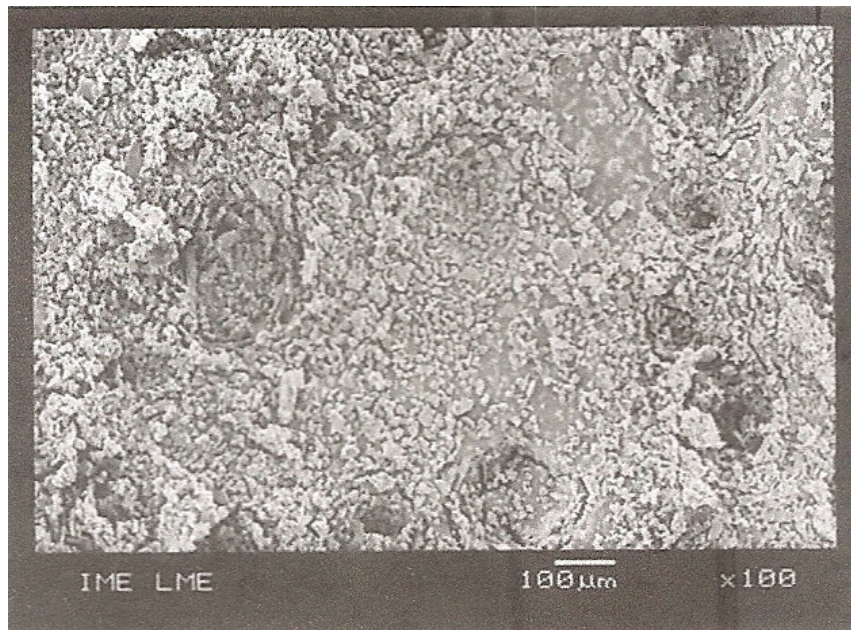
53,3% de O.

Verifica-se que foram determinadas, por EDS, menores percentagens de Si (38,45%) e de O (49,13%) e que foi observada a ocorrência de Ca em uma percentagem relativamente alta (10,43%) além de pequenas quantidades de outros elementos, que podem ser considerados como impurezas. Desta maneira, pode-se concluir que o material de reforço é uma mistura de quartzo com outro material cerâmico a base de cálcio, pois embora constituído predominantemente de sílica, uma vez que Si e O foram os elementos encontrados em maior quantidade, apresenta a ocorrência de outros elementos, especialmente Ca. Este resultado está em consonância com dados da literatura que afirmam que a parte inorgânica dos compósitos de uso odontológico, a base de silicões de condensação e sob a forma de pasta, é constituída de sílica coloidal ou óxidos metálicos microparticulados [CRAIG, *et al.*, 1983]. Todavia, pode-se considerar que os resultados do EDS confirmaram, pelo menos em parte, as informações comerciais sobre a composição do material de reforço do compósito de PDMS em estudo.

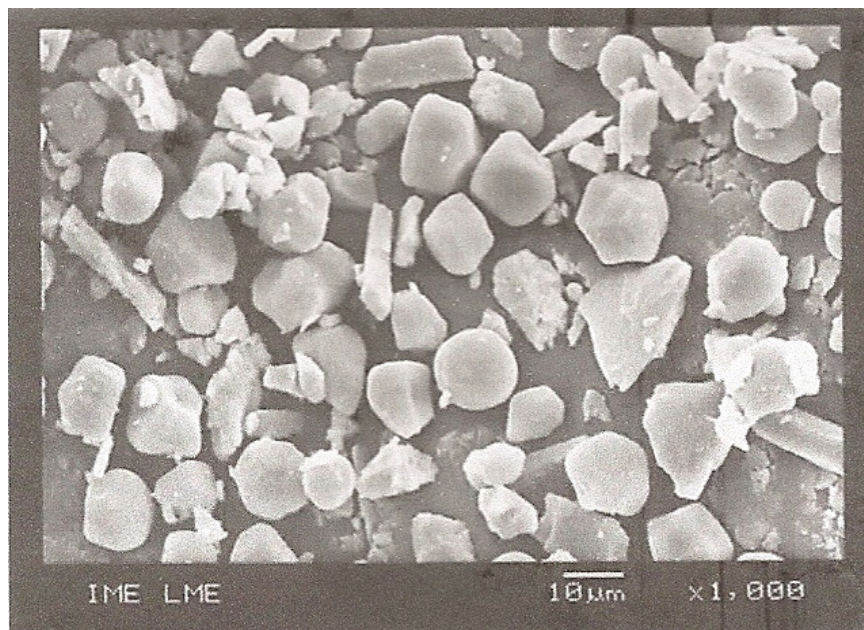
#### 4.1.2. DETERMINAÇÃO DO FORMATO DO MATERIAL DE REFORÇO

Na **Figura 4.2** estão mostradas microfotografias típicas, por MEV, do material de reforço do compósito de PDMS, onde se pode observar que o mesmo é constituído predominantemente por partículas aproximadamente esféricas.





(a)



(b)

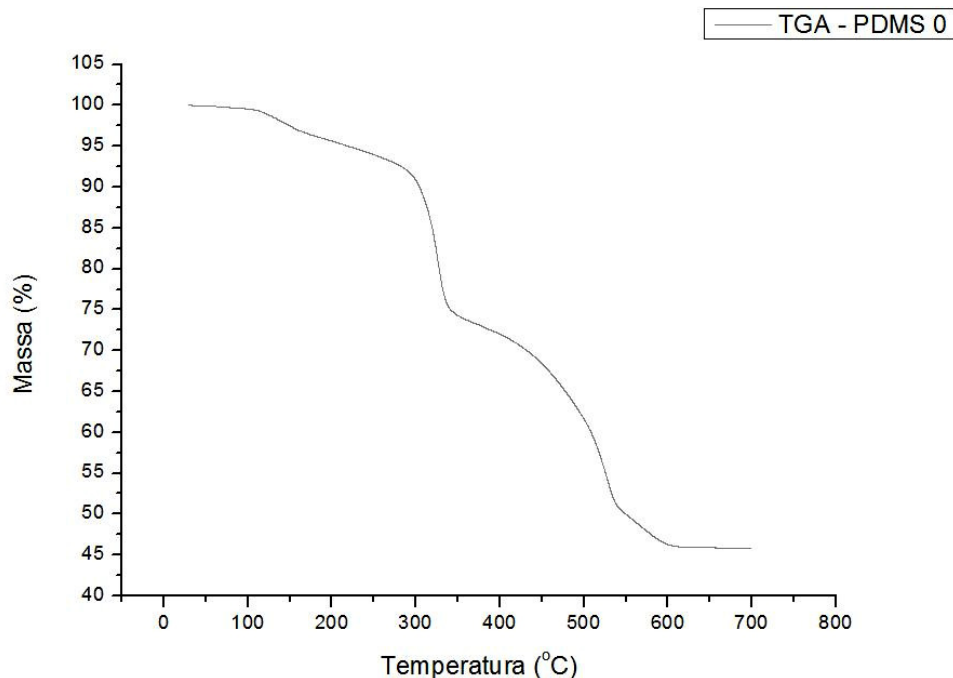
**FIG. 4.2 – Microfotografias, por MEV, do material de reforço do compósito de PDMS: (a) observação em baixo aumento; (b) detalhe de (a)**

Verifica-se, ainda, que as partículas apresentam um diâmetro médio da ordem de 10  $\mu\text{m}$ , valor este que pode ser considerado compatível com os valores apresentados na literatura [CRAIG, 1998].

#### 4.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Na **Figura 4.3** estão mostradas curvas termogravimétricas típicas, curva de decomposição térmica (TGA) e da derivada da curva de decomposição térmica (DTG) do compósito de PDMS “como recebido”.

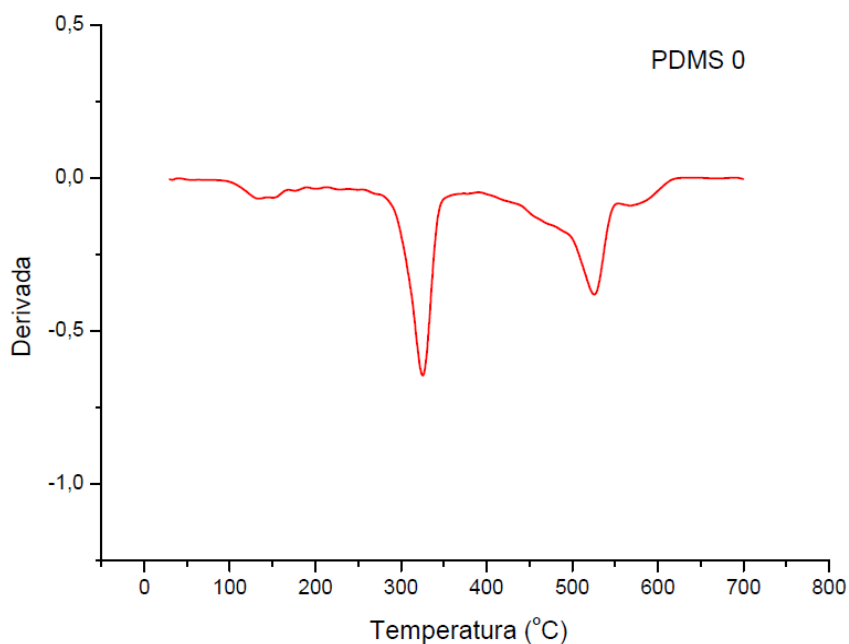
Observa-se que a curva de decomposição térmica do compósito de PDMS “como recebido” apresenta quatro pontos de inflexão, caracterizando quatro sucessivos estágios de degradação e, portanto, quatro faixas de perda de massa com temperaturas de máxima taxa de decomposição bem definidas, que ocorrem em 139°C, 325°C, 526°C e 580°C.



(a)

**FIG. 4.3 - Curvas termogravimétricas típicas do compósito de PDMS “como recebido”:** (a) de decomposição térmica (TGA); (b) derivada da TGA (DTG)





(b)

**FIG. 4.3 - Curvas termogravimétricas típicas do compósito de PDMS “como recebido”:** (a) de decomposição térmica (TGA); (b) derivada da TGA (DTG) (continuação)

A **Tabela 4.2** apresenta, para cada estágio de degradação, os valores de perda de massa e as temperaturas de máxima taxa de perda de massa do compósito, indicando a ocorrência de modificações estruturais no material.

**TAB. 4.2 – Dados obtidos na TGA para o compósito de PDMS “como recebido”**

Estágio	Perda de massa (%)	Temperatura de início de perda de massa (°C)	Temperatura de máxima taxa de perda de massa (°C)
1º	3	92	139
2º	20	280	325
3º	44	440	526
4º	52	555	580

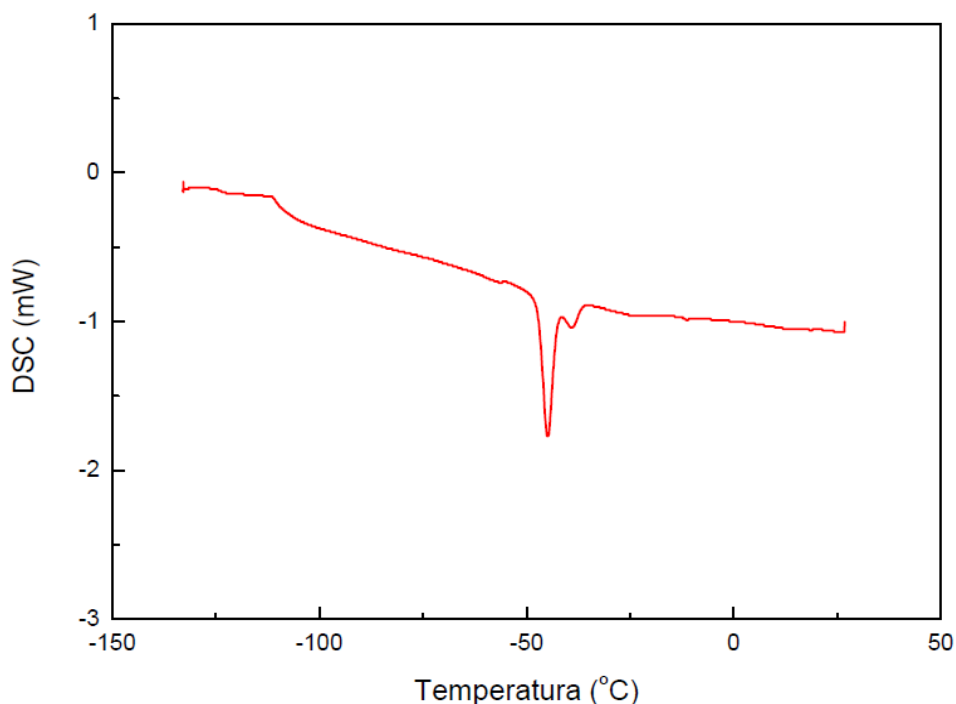
Este comportamento, que foi observado em todas as análises, pode ser creditado, no 1º estágio, à perda de água e de produtos voláteis (gases), enquanto que nos demais estágios de degradação a perda de massa pode ser relacionada à despolimerização polimérica, com a liberação de fragmentos de polisiloxano cíclicos, como o octametiltetrasiloxano [PATEL, *et al.*, 2004; HALL & PATEL, 2006; BOA, 2007]. Estes estágios, também, podem estar relacionados a aditivos presentes no

material, como corantes e flavorizantes.

Verifica-se, também, que a perda de massa da parte orgânica do compósito, que corresponde principalmente à matriz de PDMS, foi de 52%, indicando que a quantidade do resíduo, que está relacionado à fase inorgânica do compósito, isto é, às partículas de quartzo, é de 48%. Este valor está de acordo com os dados da literatura onde é indicado que a percentagem da parte inorgânica dos compósitos de uso odontológico, a base de silicões de condensação sob a forma de pasta, é constituída de sílica coloidal ou óxidos metálicos, em uma percentagem variando entre 35 e 70% [CRAIG, 1998]. Todavia, não é possível fazer uma comparação mais detalhada dos resultados obtidos no TGA com as características comerciais do compósito de PDMS, pois, tanto o fabricante (Coltène AG), como o distribuidor (Vigodent S/A), não disponibilizam suficientes informações técnicas sobre o material em estudo.

#### 4.1.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A **Figura 4.4** apresenta uma curva calorimétrica típica do compósito de PDMS “como recebido”, referente à 2ª varredura.



