

Propriedades mecânicas e térmicas de polímeros restauradores: Comparando resinas provisórias e de longo prazo, impressoras 3D e tempos de pós-cura.

ANDERSON R PEREZ¹; Nathalia S. Finck²; May Anny A. Fraga³; Tonny A.
Moreira⁴; Cleocir J. Dalmaschio⁵; Rafael R. Moraes⁶;

¹Universidade Federal de Pelotas – andersontp50@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – nathaliafinck@gmail.com

³Universidade Estadual de Campinas – mayannyfraga@hotmail.com

⁴Universidade Federal do Espírito Santo – tonny.moreira@edu.ufes.br

⁵Universidade Federal do Espírito Santo – cleocir.dalmaschio@ufes.br

⁶Universidade Federal de Pelotas - Moraesrr@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O interesse na pesquisa de impressão 3D com resinas na odontologia tem crescido rapidamente devido à versatilidade do método e aos avanços em equipamentos e materiais (Bona et al., 2021). Embora existam muitos materiais provisórios, ainda há incerteza sobre a manufatura aditiva de restaurações definitivas. As tecnologias de impressão DLP e LCD são amplamente usadas, sendo a DLP mais precisa para detalhes (Batista et al., 2021). O foco atual está no desenvolvimento de polímeros mais duráveis, com maior conteúdo de carga e melhores propriedades mecânicas, como coroas e pontes (Zattera et al., 2024). Estudos recentes mostram que os tempos de pós-cura UV afetam o desempenho mecânico dos polímeros (Finck et al., 2024), com necessidade de investigação adicional sobre suas propriedades térmicas (Guttridge et al., 2024). Este estudo visa analisar o impacto de dois tipos de impressoras e os tempos de pós-cura das resinas dentárias.

2. METODOLOGIA

Este estudo investigou os efeitos de dois tipos de impressoras 3D (DLP e LCD) e dois tempos de pós-cura (5 e 30 minutos) sobre as propriedades de duas resinas utilizadas em restaurações dentárias (provisória e de longo prazo). As impressoras utilizadas foram a Flashforge Hunter (DLP) e a Anycubic Photon Mono M5s (LCD). As resinas utilizadas foram a Prizma 3D Bio Prov (provisória) e Prizma 3D Bio Crown (longo prazo), ambas da tonalidade A2.

As variáveis avaliadas incluíram tenacidade à fratura (KIC), microdureza Knoop e grau de conversão de C=C (%DC). O cálculo do tamanho da amostra foi baseado em um estudo piloto, resultando em 10 espécimes por grupo. As amostras foram projetadas em formato de barra com um entalhe em forma de V no centro e impressas com angulação de 150°, após a impressão, foram lavadas duas vezes por 5 min cada usando uma escova e álcool isopropílico fresco, submetidas a pós-cura, que foi realizada por 5 min ou 30 min em uma máquina de cura com potência de 40W e luzes UV de 405 nm + 365 nm (Anycubic Wash and Cure), foram removido os suportes e os espécimes foram polidos a úmido com papéis abrasivos de SiC de 1200 e 2000 grãos (Norton Abrasivos, Guarulhos, SP, Brasil).

Tenacidade à Fratura e Medidas de Microdureza: foi realizado em modo de flexão de três pontos, com os espécimes posicionados de modo que o entalhe estivesse oposto à aplicação da carga. A velocidade de teste foi de 0,5 mm/min até a falha, utilizando uma máquina de testes mecânicos (EMIC DL-500; Instron Brasil). Após o teste, os fragmentos foram usados para análise de microdureza

com um durômetro digital (modelo FM-700; Future-Tech Corp., Tóquio, Japão), aplicando uma carga de 50gf por 10 s. Os espécimes foram fixados com cera, e cinco impressões Knoop foram feitas na superfície, com uma distância mínima de 500 µm entre cada impressão. O número de microdureza Knoop (kgf/mm²) foi determinado como a média de cinco leituras para cada espécime.

