

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE NANÔMEROS DE
SILÍCIO COMO REFORÇO MECÂNICO EM RESINAS ACRÍLICAS A
BASE DE PMMA**

Rodrigo Vinicius Lourenço

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção de título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, na área de QUÍMICA TECNOLÓGICA (FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

São Carlos - SP
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L892sc

Lourenço, Rodrigo Vinicius.

Síntese, caracterização e estudo de nanômeros de silício como reforço mecânico em resinas acrílicas a base de PMMA / Rodrigo Vinicius Lourenço. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
96 f.

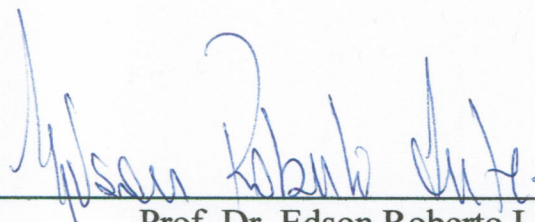
Dissertação (Mestrado profissional) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Polímeros. 2. Prótese dentária. 3. Sol-gel. 4. Nanopartículas. 5. SiO₂. I. Título.

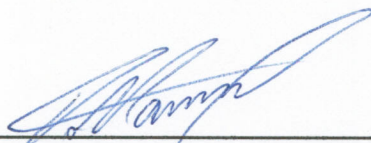
CDD: 547.7 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Mestrado Profissional

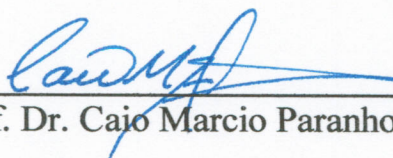
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Profissional do candidato Rodrigo Vinicius Lourenço, realizada em 17 de julho de 2014:



Prof. Dr. Edson Roberto Leite



Prof. Dr. José Maurício dos Santos Nunes Reis



Prof. Dr. Cajo Marcio Paranhos da Silva

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

A Deus, acima de tudo!

Em especial a meus pais, Jorge e Hegmar, que zelaram pela minha formação pessoal e profissional. Vocês são meus exemplos de vida! E aos meus irmãos, Bruna e Diego, simplesmente por fazerem parte da minha vida.

À minha noiva Carla, sempre muito amorosa, paciente e motivadora. Você é mais que especial, não tenho palavras para lhe agradecer. Pra sempre, Te Amo!

"Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu."

Eclesiastes 3:1

AGRADECIMENTOS

À empresa VIPI Produtos Odontológicos pela oportunidade em permitir a realização deste trabalho.

Ao gerente técnico da empresa VIPI Jörg Erxleben, iniciador e incentivador do projeto e pelo conhecimento a mim repassado.

Ao meu orientador professor Dr. Edson Roberto Leite, pela orientação e pela oportunidade de fazer parte do seu grupo.

Ao amigo Bruno Lima, pela paciência e pela imensa ajuda durante todo o projeto, principalmente com as análises por microscopia eletrônica, obrigado mais uma vez.

Ao amigo Rony Peterson, que muito me ajudou com os ensaios mecânicos.

Aos colegas do LIEC Marco Aurélio, com as análises no MET, e Narcisio com as análises de TGA.

Aos colegas, também do LIEC, Edney, Ricardo, Cleocir, Roman e Barbosa pelo apoio e ajuda durante minhas estadias em São Carlos.

Ao amigo Marcão (Amora) e rep etaNóis pelas hospedagens em São Carlos.

Ao professor Dr. Paulo José do Amaral Sobral, que também colaborou para que este projeto tivesse continuidade.

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo em todas as minhas decisões.

À minha noiva Carla, pelo apoio, incentivo e muita paciência em todos os momentos.

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 - INTRODUÇÃO..... | 01 |
| 1.1 - Dentes Artificiais..... | 02 |
| 1.2 - Nano Odontologia..... | 06 |
| 1.3 - Sistema Sol-Gel..... | 08 |
| 1.4 - Materiais Híbridos contendo Silício..... | 13 |
| 1.5 - Nanocompósitos Poliméricos..... | 17 |
| 1.5.1- Nanocompósitos de PMMA com nanopartículas de Sílica- PMMA/SiO ₂ | 18 |
| 1.5.2- Nanocompósitos de resinas de base acrílica com moléculas de POSS..... | 22 |
| 1.6 - Caracterização da cinética reacional, nanômeros e nanocompósitos..... | 25 |
| 1.6.1 - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)..... | 25 |
| 1.6.2 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)..... | 27 |
| 1.6.3 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)..... | 28 |
| 1.6.4 - Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)..... | 29 |
| 1.6.5 - Análises das propriedades mecânicas dos nanocompósitos..... | 29 |
| 2 – OBJETIVOS..... | 31 |
| 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 32 |
| 3.1 - Síntese das NPs SiO ₂ e moléculas de POSS funcionalizadas..... | 32 |
| 3.2 – Preparo dos nanocompósitos..... | 33 |
| 3.3 – CARACTERIZAÇÕES..... | 34 |
| 3.3.1 - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)..... | 34 |
| 3.3.2 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)..... | 34 |
| 3.3.3 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)..... | 35 |
| 3.3.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 35 |

| | |
|---|----|
| 3.3.5 - Análises das propriedades mecânicas dos nanocompósitos..... | 36 |
| 3.3.5.1 - Flexão de três pontos..... | 36 |
| 3.3.5.2 - Compressão Axial..... | 36 |
| 3.3.5.3 - Microdureza superficial Vickers..... | 36 |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 37 |
| 4.1 - Síntese das Nanopartículas de SiO ₂ e Moléculas de POSS..... | 37 |
| 4.2 - Preparo dos nanocompósitos PMMA/SiO ₂ e PMMA/POSS..... | 47 |
| 4.3 – Estudo das propriedades Mecânicas..... | 54 |
| 4.4 – Discussões Gerais..... | 70 |
| 5 – CONCLUSÕES..... | 72 |
| 6 – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 73 |
| 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 74 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 – Representação da evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel (HIRATSUKA et al., 1995)..... | 09 |
| FIGURA 2 – Esquema das reações de hidrólises e policondensações (BRINKER, 1988)..... | 10 |
| FIGURA 3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de híbridos à base de sílica. a) sintetizado em meio ácido; b) sintetizado em meio básico (BENVENUTTI et al., 2009)..... | 11 |
| FIGURA 4 – Fórmula estrutural do 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM)..... | 13 |
| FIGURA 5 – Representação das classes dos materiais híbridos (BENVENUTTI et al., 2009)..... | 14 |
| FIGURA 6 – Representação dos híbridos classe II, onde R representa um grupo orgânico (BENVENUTTI et al., 2009)..... | 15 |
| FIGURA 7 – Estruturas dos poliedros silsesquioxanos: a) estrutura aleatória; b) estrutura escada; c), d) e e) estruturas de gaiola; f) estrutura de gaiola parcial (BANEY et al., 1995)..... | 16 |
| FIGURA 8 – a) molde de alumínio utilizado para polimerização b) bloco polimerizado e com os corpos de prova após processo de usinagem..... | 34 |
| FIGURA 9 – Espectros de infravermelho; superior referente aos precursores e meio homogeneizante (monômero MMA) e inferior referente ao sistema T10 após 1 dia..... | 40 |
| FIGURA 10 – Espectros de infravermelho; superior referente aos precursores e meio homogeneizante (monômero MMA) e inferior referente ao sistema M10 após 1 dia..... | 40 |
| FIGURA 11 – Micrografias dos sistemas obtidos por LV-MEV: a) T1 (1d), b) T1 (7d), c) T5 (1d), d) T5 (7d), e) T10 (1d) e f) T10 (7d)..... | 42 |
| FIGURA 12 – Micrografia obtida por FEG-MEV do sistema T1 (1d)..... | 43 |
| FIGURA 13 – Micrografias dos sistemas obtidos por LV-MEV: a) M1 (1d), b) M1 (7d), c) M5 (1d), d) M5 (7d), e) M10 (1d) e f) M10 (7d)..... | 44 |
| FIGURA 14 – Micrografias obtidas por: a) modo STEM, do FEG-MEV do sistema M1 (1d), b) e c) Imagem de campo claro obtidas por MET do sistema M1 (1d)..... | 46 |

FIGURA 15 – Evolução temporal dos vetores de velocidade atômica (a–d) e gráficos de contorno da velocidade (e–h) mostrado como uma fatia da secção transversal de espessura 0,5 nm- \times 0,5 nm, durante um evento de coalescência de uma partícula sólida a 1000 K, com um razão de volume de 0,25. (a,e) $t = 0$ ps, (b,f) $t = 50$ ps, (c,g) $t = 200$ ps, and (d,h) $t = 300$ ps. (HAWAA E ZACHARIAH, 2005).....47

FIGURA 16 – Termogramas (TGA) dos nanocompósitos: a) PMMA referência, b) PMMA/SiO₂ (T1-1d), c) PMMA/SiO₂ (T5-1d), d) PMMA/SiO₂ (T10-1d), e) PMMA/POSS (M1-1d), f) PMMA/POSS (M5-1d) e g) PMMA/POSS (M10-1d).....50

FIGURA 17 – Termogramas (TGA) dos nanocompósitos preparados após 7 dias: a) PMMA/SiO₂ (T1-7d), b) PMMA/SiO₂ (T5-7d), c) PMMA/SiO₂ (T10-7d), d) PMMA/POSS (M1-7d), e) PMMA/POSS (M5-7d) e f) PMMA/POSS (M10-7d).....52

FIGURA 18 – Gráfico comparativo para resistência a flexão entre os nanocompósitos PMMA/SiO₂ (1d) x PMMA/SiO₂ (7d).....56

FIGURA 19 – Gráfico comparativo para resistência a flexão entre os nanocompósitos PMMA/POSS (1d) x PMMA/POSS (7d).....56

FIGURA 20 – Gráfico comparativo para resistência a flexão; PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 1 dia, na esquerda e PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 7 dias, a direita.....57

FIGURA 21 – Gráfico comparativo para módulo de flexão entre os nanocompósitos PMMA/SiO₂ (1d) x PMMA/SiO₂ (7d).....58

FIGURA 22 – Gráfico comparativo para módulo de flexão entre os nanocompósitos PMMA/POSS (1d) x PMMA/POSS (7d).....59

FIGURA 23 – Gráfico comparativo para módulo de flexão; PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 1 dia, na esquerda e PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 7 dias, a direita.....60

FIGURA 24 – Gráfico comparativo para tensão de escoamento entre os nanocompósitos PMMA/SiO₂ (1d) x PMMA/SiO₂ (7d).....61

FIGURA 25 – Gráfico comparativo para tensão de escoamento entre os nanocompósitos PMMA/POSS (1d) x PMMA/POSS (7d).....61

FIGURA 26 – Gráfico comparativo para tensão de escoamento; PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 1 dia, na esquerda e PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 7 dias, a direita.....62

FIGURA 27 – Gráfico comparativo microdureza superficial Vickers entre os nanocompósitos PMMA/SiO₂ (1d) x PMMA/SiO₂ (7d).....63

FIGURA 28 – Gráfico comparativo microdureza superficial Vickers entre os nanocompósitos PMMA/POSS (1d) x PMMA/POSS (7d).....64

FIGURA 29 – Gráfico comparativo de microdureza superficial; PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 1 dia, na esquerda e PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 7 dias, a direita.....65

FIGURA 30 – Resultados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos no trabalho de WU et al. (2010).....66

FIGURA 31 – Resultados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos no trabalho de ZHANG et al. (2011).....67

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1 – Diferentes abordagens da nanotecnologia dentro da Nano Odontologia (MIKKILINENI et al., 2013)..... | 07 |
| TABELA 2 – Nomenclaturas dos sistemas e as respectivas quantidades molares dos precursores utilizados para 200g de MMA..... | 33 |
| TABELA 3 – Área referente a região da banda 1080cm^{-1} dos sistemas T1, T5 e T10..... | 41 |
| TABELA 4 – Área referente a região da banda 1086cm^{-1} dos sistemas M1, M5 e M10..... | 41 |
| TABELA 5 – Concentração dos nanômeros e temperatura máxima de degradação dos nanocompósitos preparados após 1 dia obtidos por análise termogravimétrica (TGA)..... | 51 |
| TABELA 6 – Concentração dos nanômeros e temperatura máxima de degradação dos nanocompósitos preparados após 7 dias obtidos por análise termogravimétrica (TGA)..... | 53 |
| TABELA 7 – Valores de resistência à flexão para os nanocompósitos PMMA/SiO ₂ , preparados após 1 (1d) e 7 (7d) dias..... | 55 |
| TABELA 8 – Valores de resistência à flexão para os nanocompósitos PMMA/POSS, preparados após 1 e 7 dias..... | 56 |
| TABELA 9 – Comparações individuais para resistência a flexão obtidas através do Teste de Tukey, $p < 0,05$ | 57 |
| TABELA 10 – Valores de módulo de flexão para os nanocompósitos PMMA/SiO ₂ , preparados após 1 e 7 dias..... | 58 |
| TABELA 11 – Valores de módulo de flexão para os nanocompósitos PMMA/POSS, preparados após 1 e 7 dias..... | 58 |
| TABELA 12 – Comparações individuais para módulo de flexão obtidas através do Teste de Tukey, $p < 0,05$ | 59 |
| TABELA 13 – Valores tensão de escoamento para os nanocompósitos PMMA/SiO ₂ , preparados após 1 e 7 dias..... | 60 |
| TABELA 14 – Valores tensão de escoamento para os nanocompósitos PMMA/POSS, preparados após 1 e 7 dias..... | 61 |
| TABELA 15 – Comparações individuais para tensão de escoamento obtidas através do Teste de Tukey, $p < 0,05$ | 62 |
| TABELA 16 – Valores de dureza Vickers para os nanocompósitos PMMA/SiO ₂ , preparados após 1 e 7 dias..... | 63 |

| | |
|--|----|
| TABELA 17 – Valores de dureza Vickers para os nanocompósitos PMMA/POSS, preparados após 1 e 7 dias..... | 63 |
| TABELA 18 – Comparações individuais para microdureza superficial obtidas através do Teste de Tukey, $p < 0,05$ | 64 |

RESUMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE NANÔMEROS DE SILÍCIO COMO REFORÇO MECÂNICO EM RESINAS ACRÍLICAS A BASE DE PMMA

A busca por melhorias nas propriedades dos materiais tem sido estudada extensivamente e a fabricação de nanocompósitos poliméricos ganha destaque por apresentarem excelentes propriedades mecânicas. Neste trabalho nanômeros de Silício foram preparados via sol-gel utilizando o monômero de metil metacrilato como meio homogeneizante e inseridos em matriz de poli(metilmetacrilato) (PMMA) por polimerização pó-líquido, processo muito comum na área odontológica para polimerização de resinas acrílicas.

Dois tipos diferentes de nanômeros foram preparados: nanopartículas de dióxido de silício (NPs SiO_2) a partir do precursor: tetraetilortosilicato (TEOS) e moléculas de poliedros oligoméricos de silsesquioxanos (POSS) a partir do precursor metil trimetoxisilano (MTMS), ambos utilizando o agente de acoplamento silano 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM) também como precursor. Os nanômeros foram produzidos em diferentes concentrações e inseridos na matriz polimérica após 1 e 7 dias para formarem os nanocompósitos PMMA/ SiO_2 e PMMA/POSS. Os nanocompósitos apresentaram diferentes comportamentos mecânicos com relação a concentração presente na matriz. Para os nanocompósitos PMMA/ SiO_2 , melhores resultados foram obtidos para resistência a flexão, módulo de flexão, tensão de escoamento e microdureza superficial em baixa concentração (abaixo de 1%), enquanto que PMMA/POSS, com aproximadamente 1,5%, apresentaram melhores resultados para resistência à flexão, módulo de flexão, e microdureza superficial. Além disso, houve decaimento para quase todos os resultados observados para os nanocompósitos preparados após 7 dias em comparação aos preparados após 1 dia, independente do nanômero e da concentração presente.

Palavras-chave: Dentes artificiais, PMMA, nanopartículas de SiO_2 , moléculas de POSS

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF SILICON NANOMERS AS MECHANICAL REINFORCEMENT IN PMMA-BASED ACRYLIC RESINS

The search for improvements in material properties has been studied extensively and fabrication of polymeric nanocomposites stands out for having excellent mechanical properties. In this work, silicon nanomers were prepared by sol-gel process and grafted in a poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix by powder-liquid polymerization, a very common process in prosthodontic procedures to polymerize acrylic resins.

Two different types of nanomers were prepared: nanoparticles of silicon dioxide (NPs SiO_2) from the tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor and molecules of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) from the methyl trimethoxysilane (MTMS), both using the silane coupling agent 3-(trimetoxisilil) propyl methacrylate (TMSPM) also as precursor. The nanomers were produced at different concentrations and embedded in the polymeric matrix after 1 and 7 days to form the PMMA/ SiO_2 and PMMA/POSS nanocomposites. They showed different mechanical behavior with respect to present concentration in the matrix, for PMMA/ SiO_2 nanocomposites best results were obtained for flexural strength, flexural modulus, yield strength and surface microhardness at low concentrations (less than 1%), while PMMA/POSS with about 1,5% presented better results for flexural strength, flexural modulus and microhardness. In addition, there was a decline to almost all the observed results for the nanocomposites prepared after 7 days compared to those prepared after 1 day, regardless of nanomer and concentration.

Keywords: artificial teeth, PMMA, SiO_2 nanoparticles, POSS molecules

1 – INTRODUÇÃO

A odontologia está cada vez mais exigente, fazendo com que seus produtos acompanhem as tendências tecnológicas dos materiais que entram no mercado. Um belo sorriso, não é requisito apenas das pessoas em evidência. Hoje uma mudança da cultura e dos conceitos da sociedade, aliadas a beleza padrão imposta pela mídia faz com que as pessoas busquem por produtos que propiciem melhoras na estética facial. Além disso, as próteses dentárias totais removíveis ou dentaduras podem ajudar na reabilitação oral, devolvendo funções fonéticas e estéticas (JADA, 2012). Uma maior informação e preocupação da população com a saúde bucal podem ajudar a explicar as quase 336 mil próteses produzidas até outubro de 2012 pelo Sistema Único de Saúde (SUS) do Brasil, um aumento expressivo quando comparado a 2010, onde foram produzidas pouco mais de 180 mil unidades. Consequência que refletiu no número de Laboratórios Regionais de Próteses Dentárias (LRPD) no País. Hoje existem 1.409 municípios produzindo próteses dentárias, em 2010 eram 665 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2012) (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

Podemos dizer que nanotecnologia é a ciência das últimas décadas, e um campo que pode ser considerado recente. O termo nanotecnologia, definido por Nario Taniguchi em 1974, respectivo ao processamento, separação, consolidação e a formação de materiais em escala atômica ou molecular (MANTRI S. e MANTRI S. P., 2013) teve suas bases conceituais estabelecidas pela primeira vez em 1959, pelo vencedor do prêmio Nobel, o físico Richard Feynman (FREITAS JR, 2000). Desde então, a nanotecnologia faz parte da teoria científica dominante com potencial para aplicações em diversas áreas, incluindo médicas e odontológicas. Um trabalho impactante foi publicado por MITRA et al. (2003), descrevendo a aplicação de nanopartículas (NPs) e observando suas propriedades em compósitos restauradores, relatando um desempenho estatisticamente considerável. Com este mercado consolidado e crescente, vale o estudo das propriedades adquiridas pelas resinas acrílicas nanoparticuladas utilizadas em dentes artificiais.

As propriedades intrínsecas de compostos inorgânicos e orgânicos quase sempre não nos refletem as características desejadas, por exemplo, os revestimentos orgânicos levam a uma boa adesão, mas não melhoram as propriedades mecânicas, enquanto os inorgânicos geralmente têm uma pobre

adesão. Com os denominados híbridos orgânico-inorgânicos podemos combinar as propriedades físico-químicas dos dois materiais (RIBEIRO, 2008), resultando em materiais com propriedades diferentes de seus precursores (OGOSHI e CHUJO, 2004). Por esse motivo, estudos desses materiais em nanoescala, como os polímeros nano-híbridos (CHUJO, 2007), combinando características dos dois compostos para diversas áreas de aplicação (SHIMIDT et al., 2000), incluindo aplicação em resinas dentárias (XIA et al, 2008) (JANDT e SIGUSCH, 2009) (SOH et al., 2007), ganham destaque, questionamentos e novas descobertas. Para obtenção destes materiais um dos processos que ganha destaque é o Sol-Gel (JOSÉ e PADRO, 2005) (SCHIMIDT, 1984).

1.1 – Dentes Artificiais

Após um lento processo de evolução, os materiais utilizados como restauradores para substituição da estrutura dentária são atualmente: metais, cerâmica, polímeros e resinas compostas. Isso depois de uma grande diversidade de materiais já utilizados como dentes naturais: incluindo ossos, dentes de animais, dentes humanos, marfim e conchas marinhas. Apesar das constantes melhoras nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais utilizados, nenhum é permanente. A busca pelo aperfeiçoamento do material restaurador ideal continua, e estes devem ser biocompatíveis, ter adesão eficiente às estruturas dentárias e ósseas, igualar-se com a aparência natural da estrutura dentária e outros tecidos visíveis, exibirem propriedades similares ao esmalte dentário, dentina e outros tecidos, e serem capaz de promover a reparação ou regeneração de tecidos perdidos ou lesionados (ANUSAVICE, 2005a).

O uso de polímeros na odontologia iniciou-se 15 ou 20 anos após a descoberta da borracha vulcanizada, por Charles Goodyear em meados de 1840, como base de dentadura com o nome de Ebonite ou Vulcanite em uso associado a dentes de porcelana. Este material apesar de pouco estético, apresentar gosto e odor ruins, perduraram por quase oito décadas mesmo com a descoberta do celuloide, o primeiro plástico moldável, em 1868 por John Hyatt. Apesar de ser um material resistente e flexível e apresentar estética superior à borracha vulcanizada, o celuloide ainda tinha gosto e odor ruins, além disso, o seu processamento era difícil

e não apresentava estabilidade. Em 1909, outro tipo de resina foi utilizado como base de dentadura, porém não apresentava muita estabilidade dimensional na boca, a famosa Bakelite, resina de fenol-formaldeído, descoberta por Léo Bakeland. Na década de 1930, Walter Wrigth e os irmãos Vernon trabalhando na Companhia Rohm e Haas na Filadélfia, desenvolveram o poli(metilmetacrilato) (PMMA) a partir do monômero de metil metacrilato. Outros materiais foram utilizados, mas nenhum se igualava ao PMMA, e na década de 1940, aproximadamente 90 a 95% de todas as dentaduras eram fabricadas com o polímero de PMMA. (FERRACANE, 2001) (MURRAY e DARVELL, 1993).

As resinas sintéticas são utilizadas principalmente como materiais restauradores, que são os compostos sintéticos que podem ser utilizados para reparar ou substituir a estrutura dentária e que podem ser usados temporariamente, ou seja, por um curto período de tempo ou por um longo período de aplicação. Alguns exemplos de aplicação são como próteses totais (bases, reembasadores e dentes artificiais), materiais restauradores de cavidades (resinas compostas) e cimentos resinosos (ANUSAVICE, 2005).

Os dentes artificiais, que são um dos componentes das próteses dentárias, são geralmente de porcelana, resina acrílica convencional, resina acrílica de alto impacto, resina acrílica com agente *cross-link* ou resinas compostas (SUWANNAROOP et al., 2011). Os polímeros metacrilatos têm grande popularidade na Odontologia, porque podem ser processados facilmente usando técnicas relativamente simples, são estéticos e econômicos. Em virtude das suas propriedades biológicas, físicas, estéticas e manipulativas, os polímeros metacrilatos são capazes de fornecer excelente equilíbrio no seu desempenho e características necessárias para o uso na cavidade oral. Idealmente, estas características abrangem as principais características buscadas em um material restaurador (RAWLS, 2005). Além disso, a resina acrílica apresentar boa união química com a base acrílica da prótese, eliminando a necessidade de retenções mecânicas. (HIRANO et al., 1998). Como a maioria das resinas termoplásticas ela apresenta boa resistência à tração e à flexão para uma variedade de aplicações, entretanto apresenta baixa resistência ao impacto e ao desgaste (HIRANO et al., 1998) (NARAYAN, 2012).

A composição química elementar da maioria dos modelos de dentes artificiais de acrílico produzidos pelos diferentes fabricantes é praticamente a mesma, consistindo de PMMA com ligação cruzada (“cross linking”). Os dentes de resina acrílica convencionais apresentam esta composição estrutural básica, porém, os aperfeiçoamentos dos processos de polimerização da resina acrílica geraram os dentes de resina acrílica “modificados”, a partir da utilização de artifícios como o aumento do peso molecular, uso da malha polimérica interpenetrada (IPN), uso de copolímeros e adição de cargas minerais, já citados anteriormente. Assim, inúmeras variáveis relacionadas com o controle do processo de polimerização desse material podem influenciar a qualidade final e gerar dentes artificiais com propriedades físicas diferenciadas (OGLE et al., 1985).

Desde o início de sua aplicação os polímeros de metacrilato sofreram inúmeras alterações para melhorar as propriedades mecânicas do material (KHAN et al., 1984). Esse interesse em melhorar as propriedades mecânicas das resinas acrílicas começou já no final da década de 40. Em 1949, Harman avaliou o efeito da temperatura, do tempo de polimerização e do tempo de espera antes dos ensaios na resistência flexional de resinas PMMA termopolimerizáveis (BASTOS, 2003). Um dos grandes avanços deu-se no início na década de 50 com a incorporação dos agentes de ligação cruzada, o *cross linking*. Monômeros bifuncionais, como o dimetacrilato de etileno glicol, permitiu o cruzamento entre as cadeias poliméricas retilíneas e a formação de ramificações não lineares (OGLE et al., 1985). A ligação cruzada é utilizada, por exemplo, para aumentar a resistência dos polímeros ao ataque de solventes, dureza de superfície e rigidez (PRICE, 1986). Posteriormente, a adição de diferentes monômeros para formar copolímeros atribuiu novas propriedades às convencionais resinas. Outra modificação impactante foi a resina acrílica de cadeias poliméricas interpenetradas (IPN - “Interpenetrating Polymer Network”). IPNs são estruturas formadas quando uma rede de polímeros é cruzada no interior de uma outra rede tridimensional ocupada por um segundo polímero cruzado. Assim, as redes cruzadas coexistem no mesmo volume do espaço (uma retida fisicamente dentro da outra) e não podem ser dissociadas sem que ocorra a ruptura das ligações químicas. Polímeros e compostos dentários que utilizam esse processo têm suas propriedades físicas melhoradas (OGLE et al., 1985), maior dureza e melhor adesão (VALLITTU, 2009). No final da década de 70, a aplicação de resinas compostas microparticuladas, consistindo em um composto de partículas

de carga de sílica preparada por fase vapor (de aproximadamente 70nm de tamanho), fundidas ao sistema matricial da fórmula de Bowen. Esse sistema é o produto da reação de adição do Bisfenol-A e glicidilmetacrilato (bis-GMA) e constitui a matriz clássica da resina composta (WHITMAN et al., 1998), dando também início a uma variedade de materiais de preenchimentos, destacando os diferentes tamanhos das partículas, e que tiveram grande avanço e importância, principalmente dentro deste tipo de resina, onde desde o início do século XXI se destacam os nanomateriais e nano-híbridos (FERRACANE, 2011).