**FIG. 4.4 – Curva calorimétrica por DSC do compósito de PDMS “como recebido”**

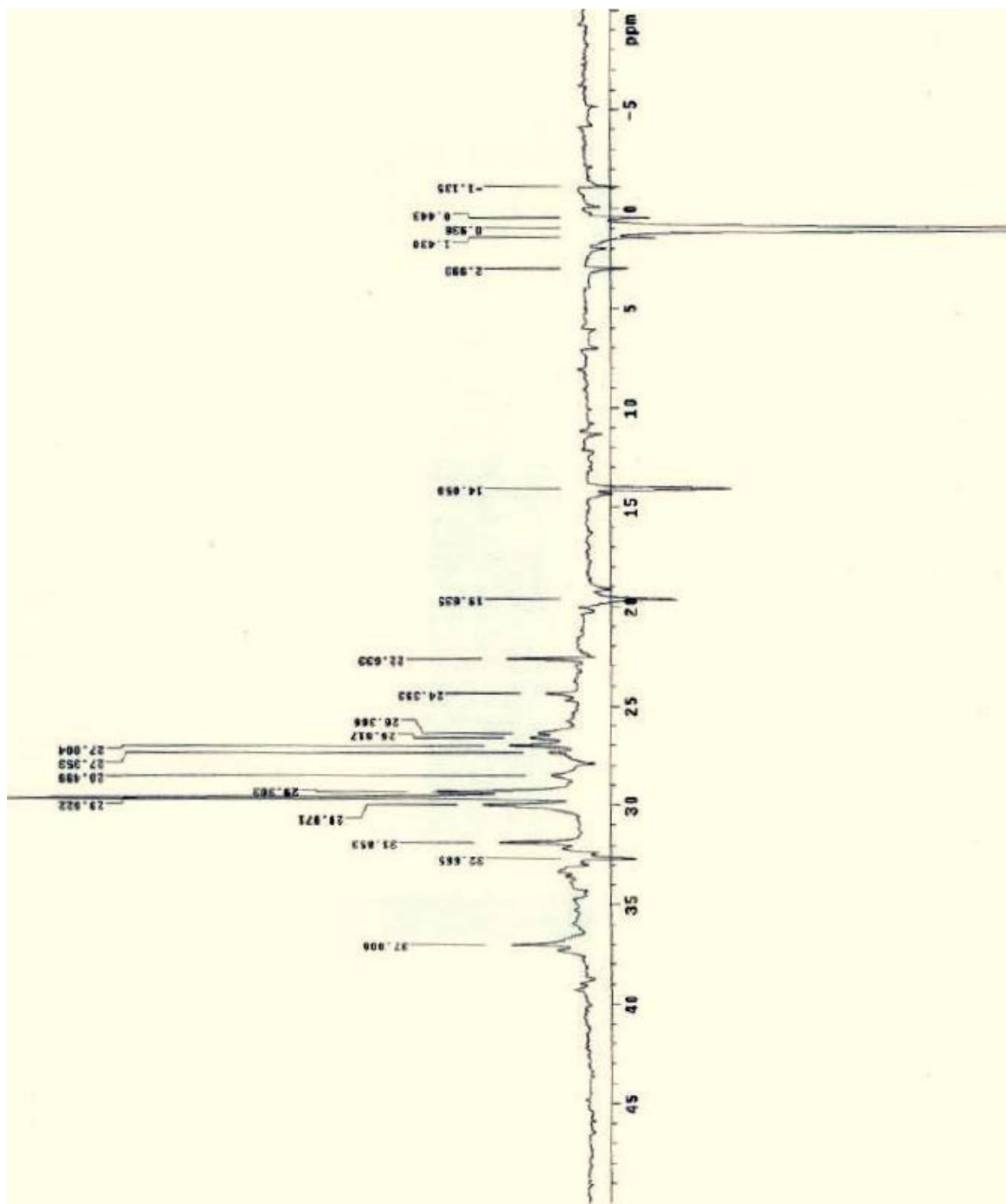
Observa-se, na curva calorimétrica, a ocorrência de duas endotermas de fusão com intensidades diferentes na região entre  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $-50^{\circ}\text{C}$ , uma em  $-45^{\circ}\text{C}$  e outra em  $-41^{\circ}\text{C}$ . Estes valores obtidos para a  $T_m$  estão de acordo com os encontrados na literatura e mostram que o PDMS apresenta algum grau de cristalinidade [SILVER & CHRISTIANSEN, 1999; MAXWELL, *et al.*, 2003]. A ocorrência de duas temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ) pode estar associada à fusão de cristais imperfeitos formados em baixas temperaturas seguido da fusão de cristais perfeitos [ARANGUREN, 1998].

Verifica-se, ainda, a ocorrência de uma transição em torno de  $-110^{\circ}\text{C}$ , que pode estar relacionada à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PDMS, embora alguns autores apresentem valores para a  $T_g$  do PDMS inferiores ( $-125^{\circ}\text{C}$ ) ao encontrado [ODIAN, 1993; STEVENSON, *et al.*, 2001; WIBERG, *et al.*, 2001; CALLISTER JR., 2002; WINBERG, *et al.*, 2004; CHANDRASEKHAR, 2005]. No entanto, dados da literatura mostram que a faixa de temperaturas de transição vítrea do PDMS em compósitos pode ser mais larga, ocorrendo em valores mais elevados. Assim, para o PDMS reforçado com 50% em peso de sílica, percentagem semelhante à determinada no item 4.1.4, foi verificado que a  $T_g$  ocorre em maiores temperaturas,

apresentando um deslocamento de 7°C para cima do ponto médio da transição, enquanto que a temperatura de início desta faixa (*onset*) permaneceria inalterada [EBENGOU & COHENADDAD, 1994]

#### 4.1.5. ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (<sup>13</sup>C NMR)

A análise por <sup>13</sup>C NMR teve como finalidade determinar a estrutura química da matriz do compósito de PDMS “como recebido”. A Figura 4.5 mostra o espectro de NMR de <sup>13</sup>C em solução do compósito, obtido pela técnica de APT, onde se pode observar que os sinais estão, predominantemente, na região entre  $\delta = 0\text{ppm}$  e  $\delta = 40\text{ppm}$ , que correspondem a grupamentos metila (CH<sub>3</sub>) e metilênico (CH<sub>2</sub>), onde os carbonos são grupos alquílicos.



**FIG. 4.5 – Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da matriz do compósito de PDMS**

Verifica-se que o espectro apresenta “picos” voltados para baixo, que estão relacionados com os grupamentos metila ( $\text{CH}_3$ ) e metino ( $\text{CH}$ ), bem como de referidos ao grupamento metilênico ( $\text{CH}_2$ ), que são voltados para cima. A Tabela 4.3 apresenta, a partir do determinado no espectro de NMR, o deslocamento químico destes “picos” com os respectivos grupamentos.

**TAB. 4.3 – Principais grupamentos encontrados no espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR em solução do compósito de PDMS**

Grupamento	Deslocamento químico (ppm)
Si - CH <sub>3</sub>	1,272
CH <sub>3</sub> - Si - O	14,385
CH	19,971
CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>	29,958
CH	33,001

A presença de grupamentos CH<sub>3</sub>, além das ligações Si-O, que são característicos do polidimetilsiloxano (PDMS), indica que este polímero é um dos componentes do material analisado. Todavia, a existência de grupamentos CH e CH<sub>2</sub> mostra que a amostra contém, além do PDMS, outros materiais, que podem ser aditivos do polímero, como corantes, plastificantes e aromatizantes. Contudo, considerando que não se consegue, normalmente, 100% de conversão polimérica, pode-se, ainda, supor que estes grupamentos resultaram de uma polimerização incompleta [CANEVAROLO JR., 2006].

Desta maneira, pode-se considerar que a matriz do material analisado, de acordo com o espectro obtido, é composta basicamente de poli(dimetilsiloxano), de acordo com as informações do fornecedor / fabricante [VIGODENT, 2007; COLTÈNE, 2009].

Adicionalmente, a presença de grupamentos CH<sub>3</sub>-Si-O em 14,385 ppm permite supor que a terminação de cadeia seja, possivelmente, de grupamentos metila (CH<sub>3</sub>) e não de grupamentos hidroxila, pois, no espectro, não foram detectados “picos” referentes a estes grupamentos. Esse resultado contradiz informação da literatura, onde é afirmado que a terminação da cadeia da matriz de PDMS dos compósitos para aplicações odontológicas, semelhantes ao utilizado neste trabalho, é constituída por grupamentos hidroxila [CRAIG, 1998; HUSSAIN, *et al.*, 2004; DEMIR, *et al.*, 2005; PHILLIPS, *et al.*, 2005; BOA, 2007]. No entanto, a ausência desses grupamentos pode estar relacionada à sua percentagem ser relativamente baixa, uma vez que a funcionalização ocorre apenas nos finais de cadeia e que as reações de polimerização e reticulação prosseguem após o processo de “cura” [PHILLIPS, *et al.*, 2005; BOA, 2007].

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL RETICULADO

### 4.2.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

#### 4.2.1.1. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

A determinação do grau de reticulação teve como objetivo realizar uma comparação da efetividade da “cura” por irradiação gama em relação à química.

A **Tabela 4.4** apresenta os valores determinados para o grau de reticulação das amostras de PDMS reticulado, expresso como o percentual de gel, para cada grupo de avaliação.

**TAB. 4.4 – Grau de reticulação do PDMS, para cada grupo de avaliação**

Grupo de Avaliação	Grau de Inchamento (%)	Desvio Padrão
A	91	3,40
B	92	4,94
C	87	2,12

Observa-se que o tipo de “cura” influenciou o grau de reticulação do compósito de PDMS uma vez que houve uma pequena diferença entre o material reticulado quimicamente (grupo A) e o reticulado por irradiação gama (grupos B e C).

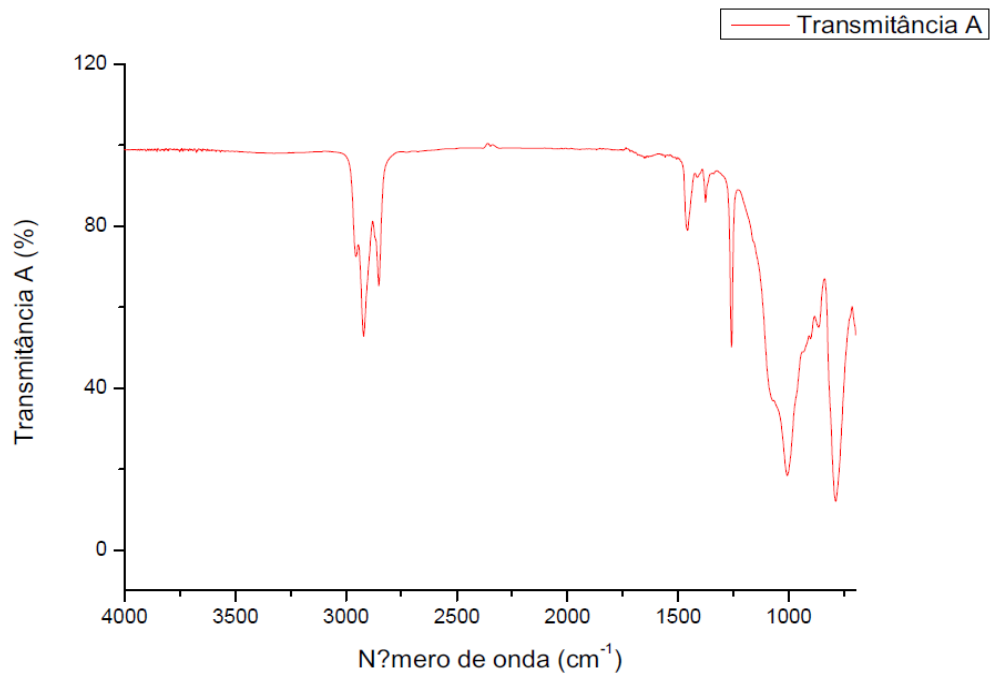
Verifica-se que o compósito de PDMS irradiado com a dose de radiação de 400kGy apresenta um grau de reticulação levemente superior ao obtido com a reticulação química, enquanto que o reticulado com a dose de 200kGy mostra um menor grau de reticulação. Desta maneira, pode-se supor que a exposição à radiação gama na dose de 200kGy produziu uma densidade de ligações cruzadas que não foi suficiente para gerar um grau de reticulação equivalente àquele obtido pela irradiação com 400kGy e pela reticulação química (MAXWELL, *et al.*, 2009).

Observa-se, ainda, que o compósito de PDMS irradiado com 400kGy, ao ser manuseado, apresenta, em relação ao irradiado com 200kGy, um comportamento mais borrachoso (*rubbery behavior*), enquanto que o manuseio do material reticulado quimicamente mostra um comportamento borrachoso similar ao do irradiado com 400kGy. Em consequência, pode-se afirmar, considerando que este

comportamento está relacionado a maior ou menor densidade de ligações cruzadas, que os valores obtidos para o grau de reticulação estão coerentes.

#### 4.2.1.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

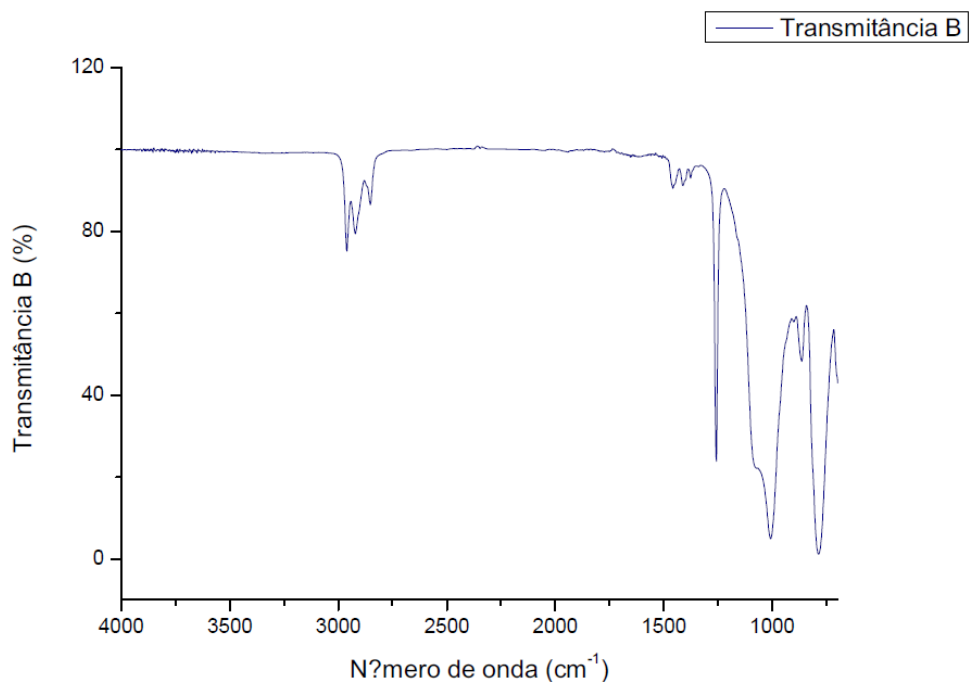
A **Figura 4.6** apresenta os espectrogramas típicos resultantes da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do compósito de PDMS, nas três condições de reticulação, química e irradiado com 200kGy e 400kGy, por meio da técnica de refletância total atenuada (ATR).



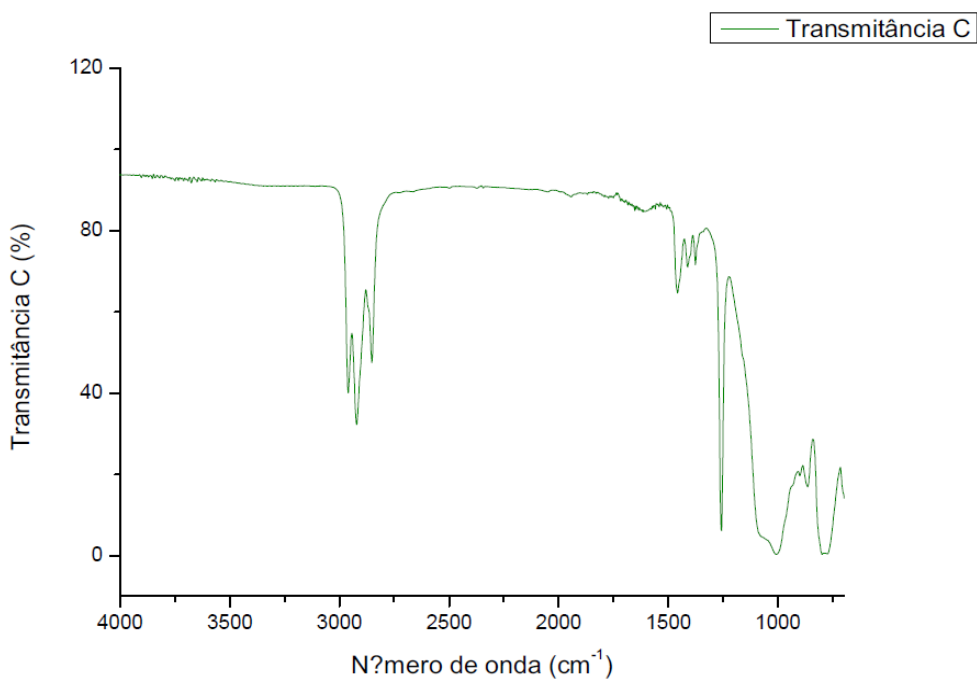
(a)

**FIG. 4.6 – Espectrogramas na região do infravermelho, pela técnica de refletância total atenuada (ATR), do compósito de PDMS reticulado: (a) quimicamente (grupo A); (b) por irradiação gama a 400 kGy (grupo B); (c) por irradiação gama a 200 kGy (grupo C)**





(b)



(c)

**FIG. 4.6 – Espectrogramas na região do infravermelho, pela técnica de refletância total atenuada (ATR), do composto de PDMS reticulado: (a) quimicamente (grupo A); (b) por irradiação gama a 400 kGy (grupo B); (c) por irradiação gama a 200 kGy (grupo C) (continuação)**

A análise dos espectrogramas por FTIR do PDMS, nas três condições de reticulação, mostra que o material, independentemente da condição estudada,

apresenta tipicamente a ocorrência das mesmas bandas de absorção, mas com “picos” de diferentes intensidades. As seguintes bandas: 2955  $\text{cm}^{-1}$  (CH em  $\text{CH}_3$ ), 2921  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ), 2848  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1456  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  com deformação assimétrica), 1413  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1379  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1261  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  com deformação simétrica), 1082  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si), 1006  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si) e 784  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ ) que são específicas à estrutura química do PDMS. O “pico” em 870  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao grupamento  $\text{SiO}_2$ , relacionado ao quartzo, a partícula inorgânica de reforço presente no compósito de PDMS, como identificado no item 4.1.1. Essas onze bandas de absorção confirmam a composição do compósito como sendo poli(dimetilsiloxano) reforçado por quartzo que podem ser observadas nos espectrogramas e estão apresentadas, com os respectivos grupamentos, na **Tabela 4.5** [BELLAMY, 1954; SILVERSTEIN, *et al.*, 1981; DELOR-JESTIN, *et al.*, 2006; ZHOU, *et al.*, 2006; LABOURIAU, *et al.*, 2007].