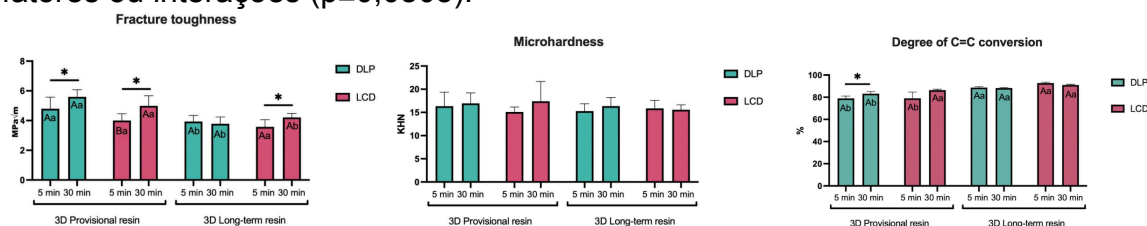
Grau de Conversão de C=C(DC): Espécimes adicionais foram obtidos para cada grupo (n=5), e o DC foi determinado usando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Cary 630; Agilent, Santa Clara, CA, EUA). Os espécimes foram pressionados contra o cristal ATR para aquisição espectral. O %DC foi calculado usando a área de absorbância do pico da vibração de estiramento C=C em 1635 cm⁻¹ (alifático) e a vibração de estiramento aromático simétrico em 1608 cm⁻¹ como padrão interno. A fórmula usada para calcular o DC foi a seguinte: DC (%) = $\{1 - [\text{Abs}(\text{aromático})/\text{Abs}(\text{alifático})]_{\text{polímero}} / [\text{Abs}(\text{aromático})/\text{Abs}(\text{alifático})]_{\text{monômero}}\} \times 100$.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): Uma análise térmica por DSC foi realizada nos mesmos espécimes utilizados para a análise de DC, foram cortadas em formas paralelepípedicas usando um disco de diamante, cada espécime, pesando aproximadamente 4 mg, foram colocadas em um cadinho de alumínio parcialmente fechado para análise. O procedimento iniciou à temperatura ambiente, resfriando até -10°C, onde o espécime foi mantido por 5 minutos. Depois, foi aquecido até 200°C e mantido novamente por 5 minutos. O ciclo de resfriamento de 200°C para -10°C foi repetido, com 5 minutos de manutenção em cada extremo. Esse foi o primeiro ciclo de aquecimento-resfriamento, seguido por um segundo ciclo similar.

Análise de dados: A normalidade dos dados foi verificada com o teste de Shapiro-Wilk e a homocedasticidade com o teste de Levene. Os dados de tenacidade à fratura (KIC), microdureza e grau de conversão (DC) foram analisados por Análise de Variância (ANOVA) de três vias, considerando os fatores resina 3D, tipo de impressora e tempo de pós-cura. O teste post hoc de Tukey foi utilizado para comparações adicionais, com nível de significância de $\alpha=0,05$. As curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram traçadas e analisadas qualitativamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de KIC apresentados na (Figura 1) mostram que os três fatores foram significativos: resina 3D ($p<0,001$), tipo de impressora ($p=0,005$) e tempo de pós-cura ($p<0,001$), bem como todas as interações entre os fatores ($p\leq 0,041$), exceto a interação tripla ($p=0,2$). A resina provisória apresentou melhor desempenho que a de longo prazo, o tipo de impressora teve menos impacto, com diferença significativa observada apenas para a resina provisória impressa por LCD e pós-curada por 5 minutos, que teve um KIC menor. O aumento do tempo de pós-cura de 5 para 30 minutos melhorou o KIC em todas as condições, exceto na resina de longo prazo impressa pela impressora DLP. Na análise de microdureza (Figura 2), não houve diferenças estatísticas significativas entre os fatores ou interações ($p\geq 0,0805$).



Para o grau de conversão (Figura 3), os três fatores analisados foram significativos, assim como a interação entre resina e tempo de pós-cura. O tipo de resina ($p < 0,0001$) foi responsável por 62% da variação total no DC, com a resina de longo prazo apresentando maior DC que a provisória. O DC também foi maior para o tempo de pós-cura ($p = 0,0027$) de 30 minutos na resina provisória impressa pela DLP, em comparação com 5 minutos.

A análise térmica revelou uma transição entre 65 e 75°C, onde o material muda de uma estrutura rígida para um estado borrachoso. Um pico exotérmico entre 160 e 170°C, associado à cristalização, foi mais pronunciado nos espécimes pós-curados por 5 minutos e menos intenso nos de 30 minutos, ocorrendo apenas no primeiro ciclo de aquecimento. As resinas provisória e de longo prazo tiveram comportamentos térmicos semelhantes nas impressoras LCD e DLP, mas o grau de cura foi influenciado pelo tempo de pós-cura. Tempos de pós-cura mais longos resultaram em uma cura mais completa, como demonstrado pela diminuição dos picos exotérmicos no segundo ciclo de aquecimento.

Um fator importante que influenciou as características dos polímeros impressos em 3D foi o tempo de pós-cura, a duração mais longa geralmente resultou em polímeros com desempenho mecânico aprimorado e propriedades térmicas mais estáveis em comparação com a duração menor. Considerando esses achados, a hipótese nula foi rejeitada, o desempenho mecânico da resina para restaurações de longo prazo não atendeu às expectativas em relação ao material provisório, e essa resina contém zircônia, a adição de partículas de carga é limitada porque influencia as propriedades reológicas das resinas (Zattera et al., 2024) e pode exceder as capacidades das tecnologias atuais de impressão 3D por fotopolimerização (Tian et al., 2021). Para garantir fluidez, monômeros são necessários no sistema de resina, mas isso impacta negativamente o desempenho mecânico (Huang et al., 2023).

