

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**



---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“ESTUDIO DE NUEVOS COMPUESTOS  
ACRÍLICOS PARA USO DENTAL”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA DE  
MATERIALES

P R E S E N T A

M en C. FILIBERTO RIVERA TORRES

T U T O R

Dr. RICARDO VERA GRAZIANO



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**

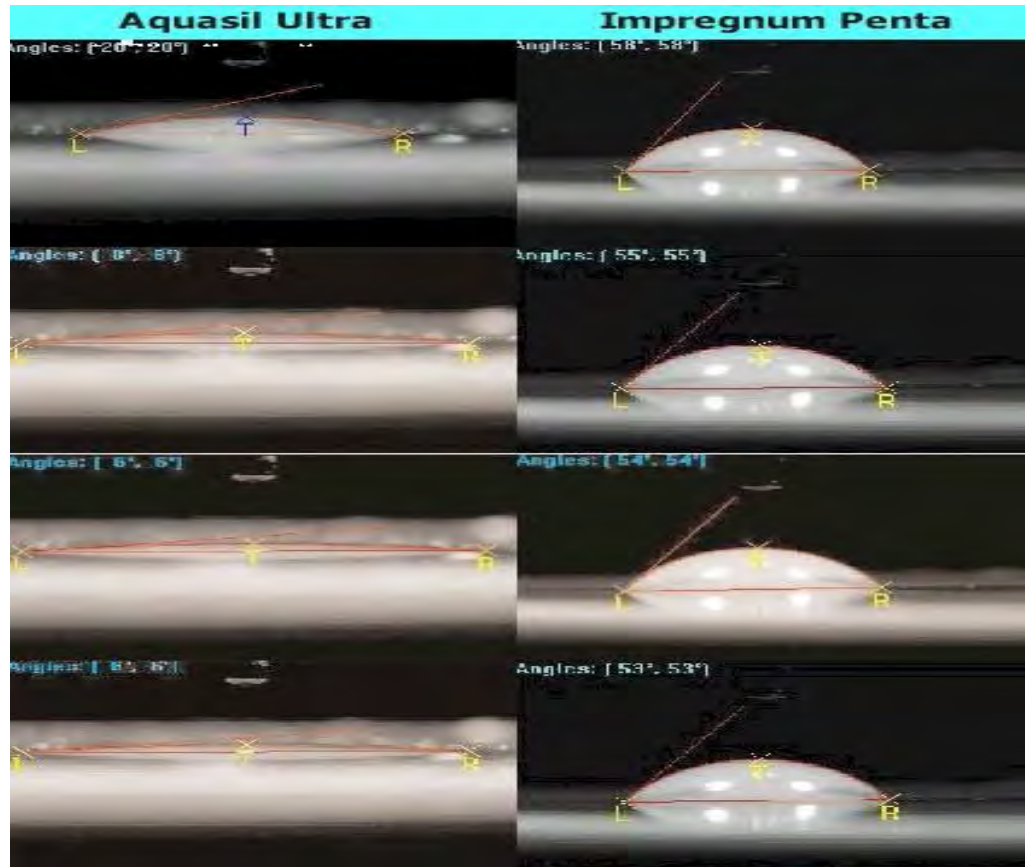


**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# *Índice*

## INDICE GENERAL

1.0.	Introducción .....	1
1.1.	Principales características de los MCOD .....	1
1.2.	Composición general de los materiales compuestos para obturación dental, MCOD .....	2
1.3.	Principales mejoras a los MCOD .....	3
1.4.	Principales problemas de los MCOD en la actualidad .....	3
1.5.	Acercamiento al problema .....	6
1.6.	Objetivo general .....	8
1.7.	Objetivos específicos .....	8
1.8.	Metodología y estructura de la tesis .....	9
1.9.	Referencias .....	10
2.0	Antecedentes.....	11
2.1.	La estructura dental y materiales de obturación dental MCOD. ....	11
2.2.	Matriz orgánica de naturaleza hidrofóbica. ....	15
2.3.	Cinética de fotopolimerización. ....	21
2.4.	Refuerzos inorgánicos y el proceso de silanización. ....	26
2.4.1.	Desarrollo de los rellenos inorgánicos. ....	26
2.4.2.	Hidrólisis y condensación durante la silanización de las partículas de refuerzo. ....	34
2.5.	Factores relacionados a las propiedades interfaciales. ....	44
2.6.	Efecto de la absorción de agua. ....	45
2.6.1.	En la matriz orgánica. ....	45
2.6.2.	En la interfaz matriz-relleno. ....	48
2.6.3.	En el material compuesto .....	49
2.7.	Materiales compuestos de uso dental. ....	49
2.7.1.	Propiedades fisicomecánicas de los MCOD. ....	49

2.7.2. La dureza en MCOB. ....	53
2.7.3. Propiedades mecánicas por la técnica fotoacústica (PA). ....	57
2.7.3.1. Desarrollo de la técnica PA. ....	57
2.7.3.2. Pruebas por PA. ....	62
2.8. Propiedades térmicas de los materiales compuestos. ....	65
2.8.1. Dilatación lineal. ....	65
2.8.2. Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en MCOB y $\alpha$ . ....	70
2.9. Referencias. ....	72
3.0 Parte Experimental.....	84
3.0 Materiales .....	84
3.1. Síntesis del Si-[Bis-GMA]. ....	85
3.1.1. Síntesis del monómero Si-[Bis-GMA]. ....	85
3.1.2. Análisis del Si-[Bis-GMA]. ....	86
3.2. Obtención de los polímeros. ....	88
3.2.1. Preparación del Si-[Bis-GMA], Bis-GMA y TEGDMA para su fotopolimerización. ....	88
3.2.2. Preparación de los comonómeros Bis-GMA/TEGDMA y Si-[Bis- GMA]/ TEGDMA para su polimerización. ....	88
3.2.3. Fotopolimerización. ....	88
3.3. Pruebas de absorción de agua. ....	90
3.3.1. Absorción de agua en monómeros. ....	90
3.3.2. Absorción y difusión de agua en polímeros. ....	91
3.3.3. Determinación del monómero residual soluble en agua, en los polímeros. ....	93
3.3.4. Efecto del agua absorbida en la temperatura de transición vítrea ( $t_g$ ). ....	94
3.3.5. Efecto del agua absorbida en el ángulo de contacto y en la rugosidad de superficie. ....	94
3.4. Cinética de polimerización .....	95

3.4.1. Seguimiento de la cinética de polimerización por FTIR. ....	96
3.4.2. Seguimiento de la cinética de polimerización por espectroscopia fotoacústica (PA). ....	98
3.5. Síntesis del biovidrio. ....	102
3.5.1. Materiales. ....	102
3.5.2 Preparación del biovidrio. ....	103
3.5.3. Dureza. ....	104
3.5.4. Densidad. ....	105
3.5.5. Determinación del modulo elástico longitudinal (E) del biovidrio. .....	105
3.5.6. Coeficiente de dilatación lineal ( $\alpha$ ) del biovidrio. ....	106
3.5.7. Molienda y tamizado del biovidrio. ....	106
3.5.8. Análisis por rayos X. ....	106
3.5.9. Análisis por microscopía de fuerza atómica y transmisión....	107
3.5.10. Análisis de estructura por FTIR. ....	107
3.6. Silanización del biovidrio. ....	107
3.6.1. Métodos de silanización. ....	107
3.6.1.1. Método A. ....	108
3.6.1.2. Método B. ....	108
3.6.1.3. Método C. ....	109
3.6.1.4. Método D. ....	109
3.6.2. Análisis de los biovidrios con y sin silanizado por: FTIR, rayos- x, $^{29}\text{Si}$ -NMR, temperatura de transición vítrea, morfología y tamaño, MFA y MET. ....	109
3.6.2.1. FTIR. ....	109
3.6.2.2. Rayos-X. ....	110
3.6.2.3. $^{29}\text{Si}$ -NMR. ....	110

3.6.2.4. Temperatura de transición vítrea ( $t_g$ ). .....	110
3.6.2.5. Morfología y tamaño de grano por MFA y MET.. ....	110
3.7. Resinas y materiales compuestos de uso dental. ....	111
3.7.1 Preparación de las resinas. ....	111
3.7.2. Preparación de los materiales compuestos de obturación dental (MCOD). ....	112
3.7.3. Dureza de los MCOD. ....	112
3.7.4. Determinación del módulo elástico (E) por espectroscopia fotoacustica. ....	112
3.7.5. Pruebas térmicas. ....	114
3.7.5.1. Coeficiente de dilatación lineal ( $\alpha$ ). ....	114
3.7.5.2. Temperatura de transición vítrea ( $t_g$ ). ....	114
3.7.6. Microscopía de fuerza atómica y óptica. ....	114
3.8. Referencias. ....	115
4.0. Resultados y Discusión.....	119
4.1. Síntesis del si-[ Bis-GMA].....	119
4.1.1. Análisis de la estructura por FTIR. ....	119
4.1.2. Análisis de la estructura por NMR de $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ y $^1\text{H}$ . ....	120
4.1.2.1. Análisis por $^{13}\text{C}$ -NMR. ....	120
4.1.2.3. Análisis por $^1\text{H}$ -NMR. ....	123
4.1.2.3. Análisis por $^{29}\text{Si}$ -NMR. ....	124
4.1.3. Pruebas de viscosidad. ....	126
4.2. Absorción de agua. ....	127
4.2.1. En monómeros. ....	128
4.2.2. Sorción de agua en polímeros (sorción y desorción). ....	129
4.2.3. Conversión de monómeros.....	135
4.2.4. Características de las superficies en polímeros. ....	136
4.2.4.1. Ángulos de contacto. ....	136





4.6.2. Determinación del módulo elástico longitudinal (E) por PA...	183
4.6.3. Pruebas térmicas. ....	195
4.6.3.1. T <sub>g</sub> de materiales compuestos en función de la concentración del refuerzo. ....	195
4.6.3.2. Coeficiente de dilatación térmico lineal ( $\alpha$ ) de los materiales compuestos .....	203
4.6.4. Morfología de los materiales compuestos. ....	212
4.6.4.1. Inhomogeneidades en el material compuesto. ....	212
4.6.4.2 Análisis de fracturas en los materiales compuestos.	213
4.7. Referencias. ....	216
5. 0. Conclusiones .....	225
6.0. Publicaciones relacionadas con este trabajo .....	232
6.1. Filiberto Rivera-Torres, Ricardo Vera-Graziano. Effects of Water on the long-term Properties of Bis-GMA and silylated-(Bis-GMA) polymers J Appl Polym Sci <b>107</b> (2008):1169-1178.....	232
6.2. F. Rivera, M. Navarrete, R. Vera-Graziano and H. Sobral. <i>In situ</i> Photo-polymerization study of Si-(bis-GMA)/TEGDMA by correlation of PA Signals. J. Phys. IV France <b>125</b> (2005) 761-763. ....	242
6.3. M. Navarrete, F. Rivera-Torres, R. Vera-Graziano and M. Villagrán- Muniz. The evolution of the longitudinal modulus during the photo- polymerization of a bis-GMA/TEGDMA resin by pulsed photoacoustic technique. J. Phys. IV France, <b>125</b> (2005) 749-751. ....	246

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Componentes de la estructura dental. ....	5
Figura 1. 2. Proyección de la celda unitaria hexagonal simple de apatita en el plano basal (001). El pequeño diagrama arriba a la derecha muestra la celda hexagonal simple, los ejes x, y, z están indicados por el triangulo.....	6
Figura 1.3. Estructura del Bis-GMA. ....	7
Figura 1.4. Estructura del TEGDMA. ....	7
Figura 1.5. Estructura del Si-[Bis-GMA]. ....	8
Figura 2.1. (a) estructura de un molar humano. (b) diferentes zonas susceptibles de ser restauradas con materiales de relleno dental MCOD. ....	11
Figura 2.2.1. Superficie dental libre de caries. 2. El primer signo de la desmineralización es una pequeña mancha blanca (caries incipiente), no hay cavidad, la superficie aun es dura, 3. Decaimiento de la encía, la caries puede ser detenida, 4. la superficie del esmalte es perforada y se causa una lesión, 5. Pérdida del esmalte y dentina en la raíz del diente, 6. la desmineralización permite la caída del diente y su fractura hasta la raíz. ....	12
Figura 2.3. Mecanismo de iniciación del proceso de polimerización. ....	22
Figura 2.4. Mecanismo de propagación del proceso de polimerización. ....	23
Figura 2.5. Efectos de la contracción por polimerización. ....	25
Figura 2.6. Diagrama de fases del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ con $\text{P}_2\text{O}_5$ . ....	33
Figura 2.7. Estructura Química del $\gamma$ -MPS. ....	35
Figura 2.8. Reacción de condensación del $\gamma$ -MPS en presencia de agua. ....	38
Figura 2.9. Reacción de condensación en la superficie del vidrio en presencia de agua. ....	39
Figura 2.10. Formación de dímeros y oligómeros cuando hay un exceso de agua.....	40
Figura 2.11. Reacción de condensación entre silanoles y el vidrio. ....	41
Figura 2.12. Reacción entre los metacrilatos del silano y el Bis-GMA, TEGDMA y Si[Bis-GMA]. ....	42

Figura 2.13. Reacción que muestra la formación de un polímero entrecruzado sobre las superficies de silica. ....	43
Figura 2.14. Hidrólisis del grupo éster en las moléculas de los agentes acoplamiento. ....	50
Figura 2.15. Láser pulsado incide en la superficie de una muestra generando una onda ultrasónica cuyo tiempo de arribo es captado por un transductor para su posterior procesamiento. ....	61
Figura 3.1. Reacción de sililación del Bis-GMA. ....	86
Figura 3.2. La fibra óptica de la lámpara dental es acoplada al espectrofotómetro FTIR para obtener las señales de transmitancia en las muestras después de enviar el pulso de luz. ....	95
Figura 3.3. (a) Espectro de FTIR de una mezcla de monómeros del Bis-GMA/TEGDMA 70/30 % w/w parcialmente polimerizada. Las flechas indican las dos señales de los dobles enlaces alifáticos y aromáticos. (b) Área bajo la curva de las señales indicadas. ....	97
Figura 3.4. Sistema fotoacústico usado para medir la velocidad longitudinal durante la polimerización. ....	99
Figura 3.5. Termógrama que muestra la historia térmica de la fundición del Biovidrio.....	103
Figura 4.1. Espectro FTIR de los monómeros de Bis-GMA y Si-[Bis-GMA]. La señal correspondiente a OH <sup>-</sup> en el Bis-GMA a 3442.92 cm <sup>-1</sup> no está presente en el Si-[Bis-GMA]. ....	119
Figura 4.2. Identificación de los átomos de carbono para su análisis por <sup>13</sup> C-NMR.....	121
Figura 4.3. Espectro de <sup>13</sup> C-NMR, de ambos monómeros Bis-GMA y Si-[Bis-GMA].....	121
Figura 4.4. Identificación de los átomos de carbono con hidrógeno para su análisis por <sup>1</sup> H-NMR. ....	123
Figura 4.5. Espectro de <sup>1</sup> H-NMR, de los monómeros Bis-GMA y Si-[Bis-GMA] . ....	123
Figura 4.6. Identificación de los átomos de carbono para su análisis por	

$^{29}\text{Si-NMR}$ .....	125
Figura 4.7. Espectro de $^{29}\text{Si-NMR}$ , de Bis-GMA y Si-[Bis-GMA]. .....	125
Figura 4.8. Sorción en el poli[Si-(Bis-GMA)] y poli[(Bis-GMA)/TEGDMA] a 37 °C como una función del tiempo de inmersión. ....	130
Figura 4.9. Proceso de desorción de agua en poli-[Si-(Bis-GMA)] y poli-[(Bis- GMA)/TEGDMA] a 37 °C. ....	130
Figura 4.10. Cambio relativo del peso del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] en función del tiempo de inmersión en agua, a 37 °C. (▲)sorción, (■)Desorción. .....	132
Figura 4.11. Cambio relativo de peso del Poli-[Si-(Bis-GMA)] en función del tiempo durante la inmersión en agua a 37 °C. (◆)sorción (■) desorción. .....	133
Figura 4.12. Ángulo de contacto en avance como una función del tiempo en agua del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)] a 37 °C. ....	137
Figura 4.13. Histéresis del ángulo de contacto como función del tiempo de inmersión en agua del poli-[Bis-GMA)/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)] a 37 °C. ....	138
Figure 4.14. Imagen de la superficie del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA)], área 5.3 ( $\mu\text{m}$ ) <sup>2</sup> . .....	139
Figura 4.15. Temperatura de Transición Vítrea, $T_g$ , (°C) del poli-[Si-(Bis-GMA)] y el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] en función del tiempo de inmersión en agua (horas). ....	141
Figura 4.16. Evolución del modulo elástico, E, en función del tiempo de irradiación, obtenido por la técnica de PA para muestras de poli- [(Bis-GMA)/TEGDMA] de 2 mm de espesor después de recibir pulsos de luz de 1 segundo de duración. ....	143
Figura 4.17. Evolución del módulo elástico, E, y el % de conversión de los dobles enlaces metacrílicos durante un proceso de fotopolimerización en muestras de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA].....	144
Figura 4.18. Evolución del tiempo de vuelo [ $\Delta$ ( $\mu\text{s}$ )] y el % de conversión (% C) del poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] en función del tiempo durante la	

fotopolimerización. ....	146
Figura 4.19. Correlación cruzada de las señales de PA y la evolución de la rapidez de conversión de los dobles enlaces metacrílicos en el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]. ....	148
Figura 4.20. Espectro por rayos X del biovidrio que muestra una estructura Semicristalina .....	153
Figura 4.21. Microfotografías que muestran aglomerados de partículas a dos ampliaciones a) Línea de escala 2 $\mu\text{m}$ y (b) 500 $\eta\text{m}$ . ....	154
Figura 4.22. Esquema de formación de aglomerados de partículas en medio acuoso. ....	155
Figura 4.23. (a) partícula que muestra regiones de exfoliación debido al proceso de fractura durante la molienda, (b) patrón de difracción de la partícula.....	156
Figura 4.24. Imagen MFA de una partícula de biovidrio con dimensiones de 1.43x1.16x1.27 $\mu\text{m}$ .....	157
Figura 4.25. Características superficiales de las partículas de biovidrio observadas por MFA .....	158
Figura 4.26. Espectros de Transmitancia FTIR del biovidrio antes y después de silanizar con $\gamma$ -MPS. ....	159
Figura 4.27. Reacción de silanización de los óxidos de fosfatos. ....	161
Figura 4.28. Formación de los enlaces Si-CH <sub>3</sub> en la superficie del biovidrio durante la silanización. ....	162
Figura 4.29. Reacciones químicas en la superficie de las partículas de Biovidrio durante el proceso de silanización con $\gamma$ -MPS. ....	163
Figura 4.30. Patrones de difracción del biovidrio con y sin silanizar. a: silicato calcico de sodio, b: Termonatrita, c: Pissonita, d: Monetita, e: Fosfato hidrogenado de calcio hidratado. ....	164
Figura 4.31. Espectros de <sup>29</sup> Si NMR para el biovidrio con y sin silanizar. ....	165
Figura 4.32. Termograma que muestra el comportamiento del biovidrio sin silano y la determinación de su T <sub>g</sub> . ....	168
Figura 4.33. Termograma que muestra el proceso de calentamiento del biovidrio	

con silano y la determinación de su $T_g$ .	171
Figura 4.34. Rompimiento de los enlaces covalentes entre el oxígeno del $\gamma$ -MPS y los átomos de silicio del biovidrio.	172
Figura 4.35. Características morfológicas de las partículas de biovidrio antes y después de silanizar, obtenidas por microscopía de fuerza atómica (MFA).	172
Figura 4.36. Fotografías por microscopía de fuerza atómica (MFA) del biovidrio antes y después de silanizar. Amplificación en el orden de los manómetros.	173
Figura 4.37. Efecto de la sililación del Bis-GMA en la dureza de los compuestos de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], que contiene biovidrio sin silanizar.	174
Figura 4.38. Efecto del biovidrio silanizado en la dureza del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]	177
Figura 4.39. Efecto de la silanización del biovidrio en el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA].	178
Figura 4.40. Dureza de los MCOD al incorporar biovidrio silanizado en los copolímeros sililados.	179
Figura 4.41. Módulo elástico longitudinal E, en función de la concentración de biovidrio sin silanizar en ambas matrices orgánicas.	185
Figura 4.42. Módulo elástico longitudinal en función de la concentración de biovidrio silanizado en ambas matrices orgánicas.	188
Figura 4.43. Efecto de la silanización del biovidrio en los materiales compuestos con matriz sililada.	190
Figura 4.44. Efecto de la silanización del biovidrio en los materiales compuestos con matriz sin sililación.	191
Figura 4.45. Efecto de la silanización del biovidrio en la $T_g$ del MCOD cuya matriz es el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA].	196
Figura 4.46. Efecto de la silanización del biovidrio en la $T_g$ del material compuesto de matriz poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA].	197
Figura 4.47. Efecto de la sililación del Bis-GMA en la $T_g$ de los MCOD cuando	

usan como refuerzo el biovidrio no silanizado.....	198
Figura 4.48. Efecto de la sililación del BIS-GMA en la $T_g$ del MCOD cuando se usa como material de refuerzo el biovidrio silanizado. ....	200
Figura 4.49. Dilatación de un MCOD en función de la temperatura mostrando el cambio de pendiente en la $T_g$ . ....	204
Figura 4.50. Concentración del biovidrio en la dilatación lineal de los materiales compuestos sin silanizar.....	206
Figura 4.51. Efecto de la concentración de biovidrio en la dilatación lineal de los materiales compuestos que usan biovidrio silanizado.....	207
Figura 4.52. Efecto de la silanización de biovidrio en el coeficiente de dilatación lineal en materiales compuestos con matriz orgánica de Bis-GMA/TEGDMA. ....	208
Figura 4.53. Efecto de la silanización en la dilatación lineal en materiales compuestos con matriz orgánica sililada en función de la concentración de biovidrio.....	209
Figura 4.54. Superficie de la cuarta capa en el compuesto formado por Bis-GMA/TEGDMA/biovidrio silanizado, a un aumento de 20 X. ....	213
Figura 4.55. Microfotografía por AFM de los MCOD. Las imágenes son 4.55.a. A1 muestra con dimensiones de 8.25 x 8.25 $\mu\text{m}$ , 4.55.b. B1 se muestra con dimensiones de 6.25 x 6.25 $\mu\text{m}$ , 4.55.c. A2 se muestra con dimensiones de 10x10 $\mu\text{m}$ y 4.55.d. B2 se muestra con dimensiones de 10x10 $\mu\text{m}$ .....	215

## INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Coeficientes de difusión de agua (D) en los polímeros durante los procesos de absorción y desabsorción de agua a 37° C. ....	47
Tabla 3.1 Composición de los diferentes MCO. ....	111
Tabla 4.1. Señales que corresponden a los carbonos analizados en las moléculas de Bis-GMA y Si-[Bis-GMA] por <sup>13</sup> C-NMR.....	122
Tabla 4.2. Señales de los protones en Bis-GMA y Si-[Bis-GMA] por <sup>1</sup> H-NMR. ....	124
Tabla 4.3. Señales de los átomos de silicio en los monómeros de Bis-GMA y Si-[Bis-GMA] por <sup>29</sup> Si-NMR.....	126
Tabla 4.4. Agua absorbida, $M_s^m$ , y porcentaje en peso de oxígeno, WPO, de monómeros acrílicos. ....	128
Tabla 4.5. Coeficientes de difusión de sorción y desorción de agua de polímeros. ....	134
Tabla 4.6. T <sub>g</sub> de monómeros y polímeros. ....	140
Tabla 4.7. Valores de $\alpha$ para diferentes glass-ceramic, entre ellos el biovidrio 45S5 .....	151
Tabla 4.8. Análisis cualitativo por medio de espectrometría de fluorescencia de rayos X, en un equipo Simiens SRS-303. La unidad del espectro corresponde a conteos por segundo (cps).....	152
Tabla 4.9. Dureza Vickers (MHV) de algunos materiales compuestos usados en obturación dental. ....	181
Tabla 4.10. Módulo elástico longitudinal de los materiales compuestos. ....	194
Tabla 4.11. Temperatura de transición vítrea, T <sub>g</sub> , de los materiales compuestos. ....	202
Tabla 4.12. Coeficiente de lineal ( $\alpha$ ), de materiales compuestos. ....	210





# ***1. Introducción***

---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La demanda de mejores materiales de restauración dental aumenta continuamente. Una vez implantados, estos materiales se deterioran debido a que diariamente están expuestos, entre otros, a severos esfuerzos mecánicos y térmicos, a la abrasión, al ataque químico y biológico y al cambio de color.

Entre ellos destacan los compuestos de matriz orgánica y refuerzo inorgánico para obturaciones dentales debido a que son moldeables *in-situ*, en general estos compuestos se conocen como resinas, aquí se denominarán materiales compuestos de obturación dental, MCOD. La matriz orgánica de muchos materiales compuestos de obturación dental, MCOD, está formada por monómeros acrílicos, los cuales también se usan como adhesivos dentales.

### **1.1. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS MCOD**

Son muchas las características que debe cumplir un MCOD. Las más importantes de acuerdo a su tipo son:

A.- Características del MCOD durante su aplicación al diente:

- Reológicas. Debe fluir adecuadamente para ser introducida y llenar la cavidad dentaria,
- Interfaciales. Debe mojar completamente la superficie de la cavidad dentaria para asegurar una interfase homogénea que permita una adhesión duradera,
- Químicas. La fase orgánica debe reaccionar químicamente de manera eficiente para solidificar en tiempos cortos (de hasta 2 minutos) y no dejar residuos de reactivos.
- Contracción. La fase orgánica deberá presentar la mínima reducción de volumen durante la polimerización, ello da estabilidad mecánica a los esfuerzos interfaciales.

B. Características del MCOD después de solidificar en la cavidad dentaria:

- Mecánicas. El MCOD debe resistir las fuerzas mecánicas resultantes de la masticación (resistencia a la compresión, al corte, a la penetración y a la abrasión),
- Térmicas. Debe resistir choques térmicos [temperaturas entre  $(50 \pm 5) ^\circ\text{C}$  y  $(5 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ], así como cambios bruscos de temperatura, estabilidad dimensional (coeficiente de dilatación lineal térmico).
- Adhesivas. La matriz orgánica debe tener suficiente fuerza de adhesión con el refuerzo inorgánico y con la estructura dentaria para que las interfaces resistan tanto las fuerzas mecánicas como la dilatación y contracción térmica,
- Químicas. El MCOD material debe resistir los efectos químicos de la saliva y de los alimentos,
- Biológicas. El material debe ser biocompatible en las etapas aguda y crónica para que no sea rechazado por el organismo,
- Estéticas. El MCOD debe tener un color y textura similares a los del diente que se restaura.
- Durabilidad. Además es necesario que, después de ser aplicada a la estructura dentaria, el MCOD mantenga sus propiedades en un rango de desempeño aceptable por tiempos largos (entre 8 y 10 años).
- Polimerización. Es necesario lograr alta eficiencia en la polimerización para evitar grupos funcionales sin polimerizar que puedan crear toxicidad o bien provocar una considerable reducción de volumen de la resina.

## **1.2. COMPOSICIÓN GENERAL DE LOS MATERIALES COMPUESTOS PARA OBTURACIÓN DENTAL, MCOD**

La estructura química y morfológica de la fase orgánica (polímero) así como la naturaleza, forma y tamaño de las partículas de refuerzo influyen de manera determinante en las propiedades del MCOD. Los monómeros acrílicos son cada vez más usados en estas resinas debido a sus propiedades. Entre los mejores se encuentra el bisfenol-a-diglicidilmetacrilato, Bis-GMA, y sus análogos. Entre los

refuerzos más utilizados están los vidrios de sodio, calcio y magnesio o sus respectivas cerámicas.