**TAB. 4.5 – Bandas de absorção identificadas nos espectrogramas por FTIR do PDMS com os respectivos grupamentos, nas três condições de reticulação**

Banda de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupamento
2955	CH em $\text{CH}_3$
2921	$\text{CH}_3$
2848	$\text{CH}_3$
1456	$\text{CH}_3$ (deformação assimétrica)
1413	$\text{CH}_2$
1379	$\text{CH}_3$
1261	$\text{CH}_3$ (deformação simétrica)
1082	Si-O-Si
1006	Si-O-Si
870	$\text{SiO}_2$
784	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$

Embora tenham sido identificadas as mesmas bandas nos três grupos de avaliação, é importante ressaltar que houve uma variação na intensidade do “pico” de cada banda com o tipo de reticulação. Os grupos reticulados por irradiação apresentaram, de uma maneira geral, “picos” com valores superiores de intensidade, que foram maiores no material irradiado com 200 kGy. Assim, pode-se ordenar a intensidade dos “picos” de cada condição (grupos) de acordo com o seguinte: A < B < C.

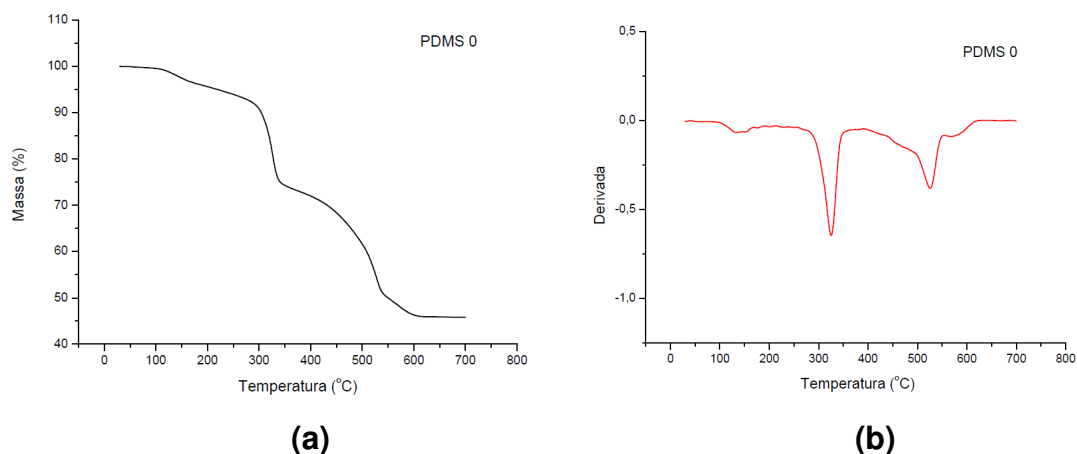
Pode-se afirmar, confirmando os resultados do ensaio de  $^{13}\text{C}$  NMR (item 4.1.5.) e em contrário ao descrito na literatura [CRAIG, 1998; HUSSAIN, *et al.*, 2004; PHILLIPS, *et al.*, 2005], que a terminação da cadeia deste siloxano não é composta por grupamentos hidroxila, pois não foi detectada, nestas amostras, a ocorrência de “picos” relacionados ao número de onda de  $3600\text{ cm}^{-1}$  [SILVERSTEIN, *et al.*, 1981]. Portanto, pode-se concluir com base nos dados expostos que a terminação da cadeia é composta por grupamentos metila ou vinila. Mas também a ausência de grupamentos hidroxila pode ser devido a sua supressão pelo processo de reticulação uma vez que há a liberação de subproduto e que esse processo não cessa após a sua presa clínica [BOA, 2007].

Adicionalmente, tendo em vista os resultados destas duas avaliações, pode-se afirmar que a reticulação por irradiação gama na dose de 400 kGy produz um material com boas propriedades, pois, além de ter um maior grau de reticulação, deve apresentar menor degradação que o reticulado quimicamente, pois sabe-se que a redução da intensidade dos “picos” está relacionada com uma maior degradação no material.

Sendo assim, o processo de reticulação por irradiação gama deve produzir, em relação à reticulação química, um material que deve apresentar menor degradação, conforme indicado pela menor intensidade dos “picos” de FTIR.

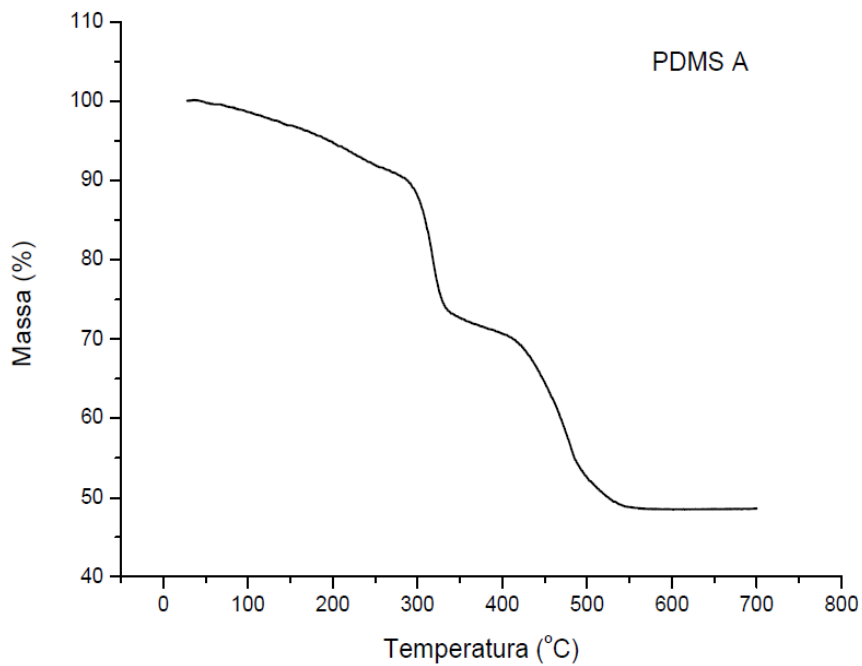
#### 4.2.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Na **Figura 4.7**, que está mostrada abaixo e que já foi discutida anteriormente no item 4.1.3., estão apresentadas, para serem usadas como referência na discussão dos resultados da TGA do material reticulado, as curvas de decomposição térmica (TGA) e da derivada da curva de decomposição térmica (DTG) referentes ao compósito de PDMS “como recebido”. Observa-se que o material “como recebido” apresentou quatro pontos de inflexão, caracterizando quatro sucessivos estágios de degradação.

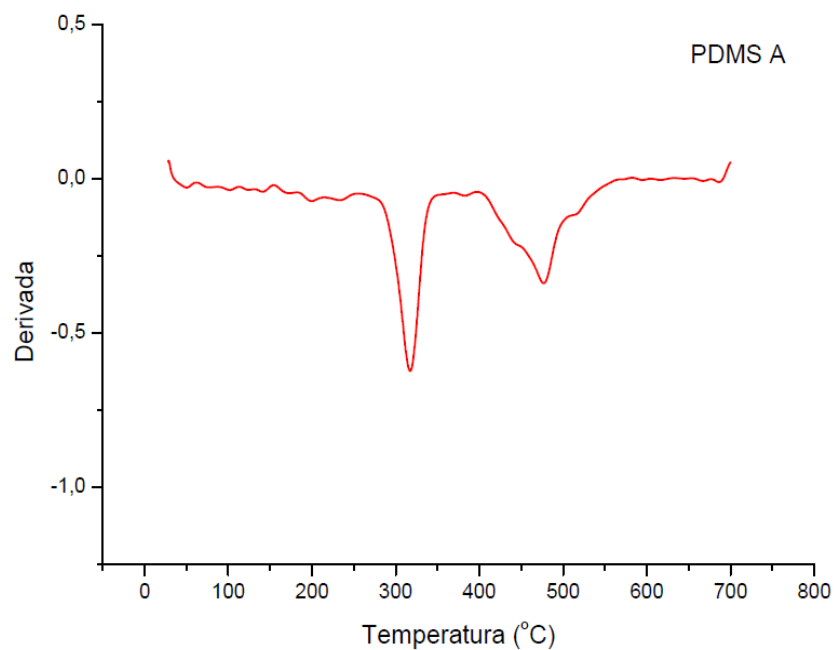


**FIG. 4.7 - Curvas típicas obtidas na análise termogravimétrica (TGA) de amostras do compósito de PDMS “como recebido”: (a) de decomposição térmica (TG); (b) da derivada da curva de composição térmica (DTG)**

A **Figura 4.8** apresenta curvas típicas de decomposição térmica (TG) e da derivada da curva de decomposição térmica (DTG), obtidas na análise termogravimétrica (TGA) de amostras do compósito de PDMS, nas três condições de reticulação: química e irradiado nas doses de 200 kGy e 400 kGy.

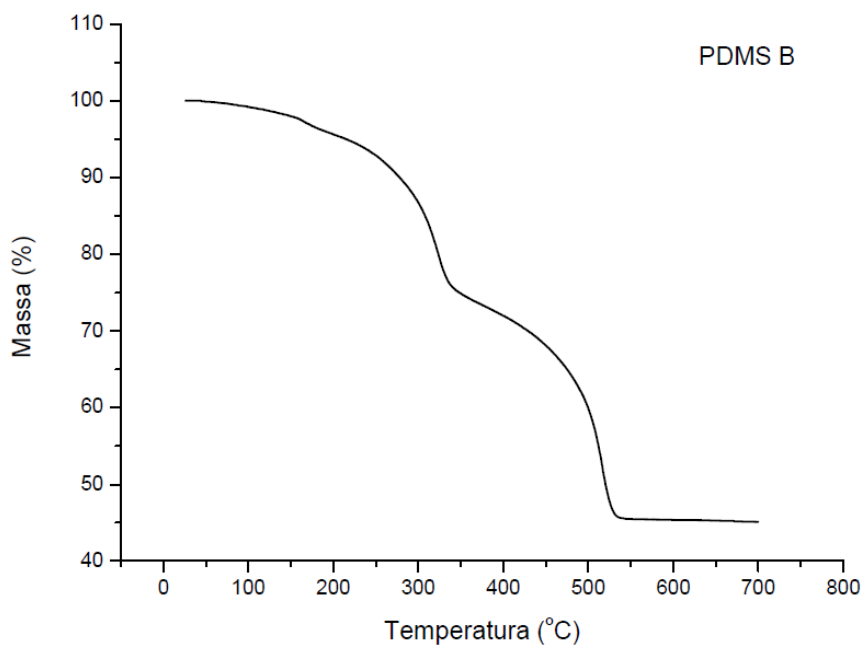


(1a)

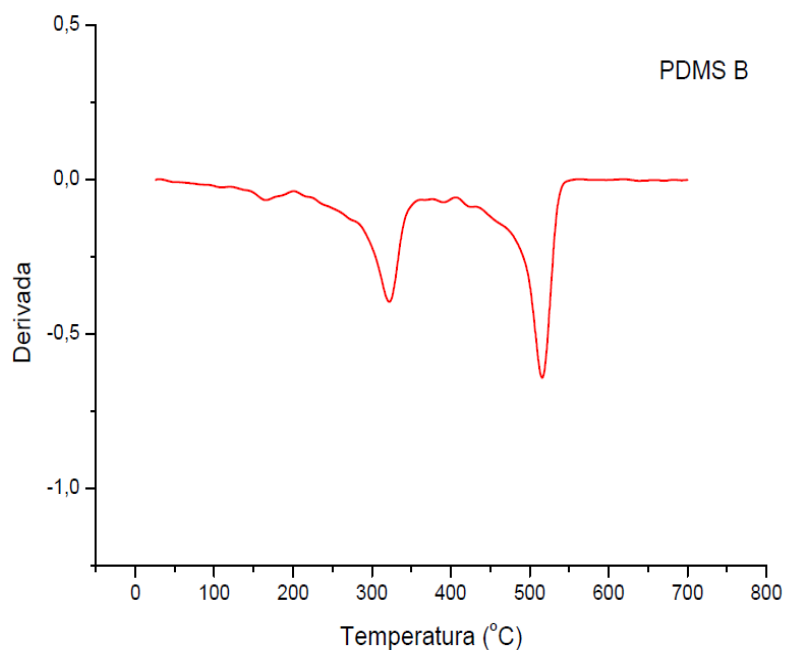


(2a)

**FIG. 4.8 – Curvas típicas obtidas na análise termogravimétrica (TGA) de amostras do compósito de PDMS reticulado, (1) de decomposição térmica (TG) e (2) da derivada da curva de decomposição térmica (DTG), nas seguintes condições de reticulação: (a) química; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy**

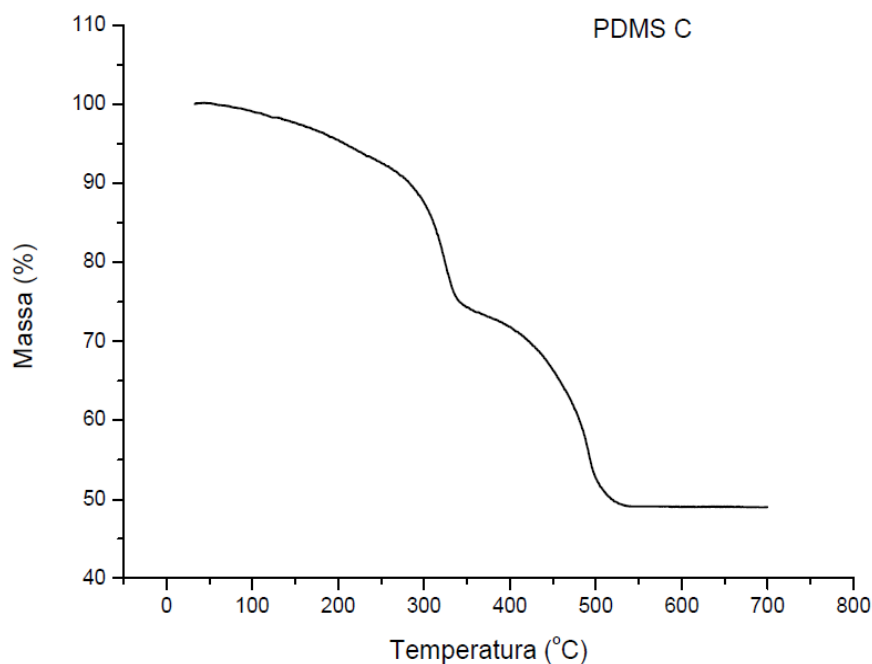


(1b)

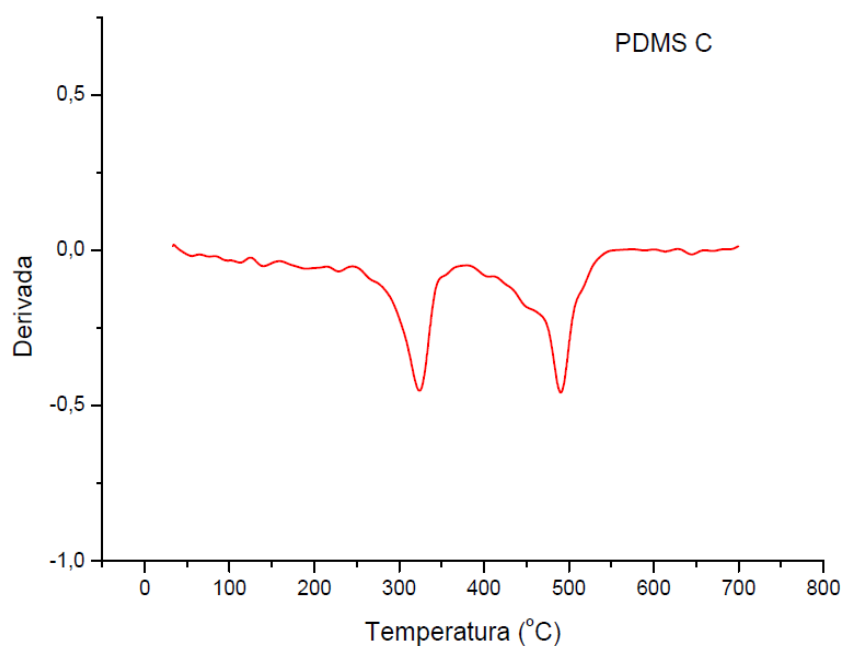


(2b)

**FIG. 4.8 – Curvas típicas obtidas na análise termogravimétrica (TGA) de amostras do compósito de PDMS reticulado, (1) de decomposição térmica (TG) e (2) da derivada da curva de decomposição térmica (DTG), nas seguintes condições de reticulação: (a) química; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy (continuação)**



(1c)



(2c)

**FIG. 4.8 – Curvas típicas obtidas na análise termogravimétrica (TGA) de amostras do compósito de PDMS reticulado, (1) de decomposição térmica (TG) e (2) da derivada da curva de decomposição térmica (DTG), nas seguintes condições de reticulação: (a) química; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy (continuação)**

Observa-se que a curva de decomposição térmica do compósito de PDMS

reticulado, independentemente do modo de reticulação, apresenta três regiões de decomposição. O processo de reticulação altera o comportamento na degradação térmica, pois as reações de reticulação, além de aumentarem a densidade de ligações cruzadas reduzindo o volume livre entre as moléculas do polímero, alteram os componentes do compósito de PDMS.