Alguns estudos, sobre as propriedades adquiridas pelos dentes acrílicos “modificados” mostram também que, dentre outras propriedades já citadas, a resistência ao desgaste por abrasão também tem melhorado bastante, já que este é um problema clínico extremamente importante nos dentes de resina acrílica, e os dentes de acrílico tradicionais são considerados pouco resistentes (SUZUKI, 2004) (HIRANO et al., 1998) (WHITMAN et al., 1987).

Já o uso de nanopartículas em compósitos dentários, como partículas de sílica coloidal com um diâmetro de aproximadamente 40nm têm sido utilizados em composições de micropartículas e híbridos dentários a mais de uma década. Compósitos de nanopartículas apresentam excelente estética, são fáceis de polir e possuem resistência ao desgaste melhorada. Nanopartículas de preenchimentos podem incluir sílica coloidal ou “ORMOCERs” (cerâmicas organicamente modificadas) (JANDT e SIGUSCH, 2009) introduzido nas resinas compostas no final dos anos 90, e que pertencem aos materiais híbridos classe II, que se ligam por fortes ligações covalentes entre as metades orgânicas e inorgânicas (HAAS e WOLTER, 1999). Os grupos alcoxissilil de silanos multifuncionais permitem a formação de uma rede inorgânica de ligações Si-O-Si oriundas de reações de hidrólise e policondensação, e os grupos metacrilatos estão disponíveis para polimerização orgânica (MANHART et al., 2000). Compósitos nanoparticulados podem mostrar uma tenacidade à fratura e adesão ao tecido dentário melhoradas, (JANDT e SIGUSCH, 2009) bem como resistência (MUHAMMAD et al., 2011) módulo e força de flexão (KARABELA e SIDERIDOU, 2011) (MAMMERI et al., 2003).

1.2 – Nano Odontologia

A nanotecnologia no setor odontológico está quase sempre acompanhando os avanços que ocorrem na área médica, mais especificamente na nanomedicina (OZAK e OZKAN, 2013). Conhecida e denominada de “Nano Odontologia” (FREITAS JR., 2000), engloba diversos assuntos e áreas, na esperança de garantir uma manutenção completa na saúde bucal, onde podemos destacar os nanomateriais, biotecnologia e a nano robótica (PATIL et al, 2008) (KUMAR et al., 2011).

Recentes pesquisas mostram que os dentes humanos são tão resistentes quanto os tão expressivos e apavorantes dentes de tubarões, e isso ocorre devido a sua micro e nanoestrutura, entre material orgânico e inorgânico (ENAXA et al., 2012). Estudar as características estruturais a níveis nanométricos está ajudando a entender melhor a estrutura, função e relação fisiológica superficial dos dentes (OZAK e OZKAN, 2013), além de ajudar a trilhar um caminho para o desenvolvimento nessa área. Caminho este, que para alguns tem futuro incerto, já que o tema envolve uma ampla discussão que vai desde o tempo e a viabilidade de investimento para desenvolvimento e aplicação até as discussões éticas, aceitação pública e segurança humana frente à tecnologia a nível molecular (FREITAS JR, 2000), mas que caminha paralelo aos grandes avanços e altos impactos das descobertas desta mesma nanotecnologia e que a coloca como núcleo subadjacente da tecnologia médica e odontológica deste século 21 (PATIL et al, 2008).

O processo de fabricação de estruturas nanométricas é dividido em duas diferentes abordagens: *bottom-up* e *top-down*. A abordagem *bottom-up* procura ter componentes moleculares ou atômicos construídos em conjuntos, em nanoescala, e é mais complexa. Esta área de nanofabricação usa átomos ou moléculas pequenas como os blocos de construção de estruturas multiníveis que executam várias operações. Já a abordagem *top-down* corresponde ao uso de ferramentas de nanofabricação que são controlados por parâmetros experimentais externos para criar estruturas e/ou dispositivos nanométricos funcionais com formas e características desejadas a partir de dimensões maiores (BISWAS et al., 2012). Na TABELA 1 temos as diferentes abordagens da nanotecnologia dentro da Nano Odontologia (MIKKILINENI et al., 2013).

TABELA 1 - Diferentes abordagens da nanotecnologia dentro da Nano Odontologia (MIKKILINENI et al., 2013).

| <i>Top-down</i> | <i>Bottom-up</i> |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| Nanocompósitos | Hipersensibilidade dentaria |
| Nanosoluções | Anestesia Local |
| Materiais de impressão | Reparação dentária |
| Nanoencapsulação | Reposição dentária |
| Materiais para substituição óssea | Nanodentifrício |
| Nano agulhas | Diagnóstico de câncer oral |

Na odontologia, os compósitos nano-híbridos ou nanoparticulados são utilizados como preenchimentos, principalmente em matrizes de resina composta de base acrílica, e tem dentro da odontologia restauradora uma força expressiva e de maior impacto já que conta com um grande número de resultados positivos comprovados quando comparado às resinas contendo micropartículas, híbridos convencionais ou sem a adição dos mesmos, tais como: dureza superior, maior resistência à flexão e ao impacto e aumento do modo de elasticidade (MANHART et al., 2000) (CHANDKI et al., 2012). Uma das explicações plausíveis é que a nanotecnologia, com a produção de partículas de enchimento de tamanho nanométrico (<100nm), além de compatíveis com os compostos dentários, permite que uma maior quantidade de material de enchimento possa ser adicionada à matriz de resina composta, e estes também não sofrem tanto com os efeitos de contração como os compostos da matriz (OZAK e OZKAN, et al., 2013). Entretanto, a quantidade de materiais de enchimento utilizados em resinas compostas é elevada e podem chegar a 90-95% em massa (CHEN, 2010), porém, baixas concentrações de nanopartículas são necessárias para melhorar propriedades mecânicas de nanocompósitos, além de manterem a processabilidade e a densidade do polímero puro (PAUL e ROBESON, 2008).

Para os materiais restauradores, as resinas compostas se dividem de acordo com o tamanho das partículas que fazem parte de seu enchimento, de acordo com Studervant, em *Megalfill* (0,5-0,2mm), *Macrofill* (10–100µm), *Midfill* (1-10

μm), *Minifill* (0,1-1 μm), *microfill* (0,01-0,1 μm) e *Nanofill* (0,001-0,1 μm) e essas partículas conferem diferentes propriedades às matrizes, que dependem principalmente do tamanho e da concentração. *Microfills*, por exemplo, por possuírem elevada área superficial aumentam a viscosidade das formulações o que faz com que as concentrações deles utilizadas sejam menores fazendo com que as propriedades mecânicas adquiridas pelo compósito, tais como resistência e rigidez, sejam menores quando comparadas com os preenchidos com *macrofills* (SOH et al., 2006).

Alguns fabricantes de dentes com base de resinas acrílicas também já introduziram um material de enchimento de polímero no processo fabríco que se destina a melhorar as propriedades físicas do dente. As cargas inorgânicas nos compostos de dentes são submetidas a um tratamento com um agente de acoplamento silano para melhorar a aderência destas partículas à base de matriz do material do dente (HIRANO et al., 1998) e ajudar a impedir a agregação das partículas (CHEN, 2010). Espera-se que os nanocompósitos de dentes de acrílico tenham a mesma prospecção que as resinas compostas, já que propriedades como dureza de superfície e a resistência ao desgaste, são também outras propriedades melhoradas já observadas (CHANDKI et al., 2012) (OZAK e OZKAN, 2013).

1.3 - Sistema Sol-Gel

O termo *sol* caracteriza partículas coloidais com dimensão, geralmente entre 1 e 100nm estáveis em um fluido, enquanto o *gel* como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida em seus interstícios (KICKELBICK, 2003). Esse processo é bastante interessante, pois se permite preparar materiais com estruturas distintas controlando a cinética de transformação (HIRATSUKA et al., 1995).

As reações resultam na transição de um líquido para um sólido, denominada como fase gelatinização ou gelificação, levando a formação de um estado sol, caracterizado por oligômeros que formarão cadeias coloidais e partículas primárias dispersas (FIGURA 1). Os reagentes precursores, inorgânicos ou orgânicos deste método são geralmente alcóxidos de Silício ou de metais como

Zircônia ou Titânio, que se encontram dissolvidos num líquido (BENVENUTTI et al., 2009).

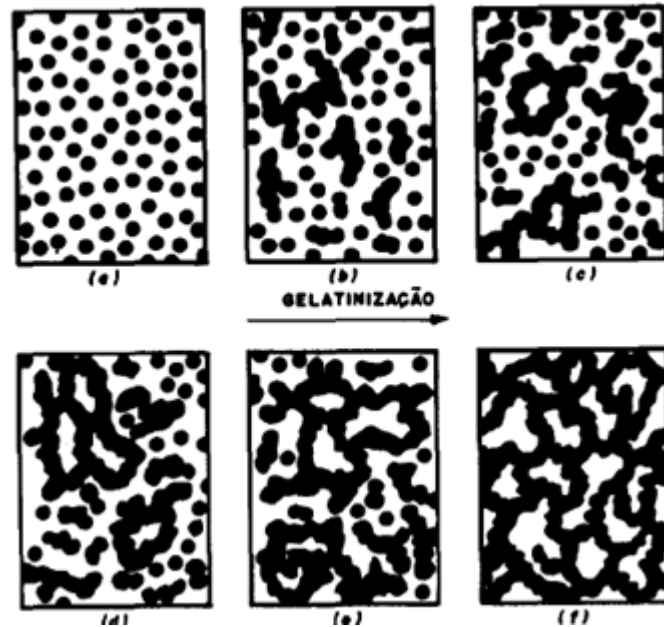


FIGURA 1 – Representação da evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel (HIRATSUKA et al., 1995).

Um das mais conhecidas rotas sintéticas é o método de Stöber, que descreve reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de Silício em meio alcoólico na presença de água e amônia para formação de nanopartículas esféricas (STÖBER et al. 1968) (FIGURA 2). Entretanto o interesse pelo processamento sol-gel de materiais cerâmicos inorgânicos e vidros começou em meados de 1800 com os estudos de Ebelman e Graham em géis de sílica. Eles observaram a hidrólise de tetraetilortossilicato (TEOS) - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4$, sob condições ácidas para formar dióxido de silício (SiO_2), sob a forma de um "um material vítreo" (HENCH e WEST, 1990).

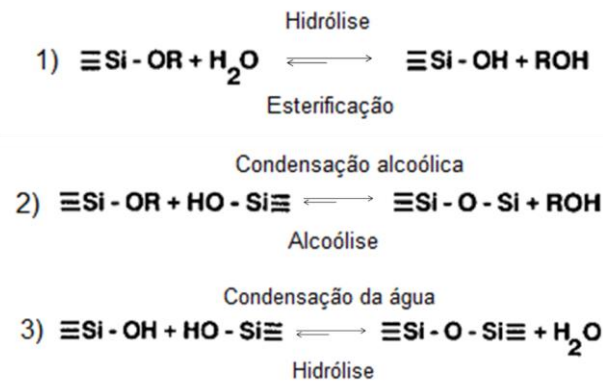


FIGURA 2 – Esquema das reações de hidrólises e policondensações (BRINKER, 1988).

Através das reações (1-3) torna-se evidente que a estrutura dos sistemas sol-gel evolui de sucessivas reações de hidrólise e condensação, incluindo as reações reversíveis, de esterificação e de despolimerização alcoólica ou hidrolítica. A hidrólise de silanos contendo ligantes orgânicos ou alcoxi volumosos, que, quando puros, permanecem não hidrolisados por exposição ao vapor de água é facilitada na presença de agentes de homogeneização como: álcoois, dioxanos, THF, acetona, etc. (BRINKER, 1988).

Outra alternativa que tem sido estudada, envolve reações sol-gel não hidrolítica ou não-aquosa (NHSG) (PANDEY e MISHRA, 2011), para se obter óxidos inorgânicos muito puros e cristalinos, tais como SiO_2 , V_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , In_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 , ZnO , Y_2O_3 e $\text{c-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. O processo NHSG, semelhante a via aquosa, é dividido em duas fases de reação. No primeiro passo, ou um haleto metálico (ou metalóide) ou alcóxido reage com um doador de oxigênio orgânico, tais como os álcoois, éteres, etc. A segunda etapa, chamada condensação, pode seguir caminhos diferentes, onde as reações mais comuns são aqueles entre um álcool orgânico e um haleto metálico ou não metálico, que geralmente levam a uma condensação por meio de eliminação do haleto de alquila e/ou vias de eliminação de éter (MORSELLI et al, 2012).

Como o processo de gelificação dos alcóxidos de silícios são bastante lentos, geralmente são utilizados catalizadores ácidos ou básicos (HIRATSUKA et al., 1995). A cinética e o mecanismo da reação são fortemente influenciados pelos catalisadores (POPE e MACKENZIE, 1986), se a catálise for ácida geralmente a gelificação resultará em cadeias que se unem para formar géis poliméricos,

enquanto na catálise básica, géis particulados (FIGURA 3) (BENVENUTTI et al., 2009). Embora os ácidos minerais ou amônia, sejam utilizados com mais frequência na transformação de sol-gel, outros catalisadores conhecidos e eventualmente utilizados são o ácido acético, o KOH, aminas, KF, HF, alcóxidos de titânio e alcóxidos e óxidos de vanádio (BRINKER, 1988).

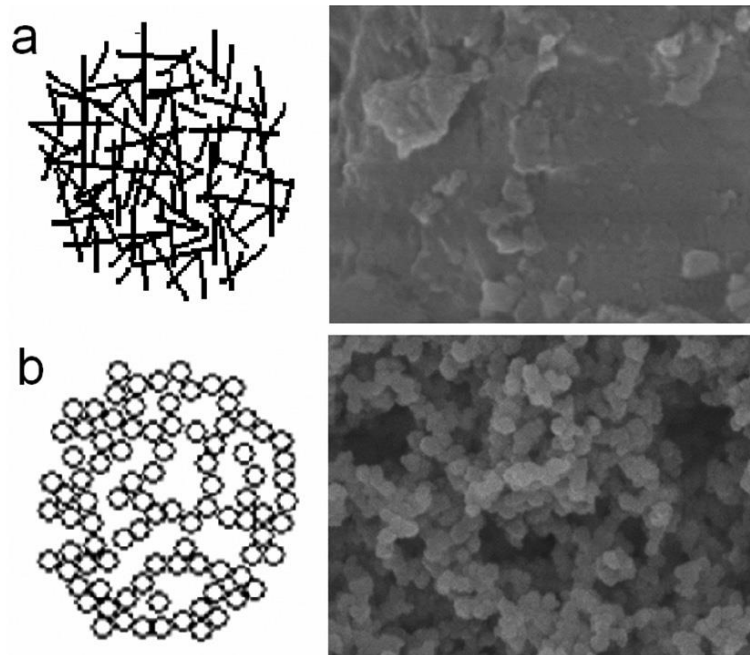


FIGURA 3 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de híbridos à base de sílica. a) sintetizado em meio ácido; b) sintetizado em meio básico (BENVENUTTI et al., 2009).

Além dos tipos de catalisadores utilizados, outros parâmetros experimentais também influenciam nas características finais dos materiais híbridos sintetizados via Sol-Gel, como no tamanho final das partículas, por exemplo: pH, temperatura de gelificação (PAVAN et al., 2002) e a razão entre a quantidade dos precursores orgânico e inorgânico (PAVAN et al., 2001), onde o tamanho final das partículas refletem nas propriedades finais dos materiais (ZARBIN, 2007).

Entre as vantagens do processo sol-gel podemos destacar o baixo custo quando comparado às técnicas de deposição química, física ou de plasma (BISWAS et al., 2012). Outra característica interessante deste tipo de material é a sua elevada transparência, devido às pequenas dimensões estruturais, evitando o Espalhamento Rayleigh (SCHIMIDT et al., 2000), que sempre foi invocada para explicar o azul do céu, e que explica também o processo de espalhamento de luz

por partículas muito menores do que o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente ($r \ll \lambda$) (YOUNG, 1982). Além disso, o processo de gelificação geralmente ocorre a baixas temperaturas e é possível obter materiais com diferentes configurações como fibras, filmes, corpos cerâmicos, monólitos, membranas e pós. As desvantagens se dão as limitações e alto preço dos precursores e a dificuldade de reprodutibilidade, onde se deve ter um controle minucioso das condições da síntese (COLLINSON, 1999).

O processo *sol-gel* mostra condições de reações brandas e uma ampla compatibilidade de solventes, resultando na formação de uma rede inorgânica na presença de um polímero orgânico pré-formado, ou para levar a polimerização orgânica, antes, durante ou depois do processo sol-gel. As propriedades dos materiais finais são determinadas pelas propriedades do componente inorgânico e orgânico, pela fase e a morfologia da região interfacial entre os dois componentes. Ligações covalentes podem ser formadas, se os grupos funcionais que sofrem hidrólise e condensação podem ser covalentemente ligados aos monômeros orgânicos (PANDEY e MISHRA, 2011). A falha da interface matriz-material de enchimento irá resultar na fratura e subsequente desintegração do compósito como um resultado da distribuição desigual de tensões desenvolvidas em todo o material. A ligação entre as duas fases pode ser feita através do revestimento de superfícies das nanopartículas, com um agente de acoplamento silano, que possui grupos funcionais para ligar quimicamente o material de enchimento à matriz (SOH et al., 2006). Um agente de acoplamento muito utilizado, inclusive em laboratórios dentários, é o 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM) (FIGURA 4) (MATINLINNA et al., 2004). Assim, quando grupos orgânicos reativos estão presentes na superfície das nanopartículas, permitindo a ligação de moléculas de polímero de matriz, uma interface firme entre polímero-partícula também pode ser obtida (BRANDA, 2011). Uma das extremidades da molécula pode ser ligada aos grupos hidroxilas das partículas de sílica e a outra extremidade é capaz de copolimerizar na matriz de polímero. A formação de uma forte ligação covalente entre as partículas de carga inorgânica e da matriz orgânica é essencial para a obtenção de boas propriedades de processamento (SCHMIDT et al., 1998) e mecânicas em compósitos dentários (SOH et al., 2006). Além disso, modificações de superfície têm sido utilizadas e estudadas para evitar a aglomeração das nanopartículas (HONG et al., 2007).

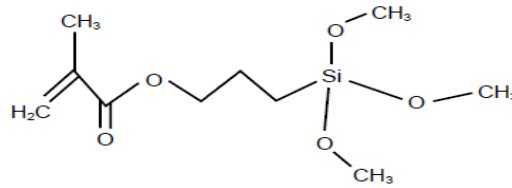


FIGURA 4 – Fórmula estrutural do 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM)

1.4 - Materiais Híbridos contendo Silício

Um material híbrido orgânico e inorgânico é a combinação dos respectivos materiais. Em particular, eles podem ser denominados "polímeros híbridos" para enfatizar que constituintes poliméricos estão envolvidos. Entretanto para distingui-los dos convencionais e conhecidos compósitos, que são simples misturas, é necessário chamá-los "materiais híbridos" quando o nível de mistura de diferentes tipos de materiais é em nível nanométrico ou até algumas vezes em nível molecular (CHUJO, 2007).

Materiais híbridos tornaram-se um dos aspectos mais interessantes de técnicas de sol-gel. Isto é devido, principalmente, ao fato de que as desvantagens de processamento sóis-geis inorgânicos, como por exemplo, formação de fissuras em revestimentos, da fragilidade dos sóis ou altas temperaturas de cura e de sinterização necessárias para a densificação completa poderem ser superadas (SCHIMIDT et al., 2000). Além disso, materiais híbridos orgânicos/inorgânicos preparados pelo processo sol-gel podem ser gerados utilizando-se diferentes técnicas de síntese através da incorporação de vários componentes orgânicos e inorgânicos com estrutura molecular variada (WEN e WILKES, 1996).

A síntese de híbridos contendo apenas sílica, alcóxidos de Silício, não é tão complexa quanto, quando se adicionam precursores moleculares do componente orgânico, os siloxanos ou organossilanos, onde o Silício se encontra ligado diretamente a um ou mais substituintes orgânicos e a um oxigênio. Este ainda apresenta uma subclasse; quando somente organossilanos do componente orgânico e nenhum componente inorgânico são adicionados no processo de gelificação (BENVENUTTI et al., 2009) são denominados silsesquioxanos, onde há no mínimo um átomo de hidrogênio ou um grupo orgânico complementados por 3 grupos

alcóxidos ligados ao Silício (BANEY et al., 1995). Normalmente os silsesquioxanos são sintetizados pela condensação hidrolítica de organotrialcóxidos, $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, realizada na presença de catalisadores ácidos ou básicos. Os resultantes n-meros têm uma formulação genérica $\text{R}_n\text{Si}_n\text{O}_{1.5n-x}(\text{OH})_{2x}$, e podem variar de poliedros de fórmula $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ($n = \text{número par} \geq 6$), denotado como T_n ou silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS), para parcialmente condensado (mas completamente hidrolisados), espécies concebidos como $\text{T}_n(\text{OH})_m$, onde $\text{T} = \text{RSiO}_{1.5-m/2n}$. O valor máximo de m é igual a $2 + n$ representando uma cadeia sem ciclos intramoleculares (DELL'ERBA e WILLIAMS, 2007).

Duas classes são mais discutidas e conhecidas envolvendo a síntese dos siloxanos. Nos materiais de *Classe I* os componentes orgânicos e inorgânicos interagem por ligações secundárias, como ligações de Hidrogênio e van der Waals. O componente orgânico não polimerizável é solúvel no meio reacional, porém não participa diretamente do processo de gelificação (BENVENUTTI et al., 2009). Os híbridos *Classe II*, são organossilanos polimerizáveis e os grupos orgânicos-inorgânicos estão ligados covalentemente ou iônico-covalentemente (JOSÉ e PRADO, 2005), a estabilidade térmica dos compostos orgânicos nesta classe é maior (SHEA e LOY, 2001) (FIGURA 5).

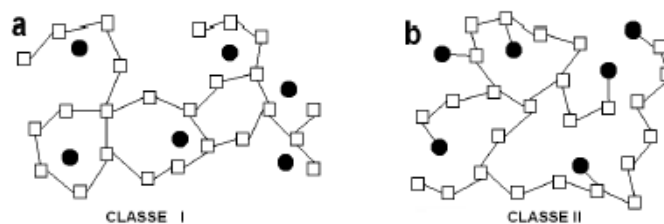


FIGURA 5 – Representação das classes dos materiais híbridos (BENVENUTTI et al., 2009).

Se o componente orgânico apresenta apenas um ponto de polimerização diz-se que este está preso a matriz inorgânica de forma pendente e se apresentam dois ou mais pontos estes formam pontes (FIGURA 6) (BENVENUTTI et al., 2009).

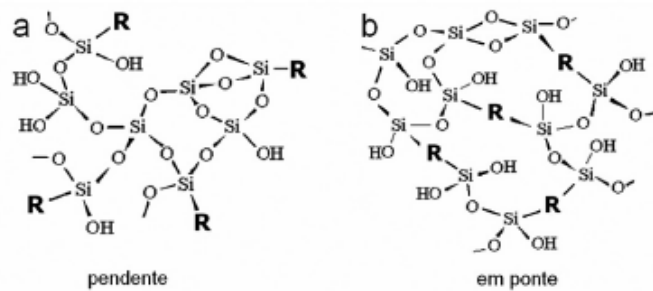


FIGURA 6 – Representação dos híbridos classe II, onde R representa um grupo orgânico (BENVENUTTI et al., 2009).

As unidades dos silsesquioxanos podem se combinar em diversas estruturas (FIGURA 7): aleatória, bidimensionais ou estruturas tridimensionais, os POSS (Polyedral Oligomeric Silsesquioxanes) (PARK et al., 2008) (BANEY et al., 1995), que podem formar poliedros contendo geralmente de 8 a 12 átomos de Silício (JOSÉ e PRADO, 2005).

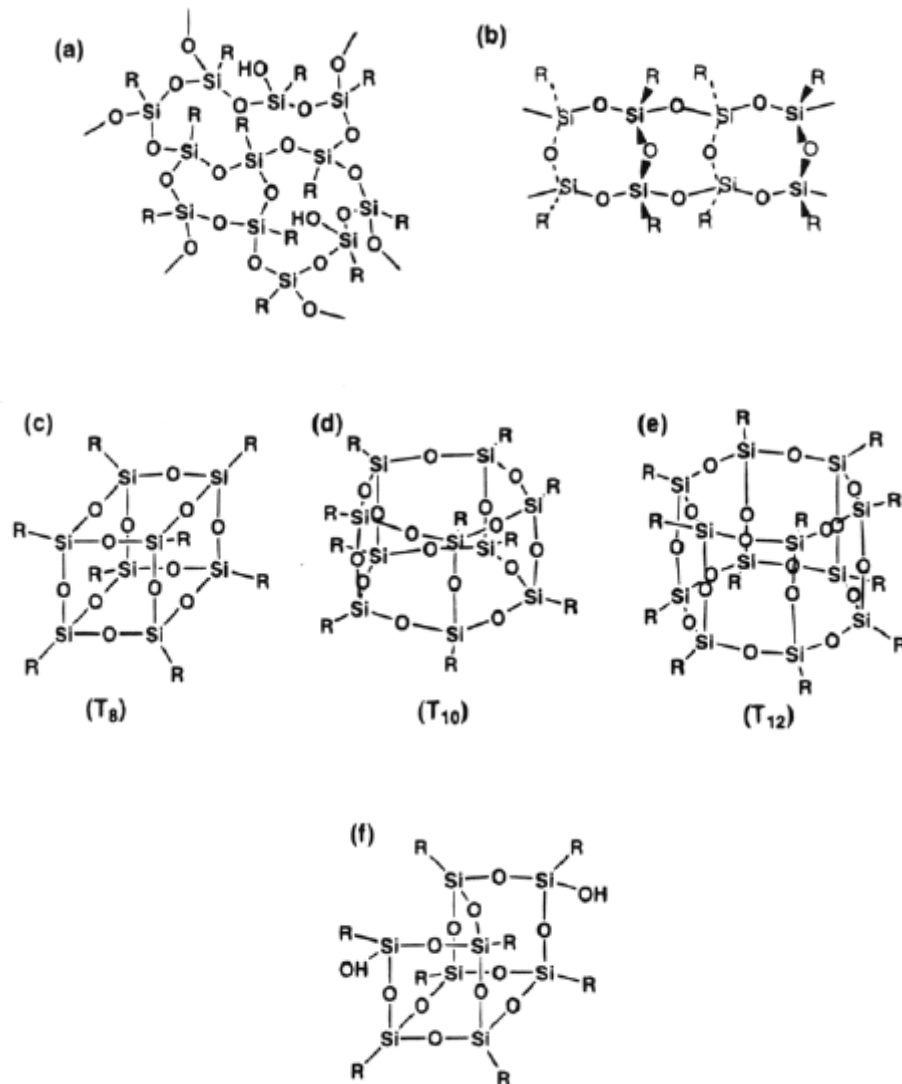


FIGURA 7 – Estruturas dos poliedros silsesquioxanos: a) estrutura aleatória; b) estrutura escada; c), d) e e) estruturas de gaiola; f) estrutura de gaiola parcial (BANEY et al., 1995).