### **1.3. PRINCIPALES MEJORAS A LOS MCOD**

Para mejorar la calidad de la obturación dental con un MCOD, se trata previamente la cavidad con un ácido grabador y se aplica una película de adhesivo.<sup>1,2</sup> Este adhesivo, que actúa como un recubrimiento, debe ser químicamente afín al MCOD que se use para asegurar que moje la cavidad y que se produzca la unión química con la estructura dental (dentina y esmalte).

Las fuerzas generadas por la masticación promueven la pérdida gradual de adhesión entre el MCOD y la superficie de la cavidad dentaria obturada e incluso entre las partículas del refuerzo y la matriz polimérica. Para reducir este problema y mejorar la resistencia mecánica y térmica del MCOD se usan agentes de acoplamiento del tipo alcoxi-organo-silano que facilitan la unión química de las moléculas del polímero a la superficie de las partículas inorgánicas.

### **1.4. PRINCIPALES PROBLEMAS DE LOS MCOD EN LA ACTUALIDAD**

En la actualidad los MCOD comerciales siguen presentando diversos problemas que se correlacionan entre si, ya que un problema puede ser la causa de otro, de tal forma que su solución debe partir de un análisis causa-efecto. Por ejemplo, la absorción de agua por parte de la matriz orgánica tiene como consecuencia el deterioro de la adhesión entre partículas inorgánicas y polímero, disminuyendo con ello las propiedades mecánicas. También se deteriora la adhesión con la estructura dental lo que genera la formación de fisuras por donde se difunde la flora bacteriana que constituye potencialmente el origen de una caries secundaria.

Por otro lado, la contracción de la resina durante el proceso de polimerización de los monómeros, tales como el Bis-GMA y TEGDMA genera altos esfuerzos en la interfase con la estructura dental y también producen fisuras. Esta

contracción tiene su origen en factores tales como la estructura molecular, la eficiencia de polimerización, el volumen a polimerizar, etc. Un análisis más profundo de los problemas actuales sobre los MCOD, nos llevaría a plantear soluciones múltiples.

Otro de los problemas, que a la fecha no se ha logrado resolver satisfactoriamente, es la pérdida gradual de adhesión entre la resina y la cavidad dentaria (esmalte y dentina) así como entre la resina y el refuerzo inorgánico.

Con el propósito de optimizar las propiedades de estos materiales, se realiza mucha investigación para entender los parámetros moleculares involucrados en los procesos de adhesión química, mecánica y biológica, comprender mejor las reacciones químicas que se llevan a cabo durante la solidificación de la resina y sus efectos en el desempeño del MCOD.<sup>3, 4</sup> El enfoque de la ciencia e ingeniería de materiales ha contribuido de manera relevante al desarrollo de diversos materiales de restauración dental.

En este trabajo, se desarrolló un monómero acrílico modificado para resinas dentales con dos propósitos: evitar la absorción de agua para mantener la adhesión y abatir la viscosidad inicial de la resina para mejorar el mojado de la cavidad dental a obturar.

También se estudió la obtención de un vidrio con actividad biológica (Bioglass 45S5) que, en presencia de agua, libera iones dando lugar a la formación de fosfatos de calcio. Estos fosfatos son la base para la formación de la hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$  (HA). Se adelanta la hipótesis de que si hubiese difusión de agua hacia el interior de la matriz orgánica, es posible que se forme HA en la interfase con la estructura dental, incrementándose la adhesión MCOD-esmalte y dentina.

Cabe mencionar, que los MCO se elaboran con un biovidrio en forma de partículas. Se podrían mejorar sus propiedades si se incluyen otros vidrios o cerámicas con propiedades fisicoquímicas diferentes y superiores, de esta manera se pueden obtener MCO que ofrezcan otras soluciones a los problemas de actualidad que presentan dichos materiales.

El trabajo hace hincapié en la evaluación de las propiedades termomecánicas y de superficie de estos MCO. El proceso de adhesión de cualquier MCO al diente involucra la composición y estructura del esmalte y la dentina, (Figura 1.1), la preparación de la cavidad a obturar y la reacción química del diente con el MCO. La parte exterior del diente (esmalte), se compone de un 92 a 96% de hidroxiapatita, de 1 a 2% de material orgánico (proteínas solubles) y de 3 a 4 % de agua.

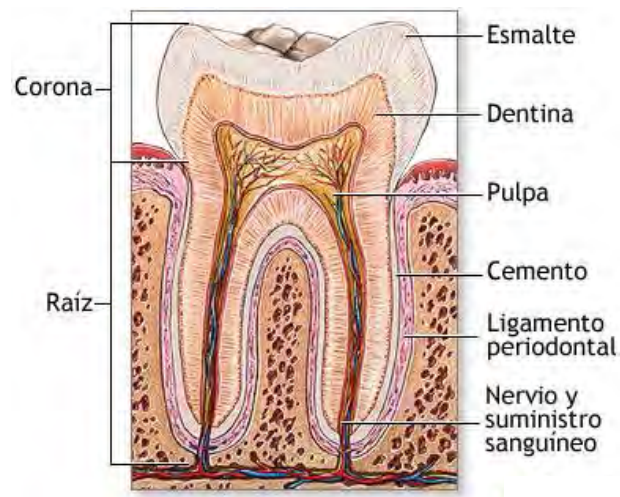


Figura 1.1. Componentes de la estructura dental.

La estructura molecular del diente lo hace impermeable y químicamente resistente a alimentos y saliva, le permite resistir esfuerzos mecánicos y térmicos involucrados en la masticación. La dentina, varía en composición de acuerdo con la edad, pero tiene una composición típica de un 70% de hidroxiapatita, 12% de agua y colágena, con una estructura porosa con túbulos que se orientan radialmente hacia el centro de la estructura dental figura 1.1. La estructura de la

hidroxiapatita en la dentina es diferente a la del esmalte. El esmalte como se ha comentado contiene más HA y menos agua que la dentina, lo que le convierte en una capa más dura respecto a la dentina. La estructura cristalina de la HA se muestra en la figura 1.2.

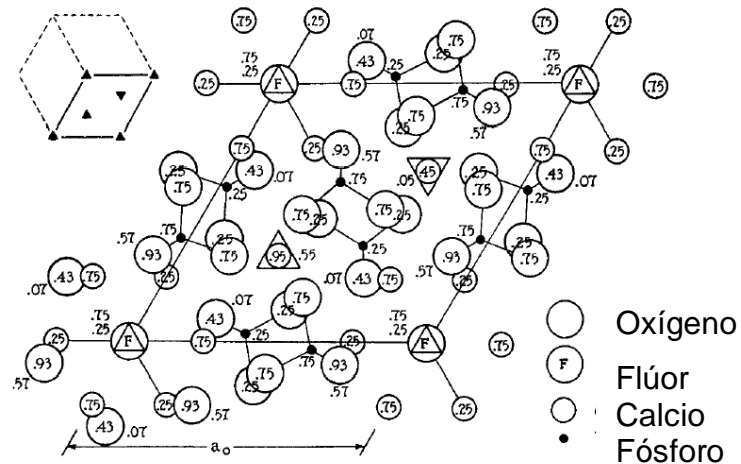


Figura 1. 2. Proyección de la celda unitaria hexagonal simple de apatita en el plano basal (001). El pequeño diagrama arriba a la izquierda muestra la celda hexagonal simple, los ejes x, y, z están indicados por el triángulo.

### 1.5. ACERCAMIENTO AL PROBLEMA

La experiencia ha mostrado que las resinas acrílicas derivadas del bisfenol-A tienen excelentes propiedades para formar la matriz orgánica de los MCO. Cuando se obtura un diente con resinas de bisfenol-A se establecen enlaces entre las moléculas de la resina y el diente. Se sabe que estos enlaces se forman entre los grupos carboxilos del polímero y los grupos químicos de la superficie del esmalte o de la dentina. Bowen<sup>3</sup>, encontró que los grupos carboxilos de las resinas acrílicas presentan gran afinidad con la superficie del tejido calcificado en medio acuoso. Propuso el uso de una resina bifuncional: el 2,2-bis-(4(2-hidroxi 3-metacrilox-propiloxi)-fenil) propano, denominado Bis-GMA, figura 1.3, que una vez polimerizada muestra excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, la alta viscosidad del monómero (1200 Pa.s), dificulta su aplicación al diente.

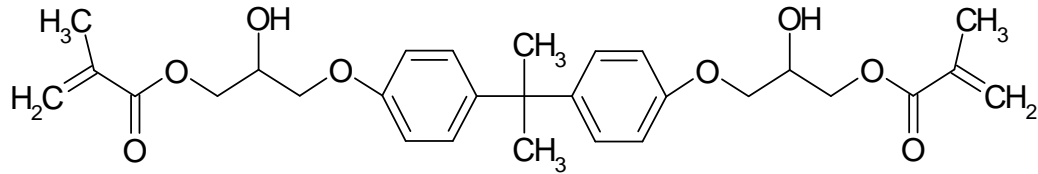


Figura 1.3. Estructura del Bis-GMA.

Por lo que se optó por mezclarla con otro monómero bifuncional de baja viscosidad como el trietilenglicol-dimetacrilato (TEGDMA) (1.2 Pa.s), figura 1.4. Esta mezcla tiene una viscosidad que permite añadirle el refuerzo inorgánico y formar una masa uniforme, la que se puede aplicar adecuadamente a la cavidad dentaria a restaurar.<sup>5</sup>

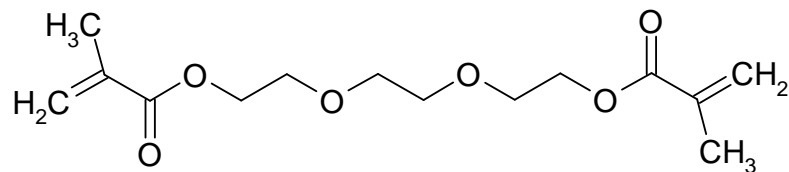


Figura 1.4. Estructura del TEGDMA.

Al polimerizar esta mezcla de monómeros bifuncionales se forma un copolímero entrecruzado químicamente [(Bis-GMA)/TEGDMA] que constituye la matriz orgánica del MCOD. Su resistencia mecánica y térmica es alta, además de que imparte estabilidad química. Algunas bases, llamadas cementantes dentales, se forman con los mismos monómeros pero no contienen refuerzo inorgánico.<sup>6</sup>

El copolímero [(Bis-GMA)/TEGDMA] es de naturaleza parcialmente hidrofílica, por lo que absorbe agua del medio bucal, como consecuencia las propiedades del MCOD disminuyen gradualmente con el tiempo lo que produce un deterioro de la restauración en corto tiempo.

La polimerización de la mezcla monomérica conlleva un cambio de volumen (reducción diferencial de volumen). Como consecuencia, se generan fisuras en el MCOD y en la interfaz MCOD/ diente. Esta contracción ocurre



independientemente de la naturaleza de los monómeros usados para elaborar el MCOD. Esta reducción diferencial de volumen se reduce si a la matriz orgánica se le agrega un refuerzo inorgánico.<sup>7</sup>

Con base a un estudio previo de Kalachandra<sup>8</sup>, en este trabajo se propuso sililar el Bis-GMA. La reacción de sililación consistió en reemplazar el hidrógeno activo del grupo OH<sup>-</sup> del Bis-GMA por un átomo de silicio proveniente de un grupo dimetil-isopropil-siloxi para obtener el Si-[Bis-GMA].

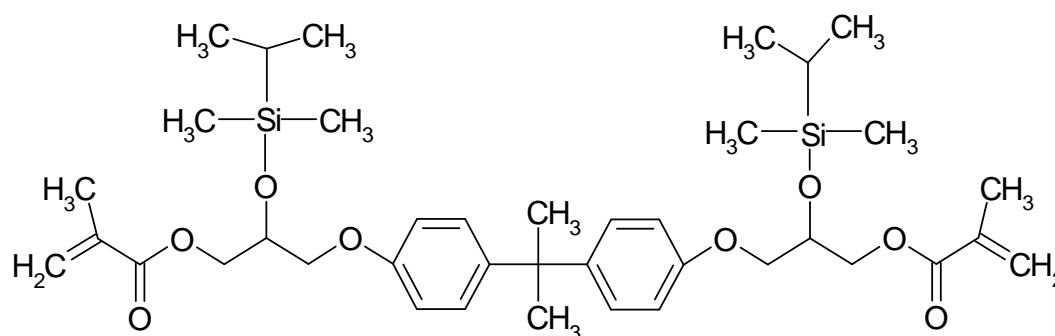


Figura 1.5. Estructura del Si-[Bis-GMA]

De esta manera el monómero modificado se vuelve hidrofóbico y la mezcla Si- (Bis-GMA)/TEGDMA se torna menos hidrofílica.

## 1.6. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar materiales compuestos de obturación dental (MCOD), con base en un copolímero hidrofílico, poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA], y otro hidrofóbico, poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], reforzados con un biovidrio en polvo, tipo Bioglass 45S5.

## 1.7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- A. Analizar la cinética de polimerización en ambos polímeros a través del módulo elástico obtenido por medio de la técnica fotoacústica PA.

- B. Obtener los coeficientes de difusión de agua en la sorción y desorción de agua en los polímeros poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]
- C. Determinar las propiedades de superficie de ambos polímeros.
- D. Determinar las propiedades fisicomecánicas del biovidrio.
- E. Silanizar partículas de biovidrio.
- F. Analizar el efecto de la silanización en las propiedades térmicas y fisicomecánicas de los materiales compuestos obtenidos a partir de ambos polímeros reforzados con biovidrio.

### **1.8. METODOLOGÍA Y ESTRUCTURA DE LA TESIS**

El primer paso fue sililar el Bis-GMA y caracterizar fisicoquímicamente el producto; monómero Si-[Bis-GMA], por medio de una reacción típica con un organosilano.

El segundo paso fue obtener polímeros de [(Bis-GMA)/TEGDMA] y [Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] y estudiar sus propiedades como los coeficientes de difusión de agua durante dos procesos: absorción y desabsorción. También se analizaron sus propiedades térmicas y de superficie. Con base a los resultados se procedió a analizar el grado de polimerización y evolución del módulo elástico durante la fotopolimerización de los comonómeros.

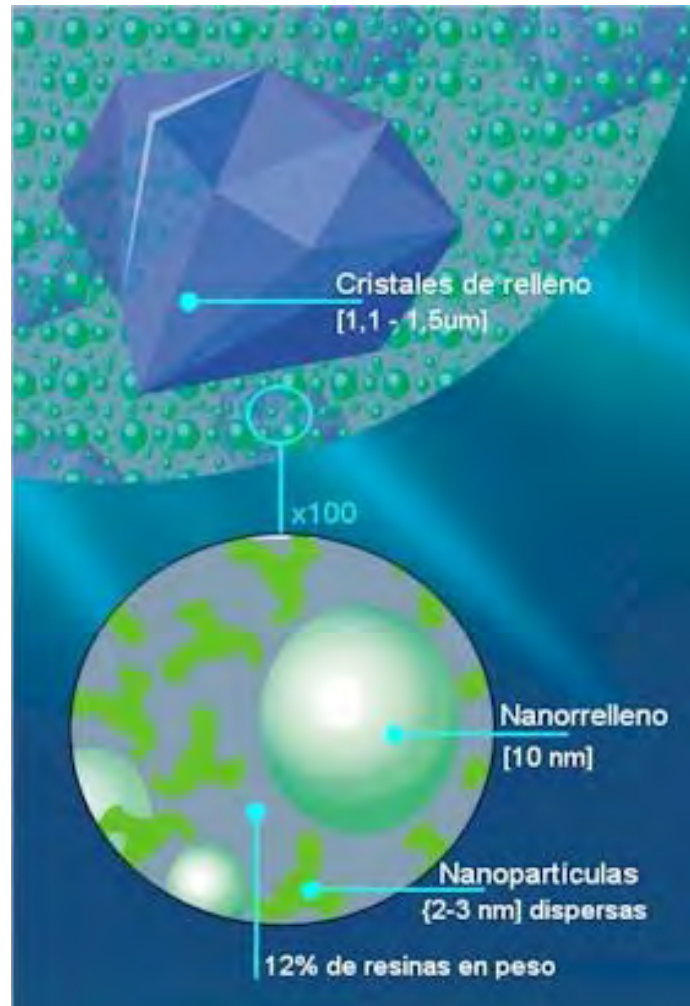
El tercer paso fue preparar y caracterizar fisicoquímicamente un biovidrio de la clase Bioglass 45S5, que posteriormente se reduce a partículas y finalmente recubrir su superficie con un agente de acoplamiento mediante una reacción de silanización.

El último paso fue mezclar la fase orgánica y la inorgánica para obtener MCOD de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] / biovidrio y poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/ biovidrio con y sin agente de acoplamiento. Las propiedades de los MCOD se

evaluaron mecánicamente (módulo elástico, E y microdureza Vickers VH), térmicamente ( $T_g$  y dilatación lineal). También se evaluaron las propiedades de superficie y la interfaz partícula-polímero.

## 1.9. REFERENCIAS

1. Polymeric Materials Encyclopedia. Edited by J.C. Salomone, Editorial C.R.C. Press, 1966; 1840.
2. Polymeric Materials Encyclopedia. Edited by J.C. Salomone, Editorial C.R.C. Press, 1966; 1834.
3. Bowen R.L., Use of Epoxy Resins in Restorative Materials . J. Dent. Res. 1956; 35 (3): 360-369.
4. Dennis C. Smith. Development of glass-ionomer cement system. Biomaterials, 1988, **19**:467-478.
5. J.W. Nicholson. Chemistry of glass-ionomer cements: a review. Biomaterials 1988; 485-494.
6. V. Kallinayama Krishnan, K. Manjusha, V. Yamuna. Effect of diluent upon the properties of a visible-light-cures dental composite. J Mater Sci.:Mater Med 1997;**8**:703-706.
7. Polymeric Materials Encyclopedia. Edited by J.C. Salomone, Editorial C.R.C. Press, 1966; 1840-1858.
8. Kalachandra. Influence of hydrogen bonding on properties of Bis-GMA analogues. J Mat Sci.:Mater Med. 1997;**8**:283-286.



## ***2. Antecedentes***

## CAPITULO 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1. LA ESTRUCTURA DENTAL Y MATERIALES DE OBTURACION DENTAL MCOD

El diente es un órgano formado por diferentes tejidos de características especiales: esmalte, dentina, pulpa, cemento y ligamentos periodontales como se muestra en la figura 2.1, en ella también se muestran zonas susceptibles de ser restauradas.

Es el esmalte un tejido altamente mineralizado constituido por hidroxapatita con una estructura cristalina integrada por tres moléculas de fosfato de calcio y una molécula de hidróxido de calcio (figura 1.2, capítulo 1). Éste tejido duro y frágil ofrece fijación, protección mecánica y aislamiento de la pulpa a los irritantes externos, transmite los estímulos hacia la pulpa cuando estos son aplicados en la superficie del diente, se comporta como una barrera mecánica que protege a la dentina, absorbe los impactos que recibe, evitando la fractura de la propia dentina.<sup>1</sup>

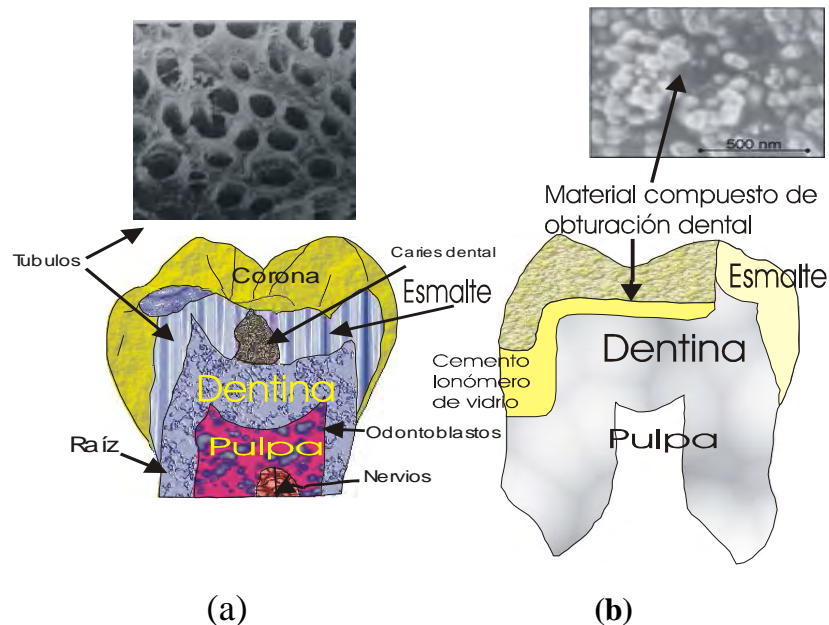


Figura 2.1. (a) estructura de un molar humano. (b) diferentes zonas susceptibles de ser restauradas con materiales de relleno dental MCOD<sup>1</sup>.

La dentina es un tejido conjuntivo duro, calcificado, sensible y con capacidad reparativa. Contiene dos fases importantes, una orgánica (fibras de colágeno, agua y otras sustancias orgánicas que adelante se mencionan) y otra inorgánica (hidroxiapatita). El 90 % de su peso está constituido por fosfato de calcio en forma de hidroxiapatita.<sup>1,2</sup>

Hay varios tipos de dentina, entre ellas, la de mayor presencia anatómica es la dentina primaria, la cuál tiene una estructura tubular y ocupa de un 20 a 30 por ciento del volumen total en el diente. El diámetro de los túbulos oscila entre 0.8 y 2.5  $\mu\text{m}$ , y en general es mayor cuanto más cerca a la cavidad pulpar se encuentre la zona en estudio. En el interior de los túbulos hay líquidos tisulares, fibras nerviosas y colágena. Los túbulos hacen de la dentina un tejido permeable, que al presentarse la caries permiten el paso de alimento, toxinas, microorganismos, etc, a la parte pulpar del diente.<sup>1-3</sup> en la figura 2.2 se muestra el proceso mediante el cuál se genera la caries dental, afectando las estructuras dentales.

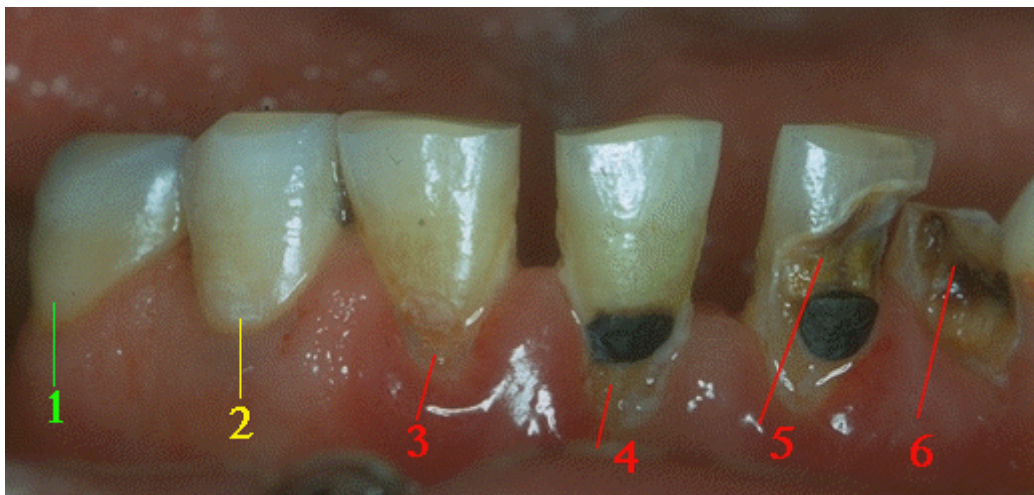


Figura 2.2. 1). Superficie dental libre de caries. 2). El primer signo de la desmineralización es una pequeña mancha blanca (caries incipiente), no hay cavidad, la superficie aun es dura. 3). Decaimiento de la encía, la caries puede ser detenida. 4). La superficie del esmalte es perforada y se causa una lesión 5). Pérdida del esmalte y dentina en la raíz del diente. 6). La desmineralización permite la caída del diente y su fractura hasta la raíz.<sup>4</sup>

Cuando queda expuesta la dentina por fractura del esmalte, abrasión, etc, se facilita el transporte de fluidos bucales.<sup>5</sup> Incluso, una vez colocado un material de obturación dental (MCOD) pueden producirse filtraciones por falta de sellado entre el material restaurador y las paredes dentarias permitiendo el paso a microorganismos. En los espacios creados por la desintegración, también se alojan residuos alimenticios que se descomponen, facilitando no sólo la reproducción de microorganismos, sino también la acumulación de sus propios desechos tóxicos. De esta forma, se inician los procesos cariosos que destruyen la dentina y el esmalte.<sup>6</sup>

Los compuestos con matriz polimérica se han usado en odontología desde hace poco más de cuatro décadas y durante ese tiempo se han hecho pruebas químicas, mecánicas e interfaciales. Se han resuelto parcialmente problemas de dureza y estabilidad hidrolítica relacionada con la absorción de agua, entre otros. Sin embargo hasta la fecha, sigue existiendo como problema la disminución de la adhesión interfacial entre los MCOd y las diferentes fases estructurales del diente. En los últimos años se han desarrollado nuevos materiales cuyos mecanismos fundamentales de unión al diente son la adhesión química y micro anclaje con la superficie irregular del diente.<sup>6</sup>

Se han practicado diferentes técnicas para mejorar la adhesión entre el MCOd y el diente. La técnica más generalizada consiste inicialmente de un tratamiento al esmalte y dentina con ácido fosfórico (grabado ácido) con la finalidad de limpiar y aumentar la rugosidad de la cavidad dental. Debido a que existen algunos MCOd que pierden su capacidad adhesiva o bien presentan un potencial irritante sobre el complejo dentinario pulpar, es necesario colocar un cemento dental entre la dentina o esmalte y el MCOd. Es común en la práctica odontológica colocar un acondicionador, como el 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA), el cual al parecer; se une químicamente a la dentina, cierra los túbulos dentinales y protege a la pulpa de los compuestos químicos que tienden a difundirse en su interior.<sup>5</sup> En otra técnica se recomienda la restauración estratificada (aplicación de

la resina dental en capas) para reducir la contracción por solidificación de la resina y, por tanto, los esfuerzos interfaciales. En ambas técnicas, la dentina y el esmalte se reemplazan con MCOD.

Recientemente se ha optado por aplicar dos tipos de MCOD en la cavidad dental. Sobre la capa de HEMA que está en contacto directo con la dentina y esmalte se coloca una resina que contiene como refuerzo partículas de diferente tamaño y en concentraciones de aproximadamente 60 a 80% en peso, lo que permite obtener un MCOD con un coeficiente de dilatación lineal térmico parecido al de la dentina.<sup>1,5</sup> A continuación, se coloca una resina similar que contiene partículas de refuerzo pequeñas (microrelleno) para facilitar el pulido y dar a la superficie del MCOD una textura adecuada. Esta técnica es parecida a la que se utiliza con el ionómero de vidrio (GCI) y resina compuesta para sustituir a la dentina y el esmalte respectivamente.<sup>7</sup>

El tejido dental debe estar ligeramente húmedo (esmalte y dentina), para aumentar la eficiencia adhesiva, aún cuando la superficie con exceso de humedad plantea un problema de adhesión con los nuevos materiales odontológicos usados en restauración, por lo que es necesario agregar a la superficie sustancias que contengan agentes químicos con grupos hidrofílos.<sup>8</sup>

Al respecto, se ha sugerido que los grupos carboxilos tienen gran afinidad con la superficie de tejidos calcificados en agua<sup>9</sup>. Bounocore,<sup>10</sup> demostró la existencia de los enlaces químicos provenientes de los grupos carboxilatos contenidos en los sistemas acrílicos y el esmalte después de un ataque con ácido fosfórico, esta experiencia puso de manifiesto la necesidad de adecuar la humectación y penetración de la resina al interior del diente. Con estos resultados surgió la idea de inducir una adhesión fisicoquímica con el diente.