Verifica-se que o 1º estágio de decomposição do compósito reticulado apresenta-se mal definido e aparece como pequenos ruídos entre 30°C e 200°C. No processo de reticulação, quer seja química, quer seja por irradiação gama, ocorre reação ou perda de gases e, em consequência, o 1º estágio de degradação térmica, que é creditado à perda de água e de produtos voláteis (gases), é pouco acentuado [FROUNCHI, *et al.*, 2006].

Desta maneira, pode-se afirmar que as curvas termogravimétricas (**Figura 4.8**) apresentam, de um ponto de vista prático, dois pontos de inflexão, indicando que o processo de decomposição térmica do compósito de PDMS reticulado ocorre, principalmente, em dois estágios. A **Tabela 4.6** apresenta, para estes dois estágios de decomposição, a temperatura de máxima taxa de perda de massa (temperatura de decomposição máxima) e a perda de massa das amostras do compósito de PDMS em cada condição de reticulação.

**TAB. 4.6 – Temperatura de máxima taxa de perda de massa (de decomposição máxima) e perda de massa de amostras do compósito de PDMS nas três condições de reticulação: química (grupo A), por irradiação gama na dose de 400 kGy (grupo B) e por irradiação gama na dose de 200 kGy (grupo C)**

Grupo de avaliação	Estágio de decomposição 2			Estágio de decomposição 3		
	Temperatura de início de perda de massa (°C)	Temperatura de máxima taxa de perda de massa (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura de início de perda de massa (°C)	Temperatura de máxima taxa de perda de massa (°C)	Perda de massa (%)
<b>A</b>	279	317	20	400	475	42
<b>B</b>	267	322	20	440	515	47
<b>C</b>	278	323	20	447	492	45

Observa-se que o material reticulado apresenta, em relação ao “como recebido”, menores temperaturas de decomposição máxima, mostrando que a reticulação, quer a química, quer a por irradiação gama, reduziu a estabilidade térmica do compósito de PDMS.



Verifica-se, ainda, que o material reticulado por irradiação gama apresenta, em comparação com o reticulado quimicamente, maiores temperaturas de decomposição máxima, independentemente do estágio considerado, o que está compatível com o maior grau de reticulação do material reticulado por irradiação gama a 400 kGy.

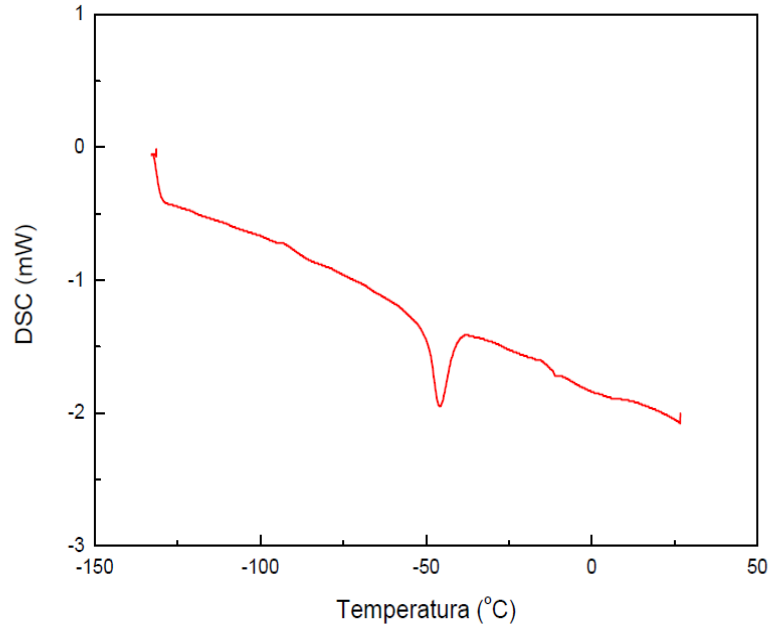
A estabilidade térmica de polímeros pode variar em função do seu peso molecular; a estabilidade térmica de um polímero aumenta com o peso molecular do mesmo. Os terminais da cadeia polimérica apresentam uma maior susceptibilidade à degradação, assim, quanto menor o peso molecular, maior o número de terminais de cadeias e menor a estabilidade térmica. Todavia, a partir de um determinado peso molecular do polímero, quando o tamanho da cadeia é tão grande que a influência dos seus terminais é desprezível, existe uma tendência para que a estabilidade térmica permaneça quase constante. Este valor de peso molecular varia de polímero para polímero e é determinado experimentalmente [MANO & MENDES, 2003].

Observa-se, ainda, que, no 2º estágio ocorrem iguais perdas de massa (20%) e que, no 3º estágio, o material irradiado apresenta perdas de massa levemente crescentes, 45% para o irradiado com 200 kGy e 47% para o com 400kGy, em relação ao reticulado quimicamente (42%).

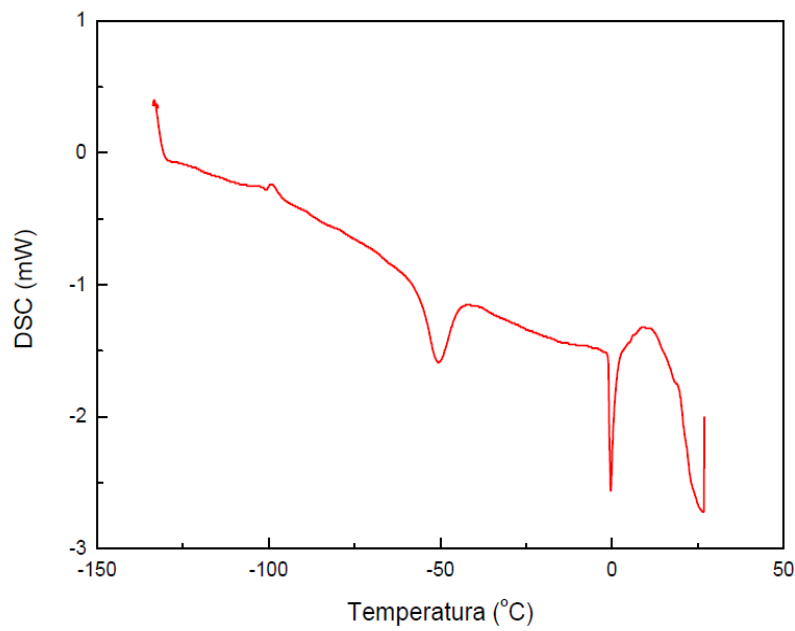
Pode-se supor que os dois estágios de decomposição térmica do compósito de PDMS reticulado estejam associados aos dois estágios intermediários de decomposição presentes no material “como recebido” e relacionados com o processo de despolimerização do PDMS [CAMINO, *et al.*, 2001; PATEL, *et al.*, 2004; HALL & PATEL, 2006; BOA, 2007].

#### 4.2.1.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Na **Figura 4.9** estão mostradas curvas calorimétricas típicas das amostras do compósito de PDMS reticulado, referente à 2ª varredura do DSC.

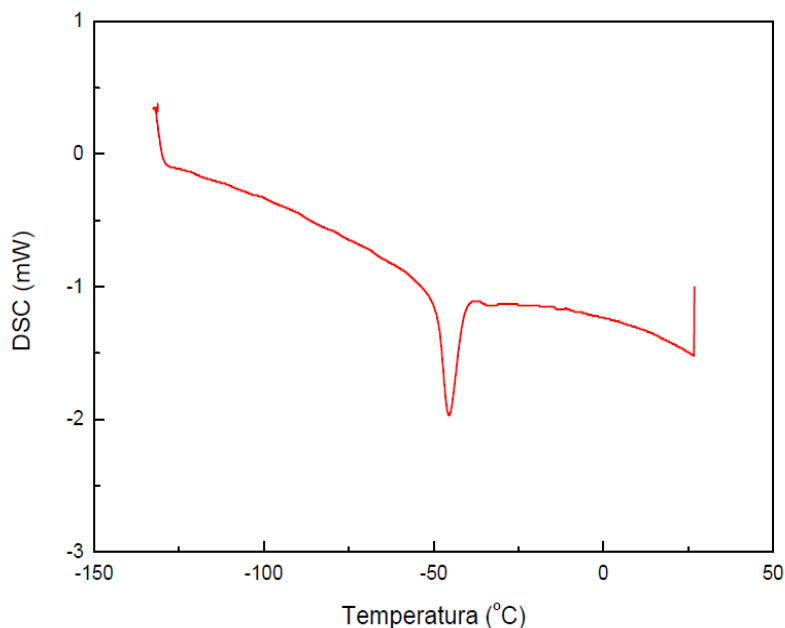


(a)



(b)

**FIG. 4.9 – Curvas calorimétricas por DSC do compósito de PDMS reticulado: (a) quimicamente; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy**



(c)

**FIG. 4.9 – Curvas calorimétricas por DSC do compósito de PDMS reticulado: (a) quimicamente; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy (continuação)**

Observa-se que as curvas DSC referentes ao compósito de PDMS reticulado quimicamente (**Figura 4.9a**) e aos reticulados por irradiação gama nas doses de 200 kGy (**Figura 4.9c**) e 400 kGy (**Figura 4.9b**) apresentam três transições térmicas, a 1<sup>a</sup>, onde ocorre uma mudança na declividade da curva e, conseqüentemente, no calor específico da amostra, está associada à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), enquanto que as demais, indicadas por “picos” endotérmicos, podem ser atribuídas à temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) de diferentes regiões cristalinas que ocorrem no compósito reticulado [ARANGUREN, 1998].

A ocorrência de dois “picos” endotérmicos tem sido observada em análises de DSC de PDMS com moléculas lineares e alto peso molecular e tem sido atribuído à fusão de cristalitos recristalizados resultantes da fusão inicial [JONES, *et al.*, 2000; URAYAMA, *et al.*, 2000]. Esses “picos” duplos são considerados eventos similares de fusão, mas com estruturas distintas, estando diretamente relacionados à velocidade de resfriamento [URAYAMA, *et al.*, 2000; GEE, *et al.*, 2004]

A **Tabela 4.7** apresenta as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão cristalina ( $T_m$ ) das amostras do compósito de PDMS reticulado e do “como recebido” (apresentado previamente na seção 4.1.4).

**TAB. 4.7 – Valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), e de fusão cristalina ( $T_m$ ) por DSC do compósito de PDMS “como recebido” e reticulado nas três condições de avaliação (grupos A, B e C)**

Grupo de avaliação	$T_g$ (°C)	Temperaturas de fusão (°C)	
	1° “pico”	2° “pico”	3° “pico”
“como recebido”	-110	-45	-41
<b>A</b>	-95	-46	-
<b>B</b>	-100	-50	-1
<b>C</b>	-105	-45	-

Os dados apresentados na **Tabela 4.7** mostram que os processos de reticulação influenciaram as temperaturas de transição do compósito de PDMS, quando comparadas com as do material “como recebido”.

Verifica-se que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material reticulado quimicamente sofreu a maior alteração na  $T_g$ , de  $-110^\circ\text{C}$  para  $-95^\circ\text{C}$ , enquanto que o reticulado por irradiação gama, nas duas doses empregadas, apresentou um menor aumento na  $T_g$ , de  $-110^\circ\text{C}$  para  $-100^\circ\text{C}$  na dose de 400 kGy (grupo B) e de  $-110^\circ\text{C}$  para  $-105^\circ\text{C}$  na dose de 200 kGy (grupo C).

Pode-se afirmar que o material reticulado por irradiação na dose de 400 kGy (grupo B) apresentou um aumento na temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) referente ao 2° “pico”, enquanto que, para os demais grupos (A e C), pode-se dizer que não ocorreu variação nesta temperatura de fusão, pois não houve uma diferença significativa entre os valores determinados. Verifica-se, ainda, que apenas o grupo B apresentou um terceiro “pico”. Apesar de relacioná-lo à fusão cristalina ( $T_m$ ) (semelhante ao material “como recebido”), há uma grande discrepância dessa temperatura entre esses grupos, não podendo-se confirmar que esse “pico”, no grupo B, também seja referente à  $T_m$ .

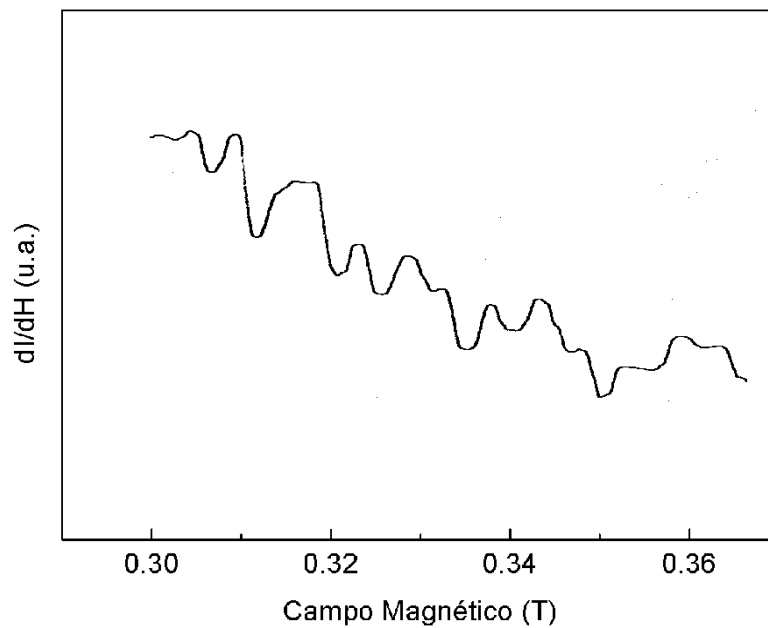
O PDMS, durante o processo de aquecimento no DSC, passa por uma série de transformações que produzem um rearranjo macromolecular cuja extensão é influenciada por vários fatores. O rearranjo está restrito à cadeia principal do polímero, ou seja, às ligações siloxano, ocorrendo, desta maneira, o rompimento destas ligações e não das ligações Si-C ou C-H [GRASSIE, *et al.*, 1978; VARMA-NAIR, *et al.*, 1989].