Quando a reticulação destes é completa, são chamados de polisilsesquioxanos e o grupo orgânico também pode estar ligado de forma pendente ou ponte com o átomo de Silício. O grau de reticulação dependerá do tamanho da cadeia orgânica, da flexibilidade da cadeia e de seus efeitos eletrônicos (SHEA e LOY, 2001).

A performance dos polímeros modificados por POSS tem tido grande relevância devido aos bons resultados obtidos em suas aplicações como reforço poliméricos, inclusive em materiais dentários (GHANBARI, et al., 2011), (SELLINGER e LAINE, 1996), melhorando suas propriedades termodinâmicas e mecânicas (WU et al., 2010) (LAINE et al., 1998).

1.5 – Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos são materiais híbridos onde pelo menos um dos componentes está em dimensões nanométricas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza orgânica/inorgânica, inorgânica/inorgânica ou ainda orgânica/orgânica (ESTEVES et al., 2004). Baixas concentrações de nanopartículas na matriz polimérica dos nanocompósitos conseguem manter a processabilidade e a densidade do polímero puro, enquanto que os compósitos tradicionais empregam quantidades elevadas de carga inorgânica para alcançar propriedades mecânicas desejadas. Altas concentrações podem dificultar a dispersão do reforço inorgânico na matriz polimérica e devido a incompatibilidade interfacial entre polímero e reforço podem levar a um aumento da densidade e redução da tenacidade (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Uma grande variedade de materiais inorgânicos coloidais tem sido utilizada para partículas coloidais à base de polímeros híbridos, incluindo dióxido de titânio, óxido de cobre, óxido magnético, hidróxido de alumínio, alumina, argila, e negro de carbono. Entre eles, a sílica é um dos sistemas modelo mais estudados (LEE et al., 2010).

Os métodos de preparação dos nanocompósitos podem envolver um ou mais processos de preparo: 1) Simples misturas dos componentes (Nanopartícula + Polímero) ou 2) Síntese das nanopartículas “*in situ*” (Precursor inorgânico + Polímero) ou 3) Polimerização “*in situ*” (Nanopartícula + Monômero), onde cada técnica tem suas vantagens e desvantagens. Na síntese de nanocompósitos busca-se uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes e apesar do método de mistura simples, ser um dos mais utilizados industrialmente, fornecer bons resultados e ser uma forma rápida e econômica de preparar materiais híbridos, a tendência é cada vez maior no sentido de preparar nanocompósitos com uma composição e microestrutura controlada. Os processos que envolvem a polimerização “*in situ*”, ou alternativamente, a síntese das cargas “*in situ*”, permitem um controle à escala molecular sobre aspectos onde se busca uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes, tendo por isso vindo a ganhar um papel de destaque nesta área (ESTEVES et al., 2004). Uma das rotas comuns mais utilizadas para as sínteses de

nanopartículas “*in situ*”, envolvem as já descritas reações do tipo sol-gel (PANDEY e MISHRA, 2011), provendo compostos altamente homogêneos e produtos opticamente transparentes, principalmente em polímeros que possibilitam fortes interações entre as espécies orgânicas e inorgânicas, como é o caso dos polímeros acrílicos (WEN e WILKES, 1996).

Nos casos em que os monômeros estão presentes em forma líquida, uma polimerização em massa do monômero é frequentemente realizada, por exemplo, na incorporação de argilas. O uso de um solvente também pode ser utilizado como meio de reação, a fim de reduzir a viscosidade do meio de grandes quantidades e para distribuir o calor mais uniformemente. Em tais casos, um solvente é escolhido em que o polímero e o monómero são solúveis. Após a polimerização e precipitação o precipitado pode ser recolhido e seco. A água também pode ser utilizada como meio de reação, enquanto que métodos de polimerização em emulsão e suspensão também podem ser utilizados para gerar nanocompósitos de polímeros utilizando monómeros, tais como estireno e metil metacrilato (MITTAL, 2010).

As vantagens da incorporação de partículas em nanoescala podem levar a uma infinidade de possibilidades de aplicação, onde o análogo a incorporação de partículas em maior escala não renderia bens suficientes para a utilização. Estas áreas incluem, além do reforço da matriz polimérica, melhoras nas propriedades de barreira, separação por membranas, resistência à inflamabilidade, compatibilização de blendas poliméricas, condutividade elétrica, modificação de impacto, e aplicações biomédicas (PAUL e ROBESON, 2008).

1.5.1 - Nanocompósitos de PMMA com nanopartículas de Sílica - PMMA/SiO₂

Nanocompósitos PMMA/SiO₂ tem sido extensivamente preparados por diferentes métodos, tais como: polimerização em massa, polimerização em emulsão, micro-emulsão de polimerização, polimerização em solução e o método de sol-gel (ZHENG et al., 2010). Como os métodos de preparação não seguem um protocolo

fixo, as propriedades adquiridas, comportamento, estabilidade e aplicabilidade dos nanocompósitos variam, e são estudados por diversos autores:

YU et al. (2003), primeiramente fizeram um tratamento superficial da sílica coloidal com o agente TMSPM que em seguida foi polimerizada com monômeros acrílicos, entre eles o MMA, para formar a solução precursora, que foi então depositada por *spin coating* e depois curada para formar os filmes híbridos PMMA/SiO₂. Uma das partes do experimento consistiu em variar o conteúdo de sílica de 0 a 50% na matriz de PMMA. Como a quantidade PMMA e TMSPM foram constantes, verificou-se que a área de cobertura de sílica de partícula pelo MPS diminuiu com o aumento do teor de sílica o que resultou na agregação das partículas de sílica em filmes híbridos. Além uma excelente transparência óptica, observou-se melhoras em propriedades como estabilidade térmica, e dureza de superfície, com destaque para os filmes contendo entre 10 e 30% de sílica. Nas concentrações maiores observou-se buracos nas superfícies, provavelmente provenientes da evaporação do solvente utilizado ou da diferença entre as propriedades térmicas dos meios, o que justifica um decréscimo dos valores observados quando comparados com as concentrações mais baixas.

MAMMERI et al. (2003), estudaram as propriedades mecânicas de filmes finos de híbridos PMMA/SiO₂, funcionalizando as partículas de PMMA com TMSPM por polimerização via radicalar e posterior adição de TEOS pré-hidrolizados em diferentes quantidades. Os resultados obtidos para a híbridos de revestimento classe II com base em PMMA/SiO₂ preparados pelo processo sol-gel e mostraram um aumento do módulo de elasticidade e nos valores de dureza quando se aumenta o conteúdo de partículas, entretanto observou-se que ocorreram fraturas na interface.

YANG E DAN (2003) investigaram alguns métodos de modificação de superfícies de partículas de SiO₂ para se obter PMMA/SiO₂ por polimerização em emulsão. Uma das modificações foi feita com as nanopartículas de sílica em solução aquosa por meio de um surfactante (SLS) e a outra com um agente de modificação diluído em etanol ou n-heptano. A estrutura química e da percentagem de enxerto das partículas obtidas foram caracterizadas e determinada por meio de FTIR e TGA, respectivamente. Os resultados mostram que a superfície das partículas de sílica modificadas foram enxertadas por moléculas de PMMA e que a percentagem de

enxerto de PMMA/SiO₂ foi cerca de 37%. Mostrando também que a enxertia de PMMA sobre a superfície das partículas de sílica pode aliviar a agregação das partículas de sílica.

CHEN et al. (2004), propuseram um novo mecanismo para formação de nanomopósitos PMMA/SiO₂ tipo framboesa, assim denominado pela forma que ele adquire, preparados por meio de uma co-polimerização por radicais livres de MMA com 1-vinilimidazolo (1-VID) na presença de sóis de sílica aquosos ultrafinas, essas partículas compostas, segundo os autores, são de grande interesse e com uso potencial, como revestimentos ambientalmente amigáveis duros, resistentes à abrasão e transparentes, desde que ajustado parâmetros como a transição vítrea.

RUBIO et al. (2005), prepararam híbrido PMMA/SiO₂ a partir de MMA e sílica coloidal monodispersas preparadas pelo método Stober. As superfícies das esferas foram modificadas com sucesso através de reação química com o TMSPM para compatibilizar os componentes orgânicos e inorgânicos da mistura de solução precursora. A diminuição na concentração na água mostrou sua interferência no tamanho final das nanopartículas, onde a razão molar de TEOS/H₂O/NH₄OH foi fixado em 0.2:6:1, 0.2:4:1, 0.2:3:0.7 e 0.2:2.5:0.6., obtendo partículas com 570, 375, 125 e 86nm de diâmetros respectivamente. Bons resultados com boas propriedades de homogeneidade, permeabilidade, dureza e aderência foram obtidos, e pode-se notar que os resultados foram melhores com a diminuição do tamanho das partículas.

AVILA-HERRERA et al. (2006), prepararam com sucesso monólitos híbridos PMMA/SiO₂ pelo processo sol-gel. Monólitos híbridos orgânico-inorgânico PPMA/SiO₂ foram preparados por sol-gel, utilizando-se tetraetoxissilano (TEOS) e metacrilato de metilo (MMA) como precursores e 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM) para compatibilizar os componentes orgânicos e inorgânicos. As propriedades térmicas das amostras foram obtidas através da aplicação de espectroscopia de lente térmica e suas propriedades mecânicas foram medidos pela profundidade da indentação na microdureza Vickers. Observou-se que a dureza dos monólitos híbridos têm valores entre aqueles de PMMA comerciais e um SiO₂ monólito de sol-gel . Este resultado é uma consequência do reforço produzido pelo componente de SiO₂ na matriz híbrido orgânico - inorgânico. A difusividade dos monólitos híbridos mostram um aumento apreciável no sistema híbrido com respeito

ao monólito de SiO₂ puro. O comportamento mecânico de monólitos foi fortemente influenciado pela relação SiO₂/PMMA ou trocando os teores de água:TEOS :etanol. Em resumo o trabalho concluiu que teores de sílica mais altos levaram a um aumento de dureza e valorização de módulo de elasticidade, enquanto conteúdos orgânicos maiores preveniram a formação de rachaduras durante os testes de indentação que é uma evidência de aumento de tenacidade à fratura.

HONG et al. (2007), através do agente de acoplamento MPS incorporaram covalentemente nanopartículas de sílica em matriz de PMMA por polimerização em solução. Depois disso, fatias de PMMA/SiO₂ foram preparados por polimerização em massa "*in situ*" utilizando nanopartículas de sílica modificadas acompanhadas de um iniciador. Os resultados mostraram que a temperatura de transição vítrea, a dureza superficial, resistência à flexão assim como resistência ao impacto do compósito PMMA/SiO₂ foram melhorados.

RIELLO et al. (2008), propuseram um método para a quantificação de fases individuais de um material amorfo multifásico usando uma técnica recentemente desenvolvida com base na difração raios-X de pó. O método de quantificação foi desenvolvido durante um estudo de um nanocompósito híbrido uma sílica-poli(metacrilato de metila) (PMMA/SiO₂) preparados por polimerização de metacrilato de metila na presença de SiO₂ amorfo ou misturando mecanicamente quantidades conhecidas dos materiais de SiO₂ e PMMA individuais e pré-polimerizados. Este trabalho é de grande interesse, pois materiais nanocompósitos abrangem uma ampla variedade de materiais cristalinos, semi-cristalinos e amorfos constituídos por fases diferentes que estão misturados na escala nanométrica. E as propriedades exibidas por tais materiais dependem não só das características das fases padrões individuais, mas também as suas morfologias resultantes quando combinados e as suas características interfacial. O resultado mostrou que apesar de composição idêntica, os padrões das duas amostras são diferentes e as diferenças estão relacionadas com o local de distribuição de duas fases.

ZHENG et al. (2009), sintetizaram e caracterizaram nanocompósitos de PMMA/SiO₂ preparadas por polimerização em suspensão "*in situ*". Ele utilizou também dois métodos de modificação para a nano-SiO₂: uma modificação foi por MPS (ou KH570) e álcool laurílico (12COH), enquanto o outro foi enxertia de PMMA sobre a superfície tratada de SiO₂ com KH570. Posteriormente foram preparadas

microesferas dos nanocompósitos os PMMA/SiO₂ por polimerização em suspensão “*in situ*” e denominados PMMA/SiO₂-12COH, PMMA/SiO₂-KH570 e PMMA/SiO₂-KH570-PMMA. Os resultados indicam que a presença e teor de SiO₂ têm um efeito importante sobre a forma e o tamanho das microesferas de nanocompósito, bem como o peso molecular do PMMA extraído. A enxertia de polímeros à superfície de SiO₂ mostrou-se um meio eficaz para o propósito na polimerização em suspensão “*in situ*”. Os nanocompósitos também tiveram suas propriedades térmicas melhoradas quando comparadas ao PMMA puro.

1.5.2 - Nanocompósitos de resinas de base acrílica com moléculas de POSS

Moléculas de POSS têm sido introduzidas à estrutura dos polímeros de forma covalente por meio de polimerização por radicais livres ou por meio de polimerização radicalar por transferência de átomos, principalmente em polímeros de PMMA para melhorar suas propriedades, como sua estabilidade térmica e suas propriedades de transição vítrea (AYANDELE et al., 2012) (KOPESKY et al, 2004), embora sabe-se também que a incorporação de POSS covalentemente em matrizes poliméricas podem melhorar as propriedades mecânicas por reforço de polímeros. (AYANDELE et al., 2012) (SHEA e LOY, 2001).

GAO et al. (2001), estudaram o comportamento mecânico em três séries de resinas puras metacrilada ou dimetacrilada pela incorporação de diferentes poliédricos silsesquioxanos oligoméricos (POSS) enxertados com metacrilato (POSS/MA). As bases das matrizes continham: a) copolímero de bis-GMA com POSS/MA, b) copolímero de 2-hidroxietyl metacrilato (HEMA) com POSS-MA e posterior co-polimerização com bis-GMA c) copolímero de t-butil metacrilato (t-BMA) ou 2-etilhexil metacrilato (EHMA) com POSS/MA e posterior co-polimerização com bis-GMA. As moléculas foram incorporadas nas matrizes com 5,10 e 15% em peso, porém apenas a concentração de 5% reduziu substancialmente a contração de polimerização em comparação às resinas puras. Os nanocompósitos b) e c) tiveram suas propriedades mecânicas (força de compressão e força de tensão de compressão) melhoradas, principalmente com 5% em massa de POSS, observando um decréscimo nas formulações com 10 e 15%. Entretanto, o composto a) não

apresentou melhoras significativas, levando os autores a concluírem a importância entre a miscibilidade entre os componentes POSS e a matriz.

ZHANG et al. (2002), observaram aumento considerável da tenacidade à fratura de blendas PS/PMMA após adição de copolímeros POSS/PMMA para concentrações com 5 e 8% em massa, e aumento em quase 10 vezes com 11%. Entretanto não se observou mudanças quando apenas moléculas simples de POSS foram adicionadas à interface. Os copolímeros aleatórios POSS/MA foram sintetizados e misturados com filmes finos homopoliméricos de poli(estireno) (PS) e PMMA para formar os nanocompósitos. Além disso, os autores estudaram os efeitos de moléculas de POSS, com radicais ciclopentil, sobre segregação de fase nas blendas PS/PMMA, e os resultados mostraram que estes copolímeros foram eficientes na compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis. A compatibilização ocorreu quando o POSS foi enxertado na rede polimérica e ocorreu uma interação positiva entre os grupos funcionais do POSS e os homopolímeros PS.

FONG et al. (2005), estudaram as propriedades mecânicas; resistência à flexão, módulo de Young e resistência à tração diametral, bem como contração volumétrica, o grau de conversão de ligações duplas de metacrilato e as taxas de fotopolimerização em compósitos restaurados odontológicos substituindo parcialmente ou totalmente o monômero básico bis-GMA por monômeros, tipo gaiola, POSS/MA e mantendo constante a concentração de TEGDMA. Os compósitos foram curados por polimerização via radicais livres foto-ativados. Os resultados mostraram que em pequenas substituições percentuais, fração mássica igual ou menor a 10%, no sistema de resina de bis-GMA com POSS-MA melhorou a resistência à flexão e módulo de elasticidade dos compósitos, mas grandes percentagens de substituição, fração mássica igual ou superior à 25% de resina, levaram à propriedades mecânicas menos desejáveis, baixa conversão das duplas ligações de metacrilato, e mais lenta taxa de fotopolimerização. Exames estatísticos indicaram também que a força máxima de flexão do compósito ocorreu quando 10% de fração de massa POSS/MA foi usado para substituir Bis-GMA, enquanto o módulo de elasticidade mais elevado ocorreu quando a fração de massa de POSS/MA foi de cerca de 2%.

DODIUK-KENIG et al. (2006), prepararam nanocompósitos utilizando dois materiais de POSS comerciais do tipo gaiola, enxertados com grupos

metacrilato (POSS/MA) ou grupo reativo, e octafenil (POSS/OC) ou grupo não reativo, que foram adicionados em compostos dentais de base acrílica e em sistemas adesivos. Os pré-polímeros tinham como base bis-fenol-A glicidildimetacrilato (BisGMA), 2-hidroxieta (HEMA) e tetraetilglicidilmetacrilato (TEGDMA). Os dois tipos de POSS foram incorporados nos compostos de base acrílica, em concentrações entre 1 e 4% em peso, e para os adesivos em concentrações entre 0,5 e 5% em peso. Como resultado, os compostos híbridos orgânicos/inorgânicos nanoestruturados exibiram as propriedades mecânicas e térmicas melhoradas, em casos onde o POSS foi adicionado em concentrações de até 2% em peso. Para além deste limiar de concentração, as propriedades diminuíram devido à aglomeração. No caso do POSS/MA, a Tg aumentou em 5°C, a resistência à compressão do composto em 7%, e a resistência ao cisalhamento de 36% e a contração foi reduzida em 28% em comparação com os compósitos dentários puros e adesivos. O POSS/OC afetou o adesivo dental de base acrílica e resina dental de forma diferente. Neste caso, o POSS/OC atuou como um agente de enchimento, reduzindo a resistência ao cisalhamento do adesivo dental e a força de compressão do compósito. Devido ao seu grande volume, ele reduziu a contração do sistema de acrílico após polimerização; a resistência à compressão foi reduzida em 20%, a resistência ao cisalhamento adesiva reduziu em 49% e a contração foi reduzida em 67%. Os resultados levaram os autores a concluir que os grupos funcionais enxertados nos POSS foram fatores dominantes nas propriedades adquiridas pelos compostos e adesivos.

WU et al. (2010), sintetizaram nanocompósitos dentais incorporados com POSS/MA. Onde foi examinado a dependência da fração mássica de monômero POSS/MA de 0 à 15% em matriz polimérica contendo 49.5% Bis-GMA, 49.5% TEGDMA, 0.5% CQ e 0.5% DMAEMA, nas propriedades físico-mecânicas, que incluíram contração volumétrica, resistência à flexão, módulo de flexão, resistência à compressão, módulo de compressão, dureza e energia de fratura de Vickers. Neste estudo, observou-se que as resinas compostas dentais polimerizadas com POSS/MA tiveram suas propriedades mecânicas e contração volumétrica melhoradas, entretanto, destacou-se o nanocompósito com 2% em massa POSS/MA incorporada à matriz polimérica, que aumentou a resistência à flexão em 15%, a resistência à compressão em 12%, o módulo de compressão em 4%, dureza

em 15%, energia de fratura em 56% e diminuiu de 3,53 para 3,10 a contração volumétrica.

ZHANG, C. et al., (2011), estudaram nanocompósitos de poliédricos oligomérico octavinil silsesquioxano (OVPOSS) e SiO_2 , funcionalizados com TMSPM, em matriz polimérica de PMMA autopolimerizável, a fim de determinar o efeito das partículas sobre a morfologia e as propriedades mecânicas. Os nanocompósitos foram preparados através da cura de resinas de PMMA autopolimerizável com soluções de MMA contendo 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 e 3% em peso de OVPOSS e SiO_2 modificadas, denominadas PMMA/POSS e PMMA/ SiO_2 , respectivamente. Por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, viu-se que a estrutura cristalina das moléculas de OVPOSS eram significativamente diferente dos agregados amorfos de SiO_2 funcionalizada. Nanocompósitos PMMA/ SiO_2 mostraram efeitos de reforço menor do que o esperado, baseado nas propriedades mecânicas de nanocompósitos contendo OVPOSS. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos PMMA/POSS foram superiores aos PMMA/ SiO_2 funcionalizados ao mesmo conteúdo. Os valores de dureza, resistência ao impacto e coeficiente de atrito dos nanocompósitos tiveram melhoras até concentrações de 2% em massa, porém começaram a decair em concentrações superiores. A diferença entre os compostos foram significativas, um exemplo disso foi para o ensaio de dureza onde o PMMA/POSS exibiu um valor de 152MPa e PMMA/ SiO_2 de 120MPa para as concentrações de 2%, onde esse valor foi máximo. Entretanto neste estudo os autores não fizeram a correlação dos resultados mecânicos com o polímero puro para melhor conclusão da eficiência das nanopartículas incorporadas.

1.6 – Caracterização da cinética reacional, nanômeros e nanocompósitos

1.6.1 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Irradiação Infravermelha refere-se de modo geral a região do espectro eletromagnético situada entre as regiões visível e micro-ondas. A região de maior

utilidade está na faixa entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (2,5 μm e 25 μm), conhecido como infravermelho médio.

A espectroscopia é baseada nas vibrações dos átomos, que podem ser classificadas em deformações axiais e angulares. O espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e a determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência ou comprimento de onda. Apesar do processo de absorção no infravermelho ser quantizado, o espectro costuma aparecer como uma série de bandas, em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis rotacionais e as linhas se sobrepõem dando lugar as bandas observadas, bandas de vibração-rotação. A frequência ou comprimento de onda de absorção de uma radiação depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos na estrutura do composto.

Cada frequência de absorção no espectro de infravermelho corresponde a uma frequência de vibração. As posições das bandas nos espectros podem ser apresentadas em comprimento de onda (μm) ou número de ondas (cm^{-1}) e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo décimo inverso da transmitância, ou seja, $A = \log_{10} (1/T)$. Termos semi-quantitativos ainda podem ser usados (F= forte, m= médio e f = fraco) (SILVERSTEIN et al., 2000).

A introdução de espectrofotômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) melhorou drasticamente a resolução dos espectros e minimizaram o tempo para obtenção dos mesmos. O FT-IR é baseado na noção de interferência de radiação entre dois feixes para originar um interferograma. Esses espectrofotômetros, diferentemente dos instrumentos de dispersão não utilizam monocromadores, assim a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo com excelente resolução. Além disso, os resultados são submetidos à conversão analógica-digital permitindo que os resultados de várias varreduras se combinem para diminuir os ruídos.

A técnica FT-IR é uma ferramenta poderosa e de grande importância analítica no meio científico, onde uma das grandes vantagens é que praticamente amostras em qualquer estado físico podem ser estudadas através uma escolha criteriosa de técnicas de amostragem e preparação (STUART, 2004).

1.6.2 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O MEV é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico, além da sua elevada profundidade de foco, é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50Å). Atualmente, existem instrumentos com até 1nm, enquanto que no ótico é de aproximadamente 0,5µm. O MEV ainda possui maior facilidade de preparação das amostras comparadas ao microscópio eletrônico de transmissão. A área ou o micro-volume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Esse feixe de elétrons é colimado por um conjunto de lentes eletromagnéticas e como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície a amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente, por detectores específicos, irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). As fontes de elétrons mais comumente usadas são filamentos de Tungstênio, ou filamento de Hexaboreto de Lantânio (LaB₆) ou um canhão de emissão de campo (FEG). O FEG utiliza uma agulha fina de Tungstênio, com raio menor que 100nm para emitir elétrons através de um forte campo eletromagnético em uma região altamente localizada, isso com um brilho de 1.000 a 10.000 vezes melhor que o filamento de Tungstênio convencional.

No MEV os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição da amostra (MALISKA, 2003).

1.6.3 – Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

O MET permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase. Seu mecanismo é mais complexo e seu processo resume-se em um feixe de elétrons, que percorre um conjunto de lentes eletromagnéticas e bobinas eletromagnéticas de deflexão, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mm Hg. Em seguida, uma lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Depois disso, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica. A tensão de aceleração utilizada depende do tipo do material e pode chegar até 1000kV, entretanto a média dos equipamento opera em 200kV para o estudo de materiais (cerâmicas, polímeros e metais).

As amostras utilizadas em MET devem ter espessura de 50 a 500nm, dependendo do material e da tensão de aceleração utilizada, e superfície polida e limpa dos dois lados. Além disso, durante a preparação, a amostra não deve ser alterada, como por exemplo, através de deformação plástica ou difusão de hidrogênio durante o polimento eletrolítico. A imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. O contraste nas imagens formadas no MET possui diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão.

Nos sólidos amorfos (contraste de massa), por exemplo, os polímeros termoplásticos, como o PMMA, durante a passagem de elétrons através de uma lâmina fina de sólido amorfo ocorrem o espalhamento dos elétrons em praticamente todas as direções. Este espalhamento é causado pela interação do elétron incidente com o núcleo dos átomos da amostra. Ele é mais intenso quanto mais denso for o material, mais espessa a amostra e maior o número atômico do material da amostra. Enquanto que para sólidos amorfos é razoável supor uma distribuição uniforme de elétrons espalhados, para sólidos cristalinos (difração) a transparência a elétrons depende das condições de difração que diferem bastante conforme a direção (PADILHA, PMI-2201).

1.6.4 – Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A termogravimetria consiste basicamente em acompanhar a variação de massa de uma amostra durante um intervalo de tempo enquanto faz-se variar uma taxa de aquecimento. Nem todos os eventos térmicos provocam uma alteração na massa da amostra, por exemplo: ponto de fusão, cristalização ou de transição vítrea, mas existem algumas exceções importantes que incluem a dessorção, absorção, sublimação, vaporização, oxidação, redução e decomposição. A TG é utilizada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica dos materiais sob uma variedade de condições e para examinar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. Obtido o termograma pode-se fazer uma derivada do mesmo (DTG) para melhor visualizar a perda de massa, a DTG é a variação da massa em relação à temperatura (dm/dt) e pode ser representada em função da temperatura ou do tempo. Além disso, a curva derivativa evita que as condições experimentais sejam alteradas o que poderia alterar as velocidades relativas das reações que se sobrepõem e levam a melhor resolução. Muitas vezes não é desejável alterar as condições experimentais otimizadas e, neste caso, as reações sobrepostas podem ser mais claramente resolvidas traçando a curva derivativa da TG. Entretanto uma curva DTG não contém mais informações do que a curva TG original (HATAKEYAMA e QUINN, 1999).

1.6.5 – Análises das propriedades mecânicas dos nanocompósitos

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes respondem às solicitações mecânicas aplicadas e a natureza desta resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e condições de processamento do polímero.