## 2.2. MATRIZ ORGÁNICA DE NATURALEZA HIDROFÓBICA

El Bis-GMA, o bien un monómero análogo tal como el Bis-GMA etoxilado o uretano-dimetacrilato es el principal componente orgánico de la mayoría de las resinas dentales fotocurables, tales como los MCOD y compómeros (resinas modificadas con componentes poliácidos).<sup>11-15</sup> Los MCOD (Materiales clase A, de acuerdo a la norma 27 de la ADA), basados en resinas se usan en cavidades que involucran superficies oclusales. debido a que están sujetos a altos niveles de esfuerzos durante la masticación. MCOD con estas características también se han usado en dientes posteriores de niños debido a que los esfuerzos que generan son menores respecto a sus similares anteriores en adultos.

Como ya se comentó, Bowen introdujo los polímeros con base al Bis-GMA, que es un monómero bifuncional, cuyo peso molecular es mayor al del metilmetacrilato (MMA) y TEGDMA. El Bis-GMA presenta ventajas adicionales respecto al MMA, por ejemplo, una menor contracción durante la polimerización (6.4% en comparación con el 24.8 % del MMA). El Bis-GMA induce al MCOD para que tenga mayor unión al diente, resistencia mecánica y rigidez debido a sus segmentos aromáticos. Sin embargo; ésta molécula presenta alta viscosidad y absorción de agua.<sup>16</sup>

Debido a la alta viscosidad de éste monómero y a la rigidez de su estructura, el Bis-GMA incrementa en la resina el módulo elástico y dureza, también reduce la disminución de volumen por polimerización en el MCOD.<sup>17</sup> La disminución del volumen que acompaña a la polimerización de las resinas, tiene como beneficio potencial reducir los esfuerzos al interior de la matriz orgánica, incrementar la adhesión entre la matriz y las partículas de refuerzo, aumentar la energía interfacial entre la matriz orgánica y la superficie de las partículas reforzantes. Este factor de encogimiento, es determinante en la duración y resistencia al desgaste de las resinas compuestas. El Bis-GMA se mezcla con un monómero metacrilato que se usa como agente de entrecruzamiento químico y

diluyente, por ejemplo el etilen-glicol-dimetacrilato (EGDMA), tritilen-glicol-dimetacrilato (TEGDMA) y polietilen-glicol-dimetacrilato (PEGDMA) que se caracterizan por su gran flexibilidad y baja viscosidad.<sup>18-23</sup>

El Bis-GMA también se mezcla con el uretan-dimetacrilato, UDMA, este reactivo permite reducir la viscosidad inicial de la resina.<sup>15</sup> La reducción de la viscosidad en la mezcla de monómeros mejora la humectación sobre el diente durante la aplicación de la resina, también se aumentan las propiedades físicas del polímero resultante, tales como, el módulo elástico, resistencia a esfuerzos cortantes, de compresión, dureza, y resistencia a solventes. El grado de conversión de los dobles enlaces metacrílicos de la mezcla de monómeros aumenta incrementándose el entrecruzamiento de la resina. Los enlaces metacrílicos que no reaccionan contribuyen posteriormente a la degradación química y al desgaste de la resina por medios mecánicos. La concentración usual de TEGDMA oscila entre 15 y 30 % w/w, a mayores concentraciones hay un incremento en la absorción de agua, consecuentemente las propiedades físico-mecánicas disminuyen por abajo de los límites aceptables.<sup>15-17,22,24</sup>

El alto grado de conversión en un polímero consecuentemente implica que la resina incrementa su dureza, mínimo hinchamiento por absorción de agua, resistencia a la fractura y absorción de otros solventes, duración de una restauración dental, así como la disminución en la rapidez de desgaste del material compuesto.<sup>25,26</sup> El grado de conversión en la reacción de polimerización también determina la magnitud de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).<sup>27-29</sup>

Dos aspectos deben considerarse para aumentar la duración de las restauraciones dentales: la eficiencia de la reacción de polimerización (grado de conversión) y el agua que absorbe.<sup>20,30</sup>

A medida que se tiene mayor concentración de Bis-GMA en la mezcla de monómeros, se tendrá menor conversión de dobles enlaces  $-C=C-$  del grupo

metacrilato, éste hecho contribuye a la degradación prematura del polímero. El monómero residual después de la polimerización varía del 15 al 48% w/w, la cantidad depende del tipo y cantidad del diluyente monómero.<sup>31</sup> La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) también varía en función de la concentración de monómero residual.<sup>32,33</sup> El polímero Bis-GMA/TEGDMA es rígido y, por tanto, susceptible a fracturas, hecho que constituye un obstáculo en aplicaciones dentales. La resistencia a la flexión se controla por la relación de mezclado entre monómeros y el grado de conversión.<sup>34</sup> La mezcla BIS-GMA (70% w/w) /TEGDMA (30%w/w) es común y da como resultado un polímero con baja resistencia mecánica y mínimo esfuerzo a la fractura, lo cual limita sus aplicaciones a dientes posteriores.<sup>31</sup>

Como ya se mencionó, debido a la alta viscosidad del Bis-GMA, la conversión de los grupos dimetacrilatos disminuyen, por lo que esta molécula se sustituye ocasionalmente por el dimetil-uretano-metacrilato (UDMA) que mezclado con el TEGDMA reduce aún más la viscosidad de la mezcla reactiva facilitando el incremento de la conversión.<sup>16</sup> El UDMA también reduce la absorción de agua en el copolímero debido a que carece de grupos  $\text{OH}^-$ , con ello se disminuye la energía de activación, necesaria para iniciar cualquier reacción hidrolítica. Una de las desventajas que se encuentra al usar esta molécula es la baja dureza del polímero obtenido, limitando su aplicación a zonas de bajos impactos como son los dientes frontales.<sup>22</sup>

Se ha observado que los compuestos dentales basados en Bis-GMA muestran mejores propiedades físicas con respecto a los cementos ionómeros de vidrio, también conocidos como polialquenoatos de vidrio caracterizados por su poder adhesivo a la dentina, al esmalte y como liberador de iones fluoruro.<sup>35</sup> Una vez fotopolimerizado el Bis-GMA/TEGDMA, la resina muestra buenas propiedades físicas iniciales, incluyendo resistencia al agua y a otros líquidos así como a ciertos alimentos comunes. Estos materiales restaurativos tienen como desventaja

después de ser implantados, la gradual absorción de agua y el desarrollo de esfuerzos interfaciales.<sup>29</sup>

El dentista enfrenta dos aspectos críticos para lograr una buena restauración. Uno es reparar el diente en condiciones secas, para asegurar un contacto íntimo y total de la resina con la superficie del diente bajo tratamiento y otro es aplicar la resina en capas delgadas para reducir los esfuerzos generados por la contracción durante la fotopolimerización en la interfase diente/resina.<sup>36,37</sup> La resina debe esparcirse uniformemente sobre la cavidad a restaurar. Este proceso llamado “mojado” es complicado debido a que la resina está bajo la forma de una masa plástica y debe ser presionada para impregnarla sobre la superficie dental. Un mojado deficiente deja huecos (defectos) en la interfase diente/resina. Estos defectos son peligrosos debido a que después de la restauración, actúan como puntos de concentración de esfuerzos durante la masticación.

Los esfuerzos interfaciales se inician cuando la resina se polimeriza y empieza a solidificar (punto gel), es decir, pierde su capacidad de fluir: La resina se contrae al mismo tiempo que las macromoléculas en contacto con la cavidad dental forman una unión adhesiva. En el punto gel, la contracción del polímero genera fuerzas inductoras de esfuerzos interfaciales con las moléculas adheridas al diente. Estos esfuerzos interfaciales pueden generar la falla adhesiva, es decir; en algunas regiones las macromoléculas se separan del diente formando un hueco. Además de que esos huecos son puntos de concentración de esfuerzos, y por ellos se difunden la saliva y otros líquidos provenientes de alimentos.<sup>38</sup>

Las restauraciones dentales son expuestas a esfuerzos cíclicos debido a que tanto la masticación diaria como los cambios de temperatura causados por bebidas y alimentos producen fatiga termomecánica, en particular en la interfase diente/resina.<sup>39</sup>

Con un mojado deficiente y bajo la presencia de esfuerzos interfaciales y fatiga mecánica, se promueven diversas rupturas adhesivas y en su momento micro y nanofiltraciones y en consecuencia caries.<sup>40</sup> Adicionalmente, el agua absorbida por la matriz orgánica reduce la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ <sup>22</sup>, del MCOD con lo cual las propiedades termomecánicas iniciales de los MCOD en las restauraciones dentales decaen prematuramente.<sup>41</sup> En resumen, la microfiltración y la absorción de agua en la matriz orgánica son los aspectos más críticos de una restauración dental.

Algunos autores han estudiado cómo modificar algunas propiedades de la mezcla monomérica Bis-GMA/TEGDMA, tales como absorción de agua y viscosidad, y con ello modificar las propiedades de sus respectivos polímeros, tales como grado de entrecruzamiento químico, dureza, etc. Estos estudios revelan que la sustitución del hidrógeno del grupo  $\text{OH}^-$  en el Bis-GMA por hidrógeno u otros grupos no hidrofílicos reducen la absorción de agua.<sup>24,42,43</sup>

Kalachandra<sup>44</sup>, reportó la síntesis de un Bis-GMA modificado en la que el hidrógeno del grupo  $\text{OH}^-$  es sustituido por un grupo dimetil isopropil siloxi  $(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{Si-}$ . Retomando ésta idea, en éste trabajo, se sintetizó y purificó éste monómero, denominado Si-(Bis-GMA).

El uso de polisiloxanos como polímeros matrices en materiales para restauración dental, se basa en la estabilidad térmica y otras propiedades mecánicas de dichos polímeros, propiedades que pueden ser modificadas por la incorporación de sustituyentes tales como los grupos fenilos u otros grupos polares en las cadenas. Se han estudiado algunos compuestos que contienen grupos siloxanos en la cadena principal de un monómero y se ha observado que presentan baja absorción de agua, alto grado de conversión, baja reducción de volumen durante la polimerización y valores de dureza y esfuerzos de tensión relativamente bajos respecto a otras matrices orgánicas de base Bis-GMA.<sup>25</sup> En este trabajo se empleará una molécula de base Bis-GMA modificada.<sup>45</sup> Para ello el

hidrógeno del grupo OH<sup>-</sup> del Bis-GMA es sustituido por el grupo dimetil-isopropil-siloxi con la finalidad de obtener la molécula Si-[Bis-GMA] cuya estructura se muestra en la figura 1.5. Esta molécula presenta una viscosidad muy baja (1.289 Pa.s), comparada con la que presenta el Bis-GMA (1200 Pa.s).<sup>46,47</sup> La baja viscosidad del Si-[Bis-GMA] hace pensar que se puede prescindir del uso de la otra molécula diluyente y entrecruzante, es decir, el TEGDMA, sin embargo, se mostró que el Si-[Bis-GMA] por sí misma presenta un bajo grado de conversión de los dobles enlaces metacrílicos, por lo que es necesario agregar el TEGDMA como agente de entrecruzamiento.<sup>48</sup> Una propiedad importante del monómero de Si-[Bis-GMA] es su naturaleza hidrofóbica por lo que se espera que la difusión de agua a su interior sea la mínima, de esta forma se estarían protegiendo los enlaces químicos de la interfase entre el agente de acoplamiento y las partículas de vidrio usadas como refuerzo.

Se ha demostrado que la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas de los polisiloxanos se modifican cuando se incorporan otros grupos funcionales a la estructura principal, tal es el caso del grupo fenilo. El efecto de esta modificación estructural se refleja en el incremento de la rigidez de la molécula e incremento de fuerzas intermoleculares. Macroscópicamente hay un marcado aumento en el módulo elástico y por lo tanto en la dureza del polímero, así como en su estabilidad térmica. Durante pruebas de dureza, algunos MCOD, que contienen partículas reforzantes ligadas por agentes de acoplamiento como el silano presentan mayor resistencia a la fractura por efecto de la carga aplicada, hecho que, sugiere la presencia de una deformación plástica importante. Este comportamiento, no ocurre en las resinas que carecen de agentes de acoplamiento silano.

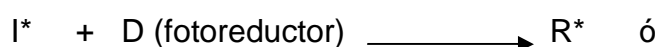
La presencia de segmentos polisiloxanos en la cadena principal o bien como grupos pendientes reducen las propiedades mecánicas de la matriz orgánica en los MCOD. Esta reducción, esta en función de la alta flexibilidad de los enlaces siloxanos, Si-O-Si, presentes en la cadena principal del monómero y

en los agentes de acoplamiento enlazados químicamente al silicio del refuerzo. Muchos polisiloxanos poseen baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), comportándose como elastómeros a temperatura ambiente. La alta flexibilidad de los enlaces siloxanos es también responsable de la baja viscosidad de los monómeros, hecho que facilita la humectación con las partículas de refuerzo. Mientras que el carácter hidrofóbico de la resina induce una disminución en la densidad de enlaces de la matriz con el refuerzo. Si el compuesto que contiene esta matriz orgánica se encuentra en un medio acuoso (medio oral), entonces, la resistencia al desgaste mecánico aumenta, mientras que la degradación química disminuye.<sup>25</sup> Al respecto se reconoce una estabilidad hidrolítica en los enlaces siloxanos generados entre el Silicio de las partículas reforzantes y los oxígenos de la moléculas usadas como agentes de acoplamiento. La estabilidad de éste enlace ha sido considerada como un factor determinante en la resistencia al desgaste.<sup>25</sup>

### 2.3 CINÉTICA DE FOTOPOLIMERIZACIÓN

Los polímeros de Bis-GMA se pueden obtener a través de 2 vías, una mediante la iniciación química y otra por iniciación fotoquímica.<sup>49</sup> En este trabajo, se aborda la fotopolimerización, para ello usa como iniciador (I) la camforquinona (CQ), al ser irradiada con luz visible (468 - 480 nm), forma una especie activa que reacciona con la N, N - dimetil - p - toluidina (DMPT), que es un agente reductor.<sup>50</sup> generándose un radical libre amino, que dispara la polimerización,<sup>51</sup> el siguiente mecanismo muestra este proceso:

#### A. Iniciación.<sup>52</sup>



Este mecanismo general se detalla en la figura 2.3.

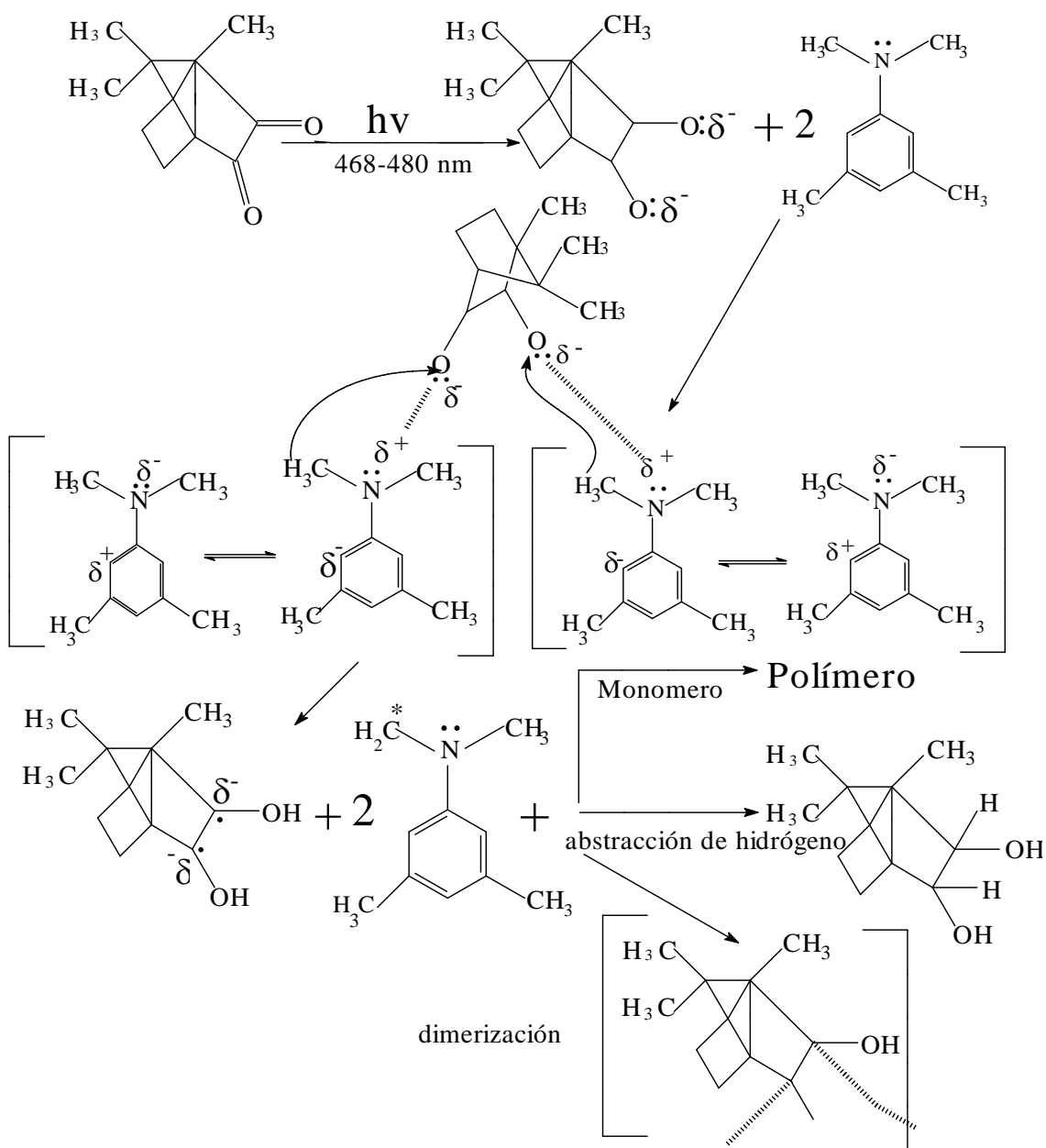
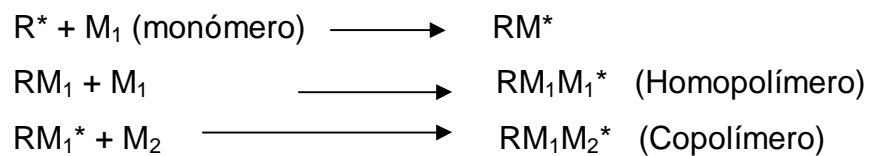


Figura 2.3. Mecanismo de iniciación del proceso de polimerización.

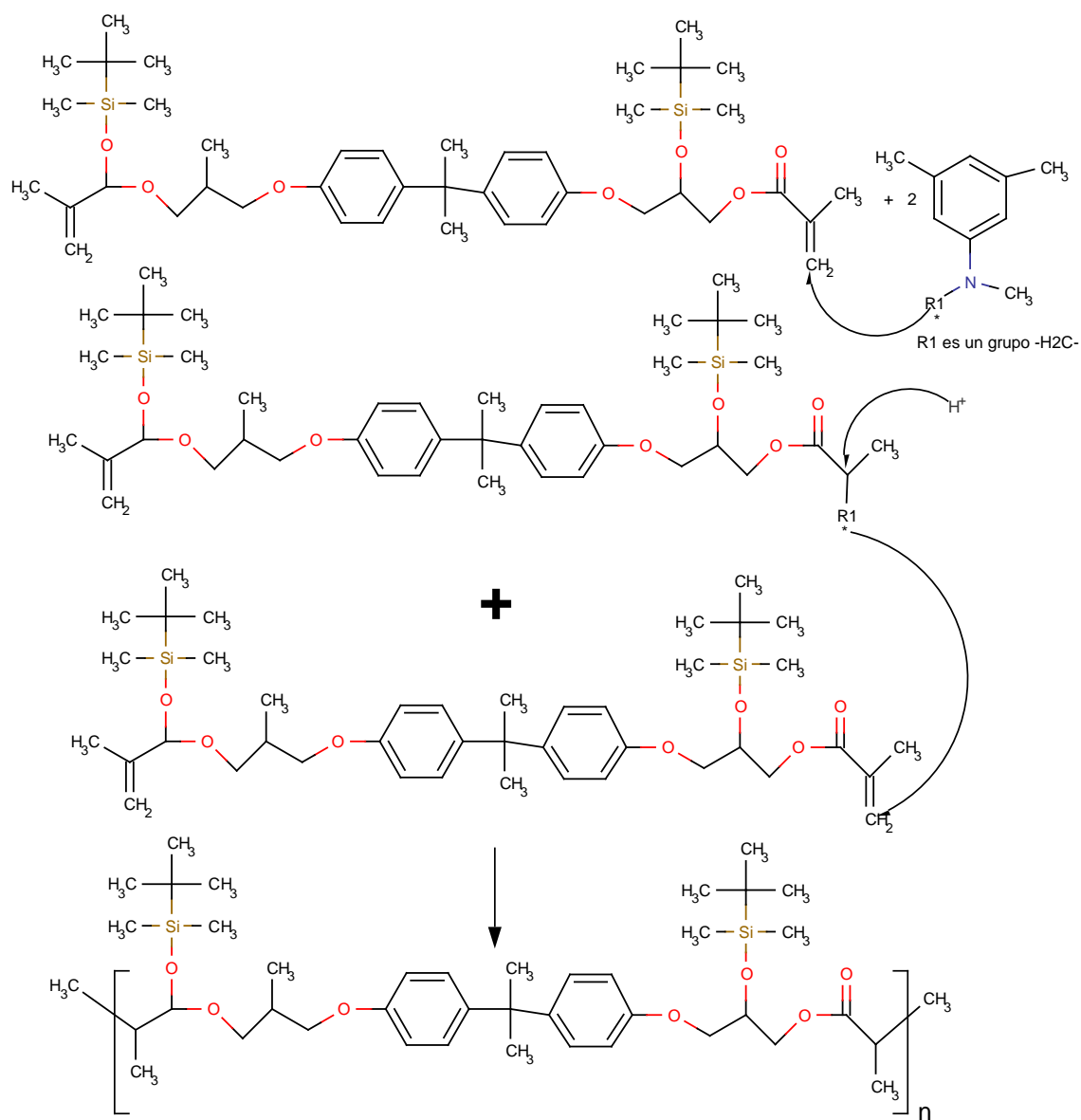
### B. Propagación:

El radical libre formado ( $R^*$ ), reacciona con ambos monómeros:





El mecanismo general se detalla en la figura 2.4.



Este proceso también ocurre con el TEGDMA, por lo que la reacción da lugar a la siguiente estructura

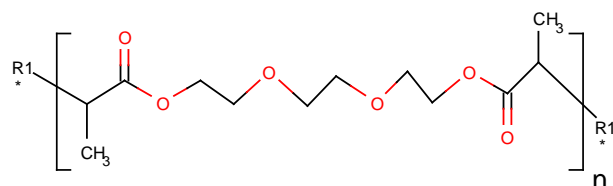
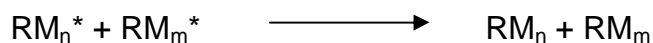


Figura 2.4. Mecanismo de propagación del proceso de polimerización.

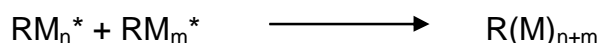
### C. Terminación

La terminación se puede dar por cualquiera de los siguientes mecanismos.

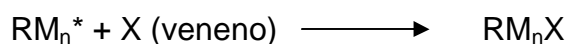
Desproporción:



Recombinación:



Envenenamiento:



La principal ventaja de los sistemas fotopolimerizables sobre los químicos es la posibilidad de controlar la cinética de polimerización, aunque el tiempo de iniciación es muy corto, la propagación se puede prolongar por largos periodos de tiempo, permitiendo cierta estabilidad de la mezcla reactiva (vida en anaquel). La desventaja es que su aplicación implica la generación de burbujas que se pueden evitar con técnicas sencillas, como lo es el colocar la muestra a vacío; de ésta forma, la burbuja de aire emigra a la superficie de la mezcla de monómeros. La contracción de la resina por fotopolimerización es otra desventaja, ya que también es mayor respecto a la que se presenta en los sistemas termoquímicos.

Las resinas fotopolimerizadas deben aplicarse en capas o depósitos para asegurar la alta conversión y con ello reducir la presencia de esfuerzos residuales.<sup>53</sup> La fotopolimerización con bajas conversiones y aumento en esfuerzos residuales se incrementa con el grosor de las capas. La intensidad de la luz que induce la polimerización en la resina disminuye a medida que el haz penetra en la resina, por lo que se recomienda para lograr una fotopolimerización adecuada no aplicar capas de 2 o más mm de espesor.<sup>54</sup> Cuando una capa con espesor mayor a 2 mm es irradiada, inmediatamente se contrae, provocando esfuerzos interfaciales no solamente entre las partículas reforzantes y la matriz, si no que también con la estructura dental, figura 2.5. Este efecto también produce

sensibilidad postoperatoria. La penetración de la resina al interior de los túbulos dentinales evita que se formen burbujas de aire, pero no impide la existencia de esfuerzos residuales, cuando los monómeros son polimerizados.<sup>36</sup> La presencia de burbujas interfaciales disminuye la adhesión entre el MCOD y la estructura dental y para mejorarla se usan agentes promotores (“primers”) que facilitan la adhesión y evitan la formación de huecos.

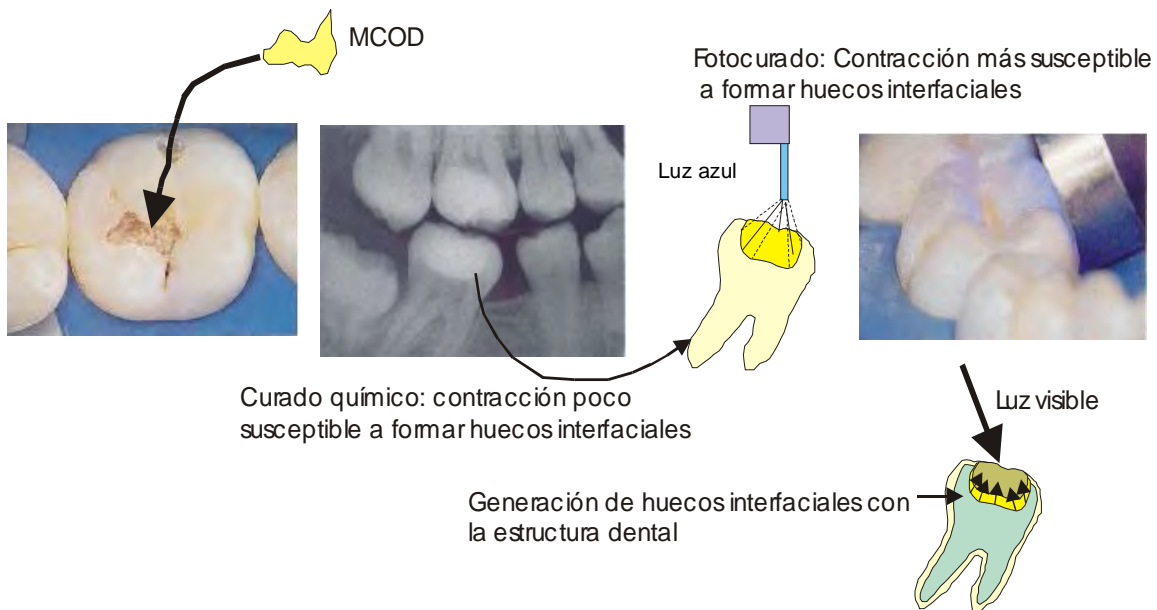


Figura 2.5. Efectos de la contracción por polimerización.<sup>36</sup>

Al contraerse la capa superficial de la resina la adhesión al esmalte tiende a tensar la capa. Ello causa un esfuerzo adhesivo horizontal acompañado por un esfuerzo compresivo vertical. El polímero tiende a separarse de la cavidad y a generar esfuerzos residuales en la interfase. Una alternativa para minimizar este efecto es aplicar un cemento afín a la dentina como el ionómero de vidrio que se adhiere a ésta y es compatible con la pulpa dentaria.<sup>55</sup>

Se ha reportado que se alcanza una conversión máxima del 79% en el sistema Bis-GMA/TEGDMA en 12 segundos durante la fotopolimerización de una placa de 0.5 mm de espesor con intensidades de luz de  $350 \text{ mWcm}^{-2}$ .<sup>15</sup>

El grado de contracción del polímero es directamente proporcional al grado de entrecruzamiento de las cadenas moleculares el cual se puede estudiar siguiendo la conversión de los dobles enlaces metacrilatos de las mezclas de monómeros al ser fotopolimerizadas. La concentración de los dobles enlaces está en función del tiempo de exposición a la luz azul curante obtenida de una lámpara de uso dental ( $\lambda = 479 \text{ nm}$ ).<sup>56,57</sup> La cinética de entrecruzamiento es seguida *in situ* en un análisis por FTIR debido al cambio en la concentración de los dobles enlaces metacrílicos (-C=C-H) a  $1638 \text{ cm}^{-1}$ .