A reticulação do compósito de PDMS aumenta a rigidez da cadeia macromolecular e, em conseqüência, o material reticulado apresenta, em relação ao “como recebido”, maiores temperaturas de transição vítrea e de fusão cristalina. Uma maior dose de radiação gama aumenta a densidade de reticulação e como a transformação está restrita à cadeia principal do polímero, o seu rearranjo é dificultado, fazendo com que os eventos térmicos sejam deslocados para temperaturas mais altas [ARANGUREN, 1998; FRAGIADAKIS, *et al.*, 2005].

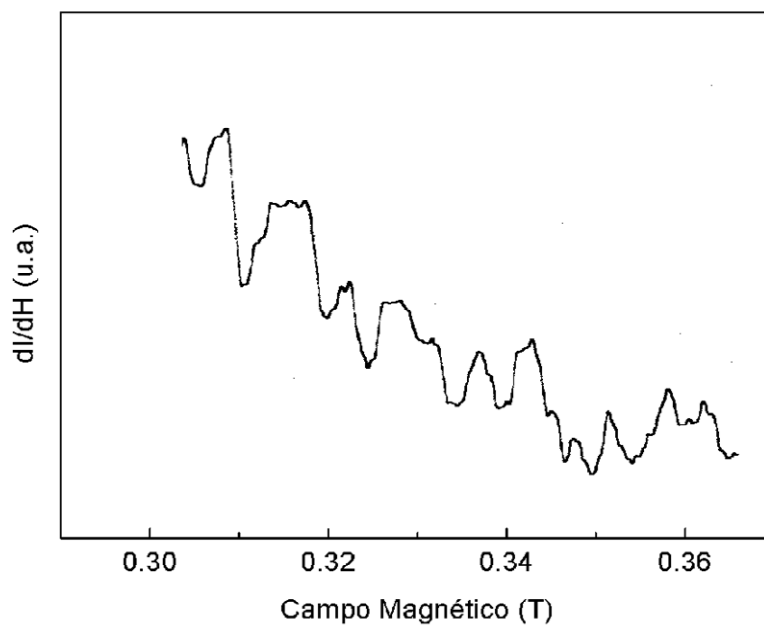
Adicionalmente, o reforço, que embora esteja presente em um teor relativamente alto, não reage com o PDMS irradiado, podendo reduzir, pela sua presença, a mobilidade das cadeias poliméricas, principalmente na sua vizinhança, inibindo a formação de ligações cruzadas e reduzindo o grau de reticulação [ARANGUREN, 1998; DEMIR, *et al.*, 2005].

#### 4.2.1.5. ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA (ESR)

A **Figura 4.10** apresenta espectros típicos de ressonância magnética eletrônica (ESR) de amostras do compósito de PDMS, nas três condições de reticulação: química e por irradiação gama nas doses de 200 kGy e 400 kGy.

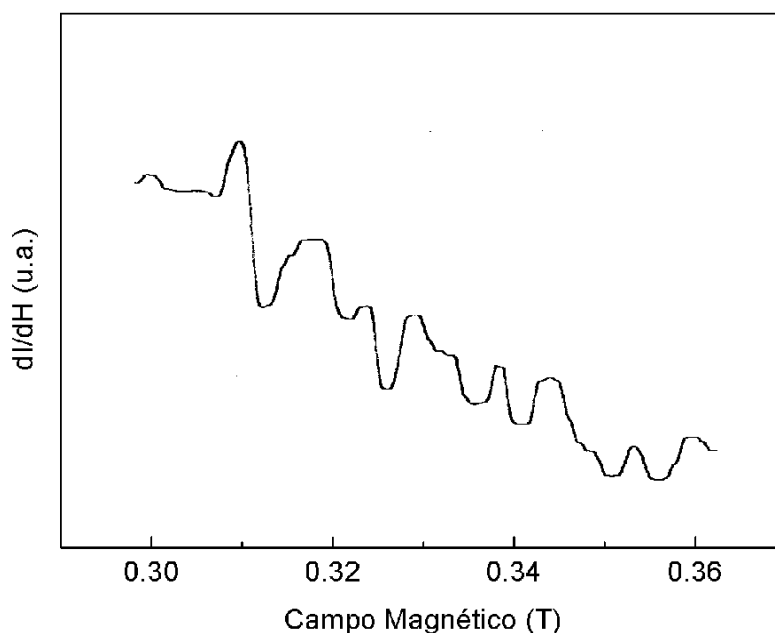


(a)



(b)

**FIG. 4.10 – Espectros típicos de ressonância magnética eletrônica (ESR) de amostras do compósito de PDMS, nas seguintes condições de reticulação: (a) química (A); (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy (B); (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy (C)**

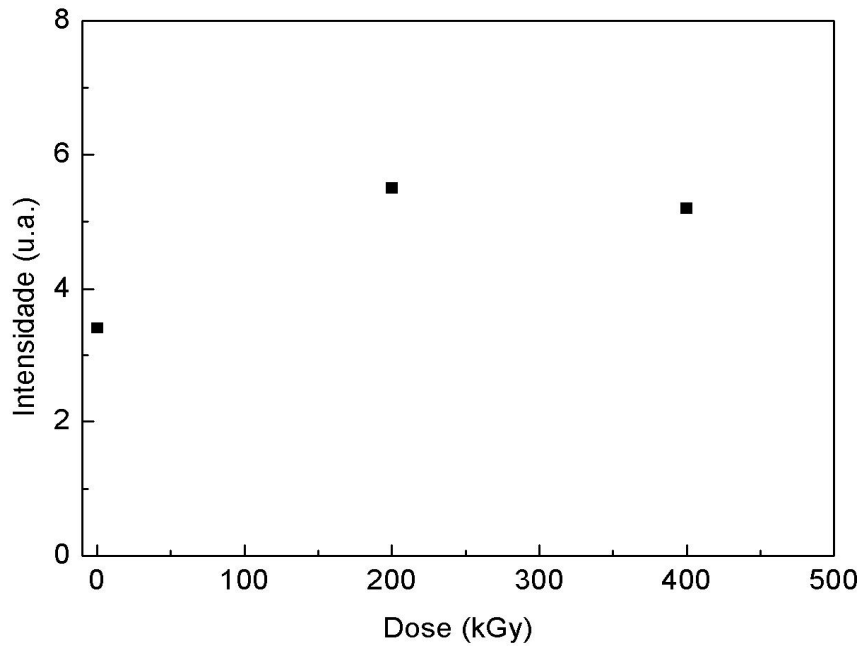


(c)

**FIG. 4.10 – Espectros típicos de ressonância magnética eletrônica (ESR) de amostras do compósito de PDMS, nas seguintes condições de reticulação: (a) química (A); (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy (B); (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy (C) (continuação)**

Verifica-se que os espectros de ESR obtidos, independentemente do modo de reticulação utilizado, apresentam um formato similar, mas com sinais de intensidades diferentes. O valor de “g”, calculado por meio da Equação 3.3 apresentada na seção 3.7.1.5, é igual a 2,1746 para as três condições de reticulação. Verifica-se, também, que a posição da linha base não é modificada pelo tipo de reticulação, pois o material reticulado quimicamente apresenta a mesma linha base que o reticulado por irradiação gama. A avaliação do formato dos espectros em conjunto com o valor obtido para “g” sugere que o sinal se deve, provavelmente, a elétrons livres (*trapped free electrons*) e/ou buracos (*trapped positive holes*) nas partículas de sílica.

Foi investigada a possibilidade de aumento da concentração de espécies paramagnéticas (*trapped paramagnetic species*) em função do tipo de reticulação e da dose de radiação gama. Na **Figura 4.11** estão mostrados os valores da intensidade dos espectros de ESR do compósito de PDMS para cada condição de reticulação em função da dose de radiação gama.



**FIG. 4.11 – Intensidade dos espectros de ESR em amostras do compósito de PDMS, nas três condições de reticulação: química (grupo A) e por irradiação gama nas doses de 200 kGy (grupo C) e 400 kGy (grupo B), em função da dose de radiação gama**

**Observação: a dose 0 (zero) corresponde ao material reticulado quimicamente, isto é, não irradiado**

Verifica-se que a reticulação por irradiação aumentou a quantidade de defeitos no compósito, pois a intensidade do sinal é diretamente proporcional à quantidade de defeitos presentes na amostra. Pode-se concluir, adicionalmente, que a composição do material de reforço do compósito de PDMS não é 100% de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), pois a  $\text{SiO}_2$  pura não apresenta espécies paramagnéticas [PATEL, *et al.*, 2006].

Esta conclusão apóia os resultados obtidos na espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e apresentados no Item 4.1.1., onde foi verificado que o material de reforço é constituído por uma mistura de quartzo (sílica) com outro material cerâmico a base de cálcio e com outros elementos em pequenas quantidades considerados como impurezas.



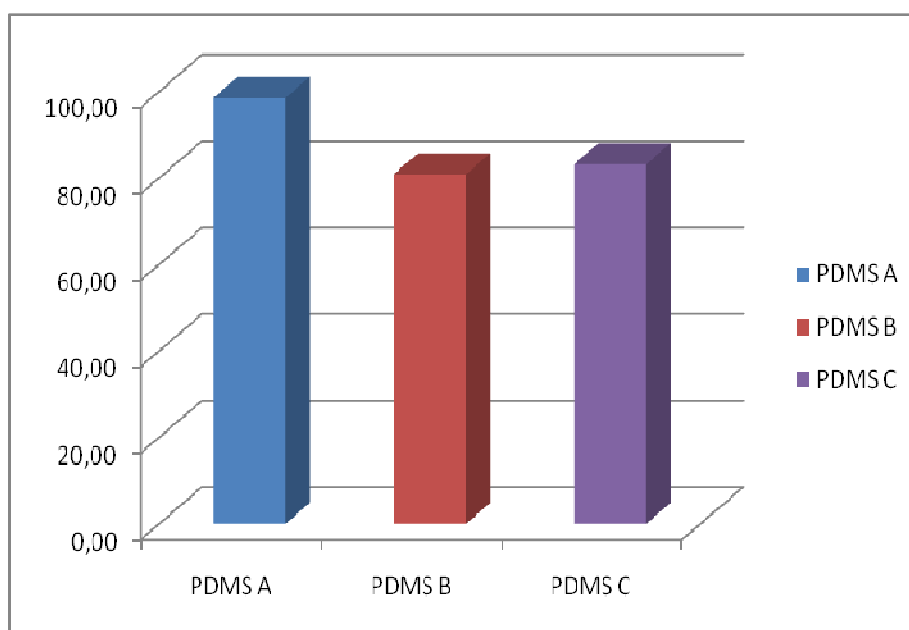
#### 4.2.1.6. MOLHABILIDADE

Na **Tabela 4.8** estão mostrados os valores médios do ângulo de contato, bem como os respectivos desvios padrão, das amostras do compósito de PDMS, nas três condições de reticulação: química e irradiado nas doses de 200 kGy e 400 kGy.

**TAB. 4.8 – Valores médios do ângulo de contato do compósito de PDMS reticulado quimicamente (grupo A) e por irradiação gama nas doses de 200 kGy (grupo C) e 400 kGy (grupo B)**

Grupo de avaliação	Ângulo de contato	
	Valor médio	Desvio padrão
<b>A</b>	98,56	2,65
<b>B</b>	80,89	8,92
<b>C</b>	83,22	11,67

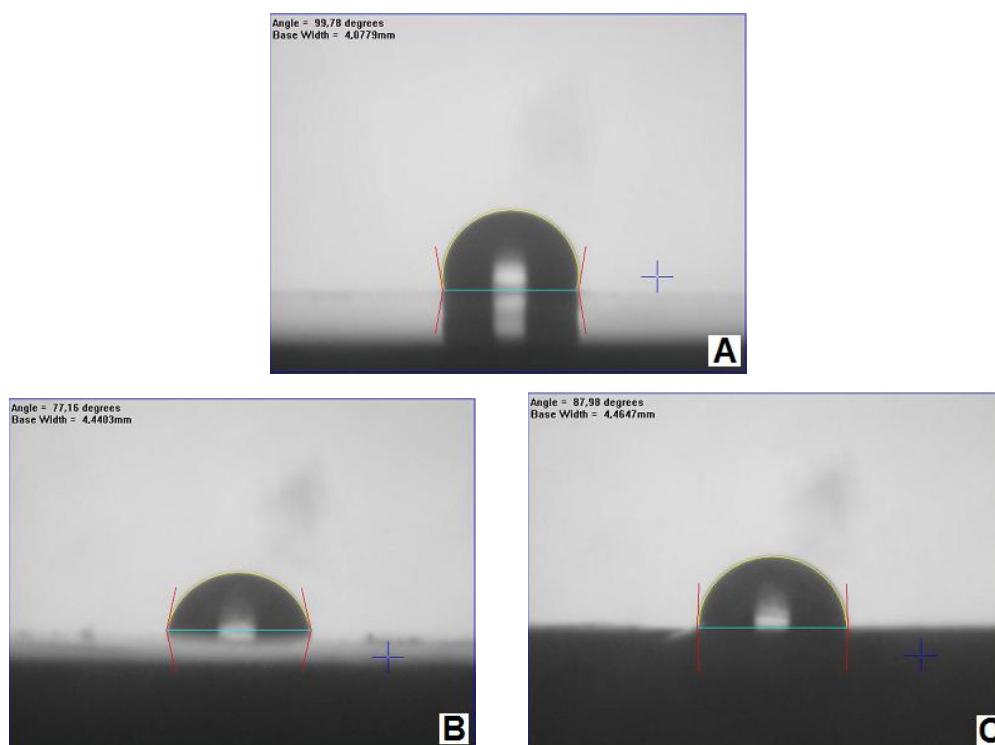
A **Figura 4.12** apresenta graficamente os valores médios do ângulo de contato para as três condições de reticulação (grupos A, B e C).



**FIG. 4.12 – Valores médios do ângulo de contato do compósito de PDMS - PDMS A: reticulado quimicamente; PDMS B: reticulado por irradiação gama na dose de 400 kGy e PDMS C: reticulado por irradiação gama na dose de 200 kGy**

A **Figura 4.13** apresenta as fotografias do ângulo de contato entre a água destilada e o compósito de PDMS em cada condição de reticulação, onde pode-se

acompanhar perfeitamente a variação do ângulo de contato em cada grupo de avaliação.



**FIG. 4.13 – Fotografias do ângulo de contato entre a gota de água destilada e o compósito de PDMS reticulado: (A) quimicamente; (B) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (C) por irradiação gama na dose de 200 kGy**

O compósito de PDMS reticulado quimicamente, em face do alto ângulo de contato determinado para este material (98,56), pode ser classificado como um material hidrofóbico. Observa-se, ainda, que o valor obtido está de acordo com dados apresentados pela literatura, onde se verifica que o ângulo de contato entre o silicone de condensação e a água é de 98° [CRAIG, 1998; PHILLIPS, *et al.*, 2005].

Sabe-se que os silicões de condensação com cadeias com terminações compostas por grupamentos hidroxila apresentam um menor ângulo de contato sendo menos hidrofóbicos [CRAIG, 1998; HUSSAIN, *et al.*, 2004; PHILLIPS, *et al.*, 2005]. Desta maneira, o caráter hidrofóbico apresentado pelo PDMS em estudo, conforme indicado pelo seu alto ângulo de contato, pode ser atribuído a grupos metila que sob condições usuais aparecem na superfície [HILLBORG, *et al.*, 2001]. Estas observações apóiam os resultados obtidos nos ensaios de ressonância magnética nuclear (NMR) (item 4.1.5) e de infravermelho (FTIR) (item 4.2.1.2) que indicaram que a terminação da cadeia do siloxano usado como matriz do compósito

em estudo não é constituída por grupamentos hidroxila.

Observa-se, pela análise da **Tabela 4.8** e das **Figuras 4.12 e 4.13**, que o compósito de PDMS reticulado por irradiação gama apresenta, em relação ao material reticulado quimicamente, redução nos valores do ângulo de contato, que é tanto menor, quanto maior for a dose de radiação (grupo de avaliação B).

Assim, considerando que a redução do ângulo de contato melhora a molhabilidade do material, pode-se afirmar que o compósito de PDMS reticulado por irradiação gama melhora a adesão do material de impressão no gesso que é usado na confecção do modelo, reduzindo a desvantagem dos elastômeros em relação aos demais materiais de moldação [HUSSAIN, *et al.*, 2004].