Os ensaios podem ser de curta ou longa duração, e a importância do tempo de solicitação está relacionada com o intervalo de tempo que o polímero precisa para responder a ela. A avaliação das propriedades mecânicas também pode ser feita de forma estática ou dinâmica, além disso, pode ser feita atingindo ou não a ruptura do material. Módulos elásticos, tensão e deformação no escoamento, tensão máxima, etc., são parâmetros caracterizados sem atingir a ruptura do

material, enquanto tensão e deformação na ruptura, resistência ao impacto, número de ciclos de vida sob fadiga, entre outros são determinadas no limite de resistência destrutiva do material.

Basicamente os materiais são classificados, quanto à fratura, em dúcteis ou frágeis. O material frágil sofre ruptura antes do material atingir a deformação plástica e o material dúctil apresenta um escoamento e uma deformação plástica antes de ocorrer a sua ruptura. O comportamento mecânico do polímero pode ser facilmente visualizado observando-se a sua curva tensão-deformação. Essas curvas apresentam aspectos característicos para cada tipo de ensaio, por exemplo, um mesmo polímero geralmente apresenta curvas diferentes para ensaio de tração e compressão (CANEVAROLO JR., 2006).

A dureza é outra importante propriedade dos materiais e que consiste em uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica. Duas técnicas comuns muito utilizadas para análise de microdureza são Knoop e Vickers, onde para cada ensaio um penetrador muito pequeno de diamante e com geometria piramidal é forçado contra a superfície da amostra. As cargas utilizadas são baixas, geralmente de 1 a 1000g, bem inferiores as dos ensaios Rockwell e Brinell. A impressão resultante é medida por um microscópio e convertida em unidade de dureza, no caso da microdureza Vickers em HV , sendo $HV = 1,854.P/d^2$, onde: P = Carga aplicada em Kg e d = diagonal em mm. Muito embora os equipamentos atuais façam a conversão automaticamente. É importante ressaltar que é necessário um meticuloso preparo de amostras, principalmente lixamento e polimento para assegurar uma impressão bem definida na superfície (CALLISTER JR., 2007).

2 – OBJETIVOS

- Obter nanopartículas esféricas de SiO_2 funcionalizadas a partir das reações de hidrólise e condensação do precursor tetraetilortosilicato (TEOS) com o agente de acoplamento 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM), tendo como meio reacional o monômero metilmetacrilato (MMA).
- Obter moléculas de silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS) a partir das reações de hidrólise e condensação do precursor, Metil trimetoxi silano (MTMS) funcionalizados com o agente de acoplamento 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM), tendo como meio reacional o monômero metilmetacrilato (MMA).
- Obter nanocompósitos, de matriz polimérica de PMMA com as nanopartículas sintéticas funcionalizadas, PMMA/ SiO_2 e PMMA/POSS, em diferentes concentrações inseridas por polimerização “pó-líquido” em massa “*in situ*” via radical livre e termicamente ativadas do PMMA pré-polimerizado com os sistemas contendo sílica coloidal (Polimerização “pó-líquido”).
- Caracterizar as propriedades mecânicas adquiridas pelos nanocompósitos por ensaios de flexão de três pontos, compressão axial e microdureza superficial Vickers.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Síntese das NPs SiO₂ e moléculas de POSS funcionalizadas

As NPs SiO₂ e moléculas de POSS foram produzidas com base na síntese descrita por Stöber et al. (1968) ou seja, a partir das reações controladas de hidrólise e condensação do precursor TEOS (SIGMA ALDRICH). Entretanto, outros dois precursores foram utilizados; o MTMS (EVONIK) e MTMPS (RUDNIK COM. PRODUTOS QUÍMICOS LTDA), e o meio reacional utilizado foi o solvente orgânico MMA (PROQUIGEL QUÍMICA S.A.), substituindo o tradicional meio alcoólico por ele proposto bem como o catalisador, substituindo a amônia por solução aquosa de HCl 3,5% (Sol. HCl). Durante as sínteses manteve-se a temperatura do sistema reacional constante em 30 ±1°C.

Oitenta por cento (80%) da massa total de MMA (160g) mais a solução HCl 3,5%, em quantidade específica para cada formulação (TABELA 2), foram colocados em um balão de fundo chato de duas bocas sob forte agitação por 1 hora em um agitador magnético com aquecimento e controlador de temperatura. Em outro recipiente foram misturados os 20% restantes do MMA + TEOS ou MTMS + MTMPS e homogeneizados em outro agitador magnético por 10 minutos antes de serem adicionados à solução Sol. HCl + MMA. A razão em número de mols entre TEOS ou MTMS: MTMPS: Sol. HCl foi de 1:1:1, variando-se a concentração dos precursores em 0,02M, 0,1M e 0,2M em 200,0g de MMA conforme TABELA 2. Misturou-se então as duas soluções mantendo o sistema sob agitação por mais 1 hora e aguardou-se 1 e 7 dias para fazer a polimerização e preparo dos nanocompósitos, armazenando a solução em uma sala condicionada, com temperatura ambiente (23°C ±1°C) Este procedimento foi repetido para todas as formulações.

TABELA 2 – Nomenclaturas dos sistemas e as respectivas quantidades molares dos precursores utilizados para 200g de MMA.

| | TEOS | MTMS | TMSPM | Sol. HCl 3.5% |
|-----|----------|----------|----------|---------------|
| T1 | 0.02 mol | - | 0.02 mol | 0.02 mol |
| T5 | 0.1 mol | - | 0.1 mol | 0.1 mol |
| T10 | 0.2 mol | - | 0.2 mol | 0.2 mol |
| M1 | - | 0.02 mol | 0.02 mol | 0.02 mol |
| M5 | - | 0.1 mol | 0.1 mol | 0.1 mol |
| M10 | - | 0.2 mol | 0.2 mol | 0.2 mol |

3.2 – Preparo dos nanocompósitos

Para o processo de preparo dos nanocompósitos PMMA/SiO₂ e PMMA/POSS, utilizou-se um processo de polimerização utilizado principalmente em laboratórios odontológicos, conhecido como processo de polimerização “pó-líquido”(ANUSAVICE, 2005a). O processo consiste na polimerização via radical livre termicamente ativado, onde uma parte de resina, aproximadamente 2/3 em volume, que já se encontra pré-polimerizada (PMMA) e em forma de pó, é misturada com 1/3 em volume de monômero puro (MMA). Neste trabalho utilizamos 2/3 em massa para o pó e o MMA puro foi substituído pelos sistemas contendo sílicas coloidais preparados anteriormente. Os nanocompósitos foram preparados em forma de blocos com 150 mm de diâmetro e 16 mm de espessura, através da mistura de 200g da resina PMMA em pó com 100mL do MMA contendo sílica coloidal. Um sistema próprio, criado pela empresa VIPI, foi utilizado para homogeneizar o material que posteriormente foi colocado em um molde de alumínio (FIGURA 8) e deixado descansar por 3 horas. O material foi então prensado a 14 MPa por 5 minutos e depois levado a estufa para curar por 16 horas à 45°C. Porém, a mistura pode ser feita em uma cuba de alumínio e homogeneizada manualmente com uma espátula por alguns minutos e prosseguir com o procedimento descrito acima.

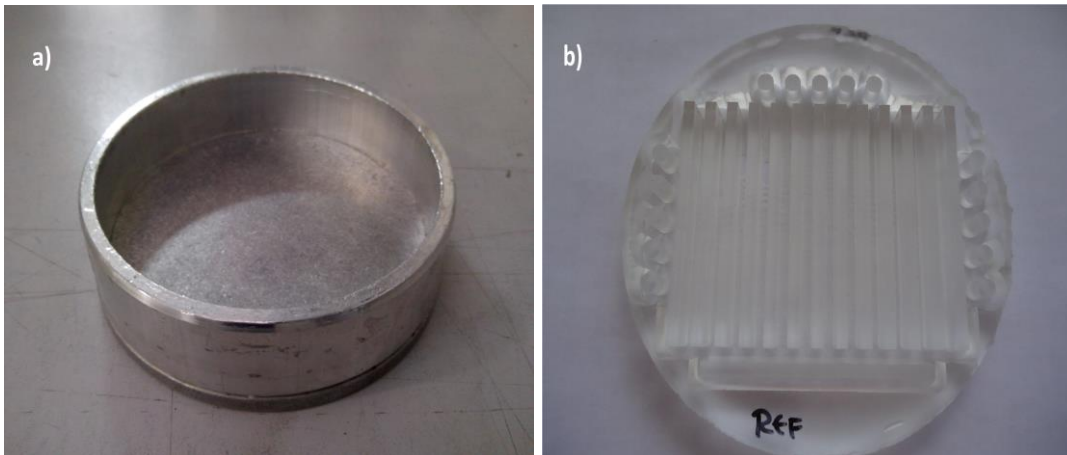


FIGURA 8 - a) molde de alumínio utilizado para polimerização b) bloco polimerizado e com os corpos de prova após processo de usinagem.

3.3 – Caracterizações

3.3.1 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A síntese das NPs SiO_2 foram acompanhadas por espectroscopia FT-IR em um equipamento da Perkin Elmer, modelo *Spectrum One* com acessório ATR. Foram feitas 16 varreduras na região $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ com resolução 4 cm^{-1} . As varreduras foram feitas após 1 hora do início da síntese ($t=0$), após 1 dia ($t=1$) e 7 dias da síntese ($t=7$).

3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das NPs foram analisadas utilizando um microscópio Inspect F50, da FEI, com canhão de emissão de elétrons por emissão de campo (FEG – Field Emission Gun). As NPs foram previamente “lavadas” (5 vezes) e centrifugadas (à 4000rpm por 15 minutos após cada “lavagem”) em etanol anidro na proporção inicial de 1:1 com aumento gradativo de etanol, na tentativa de remover o monômero e qualquer outro resíduo decorrente da síntese. Posteriormente $10\mu\text{L}$ foram depositadas em grades de cobre cobertas com uma fina camada de carbono, que foram previamente imersas, vagarosamente e repetidas vezes, em

triclorometano e acetona para retirada da camada superficial de polímero. Deixou-se secar por 2 horas em temperatura ambiente. As micrografias foram obtidas pela aquisição de elétrons secundários ou utilizando o modo de transmissão-varredura (STEM - Scanning Transmission Electron Microscopy) com aceleração de voltagem de 20kV.

Utilizou-se também o microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo (LV-MEV), modelo TM-3000, da HITACHI. Em uma fita de carbono adesiva dupla face foi gotejado 10 μ L de cada sistema, sem “lavagem”, nos intervalos pré-definidos, após 1 e 7 dias. Esperou-se a evaporação do monômero por no mínimo 12h em temperatura ambiente antes das análises. A aceleração de voltagem utilizada foi de 15 KV.

3.3.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas em um microscópio TECNAI, da FEI. As amostras utilizadas foram as mesmas preparadas previamente para a análise no MEV, onde, 10 μ L de cada sistema, “pós-lavagens”, foram depositadas em grades de cobre cobertas com uma fina camada de carbono após a remoção da camada superficial de polímero com repetidas lavagens em triclorometano e acetona. Após gotejar a amostra na grade de cobre, deixou-se secar por 2 horas em temperatura ambiente. As micrografias foram obtidas por campo claro, com aceleração de voltagem de 200 kV.

3.3.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a degradação térmica dos nanocompósitos utilizou-se um analisador de termogravimetria NETZSCH, modelo TG 209 F1, com taxa de aquecimento 10 $^{\circ}$ C/min entre 25 $^{\circ}$ C e 700 $^{\circ}$ C em atmosfera de ar sintético com fluxo 30ml/min.

3.3.5 – Análise das propriedades mecânicas

Para os ensaios mecânicos, os corpos de prova foram preparados pela usinagem dos blocos polimerizados, em um centro de usinagem ROMI, modelo D800, com as dimensões específicas de cada ensaio e condicionadas por 50h \pm 2h em água deionizada à 37°C \pm 1°C. Os ensaios foram realizados logo após o condicionamento, seguindo procedimento da *International Organization for Standardization* (ISO), número da norma 20795-1:2008.

3.3.5.1 – Flexão de três pontos

Os corpos de prova para o ensaio de flexão tinham dimensões de 64,0mm x 10,0mm x 3,3mm (\pm 0,2 mm) e foram flexionados em uma máquina de teste Tinius Olsen, modelo H25KL, com célula de 5kN.

3.3.5.2 – Compressão Axial

Os corpos de prova para o ensaio de compressão tinham dimensões 10,0mm x 5,0 mm (\pm 0,2 mm) e foram comprimidos em uma máquina de teste Tinius Olsen, modelo H25KL, com célula de 5kN.

3.3.5.3 – Microdureza Superficial Vickers

Para o ensaio de microdureza superficial, utilizou-se os mesmos corpos de prova preparados para o ensaio de flexão, entretanto eles foram previamente lixados manualmente com leves movimentos circulares sob água corrente, com lixa d'água 600, 1200 e 2000, por 2 minutos em cada lixa. Fez-se então o polimento com abrasivo VipiBril® em uma politriz odontológica utilizando uma flanela limpa e deixou-se os corpos de prova em banho ultrassônico por 10 minutos. Após condicionamento, as indentações foram feitas no microdurômetro Micromet 5114, da Buehler, com carga de 100gf, aplicada por 30s, e as medições foram feitas imediatamente após cada indentação, em no máximo 15 segundos.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Síntese das Nanopartículas de SiO₂ e Moléculas de POSS

Neste trabalho, as nanopartículas foram sintetizadas pelas sucessivas reações de hidrólise e condensação dos precursores TEOS ou MTMS, com TMSPM, por catálise ácida com solução HCl 3,5% utilizando o monômero de MMA como meio homogeneizante. O tipo e a influência de catalisadores (POPE e MACKENZIE, 1986) (KARMAKAR et al., 2000) bem como a influência de alguns solventes (BRINKER, 1988) e as concentrações de água, precursores e catalisadores, (ARANTES et al., 2012) (BOGUSH et al., 1988) já foram estudadas, para demonstrar as características adquiridas pelas partículas. Entretanto, nenhum trabalho foi encontrado relatando a utilização do monômero MMA como meio homogeneizante para síntese e seus efeitos na cinética e características finais das nanopartículas. Além disso, uma posterior polimerização “*in situ*” para formar os nanocompósitos PMMA/SiO₂ ou PMMA/POSS, bem como a funcionalização direta das partículas, utilizando o TMSPM como precursor, evitando assim uma etapa, geralmente designada de tratamento superficial, onde o agente de acoplamento silano é incorporado à superfície de nanopartículas em uma etapa posterior à síntese das mesmas, a princípio também não possuem relatos na literatura para efeitos comparativos específicos.

Depois de alguns testes percebeu-se que eram necessárias algumas adaptações, principalmente devido a imiscibilidade do sistema inicial, fez-se então uma primeira homogeneização entre o monômero MMA e Sol. HCl, que teve como intuito facilitar a posterior reação de hidrólise dos precursores, dispersando melhor as gotículas de água. Após essa homogeneização, os precursores que também foram homogeneizados previamente, foram adicionados ao sistema sob mais 1 hora de agitação. A intenção era que o sistema não atingisse a fase gel rapidamente, e a opção de produzir os corpos de prova após 1 dia foram para que haja num futuro um intervalo para a realização de testes que controlem a qualidade de produção no âmbito industrial, se necessário. O preparo após 7 dias deu-se com a intenção de observar a repetibilidade dos ensaios e indiretamente a estabilidade dos sistemas.

O acompanhamento da cinética reacional teve como finalidade, além de uma análise qualitativa do controle reacional que permitisse visualizar a hidrólise

e condensação dos precursores, verificar as possíveis mudanças no sistema no decorrer de uma semana, período esse em que foram preparados os nanocompósitos, e se possível, definindo as mudanças que ocorrem na transição do estado sol-gel. MATOS et al. (1992), acompanharam por espectroscopia vibracional, Raman e Infravermelho, a transformação do TEOS para sílica gel e vidro. Foi realizado o acompanhamento do tempo de evolução da hidrólise e condensação do TEOS em meio alcóolico por catálise ácida. A extensão da hidrólise foi observada por mudanças na intensidade de bandas ativas do TEOS em 793cm^{-1} (Si-O, estiramento assimétrico), 1102cm^{-1} (C-O, estiramento assimétrico), 1168cm^{-1} (CH_3) 1400cm^{-1} (CH_2). Já RUBIO, F. et al. (1998) utilizaram espectroscopia FT-IR, a fim de determinar a hidrólise de TEOS, quando não se adiciona catalisador e, por conseguinte, as reações de hidrólise e polimerização ocorrem simultaneamente. Eles propuseram um método para saber quando o TEOS é hidrolisado embora a polimerização não fosse concluída e o estado sol não gelificado. A hidrólise foi seguida pelas bandas 1168 e 812cm^{-1} , ambas as bandas são características do grupo etoxi da molécula TEOS, que diminuíam continuamente com o tempo de reação, e elas desaparecem após aproximadamente 24h mostrando a hidrólise completa. As bandas localizadas em 1200 e 1147cm^{-1} foram atribuídos à polimerização dos grupos Si-OH, formando ligações Si-O-Si em estruturas cíclicas ou lineares, respectivamente. Dentre outras observações, uma banda localizada a 790cm^{-1} , com alguma sobreposição com a banda 812cm^{-1} . A banda de 790cm^{-1} foi atribuída ao estiramento assimétrico SiO_4 , que se estende em TEOS e flexão Si-O-Si em SiO_2 . Observou-se uma grande redução nas primeiras horas de reação, o que é um resultado da hidrólise de TEOS e depois a redução é lenta devido à polimerização de grupos Si-OH para formar ligações Si-O-Si em estruturas cíclicas ou lineares. Esta banda não desaparece devido à formação de ligações Si-O-Si. Já o trabalho de PARK et al. (2008), reporta as frequências de IR previstas para diversas estruturas de poli(silsesquioxanos) (POSS) do tipo gaiola ou rede aberta, obtidos por cálculos de química quântica com espectros calculados com os experimentais, destacando as diferenças nas intensidades das bandas de absorção na região de $1050\text{-}1150\text{cm}^{-1}$ que são referentes as vibrações de alongamento assimétricas Si-O-Si. Além disso, com base nos espectros de IR calculados, elucidam as microestruturas de POSS com vários substituintes orgânicos: metila, isobutila e um grupo fenila como função da temperatura de conversão térmica (cura).

Os trabalhos mencionados acima, mais a literatura de SILVERSTEIN et al. (2000) e STUART (2004), auxiliaram na interpretação dos espectros infravermelhos obtidos. Porém, devido a grande quantidade de bandas sobrepostas e mascaradas principalmente pelos estiramentos das moléculas do monômero MMA, e devido a região do espectro varrida (600 a 4000cm^{-1}), nem todas as regiões características puderam ser observadas. Além disso, as mudanças puderam ser observadas com mais facilidade nos sistemas que continham maiores concentrações dos precursores, devido ao mesmo fato da sobreposição das bandas do solvente orgânico MMA. Assim, os espectros utilizados como padrão de observação para acompanhar a cinética reacional apresentados nesta discussão são representados pelos sistemas de maior concentração, T10 ou M10.

As primeiras análises foram feitas qualitativamente e as principais mudanças observadas nos espectros do acompanhamento cinético para ambos os sistemas, TEOS ou MTMS, foi a diminuição do estiramento da banda em 792cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico SiO_4 , confirmando a hidrólise dos precursores, e ao alargamento da banda em 1080cm^{-1} , que indica a formação da rede Si-O-Si (FIGURA 9) para o sistema contendo NPs SiO_2 e em 793cm^{-1} (estiramento assimétrico SiO_4) e 1086cm^{-1} para o estiramento Si-O-Si do sistema contendo moléculas de POSS (FIGURA 10). E, como já descrito anteriormente, outras bandas características poderiam ter sido observadas se os nanômeros estivessem isolados do solvente orgânico, como a diminuição da intensidade em 1168 e 812cm^{-1} , para observar o processo de hidrólise ou a evolução da policondensação de grupos Si-OH que podem ser seguidas pelas bandas situadas em 1200 e 1147cm^{-1} e que correspondem alongamentos assimétricos em estruturas cíclicas e lineares Si-O-Si, respectivamente (RUBIO, F. et al., 1998).

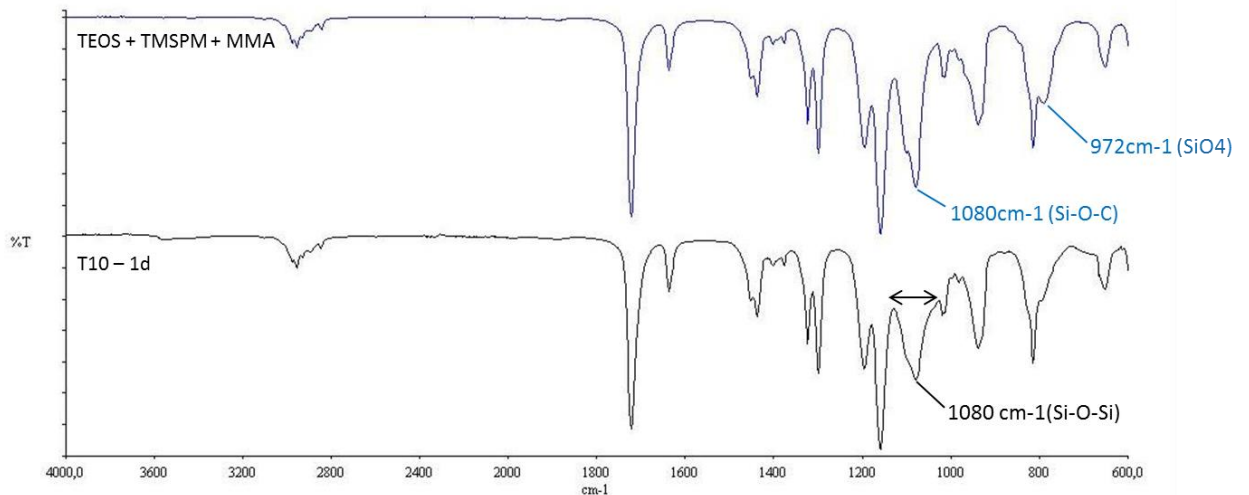


FIGURA 9 – Espectros de infravermelho; superior referente aos precursores e meio homogêneo (monômero MMA) e inferior referente ao sistema T10 após 1 dia.

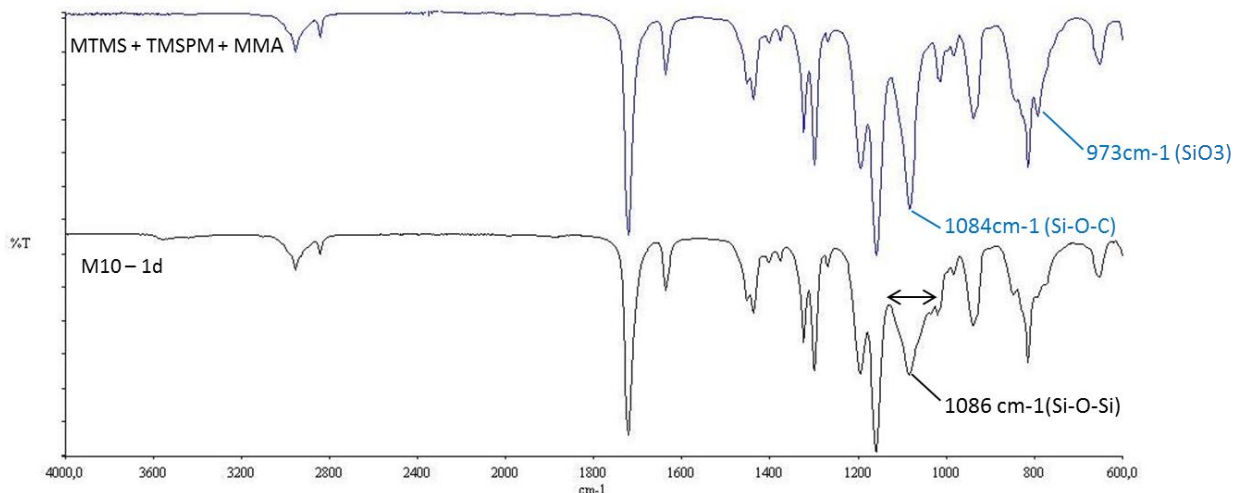


FIGURA 10 – Espectros de infravermelho; superior referente aos precursores e meio homogêneo (monômero MMA) e inferior referente ao sistema M10 após 1 dia.

Através do cálculo da área total da região referente ao pico 1080cm^{-1} para os sistemas T1, T5 e T10 e 1086cm^{-1} para M1, M5 e M10 (TABELAS 2 e 3, respectivamente), foi possível observar que houve um aumento dessa área nos 3 intervalos, após 1 hora, 1 dia e 7 dias das sínteses, o que confirma o alargamento dos picos nos espectros, indicando um aumento das reticulações Si-O-Si, e que nos remete a uma transição do sistema para a fase gel.

TABELA 3 – Área referente à região da banda 1080cm^{-1} dos sistemas T1, T5 e T10.

| Amostra | Área Total (%T.cm⁻¹) |
|----------------|--|
| T1 – 1hora | 4030,15 |
| T1 – 1dia | 5740,21 |
| T1 – 7 dias | 6080,73 |
| T5 – 1hora | 5815,91 |
| T5 – 1dia | 6111,25 |
| T5 – 7dias | 7229,88 |
| T10 – 1hora | 6734,36 |
| T10 – 1dia | 6871,87 |
| T10 – 7dias | 7165,94 |

TABELA 4 - Área referente a região da banda 1086cm^{-1} dos sistemas M1, M5 e M10.

| Amostra | Área Total (%T.cm⁻¹) |
|----------------|--|
| M1 – 1hora | 5774,50 |
| M1 – 1dia | 5330,79 |
| M1 – 7 dias | 6541,61 |
| M5 – 1hora | 5895,61 |
| M5 – 1dia | 6197,41 |
| M5 – 7dias | 7730,06 |
| M10 – 1hora | 5699,54 |
| M10 – 1dia | 6912,69 |
| M10 – 7dias | 7500,08 |

Na caracterização morfológica das NPs SiO₂, através das micrografias obtidas pelo LV-MEV (FIGURA 11), foi possível notar um aumento do número e do tamanho dos aglomerados dos sistemas preparados após 1 (1d) e 7 (7d) dias, porém, não foi possível medir com exatidão os mesmos pela baixa nitidez das imagens, conseqüência da baixa resolução do microscópio. Notou-se também que o tamanho de partículas e/ou aglomerados aumentaram com o aumento da concentração dos precursores.