## **2.4. REFUERZOS INORGÁNICOS Y EL PROCESO DE SILANIZACIÓN**

### **2.4.1. DESARROLLO DE LOS RELLENOS INORGÁNICOS**

Inicialmente los MCOD eran preparados a partir de monómeros de metil metacrilato (MMA), sin carga alguna, por lo que las desventajas fueron muchas, entre ellas destacan la contracción durante la polimerización (24% en volumen), su alto coeficiente de dilatación térmica ( $\alpha$ ), que es 3.1 veces mayor respecto al del diente ( $11.4 \times 10^{-6} \text{ mm/mm } ^\circ\text{C}$ ), por lo que se tuvieron graves consecuencias, entre ellas, la generación de fracturas en la interfase con el esmalte o dentina cuando el sistema es sujeto a gradientes de temperatura contenidos en el intervalo de  $4^\circ \text{ C}$  a  $50^\circ \text{ C}$ .

Posteriormente se produjeron los MCOD introduciendo a las resinas partículas inorgánicas de consistencia dura, con diámetros entre 10 y  $100 \mu\text{m}$ , (macrorrellenos), entre ellos el cuarzo inorgánico o vidrio y cristales de metales semipesados como el Sulfato de Bario, el cual es un radiopaco. Estos avances permitieron disminuir la contracción de la fase orgánica en el material compuesto por medio de la polimerización, así como incrementar la dureza, la resistencia a la fractura, la compresión y la absorción de agua. Sin embargo, se acentuaron los problemas relacionados con la resistencia a la abrasión, la presencia de poros en

la superficie, la baja estabilidad del color, entre otros. Para resolver parte de estos problemas, se propuso el uso de partículas cuyo diámetro oscilara entre 0.007 y 0.2 $\mu$ m (microrrellenos). Con estas cargas la expansión térmica del MCOB es menor, por lo que, el volumen diferencial del MCOB disminuye durante la polimerización, no obstante, se presenta alta absorción de agua.<sup>58</sup>

Por otro lado, las propiedades fisicomecánicas de los materiales compuestos elaborados con polímeros dependen de la fracción en peso de la partícula, su tamaño, las propiedades ópticas de la mezcla como índice de refracción, transparencia, intensidad luminosa y tiempo de exposición a la luz azul.<sup>54</sup> La superficie incrementa su dureza y resistencia al desgaste con el tiempo de exposición a la luz, propiedades que disminuyen con la profundidad de la muestras.<sup>55</sup> ya que disminuye el grado de polimerización.

Propiedades como rugosidad de superficie, tamaño y geometría de partícula, dureza y módulo elástico del relleno inorgánico influyen en el grado de contracción de la matriz durante la polimerización, así mismo se induce la generación de esfuerzos en la interfase polímero-partícula. Con la finalidad de encontrar el tamaño y geometría óptima de las partículas con miras a minimizar la presencia de dichos esfuerzos, se han realizado diversos trabajos tendientes a usar partículas de sílice como fase dispersa, obteniéndose compuestos híbridos mediante mezclas de macro y micro rellenos inorgánicos, reduciendo así la distancia entre partículas. El polímero tiene una función adhesiva entre las partículas, por lo que el compuesto resultante mejora sus propiedades mecánicas ya que hay mayor fuerza de cohesión y por lo tanto, mayor resistencia al desgaste.<sup>59</sup>

Los MCOB que soportan grandes cargas deben ser rígidos y resistentes a la fractura, de ésta forma cuando se adhieren al esmalte soportan mejor los esfuerzos. Estos MCOB se caracterizan por tener aproximadamente un promedio de 50 a 80% en peso de relleno, lo que da lugar a masas compactas, que

soportan grandes esfuerzos. Los MCOD experimentan mayor resistencia a la flexión y por lo tanto tienen menor número de fallas cohesivas y en consecuencia menor número de fracturas.<sup>59</sup>

El carácter polar de algunos enlaces en los polímeros mejora la humectación con las superficies dentales, logrando incrementar la energía de adhesión MCOD-Diente. Cuando este tipo de resinas son cargadas con partículas de la misma resina polimerizada térmicamente con diámetros que oscilan entre  $0.05 \mu\text{m}$  a  $0.1 \mu\text{m}$ , considerados como microrrellenos, y de  $1\mu\text{m}$  a  $20 \mu\text{m}$  consideradas como macrorrellenos, se obtiene un MCOD que ofrece como principal ventaja la reducción del volumen diferencial por fotopolimerización.<sup>60</sup>

La facilidad de pulido o baja resistencia al desgaste aumenta a medida que disminuye el tamaño de la partícula reforzante y se incrementa en forma directamente proporcional al porcentaje de volumen de relleno. En el compuesto con mayor porcentaje de microrrelleno, disminuyen las fallas cuando existe un traumatismo físico, fricción, erosión, o fatiga por trabajo. Los MCOD que contienen rellenos híbridos muestran mayor eficiencia para impedir la propagación de grietas y mejoran las propiedades fisicomecánicas que cuando se usan microrrellenos.<sup>60</sup>

Muchos MCOD emplean tamaños de partículas que van desde los macrorrellenos (diámetros  $> 10 \mu\text{m}$ ) hasta los microrrellenos (diámetro  $< 0.2 \mu\text{m}$ ). Éstos MCOD con refuerzos híbridos combinan sus propiedades mecánicas impartidas por el tamaño de partícula. En relación al refuerzo en forma de partículas, muchos trabajos emplean rellenos híbridos, es decir una mezcla de macro y micro rellenos cuyos diámetros de partículas se encuentran entre  $3.1$  y  $0.04 \mu\text{m}$  los que emplean concentraciones entre  $23.7$  y  $66.4 \%$  v/v. En este intervalo de concentración se encuentran las mejores propiedades mecánicas cuando el refuerzo son partículas de vidrio. Los beneficios que se tienen entre ambos grupos se complementan.<sup>61</sup> En la medida en que el diámetro de la partícula disminuye, la distancia entre partículas dentro de la matriz se minimiza, lo que

permite, por un lado, una mejor distribución de esfuerzos y por el otro, un incremento en el área de contacto partícula/matriz, con ello aumentan las propiedades mecánicas del material. Los esfuerzos aplicados al MCOD se van a absorber en las partículas y no en la matriz que desarrolla una función adhesiva entre las partículas del MCOD. El material final presenta una mejoría en sus propiedades mecánicas (módulo de elástico y resistencia al desgaste), en función de las propiedades fisicoquímicas de las partículas, su tamaño y la naturaleza de su superficie.<sup>17,62-65</sup>

En la actualidad el uso de nanopartículas para reforzar matrices orgánicas abre nuevas rutas de investigación. Los beneficios al usar nanopartículas se traducen en una mejora de las propiedades físicas como el aumento en la resistencia al desgaste, mejorando la superficie, facilitando el modelado y pulido final, de ésta forma se mejora y gana en cuanto a estética se refiere. Por otro lado, con el uso de pequeñas partículas se logran buenos puntos de contacto entre el compuesto y la estructura dental, disminuyendo la microfiltración marginal, lográndose disminuir los esfuerzos de contracción.<sup>61</sup>

Se ha observado que en restauraciones de dientes posteriores, el MCOD con microrrelleno presenta mayor desgaste y fracturas debido a los altos esfuerzos de fatiga durante el masticado de alimentos, es importante evitar fallas en la interfase MCOD-estructura dental ya sea por esfuerzos mecánicos o cuando hay cambios térmicos. Es deseable que el coeficiente de dilatación lineal  $\alpha$  del MCOD tenga un valor próximo al del esmalte y la dentina, para lograrlo se incrementa la concentración de relleno.<sup>60</sup>

La dureza del MCOD (principal factor a controlar en estas restauraciones), se logra incrementando el volumen de relleno ya que así la cantidad de resina expuesta es menor. El MCOD es más resistente al desgaste en cuanto menor es el diámetro de partícula, ya que cuando éstas se pierden, es menor el hueco

dejado en la resina. A menor diámetro de las partículas estas estarán más concentradas en la matriz ofreciendo mayor protección a la resina.<sup>60</sup>

La dureza en materiales de obturación dental que contienen Bis-GMA no es suficientemente alta para garantizar una restauración durable, por lo tanto, cuando se agregan rellenos inorgánicos a la matriz orgánica la resistencia total a la abrasión aumenta, debido a la combinación de manera aditiva de las propiedades de los componentes.<sup>17,62-65</sup> En relación a los materiales usados como refuerzos, se puede decir que existe un amplio espectro de dichos materiales predominando los de diferentes clases de vidrio y cerámicas.<sup>17</sup> Entre los rellenos inorgánicos más usados está la sílica cristalina,  $\text{SiO}_2$ , o cuarzo, con mayor dureza que el Bis-GMA. En la superficie de estas partículas existe un gran número de sitios (átomos de Silicio), que permiten el enlace químico con el  $\text{OH}^-$  del polímero. Sin embargo, este relleno presenta alta difusión térmica y no es radiopaco. El vidrio Pyrex es amorfo y tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica por lo que es un buen relleno, el vidrio de Aluminio Boro Silicato de Bario y Estroncio es radiopaco y se puede pulir fácilmente. También se ha usado vidrio amorfo (Aerosil<sup>tm</sup>), en donde existen menos sitios para enlazar la molécula con el silicio respecto a los que se tienen en el cuarzo. <sup>17,60-65</sup>

Actualmente, en las sílicas, se pueden obtener tamaños de partícula de aproximadamente  $0.04 \mu\text{m}$ , como es el caso de la sílica pirogénica (Aerosil<sup>tm</sup>), el inconveniente es su total amorficidad. Por otro lado, la Zirconia ( $\text{PSZ-Zr}_2\text{O}_2$ ), es parcialmente estabilizada con óxido de Ytrio ( $\text{Y}_2\text{O}_2$ ), obteniéndose una partícula más dura debido a la conformación estructural adquirida.<sup>17,62-65</sup> La hidroxiapatita (HA), como refuerzo, también confiere una mejora en las propiedades mecánicas del compuesto dental final.<sup>66</sup>

En compuestos dentales, la morfología de la partícula de relleno puede ser esférica o de forma irregular y está dispuesta al azar, mientras que en compuestos reforzados con fibras, el relleno está arreglado unidireccionalmente presentando una ventaja mecánica en la dirección de las fibras.<sup>67,68</sup> Entre las propiedades mas



importantes de las partículas se encuentran la concentración en el MCOD, geometría, tamaño promedio, dureza y energía de superficie, éstos factores determinan la resistencia a la abrasión, grado de transparencia, índice refractivo de rellenos y resinas (determinante en aspectos estéticos y profundidad de curado por luz), reactividad química del relleno (determina la estabilidad del enlace relleno-resina), difusión térmica de la partícula hacia la matriz del material compuesto.<sup>17,60-65</sup>

La reducción del volumen del material compuesto durante el fotocurado está en función de la concentración del relleno inorgánico con respecto a la matriz orgánica, eficiencia de polimerización, naturaleza química de la matriz orgánica entre otros factores. El sistema MCOD-estructura dental tiende al equilibrio transformando la energía acumulada en la interfase que se transforma en energía de superficie, generándose fisuras en dicha interfase. La contracción también genera esfuerzos durante la polimerización en la interfase polímero-partícula, lo cual tiene consecuencias en las propiedades fisicomecánicas del MCOD. Por esta razón, es necesario analizar el tamaño, geometría óptima y porosidad de las partículas de vidrio con la finalidad de minimizar esfuerzos interfaciales.<sup>69</sup>

En este trabajo se incluyen como material de refuerzo partículas de vidrio tipo Bioglass 45S5, cuyas características pueden ayudar a la formación de apatita mediante el intercambio de iones entre las partículas del biovidrio y la estructura dental. Cuando estas partículas entran en contacto con agua provenientes del fluido oral, las partículas de vidrio se disuelven en su superficie, los iones libres dan origen a una capa de apatita la cual puede estimular un fuerte enlace químico con la estructura dental. Este biovidrio tiene buenas propiedades mecánicas y permite un buen maquinado y lijado.<sup>29,70-72</sup> Es posible incorporar otros óxidos como el  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  y  $ZnO$ ; los cuales otorgan diferentes propiedades termomecánicas y reactividad de superficie al relleno inorgánico.<sup>70,73</sup> La razón para el empleo de un biovidrio como carga de relleno es que estimula a los tejidos óseos de los alrededores (dentina) por medio de tres mecanismos: Intercambio de iones, disolución parcial de la superficie de vidrio y precipitación de una capa de

apatita en la superficie del vidrio, la cuál estimula un fuerte enlace químico con el tejido duro del diente (esmalte).

Dentro de las propiedades físicas que deben conocerse del biovidrio están la densidad ( $\text{g/cm}^3$ ), tamaño promedio de partícula ( $\mu\text{m}$ ), dureza Vickers, esfuerzo de enlace (MPa), rugosidad de superficie ( $\mu\text{m}$ ), esfuerzo compresivo (MPa), Módulo de Young (GPa), resistencia a la fractura  $K_{IC}$  ( $\text{mm/m}^{3/2}$ ), coeficiente de dilatación térmica ( $\text{cm/cm } ^\circ\text{C}$ ) y conductividad térmica ( $\text{W/m } ^\circ\text{K}$ ).

Existen muchas pruebas biológicas que han mostrado que los biovidrios en forma de partículas no son tóxicos a los sistemas o tejidos con los que ellos están en contacto.<sup>72,74</sup> Se ha demostrado que generan enlaces con el sistema óseo a través de la complicada estructura interfacial.<sup>75</sup> El biovidrio ha sido probado en aplicaciones dentales con buenos resultados. Es posible obtener partículas con varios tamaños de diámetro, el cuál es usado en huesos y dientes ya que se puede enlazar a tejidos duros.

Por otro lado, el uso de biovidrio para hacer un vitrocerámico proporciona nuevas expectativas en el campo de los biomateriales para aplicaciones dentales. Por ser el resultado de una sinterización, se obtienen propiedades físico-mecánicas superiores a las de un vidrio simple.<sup>76</sup> Si la mezcla contiene un alto porcentaje de  $\text{CaO-SiO}_2$  entonces sus propiedades físico-químicas mejoran, ya que éstos soportan altos esfuerzos.<sup>32</sup>

Entonces, dependiendo de la composición del sistema  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  en el diagrama ternario (figura 2.6), el cual contiene un punto eutéctico muy cercano al requerido para la biocompatibilidad. Si en la composición se aumenta la concentración del  $\text{SiO}_2$  entonces, se afecta el punto de fusión que está entre  $1300^\circ\text{C}$  y  $1450^\circ\text{C}$  y el comportamiento físico-mecánico del vidrio.

En el diagrama de fases del biovidrio 45S5 (figura 2.6), se identifican cuatro regiones, que son las siguientes: región A: vidrios bioactivos que enlazan al hueso,

región B: materiales inertes que después de cierto tiempo son encapsulados por tejido no fibroso, región C: material reabsorbido de 10 a 30 días en el tejido y la región D: presenta una composición inapropiada para implantes (está región es cualquier punto del diagrama por debajo de la región A). En los cuatro casos el porcentaje en peso de  $P_2O_5$  es constante.

La sustitución parcial de  $CaO$  por  $CaF_2$  en un biovidrio no afecta significativamente el enlace con la HA presente en diente y hueso. El flúor reduce la rapidez de disolución y afecta la frontera interfacial. La sustitución de  $CaO$  ó  $K_2O$  por  $Na_2O$  repercute en el enlace con la HA.

Hay trabajos,<sup>77</sup> que muestran que se requiere más  $P_2O_5$  para hacer al vidrio mas bioactivo, el vidrio derivado del  $Na_2O-CaO-SiO_2$  es bioactivo cuando se carga en un 85% en mol de  $P_2O_5$ , su principal ventaja es que la reacción en la superficie es más rápida y varía en relación al porcentaje del mol de  $P_5O_2$ , la mayor desventaja se refleja en una baja resistencia mecánica y por lo tanto baja resistencia a la fractura, el esfuerzo a la tensión apenas alcanza valores entre 40 y 60 MPa.<sup>78</sup>

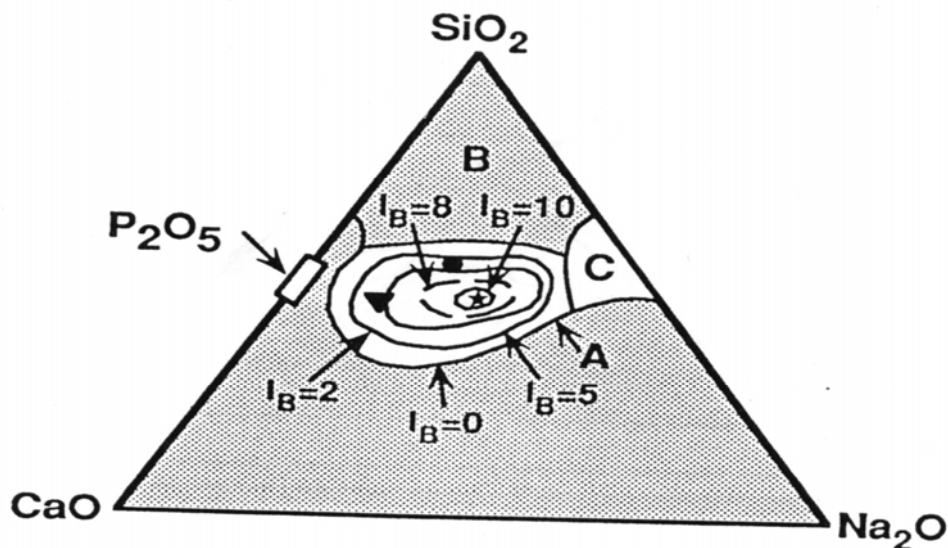


Figura 2.6. Diagrama de fases del sistema  $Na_2O-CaO-SiO_2$  con  $P_2O_5$ .

Los diversos óxidos de metal y/o rellenos inorgánicos que son usados para combinarse con copolímeros, imparten alguna propiedad al compuesto. Crisp,<sup>79</sup> concluyó que los óxidos metálicos de metales bivalentes (por ejemplo el  $\text{Ca}^{2+}$ ), forman geles de cementos más rápidamente que los óxidos metálicos simples. Estos cementos interaccionan con el esmalte y se forman enlaces iónicos entre el calcio del esmalte y los grupos carboxílicos del polímero.

#### **2.4.2 HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN DURANTE LA SILANIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE REFUERZO**

En la interfase biovidrio/polímero es necesario usar un agente enlazante que permita incrementar la capacidad de unión entre la resina matriz y la partícula reforzante.<sup>80</sup>

Los refuerzos inorgánicos unidos químicamente al silano con capacidad para reaccionar con la resina matriz, incrementan el tiempo de vida del compuesto,<sup>81</sup> Además incrementan la capacidad de dispersión de la partícula en los monómeros que darán origen a la fase orgánica. Los MCOB con rellenos silanizados incrementan sus propiedades mecánicas, resistencia al desgarre, impacto, fatiga, y absorción de agua.<sup>67</sup>

Los silanos se han usados como agentes de acoplamiento en resinas dentales a partir de 1960.<sup>82</sup> Desde entonces, varios métodos se han usado para modificar las propiedades de superficie de las sílicas, entre ellos podemos citar, a los tratamientos térmicos, químicos, y electroquímicos.<sup>83</sup> Los primeros agentes de acoplamiento silano, usados en materiales dentales fue el vinil-trimetoxi-silano y posteriormente el 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano ( $\gamma$ -MPS), figura 2.7.

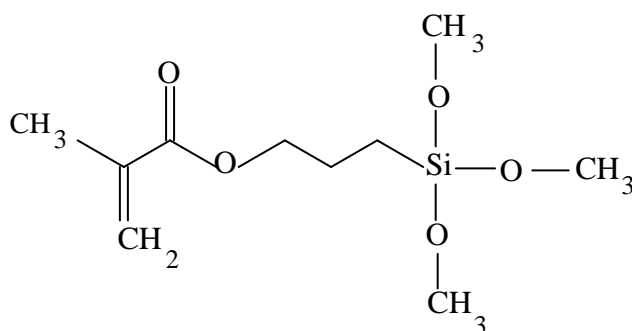


Figura 2.7. Estructura Química del  $\gamma$ -MPS

Estos trialcoxi-organosilanos tienen un grupo funcional orgánico (R', por ejemplo, vinil o metacriloxi-propil), que puede polimerizar con los grupos metacrilicos de la resina del MCO. El agente de acoplamiento puede tener de uno a tres grupos alcoxi (R-O-CH<sub>3</sub>) que pueden hidrolizar durante la reacción con los grupos hidroxilos del sustrato inorgánico.<sup>84</sup> También es usado el triclorosilano, que hidroliza y condensa con grupos hidroxilos en la superficie de minerales, con éstas moléculas se producen películas quimioabsorbidas con espesores de monocapas y multicapas. Otros procesos reportan el uso de silanos con grupos metacriloxi y amino con uno, dos y tres grupos silanoles (mono-ol, diol y triol).<sup>85</sup> También se han usado los siguientes silanos como agentes de acoplamiento:  $\gamma$ -aminopropil trietoxi-silano (APS),  $\gamma$ -cloropropil trimetoxi-silano (CPS), y  $\gamma$ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano ( $\gamma$ -MPS).<sup>62,65</sup>

Se han desarrollado diferentes métodos de silanización con la finalidad de obtener una superficie estable, y altamente funcional. Los resultados de la silanización en fase líquida que se ha usado extensivamente muestran que los silanos forman capas inestables y poco uniformes.

La preparación en fase gas ha mostrado tener mejores resultados. El calentamiento de los reactivos solamente logra que una baja cantidad de moléculas sean adsorbidas en la superficie de silicio. El uso de la temperatura durante la depositación de las moléculas de silano en la superficie del silicio

muestran gran eficiencia en la cantidad y calidad de la capa de silano.<sup>86</sup> En este caso, la aplicación de los silanos requiere que la superficie cerámica (previamente hidrolizada), esté absolutamente seca. Los grupos silanoles se enlazan químicamente a los grupos hidroxilos del dióxido de silicio en la superficie al aplicar temperatura, moléculas de agua y etanol que son liberados a la solución de silano en donde se evaporan.<sup>84</sup>

La adhesión a la matriz orgánica aumenta si la superficie de las partículas de silicio se hace extremadamente microrrugosa, lo que se logra, mediante un ataque con solución de HF.<sup>62-65</sup> Una técnica novedosa en recubrimientos de sílica (que implica un anclaje micromecánico), es la abrasión con partículas duras aplicadas con aire sobre la superficie de cerámicas.<sup>86</sup>

Estudios de XPS muestran que la capa formada por los agentes de acoplamiento entre la partícula inorgánica y la matriz es solamente de unas cuantas capas atómicas, hay evidencias de la formación de un enlace químico entre estas moléculas y el material inorgánico, desafortunadamente no hay referencias que fundamenten las propiedades térmicas y mecánicas de estos agentes de acoplamiento. Este enlace permite justificar la correlación directa entre el esfuerzo de flexión y el esfuerzo de corte interfacial en la zona entre la matriz y la partícula.<sup>87</sup> De las diversas moléculas de silanos se tiene mayor información del uso del 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano ( $\gamma$ -MPS), como agente de acoplamiento en materiales dentales.<sup>88-91</sup> En éste trabajo la superficie de las partículas de biovidrio se va a modificar con  $\gamma$ -MPS. Los agentes de acoplamiento con base a un silano no solamente es el  $\gamma$ -MPS, si no que puede existir la fórmula general  $RSiX_3$ , donde R es un grupo orgánico apropiado y X es un grupo hidrolizable tal como Cl,  $OC_2H_5$ ,  $OCH_3$ ).<sup>89</sup>

Hay dos procedimientos generales para obtener una capa de agentes silanos sobre partículas.

## SILANIZACIÓN EN UN PASO

Los silanos son buenos agentes para modificar la superficie de la sílica, a través de enlaces siloxano, éstos contienen grupos reactivos con capacidad de enlazarse a las moléculas orgánicas a través de un enlace químico. Hay varios procedimientos para modificar la superficie de los vidrios en un sólo paso, por ejemplo, el tratamiento con vapores de silano, la mezcla seca (silano/metanol), o por absorción de silanos desde solventes orgánicos libres de agua, por ejemplo acetona, el proceso que mejor controla esta reacción contempla un medio anhidro. Estos procedimientos generalmente son muy sensibles a la hidratación de la superficie de la sílica, desafortunadamente, en algunas ocasiones es difícil dispersar la sílica coloidal en un medio no acuoso, por lo que se hace necesario el uso de un agente estabilizador que tenga la capacidad de modificar la superficie de las partículas coloidales. En la mayoría de los métodos en un paso para silanización de partículas de vidrio, estas se sumergen en el silano ( $\gamma$ -MPS) y posteriormente se induce la reacción de enlace químico a través de calor (curado).<sup>92</sup>

## SILANIZACIÓN EN DOS PASOS

Los silanos se disuelven en una solución donde se hidroliza uno de los extremos de la molécula, posteriormente, las partículas se mezclan con la anterior solución y aplicando temperatura se lleva a cabo la reacción de condensación sobre la superficie de las mismas.<sup>90</sup> La solución que contiene al  $\gamma$ -MPS también se puede preparar con solventes como el tetracloruro de carbono.<sup>91</sup>

El  $\gamma$ -MPS presenta dos reacciones, la primera, consiste en la reacción de los grupos alcoxi con los átomos de oxígeno ubicados en la superficie del vidrio que unidos a hidrógenos forman grupos hidroxilos, formándose enlaces covalentes que suelen ser inestables en presencia de agua. La reacción de hidrólisis de los grupos metoxi o alcoxi es seguida de la reacción de condensación de los silanoles

en las superficies, figura 2.8. Estudios previos indican que en un medio acuoso, estos dos pasos ocurren cuando las moléculas de silano en contacto con el agua son absorbidas en la superficie de óxido de silicio. La presencia de multicapas de agua es responsable de la falta de uniformidad de las capas de silano. Los monómeros de silano llegan a polimerizar después de que uno de ellos ha reaccionado con la superficie de óxido de silicio.<sup>86</sup> Con base a lo anterior, ahora es posible definir a la silanización como la reacción química existente entre una molécula de siloxano, en este caso la  $\gamma$ -MPS, y los oxígenos superficiales de los diferentes óxidos en las partículas de refuerzo.

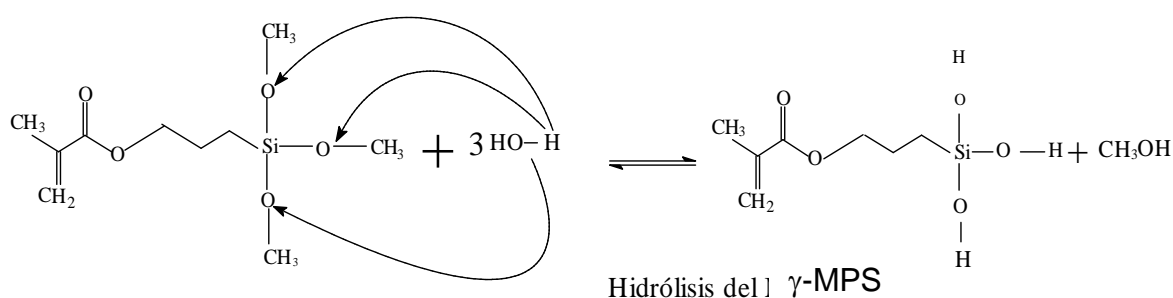
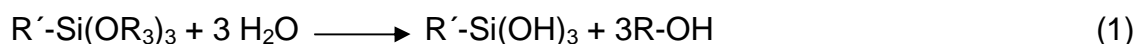


Figura 2.8. Reacción de condensación del  $\gamma$ -MPS en presencia de agua.