#### 4.2.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

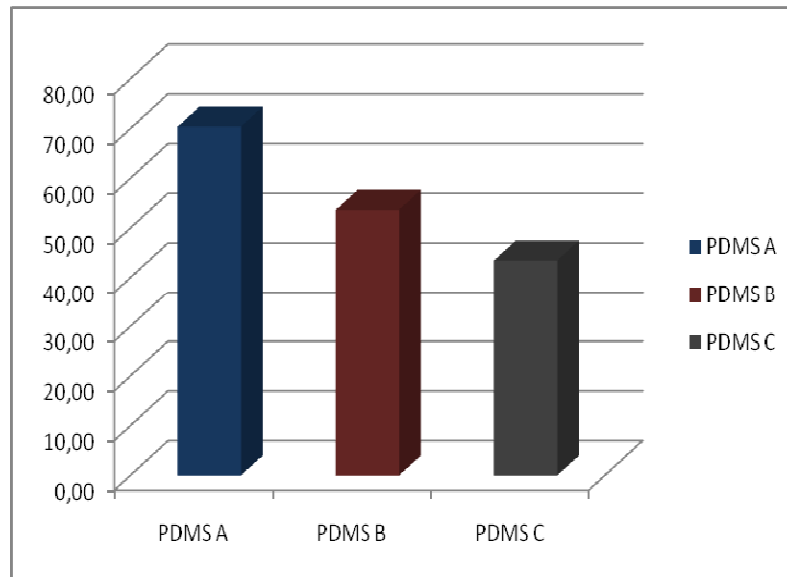
##### 4.2.2.1. ENSAIO DE DUREZA SHORE

Na **Tabela 4.9** estão mostrados os valores médios da dureza Shore A, bem como os respectivos desvios padrão, das amostras do compósito de PDMS, nas três condições de reticulação: química e irradiado nas doses de 200 kGy e 400 kGy.

**TAB. 4.9 – Valores médios de dureza Shore A do compósito de PDMS reticulado quimicamente (grupo A) e por irradiação gama nas doses de 200 kGy (grupo C) e 400 kGy (grupo B)**

Grupo de avaliação	Dureza Shore A	
	Valor médio	Desvio padrão
<b>A</b>	70,42	3,49
<b>B</b>	53,68	9,21
<b>C</b>	43,49	6,85

A **Figura 4.14** apresenta graficamente os valores médios da dureza Shore A para as três condições de reticulação (grupos A, B e C).



**FIG. 4.14 – Valores médios da dureza Shore A do compósito de PDMS - PDMS A: reticulado quimicamente; PDMS B: reticulado por irradiação gama na dose de 400 kGy e PDMS C: reticulado por irradiação gama na dose de 200 kGy**

Verifica-se que o valor de dureza Shore A do compósito de PDMS reticulado quimicamente (70,42) está de acordo com dados apresentados na literatura [CRAIG, 1998; DELOR-JESTIN, 2006].

Observa-se, ainda, que o compósito de PDMS reticulado por irradiação gama, nas duas doses empregadas, apresenta, em relação ao material reticulado quimicamente, um menor valor de dureza. Verifica-se, ainda, que o compósito exposto a maior dose de radiação (400 kGy), quando comparado ao irradiado com a menor dose (200 kGy), apresenta uma maior dureza, mostrando que a dureza aumenta com a dose de radiação gama; quanto maior a dose, maior a dureza [BASFAR, 1997; PALSULE, et al., 2008]. O aumento da dose de radiação gera uma maior quantidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, uma maior reticulação, conforme verificado pelo aumento do grau de reticulação observado no item 4.3.1.1.

Dados da literatura mostram que o PDMS exposto à radiação gama na dose de 400 kGy apresenta, em relação ao elastômero reticulado quimicamente, uma dureza mais alta, cerca de 25% maior [BASFAR, 1997]. A discrepância entre os valores obtidos e os dados da literatura pode ser atribuída aos seguintes fatores:

- a) sabe-se que a relação entre as quantidades de resina e do agente de cura tem influência sobre as propriedades mecânicas finais do material “curado”. Verifica-

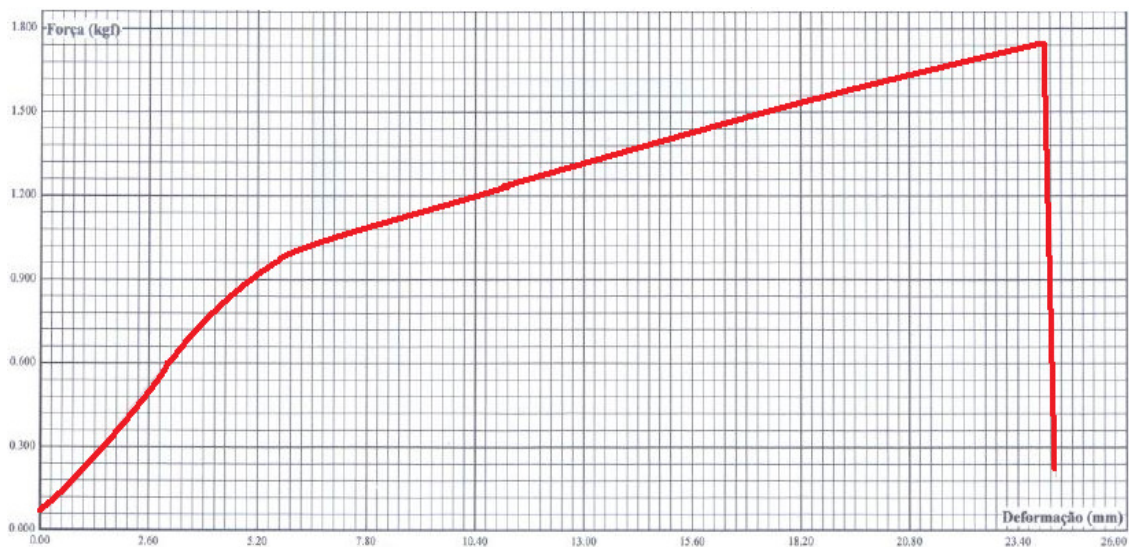
se que no trabalho referenciado foram empregadas relações resina / agente de cura muito inferiores a empregada no presente estudo, o que pode ter influenciado nos resultados obtidos. Uma menor relação pode ter resultado em uma “cura” parcial que só foi completada pela exposição à radiação gama, produzindo uma grande variação de dureza;

- b) o material estudado é um compósito de PDMS reforçado com partículas de sílica, enquanto que os dados da literatura são referidos ao PDMS puro. Sabe-se, também, que as propriedades mecânicas de compósitos de matriz elastomérica variam com o material da matriz e com o tipo e a percentagem do material de reforço, passando, normalmente, por um máximo que ocorre, normalmente, para um teor de reforço entre 20% e 30% [MARTINS, *et al.*, 2003, LAPA *et al.*, 2006]. Assim, pode-se supor, também, que a alta quantidade de material de reforço do material em estudo pode ter tido alguma influência no valor de dureza obtido;
- c) conforme será mostrado no item 4.2.3 o compósito de PDMS reticulado por irradiação, nas duas doses, apresentou, em relação ao reticulado quimicamente, uma maior quantidade de vazios resultantes da liberação de gases e outros materiais voláteis no processo de irradiação. A dureza Shore, que depende da absorção da energia de impacto resultante da queda de um peso, é, em consequência, influenciada pela existência de vazios no material em ensaio. Assim, a presença de uma maior quantidade de vazios nos corpos de prova irradiados pode ter resultado em uma maior absorção da energia de queda indicando uma menor dureza Shore A no compósito de PDMS reticulado por irradiação gama.

Assim, tendo em vista o descrito acima e considerando os desvios padrão determinados, pode-se supor que o compósito reticulado quimicamente apresenta maior dureza que os reticulados por irradiação gama e que ordem das durezas A > B > C está correta. Adicionalmente, como a dureza e a distorção influenciam a força necessária para a remoção da moldagem da cavidade oral, pode-se afirmar que um material mais macio é mais adequado para o processo de moldação [CRAIG, 1998].

#### 4.2.2.2. ENSAIO DE TRAÇÃO

A **Figura 4.15** mostra uma curva típica força x deformação obtida no ensaio de tração do PDMS reticulado quimicamente, onde se pode observar que o material apresenta um comportamento elastomérico típico.



**FIG. 4.15 – Curva típica força x deformação obtida no ensaio de tração do compósito de PDMS reticulado quimicamente**

Os resultados individuais das propriedades mecânicas dos corpos de prova (CP's), resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, bem com o valor médio e o desvio padrão de cada propriedade, obtidos no ensaio de tração do PDMS reticulado quimicamente estão apresentados na **Tabela 4.10**.

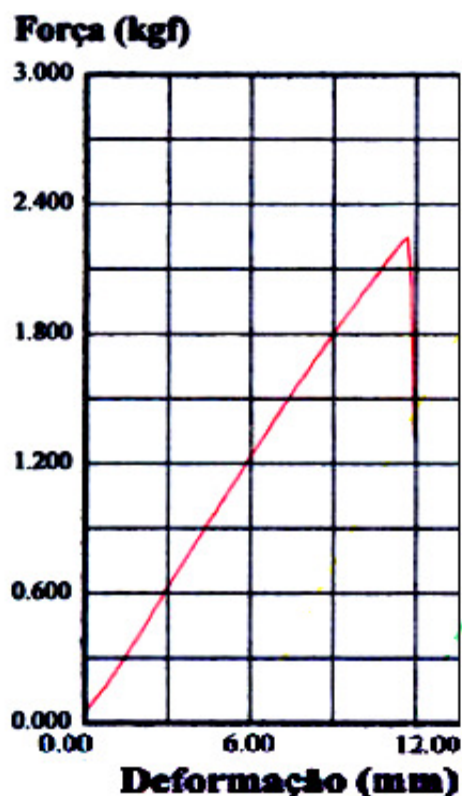
**TAB. 4.10 - Valores obtidos no ensaio de tração do compósito de PDMS reticulado quimicamente**

Corpo de prova	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
1	1,95	84	2,32
2	1,92	86	2,24
3	1,90	83	2,29
4	1,96	89	2,19
5	1,47	77	1,91
6	1,82	83	2,19
<b>Média</b>	1,84	84	2,19
<b>Mediana</b>	1,92	84	2,24
<b>Desvio padrão</b>	0,19	4	0,15

Observa-se que o compósito de PDMS reticulado quimicamente, em relação a materiais elastoméricos tradicionais, puros ou sob a forma compósitos, apresenta baixas propriedades em tração, pequena resistência mecânica, baixa plasticidade e inferior rigidez [OSMAN, *et al.*, 2001; JANA & NANDO, 2002; DEWIMILLE, *et al.*, 2005; ZHAO & ZHANG, 2007].

#### 4.2.2.3. ENSAIO DE RASGAMENTO

A **Figura 4.16** apresenta uma curva típica tensão x deformação obtida no ensaio de rasgamento do PDMS reticulado quimicamente, onde se pode observar que o material apresenta um comportamento linear, típico dos materiais elastoméricos.



**FIG. 4.16 – Curva típica força x deformação obtida no ensaio de rasgamento do compósito de PDMS reticulado quimicamente**

Os resultados individuais da resistência ao rasgamento dos corpos de prova (CP's), bem com o valor médio, a mediana e o desvio padrão da propriedade, obtidos no ensaio de rasgamento do PDMS reticulado quimicamente estão apresentados na **Tabela 4.11**.

Verifica-se que a resistência ao rasgamento determinada para o compósito de PDMS em estudo encontra-se dentro do terço inferior da faixa de valores citados pela literatura, que apresenta uma grande dispersão de resultados variando, conforme a percentagem do material de reforço e o grau de reticulação, entre 3,5 kN/m e 43,8 kN/m [WISE, *et al*, 1995].



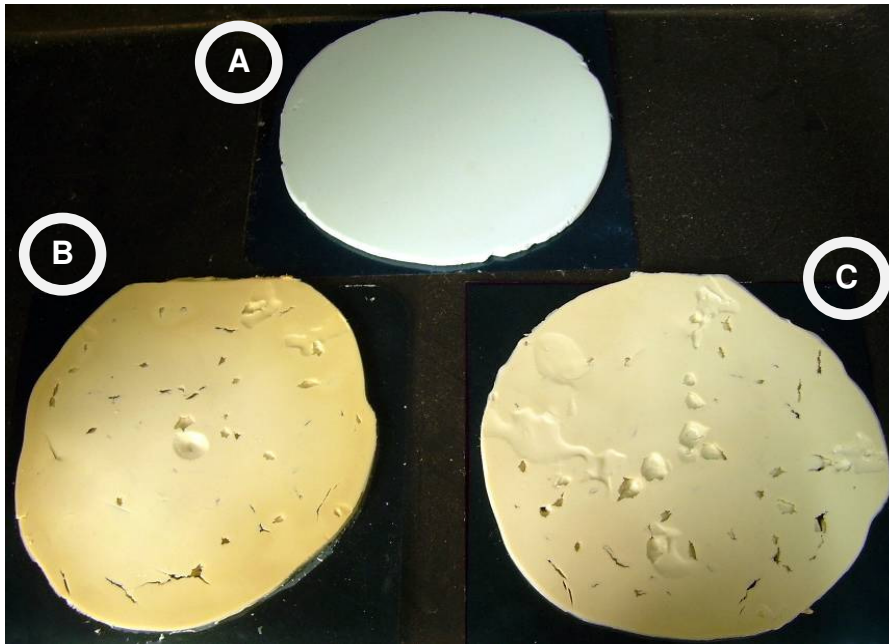
**TAB. 4.11 - Valores obtidos no ensaio de rasgamento do compósito de PDMS reticulado quimicamente**

Corpo de prova		Força na ruptura (N)	Resistência ao rasgamento (kN/m)
Número	Espessura (mm)		
<b>1</b>	2,52	21,95	8,71
<b>2</b>	2,69	23,91	8,89
<b>3</b>	2,89	24,01	8,31
<b>4</b>	3,00	28,22	9,41
<b>5</b>	3,25	29,40	9,05
<b>Média</b>	2,87	25,50	8,87
<b>Mediana</b>	2,89	24,01	8,89
<b>DP</b>	0,28	3,16	0,41

#### 4.2.3. EXAME VISUAL DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL

A **Figura 4.17** mostra uma fotografia com o aspecto superficial típico das placas obtidas nos procedimentos de reticulação do compósito de PDMS.

Uma amostra de PDMS, de acordo com a literatura, deve permanecer clara após sua exposição à radiação gama [PALSULE, *et al.*, 2008]. Todavia, embora a placa do compósito de PDMS reticulado quimicamente mostre uma coloração bem clara, verifica-se que as placas irradiadas, tanto na dose de 200 kGy (grupo C) como na de 400 kGy (grupo B), apresentam uma coloração mais escura, que é mais amarelada nas placas do grupo B. Esta mudança de coloração indica, confirmando o que já foi sugerido em itens anteriores, que a matriz do compósito apresenta, além do PDMS, outros materiais, que devem possuir grupos cromóforos que facilitam uma intensificação da coloração das placas.



**FIG. 4.17 – Fotografia de placas do composto de PDMS nas seguintes condições de reticulação: (A) química; (B) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (C) por irradiação gama na dose de 200 kGy**

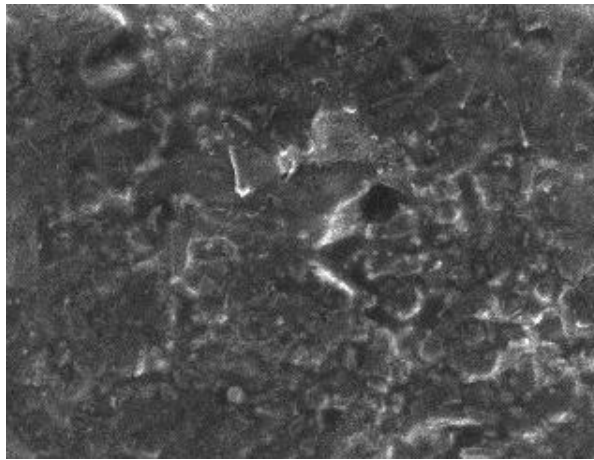
Adicionalmente, observa-se que a superfície da placa reticulada quimicamente (grupo A), em relação às reticuladas por irradiação gama (grupos B e C), apresenta-se mais lisa, enquanto que as do material irradiado mostram trincas e defeitos superficiais. Na irradiação gama de polímeros ocorre, de uma maneira geral, a evolução de gases; a irradiação do PDMS produz diversos tipos de gases, tais como, hidrogênio, metano e etano [THOMAS, 2007; PALSULE, *et al.*, 2008]. Esta observação está de acordo com os resultados da TGA (item 4.2.1.3), onde foi verificado que, em torno de 100°C, ocorre uma variação de massa que pode ser creditada à perda de água e de produtos voláteis (gases).