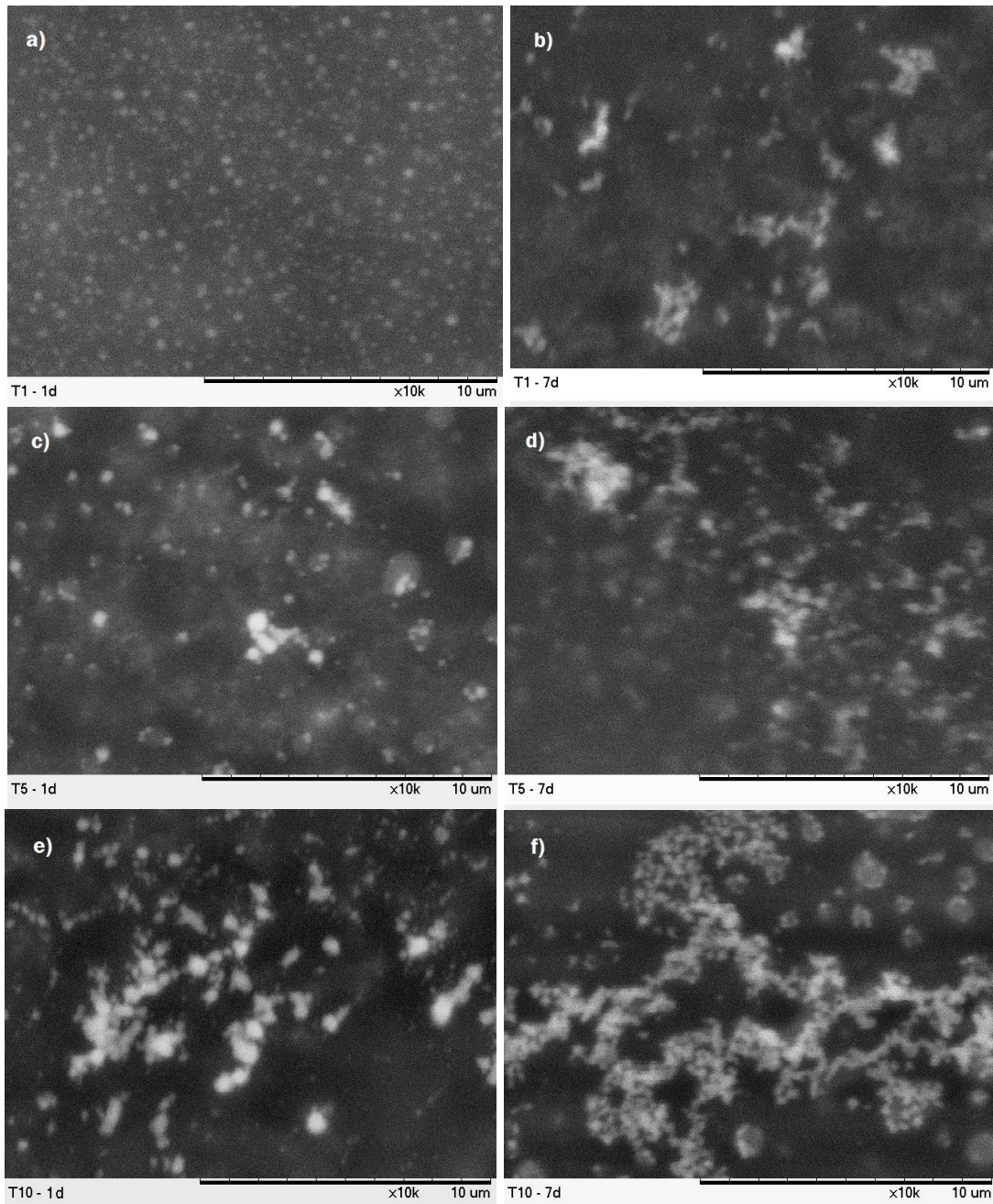


FIGURA 11 – Micrografias dos sistemas obtidos por LV-MEV: a) T1 (1d), b) T1 (7d), c) T5 (1d), d) T5 (7d), e) T10 (1d) e f) T10 (7d) – Mag: 10.000x, 15Kv

Mas foi possível observar pela micrografia do FEG-MEV (FIGURA 12), que os aglomerados encontrados eram compostos por partículas muito pequenas. Porém, não podemos afirmar se este era o tamanho destas logo após cessar a agitação da síntese, pois, não sabemos também se houve coalescência e agregação das mesmas durante o processo de centrifugação ou nesse primeiro intervalo (24 horas) e que podem ter contribuído para tais dimensões.

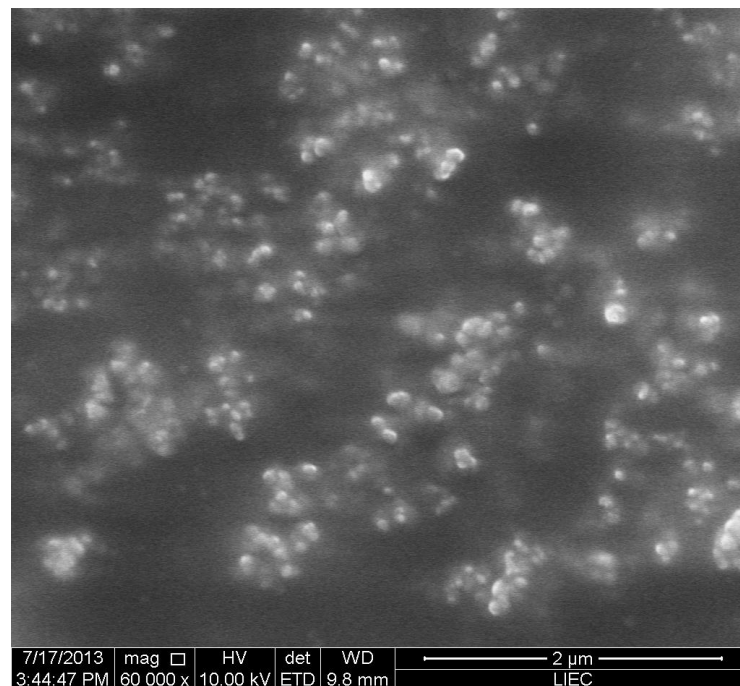


FIGURA 12 – Micrografia obtida por FEG-MEV do sistema T1 (1d) – Mag: 60.000x, 10Kv.

Na caracterização morfológica das moléculas de POSS, através das micrografias obtidas pelo LV-MEV (FIGURA 13), notou-se também um aumento do número e do tamanho dos aglomerados dos sistemas preparados após 1 e 7 dias, porém, a baixa nitidez e resolução das imagens impossibilitaram eles fossem mensurados. O tamanho das partículas e/ou aglomerados também aumentaram com o aumento da concentração dos precursores, e observou-se claramente que o tamanho médio das partículas era bem maior que os das NPs de SiO₂, principalmente para as maiores concentrações, comparando M5 x T5 e M10 x T10.

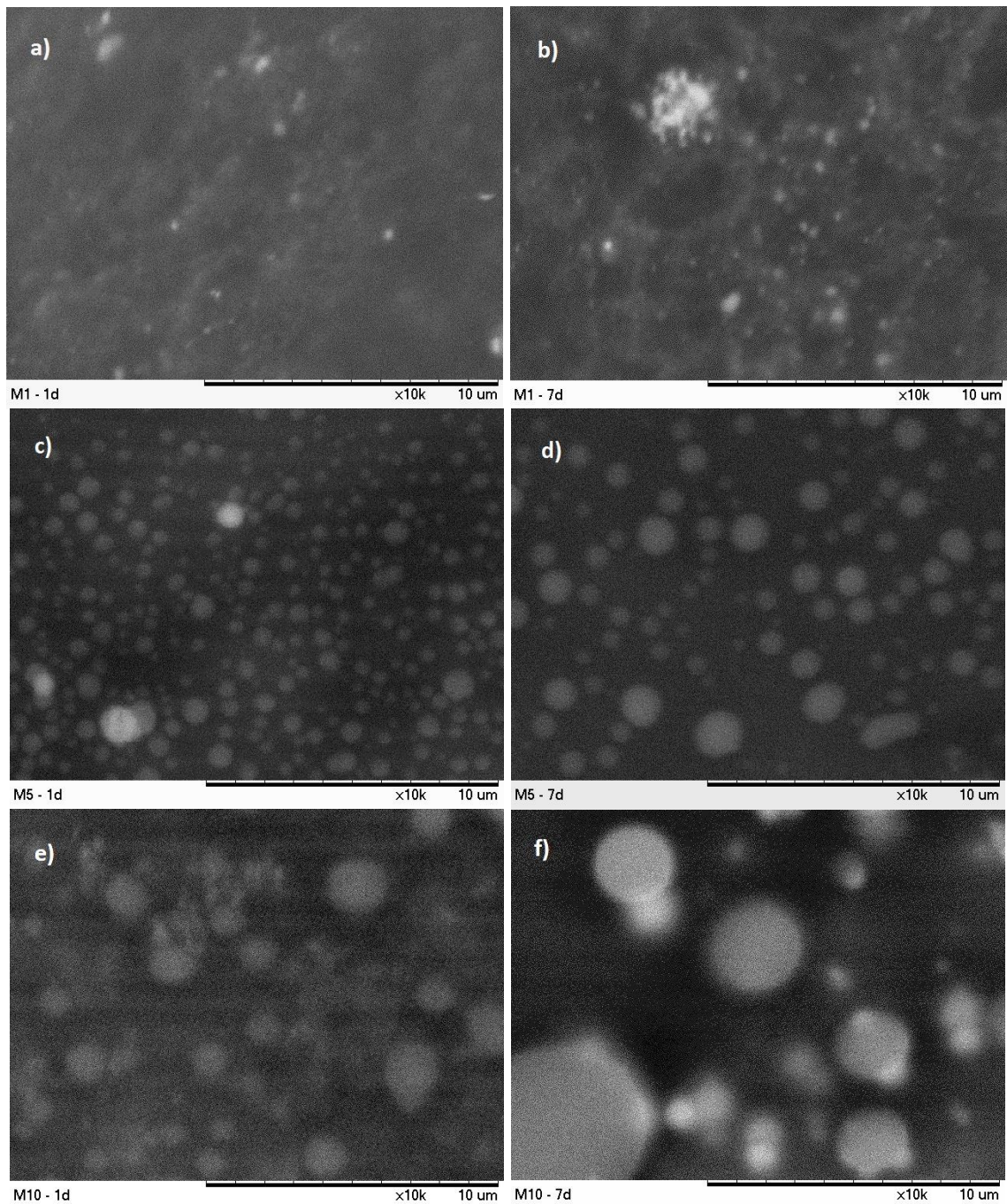


FIGURA 13 - Micrografias dos sistemas obtidos por LV-MEV: a) M1 (1d), b) M1 (7d), c) M5 (1d), d) M5 (7d), e) M10 (1d) e f) M10 (7d) – Mag: 10.000x, 15Kv

Trabalhos anteriores já mostraram que o tamanho das partículas pode ser controlado variando a concentração de água, catalisador e do precursor, em especial o TEOS (ARANTES et al., 2012) (FERREIRA, 2004) (KARMAKAR et al., 2000). Analisando as micrografias ainda das FIGURAS 11 e 13, principalmente, nas formulações de maiores concentrações: T5, T10, M5 e M10, notou-se que houve grande polidiversividade no tamanho das partículas. A provável razão da

polidispersividade e do aumento de tamanho das partículas conforme se aumentou a concentração, se deve ao aumento da concentração de água (decorrente da Sol. HCl) dispersa no monômero e conseqüentemente aumento da concentração dos precursores, já que a razão molar Precursores/Sol. HCl foram constantes. LAMER e DINEGAR (1950) propuseram um modelo para nucleação e crescimento de nanopartículas, em uma nucleação homogênea, em que a nucleação acontece em uma etapa única e rápida, que acontece quando a concentração das espécies alcança a supersaturação crítica. Então, os núcleos podem crescer uniformemente por difusão do soluto da solução para a superfície dos núcleos até que o tamanho final seja atingido. Assim, para obtenção de amostras monodispersas, é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente a fim de evitar que novas etapas de nucleação possam ocorrer durante a etapa de crescimento (ARANTES, 2012). O que explica a menor dispersão de tamanho dos sistemas T1 e M1, onde baixas concentrações dos precursores foram utilizadas.

Pelo modo de transmissão-varredura (STEM) do FEG-MEV e imagem de campo claro obtido por MET (FIGURA 14) foi possível observar um possível processo de coalescência das moléculas de POSS preparadas após 24h, mas não sabemos o quanto isto afetou no tamanho das partículas observadas, pois elas provavelmente já passaram por uma etapa de difusão durante esse primeiro período (24h).

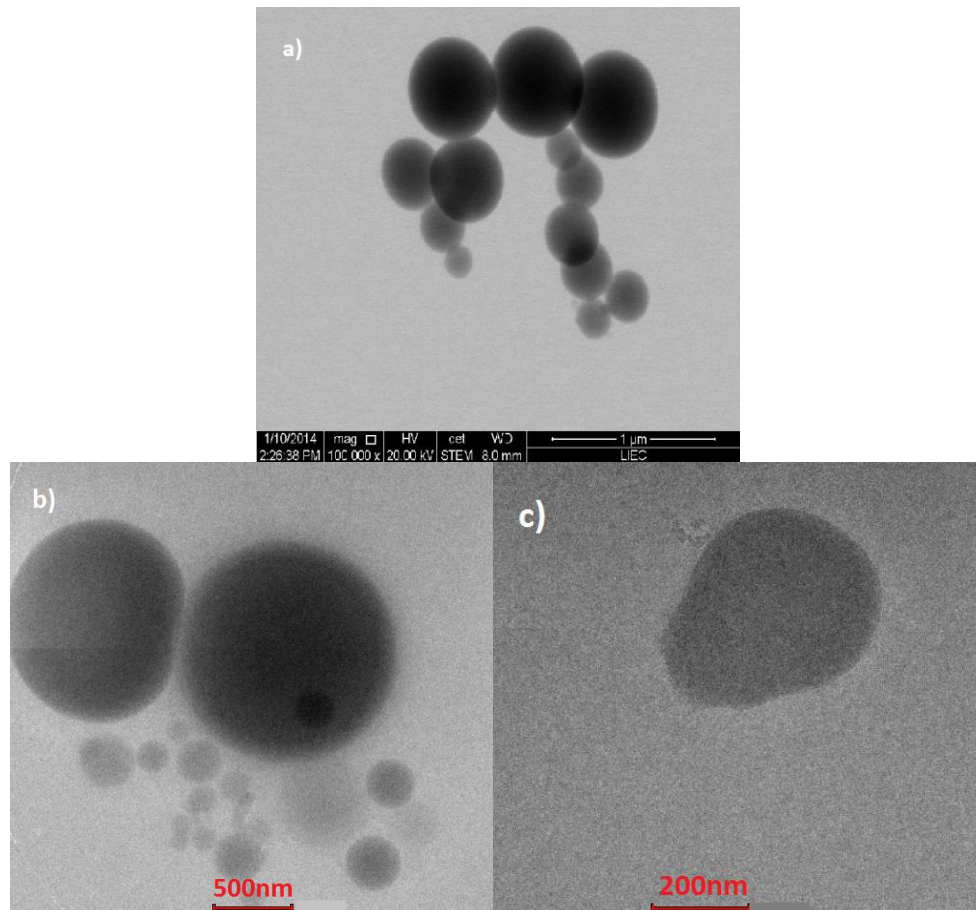


FIGURA 14 – Micrografias obtidas por: a) modo STEM, do FEG-MEV do sistema M1 (1d), b) e c) imagens de campo claro obtidas por MET do sistema M1 (1d)

Para entender um pouco sobre o processo de coalescência; sabe-se que o maior núcleo de colisão é entre uma partícula pequena com elevada mobilidade e uma partícula maior que apresenta uma secção transversal grande de colisão. No entanto, a maioria dos modelos de coalescência está limitada à análise de tamanhos de partículas equivalentes. HAWA A E ZACHARIAH (2005), estudaram o mecanismo de coalescência de nanopartículas de tamanhos desiguais. Simulações clássicas de dinâmica molecular utilizando o potencial Stillinger-Weber foram conduzidas para estudar o comportamento da coalescência de nanopartículas de silício de tamanho desiguais. Dentre os resultados, eles observaram que o processo de difusão dominou na coalescência de partículas sólidas de tamanho semelhantes e o processo de coalescência tornou-se mais rápido quando a relação de dois tamanhos de partículas (menor/menor) se aproxima de zero, e que os tempos de coalescência característica são independentes da relação de volume dos parceiros coalescentes. A FIGURA 15 mostra um esquema da difusão entre

partículas sólidas de Silício e permite fazer comparações para pressupor a coalescência, principalmente entre os nanômeros dos sistemas contendo moléculas de POSS, conforme revelam as imagens da FIGURA 14.

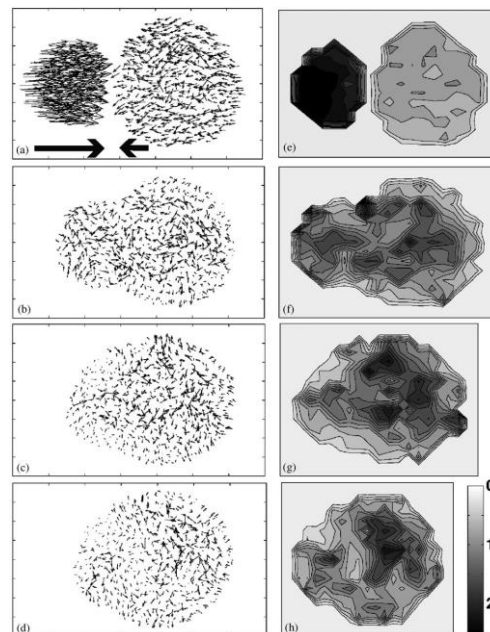


FIGURA 15 - Evolução temporal dos vetores de velocidade atômica (a–d) e gráficos de contorno da velocidade (e–h) mostrado como uma fatia da seção transversal de espessura $0,5 \text{ nm} < y < 0,5 \text{ nm}$, durante um evento de coalescência de uma partícula sólida a 1000 K, com um razão de volume de 0,25. (a,e) $t = 0 \text{ ps}$, (b,f) $t = 50 \text{ ps}$, (c,g) $t = 200 \text{ ps}$, and (d,h) $t = 300 \text{ ps}$. (HAWA A E ZACHARIAH, 2005).

4.2 - Preparo dos nanocompósitos PMMA/SiO₂ e PMMA/POSS

O processo descrito para o preparo dos nanocompósitos, envolveu um processo comum na área odontológica utilizado para minimizar os efeitos de contração que o MMA sofre durante o processo de polimerização, utilizando 2/3 em vol. do polímero de PMMA em pó com 1/3 vol. do monômero MMA. Quando o monômero e o polímero são misturados, 5 estágios distintos descrevem o processo de interação polímero/monômero antes do material ser polimerizado: 1) arenoso; 2) fibrilar; 3) plástico; 4) borrachóide ou elástico e 5) denso ou rígido. Resumidamente, no estágio arenoso não se tem nenhuma reação molecular, e esta se inicia apenas no segundo estágio, fibrilar, onde o monômero ataca individualmente a superfície das pérolas poliméricas e algumas cadeias poliméricas ficam dispersas no monômero desenrolando várias cadeias poliméricas e aumentando a viscosidade da mistura. No estágio plástico o número de cadeias poliméricas em solução aumenta,

e assim uma enorme quantidade de monômeros e polímeros dissolvidos é formada. Esta etapa é a ideal para moldagem e compressão. Já no estágio borrachóide, o monômero é dissipado por evaporação e maior penetração nas pérolas poliméricas remanescentes, e nesta etapa o material não escoava livremente não podendo ser moldada pelas técnicas convencionais (PHOENIX, 2005).

Destaca-se desse já, que não houve nenhum relato encontrado no levantamento bibliográfico que citasse tal processo para incorporação de nanômeros de qualquer identidade em matrizes poliméricas, para tomar qualquer parâmetro de preparo como referência ou mesmo para comparação dos resultados obtidos. E a preferência em utilizar a razão do PMMA em massa se deve ao fato de se ter um controle da quantidade do material utilizado, pois a granulometria da resina pode alterar a fração mássica por volume, e o que pode ser relevante em baixos volumes poderia se tornar interferente neste trabalho.

Sabendo-se que as propriedades físicas dependem fortemente do grau de conversão (LEE et al., 2002), antes da cura do material fez-se necessário um longo tempo de descanso (3 horas) para que o monômero + nanômeros pudessem penetrar nas pérolas poliméricas, porém notou-se que quanto maior a concentração dos sistemas, maior era o tempo para absorção do monômero, ou seja, para que estes penetrassem nas pérolas do PMMA, mas como o intuito não era averiguar a influência desse tempo, mesmo porque não se conhece o tempo exato para que isto aconteça, o mesmo procedimento foi seguido para todas as composições. Então, fez-se a cura do material em baixa temperatura (45°C) e elevado tempo de polimerização (16 horas) para garantir que a polimerização fosse eficiente, minimizando o efeito de monômeros residuais e o aparecimento de microbolhas. Em todos os blocos, desde as baixas até as mais elevadas concentrações utilizadas, observou-se que todos os blocos continuavam translúcidos, o que permitiu concluir que aparentemente as dispersões dos sistemas foram eficientes.

O dimensionamento dos corpos de prova utilizados nos ensaios de flexão, bem como o processo de acondicionamento antes de todos os ensaios seguiram as diretrizes da norma ISO 20795-1:2008, que classifica os polímeros e copolímeros para base de prótese e especifica as suas necessidades. Ela também especifica os métodos de ensaio a serem utilizados para determinar a conformidade com estes requisitos. Como as resinas de acrílico têm a tendência de absorver água

pelo processo de embebição, e essa sorção de água e fluidos bucais alteram as dimensões das próteses de acrílico além de contaminá-las (LUIZ, et. al, 2013), o acondicionamento tem o intuito de simular essas possíveis alterações.

Sabe-se que na degradação térmica do PMMA o processo de degradação é uma reação radicalar em cadeia envolvendo iniciação, despropagação, transferência e as reações de terminação. No processo de degradação, os fatores que têm efeitos observáveis sobre o comportamento de decomposição incluem a massa molecular, polidispersão, taticidade e as dimensões da amostra. A investigação PMMA/SiO₂ também tem sido bastante estudada e resultados indicaram que a interação entre as superfícies dos grupos carbonila e sílica podem aumentar a temperatura de decomposição do PMMA (ZHANG E BLUM, 2002). Já MUELLER et al. (2003), usaram a análise termogravimétrica (TGA) para determinação da densidade superficial OH (OH/nm²) e o teor de carbono de pós de sílica e titânio feitos por aerossol de chama e processo sol-gel. Eles mostram que é possível fazer a distinção entre a água fisicamente adsorvida e quimicamente ligado e determinar rapidamente a densidade de superfície OH mesmo de pequenas amostras de pó por TGA calibrado com dados de titulação com LiAlH₄.

Neste trabalho, analisando a TABELA 5, podemos encontrar as quantidades dos nanômeros presentes em cada nanocompósito fabricado após 1 dia e a temperatura de degradação dos mesmos, obtidos pelos termogramas da curva primária (TGA) e da primeira derivada (DTG) (FIGURA 16). A importância desta análise é maior para a concentração dos nanômetros presentes nos nanomateriais, já que não se tem o controle nominal da quantidade de sílica coloidal presente no sistema que foi completamente hidrolisada e posteriormente adicionada para a produção dos nanocompósitos.

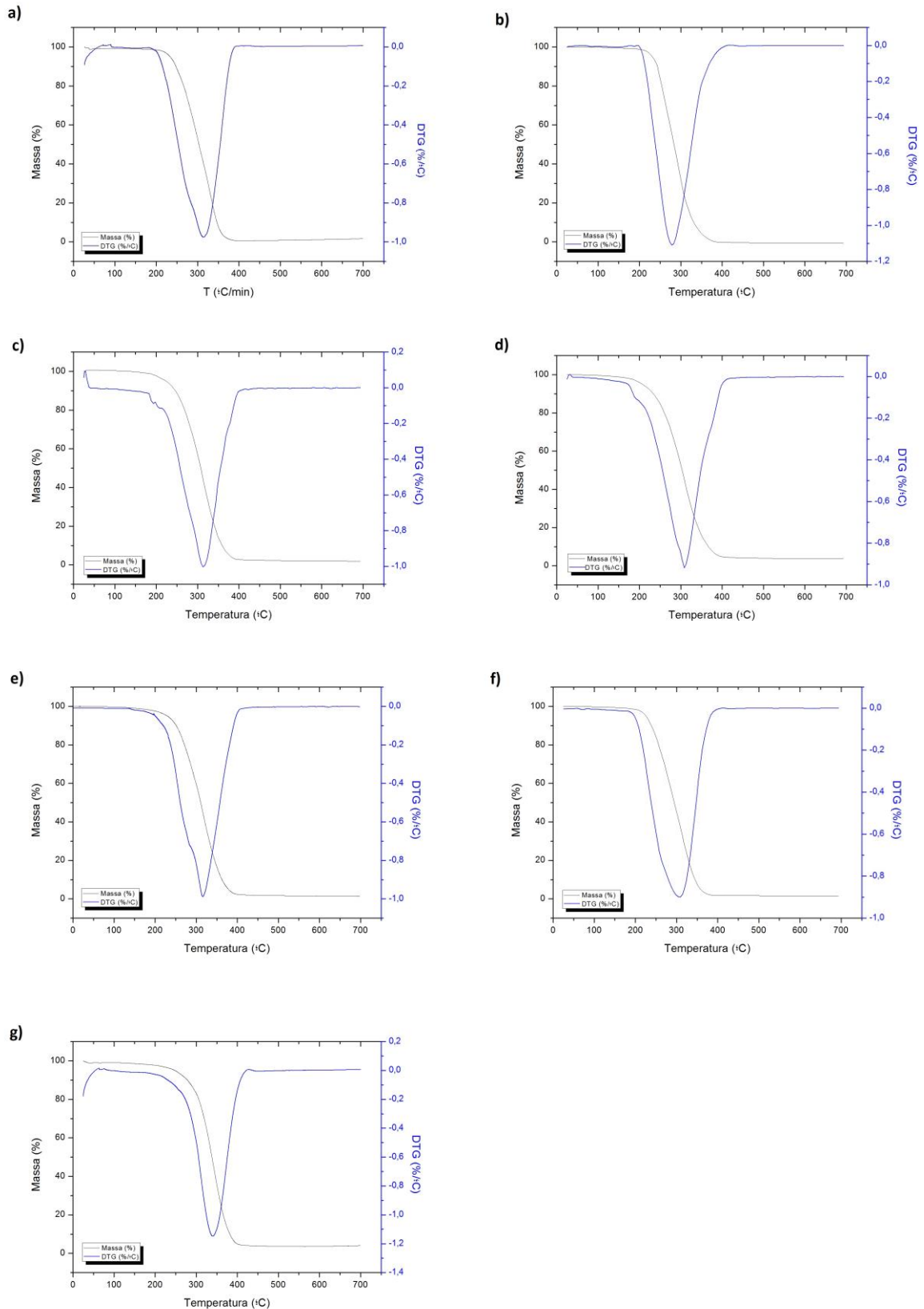


FIGURA 16 – Termogramas (TGA) dos nanocompósitos: a) PMMA referência, b) PMMA/SiO₂ (T1-1d), c) PMMA/SiO₂ (T5-1d), d) PMMA/SiO₂ (T10-1d), e) PMMA/POSS (M1-1d), f) PMMA/POSS (M5-1d) e g) PMMA/POSS (M10-1d).