La silanización en dos pasos se ha realizado a través de diferentes métodos, donde se ha observado que las condiciones de reacción aparentemente son las responsables del resultado en el acoplamiento, por lo que las reacciones son catalizadas por ácidos y bases, en soluciones acuosas de alcohol, el proceso exige preparar una solución de agua con metanol, a la que se le agrega HCl o ácido acético para obtener una solución ligeramente ácida, en esta solución se disuelven tanto el siloxano como las partículas. Los grupos metóxi ( $-\text{CH}_3\text{O}-$ ) o alcoxi ( $\text{OH}^-$ ) en el silano ( $\text{R-Si-O-R}$ ) hidrolizan fácilmente para formar grupos silanoles ( $-\text{Si-O-H}$ ), a un pH de 7 la rapidez de reacción es mínima. La reacción de condensación es inducida con calor, posteriormente las partículas se lavan con acetona para extraer las moléculas sin reaccionar con la sílica, como resultado se obtienen monocapas de moléculas de silanos absorbidas químicamente.<sup>62,65,89</sup>



El primer estado intermedio de los grupos silanoles (-Si-OH), proviene de una reacción de hidrólisis, con un carácter ácido que se ilustra en la siguiente reacción.



Es usual emplear n-propilamina como catalizador durante la silanización. El grado de acoplamiento varía con el tipo de catalizador y el solvente.<sup>90</sup> Si la cantidad de agua en la solución que contiene al silano es limitada ( $\text{H}_2\text{O}/\text{silano} = 3$ ), entonces, se establece un pseudoequilibrio de hidrólisis, lo que constituye una reacción reversible como se indica en la figura 2.9.

Otros procesos,<sup>91</sup> para generar enlaces Si-OH, en la superficie del vidrio que contiene capas de óxido nativo ( $\text{SiO}_2$ ) con aproximadamente 20 Å de espesor, incluyen el tratamiento en soluciones ácidas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y HF.

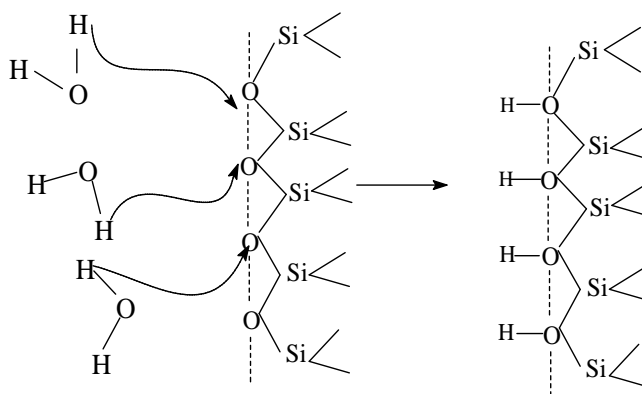


Figura 2.9. Reacción de condensación en la superficie del vidrio en presencia de agua.

Un estado intermedio en la reacción se obtiene cuando los grupos silanoles condensan para formar dímeros y oligómeros, figura 2.10.



Cuando hay un exceso de agua,  $H_2O/silano \geq 30$ , entonces, la hidrólisis del grupo metoxi o etoxi en el silano es esencialmente irreversible.<sup>89</sup>

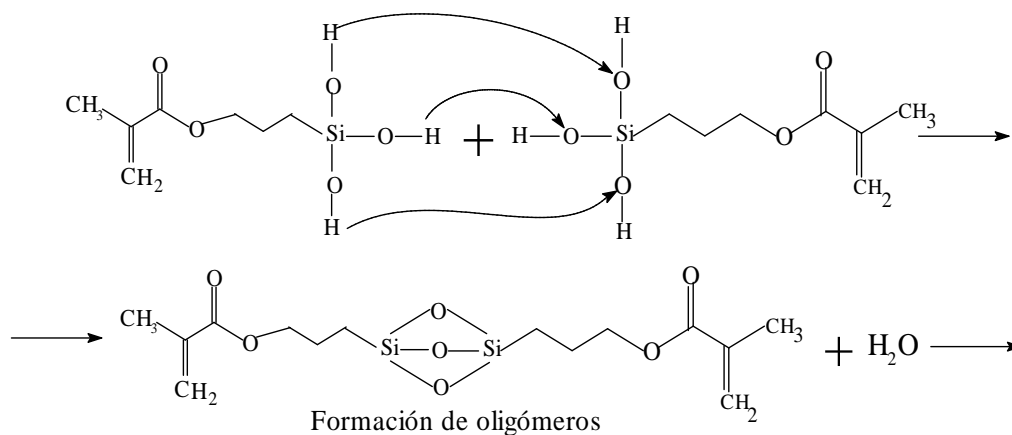


Figura 2.10. Formación de dímeros y oligómeros cuando hay un exceso de agua.

Una ventaja de los agentes de acoplamiento silano es que la hidrólisis del enlace químico entre el agente de enlace y el relleno del material es un proceso reversible. Este fenómeno puede reducir esfuerzos internos en el material, los esfuerzos son el resultado de la contracción por polimerización.<sup>83</sup> La silanización de una superficie mineral, figura 2.11, implica que después del lavado con solventes como la acetona siga un horneado de las partículas a una temperatura de 110 °C por dos horas. La composición de la solución, tiempo de inmersión, secado y horneado, así como la temperatura de trabajo afectan la silanización de la superficie.<sup>81,84</sup>

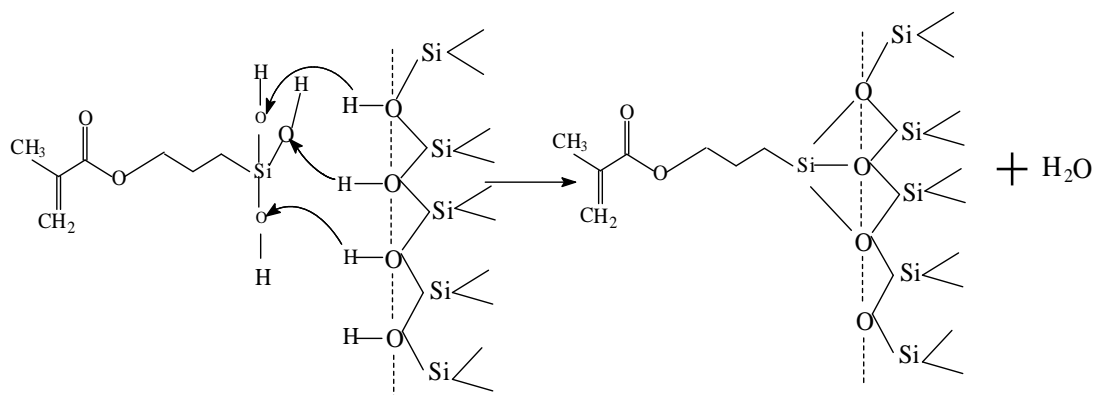


Figura 2.11. Reacción de condensación entre silanoles y el vidrio.

La silanización de las superficies de vidrio en las partículas, cuando éstas se encuentran dispersas en una solución agua- alcohol, entra en competencia con el proceso de polimerización del agente de acoplamiento.<sup>89</sup> La reacción del extremo de la molécula que contiene al grupo metacrilato se une a los grupos funcionales metacrilatos de la mezcla de monómeros que dan forma a la matriz orgánica, mientras que los silanos enlazados a la capa de óxido en la sílica forman una capa nanomolecular sobre la superficie.<sup>84</sup> Los agentes de acoplamiento forman multicapas moleculares sobre la superficie de los vidrios, en el otro extremo, las moléculas forman redes entrecruzadas con el polímero. Por lo que es necesario estudiar los mecanismos y condiciones en que se forman estas redes estructurales en función del tiempo de horneado para cada agente de acoplamiento.<sup>81</sup> El aumento progresivo del espesor generado por las capas de silanos ocurre debido a la reacción de condensación de las especies hidrolizables (moléculas simples u oligómeros en solución). Esta capa es un medio de acoplamiento que crea una interfase entre el vidrio y el material polimérico. El uso de diferentes silanos demuestra que el espesor de la capa absorbida es función de la longitud molecular de la parte orgánica en cada molécula. La adhesión a la superficie del vidrio está relacionada con interacciones ácido-base entre los oxígenos en la superficie del vidrio y el silano y el polímero.<sup>85</sup> Para nuestro caso,

los monómeros del Bis-GMA, TEGDMA reaccionan con el  $\gamma$ -MPS y éste se une a la superficie del vidrio, tal y como se muestra en la figura 2.12.

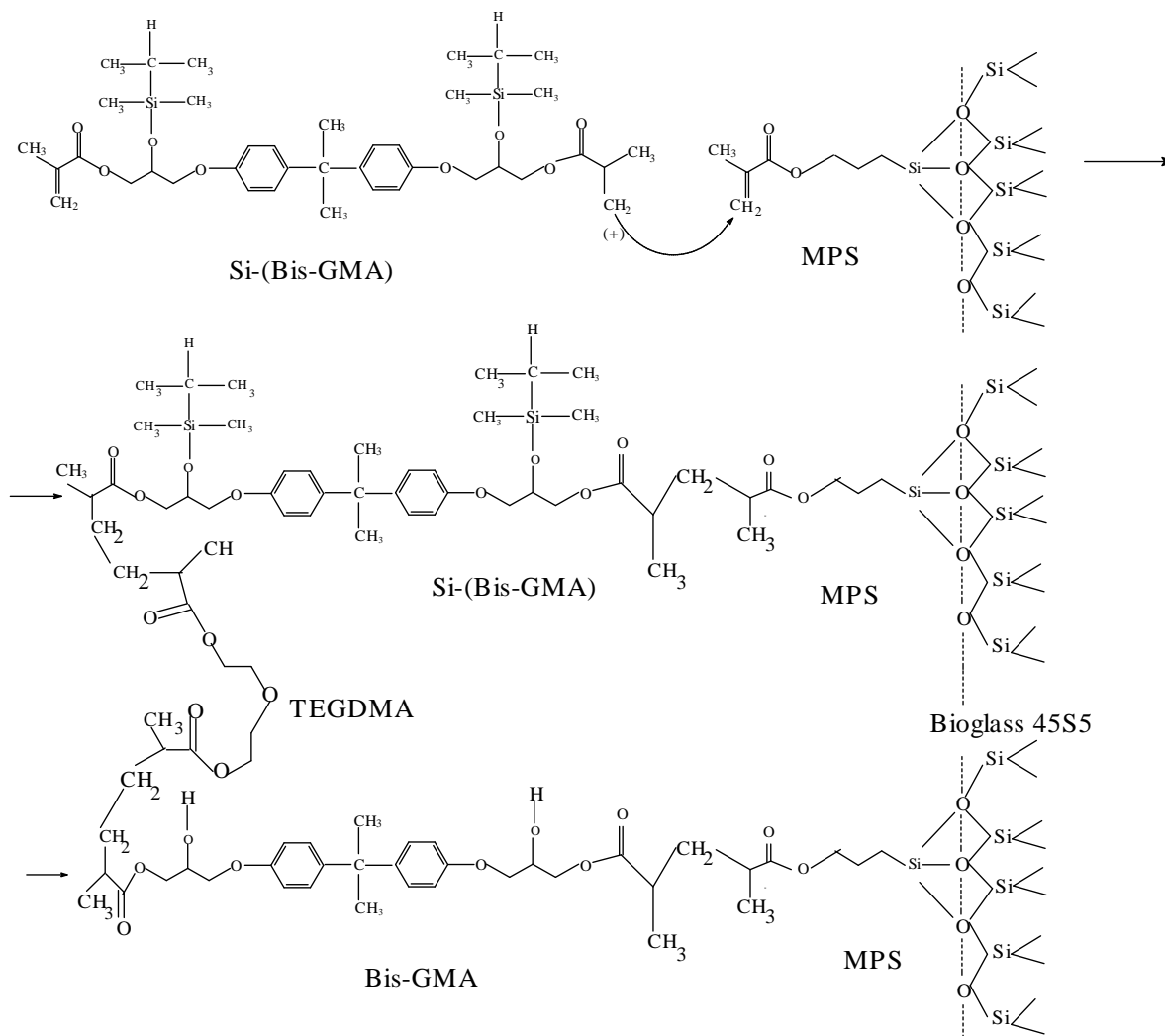


Figura 2.12. Reacción entre los metacrilatos del silano y el Bis-GMA, TEGDMA y Si-(Bis-GMA).

Las moléculas de siloxanos quimioabsorbidas en la superficie de la sílica llega a formar una capa tridimensional de moléculas de (-Si-O-Si-), altamente entrecruzadas con enlaces covalentes, posteriormente se forman los enlaces con los grupos hidroxilos en la superficie de la sílica que está formada por capas de óxido de silicio, figura 2.13.<sup>84</sup>



tiempo largos o un proceso de termociclado puede envejecer el material y provocar la ruptura de los enlaces interfaciales.<sup>84</sup>

La reacción química antes mencionada, ocurre en solución, por lo que es importante considerar los parámetros relevantes como el pH de la solución, concentración, etc.. Por otro lado, las reacciones en la superficie de las partículas son difíciles de estudiar, la reactividad de superficie de un material dado puede variar con su área específica, ésta a su vez varía en función de la rugosidad superficial, razón por la cual los sustratos planos son de interés fundamental para el estudio de adhesión química.<sup>91</sup>

La interfase partícula–resina comprende la región que va desde la superficie del vidrio, lugar en donde las moléculas del agente de acoplamiento se unen químicamente a los átomos de silicio, hasta el otro extremo de dicha molécula donde se da la unión con los grupos metacrilatos del polímero.<sup>92,93</sup>

El consumo de  $\gamma$ -MPS para la silanización es muy bajo, por ejemplo, Siuchi Shizanto y colaboradores muestran que partículas de refuerzo necesita de un 0.1 a un 0.2 % en peso de  $\gamma$ -MPS para ser silanizadas con la finalidad de incluirlas en un polímero y obtener mejores propiedades mecánicas.<sup>93</sup>

## 2.5. FACTORES RELACIONADOS A LAS PROPIEDADES INTERFACIALES

La reactividad química en la interfase entre partículas y el agente de acoplamiento así como entre éste último y el polímero, definen la estabilidad química del material a largo plazo si es que el MCOD obtenido se mantiene inmerso en medio como lo son los fluidos biológicos.<sup>62</sup>

El  $\gamma$ -MPS muestra mayor reactividad que otros silanos de mayor tamaño o diferentes grupos funcionales, gracias a esta reactividad los MCOD resultantes incrementan sus propiedades mecánicas. El entrecruzamiento de las moléculas de

$\gamma$ -MPS-polímero sobre la superficie de las partículas trae como beneficio la estabilidad térmica del MCOD.<sup>83</sup>

La acidez de la superficie del vidrio ésta dada por la alta densidad electrónica de los oxígenos en el SiO<sub>2</sub>, la presencia de estas moléculas genera un incremento en la energía superficial ( $\gamma_s$ ).<sup>83</sup>

$$\gamma_s = \gamma_p + \gamma_d \quad (4)$$

En tanto que la componente de dispersión, ( $\gamma_d$ ) o componente no polar es de baja magnitud. El alto valor de  $\gamma_p$  permite que se generen fuertes interacciones con moléculas polares como son el agua, alcohol y los extremos Si-O-CH<sub>3</sub> del  $\gamma$ -MPS. El bajo valor de  $\gamma_d$  causa una débil interacción con los extremos metacrílicos del  $\gamma$ -MPS y del polímero. Éstos argumentos permiten construir un mecanismo de absorción de los silanos sobre el vidrio, así como el enlace del silano a la matriz del compuesto. La influencia del resto de la molécula (longitud y composición química) en las interacciones interfaciales es secundaria.<sup>83</sup>

La estabilidad de los enlaces interfaciales define el comportamiento mecánico, fisicoquímico y térmico durante el envejecimiento del material. La estabilidad interfacial de los enlaces partícula- $\gamma$ -MPS-polímero se puede evaluar a través de una prueba del esfuerzo a la flexión.<sup>85</sup>

## 2.6. EFECTO DE LA ABSORCIÓN DE AGUA

### 2.6.1. EN LA MATRIZ ORGÁNICA

La absorción de agua en los MCOD produce una variación dimensional, sobre todo si la matriz es hidrofílica. El agua absorbida degrada al material compuesto mediante la ruptura de los enlaces entre las moléculas del polímero, agentes de acoplamiento y partículas, efecto que se acentúa con la temperatura

del medio en que estén los MCOD. Las condiciones alternantes de temperatura, fuerzas aplicadas cíclicamente y condiciones del medio favorecen el cambio en las propiedades mecánicas, por ejemplo, la resistencia a la fractura disminuye hasta un 30 % de su valor inicial, lo mismo sucede con el módulo elástico (E).<sup>94</sup>

S. Kalachandra<sup>12</sup> y colaboradores, muestran la relación existente tanto de la estructura de las moléculas como de su viscosidad con la reducción en el volumen durante la fotopolimerización de acrílicos. Por ejemplo, el alto valor de la viscosidad en el Bis-GMA, está determinado por la presencia de enlaces de hidrógeno entre el OH<sup>-</sup> y los grupos carboxilos del Bis-GMA (figura 1.3), así como por su bajo volumen molar libre. La viscosidad de este monómero disminuye si se reemplaza el grupo OH<sup>-</sup> por un grupo que no tiene esta capacidad de enlace, por ejemplo, el dimeti-isopropil-siloxi. La molécula resultante, Si-[Bis-GMA], ve incrementado su volumen libre molar, además el nuevo monómero es hidrofóbico y da origen a un polímero también hidrofóbo.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de estas resinas disminuye con la absorción de agua debido a que las moléculas del solvente entran al volumen interno de la resina actuando como plastificante, dichas moléculas forman enlaces de hidrógeno con los OH<sup>-</sup> o grupos carbonilos de la cadena sin reaccionar.<sup>95</sup>

M. Braden y K.M.N. Davy,<sup>95</sup> estudiaron la absorción y desabsorción de agua en el Bis-GMA y TEGDMA, obteniendo los coeficientes de difusión de agua (D) en sus respectivos procesos (tabla 2.1). Ellos muestran que la cantidad de agua absorbida está relacionada con el número de átomos de oxígeno en ambas moléculas orgánicas, de esta forma, se justifica que la fase inorgánica prácticamente no contribuye a la absorción de agua. Se puntualiza que en polímeros hidrofílicos el agua que es absorbida se incrementa con la presencia de sales en el líquido.



Tabla 2.1. Coeficientes de difusión de agua (D) en los polímeros durante los procesos de sorción y desorción de agua a 37° C. <sup>95,96</sup>

Muestra	Coeficientes de difusión $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	Sorción	Desorción
Bis-GMA	0.617	0.563
TEGDMA	1.14	1.14
Bis-MA/TEGDMA	0.479	0.236

Los segmentos sueltos del polímero Bis-GMA/TEGDMA presentan cambios en su conformación cuando están inmersos en soluciones salinas, en donde los cationes, por ejemplo  $\text{Na}^+$ , se difunde desde el seno del agua hasta el volumen interno del polímero.<sup>97</sup> Un estudio de sorción de agua en polímeros debe incluir el efecto del tiempo de fotopolimerización, espesor de muestra, intensidad de luz utilizada y temperatura del medio.

La disminución de las propiedades mecánicas en un MCOD por absorción de agua también está en función de la naturaleza y tamaño de la partícula reforzante. Los agentes de acoplamiento por su naturaleza hidrófoba disminuyen la difusión de agua hacia la interfase resina-partícula. Las moléculas de agua se pueden almacenar en dicho volumen así como en la interfase partículas/matriz.<sup>94</sup>

El incremento del volumen del MCOD se obtiene en función del incremento de masa a 37° C, de igual forma la expansión lineal permite calcular la expansión volumétrica por absorción de agua.<sup>98,99</sup> La sorción de agua causa una expansión volumétrica provocando una disminución de esfuerzos en la interfase MCOD/cavidad dental. F. McCabe <sup>100</sup> mostró que los esfuerzos soportados son mayores cuando se tiene un MCOD con microrrelleno, su magnitud es independiente del módulo elástico del MCOD. La expansión por absorción de agua compensa la pérdida de volumen generada durante la fotopolimerización.<sup>99</sup>

Las propiedades termomecánicas,  $T_g$  y dureza del MCOD se ven disminuidas por la acción plastificante de las moléculas de agua absorbidas desde el medio. Las pruebas de envejecimiento de un MCOD en un medio acuoso con variación de temperatura en el intervalo de 5 °C a 55 °C muestra el efecto de las moléculas de agua en la pérdida de enlaces entre moléculas interfaciales del sistema.<sup>99</sup>

### 2.6.2. EN LA INTERFASE MATRIZ-RELLENO

La absorción de agua causa un problema en la interfase partícula/matriz, ya que se rompen los enlaces silanoles entre el oxígeno unido al átomo de silicio, en la partícula reforzante, y el silicio del agente de acoplamiento, permitiendo con ello, el ingreso de moléculas de agua a la estructura del relleno inorgánico. La presencia de agua en la superficie de la estructura del relleno inorgánico, posibilita la liberación de algunos iones como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{3+}$ . Estos iones se intercambian con los de  $\text{H}^+$  o  $\text{H}_3\text{O}^+$ , los cuales emigran a la interfase con la estructura dental en donde se va a generar una capa de apatita que da origen a una placa fuertemente ligada a la HA del diente.

Si el biovidrio fuera un material inerte (no hay liberación de iones al medio acuoso), sus propiedades fisicomecánicas tampoco cambiarían con el tiempo. Dado que el agua puede difundirse al interior de la resina es necesario realizar pruebas de disolución iónica de las partículas de vidrio contenidas para probar si hay migración iónica a través de la resina desde la partícula reforzante hasta la superficie del MCOD.<sup>62-65</sup>

El agente de acoplamiento modifica las propiedades fisicomecánicas del MCOD, disminuyendo el proceso de degradación en la interfase partícula/resina. También transmiten los esfuerzos impuestos al MCOD durante la masticación y absorben la energía liberada por la matriz. Por tales razones, las partículas deben estar limpias de contaminantes orgánicos superficiales que impidan la reacción

química entre el silanol de la partícula y el silano.<sup>99</sup> Por otro lado los trabajos de Jiahzong Low y colaboradores,<sup>89</sup> muestran que la silanización de partículas produce un efecto adverso en las pruebas de desgaste cuando la matriz Bis-GMA/TEGDMA del MCOD es cargada con un 34% en peso de sulfato de Bario y sílica coloidal porosa. Mientras que J.F. Mac Cabe y R.W. Wassell<sup>100</sup> obtienen resultados en donde la dureza Vickers se incrementa de manera proporcional a la fracción volumen de las partículas silanizadas. La dureza de los MCOD con partículas silanizadas es mayor que en aquellos que contienen partículas sin silanizar.

### **2.6.3 EN EL MATERIAL COMPUESTO**

La sorción de agua en MCOD se ha comentado en los anteriores apartados, que sucede tanto en la fase orgánica como en la interfase entre la matriz- agente de acoplamiento – partícula. La presencia de agua en la superficie de un vidrio provoca reacciones químicas que llevan a la liberación de iones del vidrio mismo al seno del polímero, el cuál puede estar saturado o no de agua, tal que se posibilite la difusión de iones a la superficie del mismo MCOD. Este principio permitirá la formación de una nueva interfase entre el MCOD y el diente. Este aspecto se analizará como resultado de este estudio.

## **2.7 MATERIALES COMPUESTOS DE USO DENTAL**

### **2.7.1 PROPIEDADES FISICOMECAÑICAS DE LOS MCOD**

La resistencia al desgarre en el MCOD, se incrementa con el grado de acoplamiento partícula – agente de acoplamiento – polímero. La disminución de esta resistencia es causada por la hidrólisis del grupo éster del polímero, figura 2.14.

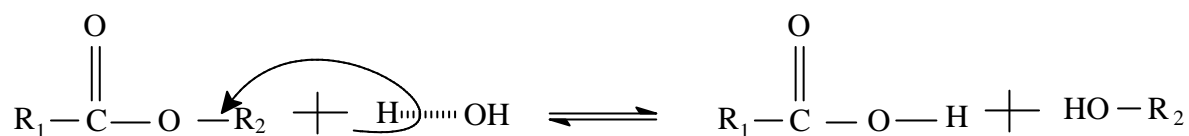


Figura 2.14. Hidrólisis del grupo éster en las moléculas de los agentes acoplamiento.

Se ha observado que el uso de agentes de acoplamiento en vidrios nanoporosos no mejoran la resistencia al desgarre del MCOD. Es probable que tal comportamiento sea causado, por la mínima penetración de los monómeros en los nanoporos reduciendo con ello el efecto de la reactividad de los agentes de acoplamiento en la superficie efectiva de la partícula.<sup>90</sup>

El desgaste de un MCOD depende de la energía de enlace entre la matriz y el refuerzo, la dureza de las partículas y su tamaño.<sup>84</sup> En este sentido para remover una partícula contenida en la resina, es necesario aplicar una fuerza lo suficientemente grande para romper el enlace interfacial entre la partícula y la matriz.<sup>101</sup> Esta acción puede fracturar la estructura dental antes que romper el enlace partícula/matriz. Debido a la fricción durante la masticación se producen esfuerzos en la superficie del MCOD que se transfieren a la interfase partícula/matriz, a pesar de que existen evidencias que prueban que la unión MCOD/estructura dental es elástica. La elasticidad de la interfase depende del espesor del MCOD en la restauración, concentración de partículas reforzantes, entre otras variables.<sup>102,103</sup> Las propiedades fisicoquímicas del MOCD, también dependen de la longitud de la molécula que sirve de enlace entre las dos fases, así como de la superficie efectiva del relleno. Un MCOD con espesor delgado y suficientemente elástico con o sin relleno absorbe una parte de los esfuerzos interfaciales MCOD/diente producidos por la reducción del volumen durante la fotopolimerización.<sup>62</sup>

Existe una relación íntima en la distribución de esfuerzos en la interfase partícula/matriz orgánica que es modificada por el uso de agentes de acoplamiento, lo que permite, mejorar las propiedades físico-mecánicas del MCOD.<sup>104</sup> En general, los esfuerzos externos son transferidos de la resina a las partículas, por lo que es determinante que el agente de acoplamiento reúna excelentes propiedades de enlace, tal que, soporten las altas energías transferidas por las cargas aplicadas al MCOD. Los agentes de acoplamiento juegan un papel importante en la prevención de la propagación de las grietas a lo largo de la interfase relleno/resina.<sup>35</sup> A medida que progresa la reacción de fotopolimerización en la fase continua los esfuerzos interfaciales van cambiando y con ello las propiedades elástico/plásticas. En un sistema isotrópico y homogéneo las propiedades elástico/plásticas y viscosidad del MCOD, así como el volumen diferencial generado durante la fotopolimerización, se pueden evaluar en función del tiempo. Una vez alcanzado el máximo grado de polimerización, las propiedades físico-mecánicas dependerán de la estabilidad química del MCOD en el medio acuoso y de las cargas oclusales aplicadas normalmente a la superficie dental.<sup>58</sup>

El esfuerzo de enlace entre la matriz y el medio reforzante está vinculado al enlace microscópico resina/partícula. El mecanismo de fractura en la interfase se ha estudiado poco y los resultados se han evaluado a través de resultados de pruebas de tensión o de corte. Los métodos para medir esfuerzos interfaciales en su mayoría están hechos para refuerzos fibrosos y difieren mucho para refuerzos con partículas.