#### 4.2.4. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA

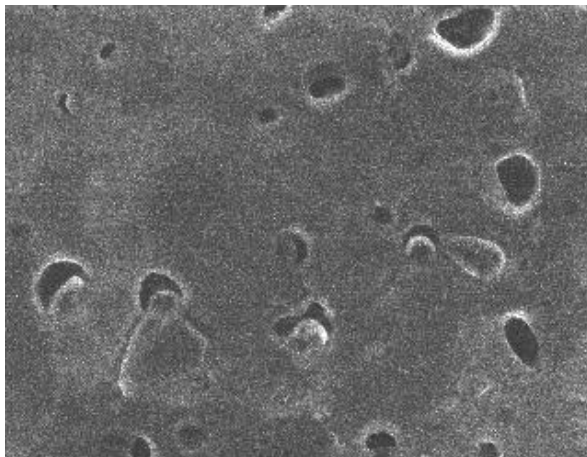
##### 4.2.4.1. EXAME MICROSCÓPICO DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL

A **Figura 4.18** apresenta microfotografias típicas, por SEM, da superfície de

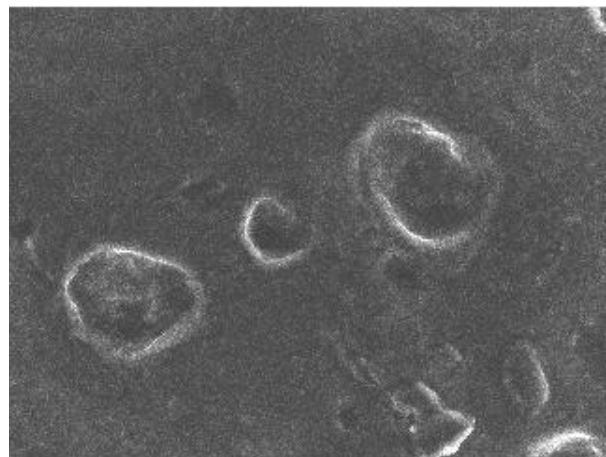
amostras do compósito de PDMS, nas três condições de reticulação, e que foram utilizadas no ensaio de molhabilidade (item 4.2.1.6).



(a)



(b)



(c)

**FIG. 4.18 – Microfotografias, por SEM, da superfície de amostras do ensaio de molhabilidade do compósito de PDMS reticulado: (a) quimicamente; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy (aumento original de 200X)**

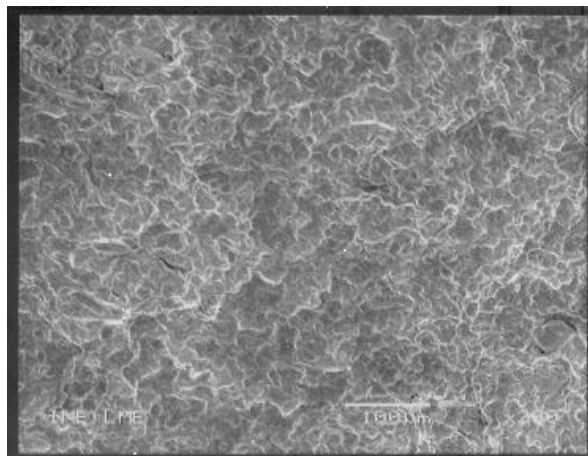
A observação, em uma magnificação de 200x, permitiu uma boa visualização da superfície das amostras. O compósito de PDMS reticulado quimicamente (grupo A) apresenta uma alta rugosidade superficial, enquanto que o material irradiado, tanto na dose de 200 kGy (grupo C) como na de 400 kGy (grupo B), mostra superfícies bem mais lisas mas com a presença de diversos defeitos.

Observa-se, ainda, que as placas irradiadas com 400 kGy (grupo B) apresentam, em relação às irradiadas com 200 kGy (grupo C), uma maior quantidade de defeitos com menores tamanhos.

A quantidade de gases produzidos compete com a reticulação; quanto maior a dose de radiação, maior o número de ligações cruzadas e maior a quantidade de gases produzidos. Desta maneira, os gases para poderem aflorar na superfície são obrigados, face ao maior grau de reticulação, a se dividirem por vários caminhos. Assim, o afloramento dos gases na superfície ocorre em um maior número de pontos, produzindo uma maior quantidade de defeitos com menores tamanhos.

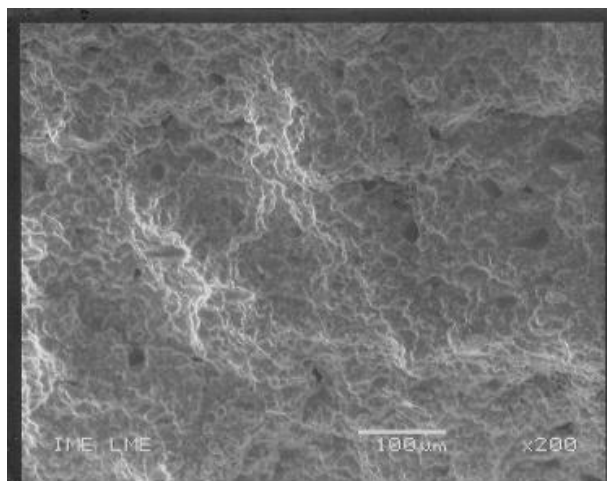
#### 4.2.4.2. EXAME FRATOGRÁFICO

Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura de amostras de compósito de PDMS, nas três condições de reticulação, estão mostradas na **Figura 4.19**.

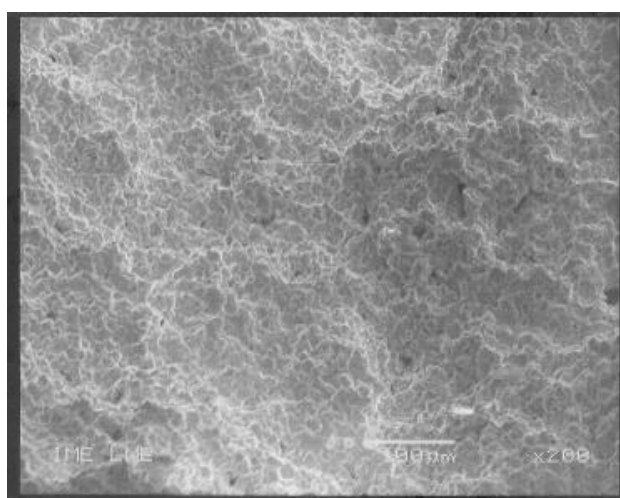


(a)

**FIG. 4.19 – Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura de amostras crioquebradas do compósito de PDMS reticulado nas seguintes condições: (a) quimicamente; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy**



(b)



(c)

**FIG. 4.19 – Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura de amostras criofraturadas do compósito de PDMS reticulado nas seguintes condições: (a) quimicamente; (b) por irradiação gama na dose de 400 kGy; (c) por irradiação gama na dose de 200 kGy (continuação)**

A análise realizada permite verificar a existência de distintos aspectos topográficos que confirmam a ocorrência de modificações no comportamento mecânico do compósito de PDMS, em função do modo de reticulação empregado.

O exame da amostra reticulada quimicamente (grupo A) mostra uma superfície de fratura de baixa rugosidade superficial com facetas planas e rasas (**Figura 4.19a**), caracterizando um mecanismo de fratura mais frágil.

A observação da amostra reticulada por irradiação gama na dose de 200 kGy (grupo C) apresenta escamas largas com o formato aproximado de parábolas fechadas (**Figura 4.19c**), resultantes, provavelmente, da interseção da frente da

trinca principal com microtrincas secundárias que se deslocam fora do plano principal de propagação, caracterizando um mecanismo mais dúctil de fratura.

A amostra reticulada por irradiação gama na dose de 400 kGy (grupo B), em relação a irradiada com 200 kGy, não apresenta grandes modificações na morfologia da fratura, mas pode-se observar que o aumento da dose de radiação produziu superfícies de fratura mais planas e com facetas mais rasas (**Figura 4.19b**), indicando que o material é menos dúctil.

A análise conjunta destes aspectos fractográficos permite afirmar que o compósito reticulado quimicamente (grupo A) apresentou a maior fragilidade, que a reticulação por irradiação gama na dose de 200 kGy (grupo C) produziu um material mais dúctil e que o aumento da dose de radiação para 400 kGy (grupo B) reduziu a ductilidade.

Pode-se, ainda, relacionar este comportamento na fratura com os resultados do ensaio de dureza (item 4.2.2), quanto maior a dureza do compósito de PDMS reticulado maior a sua fragilidade, ou seja, a dureza e a fragilidade seguem a mesma ordem de comportamento,  $A \blacktriangleright B \blacktriangleright C$ .

## 5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais obtidos nesta dissertação associada às informações presentes na literatura permite concluir que:

- ◆ O material estudado é um compósito de matriz de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) reforçada com partículas inorgânicas, tendo as seguintes características
  - a) matriz de PDMS semi cristalino, com temperatura de transição vítrea de aproximadamente - 100°C, temperatura de fusão cristalina de cerca de - 45°C e com características hidrofóbicas;
  - b) o reforço, sob a forma de partículas predominantemente esféricas com diâmetro de aproximadamente 10 µm, é composto por quartzo (sílica) em mistura com um material cerâmico a base de cálcio e outros elementos em menores teores, em uma percentagem média de 50%.
- ◆ As propriedades do compósito de PDMS variam com o processo de reticulação e no material reticulado por irradiação gama, com a dose de radiação a que foi exposto. A maior variação de propriedades foi observada no compósito de PDMS reticulado por irradiação gama na dose de 400 kGy.
- ◆ O processo de reticulação influenciou o grau de reticulação do compósito de PDMS e o material reticulado por irradiação gama na dose de 400kGy apresentou, em relação ao reticulado quimicamente, um grau de reticulação da mesma ordem de grandeza, que diminui com a dose de radiação.
- ◆ O processo de reticulação por irradiação gama deve produzir, em relação à reticulação química, um material que deve apresentar menor degradação, conforme indicado pela menor intensidade dos “picos” de FTIR e pelas maiores temperaturas de decomposição térmica.
- ◆ A reticulação do compósito de PDMS, independentemente do modo de execução, quimicamente ou por irradiação gama, aumenta, em relação ao material “como recebido”, as temperaturas de transição vítrea e de fusão cristalina.

- ◆ O compósito de PDMS reticulado quimicamente apresenta baixas propriedades mecânicas em tração e em rasgamento, e mostra, em relação ao reticulado por irradiação gama, maior dureza e maior fragilidade.
- ◆ O compósito de PDMS reticulado por irradiação gama apresenta, em comparação com o reticulado quimicamente, um melhor acabamento superficial, mas com uma maior quantidade de defeitos superficiais, menores e em maior quantidade com o aumento da dose de radiação.

Conclui-se, finalmente, que o processo de reticulação por irradiação gama em maiores doses (400 kGy) parece ser adequado para a reticulação do compósito de PDMS, pois produz um material com características levemente superiores às do reticulado quimicamente. Todavia, a grande quantidade de defeitos superficiais observados no material reticulado por irradiação gama torna necessário que o presente estudo seja continuado, visando, principalmente, a redução dos gases produzidos e liberados no processo de irradiação.



## 6. SUGESTÕES

Com base nos resultados e conclusões desta Dissertação de Mestrado são feitas as seguintes sugestões:

- ◆ Realizar outras avaliações do compósito de PDMS “como recebido” visando uma melhor caracterização do material comercial.
- ◆ Realizar uma melhor caracterização do material de reforço, analisando o resíduo gerado na análise térmica por espectrometria.
- ◆ Utilizar outras técnicas de ensaio não empregadas neste trabalho, tais como, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para uma melhor avaliação das transformações macromoleculares apresentadas pelo PDMS.
- ◆ Realizar a avaliação do ângulo de contato do PDMS na presença de outras substâncias, além da água, como, por exemplo, saliva e água gessada.
- ◆ Estudar o comportamento do silicone de condensação na presença de agentes ambientais, visando, por exemplo, a determinação de possíveis alterações na estrutura do PDMS frente a soluções desinfetantes.
- ◆ Estudar novas composições do compósito de PDMS que liberem uma menor quantidade de gases no processo de irradiação gama visando a obtenção de um material com redução na percentagem de defeitos superficiais.
- ◆ Comparar os dados obtidos neste trabalho com os de outras marcas comerciais e com compósitos de silicone de diferentes viscosidades.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBOUY, P.A. The conformation of poly(dimethylsiloxane) in the crystalline state. **Polymer**, v. 41, p. 3083 – 3086, 2000.

ALLCOCK, H.R., LAMPE, F.W. **Contemporary Polymer Chemistry**. 2. ed. Nova York: Editora Prentice-Hall, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D412, Vulcanized rubber and thermoplastic elastomers - Tension, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 1998a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D624, Tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D2240 Rubber property – Durometer hardness, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D3417, FTIR , Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D4065, DMTA, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 1995.

ANDRADE, C.T; COUTINHO, F.M.B.; DIAS, M.L.; LUCAS, E.F., OLIVEIRA, C.M.F.; TABAK, D. **Dicionário de Polímeros**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

ANSI / ADA Specification N° 19 – Dental Elastomeric Impression Material: 2004.

ARANGUREN, M.I. Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing. **Polymer**, v. 39, n. 20, p. 4897 – 4903, 1998.

ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Cengage Learning, 2008.

ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE QUÍMICA – ABIQUIM. 2009. Disponível: [www.abiquim.org.br](http://www.abiquim.org.br) [capturado em 28/04/2009].

BANNISTER, D.J., SEMLYEN, J.A.. Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes) – Effect of heat. **Polymer**, v. 22, p. 377 – 381, 1981.

BASFAR, A.A. Hardness measurements of silicone rubber and polyurethane rubber cured by ionizing radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 50, p. 607-610, 1997.

BELLAMY, J.L. **The Infra-red Spectra of Complex Molecules**. 1 ed. Nova York: Editora John Wiley & Sons, 1954.

BHAT, S.V. **Biomaterials**. 1 ed. Nova York: Editora Springer-Verlag, 2002.

BILLMEYER JR., F.W. **Textbook of Polymer Science**. 3 ed. Nova York: Editora Wiley – Interscience Publication, 1984.

BOA, J.C.F. Siliconas de reação por condensação: Caracterização físico-química e avaliação da estabilidade dimensional. 2007. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

BODAS, D.S., KHAN-MALEK, C. Fabrication of long-term hydrophilic surfaces of poly (dimethyl siloxane) using 2-hydroxy ethyl methacrylate. **Sensors and Actuators B**, v.120, p. 719 – 723, 2007.

BRANDOLINI, A.J.; **NMR Spectra of Polymer and Polymer Additives**. 1 ed. Nova York: Editora Marcel Dekkes Publishers, 2002.

BRISKMAN, B.; BELYAKOV, A.; KLINSHPONT, E.; STEPANOV, V.; SHAVARIN, Y.; BORSON, E.; NOVIKOV, L.; MAKLETSOV, A. Space environment simulation for radiation tests of materials: third version of an international standard. **High Performance Polymers**, v.13, p. 483 – 492, 2001.