TABELA 5 – Concentração dos nanômeros e temperatura máxima de degradação dos nanocompósitos preparados após 1 dia obtidos por análise termogravimétrica (TGA).

| Material | % Nanômeros | Temp. máxima de degradação (°C) |
|--------------------------------------|--------------------|--|
| Referência | - | 313 |
| PMMA/SiO₂ (T1-1d) | 0,49 | 281 |
| PMMA/SiO₂ (T5-1d) | 1,89 | 313 |
| PMMA/SiO₂ (T10-1d) | 3,63 | 313 |
| PMMA/POSS (M1-1d) | 1,35 | 313 |
| PMMA/POSS (M5-1d) | 1,50 | 309 |
| PMMA/POSS (M10-1d) | 4,07 | 339 |

Podemos observar na TABELA 5 a concentração dos nanômeros em cada nanocompósito, onde se esperava que as quantidade previstas eram para ser próximas entre os nanocompósitos PMMA/SiO₂ (T1) e PMMA/POSS (M1), PMMA/SiO₂ (T5) e PMMA/POSS (M5), e entre PMMA/SiO₂ (T10) e PMMA/POSS (M10), já que a quantidade molar de cada precursor utilizada foi a mesma. Porém observou-se uma elevada concentração para o nanocompósito PMMA/POSS (M1), fatores que provavelmente provêm de uma ineficiente dispersão durante o preparo ou de uma possível região que continha uma quantidade elevada de aglomerados.

Na figura abaixo (FIGURA 17) temos os termogramas para os nanocompósitos preparados após 7 dias da síntese das nanopartículas, seguido da tabela com os valores encontrados para as concentrações finais (TABELA 6).

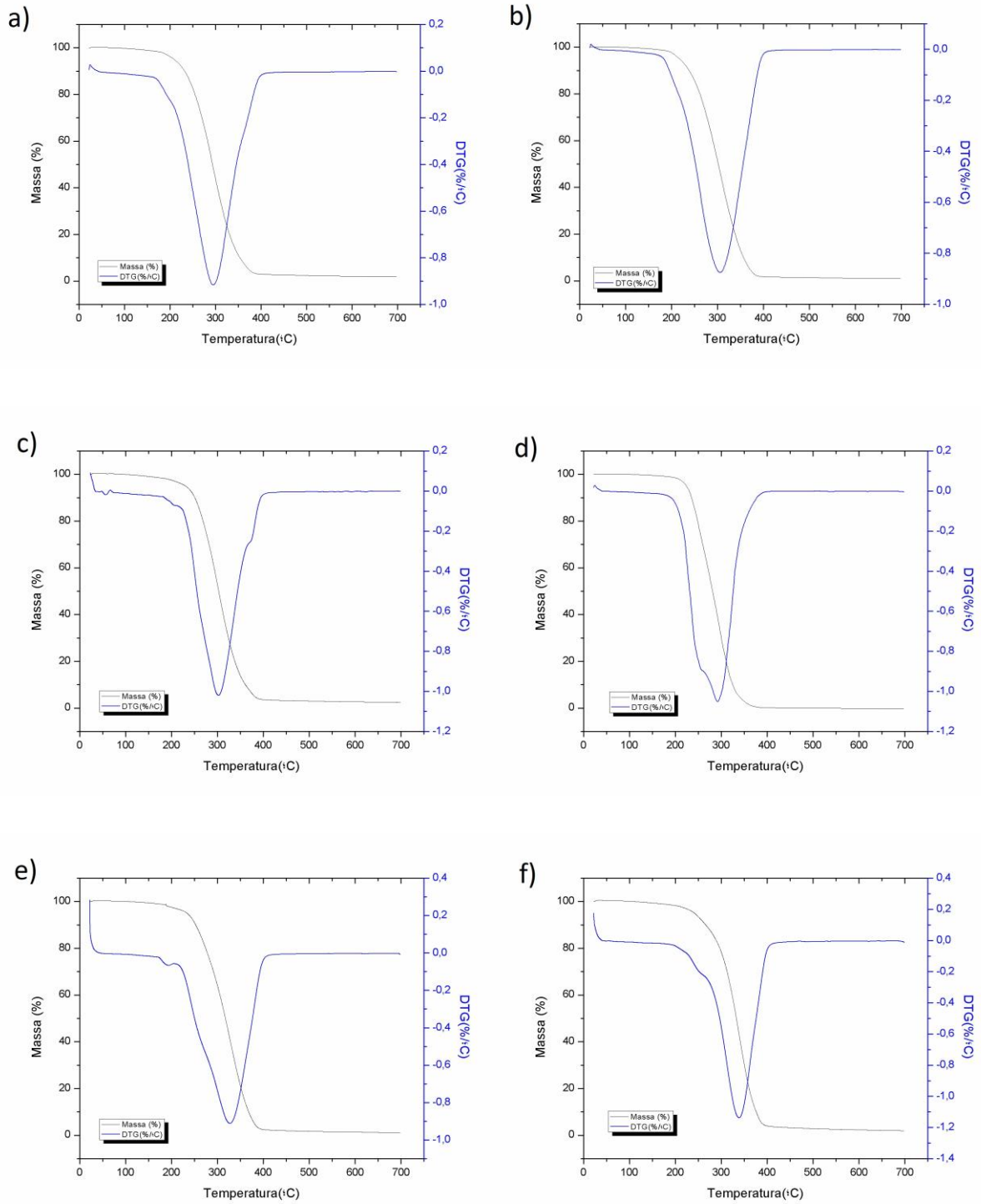


FIGURA 17 – Termogramas (TGA) dos nanocompósitos preparados após 7 dias: a) PMMA/SiO₂ (T1-7d), b) PMMA/SiO₂ (T5-7d), c) PMMA/SiO₂ (T10-7d), d) PMMA/POSS (M1-7d), e) PMMA/POSS (M5-7d) e f) PMMA/POSS (M10-7d).

TABELA 6 – Concentração dos nanômeros e temperatura máxima de degradação dos nanocompósitos preparados após 7 dias obtidos por análise termogravimétrica (TGA).

| Material | % Nanômeros | Temp. máxima de degradação (°C) |
|--------------------------------------|--------------------|--|
| <i>PMMA/SiO₂ (T1-7d)</i> | 0,71 | 298 |
| <i>PMMA/SiO₂ (T5-7d)</i> | 0,99 | 305 |
| <i>PMMA/SiO₂ (T10-7d)</i> | 2,49 | 303 |
| <i>PMMA/POSS (M1-7d)</i> | - | 297 |
| <i>PMMA/POSS (M5-7d)</i> | 1,06 | 322 |
| <i>PMMA/POSS (M10-7d)</i> | 1,92 | 344 |

Nota-se que a concentração de nanopartículas nos nanocompósitos preparados após 7 dias diminuiu consideravelmente quando comparado aos preparados após 1 dia, provavelmente, devido a formação e precipitação dos aglomerados/nanoaglomerados, indicando que realmente não houve estabilidade aparente dos sistemas, principalmente nos sistemas com maiores concentrações iniciais dos precursores, T10 e M10. Relembrando que os sistemas foram deixados em repouso propositalmente até a fabricação dos nanocompósitos com o intuito de tentar verificar a estabilidade dos sistemas. Por outro lado, a formação de aglomerados pode levar também à um aumento da concentração final, já que alguns pontos da matriz podem possuir quantidade elevadas de aglomerados, explicando os valores encontrados para PMMA/SiO₂ T1-7d, ou até mesmo o contrário, já que a região da amostra depende da homogeneidade e estabilidade dos sistemas. Essa pode ter sido a causa dos valores negativos obtidos para a concentração final dos nanocompósitos PMMA/POSS M1-7d analisados, apesar de se presumir que há algo na matriz, pois, observou-se uma diminuição considerável na temperatura máxima de degradação do mesmo. Além disso, essas regiões podem provocar pontos de maior fragilidade, no caso de elevadas concentrações de aglomerados na matriz polimérica, e que podem ser interferentes nos resultados dos ensaios mecânicos.

Vale ressaltar, que a concentração final foi obtida estimando um parâmetro fornecido, porém, por se tratar de um sistema com nanopartículas em

baixas concentrações e o corpo de prova ser relativamente grande, têm-se também outros fatores que podem interferir/fornecer diferentes resultados para um termograma, como a taxa de aquecimento, o fluxo e o gás utilizado, entre outros. Porém, todos os cuidados foram tomados e os parâmetros previamente determinados para que tais valores pudessem fornecer dados confiáveis e úteis ao trabalho. Mas por essa razão, uma das sugestões do capítulo final é um estudo para isolar as NPs, caracterizá-las e talvez assim determinar a concentração exata de nanopartículas nos sistemas, compreender o processo e saber qual a real estabilidade dos sistemas antes de polimerizá-los e/ou inseri-los em outra matriz.

Outra informação importante obtida através dos termogramas foi para os valores de temperatura máxima de degradação. Variações significativas foram encontradas, principalmente, um aumento na temperatura máxima de degradação em concentrações mais elevadas (T10 e M10) e uma diminuição nas concentrações mais baixas (T1 e M1). Isso mostra que essa temperatura é afetada pela interação entre a superfície da sílica e as cadeias poliméricas. Porém, existem outras variáveis interferentes no comportamento da decomposição e que dificultam uma simples interpretação (ZHANG AND BLUM, 2002) e que devem ser estudadas de forma singular.

4.3 - Estudo das propriedades mecânicas

Um importante fator no projeto das próteses dentárias é a resistência mecânica, uma propriedade do material que garante que a prótese atenda às funções para as quais foi desenhada de maneira adequada, segura e por um razoável período. De modo geral, a resistência se refere à capacidade da prótese de resistir às tensões induzidas, seja tração, compressão, flexão, torção ou cisalhamento, sem que haja fratura ou deformação permanente (deformação plástica). A deformação plástica ocorre quando o limite de tensão elástica (limite de proporcionalidade) é excedido na prótese. Quando um paciente morde um objeto, por exemplo, os dentes anteriores recebem forças direcionadas em um ângulo relativo aos seus longos eixos, criando, portanto, tensões de flexão nos dentes. As áreas de concentração de tensão representam locais em potencial para iniciar a fratura na maioria dos materiais, especialmente em materiais frágeis que possuem

pouco ou nenhum potencial de deformação plástica. Uma força de flexão pode produzir todos os três tipos de tensão em uma estrutura (tensões de tração, de compressão e de cisalhamento) (ANUSAVICE, 2005b) e por isso é amplamente estudada. Para o ensaio de flexão de três pontos dois dados foram interpretados: a resistência à flexão e o módulo de flexão (módulo de elasticidade), onde a primeira determina a força necessária para romper o material e a outra descreve a rigidez relativa de um material, representando o valor limite onde, teoricamente, ainda ocorre uma deformação reversível (elástica).

Para obter confiabilidade dos resultados fez-se a análise estatística dos valores obtidos em todos os ensaios, utilizando o software de análise estatística "SAS 9.2". A interação das variáveis foi verificada através da análise de variância (ANOVA) a 2 critérios de avaliação (concentração e tempo de preparação) adotando-se um valor de $p < 0,05$, seguido do teste Tukey para comparações múltiplas.

- *Resistência à Flexão (MPa)*

TABELA 7 - Valores de resistência à flexão para os nanocompósitos PMMA-SiO₂, preparados após 1 (1d) e 7 (7d) dias.

| | Referência | T1 | T5 | T10 |
|---------------|----------------|----------------|---------------|-----------------|
| 1 dia | 104,6 (11,6) a | 95,7 (4,3) abA | 83,1 (6,5) bA | 89,9 (15,6) abA |
| 7 dias | 104,6 (11,6) a | 100,9 (4,2) aA | 76,9 (7,4) bA | 71,0 (8,8) bA |

n=5 amostras em cada grupo; $p < 0,05$

Letras minúsculas iguais (Análise por linha) = não possuem diferença estatística.

Letras maiúsculas iguais (Análise por coluna) = não possuem diferença estatística.

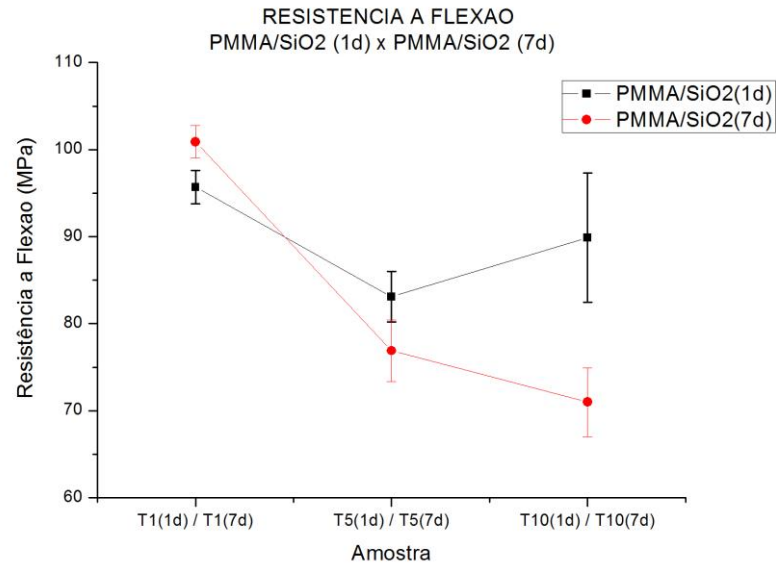


FIGURA 18 – Gráfico comparativo para resistência à flexão entre os nanocompósitos PMMA/SiO₂ (1d) x PMMA/SiO₂ (7d).

TABELA 8 - Valores de resistência à flexão para os nanocompósitos PMMA-POSS, preparados após 1 e 7 dias.

| | Referência | M1 | M5 | M10 |
|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 dia | 104,6 (11,6) a | 85,2 (6,9) bA | 101,5 (7,3) aA | 83,9 (7,8) bA |
| 7 dias | 104,6 (11,6) a | 67,1 (11,2) bA | 87,2 (9,7) abA | 70,8 (10,7) bB |

n=5 amostras em cada grupo; p<0,05

Letras minúsculas iguais (Análise por linha) = não possuem diferença estatística.

Letras maiúsculas iguais (Análise por coluna) = não possuem diferença estatística.

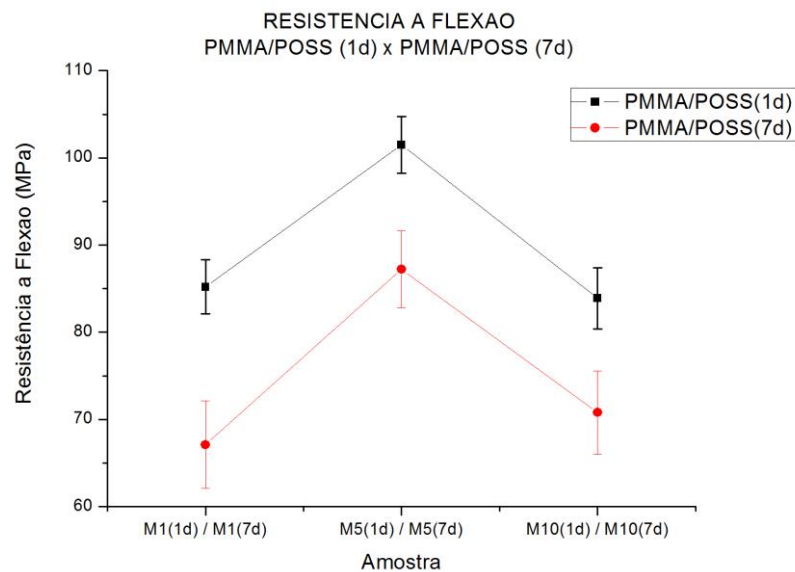


FIGURA 19 – Gráfico comparativo para resistência à flexão entre os nanocompósitos PMMA/POSS (1d) x PMMA/POSS (7d).

TABELA 9 - Comparações individuais para resistência à flexão obtidas através do Teste de Turkey, $p < 0,05$.

| Comparação | Diferença estatística |
|---------------------|-----------------------|
| T1 (1d) x M1 (1d) | Significante |
| T5 (1d) x M5 (1d) | Significante |
| T10 (1d) x M10 (1d) | Não significativa |
| T1 (7d) x M1 (7d) | Significante |
| T5 (7d) x M5 (7d) | Não significativa |
| T10 (7d) x M10 (7d) | Não significativa |

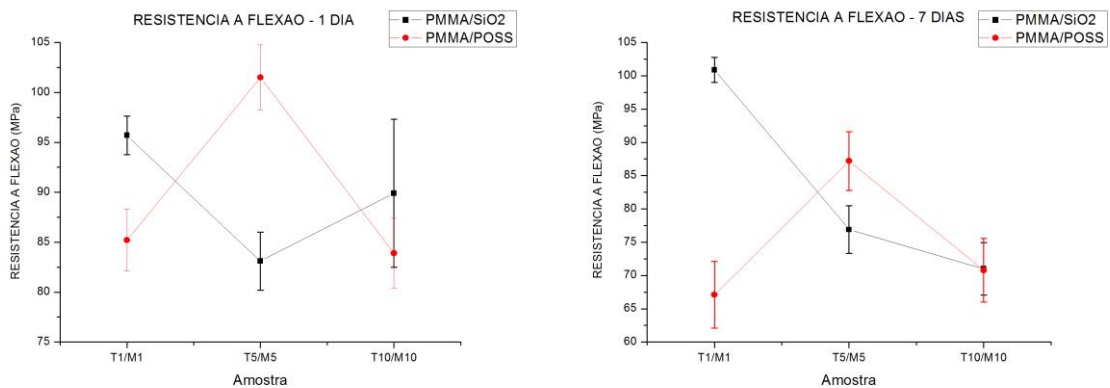


FIGURA 20 – Gráfico comparativo para resistência à flexão; PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 1 dia, na esquerda e PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 7 dias, a direita.

Na comparação entre um mesmo grupo (horizontal), não obtivemos valores que indicassem melhoras significativas em relação à referência na resistência à flexão. Na comparação entre grupos (vertical), ou seja, entre nanocompósitos fabricados com a formulação após 1 dia e nanocompósitos fabricados com a formulação após 7 dias, apenas a formulação M10 apresentou um decaimento considerável após 7 dias de fabricação. Na comparação individual entre nanocompósitos PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, apenas a formulação T1 apresentou-se melhor frente à formulação M1 após 1 e 7 dias de fabricação.

- *Módulo de Flexão (MPa)*

TABELA 10 - Valores de módulo de flexão para os nanocompósitos PMMA/SiO₂, preparados após 1 e 7 dias.

| | Referência | T1 | T5 | T10 |
|---------------|--------------|---------------|----------------|---------------|
| 1 dia | 2477 (102) a | 2373 (441) aA | 1959 (258) aA | 2217 (326) aA |
| 7 dias | 2477 (102) a | 2274 (306) aA | 1948 (300) abA | 1495 (517) bB |

n=5 amostras em cada grupo; p<0,05

Letras minúsculas iguais (Análise por linha) = não possuem diferença estatística.

Letras maiúsculas iguais (Análise por coluna) = não possuem diferença estatística.

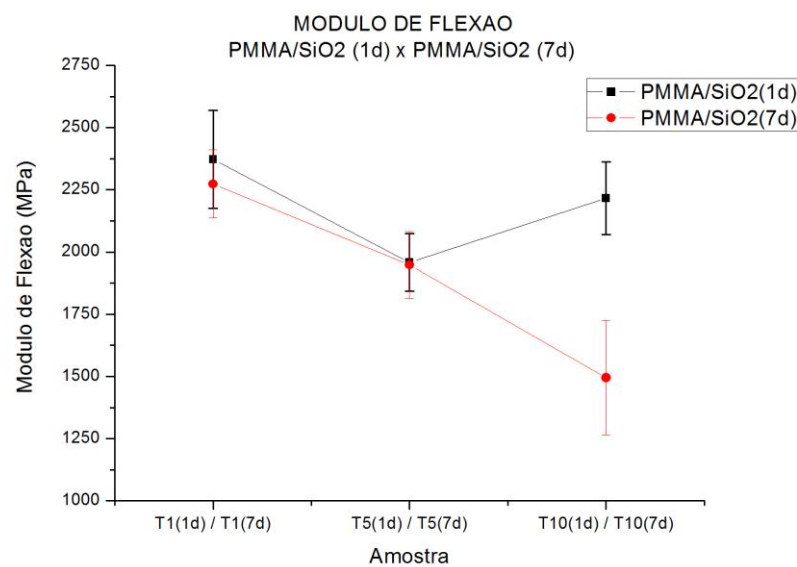


FIGURA 21 - Gráfico comparativo para módulo de flexão entre os nanocompósitos PMMA/SiO₂ (1d) x PMMA/SiO₂ (7d).

TABELA 11 - Valores de módulo de flexão para os nanocompósitos PMMA/POSS, preparados após 1 e 7 dias.

| | Referência | M1 | M5 | M10 |
|---------------|--------------|----------------|----------------|---------------|
| 1 dia | 2477 (102) b | 2216 (263) bcA | 3083 (144) aA | 1927 (244) cA |
| 7 dias | 2477 (102) a | 1956 (329) bA | 2209 (153) abB | 2002 (295) bA |

n=5 amostras em cada grupo; p<0,05

Letras minúsculas iguais (Análise por linha) = não possuem diferença estatística.

Letras maiúsculas iguais (Análise por coluna) = não possuem diferença estatística.

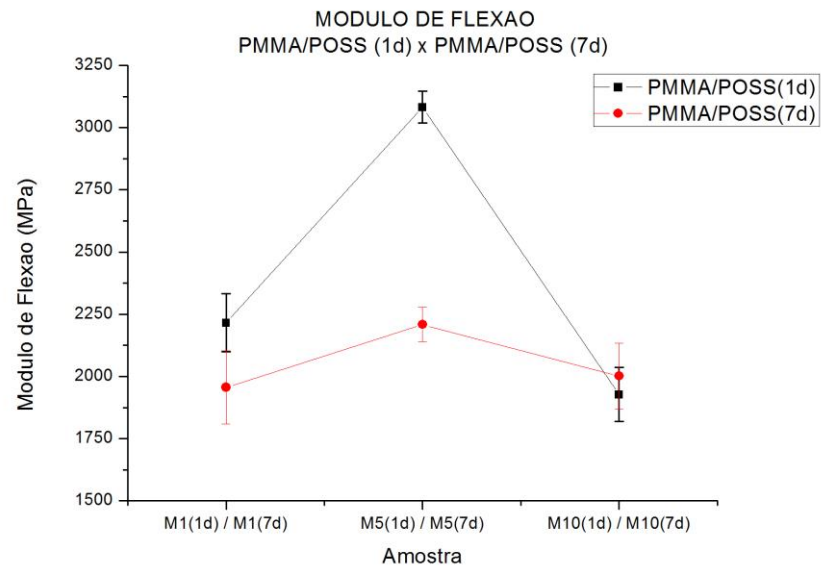


FIGURA 22 - Gráfico comparativo para módulo de flexão entre os nanocompósitos PMMA/POSS (1d) x PMMA/POSS (7d).

TABELA 12 - Comparações individuais para módulo de flexão obtidas através do Teste de Turkey, $p < 0,05$.

| Comparação | Diferença estatística |
|---------------------|-----------------------|
| T1 (1d) x M1 (1d) | Não significativa |
| T5 (1d) x M5 (1d) | Significante |
| T10 (1d) x M10 (1d) | Não significativa |
| T1 (7d) x M1 (7d) | Não significativa |
| T5 (7d) x M5 (7d) | Não significativa |
| T10 (7d) x M10 (7d) | Não significativa |

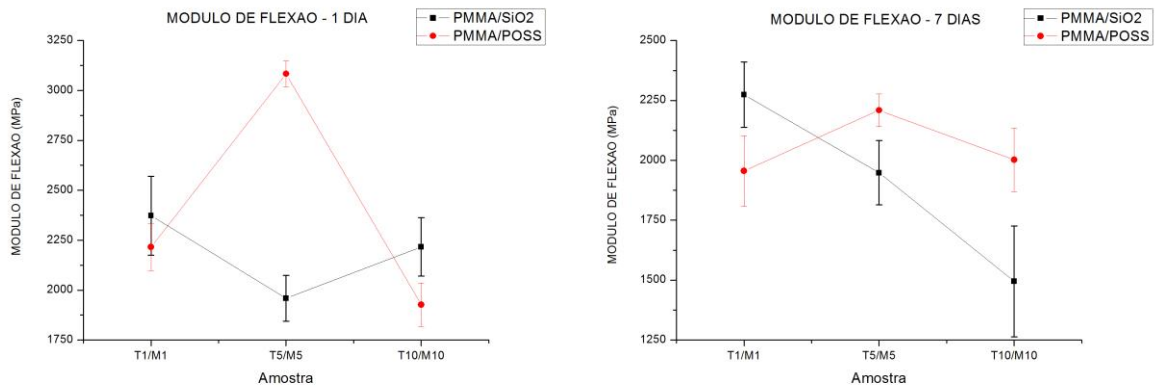


FIGURA 23 - Gráfico comparativo para módulo de flexão; PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 1 dia, na esquerda e PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 7 dias, a direita.

Na comparação entre um mesmo grupo (horizontal), apenas o nanocompósito PMMA/POSS (M5) fabricado após 1 dia apresentou uma melhora significativa, já nas comparações entre grupos (vertical), essa mesma formulação apresentou um decaimento considerável após 7 dias de fabricação. Na comparação individual entre PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, apenas a formulação M5 apresentou-se melhor frente à formulação T5, porém, considerando-se apenas após 1 dia de fabricação.

Para o ensaio de compressão, analisou-se a tensão de escoamento através do gráfico Força(N) x Deslocamento(mm), esse ponto representa o valor da tensão máxima que o material suporta ainda no regime elástico de deformação, se houver algum acréscimo de tensão o material não segue mais a lei de Hooke e começa a sofrer deformação plástica.

- Tensão de escoamento (MPa)

TABELA 13 - Valores tensão de escoamento para os nanocompósitos PMMA/SiO₂, preparados após 1 e 7 dias.

| | Referência | T1 | T5 | T10 |
|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| 1 dia | 111,1 (0,9) a | 113,1 (1,1) aA | 77,0 (2,2) bA | 71,4 (1,7) cA |
| 7 dias | 111,1 (0,9) a | 108,7 (1,4) bB | 72,1 (0,7) cB | 61,6 (1,8) dB |

n=5 amostras em cada grupo; p<0,05

Letras minúsculas iguais (Análise por linha) = não possuem diferença estatística.

Letras maiúsculas iguais (Análise por coluna) = não possuem diferença estatística.