La restauración estratificada constituye un mecanismo para mejorar la distribución de esfuerzos. Ya que las partículas reforzantes contribuyen a integrar una capa elástica que distribuye uniformemente los esfuerzos. En cada capa de la estratificación el proceso de contracción disminuye a medida que avanza el grado de polimerización siendo cada vez más resistente la masa compuesta al flujo plástico, entonces, el MCOD puede fracturarse compensando el volumen reducido

y al mismo tiempo crean espacios abiertos en la resina. La estabilidad del enlace interfacial partícula/resina disminuye la pérdida de volumen, algo que también, puede lograrse en la medida en que la viscosidad de la mezcla partículas/monómeros a polimerizar disminuye. Por lo que, la magnitud del esfuerzo de tensión y compresión en la interfaz MCOD/diente, debido a la reducción de volumen, depende de la morfología y composición tanto de la dentina como el esmalte, así también de la naturaleza del MCOD, Estos materiales entre más rigidez tengan, mayor será su capacidad para causar esfuerzos en las interfaces.<sup>102,103</sup>

El modulo elástico de la dentina ( $E = 11\ 760\ \text{MPa}$ ) y esmalte ( $E = 46\ 890\ \text{MPa}$ ), es de carácter isotrópico y se ve afectado por los esfuerzos generados desde de la superficie de las restauraciones durante la masticación. Los esfuerzos en la interfase partícula/fase orgánica disminuyen debido a la alta concentración de partículas reforzantes en el MCOD ya que el efecto por la reducción de volumen de la matriz durante la polimerización es menor. Una baja concentración de relleno aumenta los esfuerzos interfaciales partícula/fase orgánica pero a su vez mejorará la adhesión con la dentina.<sup>58</sup>

El medio fisiológico (fluidos bucales, agua, temperatura, etc.), también induce la generación de esfuerzos internos en el MCOD que sumados a los esfuerzos antes comentados, generan una energía que se transfiere a la interfase MCOD/diente hasta provocar una fisura.<sup>62</sup>

Por otro lado, los diversos componentes del MCOD, presentan coeficientes de dilatación térmica muy diferentes por lo que un pequeño aumento de temperatura puede inducir esfuerzos en la interfase matriz/partícula, hasta llegar a la pérdida de adhesión. La ruptura del enlace interfacial implica energías que están en función de la naturaleza y densidad de los grupos de enlace. En este sentido un MCOD con partículas inorgánicas silanizadas requiere de grandes cantidades de energía para generar la pérdida de enlace químico, sin embargo,

una carga térmica modifica las propiedades fisicomecánicas del material compuesto,<sup>58</sup> por ello es necesario estudiar este comportamiento en el intervalo de temperatura de  $(5\pm 2)$  °C a  $(55\pm 5)$  °C.

### 2.7.2. LA DUREZA EN MCOD

Si una resina no recibe suficiente luz de la longitud de onda apropiada, el grado y extensión de la polimerización puede ser incompleto. Con ello se puede incrementar la citotoxicidad, el desgaste y rompimiento en los márgenes de la restauración, también se reduce la dureza y disminuye el módulo elástico y dinámico. La dureza superficial está relacionada con la profundidad del curado, debido a que la intensidad luminosa que recibe la resina en la superficie disminuye con la profundidad en el seno del material, su penetración también depende de la geometría, área de exposición, espesor de muestra, tiempo de fotocurado, distancia de la lámpara a la muestra, fracción volumétrica del relleno, composición química del MCOD y su transparencia,<sup>104</sup> además de los parámetros relacionados al refuerzo que ya se mencionaron.<sup>61,105</sup> Consecuentemente, las pruebas de dureza superficial de la restauración reflejan un resultado no representativo de la dureza del resto de la muestra.<sup>104</sup> Si el MCOD presenta un bajo índice de refracción entonces la eficiencia de polimerización alcanza mayor profundidad.<sup>105</sup> Por otro lado, la eficiencia en el proceso de silanización de las partículas reforzantes, determina la magnitud de las propiedades mecánicas del MCOD, una silanización eficiente impedirá la separación entre las fases que conforman el MCOD, diferentes valores de dureza obtenidos aleatoriamente en una superficie puede evidenciar una silanización incompleta o la ruptura de fases. La dureza de compuestos con rellenos silanizados es significativamente mayor que los productos equivalentes con rellenos sin silanizar.

La dureza es una propiedad mecánica que está determinada por las propiedades plásticas del material y se relaciona con el módulo elástico,

resistencia al desgarre, resistencia a la fractura por indentación o fractura de Creep.  
106-110

Las pruebas de dureza se han usado ampliamente para determinar propiedades mecánicas de materiales. Por ejemplo, módulo elástico, fractura de Creep, fragilidad de los materiales, esfuerzos compresivos y resistencia a la abrasión.<sup>107,110</sup> Todas ellas están en función de la energía de cohesión entre partículas del material compuesto. Actualmente La dureza de los materiales compuestos supera a la dureza de la dentina y es próxima a la del esmalte, lo que les confiere gran versatilidad para su aplicación.<sup>61</sup> La dureza es una propiedad de superficie que se puede correlacionar con otras propiedades, por ejemplo, la durabilidad del material. Con las mediciones de dureza se pueden detectar cambios en la interfase de la resina/relleno, por ejemplo, los que se obtienen durante las prolongadas inmersiones del MCOD en agua, puede disminuir el enlace interfacial y así disminuir la dureza.<sup>106</sup> Los MCOD usados en restauración dental tienen amplia preferencia por su larga duración en la cavidad oral, éste es un medio complejo donde el MCOD está en contacto con saliva, la cual es un fluido que contiene una gran variedad de especies químicas orgánicas e inorgánicas, así como una compleja flora bacteriana.<sup>36</sup>

Diversas propiedades de los MCOD se modifican por la adición de rellenos a la resina matriz. Hay un fuerte impacto de la fase dispersa en términos de su forma, tamaño, dureza, concentración y distribución en la resina.<sup>106</sup> se ha hecho énfasis en las propiedades mecánicas del material cuando está sujeto a fuerzas de varios tipos, así como a la estructura de estos materiales.<sup>17</sup>

Hay trabajos que estudian la deformación producida en compuestos bajo la indentación de una punta de diamante Vickers, con lo que se puede diagnosticar el comportamiento al desgarre de estos materiales. Las propiedades mecánicas, entre ellas la dureza, se incrementan con la concentración de los rellenos



incorporados a la resina. Hay una mejora en estas propiedades cuando los refuerzos son silanizados.<sup>106</sup>

La variación en el módulo elástico es función de la deformación que puede ocurrir en un material cuando se aplica una carga. El desgaste en un material está determinado por la resistencia a ser penetrado por otro material de mayor dureza. Muchos estudios de dureza han empleado microindentación, técnica que incluye indentadores Brinell, Rockwell, Knoop y Vickers. Las pruebas de microindentación, son usadas cuando el tamaño de la muestra es limitado; mientras que las técnicas de nanoindentación (indentaciones  $<1\mu\text{m}$ ), se producen con cargas de algunos miliNewtons. Esta última técnica involucra el registro de la profundidad de la huella del área de indentación. La profundidad de la indentación cambia con el tiempo de aplicación de la carga y magnitud de la misma.<sup>109</sup> La técnica de nanoindentación es recomendable para evaluar el efecto de los agentes de acoplamiento entre partículas y matriz del material compuesto. En ésta técnica, las cargas aplicadas son menores a 100 mN.<sup>111</sup>

En este trabajo se empleó la técnica de microdureza Vickers (HVM), de materiales compuestos a base de una matriz hidrofílica (Bis-GMA/TEGDMA) y otra hidrofóbica [Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]. Hay factores intrínsecos a la estructura del material que influyen en la dureza como lo es la elasticidad del material, tamaño de grano y magnitud de la carga aplicada. La presencia de solventes residuales u otras moléculas de bajo peso molecular (agua, alcohol, ligantes acetatos, etc.), producen una disminución del módulo elástico. La disminución de la dureza cuando hay un incremento en la carga aplicada se relaciona a un comportamiento elástico del material bajo la carga de prueba.<sup>112</sup>

El perfil de dureza proporciona un medio para monitorear cambios en las propiedades superficiales de los materiales. Un cambio en la dureza puede ser causado por la absorción de agua o porque continúa la conversión del monómero. Estos cambios no necesariamente se deben a cambios en la interfase

resina/refuerzo. Sin embargo, es posible hacer un diagnóstico del comportamiento de la interfase resina/carga.<sup>113</sup> El agua proveniente de los fluidos orales se absorbe en el MCOB con gran facilidad, el agua absorbida influye en la estabilidad interfacial disminuyendo la resistencia a los esfuerzos del compuesto polímero/partícula.<sup>36,41</sup>

Los resultados muestran que con el uso de rellenos ultrafinos, la dureza de los compuestos tiende a igualar a la del esmalte y superar a la que tiene la dentina. Con la finalidad de incrementar aún más el área de contacto, actualmente se desarrollan técnicas para obtener partículas del orden de los nanómetros con grandes concentraciones de nanoporos. La porosidad mejora la adherencia y la resistencia al desgarre. El material nanoestructurado es obtenido cuando el monómero orgánico llena los poros y es polimerizado *in situ*. Estos compuestos sintéticos muestran un área interfacial muy grande, lo que mejora la transferencia de carga en el MCOB y con ello la dureza.<sup>113</sup>

El 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano,  $\gamma$ -MPS, usado como agente de acoplamiento genera enlaces químicos entre las partículas y la resina matriz con lo que se incrementa el tiempo de vida del compuesto, un beneficio adicional es el mejoramiento del grado de humectación de las partículas silanizadas con los monómeros de la matriz. Los materiales compuestos con rellenos silanizados poseen mayor dureza y mejores propiedades mecánicas e incrementan su resistencia al desgarre y a la absorción al agua en relación a los materiales compuestos que contienen rellenos no silanizados.<sup>41,100</sup> Los resultados han mostrado que el uso de agentes de acoplamiento en superficies nanoporosas no mejora la resistencia al desgarre.<sup>94</sup>

En MCOB con refuerzos silanizados, la penetración del indentador causa un empaquetamiento molecular cerrado por abajo del indentador, por lo que el flujo de esfuerzos desde ésta área es impedido por las moléculas de silano que absorben la energía mecánica aplicada por la carga de prueba.<sup>109</sup> La eficiencia y durabilidad

de los agentes de acoplamiento puede ser monitoreada por la relación entre la dureza de superficie y la carga de prueba. El perfil de pruebas de la dureza puede darnos un medio invaluable para monitorear cambios en las características superficiales de estos materiales.

### **2.7.3. PROPIEDADES MECÁNICAS POR LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA (PA)**

#### **2.7.3.1. DESARROLLO DE LA TÉCNICA PA**

Varios parámetros han marcado su influencia en las propiedades que se obtienen después de la adición de rellenos inorgánicos a la resina-matriz. La caracterización de la fase dispersa en términos de su forma, tamaño, dureza, concentración y distribución, así como la composición de la resina, ha sido de considerable importancia.<sup>106</sup> Se ha hecho énfasis en las propiedades mecánicas del material cuando está sujeto a fuerzas de varios tipos, así como a la estructura de estos materiales.<sup>17</sup>

Se han propuesto varios modelos para predecir la relación entre el módulo elástico de compuestos dentales en función de la concentración del material reforzante. Uno de ellos implica conocer las propiedades mecánicas de cada uno de los constituyentes del MCO, así como la relación entre partículas reforzantes y la matriz. Este análisis puede ser macro o micro mecánico.

El análisis a través de un modelo micromecánico es muy simple. Uno de ellos es el de límites superiores e inferiores de la regla de las mezclas que fue discutido en 1889 por Voigt y comentado por Sakaguchi.<sup>114</sup> En él describe un algoritmo, generalmente referido como el límite superior de la regla de las mezclas, es usado para predecir el módulo elástico de compuestos que a su vez se determina a partir del módulo elástico y la fracción volumen de las partículas reforzantes y la matriz del compuesto. Éste es un modelo de deformación uniforme y lineal, en el que el módulo elástico del MCO ( $E_c$ ), es estimado por medio de la

suma de los productos obtenidos al multiplicar el módulo elástico del material reforzante ( $E_f$ ) por su respectiva fracción de volumen ( $V_f$ ).

$$E_c = E_f V_f (1 - V_f) \quad 5$$

En 1929, Reuss y Angew, también citados por Sakaguchi,<sup>114</sup> describen el modelo de esfuerzos uniforme, referido al límite inferior de la regla de las mezclas, que puede ser usado para la predicción del módulo elástico de compuestos donde  $E_m$  es el módulo elástico de la matriz.

$$E_c = \left[ \frac{V_f}{E_f} + (1 - V_f) E_m \right] \quad 6$$

Muchos de los métodos de prueba, tales como: compresión, flexibilidad, y prueba de esfuerzos a tensión, se aplican con base a una teoría sobre el comportamiento de los materiales.<sup>115</sup>

Para todos los materiales con elasticidad lineal se puede asumir un comportamiento isotrópico, consideración usada en el análisis de la deformación elástica en materiales dentales, por ejemplo, en programas de cálculo a través del método del elemento finito o bien para la determinación del módulo elástico medido a partir de la resistencia que ofrece el material a la deformación elástica uniaxial ( $\varepsilon$ ), la cual es una respuesta a un esfuerzo aplicado ( $\sigma$ ). El módulo elástico,  $E_c$ , es citado universalmente para cuantificar la rigidez y es expresado así:

$$E_c = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad 7$$

Las propiedades elásticas del material se definen completamente si se conocen dos módulos, por ejemplo  $E_c$  y módulo volumétrico,  $B$ .<sup>116</sup>

Varias técnicas se han desarrollado para determinar las constantes elásticas por métodos no destructivos, una de ellas, implica medir la velocidad del paso de pulsos ultrasónicos a través de la muestra. Dichos pulsos, son generados por un láser pulsado que incide en la parte frontal de la muestra. Esta técnica de análisis es flexible con la geometría de la muestra, ya que puede suministrar mediciones simultáneas de la velocidad en cualquier dirección, figura 2.15. La dispersión de neutrones, dispersión Brinoulli, resonancia y ultrasonido de punto-fuente/ punto-receptor (PS-PR), son otras técnicas de análisis.<sup>117</sup>

El efecto PA ésta relacionado con la generación de ondas acústicas después de la interacción de un pulso de luz con un material. Las ondas acústicas se han usado ampliamente para la caracterización de materiales.<sup>118</sup> Los resultados obtenidos, usando ésta técnica, muestran que las propiedades mecánicas de los cementos dentales están fuertemente correlacionadas con el tiempo de curado, la densidad y el módulo volumétrico adiabático. Recientemente Viano citado por Surendra S.,<sup>119</sup> presentó una técnica ultrasónica para caracterizar un cemento óseo basado en PMMA, observándose que la atenuación de la velocidad del pulso ultrasónico en la masa del compuesto varía durante la polimerización. El método está basado en pulsos ultrasónicos de baja intensidad es una prueba no destructiva. El hecho de que las propiedades acústicas del material estén fuertemente correlacionadas con sus propiedades mecánicas es una ventaja de la técnica.<sup>114</sup> T Katz y colegas, citados por Mejía\_Uriarte E.V.,<sup>118</sup> midieron las constantes elásticas de varios compuestos dentales con y sin relleno a base de vidrio sujetos a una presión de 0 a 50 Kbar usando este método. En la misma referencia se menciona que Whiting y Jacobsen,<sup>118</sup> usaron un pulso ultrasónico en función del tiempo para medir el módulo elástico, de corte, y volumétrico, así como la relación de Poisson. También se argumenta que Boyer,<sup>118</sup> reportó que el módulo elástico depende de la concentración de relleno, mientras que el esfuerzo compresivo y a la flexión son inversamente dependientes del tamaño de la partícula. Braem y colaboradores, citados por Mejía Uriarte E. V.,<sup>118</sup> midieron el módulo elástico de compuestos dentales usando técnicas de vibración a baja

frecuencia, así analizan la concentración de rellenos, tamaño de partículas y su efecto en la relación entre el módulo elástico del compuesto y su microestructura. También propusieron un modelo fenomenológico para predecir las propiedades elásticas de materiales isotrópicos de estructuras compuestas en función del contenido de relleno. Reportaron que el módulo elástico ( $E_c$ ), muestra un incremento exponencial con una fracción volumétrica de relleno. En otro trabajo, Katz, también citado por Mejía Uriarte E. V.,<sup>118</sup> observó que los módulos elástico de ambos componentes difieren conforme a la siguiente expresión.

$$E_{\text{relleno}} = 20E_{\text{matriz}}$$

8

Las propiedades elásticas de un compuesto con relleno de vidrio han estado sujetas a una revisión para comprender la relación entre su composición y las propiedades mecánicas.<sup>118</sup>

Se ha observado que la señal resultante al aplicar la técnica PA depende de las propiedades de absorción y los parámetros termoplásticos de la muestra. Durante la desexcitación ocurre: la fluorescencia, fotoquímica, fotoconductividad, etc, que modifican los resultados.<sup>117</sup>

Cuando el sonido se propaga a través de un sólido, su velocidad longitudinal se determina por medio de la siguiente ecuación:

$$E = \rho(V_L^2)$$

9

Donde  $\rho$  es la densidad de la muestra sólida y  $V_L$ , es la velocidad longitudinal del sonido en la muestra, dada por la ecuación:

$$V_L = \frac{\text{Espesor}}{\text{Tiempo}}$$

10

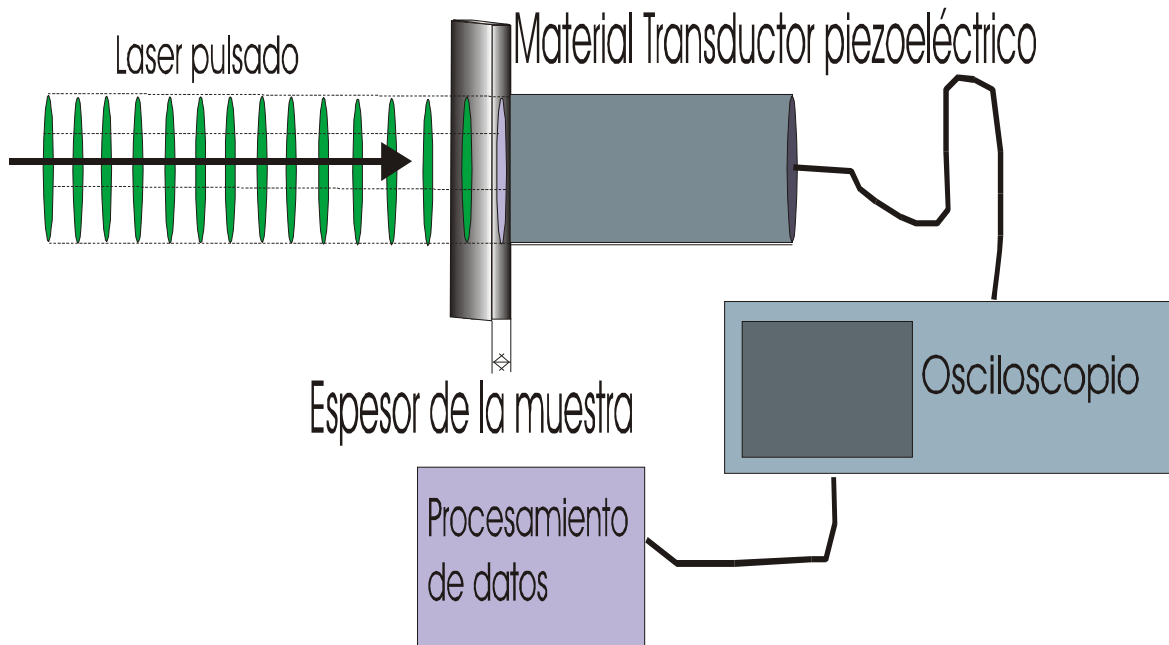


Figura 2.15. Láser pulsado incide en la superficie de una muestra generando una onda ultrasónica cuyo tiempo de arribo es captado por un transductor para su posterior procesamiento.

### 2.7.3.2. PRUEBAS POR PA

Las propiedades elásticas (módulo elástico, corte, volumétrico, y relación de Poisson), de una resina pura y su correspondiente material compuesto cuando ésta es reforzada con partículas de vidrio para obtener MCOD isotrópicos, se miden usando la técnica de propagación de ondas ultrasónicas. El módulo elástico longitudinal ( $E$ ) del MCOD se calcula a partir del modulo elástico longitudinal del refuerzo y la matriz orgánica. El método de transmisión de un pulso ultrasónico permite medir su velocidad transversal o de corte y la longitudinal en la muestra. Para evaluar las constantes elásticas es necesario medir la densidad de la muestra. Considerando un comportamiento isotrópico del material, el número de constantes ingenieriles independientes del material laminado es de cinco, que son módulos elásticos  $E_1$ ,  $E_2$ , módulos de corte:  $G_{12}$ ,  $G_{23}$ , y relación de Poisson:  $\nu_{12}$ ;

los subíndices se refieren a las coordenadas de las láminas en estudio. La velocidad de la onda acústica, es dependiente de la densidad del material y de una o más de las componentes elásticas del CMOD. Para cualquier dirección, las fases y la velocidades son idénticas para ondas que se propagan a lo largo de la dirección de simetría principal en el espécimen.<sup>117</sup>

Un material dental se caracteriza por su habilidad para funcionar bajo cargas. El módulo elástico, presenta varias ventajas sobre otros parámetros, su valor no es afectado por imperfecciones en la superficie de la muestra.

El uso de la técnica PA es muy versátil, por ejemplo, Surendra<sup>119</sup> cita que Kodama midió la velocidad del sonido en vidrio hecho a base de óxido de Bario, además, midió la energía interna elástica que se libera cuando la muestra se deforma, de esta manera logró explicar la relación entre las propiedades elásticas y la microestructura del material. Las propiedades elásticas dan información acerca de la microestructura del material, por ejemplo, la densidad de empaquetamiento de átomos por unidad de volumen está correlacionada con el módulo elástico de los compuestos. Si los átomos están mal empacados, la relación de poisson es pequeña y viceversa si el empaquetamiento es alto, esta relación es alta. A principios de 1919, Clarke y Turner mencionados por Kodama en la cita de Surendra,<sup>119</sup> complementaron estudios del módulo elástico en vidrios, en función de sus componentes, y determinaron que con un incremento en la concentración de óxidos tales como el MgO y CaO, disminuyó el módulo elástico.

Las pruebas para medir las propiedades elásticas de materiales compuestos se han clasificado en destructivas y no destructivas o bien en estáticas, semidinámicas y dinámicas. En este contexto, el método de propagación de ondas ultrasónicas se ha usado para medir no destructivamente las propiedades elásticas/dinámicas del material. Se ha observado que el módulo elástico de materiales viscoelásticos medidos con una onda ultrasónica difiere del módulo elástico medido en pruebas estáticas normales, por ejemplo, en el



polipropileno, el módulo elástico determinado por el método ultrasónico es 2 veces mayor al obtenido con un método estático.

El módulo elástico de un material viscoelástico depende de la rapidez de deformación y de la amplitud de la deformación. Gracias a la medición de la velocidad ultrasónica en varias direcciones específicas de un espécimen simple, es posible medir todos los módulos elásticos en dichas direcciones y caracterizar la anisotropía o isotropía de un material. Con ésta técnica se pueden analizar diferentes partes de la muestra y el efecto de homogeneidad. Esta técnica resulta útil para estudiar el tamaño, forma y distribución de los refuerzos en el compuesto.

Hay algunas limitaciones en el método de ondas ultrasónicas para medir las propiedades elásticas del material compuesto, entre ellas, está la atenuación de la onda, que no es muy amplia debido a que usualmente está acompañada por una distorsión de la forma de la onda que produce una inexactitud en la determinación de la velocidad de onda. Otra limitación, es el bajo espesor de las muestras así establecido por requerimiento teóricos. La tercera limitación, es que ambas caras de la muestra deben ser planas y paralelas para reducir el error en las mediciones de la velocidad.

El módulo elástico, de corte, volumétrico y la relación de Poisson se pueden calcular a través de las siguientes ecuaciones, usando ondas ultrasónicas longitudinales ( $V_l$ , en m/s), o transversales ( $V_t$ , m/s), midiendo previamente la densidad de la muestra ( $\rho$ , kg/m<sup>3</sup>).<sup>119</sup> Para medir  $V_t$  se emplea el mismo experimento y con la ayuda del mismo programa de cálculo se determina ésta variable.

Módulo de corte  $G = \rho(V_t^2)$  11

Módulo volumétrico  $K = \rho\left(V_l^2 - \frac{4}{3}V_t^2\right)$  12

$$\text{Módulo de Young } E = 9 \left( \frac{KG}{3K + G} \right) \quad 13$$

$$\text{Relación de Poisson } \nu = \frac{(3K - 2G)}{2(3K + G)} \quad 14$$

La relación de Poisson expresa la deformación de un material en dirección de la fuerza aplicada con respecto a la deformación del material en el sentido axial a la fuerza aplicada, esta relación se mantiene constante en el intervalo de elasticidad del material.

Hay ventajas y limitaciones asociadas con cada método. Este método (dinámico), tiene la ventaja de ser una prueba no destructiva, la mayor desventaja es que se requiere de equipo especializado y es sensible a porosidad y densidad de los especímenes de prueba. Mientras que los métodos estáticos son convenientemente hechos para usar sistemas de pruebas uniaxiales. (separadamente de las propiedades elásticas), esta prueba es fuertemente usada para determinar el campo y propiedades de refuerzos de un material. Estas pruebas son difíciles y requieren de altos refuerzos para producir una deformación suficientemente grande. El método óptico (prueba dinámica), es poco común e involucra un sofisticado sistema que incluye varios parámetros. La relación de Poisson de un material dental es esencial en la determinación de otras propiedades mecánicas tales como refuerzos biaxiales en flexións y módulos de indentación. Ésta relación tiene valores entre 0.24 y 0.35 para materiales compuestos dentales.<sup>120</sup>

Dado que las propiedades mecánicas de los copolímeros dependen del grado de entrecruzamiento químico y del grado de conversión de los dobles enlaces metacrílicos, en éste trabajo, se hace un análisis *in situ* de los resultados obtenidos por FTIR y se correlacionan con los obtenidos por medio de la técnica fotoacústica (PA), lo que permite evaluar la evolución de las propiedades

mecánicas de la matriz orgánica en función del grado de conversión de los dobles enlaces metacrílicos.