Embora se busque desenvolver procedimentos laboratoriais simples e automatizados para restaurações, a redução do tempo de pós-cura para restaurações impressas em 3D não parece benéfica, pois o processo de pós-cura aumenta o módulo de elasticidade e a resistência (Staffova et al., 2021). Tempos de pós-cura mais longos geralmente resultam em polímeros com melhores propriedades (Finck et al., 2024).

Na superfície dos espécimes, mesmo o tempo curto foi eficaz, pois nenhuma diferença na microdureza foi observada. No entanto, tempos de pós-cura mais longos estão associados a um aumento do DC, propriedades mecânicas aprimoradas e melhor estabilidade de cor (Kirby et al., 2024). A pós-cura também pode alterar significativamente a distribuição de DC no material (Wu et al., 2019). O efeito positivo de tempos mais longos foi evidente na análise térmica DSC, que mostrou um sinal exotérmico entre 160 e 170°C durante o primeiro ciclo de aquecimento dos espécimes de 5 minutos, indicando cristalização que se tornou menos intensa com 30 minutos de cura. Isso sugere que tempos mais longos resultam em uma cura mais completa, reduzindo o monômero residual e estabilizando a estrutura do polímero.

As pequenas diferenças em polímeros impressos com impressoras LCD ou DLP são promissoras para a aplicação clínica da impressão 3D na odontologia. Embora as impressoras variem em tecnologia, diferenças significativas nos espécimes impressos foram raras; o tipo de resina e o tempo de pós-cura tiveram um efeito mais notável no desempenho mecânico e nas propriedades térmicas.

Este estudo, embora apresente limitações como a ausência de envelhecimento dos espécimes, representa um avanço significativo no conhecimento sobre polímeros restauradores impressos em 3D.

4. CONCLUSÕES

Os achados deste estudo sugerem que o tipo de resina e o tempo de pós-cura influenciam os polímeros restauradores impressos em 3D, de modo que aumentar o tempo de pós-cura pode otimizar o desempenho das restaurações impressas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Della Bona A, Cantelli V, Britto VT, Collares KF, Stansbury JW. 3D printing restorative materials using a stereolithographic technique: A systematic review. **Dent Mater** 2021; 37:336-50.
- Tian Y, Chen C, Xu X, Wang J, Hou X, Li K et al. A Review of 3D printing in dentistry: Technologies, affecting factors, and applications. **Scanning** 2021; 99:50131.
- Batista M, Mora-Jimenez J, Salguero J, Vazquez-Martinez JM. Assessment of the development performance of additive manufacturing VPP parts using digital light processing (DLP) and liquid crystal display (LCD) technologies. **Appl Sci** 2024; 14:3607.
- Cardoso BS, da Cruz MB, Marques JF, Roque JC, Martins JP, Malheiro RC et al. Cellular responses to 3D printed dental resins produced using a manufacturer recommended printer versus a third party printer. **J Adv Prosthodont** 2024; 16:126-38.
- Finck NS, Fraga MAA, Correr AB, Dalmaschio CJ, Rodrigues CS, Moraes RR. Effects of solvent type and UV post-cure time on 3D-printed restorative polymers. **Dent Mater** 2024; 40:451-7.
- Zattera ACA, Morganti FA, de Souza Balbinot G, Della Bona A, Collares FM. The influence of filler load in 3D printing resin-based composites. **Dent Mater** 2024; 40:1041-6.
- Kirby S, Pesun I, Nowakowski A, França R. Effect of different post-curing methods on the degree of conversion of 3D-printed resin for models in dentistry. **Polymers** 2024; 16:549.
- Guttridge C, Shannon A, O'Sullivan A, O'Sullivan KJ, O'Sullivan LW. Effects of post curing duration on the mechanical properties of complex 3D printed geometrical parts. **J Mech Behav Biomed Mater** 2024; 156:106585.
- Huang X, Peng S, Zheng L, Zhuo D, Wu L, Weng Z. 3D printing of high viscosity UV-curable resin for highly stretchable and resilient elastomer. **Adv Mater** 2023; 35:e2304430.
- Staffova M, Ondreas F, Svatík J, Zboncak M, Jancar J, Lepcio P. 3D printing and post-curing optimization of photopolymerized structures: Basic concepts and effective tools for improved thermomechanical properties. **Polym Test** 2022; 108:107499.
- Wu D, Zhao Z, Zhang Q, Qi HJ, Fang D. Mechanics of shape distortion of DLP 3D printed structures during UV post-curing. **Soft Matter** 2019; 15:6151-6159.
- Staffova M, Ondreas F, Svatík J, Zboncak M, Jancar J, Lepcio P. 3D printing and post-curing optimization of photopolymerized structures: Basic concepts and effective tools for improved thermomechanical properties. **Polym Test** 2022; 108:107499.