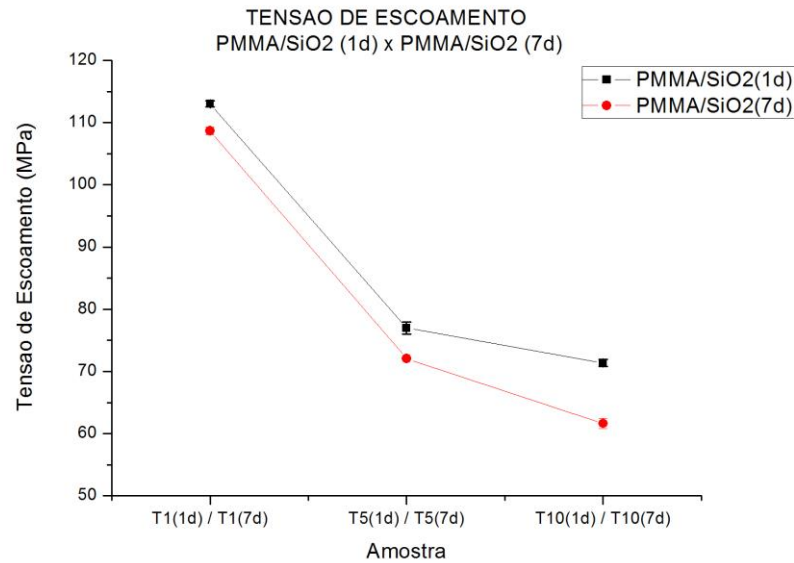


FIGURA 24 - Gráfico comparativo para tensão de escoamento entre os nanocompósitos PMMA/SiO₂ (1d) x PMMA/SiO₂ (7d).

TABELA 14 - Valores tensão de escoamento para os nanocompósitos PMMA/POSS, preparados após 1 e 7 dias.

| | Referência | M1 | M5 | M10 |
|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| 1 dia | 111,1 (0,9) b | 75,9 (4,9) cA | 114,9 (1,4) bA | 132,0 (4,8) aA |
| 7 dias | 111,1 (0,9) a | 72,3 (3,0) dA | 89,6 (3,2) cB | 95,5 (2,7) bB |

n=5 amostras em cada grupo; p<0,05

Letras minúsculas iguais (Análise por linha) = não possuem diferença estatística.

Letras maiúsculas iguais (Análise por coluna) = não possuem diferença estatística.

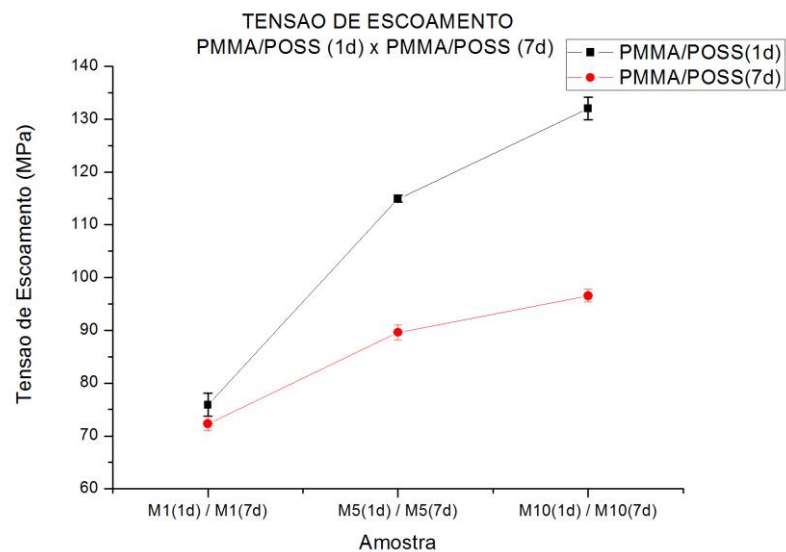


FIGURA 25 - Gráfico comparativo para tensão de escoamento entre os nanocompósitos PMMA/POSS (1d) x PMMA/POSS (7d).

TABELA 15 - Comparações individuais para tensão de escoamento obtidas através do Teste de Turkey, $p < 0,05$.

| Comparação | Diferença estatística |
|---------------------|-----------------------|
| T1 (1d) x M1 (1d) | Significante |
| T5 (1d) x M5 (1d) | Significante |
| T10 (1d) x M10 (1d) | Significante |
| T1 (7d) x M1 (7d) | Significante |
| T5 (7d) x M5 (7d) | Significante |
| T10 (7d) x M10 (7d) | Significante |

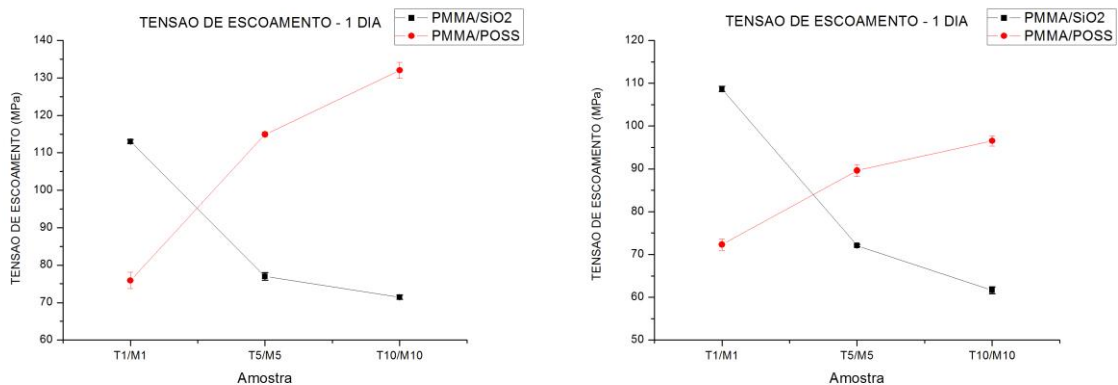


FIGURA 26 - Gráfico comparativo para tensão de escoamento; PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 1 dia, na esquerda e PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 7 dias, a direita.

Na comparação horizontal, apenas o nanocompósito PMMA/POSS M10 fabricado após 1 dia apresentou uma melhora significativa, já nas comparações verticais, essa mesma formulação apresentou um decaimento considerável após 7 dias de fabricação. Na comparação individual entre nanocompósitos PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, todas as formulações apresentaram diferenças significativas, onde notou-se um comportamento bem diferente entre os nanocompósitos com NPs de SiO₂ e moléculas de POSS, onde com o aumento da concentração das NPs SiO₂ observou-se um decaimento da tensão de escoamento, já com as moléculas de POSS, o aumento da concentração levou a um aumento da tensão de escoamento.

- *Microdureza Vickers (HV)*

TABELA 16 - Valores de dureza Vickers para os nanocompósitos PMMA/SiO₂, preparados após 1 e 7 dias.

| | Referência | T1 | T5 | T10 |
|---------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 dia | 17,86 (0,21) a | 17,16 (0,11) bA | 13,84 (0,09) cA | 11,68 (0,13) dA |
| 7 dias | 17,86 (0,21) a | 16,56 (0,17) bB | 13,74 (0,05) cA | 11,38 (0,08) dB |

n=5 amostras em cada grupo; p<0,05

Letras minúsculas iguais (Análise por linha) = não possuem diferença estatística.

Letras maiúsculas iguais (Análise por coluna) = não possuem diferença estatística.

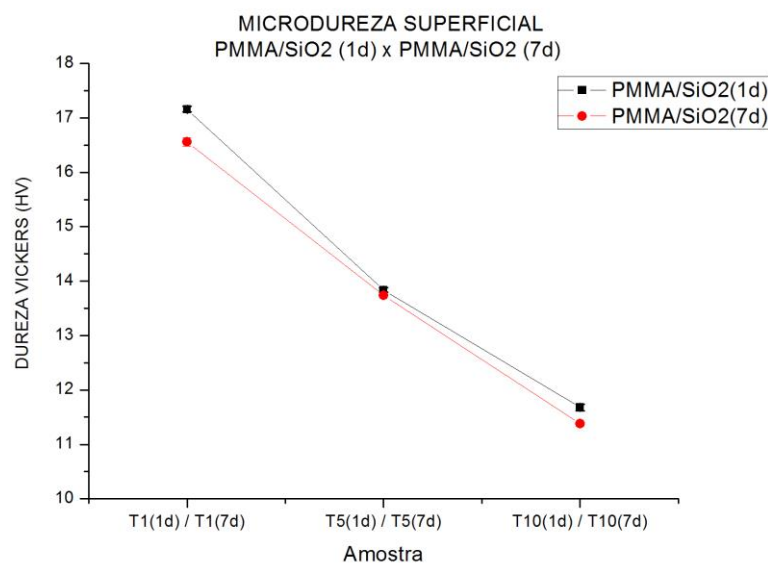


FIGURA 27 - Gráfico comparativo microdureza superficial Vickers entre os nanocompósitos PMMA/SiO₂ (1d) x PMMA/SiO₂ (7d).

TABELA 17 - Valores de dureza Vickers para os nanocompósitos PMMA/POSS, preparados após 1 e 7 dias.

| | Referência | M1 | M5 | M10 |
|---------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 dia | 17,86 (0,21) a | 16,90 (0,16) bA | 17,18 (0,04) bA | 14,28 (0,23) cA |
| 7 dias | 17,86 (0,21) a | 14,34 (0,15) bB | 14,38 (0,18) bB | 13,62 (0,13) cB |

n=5 amostras em cada grupo; p<0,05

Letras minúsculas iguais (Análise por linha) = não possuem diferença estatística.

Letras maiúsculas iguais (Análise por coluna) = não possuem diferença estatística.

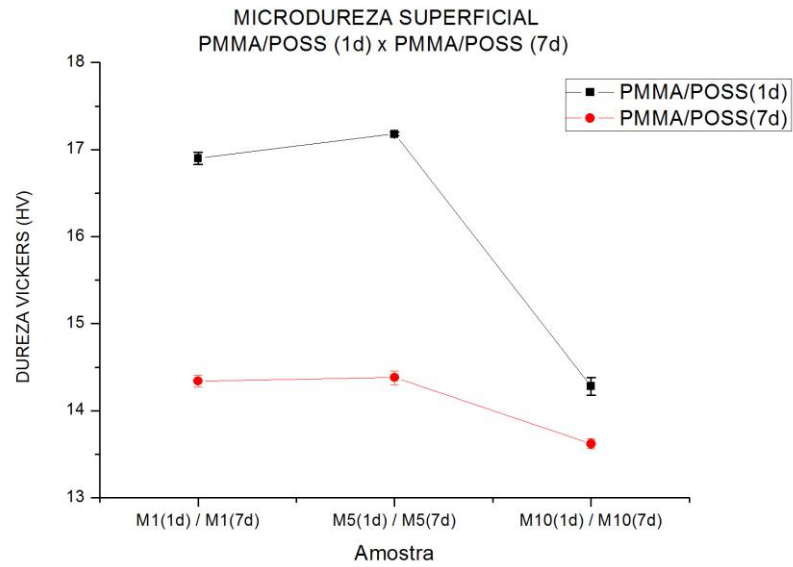


FIGURA 28 - Gráfico comparativo microdureza superficial Vickers entre os nanocompósitos PMMA/POSS (1d) x PMMA/POSS (7d).

TABELA 18 - Comparações individuais para microdureza superficial obtidas através do Teste de Turkey, $p < 0,05$.

| Comparação | Diferença estatística |
|---------------------|-----------------------|
| T1 (1d) x M1 (1d) | Significante |
| T5 (1d) x T5 (1d) | Significante |
| T10 (1d) x M10 (1d) | Significante |
| T1 (7d) x M1 (7d) | Significante |
| T5 (7d) x T5 (7d) | Significante |
| T10 (7d) x M10 (7d) | Significante |

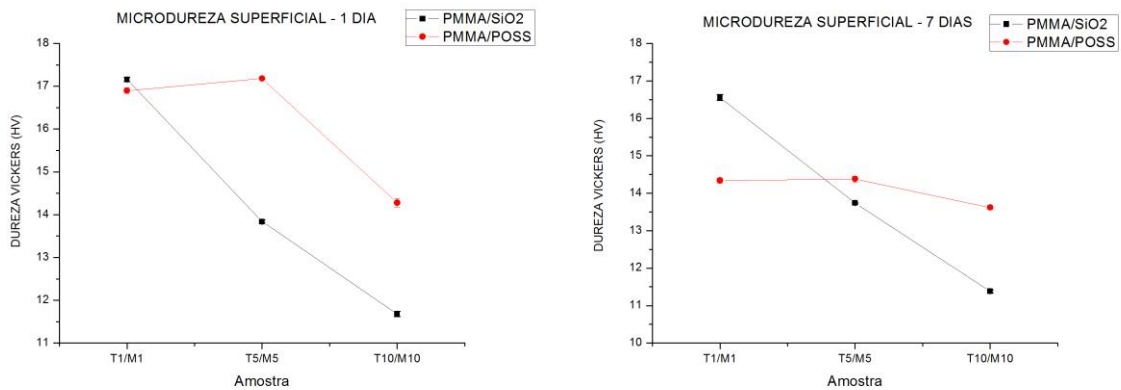


FIGURA 29 – Gráfico comparativo de microdureza superficial; PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 1 dia, na esquerda e PMMA/SiO₂ x PMMA/POSS, fabricados com os sistemas após 7 dias, a direita.

Na análise horizontal dos valores de microdureza superficial Vickers observou-se um decaimento significativo com aumento a concentração das NPs SiO₂ nos compósitos, já as os nancompósitos PMMA/POSS apresentaram valores semelhantes para as concentrações M1 e M5 e uma queda abrupta para o sistema M10. Nas análises verticais, os nancompósitos PMMA/POSS apresentaram um decaimento maior em seu grupo, aparentando menor estabilidade. Todas as comparações individuais apresentaram diferença significativa.

A resistência à flexão, uma propriedade muito importante também nas restaurações dentárias, pode refletir a capacidade que os materiais tendem a suportar um estresse complexo e na pesquisa de WU et al. (2010), verificou-se que com apenas 2% em peso, de POSS em resinas copolimerizadas, a resistência à flexão aumentou em 15% e resistência à compressão aumentou em 12% (FIGURA 28). Ele cita também que algumas pesquisas indicaram que a dispersão de nanopartículas é o fator chave para melhorar as propriedades mecânicas da matriz. LIBOR et al. (2004) mostraram que o monômero de POSS não se mistura simplesmente fisicamente com resinas mas polimeriza com a matriz para formar uma estrutura de trabalho líquido de ligação cruzada. Isso faz com que POSS se disperse uniformemente na matriz e fique menos agregado, o que também foi comprovado pelos dados de difração de raios X. Provavelmente, isso pode explicar os resultados em que a resistência à flexão e resistência à compressão dos nanocompósitos foram melhorados com a introdução de moléculas de POSS. Entretanto no trabalho de WU et al. (2010), quando a percentagem em peso de POSS era maior do que 10%, verificou-se que as propriedades mecânicas dos

nanocompósitos diminuíram acentuadamente (FIGURA 28). A razão, segundo os autores, pode ser de que a formação de uma rede polimérica reticulada com as moléculas de POSS foi tão rápida, que limitou a velocidade da mobilidade das espécies reagentes. E mais monômeros de POSS não pode ser polimerizada e então aglomeraram. Portanto, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos diminuíram drasticamente.

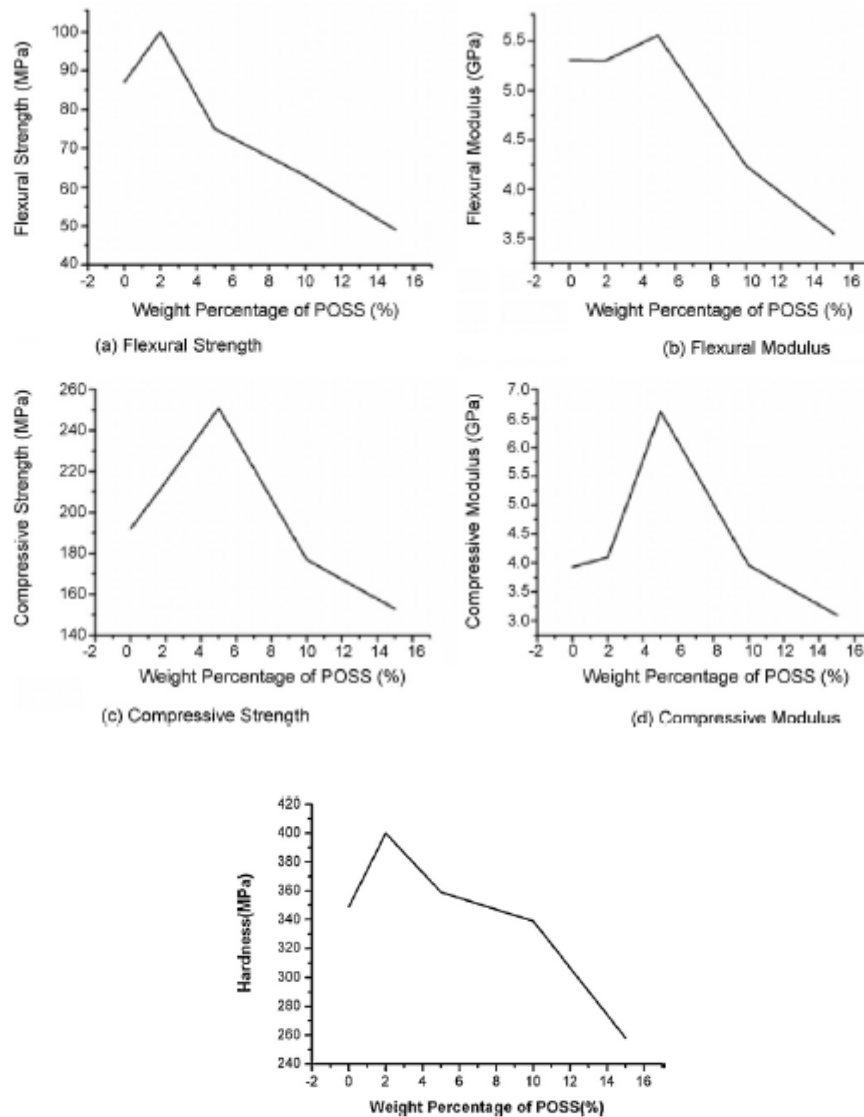


FIGURA 30 - Resultados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos no trabalho de WU et al. (2010)

ZHANG et al. (2011) mostraram que as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PMMA/POSS foram maiores do que os PMMA/SiO₂ contendo NPs SiO₂ funcionalizadas na mesma concentração, onde para as concentrações de 2% esse valor foi máximo e começaram a decair em concentrações superiores (FIGURA 29). Os autores analisaram também os nanocompósitos de PMMA com

OVPOSS e SiO₂ funcionalizadas, a fim de determinar o efeito das partículas sobre a morfologia e propriedades mecânicas de PMMA. DRX, MEV, e MET foram utilizados para todos os nanocompósitos, para confirmar a morfologia e mostraram uma redução da dimensão do agregado com as partículas maiores. O DSC mostrou que a separação de fases tornou-se evidente nos nanocompósitos contendo NPs SiO₂ funcionalizada em comparação com os nanocompósitos de PMMA/POSS a mesma concentração e as imagens obtidas por MEV de amostras com 2 e 3% em peso de POSS e NPs SiO₂ mostraram que as moléculas de POSS foram uniformemente distribuídas e que no entanto, a imagem da amostra com NPs SiO₂ mostrou partículas agregadas sobre a sua superfície. Isso porque, segundo os autores, as nanopartículas de sílica são fáceis de agregarem à matriz dos polímeros devido à grande área e energia superficial, mas que mesmo assim, as propriedades dos nanocompósitos podem ser significativamente melhoradas por causa da modificação da estrutura e da dinâmica de um polímero perto da superfície de NPs SiO₂ funcionalizadas.

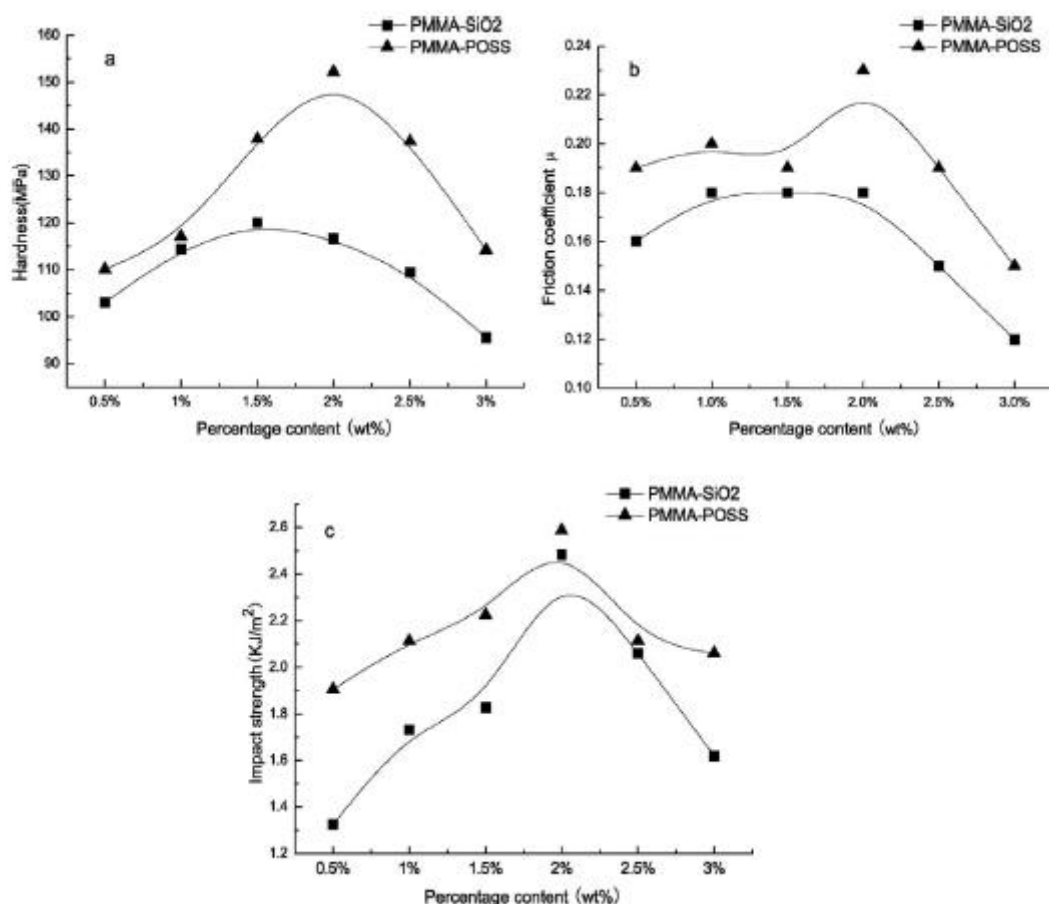


FIGURA 31 – Resultados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos no trabalho de ZHANG et al. (2011).

O ensaio de dureza Vickers é uma ferramenta válida para avaliar a dureza de polímeros rígidos, e uma das propriedades que estão relacionadas com a dureza do material é o módulo de elasticidade (PAVARINA, et al., 2003). A dureza pode refletir a capacidade de resistir a deformação plástica e pode diminuir com o desgaste de certos materiais, ela deve ser então tão próximo quanto possível ao dos dentes naturais e WU et al. (2010) atribui a melhora da dureza da matriz polimérica em seu trabalho à estrutura cúbica rígida das moléculas de POSS. Observou-se também diferentes comportamentos entre os nanocompósitos produzidos com NPs SiO_2 e POSS nos ensaios de compressão e microdureza superficial Vickers, ao comparar os sistemas de mesma concentração notou-se que os nanocompósitos preparados com POSS apresentaram melhores resultados.

Os resultados obtidos neste trabalho para os nanocompósitos seguiram a mesma tendência de alguns outros já citados, WU et al. (2010) e ZHANG et al. (2011) com relação a concentração de nanômeros na matriz polimérica, onde concentrações próximas a 2% de POSS mostraram resultados parcialmente superiores na maioria dos resultados analisados e em concentrações superiores houve um decréscimo de valores. Já os nanocompósitos PMMA/ SiO_2 apresentaram melhores resultados em concentrações mais baixas. A diferença neste comportamento pode primeiramente ser explicada pela morfologia apresentada pelos nanômeros em cada sistema, pois neste trabalho, diferentemente dos outros, cada sistema nanométrico possui claramente tamanhos diferentes uns dos outros, e como já visto, a concentração dos precursores é um dos parâmetros que pode interferir no tamanho final das partículas e estas refletem nas propriedades finais dos materiais (ZARBIN, 2007). Isto porque as características de permeabilidade e de absorção de um polímero estão relacionadas com o grau pelo qual substâncias externas se difundem no material. As taxas de difusão são maiores em regiões amorfas, comparadas às regiões cristalinas, pois a estrutura do material é mais “aberta”. Assim os movimentos de difusão ocorrem em pequenos vazios entre as cadeias poliméricas de uma região amorfa para uma região adjacente. O tamanho da molécula externa também afeta a taxa de difusividade: as moléculas menores se difundem mais rápido do que as maiores. Além disso, a difusão é mais rápida para as moléculas externas, que são quimicamente inertes do que para aquelas que reagem com o polímero (CALLISTER JR., 2007).

Outra característica observada foi um decaimento dos resultados mecânicos para todos os nanocompósitos preparados após 7 dias, o que demonstrou aparente instabilidade dos sistemas, provavelmente pelo fato da agregação das nanopartículas, dificultando a difusão das mesmas junto com o monômero MMA nas pérolas de PMMA. Essas aglomerações puderam ser observadas nas micrografias de todos os sistemas (FIGURAS 11 e 13). Entretanto, observou-se que esse decaimento foi maior para os nanocompósitos PMMA/POSS, o que nos permitiu pressupor que esses sistemas eram menos estáveis, mesmo porque estes tipos de molécula, geralmente possuem diâmetros menores que 1,5nm de diâmetro (WU e MATHER, 2009) (ZHANG et al., 2011), e como é conhecido a energia de superfície aumenta substancialmente com a diminuição do tamanho das partículas e conseqüentemente, elas tendem a agregar-se a fim de reduzir a energia de superfície total (ZHANG et al., 2011).

As propriedades físicas exibidas pelos nanocompósitos poliméricos são também determinadas pela qualidade e natureza da dispersão dos nanomateriais de enchimento na matriz polimérica (WU e MATHER, 2009), além de uma boa dispersão entre duas fases, onde muitas vezes para atenuar este problema, as partículas são enxertadas ou de outra forma modificada com grupos orgânicos, compatíveis com a matriz do polímero, seguido por fusão de mistura ou de polimerização “*in situ*” (HUSSAIN et al, 2006). Por este motivo utilizou-se o TMSPM como precursor, a fim de evitar e/ou diminuir a aglomeração entre as nanopartículas. Outro fator que pode ter contribuído para que não houvesse uma distribuição homogênea e que pode ter provocado uma separação entre as fases foi o método de polimerização utilizado. Pois, como já descrito anteriormente, para que a polimerização aconteça com eficiência é necessário que o monômero penetre nas pérolas de PMMA, e como as partículas aglomeram com o tempo e conseqüentemente aumentam de tamanho a difusão é muito mais lenta ou provavelmente nem aconteçam, dificultando a difusão do próprio monômero de MMA devido às interações com as nanopartículas dos sistemas, principalmente se estes já estiverem em transição para a fase gel. Assim os nanômeros maiores podem ter polimerizados tão rapidamente na superfície dos polímeros de PMMA, antes mesmo que ocorresse sua difusão. Fato semelhante ocorre com misturas físicas entre uma matriz polimérica orgânica e partículas inorgânicas que podem resultar em uma discreta separação de fase, resultando em pobres propriedades mecânicas,

principalmente se as nanopartículas aglomerarem (MAMMERI et al, 2005), fato que leva autores a estudarem diversos métodos de inserção das nanopartículas em matrizes poliméricas (CHEN et al. 2004) (HONG et al., 2007) (RIELLO et al., 2008) (ZHENG et al., 2010).