Como ya se ha mencionado, las propiedades fisicoquímicas de los materiales compuestos elaborados con polímeros dependen de la fracción en peso de la partícula, su tamaño, de las propiedades ópticas de la mezcla, como lo es el índice de refracción, transparencia, intensidad luminosa y tiempo de exposición a la luz fotocurante.<sup>54</sup> La superficie incrementa su dureza y resistencia al desgaste con el tiempo de exposición, propiedades que disminuyen con la profundidad de la muestra ya que disminuye el grado de polimerización.<sup>55</sup>

## 2.8. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

### 2.8.1. DILATACIÓN LINEAL

Este estudio evalúa las propiedades mecánicas de dos materiales dentales. Se hace hincapié en el efecto de la temperatura, envejecimiento de los materiales y evolución de sus propiedades mecánicas. El coeficiente de dilatación térmica ( $\alpha$ ) para cada espécimen es calculado por:

$$CDLT = \frac{\Delta L}{L_o(\Delta T)} = \alpha \quad 15$$

$\Delta L$  representa un incremento de longitud durante la prueba, cuando la temperatura cambia un valor de  $\Delta T$ , partiendo de una longitud inicial ( $L_o$ ) del espécimen.<sup>19</sup>

La incorporación de rellenos inertes en una resina disminuye el valor de  $\alpha$ , a un nivel parecido al que tienen las fases del diente. Entre los factores que afectan a  $\alpha$  en los materiales compuestos están: la relación de refuerzos en la resina matriz, tipo de enlace entre refuerzos y matriz, grado de polimerización de la matriz, así como la expansión térmica tanto de las partículas como de la matriz.<sup>19</sup>

Los materiales compuestos con alto contenido de relleno son menos susceptibles a microrrompimientos respecto a los que tienen bajo contenido de relleno.<sup>31</sup> Las propiedades térmicas de los compuestos están ampliamente influenciadas por la estructura química de las partículas y monómeros que se usan. La estructura de los polímeros tiene impacto en  $T_g$  y  $\alpha$  de la resina.<sup>17</sup> La estructura del polímero depende, del porcentaje de conversión durante el proceso de fotocurado, peso molecular, grado de entrecruzamiento y grupos funcionales presentes.<sup>17,31</sup> Los polímeros, en general, tienen altos valores de  $\alpha$ , por lo que, es necesario mezclarlos con partículas cuyo  $\alpha$  sea bajo.<sup>25</sup> En éste sentido, un polímero que tenga Bis-GMA y TEGDMA dejará grupos OH<sup>-</sup> capaces de formar enlaces de hidrógeno inter o intramolecular probablemente responsables de un alto valor en el  $\alpha$ .<sup>17</sup> De ahí la importancia de incrementar el grado de conversión de los grupos metacrilatos, ya que se evitan los enlaces puentes de hidrógeno y con ello la movilidad de los segmentos de la cadena.<sup>25</sup> Se ha observado que la matriz orgánica al someterse a calor reduce el valor de  $\alpha$  debido a un incremento en la conversión de los dobles enlaces metacrílicos.<sup>121</sup>

Se sabe que los MCOD poscurados incrementan el grado de conversión de los grupos metacrílicos, con lo que disminuye la movilidad de las cadenas en el polímero, lo cuál repercute en la disminución del  $\alpha$ .  $\alpha$  es sensible a los cambios en las interfaces resina/partícula. Se ha observado que los valores de  $\alpha$  no cambian cuando se usan silanos para tratar los rellenos inorgánicos.<sup>121</sup>

Una pequeña cantidad de energía térmica aplicada en el Bis-GMA ( $381 \text{ kJmol}^{-1}$ ), basta para producir una relajación molecular en su estructura lo que genera dilataciones, hecho que se refleja en los altos valores de  $\alpha$ , el Bis-GMA ( $4.32 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) y TEGDMA ( $6.40 - 8.11 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ).<sup>121</sup> Estos valores resultan altos frente a los valores de un material compuesto como el eKetac-Fill que es de  $14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .<sup>111</sup> Es necesario, que la dilatación térmica de la matriz no produzca efectos que pongan en riesgo la estabilidad interfacial entre el MCOD y la estructura dental. Por otro lado, la disminución del volumen de la resina durante la

polimerización produce esfuerzos en los alrededores de cada partícula de refuerzo, el tratamiento de la partícula con silanos permite una disminución de dichos esfuerzos, éste hecho prácticamente no afecta el valor de  $\alpha$  del MCOD.<sup>122</sup>

Los materiales compuestos contienen una matriz de polímero, partículas de refuerzo inorgánicas y pigmentos de color. Los monómeros metacrilatos bifuncionales polimerizados por radicales libres y reforzados con partículas dan como resultado materiales compuestos isotrópicos ya que tienen una orientación no específica en su estructura. En los MCOD reforzados con partículas, las propiedades mecánicas y térmicas no varían con la dirección, sin embargo, en los compuestos reforzados con fibras, estas se relacionan con la orientación de las fibras. Los MCOD son anisotrópicos lo que es una ventaja cuando se trabaja el material en la dirección de las fibras. El uso de refuerzos bidireccionales da como resultado compuestos ortotrópicos, sus propiedades mejoran en un plano, y cuando las fibras están orientadas al azar se obtiene un material isotrópico, creando un efecto parecido a cuando se carga con partículas como refuerzo.<sup>107</sup>

Los materiales de uso dental, que se colocan en medio oral están constantemente sujetos a cambios térmicos, debido al contacto con alimentos y fluidos a diferentes temperaturas. Dichos cambios, son significativos cuando hay un efecto desfavorable en los márgenes de la restauración en términos del sellado con la interfase.<sup>111</sup> El efecto térmico (dilatación o contracción), del MCOD es afectado cuando absorbe agua, el  $\alpha$  de la matriz orgánica se incrementa debido al efecto de los enlaces de hidrógeno, con lo que se incrementan los esfuerzos en la interfase matriz/partícula.<sup>122</sup>

Las propiedades térmicas del material compuesto se modifican si el MCOD está por arriba de 37° C. Debido a que la reacción de polimerización incrementa de manera progresiva el entrecruzamiento del polímero modificándose el  $\alpha$  del mismo.<sup>123</sup> Hay una tendencia no lineal de la variación de  $\alpha$  con la temperatura en el intervalo de 0 °C a 60 °C para varios compuestos de matriz polimérica, dicho

comportamiento es más notorio cuando existe un bajo contenido de refuerzo en la matriz, por lo que se concluye que el  $\alpha$  del polímero es el de mayor influencia en el compuesto.<sup>17</sup>

El incremento de la concentración de refuerzos inertes dentro del MCOD disminuye el valor de  $\alpha$  hasta un nivel cercano al de las sustancias que forman el diente. Como ya se ha dicho, los efectos de la silanización de las partículas se reflejan en una mejora del enlace interfacial relleno/matriz.<sup>17</sup> Sin embargo, el  $\alpha$  no es afectado por el agente de acoplamiento usado en el refuerzo.<sup>45</sup> En los compómeros y MCOD no hay una expansión lineal con el calentamiento, por lo que es necesario que a cada material se le determine  $\alpha$  en dos intervalos de temperatura, antes y después de la  $T_g$ . Para ello se usan las pendientes de las gráficas de expansión/temperatura obtenidos por DSC. Kandil y colaboradores,<sup>123</sup> citan que en el trabajo de Hashinger y Fairhurst, se confirma el comportamiento no lineal de la expansión como un comportamiento de las resinas compuestas durante el calentamiento. Los valores de  $\alpha$  difieren significativamente entre los mismos MCOD debido a la heterogénea distribución de las partículas en la matriz. Otros factores que afectan el  $\alpha$  en el MCOD son las características térmicas de los rellenos, composición química de la matriz y grado de polimerización, enlace matriz/partículas. Se ha reportado una disminución inicial en el  $\alpha$  de MCOD después de un primer calentamiento, debido a una reducción de volumen en la resina por polimerización. Estos cambios térmicos son más comunes a altas temperaturas.

La estructura de las partículas usadas como refuerzo, y su composición química determinan la  $T_g$ , sin embargo; durante el proceso de obtención se generan defectos estructurales causados por la rapidez de enfriamiento (por ejemplo, 150 °C/min), dichos defectos se prolongan hasta la fase amorfa dentro de la estructura de una misma partícula. Se puede atrapar aire en la misma estructura durante el proceso de fundido, por lo que la densidad de la partícula disminuye y su volumen se incrementa. En una partícula con éstas características,

cuando está sujeta a un segundo calentamiento de baja rapidez, se presenta una relajación que permite que las moléculas se ordenen estructuralmente, disminuyendo su volumen molar e incrementando su cristalinidad, y por lo tanto su densidad, éstos eventos compiten con la dilatación térmica lineal, lo que resulta ser menor respecto a la que se tenía inicialmente. Muchas partículas usadas en MCOD se hornean hasta su correspondiente  $T_g$ , liberando el aire atrapado, si el enfriamiento es lento, las partículas llegan a generar esfuerzos de tensión internos y tangenciales, que pueden dar origen a la fractura de la misma partícula cuando se aplique un esfuerzo mecánico externo.

En éste contexto de ideas, una partícula, presenta valores de  $\alpha$  diferentes, dependiendo de la rapidez de enfriamiento o si ha sido horneada. La importancia de la historia térmica en las cerámicas, ha sido demostrado ampliamente por el trabajo de varios investigadores.<sup>64,71</sup> Los valores de  $\alpha$  observados dependen del intervalo de temperatura analizado por lo que es necesario observar en que región  $\alpha$  es una constante. Los polímeros al tener un alto valor de  $\alpha$  van a incrementar su volumen por calentamiento, ya que van desde el estado vítreo hacia el estado elástico pasando por la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).<sup>17</sup> La expansión o contracción de cualquier material restaurativo obedece a cambios térmicos, lo que repercute en el sello marginal de una restauración con la estructura dental. En cuanto mayor sean las diferencias entre el  $\alpha$  del esmalte o dentina con los de la estructura dental, mayor será la posibilidad de una fractura interfacial, y para ello basta una pequeña variación de temperatura o la aplicación de una pequeña carga.<sup>121</sup>

El valor alto en el  $\alpha$  del material compuesto tiene un efecto positivo en la adhesión de la dentina o esmalte ya que los grupos metacrílicos libres pueden reaccionar con el  $Ca^{2+}$  de la estructura dental, efecto que contribuye a la estabilidad adhesiva, contrarrestando la generación de fisuras por efectos de los diferentes  $\alpha$  entre el compuesto y el diente.<sup>122</sup>

### 2.8.2. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA ( $T_g$ ) EN MCOD Y $\alpha$ .

La expansión y contracción por temperatura de los materiales dentales producen esfuerzos en la interfase diente/material restaurador, que terminan en microrompimientos directamente relacionados con los valores de  $\alpha$ , en el MCOD. Los esfuerzos generados por razones térmicas o mecánicas, rompen el equilibrio interfacial y producen la energía suficiente para romper enlaces químicos, anclajes mecánicos. Para evitar la presencia de estas fisuras es necesario que los valores de  $\alpha$  de los componentes del MCOD se aproximen al valor que presenta el esmalte y la dentina.<sup>6</sup>

En los materiales compuestos cuya base orgánica sea un polímero metacrílico, se muestran dos valores de  $T_g$ . Es posible que entre la  $T_g$  alta ( $T_{g\alpha}$ ) y en la  $T_g$  baja ( $T_{g\beta}$ ) exista una transición, aún cuando los materiales sean térmicamente estables.<sup>17</sup> Para la mejor determinación de  $\alpha$  es necesario al menos calentar en una segunda ocasión la masa, ya que la  $T_g$  con el primer calentamiento presenta variaciones y el resultado no es reproducible. Las causas se han centrado en la continuidad de la polimerización hasta alcanzar una alta eficiencia en la conversión de los grupos metacrilatos de la resina y la liberación de los esfuerzos en todo el sistema hasta llegar al equilibrio, punto en el cuál el  $\alpha$  se vuelve independiente de la historia térmica, y su valor es constante después de consecutivos ciclos de calentamiento/enfriamiento.<sup>45</sup>

El recalentamiento de especímenes inmediatamente después del enfriamiento desde el primer ciclo de calentamiento da como resultado un cambio dimensional no lineal en la curva de expansión térmica. Obviamente hay una tendencia al cambio en la dimensión con el cambio en la temperatura para el segundo ciclo de calentamiento.<sup>122</sup>

Los cambios dimensionales de un material como consecuencias de las variaciones térmicas son medidos en términos de  $\alpha$ . El  $\alpha$  de un material de



restauración dental puede no tener una gran diferencia con el que tiene la estructura del diente.<sup>121</sup> Las diferencias entre  $\alpha$  de los materiales de restauración y la estructura dental ( $11-14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), puede resultar en una relajación interfacial, la pérdida de enlace interfacial y en consecuencia la formación de fracturas en la interfase. De ahí que el uso de un material con un  $\alpha$  próximo con el de la estructura dental puede ayudar a reducir potencialmente el microrrompimiento de la restauración. Por lo que se sugiere una correlación entre  $\alpha$  y el grado de microrrompimiento que puede ocurrir en la interfase. El rompimiento en la interfase puede llevar a causar caries secundaria y necrosis pulpar. El factor de mayor influencia en el rompimiento es la alteración por contracción y expansión del material con los cambios de temperatura combinados con un trabajo de adhesión.

Los cambios térmicos del medio y los fluidos bucales de materiales en la frontera de un MCOD pueden potencialmente trabajar en el mismo sentido o en oposición uno de otro. Por lo que es importante evaluar efectos y cambios en el valor de  $\alpha$ .<sup>121</sup>

La  $T_g$  del material compuesto puede disminuir debido a la absorción de agua mientras que  $\alpha$  se incrementa debido a la generación de enlaces puentes de hidrógeno entre el agua absorbida y algunos grupos como el  $\text{OH}^-$  o metacrilatos de la resina.<sup>45,123</sup> La presencia de agua en el material compuesto puede producir efectos anómalos ya que si el agua penetra en la estructura al calentarse, la muestra puede tener una pérdida de masa durante la evaluación de la  $T_g$  o  $\alpha$  y al enfriarse en el MCOD puede generarse una pérdida de volumen. El cambio de volumen del material compuesto debe ser evaluado en condiciones de sequedad absoluta.<sup>121</sup>

## 2.9. REFERENCIAS

1. Polymeric Materials Encyclopedia. Edited by J.C. Salomone, Editorial C.R.C. Press, 1966; 1840-1858.
2. Nicholson J.W. Chemistry of glass-ionomer cements: a review. *Biomaterials* 1998, **19**; 485-494.
3. Forner Navarro Leopoldo, Lleva Puy Ma. del Carmen. Fisiología del complejo dentino-pulpar, permeabilidad dentinaria. Dental Word, <http://gbsystem.com/papers/endo/art10.htm>.
4. <http://www.db.od.mah.se/car/data/cariesser.html>
5. Harry F. Albers D.D.S., Odontología estética, Sección y colocación de materiales, Editorial Labor S.A. 1988.
6. Chen H.Y., Manhart J., Kunselmann K.H., Hickel R. Polymerization contraction stress in light-cured compomer restorative materials. *Dental Materials*. 2003; **19**:597-602.
7. Alireza Moshaverinia, Shar Ansari, Zanyar Movasaghi, Richard W. Billington, Jawwad A. Darr and Ihtesham U. Rehman. Modification of conventional glass-ionomer containing polyacids, nano-hydroxy and fluoroapatite to improve mechanical properties. *Dental Materials*. 2008;**24**(10):1381-1389.
8. Griffiths B.M., Watson T.F., Sherriff M. The influence of dentine bonding systems and their handling characteristics on the morphology and micropermeability of the dentine adhesive interface. *J Dent* 1999; **27**: 63-71.
9. Norbert Moszer, Ulrich Salz, Jorg Zimmermann. Chemical aspects of self etching enamel-dentin adhesives a systematic review. *Dental Materials* 2005;**21**:895-910.
10. Bounocore M, Wileman W., Brudevold F. A. Report on a dentine composition capable of bonding to human dentine surfaces. *J Dent Res*. 1956, **35**: 846-851.

11. Sideridou I, Achilias DS, Spyroudi C, Karabela M. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on BIS-EMA/PCDMA. *Biomaterials*. 2004; **25**(2):367-376.
12. Kalachandra S., Wilson T.W., Water sorption and mechanical properties of light-cured proprietary composite tooth restorative materials. *Biomaterials* 1992; **13**(2):105-109.
13. Cook WD, Beech DR, Tyas MJ. Structure and properties of methacrylate based dental restorative materials. *Biomaterials*. 1985; **6**:362-368.
14. Chung M., Kim J.G., Kim K.M., and Kim K.N. Development of a new photocurable composites resin with reduced curing shrinkage. *Dental Materials*. 2002, **18** (2):174-178.
15. Stansbury J W, Dickens S H. Network Formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylates monomers. *Polymer* 2001; **42**:6363 – 6369.
16. Dariuz Bogdal, Jan Pielichowski, Adam Boron, Application of diol Dimethacrylates in dental composites and their influence on polymerization shrinkage. *J Appl. Polym Sci*. 1997; **66**: 2333-2337.
17. Labella R, Braden M, Dhabhi KWM. Novel acrylic resins for dental applications. *Biomaterials*. 1992; **13** (13):937-943.
18. Braden S. de B.M., Bonfield W. Effects of crosslinking agents on polyethylmethacrylate bone cements, *J Mat Sci.: Mat Med*. 1997; **8**:829-833.
19. Renata V. Mesquita and Jurgen Geis-Gerstorfer. Influence of temperature on the viscoelastic properties of direct and indirect dental composite resins. *Dental Materials*. **24**(5):623-632.
20. Anseth KS, Goodner MD, Reil MA, Kannurpatti AR, Newman SM, Bowman CN. The influence of comonomer composition on dimethacrylate resin properties for dental composites. *J Dent Res*. 1996; **75** (8):1607-1612.
21. Masanori Hashimoto, Anton J. De Gee and Albert J. Feilzer. Polymerization contraction stress in dentin adhesives bonded to dentin and enamel. *Dental Materilas*. 2008, **24**(10):1304-1310.

22. Wakasa K, Yoshida Y, Ikeda A, Natsir N, Satou N, Shintani H, Yamaki M. Dental application of polyfunctional urethane comonomers to composite resin veneering materials. *J Mater Sci: Mater Med.* 1997; **8**:57-60.
23. Maffezzoli M., Terszi R., Nicolais L. Cure Behaviour of visible light activated dental composites part I. isothermal kinetics. *J Mat Sci. : Mat Med.* 1995; **6**:155-160.
24. Sankarapandian M., Shoba H.K., Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composites applications, *J Mat Sci.: Mat Med.*, 1997; **8**: 465 - 468.
25. Lai J.H., Johnson A.E., Douglas R.B. Organosilicon dental composite restoratives based on 1,3-bis[ (p-acryloxymethyl) phenethyl] tetramethyldisiloxane. *Dental Materials* 2004; **20**: 570-578.
26. Price C A. The effect of cross-linking agents on the impact resistance of a linear poly(methyl methacrylate) denture-base polymer. *J Dent Res.* 1986; **65** (7):987-992.
27. Anseth K.S., Newma S.M., Bowman C.N. Polymeric dental composites: properties and reaction behaviour of multimethacrylates dental restorations. *Ad Polym Sci* 1995; **122**:177.
28. Braden M. and Davy K.W.M. Water sorption and mechanical properties of light-cured proprietary composite tooth restorative materials. *Biomaterials* 1992; **17**(4): 431-436.
29. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate dental resin. *Biomaterials.* 2002; **23**:1819-1829.
30. Fernanda C. Calheiros, Roberto R. Braga, Yoshio Kawano, Rafael Y. Ballester. Relationship between contraction stress and degree of conversión in restorative composites. *Dental Materials.* 2004 (20): 939-946.
31. Bagis Y.H., Rueggeberg F.A. The effect of post-cure heating on residual, ureated monomer in a commercial resin composite. *Dental Material* 2000; **16**: 244-247.

32. Eeva K. Viljanen, Mikael Skrifvars and Pekka K. Vallittu. Dendritic copolymers and particulate filler composites for dental applications: degree of conversion and thermal properties. *Dental Materials*. 2007, **23**(11):1420-1427.
33. Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental. *Biomaterials* 2003, **24**:655-665.
34. D.R. Morgan, Kalachandra S., Shoba H.K., Gunduz N., Stejskal E.O., Analysis of a dimethacrylate copolymer (BIS-GMA and TEGDMA) network by DSC and <sup>13</sup>C solution and solid-state NMR spectroscopy. *Biomaterials* 2000, **21**: 1897-1903.
35. Hurrell-Gillingham K. reaney I.M.; Miller C.A., Crawford A., Hatton P.V. Devitrification of ionomer glass and its effect on the in vitro biocompatibility of glass-ionomer cements. *Biomaterials* 2003, **24**:3153-3160.
36. Garberoglio R, Coli P, Brännström M. Contraction gaps in class II restorations with self-cured and light-cured resin composites. *Am J Dent*. 1995; **8**: 303-307.
37. Stangel I, Young C. The Effect of conditioning on adhesion to human dentin. *J Adhesion*. 1994; **47**:133-149.
38. Chen H Y, Manhart J, Kunzelmann K H, Hickel R. Polymerization contraction stress in light-cured compomer restorative materials. *Dent Mater*. 1993; **19**: 597-602.
39. McCabe J F, Wang Y, Braem M J A. Surface contact fatigue and flexural fatigue of dental restorative materials. *J Biomed Mater Res*. 2000; **50**: 375-380.
40. Sheng-yang Lee, Hsin-Chih Chiang, Che-Tong Lin, Haw-Ming Huang and De-Rei Dong. Finite element analysis of thermo-debonding mechanism in dental composites. *Biomaterials*. 2000, **21**(3):1315-1326.
41. Shuichi Ito, Masanori Hashimoto, Bakol Wadgaunkar, Nadia Svizero, Ricardo M. Carvallho. Effect of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials*. 2005, **26**(33):6449-6459.

42. Sanders A.B., Baudac S., Davy K.W.M., Bramen M., and Clark R.L. Synthesis of Bis-GMA derivates, properties of the polymer and composites. *J. Mater Sci.: Mater Med* 1996; **8**(1):39-44.
43. Shoba J.K., Sankarapandian M., Kalachandra S., Taylor D.F., and McGrath J.E. Structure property relationship among novel dental composite matrix resins. *J Mater Sci.: Mater Med* 1997; **8**: 385-389.
44. Kalachandra. Influence of hydrogen bonding on properties of BISGMA analogues, *J Mat Sci.: Mater Med.* 1997; **8**: 283-286.
45. F. Rivera-Torres, R. Vera-Graziano, Effects of water on the long-term properties of Bis-GMA and silylated Poly-(Bis-GMA) polymers. *J Appl Polym Sci.* 2008; **107**: 1169-1178.
46. Sónia Gama Pereira, Teresa G. Nunes, S. Kalachandra. Low Viscosity dimethacrylate Comonomer composition [Bis-GMA and CH<sub>3</sub>Bis-GMA] For novel dental composites; Analysis of the network by stray-field MRI, Solid state NMR and DSC – FTIR. *Biomaterials*; 2002; **23**:3799-3806.
47. Sankarapandian M., Shobha HK; Kalachandra S; McGrath JE; Taylor DF: Characterization of some aromatics dimethacrylates for dental composite applications. *J. Mater Sci.* 1997; **8**:465-468.
48. J. Janacar, W. Wang, A.T. Dibenedetto. On the heterogeneous structure of thermally cured bis-GMA/TEGDMA resin. *J Mat Sci.: Mat Med.*:2000; **11**:675-682.
49. Humberto José Guzmán Baez. *Biomateriales odontológicos de uso clínico*, Editorial ECOE, Ediciones Bogotá, cuarta edición, 2007. pp:179-186.
50. Atsumi T., Iwakara I., Fujisawa S., Veba T. The production of reductive oxygen species by irradiated camphoroquinone-related photosensitizer and their effect on Cytotoxicity. *Archives of Oral Biology.* 2001; **46**:391-401.
51. *Polymeric Materials Encyclopedia*, Edited by J.C. Salomone, Editorial, C.R.C. Press 1966, pp 1834.
52. Wataru Teshina, Yuji Nomura, Nobuyuki Takama, Hi Denori Urabe, Masayuki Okazaki, Yukinori Nohara. ESR study of camphorquinone/amine

- photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. *Biomaterials* 2003, 24: 2097-2103.
53. Seda Kizilel, Erin Sawardecker, Fovad Teymour and Victor H. Perez-Luna. Sequential formation of covalently bonded hydrogel multiplayer through surface initiated photopolymerization. *Biomaterials*. 2006; **27**(8):1209-1215.
54. Pilo R., Oelgiesse D., Cardash H.S. A survey of output Intensity and potential for depth of cure among light-curing units in clinical use. *J. Dent.* 1999; **27**(3):235-241.
55. Takao Fusayama. Indication for self-cured and light-cured adhesive composite resins. *J. Prosthet. Dent.* 1992; **67**:46-51.
56. Vaidyanathan, J. Vaidyanathan, T.K. Interactive effects of resin composition and ambient temperature of light curing on the percentage conversion, molar heat of cure and hardness of dental composite resins. *J Mater Sci.: Mater Med* 1992; **3**: 19-27.
57. Anandkumar R. Kannurpatti, Jan W. Anseth, and C. N. Bowman. A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerization of multifunctional (meth)acrylates. *Polymer* 1999; **39**(12): 2507-2513.
58. Harry F. Albers D.D.S., *Odontología estética, Sección y colocación de materiales*, Editorial Labor S .A., 1º Reimpresión, Santa. Rosa California, 1991, 19-25.
59. Harry F. Albers D.D.S., *Odontología estética, Sección y colocación de materiales*, Editorial Labor S .A., 1º Reimpresión, Santa. Rosa California, 1991, 25-31.
60. Harry F. Albers D.D.S., *Odontología estética, Sección y colocación de materiales*, Editorial Labor S .A., 1º Reimpresión, Santa. Rosa California, 1991. 31-35.
61. Kristen S. Wilson; Kai Zhang, Joseph M. Antonucci. Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites. *Biomaterials*. 2005; **26**: 5095-5103.

62. Gonzalez Benito J., Baselga J., Aznar A.J. Micostructural and wettability study of surface pretreated glass fiber. *J Mat Processing Technology*. 1999; **92-93**: 129-134.
63. Santos C., Liklinska Z. B., Clarke R.L., Dhabhi K.W.M.. Hydroxyapatite as a filler for dental composite materials: Mechanical properties and in vitro bioactivity of composites. *J. Mat Sci.: Mat Med* 2001; **12**:565-573.
64. Keiichi Kawanabe, Jiro Tamura, and Takao Yamamuro, Takashi Nakamura, Tadashi Kokubo, Satoru Yoshihara. A new bioactive bone cement consisting of Bis-GMA resin and Biocative glass-powder. *J. Appl Biomat*. 199; **4**:135-141.
65. Lou J., Seghi R., Lannutti J. Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites. *Mat Sci and Eng* 1995; **C5**:15-22.
66. Raul W. Arcís, Anabel López-Macipe, Manuel Toledano, estrella Osorio, Rafael Rodríguez-Clemente, Jaime Murtra, María A. Fanovich, Concepción Domingo Pascual. Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. *Dent Mater*. 2002; **18**:49-57.
67. Pekka K. Vallittu, Prosthontic treatment with a glass fiber-reinforced resin-bonded fixed partial denture: a clinical report. *J Prosthet Dent*. 1999; **82**:132-135.
68. Pekka K. Vallittu. Flexural properties of acrylic resin polymers reinforced with unidirectional and woven glass fibers. *J Prosthet Dent*. 1999, **81**:318-326.
69. Nicoleta Ilie, Karl-Heinz Kunzelmann, Reinhard Hickel. Evaluation of micro-tensile bond strengths of composite materials in composition to their polymerization shrinkage. *Dental Materials* 2006, **22**: 593-601.
70. *Polymeric Materials Encyclopedic*. Edited by J.C. Salomone, Editorial C.R.C. Press. 1966, pp 1835.