- BRONZINO, J.D. **Biomedical Engineering Fundamentals**. v. 1. 3. ed. Editora CRC Press, 2006.
- BURLANT, W.; NEERMAN, J.; SERMENT, V.  $\gamma$ -radiation of *p*-substituted polystyrenes. **Journal of Polymer Science**. v. 58, p. 491, 1962.
- BUZARÉ, J.Y.; SILLY, G.; EMERY, J.; BOCCACCIO, G.; ROUAULT, E. Aging effects on vulcanized natural rubber studied by high resolution solid state  $^{13}\text{C}$  – NMR. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 85 – 91, 2001.
- CALLISTER JR., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.
- CAMINO, G.; LOMAKIN, S.M.; LAZZARI, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation – part 1: kinetic aspects. **Polymer**, v. 42, p. 2395 – 2402, 2001.
- CAMINO, G.; LOMAKIN, S.M.; LAGEARD, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation – part 2: the degradation mechanisms. **Polymer**, v. 43, p. 2011 – 2015, 2002.
- CAMPBELL, D., WHITE, J. R. **Polymer characterization – physical techniques**. 1. ed. Editora London, 1989.
- CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2006.
- CHANDRASEKHAR, V. **Inorganic and Organometallic Polymers**. 1. ed. Berlim: Editora Springer, 2005.
- CHAUDHRY, A.N.; BILLINGHAM, N.C. Characterization and oxidative degradation of a room-temperature vulcanised poly(dimethylsiloxane) rubber, **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, p. 505-510, 2001.
- CHIEN, A.; MAXWELL, R.; CHAMBERS, D.; BALAZS, B.; LEMAY, J. Characterization of radiation-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 59, p. 493 – 500, 2000.

COLTÈNE A/G. Speedex Putty Perfil técnico do produto, 2009. Disponível: [www.coltenewhaledent.com](http://www.coltenewhaledent.com) [capturado em 28/04/2009].

COWIE, J.M.G. **Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials**. 2. ed. Nova York: Editora Chapman and Hall, 1991.

CRAIG, R.G.; O'BRIEN, W.J.; POWERS, J.M. **Materiais Dentários – Propriedades e Manipulação**. 3. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1983.

CRAIG, R.G. **Materiales de Odontología Restauradora**. 10. ed. Editora Elsevier, 1998.

DELOR-JESTIN, F.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P.; LACOSTE, J. Characterization of polydimethylsiloxane rubber upon photochemical, thermal, salt-fog ageings and exposure to acid vapours. **e-Polymers**, n. 13, 2006.

DEMIR, M.M.; MENCELOGLU, Y.Z.; ERMAN, B. Effect of filler amount on thermoelastic properties of poly (dimethylsiloxane) networks. **Polymer**, v. 46, p. 4127 – 4134, 2005.

DEWIMILLE, L.; BRESSON, B.; BOKOBZA, L. Synthesis, structure and morphology of poly(dimethylsiloxane) networks filled with in situ generated silica particles. **Polymer**, v. 46, p. 4135 – 4143, 2005.

DOBKOWSKI, Z. Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 488 – 493, 2006.

DUMITRIU, S. **Polymeric Biomaterials**. 2. ed. Nova York: Editora CRC Press, 2001.

EBENGOU, R.H.; COHENADDAD, J.P. Silica-poly(dimethylsiloxane) mixtures: n.m.r. approach to the crystallization of adsorbed chains. **Polymer**, v. 35, n. 14, p. 2962 – 2969, 1994.

EDWARDS, D.C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 4175 – 4185, 1990.

- ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J.C.M.; BONELLI, C.M.C.; MANO, E.B. Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Testing**, v. 22, p. 647, 2003.
- ÉVANS, D.; CROOK, M. Irradiation of plastics: damage and gas evolution. **Materials Research Society Bulletin**, v. 22, n. 4, p. 36, 1997.
- FROUNCHI, M.; DADBIN, S.; PANAHINIA, F. Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**. v. 243, p. 354 – 358, 2006.
- GEE, R.H.; MAXWELL, R.S.; BALAZS, B. Molecular dynamics studies on the effects of water speciation on interfacial structure and dynamics in silica-filled PDMS composites. **Polymer**, v. 45, p. 3885 – 3891, 2004.
- GRASSIE, N.; MACFARLANE, I.G. The thermal degradation of polysiloxanes – I. Poly(dimethylsiloxane). **European Polymer Journal**, v. 14, p.875 – 884, 1978.
- HALL, A.D.; PATEL, M. Thermal stability of foamed polysiloxane rubbers: headspace analysis using solid phase microextraction and analysis of solvent extractable material using conventional GC-MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2532 – 2539, 2006.
- HANSON, D.E. An explicit polymer and node network model to compute micromechanical properties of silica-filled polydimethylsiloxane. **Polymer**, v. 45, p. 1055 – 1062, 2004.
- HILL, D.J.T.; O'DONNELL, J.H.; PERERA, M.C.S.; POMERY, P.J. An investigation of radiation-induced structural changes in nitrile rubber. **Journal of Polymer Science – Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, p. 2439 – 2454, 1996.
- HILL, D.J.T.; PRESTON, C.M.L.; SALISBURY, D.J.; WHITTAKER, A.K. Molecular weight changes and scission and crosslinking in poly(dimethyl siloxane) on gamma radiolysis. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 62, p. 11-17, 2001.
- HILL, D.J.T.; PRESTON, C.M.L.; WHITTAKER, A.K. NMR study of the gamma radiolysis of poly(dimethyl siloxane) under vacuum at 303 K. **Polymer**, v. 43, p. 1051 – 1059, 2002.

HILLBORG, H.; GEDDE, U.W. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. **Polymer**, v. 39, n. 10, p. 1991 – 1998, 1998.

HILLBORG, H.; SANDELI M.; GEDDE, U.W. Hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane after exposure to partial discharges as a function of crosslink density. **Polymer**, v. 42, p. 7349 – 7362, 2001.

HUSSAIN, S.; BAIG, M.F.; VEERAIVAN, N.M. **Textbook of Dental Materials**. Nova Deli: Ed. Jaypee Publishers, 2004.

ISO 4823:2000. Dentistry – Elastomeric Impression Materials. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland, 2000.

JANA, R.N.; NANDO, G.B. Compatibilized blends of low density polyethylene and poly dimethylsiloxane rubber: part I: acid and alkali resistance properties. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 34, p. 349 – 363, Out/2002.

JONES, R.G.; ANDŌ, W.; CHOJNOWSKI, J. **Silicon-containing polymers: the science and technology of their synthesis and applications**. Londres: Ed. Springer, 2000.

KAUSCH, H.; **Radiation Effects on Polymers for Biological Use**. 1. ed. Nova York: Ed. Springer, 2003.

KRUL, L.P.; NIKIFOROV, A.M.; POLIKARPOV, A.P.; SHADYRO, O.I. Determination of the three-dimensional network parameters of radiation-cured siloxane rubber vulcanizates. **High Energy Chemistry**, v. 34, p. 361 – 365, 2000.

KUZMINSKY, A.S.; NIKITINA, T.S.; ZHURAVSKAYA, E.V.; OKSENTIEVICH, L.A.; SUNITSA, L.L.; VITUSHKIN, N.I. **The effect of ionizing radiation on elastomers and vulcanized rubbers**, 1959.

LABOURIAU, A.; COX, J.D.; SCHOONOVER, J.R.; PATTERSON, B.M.; HAVRILLA, G.J.; STEPHENS, T.; TAYLOR, D. Mössbauer, NMR and ATR-FTIR spectroscopic investigation of degradation in RTV siloxane foams. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 414 – 424, 2007.

- LAI, S.K.; BATRA, A.; COHEN, C. Characterization of polydimethylsiloxane elastomer degradation via cross-linker hydrolysis. **Polymer**, v. 46, p. 4204 – 4211, 2005.
- LAPA, V.L.C.; SUAREZ, J.C.M.; NUNES, R.C.R.; VISCONTE, L.L.Y. Fracture behavior of nitrile rubber cellulose II nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 9934 – 9939, 2007.
- LEWIS, C.W. The pyrolysis of dimethylpolysiloxanes 2. **Journal of Polymer Science**, v. 37, p. 425, 1959.
- LIN, K.; LIAO, Y.-M.; LIU, Y.; CHEN, K.-S.; ZHANG, X. Elastic and viscoelastic characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) for cell-mechanics applications. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 1052, 2008.
- LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: Ed. E-papers, 2001.
- MAJUMDER, P.S.; BHOWMICK, A.K. Structure-property relationship of electron-beam modified EPDM rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 323 – 337, 2000.
- MANO, E.B.; **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1991.
- MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. .2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1999.
- MARTINS, A.F.; SUAREZ, J.C.M.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R. Mechanical and fractographic behavior of natural rubber – cellulose II composites. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 2415 – 2422, 2003.
- MAXWELL, R.S.; COHENOUR, R.; SUNG, W.; SOLYOM, D.; PATEL, M. The effects of  $\gamma$ -radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 443 – 450, 2003.



MAXWELL, R.S.; CHINN, S.C.; ALVISO, C.T.; HARVEY, C.A.; GIULIANI, J.R.; WILSON, T.S.; COHENOUR, R. Quantification of radiation induced crosslinking in a commercial, toughened silicone rubber, TR55 by  $^1\text{H}$  MQ-NMR. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 456 – 464, 2009.

MILLER, A. Radiation chemistry of polydimethylsiloxane. I. crosslinking and gas yields. **Journal of American Chemistry Society**, v. 82, p. 3519, 1960.

MOTTA, R.G. **Aplicações Clínicas dos Materiais Dentários**. Rio de Janeiro: Ed. de Publicações Científicas Ltda., 1991.

MURPHY, J.; PATEL, M.; SKINNER, P. In: **Proceedings of the international conference on ageing studies and lifetime extension of materials**. Nova York: Ed. Kluwer Academic / Plenum Publishers; 2000.

MURPHY, J. **Additives for Plastics Handbook**. 1. ed. UK: Ed. Elsevier, 2001.

NOORT, R.V. **Introduction to Dental Materials**. 2. ed. UK: Ed. Elsevier Health Sciences, 2002.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 3. ed. Nova York: Ed. Wiley – Interscience Publication, 1993.

ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicações**. 1. ed. São Paulo: Ed. Cultura Médica, 2006.

OSMAN, M.A.; ATALLAH, A.; MÜLLER, M.; SUTER, U.W. Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by mica flakes. **Polymer**, v. 42, p. 6545 – 6556, 2001.

PALSULE, A.S.; CLARSON, S.J.; WIDENHOUSE, C.W. Gamma irradiation of silicones. **Journal of Inorganic Organometallic Polymer**, v. 18, p. 207 – 221, 2008.

PARK, J.B.; LAKES, R.S. **Biomaterials: an introduction**. 2. ed. Nova York: Ed. Plenum Press, 1992.

PATEL, M.; SOAMES, M.; SKINNER, A.R.; STEPHENS, T.S. Stress relaxation and thermogravimetric studies on room temperature vulcanised polysiloxane rubbers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, p. 111 – 116, 2004.

PATEL, M.; MORRELL, P.R.; MURPHY, J.J.; SKINNER, A.; MAXWELL, R.S. Gamma radiation induced effects on silica and on silica-polymer interfacial interactions in filled polysiloxane rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 406 – 413, 2006.

PEARCE, C.A. **Silicon chemistry and applications - Monographs for teachers**. Londres: Ed. The chemical society, 1972.

PERERA, M.C.S.; ROWEN, C.C. Radiation degradation of MG rubber studied by dynamic mechanical analysis and solid state NMR. **Polymer**, v. 41, p. 323 – 334, 2000.

PHILLIPS, R.W.; ANUSAVICE, K.J.; ALBUQUERQUE, D.C.; GRINBAUM, N.S.; LOGUERCIO, A.D.; REIS, A. **Phillips: Materiais Dentários**. 11. ed. Rio de Janeiro: Ed. Elsevier, 2005.

POWELL, P. **Principles of organometallic chemistry**. 2. ed. Nova York: Ed. Chapman & Hall, 1988.

RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E. **Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine**. 2. ed. Amsterdam: Ed. Elsevier, 2004.

SABBATINI, L.; ZAMBONIN, P.G. XPS and SIMS surface chemical analysis of some important classes of polymeric biomaterials. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 81, p. 285 – 301, 1996.

SALAMONE, J.C. **Polymeric Materials Encyclopedia**. v. 10 (Q – S). 1. ed. Nova York: Ed. CRC Press, 1996.

SALAMONE, J.C. **Concise Polymeric Materials Encyclopedia**. 1. ed. Nova York: Editora CRC Press, 1998.

SATTI, A.J.; ANDREUCETTI, N.A.; RESSIA, J.A.; VALLAT, M.F.; SARMORIA, C.; VALLÉS, E.M. Modelling molecular weight changes induced in polydimethylsiloxane by gamma and electron beam irradiation. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1548 – 1555, 2008.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation - Principles and practical applications**. Munique: Ed. Carl Hanser Verlag, 1981.

SEO, J.; LEE, L.P. Effects on wettability by surfactant accumulation / depletion in bulk polydimethylsiloxane (PDMS). **Sensors and Actuators B**, v. 119, p. 192 – 198, 2006.

SILVER, F.H.; CHRISTIANSEN, D.L. **Biomaterials science and biocompatibility**. Nova York: Ed. Springer, 1999.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 4. ed. Nova York: Ed. John Wiley & Sons, 1981.

SOMERS, A.E.; BASTOW, T.J.; BURGAR, M.I.; FORSYTH, M.; HILL, A.J. Quantifying rubber degradation using NMR. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, p. 31 – 37, 2000.

STEVENS, M.P.; **Polymer Chemistry: an introduction**. 3. ed. Oxford: Ed. Oxford University Press, 1999.

STEVENSON, I.; DAVID, L.; GAUTHIER, C.; ARAMBOURG, L.; DAVENAS, J.; VIGIER, G. Influence of SiO<sub>2</sub> fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers. **Polymer**, v. 42, p. 9287 – 9292, 2001.

SUNDARARAJAN, P.R. Crystalline morphology of poly (dimethylsiloxane). **Polymer**, v. 43, p. 1691 – 1693, 2002.

THOMAS, T.H.; KENDRICK, T.C. Thermal analysis of polydimethylsiloxanes I – Thermal degradation in controlled atmospheres. **Journal of Polymer Science (A-2)**, v. 7, p. 537, 1969.

- VARMA-NAIR, M.; WESSON, J.P.; WUNDERLICH, B. The thermal properties of polysiloxanes – poly(dimethyl siloxane) and poly(diethyl siloxane). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 35, p.1913-1939, 1989.
- VIGODENT. Speedex Putty Perfil técnico do produto, 2007. Disponível: [www.vigodent.com.br](http://www.vigodent.com.br) [capturado em 28/04/2009].
- WASSELL, R.W.; BARKER, D.; WALLS, A.W.G. Crowns and other extra-coronal restorations: Impression materials and technique. **British Dental Journal**, v. 192, p. 679 – 690, 2002.
- WANG, F. **Polydimethylsiloxane modification of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas**. 1998. Tese (Doutorado em Química) – Universidade da Virginia, 1998.
- WERTZ, J.E.; BOLTON, J.R.; **Electron Spin Resonance**. Nova York: Ed. McGraw Hill, 1972.
- WIBERG, E.; WIBERG, N.; HOLLEMAN, A.F. **Inorganic Chemistry**. 1. ed. São Diego: Ed. Academic Press, 2001.
- WILLIAMS, D.F. **The Williams Dictionary of Biomaterials**. 1. ed. Liverpool: Ed. Liverpool University Press, 1999.
- WINBERG, P.; ELDRUP, M.; MAURER, F.H.J. Nanoscopic properties of silica filled polydimethylsiloxane by means of positron annihilation lifetime spectroscopy. **Polymer**, v. 45, p. 8253 – 8264, 2004.
- WISE, D.L.; TRANTOLO, D.J.; ALTOBELLI, D.E.; YASZEMSKI, M.J.; GRESSER, J.D.; SCHWARTZ, E.R. **Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering – Part A: Materials**. v. 2. 1. ed. Londres: Ed. CRC Press, 1995.
- ZAHARESCU, T.; MELTZER, V.; VILCU, R. DSC and oxygen uptake studies of  $\gamma$ -irradiated ethylene-propylene elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, p. 101 – 105, 1999.

ZHAO, Y.; ZHANG, X. Mechanical properties evolution of polydimethylsiloxane during crosslinking process. **Materials Research Society Symposium. Proceedings**, v. 975, 2007.

ZHOU, W.; YANG, H.; GUO, X.; LU, J. Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1471 – 1475, 2006.