Mas apesar de todas as controvérsias, principalmente do decaimento de valores nos resultados obtidos entre 1 e 7 dias dos nanocompósitos, através da análise dos gráficos que fazem as respectivas correlações, observou-se que os ensaios apresentaram a mesma tendência, o que nos dá confiabilidade nos resultados obtidos.

4.4– Discussões gerais

Através de uma análise paralela dos resultados obtidos pelos ensaios mecânicos e pelas micrografias, mesmo não sendo possível caracterizá-las morfologicamente, é plausível dizer que houve pouca estabilidade tanto das NPs SiO₂ quanto das moléculas de POSS nos sistemas, ou seja, a tentativa de funcionalização direta das mesmas não foi tão eficiente quanto se esperava, e isso é comprovado observando os sistemas após 7 dias, onde foi possível observar claramente a aglomeração das mesmas e conseqüentemente um decréscimo dos resultados obtidos na maioria dos ensaios mecânicos realizados.

Notou-se também que concentrações muito baixas (aproximadamente 1% em massa) não causaram mudanças significativas nas matrizes, assim os resultados tornam-se mais interessantes nas concentrações maiores, mesmo com os decréscimos dos resultados dos ensaios mecânicos. E podemos acrescentar que esses resultados também podem ser consequência do método de polimerização “pó-líquido” utilizado, que possivelmente provocou uma separação de fases, já discutido anteriormente.

Contudo, vale ressaltar, que a metodologia de preparo dos nanômeros e de polimerização “*in situ*” se tornarão muito interessantes, principalmente no setor industrial, pois, eliminam etapas de isolamento das NPs para posterior funcionalização e inserção nas matrizes, e com a estabilização das NPs no sistema, teremos NPs verdadeiras, já que o processo de centrifugação pode levar a formação

de (nano)agregados, somados ainda a praticidade do método de polimerização “pó-líquido” proposto.

5 - CONCLUSÕES

Conseguiu-se preparar nanômeros de Silício via processo sol-gel, utilizando como meio homogeneizante o monômero de MMA, diferente do tradicional e extensivamente utilizado meio alcoólico.

Observou-se que a concentração dos precursores afetou diretamente no tamanho dos nanômeros produzidos, onde o aumento da concentração levou a um aumento do tamanho de partículas e aglomerados.

Os nanocompósitos PMMA/SiO₂ e PMMA/POSS apresentaram comportamentos mecânicos diferentes quando relacionados com a concentração de nanômetros presentes. Para os nanocompósitos PMMA/SiO₂, melhores resultados foram obtidos para resistência a flexão, módulo de flexão, tensão de escoamento e microdureza superficial em baixa concentração (abaixo de 1%), enquanto que PMMA/POSS com aproximadamente 1,5% apresentaram melhores resultados para resistência a flexão, módulo flexão e microdureza superficial.

Houve um decaimento nos resultados mecânicos dos nanocompósitos preparados após 7 dias, indicando instabilidade dos sistemas provocando aglomeração e coalescência dos nanômeros, e que interferiram diretamente nos resultados.

Observou-se que o método proposto de polimerização, também ainda não encontrado na literatura como método de inserção de nanopartículas em matrizes poliméricas, aparentemente não foi eficiente para uma boa inserção dos nanômeros na matriz de PMMA a fim de que estes provocassem uma melhora nas propriedades mecânicas das mesmas.

6 – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A princípio, um trabalho para isolar as NPs da matriz orgânica para caracterização morfológica e superficial das mesmas por microscopias eletrônicas (MEV e MET) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Medidas do Potencial Zeta também ajudariam a prever o comportamento e até mesmo indicar a eficiência da funcionalização das NPs.

Após conhecer melhor algumas propriedades importantes das NPs isoladas será possível utilizar outros precursores ou alterar a razão entre os precursores utilizados com o TEOS e TMSPM para modificar a hidrofobicidade, grau de interligação com a rede polimérica e até mesmo como limitador dimensional dos nanômeros. Uma sugestão é o precursor dimetil dimetoxi silano (DMDMS).

Além disso, outro ponto importante é a concentração dos nanômetros presentes na matriz polimérica, bem como, encontrar o melhor tipo de inserção das NPs é crucial para tal aplicação. Pois apesar de muitos estudos e resultados positivos em baixas concentrações, seria de grande importância conseguir a inserção em concentrações elevadas, que atingissem quantidades próximas a 50%, para poder interpretar melhor os resultados e permitir uma discussão mais complexa do comportamento das NPs nas matrizes além de compará-las com a prática utilizada em resinas compostas do setor odontológico, por exemplo, onde as cargas podem chegar a 90% em massa.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M. & DUBOIS, P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials". *Materials Science and Engineering*, 2000, **28**: 1-63.

ANUSAVICE, K. J. "Panorama dos materiais para aplicação dentária". Em: *Philips Materiais Dentários*. ANUSAVICE, K. J., trad. da 11^a ed. Publicada por Saunders. Elsevier Ed. Ltda, 2005a, cap. 01: 03-18.

ANUSAVICE, K. J. "Propriedades mecânicas dos materiais dentários". Em: *Philips Materiais Dentários*. ANUSAVICE, K. J., trad. da 11^a ed. Publicada por Saunders. Elsevier Ed. Ltda, 2005b, cap. 04: 69-98

ARANTES, T. M. Modificações das Propriedades dos Polímeros Comerciais de SBR e NBR a Partir da Incorporação de Nanopartículas Sintéticas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2012. Tese de Doutorado, 119 p.

ARANTES, T. M.; PINTO, A. H.; LEITE, E. R.; LONGO, E. & CAMARGO, E. R. "Synthesis and optimization of colloidal silica nanoparticles and their functionalization with methacrylic acid". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, **415**: 209– 217.

AVILA-HERRERA, C. A.; GÓMEZ-GUZMÁN, O.; ALMARAL-SÁNCHEZ, J. L.; YÁNEZ-LIMÓN, J. M.; MUNOZ-SALDANA, J. & RAMÍREZ-BON, R. "Mechanical and thermal properties of SiO₂-PMMA monoliths". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**: 3561–3566.

AYANDELE, E.; SARKAR, B. & ALEXANDRIDIS, P. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) - containing polymer nanocomposites". *Nanomaterials*, 2012, **2**: 445-475.

BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A. & SUZUKI, T. "Silsesquioxanes". *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 1409-1430.

BASTOS, L. G. C. Avaliação da Resistência Flexional, do Módulo de Elasticidade e do Tipo de Fratura de uma Resina Acrílica para Restaurações Provisórias – Efeitos de Diversos Reforços. Bauru, Faculdade de Odontologia de Bauru – USP, 2003. Dissertação de mestrado, 153p.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H. & GALLAS, M. "Materiais híbridos a base de sílica obtidos pelo método sol-gel". *Quim. Nova*, 2009, **32**: 1926-1933.

BISWAS, A.; BAYER, I. S.; BIRIS, A. S.; WANG, T.; DERVISHI, E. & FAUPEL, F. "Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: techniques, applications & future prospects". *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, **170**: 2–27.

BOGUSH, G. H.; TRACY, M. A. & ZUKOSKI IV, C. F. "Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **104**: 95-106.

- BRANDA, F. "The sol-gel route to nanocomposites". Em: *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. REDDY, B. S. R., InTech, 2011: 323-340.
- BRINKER, C. J. "Hidrolisis and condensation of silicates: effects on structure". *J. of Non-Crystalline Solids*, 1988, **100**: 31-50.
- CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. Tradução da 7ªed. *Material Science and Engineering: An Introduction*, publicada por John Wiley and Sons LTD, 2007. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, cap. 06: 114-115.
- CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo, 2ªed, 2006, Ed. Artliber, 50-125.
- CHANDKI, R.; KALA, M.; KUMAR, K. N.; BRIGIT, B.; BANTHIA, P. & BANTHIA, R. "Nanodentistry: exploring the beauty of miniature". *J. Clin. Exp. Dent.*, 2012; **4**(2): 119-24.
- CHEN, M.; WU, L.; ZHOU, S. & YOU, B. "Synthesis of raspberry-like PMMA/SiO₂ nanocomposite particles via a surfactant-free method". *Macromolecules*, 2004, **37**: 9613-9619.
- CHEN, M. H. "Update on dental nanocomposites". *J. Dent. Res.*, 2010, **89**(6): 549-560.
- CHUJO, Y. "Organic-inorganic nano-hybrid materials". *KONA*, 2007, **25**: 255-259.
- COLLINSON, M. M. "Sol-Gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis". *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1999, **29**: 289-311.
- DELL'ERBA, I. E. & WILLIAMS, R. J. J. "Synthesis of oligomeric silsesquioxanes functionalized with (b-carboxyl) ester groups and their use as modifiers of epoxy networks". *European Polymer Journal*, 2007, **43**: 2759–2767.
- DODIUK-KENIG, H.; MAOZ, Y.; LIZENBOIM, K.; EPELBAUM, I.; ZALSMAN, B. & KENIG, S. "The effect of grafted caged silica (polyhedral oligomeric silsesquioxanes) on the properties of dental composites and adhesives". *J. Adhesion Sci. Technol.*, 2006, **20**(12): 1401–1412.
- ENAXA, J.; PRYMAKA, O.; RAABE, D. & EPPLE, M. "Structure, composition, and mechanical properties of shark teeth". *Journal of Structural Biology*, 2012, **178**: 290–299.
- ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A. & TRINDADE, T. "Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos". *Quim. Nova*, 2004, **27**(5): 798-806.
- FERRACANE, J. L. "Polymers for prosthetics". Em: *Material in Dentistry: Principles and Applications*. USA, 2ª ed., Ed. Lippincott Williams & Wilkins, 2001, cap 12: 256.
- FERRACANE, J. L. "Resin composite-state of the art". *Dental Materials*, 2011, **27**: 29–38.

FERREIRA, Y K. Nanoesferas de Sílica – Otimização das Condições de Síntese e Estudo de Propriedades. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2004. Dissertação de Mestrado, 121 p.

FONG, H.; DICKENS, S. H. & FLAIM, G. M. “Evaluation of dental restorative composites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate”. *Dental Materials*, 2005, **21**: 520–529.

FREITAS JR., R. A. “Nanodentistry”. *JADA*, November 2000, **131**: 1559-1665.

GAO, F.; TONG, Y.; SCHRICKER, S. R. & CULBERTSON, B. M. “Evaluation of neat resins based on methacrylates modified with methacryl-POSS, as potential organic-inorganic hybrids for formulating dental restoratives”. *Polym. Adv. Technol.*, 2001, **12**: 355-360.

GHANBARI, H.; MARASHI, S. M.; RAFIEI, Y.; CHALOUPKA, K. & SEIFALIAN, A. M. “Biomedical applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanoparticles”. Em: *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. HARTMANN-THOMPSON, C., USA, Springer, 2011: 373.

HAAS, K-H. & WOLTER, H. “Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER[®]s)”. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, **4**: 571–580.

HATAKEYAMA, T. & QUINN, F. X. “Thermogravimetry”. Em: *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*. England, ed. Wiley, 1999, cap. 4: 45.

HAWAA, T. & ZACHARIAHA M. R. “Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles”. *J. of Aerosol Science*, 2005, **31**(1): 1-15.

HENCH, L. L. & WEST, J. K. “The sol-gel process”. *Chem. Rev.* 1990, **90**: 33-72.

HIRANO, S.; MAY, K. B.; WAGNER, W. C. & HACKER, C. H. “In vitro wear of resin denture teeth”. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 1998, **79**(2): 152-155.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. “Processo sol-gel: uma visão físico-química”. *Quim. Nova*, 1995, **18**: 171-180.

HONG, R. Y.; FU, H. P.; ZHANG, Y. J.; LIU, L.; WANG, J.; LI, H. Z. & ZHENG, Y. “Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **105**: 2176–2184.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M. & GORGA, R. E. “Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview”. *Journal of Composite Materials*, 2006, **40**(17): 1511-1577.

JADA “Restoring your smile with dentures”. *JADA*, 2012, **143**(5): 528.

JANDT, K. D. & SIGUSCH, B. W. “Future perspectives of resin-based dental materials”. *D. Materials*, 2009, **25**: 1001–1006.

JOSÉ, N. M. & PRADO, L. "Materiais híbridos orgânicos inorgânicos: preparação e algumas aplicações". *Quim. Nova*, 2005, **28**(2): 281-288.

KARABELA, M. M. & SIDERIDOU, I. D. "Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size". *Dental Materials*, 2011, **27**: 825-835.

KARMAKAR, B.; DE, G. & GANGULI, D. "Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **272**: 119-126.

KHAN, Z.; MORRIS, J. C. & von FRAUNHOFER, J. A. "Wear of nonanatomic (monoplane) acrylic resin denture teeth". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, August 1984, **52**(2): 172-174.

KICKELBICK, G. "Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale". *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**: 83-114.

KOPESKY, E. T.; HADDAD, T. S.; COHEN, R. E. & MCKINLEY, G. H. "Thermomechanical properties of poly(methyl methacrylate)s containing tethered and untethered polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)". *Macromolecules*, 2004, **37**(24): 8992-9004.

KUMAR, P. S.; KUMAR, S.; SAVADI, R. C.; & JOHN, J. "Nanodentistry: a paradigm shift from fiction to reality". *J. Indian Prosthodont Soc.*, 2011, **11**(1):1-6.

LAINE, R. M.; ZHANG, C.; SELLINGER, A. & VICULIS, L. "Polyfunctional cubic silsesquioxanes as building blocks for organic/inorganic hybrids". *Appl. Organometal. Chem.*, 1998, **12**: 715-723.

LAMER, V. K. & DINEGAR, R. H. "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols". *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**(11): 4847-4854.

LEE, J.; HONG, C. K.; CHOE, S. & SHIM, S. E. "Synthesis of polystyrene/silica composite particles by soap-free emulsion polymerization using positively charged colloidal silica". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **310**: 112-120.

LEE, S.-Y.; LAI, Y.-L. & HSU, T.-S. "Influence of polymerization conditions on monomer elution and microhardness of autopolymerized polymethyl methacrylate resin". *Eur. J. Oral Sci.*, 2002; **110**: 179-183.

LIBOR, M.; ADAM, S.; JOSEF, P.; PAUL, W.; MILOŠ, S. & MIROSLAV, S. "Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). Structure and morphology". *Macromolecules*, 2004, **37**(25): 9449-56.

LUIZ, B. K. M.; MIRANDA, C. & CHAIN, M. C. "Resinas acrílicas". Em: *Materiais Dentários*. KRINGER, L.; MOYSÉS, S. J.; MOYSÉS, S. T; MORITA, M. C. & CHAIN, M. C., São Paulo, 2013, ed. Artes Médicas Ltda: 66-75.

MALISKA, A. N. "Microscopia eletrônica de varredura e microanálise" Apostila LCMAI/UFSC, 2003: 1517-4786. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf> Acessado em: 01/2011.

MAMMERI, F.; ROZES, L.; SANCHEZ, C. & LE BOURHIS, E. "Mechanical properties of SiO₂-PMMA based hybrid organic-inorganic thin films". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, **26**: 413–417.

MAMMERI, F.; LE BOURHIS, E.; ROZES, L. & SANCHEZ, C. "Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials". *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15** (35-36): 3787-3811.

MANHART, J.; KUNZELMANN, K-H.; CHEN, H. Y. & HICKEL, R. "Mechanical properties of new composite restorative materials". *J. Biomed Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, 2000, **53**: 353–361.

MANTRI, S. S. & MANTRI S. P. "The nano era in dentistry". *Journal of Natural Science, Biology and Medicine*, January 2013, **4**(1): 39–44.

MATINLINNA, J. P.; LASSILA, L. V. J.; ÖZCAN, M.; YLI-URPO, A. & VALLITTU, P. K. "An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry". *The International Journal of Prosthodontics*, 2004, **17**(2): 155-164.

MATOS, M. C.; ILHARCO, L. M. & ALMEIDA, R. M. "The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992,**147-148**: 232-237.

MIKKILINENI, M.; RAO, A. S.; TUMMALA, M. & ELKANTI, S. "Nanodentistry: new buzz in dentistry". *European Journal of General Dentistry*, May-August 2013, **2**(2): 9-13.

MINISTÉRIO DA SAÚDE "Ministério da saúde e municípios: juntos pelo acesso integral e de qualidade à saúde". Secretaria-Executiva, Ministério da Saúde, Brasília, 2012, **01**: 08.

MINISTÉRIO DA SAÚDE "Ministério da saúde e municípios: juntos pelo acesso integral e de qualidade à saúde". Secretaria-Executiva, Ministério da Saúde, Brasília, 2013, **02**: 21.

MITRA, S. B.; WU, D. & HOLMES, B. N. "An application of nanotechnology in advanced dental materials". *JADA*, 2003, **134**: 1382-1390.

MITTAL, V. "Polymer nanocomposites: synthesis, microstructure, and properties". Em: *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*. Weinheim, 2010, Wiley-VCH, cap 1: 1-19.

MORSELLI, D.; BONDIOLI, F.; FIORINI, M. & MESSORI, M. "Poly(methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposites obtained by non-hydrolytic sol-gel synthesis: the innovative tert-butyl alcohol route". *Journal of Materials Science*, Janeiro 2012, **47**: 7003-7012.

MUHAMMAD, N.; MAITRA, S.; UL HAQ, I. & FAROOQ, M. "Some studies on the wear resistance of artificial teeth in presence of amorphous SiO₂ and TiO₂ fillers". *Cerâmica*, 2011, **57**: 324-328.

- MUELLER, R.; KAMMLER, K. H.; WEGNER, K. & PRATSINIS S. E. "OH surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis". *Langmuir*, 2003, **19**: 160-165.
- MURRAY, M. D. & DARVELL, B. W. "The evolution of the complete denture base. Theories of complete denture retention - Part 1". *Australian Dental Journal*, 1993, **38**(3): 216-219.
- NARAYAN, R. "Friction and wear of dental materials". *ASM Handbook- Materials for Medical Devices*, 2012, **23**: 169-186.
- OGLE, R. E.; DAVID, L. J. & ORTMAN, H. R. "Clinical wear study of a new tooth material: Part II". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 1985, **54**(1): 67-75.
- OGOSHI, T. & CHUJO, Y. "Synthesis of photosensitive organic-Inorganic polymer hybrids by utilizing caged photoactivatable alkoxy silane composite interface". *Macromolecules*, 2004, **37**: 5916-5922.
- OZAK, S. T. & OZKAN, P. "Nanotechnology and dentistry". *European Journal of Dentistry*, 2013, **7**: 145-151.
- PADILHA, A. F. "Microscopia eletrônica de transmissão", Apostila PMI-2201, EPUSP, São Paulo: 1-12. Disponível em: <<http://www.if.ufrj.br/~micha/arquivos/apresentacoes/Microscopio%20Eletronico2.PDF>> Acessado em Janeiro de 2011.
- PANDEY, S. & MISHRA, S. B. "Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, **59**: 73-94.
- PARK E. S.; RO H. W.; NGUYEN, C. V.; JAFFE, R. L. & YOON, D. Y. "Infrared spectroscopy study of microstructures of poly(silsesquioxane)s". *Chem. Mater.*, 2008, **20**: 1548-1554.
- PATIL, M.; MEHTA, D. S. & GUVVA, S. "Future impact of nanotechnology on medicine and dentistry". *J. of Indian Society of Periodontology*, May-Aug 2008, **12**(2): 34-40.
- PAUL, D. R. & ROBESON, L. M. "Polymer nanotechnology: nanocomposites". *Polymer*, 2008, **49**: 3187-3204.
- PAVAN, F. A.; FRANKEN, L.; MOREIRA, C. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. & GUSHIKEMY, Y. "Synthesis of a thermally stable silica/p-anisidine sol-gel powdered material". *J. of Colloid and Interface Science*, 2001, **241**: 413-416.
- PAVAN, F. A., MAGALHÃES, W. F., DE LUCA, M. A., MORO C. C., COSTA, T. M. H. & BENVENUTTI, E. V. "A characterization study of xerogel silicapropanilina powders". *J. of Non-Crystalline Solids*, 2002, **311**: 54-60.
- PAVARINA, A. C.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; GIAMPAOLO, E. T. & TERAOKA, M. T. "The effect of disinfectant solutions on the hardness of acrylic resin denture teeth". *Journal of Oral Rehabilitation*, 2003, **30**: 749-752.

PHOENIX, R. D. "Resinas para base de prótese total". Em: Philips Materiais Dentários. ANUSAVICE, K. J., trad. da 11ª ed. Publicada por Saunders. Elsevier Ed. Ltda, 2005, cap. 22: 679-714.

POPE, E. J. A. & MACKENZIE, J. D. "Sol-gel processing of silica". Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, **87**: 185-198.

PRICE, C. A. "The effect of cross-linking agents on the impact resistance of a linear poly(methyl methacrylate) denture-base polymer". J. Den. Res., 1986, **65**(7): 987-992.

RAWLS, H. R. "Polímeros odontológicos". Em: Philips Materiais Dentários. ANUSAVICE, K. J., trad. da 11ª ed. Publicada por Saunders. Elsevier Ed. Ltda, 2005, cap. 07: 135-160.

RIBEIRO, T. V. "Síntese e Caracterização de Nanopartículas Híbridas com Núcleo de Sílica e Coroa Polimérica". Universidade Técnica de Lisboa, 2008. Dissertação de mestrado, 119 p.

RIELLO, P.; MUNARIN, M.; SILVESTRINI, S.; MORETTI, M. & STORARO, L. "X-ray powder diffraction quantitative analysis of an amorphous SiO₂-poly(methyl methacrylate) nano-composite". J. Appl. Cryst., 2008, **41**: 985-990.

RUBIO, E.; ALMARAL, J.; RAMÍREZ-BON, R.; CASTANO, V. & RODRÍGUEZ, V. "Organic-inorganic hybrid coating poly(methyl methacrylate)/monodisperse sílica". Optical Materials, 2005, **27**: 1266-1269.

RUBIO, F.; RUBIO, J. & OTEO, J. L.; "A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS)". Spectroscopy letters, 1998, **31**(1):199-219.

SCHMIDT, H. "Organically modified silicates by sol-gel process". MRS Proceedings, 1984, **32**: 327-335.

SCHMIDT, H; JONSCHKER, G.; GOEDICKE, S; MENNIG, M. "The sol-gel process as a basic technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites". Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, **19**: 39-51.

SCHMIDT, H. K.; GEITER, E.; MENNIG, M.; KRUG, H.; BECKER, C. & WINKLER, R.-P. "The sol-gel process for nano-technologies: new nanocomposites with interesting optical and mechanical properties". Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, **13**: 397-404.

SELLINGER, A. & LAINE, R. M. "Silsesquioxanes as synthetic platforms. 3. Photocurable, liquid epoxides as inorganic/organic hybrid precursors". Chem. Mater., 1996, **8**: 1592-1593.

SHEA, K. J. & LOY, D. A. "Bridged polysilsesquioxanes. molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials". Chem. Mater., 2001, **13**: 3306-3319.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. & KIEMLE, D. J. "Espectroscopia de infravermelho". Em: Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6ª. ed., LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000, cap 3: 71-143.

- SOH M. S.; SELLINGER, A. & YAP, A. U. J. "Dental Nanocomposites". *Current Nanoscience*, 2006, **2**: 373-381.
- SOH, M. S.; YAP, A. U. J & SELLINGER, A. "Methacrylate and epoxy functionalized nanocomposites based on silsesquioxane cores for use in dental applications". *European Polymer Journal*, 2007, **43**: 315–327.
- STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., England, 2004, cap.1: 1-13.
- STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range". *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, **26**: 62–69.
- SUWANNAROOP, P.; CHAIJAREENONT, P.; KOOTTATHAPE, N.; TAKAHASHI, H. & ARKSORNNUKIT, M. "*In vitro* wear resistance, hardness and elastic modulus of artificial denture teeth". *Dental Materials Journal*, 2011; **30**(4): 461–468.
- SUZUKI, S. "*In vitro* wear of nano-composite denture teeth". *J. of Prosthodontics*, 2004, **13**(4): 238-243.
- VALLITTU, P. K. "Interpenetrating polymer networks (IPNs) in dental polymers and composites". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2009, **23**: 961–972.
- WEN, J. & WILKES, G. L. "Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach". *Chem. Mater.*, 1996, **8**: 1667-1681.
- WHITMAN, D. J.; MCKINNEY, J. E.; HINMAN, R. W.; HESBY, R. A. & PELLEU JR, G. B., "In vitro wear rates of three types of commercial denture tooth materials". *The Journal of prosthetic dentistry*, 1987, **57**(2): 243-256.
- WU, J. & MATHER, P. T., "POSS polymers: physical properties and biomaterials applications". *Journal of Macromolecular Science R, Part C: Polymer Reviews*, 2009, **49**: 25–63.
- WU, X.; SUN, Y.; XIE, W.; LIU, Y. & SONG, X. "Development of novel dental nanocomposites reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)". *Dental Mat.*, 2010, **26**: 456-462.
- XIA, Y.; ZHANG, F.; XIE, H. & GU, N. "Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites". *Journal of Dentistry*, 2008, **36**, 450–455.
- YANG, Y. & DAN, Y. "Preparation of PMMA/SiO₂ composite particles via emulsion polymerization". *Colloid Polym Sci*, 2003, **281**: 794–799.
- YU, Y.-Y.; CHEN, C.-Y. & CHEN, W.-C. "Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica". *Polymer*, 2003, **44**: 593–601.
- YOUNG, A. T. "Rayleigh scattering". *Physics Today*, 1982, **35**(1): 42-48.
- ZARBIN, A. J. G. "Química de (nano)materiais". *Quím. Nova*, 2007, **30**(6): 1469-1479.

ZHANG, B. & BLUM, F. D. "Thermogravimetric studies of PMMA on silica". Polymer Preprints, 2002, **43**(1): 484-485.

ZHANG, C.; BAI, X.; LIAN, X.; DOU, Y. & LIU, H. "Study on morphology and mechanical properties of PMMA-based nanocomposites containing POSS molecules or functionalized SiO₂ particles". High Performance Polymers, September 2011, **23**(6): 468-476.

ZHANG, W.; FU, B. X.; SEO, Y.; SCHRAG, E.; HSIAO, B.; MATHER, P. T.; YANG, N.-L.; XU, D.; ADE, H.; RAFAILOVICH, M. & SOKOLOV, J. "Effect of methyl methacrylate/polyhedral oligomeric silsesquioxane random copolymers in compatibilization of polystyrene and poly(methyl methacrylate) blends". Macromolecules, 2002, **35**: 8029-8038.

ZHENG, J.; ZHU, R.; HE, Z.; CHENG, G.; WANG, H. & YAO, K. "Synthesis and characterization of PMMA/SiO₂ nanocomposites by *in situ* suspension polymerization". Journal of Applied Polymer Science, 2010, **115**: 1975–1981.