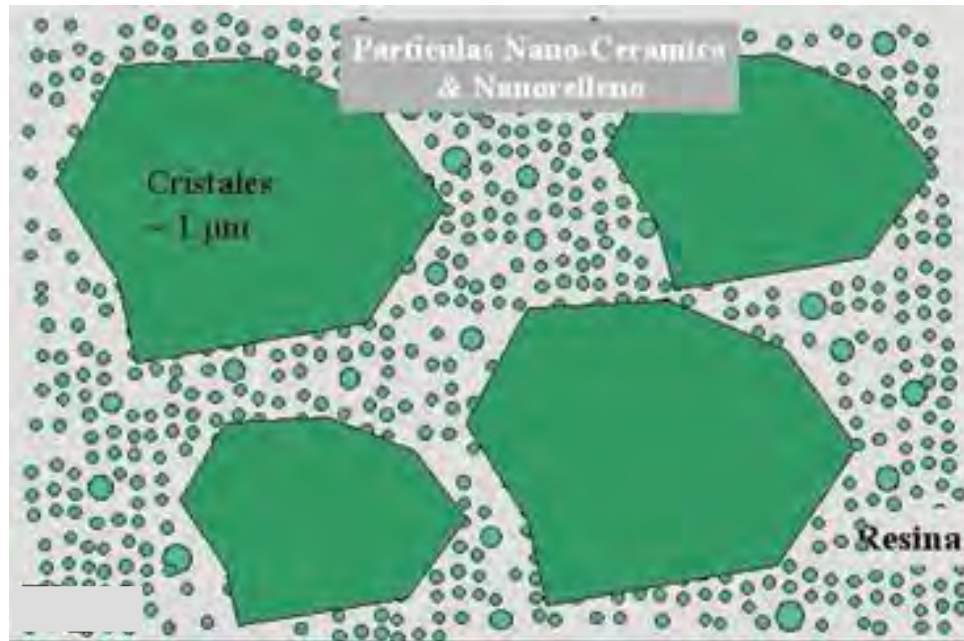
71. Hulbert S.F. Chap. 2 "The use of alumina and zirconio in surgical implants" of the book: An Introduction to Bioceramics. Editors Larry L. Hench and June Wilson, Word Sci Florida, 1993.
72. June Wilson and Pigott G.H. Toxicology and biocompatibility of bioglasses. J. Biomed Mat Res 1981; **15**: 805-817.
73. Milne K.A., Glass-ionomer dental restorative, J Mat Sci.: Mat Med. 1997; **8**:349-356.
74. Hulbert S. F. Chap. 2:"The use of Alumina and Zirconia in Surgical Implants" of the book: An introduction to bioceramics. Editors Larry L. Hench and June Wilson, Word Sci. Florida, 1993.
75. June Wilson and Merwin G. E., Biomaterials for facial bone argumentations comparative studies, J Appl Biomater 1988; **22**(A2):159-175.
76. Chigira H., Itoth K., Tachikawa T., Wakamoto S. and Hisamitu H. Bonding efficacy and interfacial microestructure between resin and centime primed with glycerylmethacrylate, J Dent. 1998; **26** (2):157-163.
77. P.N. de Aza, A.H. de Aza, P. Pena and S. De Aza. Bioactive glasses and glass-ceramics. Boletín de la Sociedad Española de cerámica y Vidrio. 2007;**46** (2):44-55.
78. Ding Li, Fugian Yang, John Mychka. Indentation-induced residual stresses in 45S5 bioglass and the stress effects on the materials dissolution. Engineering Fracture Mechanics. 2008; **75**: 4898-4908.
79. Crisp S.; Prosser H.J.; Wilson A.D. In infrared Spectroscopic study of cement formation between metal oxides and aqueous solutions of poly(acrylic acid). J Mater. Sci. 1976, 11. 36.
80. Francesca Monticelli, Manuel Toledano, Raquel Osorio, Marco Ferrari. Effect of temperature on the silane coupling agents when bonding core resin to quartz fiber posts. Dental Materials 2006, **22**:1024-1028.
81. Chenhang Sun, Eric Aston D., and John C. Berg. Structural evolution of octytriethoxysilane films on glass surfaces during annealing at elevated temperature. J Coll Interf Sci. 2002; **248**:96-102.
82. <http://www.dow.com/content/silanes>

83. Gene Virgil, Zhenghe Xu, Suzi Steinber, and Jacob Israelachvili. Interactions of silica surfaces. *J Colloid and Interface Science*. 1994, 165:367-385.
84. Mutlu Özcan, Jukka P. Matinlinna, Pekka K. Vallittu, Marie-Charlotte Hysmans. Effect of drying time of 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane on the shear bond strength of a composite resin to silica-coated base/noble alloys. 2004; **20**(6): 586-590.
85. Wu H.F., Dwight D.W. and Uhf N.T. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites. *Comp Sci Tech*. 1997; **57**:975-983.
86. Hayakawa T., Oiré K., Aida M., Kanaya H., Kobayashi T., Murata Y. The Influence of surface conditions and silane agents on the bond of resin to dental porcelain. *Dent Mater* 1992; **8**:238-240.
87. Takashi Monde, Nobuyuki Nakayama, Koji Yano, Toshinobu Yoko, and Tadeo Konakahara. Adsorption characteristics of silica gel treated with fluorinated silylation agents. *J Coll Interface Sci* 1997; **185**: 111-118.
88. Sheng-Yang Lee, H. Sin-Chih Chiang, Che-Tong Lin, Haw-Ming Huang and De-Rei Dong. Finite elements analysis of thermo-debonding mechanism in dental composites. *Biomaterials*. 2000. **21**(13):1315-1326.
89. Jiahzong Low, Robert Seghi, Effect of silane coupling agents on the wear resistant of polymer-nanoporous silica gel dental composites. *Mater Sci Ing* 1997; **5**:15-22.
90. Azzopardi M.J. and Arribart H., In situ FTIR study of the formation of and organosilane layer at the silica/solution interface, *J Adhesion*, (1994); **46**: 103-115.
91. María M. Karabela and Irini D. Sideridou. Effect of the structure of silane coupling agents on sorption characteristic of solvents by dental resin-nanocomposites. *Dental Materials* 2008. **24**(12):1631-1639.
92. Jang-Kyo Ken and Yiu-Wing Mai. Engineered interfaces in fiber reinforced composites. Elsevier 1998, 172-181.

93. Siuchi Shinzanto, Takashi Nakama, Tadashi Kokubo, Yoshiro Kitamura, Bioactive bone cement: effect of silane treatment on mechanical properties and osteoconductivity. *J Biomed Mater Res* 2001; **55**:277-284.
94. Marcela Rocha de Oliveira Carrilho, Franklin R. Tay, David H. Pashley, Leo Tjaderhave, Ricardo Marins Carvalho. Mechanical stability of resin-dentin bond components. *Dental Materials*. 2005; **21**: 232-241.
95. Braden M. and Davy K.W.M., Water absorption characteristics of some unfilled resins, *Biomaterials*, 1986; **7**:474 – 475.
96. Soderholm K.J.M., Hydrolytic degradation of dental composites and effects of silane-treatment and filler fraction on compressive strength and thermal expansion of composite. Umea Univ. Dept. of Dental Technology. Dissertations, (1984).
97. Nicholson J.W. The physics of water Sorption by resin-modified glass-ionomer dental cements *J Mat Sci. ; Mater Med*. 1997; **8**:691-695.
98. Martin N., Jedynekiewicz N. Measurement of water sorption in dental composites. *Biomaterials*. 1998; **19**: 77- 83.
99. Pirjo Pastila, Lippo V.J. Lassila, Mikko Jokinen Jyrkivourinen, Pekka K. Vallittu and Tapio Mantyla. Effect of short-term water storage on the elastic properties of some dental restorative materials-A resonant ultrasound spectroscopy study. *Dental Materials*.2007; **23**(7):878-884..
100. McCabe J.F. and Wassell R.W. Hardness of model dental composites the effect of filler volume fraction and silanation. *J Mater: Mater Med*. 1999; **10**:291-294.
101. Sheng-Yang Lee, Hsin-Chin Chiang. Che-Tang Lin. Haw-Ming Huang, De Rei Dong. Finite elemental analysis of thermo-debonding mechanism in dental composites. *Biomaterials*. 2000; **21**:1315-1326.
102. Davison C.L. and Feilze A.J. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *J Dent* 1997; **25**(16): 435-440.
103. Van Meyerbeer B., Perigee J. The clinical performance of adhesives. *J Dent* 1998; **26**(1):1-28.

104. Paul C.L. Tsai, Ian A. Meyers, Laurence J. Walsh. Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights. *Dental Materials*. 2004, **20**:364-369..
105. Alexander Hull, Robin W. Mills, Klaus D. Janet. Photoinitiator dependent composite depth of cure and Koop hardness with halogen and LED light curing units. *Biomaterials* 2003; **24**:1787-1795.
106. Quance S.C., Shortall A.C., Harrington P.J. Lumley. Effect of exposure intensity and pos-cure temperature storage on hardness of contemporary photo-actived composites. *Journal of Dentistry*. 2001, **29**:553-560.
107. Mahoney E., Holt A., Swain M., Kilpatrick N.. The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth: an ultra-micro-indentation study. *Journal of Dentistry* 2000; **28**:589-594.
108. S. Park, J.B. Quinn, E. Romberg and D. Arcola on the Brittleness of enamel and selected dental materials. 2008; **24**(11):1477-1485.
109. Aman S. Rizkalla, Derek W. Jones. Indentation fracture toughness and dynamic elastic module for commercial feldspathic dental porcelain materials. *Dental Materials* 2004; **20**: 198-206.
110. Boyer, Woward E. Hardness testing, Edit. ASM Internacional, 4ª Ed. 1995, EUA.
111. Okada K., Tosaki S., Hirota K., Hume W.R., Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva. *Dent Mater* 2001; **17**: 34-39.
112. Adrian V.J. Yap, Michael K.S. Mah, Clement P.W. Lye and P.L. Loh. Influence of dietary simulating solvents on the hardness of provisional restorative materials. *Dental Materials*; **20**(4):370-376.
113. Perrin F.X., Bañan Nguyen, Vernet J.L. Mechanical properties of polyacrylic-titania hybrids-microhardness studies. *Polymer* 2002; **43**:6159-6167.
114. Sakaguchi R.L., Witbank B.D., Murchison C.F. Prediction of composites elastic modulus and polymerization Shrinkage by computational micromechanics. *Dent Mater* 2004; **20**: 397-401.

115. Annie St. Jorges, Edward J. Swift Jr., Jeffery Y. Thompson, Harald O. Heymann. Irradiance effect on the mechanical properties of universal hybrids on flowable hybrid resin composite. *Dental Materials*. 2003; **19**: 406-413.
116. Chabrier F., Lloyd C.H., Scrimgeour S.N. Measurement at low strain rates of the elastic properties of dental polymeric materials. *Dental Materials* 1999, **15**:33-38.
117. Navarrete M., Serrania F., Villagrán-Muniz M., Bravo J., Guinovart R., Rodríguez R. An experimental-numerical technique for evaluating the elastic constants of unidirectional laminates by the optoacoustic method: comparison with some theoretical results. *Mech Advanc Mater Struc*, 2002; **9**:157-173.
118. Mejía-Uriarte E V, Castañeda-Guzmán R, Villagrán-Muniz M, Camarillo E, Hernández A, Murrieta S and M Navarrete. Studies of the thermal dissolution process of the Suzuki phase of the Eu<sup>+</sup> ion in KBr single crystals by analysis of photoacoustic signals. *J Phys.: Condens Matter* 2003; **15**:6889-6898.
119. Surendra Singh, Lawrence Katz J., Antonucci J., Penn R.W., and Tesk J.A. The elastic properties of glass reinforced dental composites. *J Non-Crystalline Solids* 1988; **102**: 112-116.
120. Sew Meng Cheng, Adrian U Jin Yap, Wee Kiat Koh, Kuo Tsing Tsai and Chew Teca Lim. Measurement of poisson's ratio of dental composite restorative materials. *Biomaterials* 2004; **25**(13): 2455-2460.
121. Davy K.W.M. and Braden M. Thermal expansion of glassy polymers. *Biomaterials*, 1992; **13**(14): 1043 -1046.
122. McCabe J.F., Wasell R.W. Thermal expansion of composites. *J Mat Sci.: Mat Med* 1995 ; **6** :624-629.
123. Kandil S.H., Kamar A.A., Shaabo S.A., Taymoun N.M. and Morsi S.E. Effect of temperature and ageing on the Mechanical Properties of Dental Polymeric Composite Materials. *Biomaterials* 1989; **10**: 540-544.



### ***3. Parte experimental***

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.0 MATERIALES

Materiales usados en la síntesis, purificación y análisis del monómero de Si-[Bis-GMA], todos ellos fueron grado reactivo: 2,2-bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano, Bis-GMA (Polysciences), trietilenglicol-dimetacrilato, TEGDMA; 2, [6]-dieter-butil-p-cresol (DTBPC); 4-dimetil-amina-piridina (DAMP), Benceno, ácido clorhídrico, (1s)-(+ camforquinona; N,N,3,5 tetrametil-anilina (TMA); hexano, acetato de etilo (Sigma); trietil-amina (TEA), cloro-dimetil-isopropil-silano Cl-(DMIPS); Tetrametilsilano (TMS), Acetona deuterada,  $d_6$ , grado espectroscópico (Aldrich), Cloruro de sodio, NaCl, sulfato de magnesio,  $MgSO_4$  anhidro; Sílica gel malla 60-200 (J.T. Baker) y agua deionizada (resistividad  $18M\Omega cm^{-1}$ ).

En la obtención de los copolímeros se usaron los monómeros de Bis-GMA, TEGDMA y Si-[Bis-GMA] que fue sintetizado en nuestro laboratorio.

Materiales complementarios usados en la obtención del biovidrio tipo Bioglass 45S5:  $Na_2CO_3$  (99.5 %),  $SiO_2$  (99.9 %) (Aldrich);  $CaCO_3$  (99.5 %) (J.T. Baker),  $P_2O_5$  (99.7 %) (Merk Co).

Materiales complementarios usados en la silanización del Biovidrio:  $\gamma$ -metacriloxi-propil-trimetoxisilano ( $\gamma$ -MPS) (Gelest Inc.); Alcohol metílico (MeOH) (Sigma), Ácido acético ( $CH_3COOH$ ) y acetona ( $CH_3)_2CO$ ) (Aldrich).

### 3.1. SÍNTESIS DEL Si-[Bis-GMA]

#### 3.1.1. SÍNTESIS DEL MONÓMERO Si-[Bis-GMA]

La síntesis del Bis-GMA sililado con cloro-dimetil-isopropil-silano, Si-[Bis-GMA] (figura 3.1), se basó inicialmente en un reporte de Kalachandra.<sup>1</sup> El monómero de Si-[Bis-GMA] se purificó por cromatografía de columna empacada con sílica gel, usando una mezcla de hexano/etil acetato (90/10 % v/v) como eluyente. La estructura del monómero de Si-[Bis-GMA] obtenido se determinó por resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , y  $^{29}\text{Si}$  (Bruker Advance 400 MHz). El monómero se disolvió en acetona deuterada,  $\text{d}_6$ , para el análisis por NMR y se usó tetrametilsilano TMS como referencia para los espectros de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ .<sup>2</sup>

Inicialmente a 1 mol de monómero Bis-GMA (se usó tal y como se recibió), se le agregan 100 ppm/mol del 2,[6]-di-ter-butil-p-cresol, DTBPC usado como inhibidor. A continuación se adicionó 1 mol de 4-dimetil-amino-piridina, DAMP. A esta mezcla se le agregó 80 mL de benceno, la nueva mezcla se agitó y posteriormente se le inyectó 1 mol de trietil amina (TEA). Transcurridos 5 minutos se inyectan 2 moles de cloro-dimetil-isopropil-silano Cl-(DMIPS) por mol de Bis-GMA. El sistema se calentó durante 12 horas a 80 °C bajo agitación en atmósfera de nitrógeno, para evitar la entrada de oxígeno o agua.

El principal producto de reacción, el monómero sililado, Si-[Bis-GMA], se filtra para separarlo de otros residuos. En primer lugar se eliminaron reactivos residuales de la mezcla reactiva diluyendo la solución reactiva en benceno y promoviendo la precipitación del DAMP y TEA residual con una solución concentrada de NaCl y otra de HCl al 1.5M. La fase acuosa que contiene las sales de amina cloro hidratadas se separó por filtración de la fase orgánica donde se encuentra el Si-[Bis-GMA]. El procedimiento fue repetido dos o tres veces para eliminar completamente las sales de amina.



El agua residual de la fase orgánica se eliminó con  $\text{MgSO}_4$  anhidro. El Si-[Bis-GMA] disuelto en benceno se recuperó por destilación del solvente a presión reducida. El residuo del destilado se disolvió en una mezcla de hexano/etil acetato, 90/10 % v/v. Algunas impurezas encontradas en la solución fueron separadas por filtración. La solución filtrada se inyectó en la columna de separación cromatográfica. Con base al estudio por cromatografía de capa fina se determinó que el DTBPC es el primero en eluir, seguido del Si-[Bis-GMA] mezclado con trazas de Bis-GMA. Finalmente, la solución de monómero/eluyente se llevó a destilación a presión reducida para recuperar el monómero puro que se guardó en oscuridad total a  $4^\circ\text{C}$  para su posterior identificación.

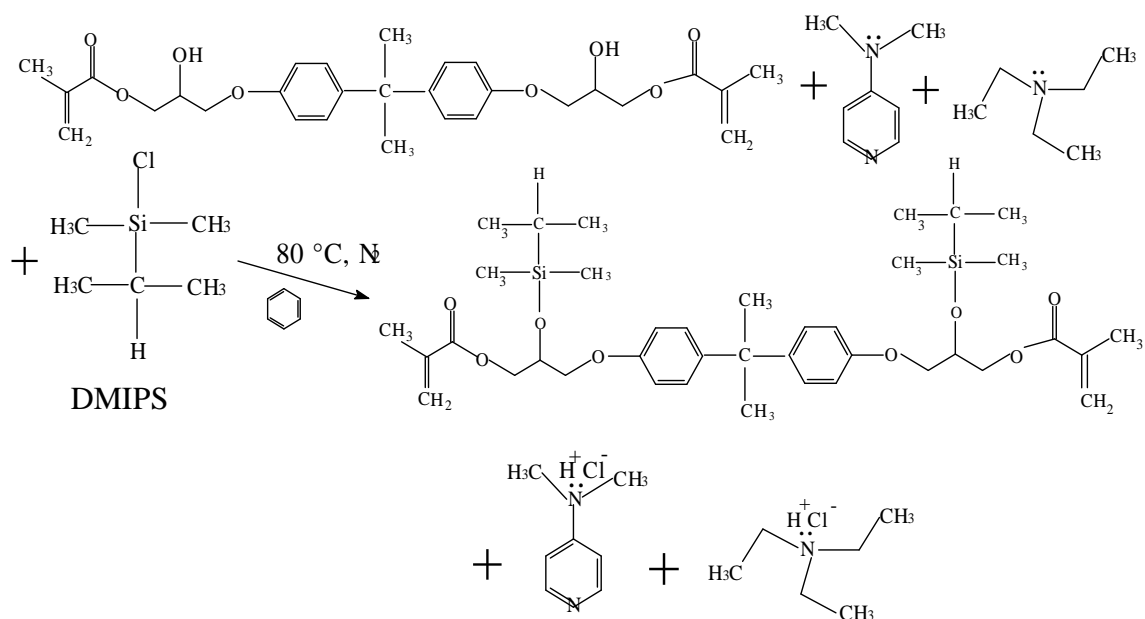


Figura 3.1. Reacción de siliación del Bis-GMA.

### 3.1.2. ANÁLISIS DEL Si-[Bis-GMA]

Los reactivos, el producto principal, Si-[Bis-GMA], así como los secundarios, fueron analizados para determinar su estructura química, y posteriormente

identificarlos. Para ello se usó en primera instancia la espectroscopia de infrarrojo, FTIR, (equipo Nicolet 510P).

El anterior estudio se corroboró por Resonancia Magnética Nuclear, NMR, de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{27}\text{Si}$  (equipos Varian Gemini 200 and Unity plus 300 y Bruker Advance 400).

Tal como se ha comentado, se usó cromatografía de capa fina para identificar los componentes obtenidos de los procesos de separación y purificación. Empleándose como eluyente una mezcla de acetato de etilo/n-hexano 10/90 (% v/v). En la parte inferior de la cromatoplaca se colocaron muestras puntuales de Bis-GMA, Si-(Bis-GMA), 4-DMAP, TEA y DTBPC con la finalidad de verificar el orden y rapidez de salida de cada uno de estos componentes que posiblemente se encuentran en la mezcla de reacción. Con base a éstos resultados se logró discriminar las diversas moléculas implicadas en la reacción de síntesis. Finalmente se procedió a separar el Si-[Bis-GMA] por cromatografía de columna, la cual fue empacada con sílica gel porosa, malla 200. La altura del empaque en la columna fue de 20 cm por 1 cm de diámetro.

Se determinó la viscosidad del producto principal, monómero de Si-(Bis-GMA), en un reómetro de plato/cono (TA Instruments, Rheolyst AR 1000-N) así como su densidad, empleando para su determinación, 1 mL del monómero medido con una jeringa Hamilton de vidrio con una sensibilidad de 0.002 mL, y cuya masa fue medida en una balanza electrónica Ohaus Explorer EO2140 con una sensibilidad de 0.0001g a 25 °C. En cuanto a las propiedades térmicas del monómero se midió la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), con un equipo DSC Dupont, Model 910.

## **3.2. OBTENCIÓN DE LOS POLÍMEROS**

### **3.2.1. PREPARACIÓN DEL Si-[Bis-GMA], Bis-GMA y TEGDMA PARA SU FOTOPOLIMERIZACIÓN**

Para obtener dos polímeros, se prepararon las siguientes mezclas:

El monómero de Si-[Bis-GMA] se mezcló a temperatura ambiente con la (1s)-(+)-camforquinona, CQ, (0.2 % w/w) y la N,N,3,5 tetrametil-anilina, TMA ( 0.3 % w/w). A la mezcla no se le agregó TEGDMA.

Por otro lado, el Bis-GMA se mezcló magnéticamente con CQ (0.2 % w/w) y TMA (0.3 % w/w). Dada la alta viscosidad del monómero, para incrementar la eficiencia de mezclado ésta se calentó hasta 45 °C.

Mientras que el TEGDMA se mezcló magnéticamente con las mismas cantidades de CQ y TMA, dada su baja viscosidad no hubo necesidad de calentar.

### **3.2.2. PREPARACIÓN DE LOS COMONÓMEROS Bis-GMA/TEGDMA Y Si-[Bis-GMA]/TEGDMA PARA SU POLIMERIZACIÓN**

El Monómero de Bis-GMA se mezcló con CQ (0.2 % w/w). Por separado, el TEGDMA, previamente lavado en una solución de NaOH y secado con CaSO<sub>4</sub> anhidro, se mezcló con TMA (0.3 % w/w). Después se mezclaron ambas porciones en una relación del 70/30 (% w/w). Se siguió el mismo procedimiento para la preparación del Si-[Bis-GMA]/TEGDMA.

### **3.2.3. FOTOPOLIMERIZACIÓN**

Después de desgasificar cada sistema monomérico, la masa se colocó en un molde de vidrio y se procedió a su fotopolimerización con luz azul

monocromática, de una longitud de onda en el intervalo de (468 – 480) nm durante 30 segundos, en cada una de las regiones elegidas de la muestra (lámpara de uso dental Starlux Plus, Corix Medical Systems adaptada con una fibra óptica). El flux de salida tiene una potencia de 200 mW/cm<sup>2</sup>. La intensidad real de salida y el calor disipado fue monitoreado con un radiómetro (Heat/Glare Radiometer, model 200, Demetron Research Co.)

Para las pruebas de absorción de agua se usaron muestras de polímero hechas en moldes cilíndricos de 15 mm de diámetro y 2 mm de espesor. En las caras paralelas del molde se usó como desmoldante una película transparente (mylar). Para asegurar una polimerización completa en el molde, cada muestra se fotoactivó durante 30 segundos en 7 zonas uniformemente distribuidas, con un haz de 4.6 mm de diámetro. Se prepararon 5 muestras de cada polímero para cada una de las pruebas. Después de 24 horas, se extrajeron las muestras del molde y se degasificaron al vacío (-50 KPa) por 2 h.

Las muestras para determinación de ángulos de contacto con dimensiones de (22 x 22 x 1) mm fueron polimerizadas en moldes de vidrio, usando como desmoldante película mylar e irradiadas durante 30 segundos siguiendo el procedimiento antes descrito, la irradiación se dió por ambas caras paralelas de la muestra.

Las muestras para determinar la dureza tuvieron las siguientes medidas (10x 10 x 1) mm, fueron fotopolimerizados de igual forma que las muestras anteriores. Mientras que las muestras para la determinación del módulo elástico, E, tanto en polímeros como en materiales compuestos se construyeron moldes de vidrio con una base cuadrada de 1 cm, usando también como desmoldante película mylar, posteriormente se obtuvieron placas fotopolimerizados con el proceso antes descrito de 1 mm de espesor. En el caso de materiales compuestos sobre esta primera placa se polimerizan sucesivamente otras 4 placas del mismo

espesor, una sobre otra, dando como resultando una muestra de 0.5 cm de espesor.

Las muestras para determinar la  $T_g$  en copolímeros como en materiales compuestos se fotopolimerizaron de igual forma. Antes de las pruebas por DSC las muestras fueron reducidas a partículas de forma irregular con diámetros menores a 1 mm en un mortero de ágata. Las muestras para determinar el coeficiente de dilatación lineal se prepararon de igual forma, dichas muestras fueron reducidas a partículas con diámetros promedio de 1 mm estas partículas deben tener al menos dos caras paralelas.

La preparación de las muestras para evaluar el módulo elástico en función del tiempo de irradiación por la técnica fotoacústica (PA) es descrita adelante.

### 3.3. PRUEBAS DE ABSORCIÓN DE AGUA

#### 3.3.1. ABSORCIÓN DE AGUA EN MONÓMEROS

Cada monómero se mezcló con agua (1/1 w/w) en viales de vidrio. Después de 72 h a 37 °C la fase acuosa se había separado de la orgánica, enseguida se eliminó el exceso de agua. Posteriormente, el frasco se dejó abierto a la atmósfera hasta que el peso de la muestra se mantuvo constante. Cada experimento fue repetido cinco veces.

El agua absorbida por el monómero,  $(M_s^m)_t$ , al tiempo  $t$ , se determinó por gravimetría usando la fórmula:

$$(M_s^m)_t = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} 100 \quad 1$$

Donde  $M_t$  es la masa después del tiempo  $t$  en agua y  $M_0$  es la masa al tiempo cero.

### 3.3.2. ABSORCIÓN Y DIFUSIÓN DE AGUA EN POLÍMEROS

Después de medir su diámetro y espesor, con una incertidumbre de  $\pm 0.001$  mm, Se colocaron cinco muestras (discos secos de cada polímero) cada una en un vial. Posteriormente, se agregó agua a cada vial, se cerró y se llevó a  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La absorción de agua fue medida gravimétricamente después de sacar la muestra del agua y eliminar el exceso con una tela absorbente. La absorción de agua fue determinada a diferentes tiempos y hasta alcanzar peso constante.

En seguida se colocó cada muestra en un desecador con  $\text{CaSO}_4$  a  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  para determinar la desorción de agua en función del tiempo, también por gravimetría, hasta alcanzar peso constante.

El agua absorbida por el polímero por unidad de volumen,  $(M_s^p)_t$ , al tiempo  $t$ , se calculó por medio de la siguiente ecuación.<sup>3</sup>

$$(M_s^p)_t = \frac{(M_t - M_0)}{V} \quad 2$$

donde  $V$  es el volumen de la muestra.

El proceso de sorción y desorción de agua está determinado por la difusión y las condiciones de frontera en la superficie del material. La rapidez de sorción y desorción están representadas por los coeficientes de difusión respectivamente. El Valor de  $D$  se determinó usando la segunda ley de Fick, esta solución da información para comprender los procesos de sorción y desorción en el sistema.

Ahora bien, la solución usada puede ser aplicada en la etapa inicial del proceso debido a que la solución sólo es válida para la difusión de líquidos en la muestra. En general, la ecuación de la transferencia de masa (difusión) es expresada por:<sup>4</sup>

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad 3$$

El modelo en una dimensión implica el flujo lineal de masa en el sólido, entonces la ecuación diferencial es expresada de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \quad 4$$

La ecuación diferencial es resuelta en la región  $-l < x < +l$  con una concentración inicial de agua igual a cero, posteriormente C indica la concentración al tiempo  $t > 0$ .

La rapidez de sorción y desorción fueron analizadas usando la solución convencional a la segunda ley de Fick de la difusión para un arreglo geométrico plano.<sup>4</sup>

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{(2n+1)^2} \right] \exp \left[ \frac{-\pi^2 Dt (2n+1)^2}{4l^2} \right] \quad 5$$

La teoría clásica de la difusión predice para una etapa inicial (cuando  $M_t/M_\infty \leq 0.5$ ) que la anterior ecuación se reduce a.<sup>5,6</sup>

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left( \frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 6$$

Donde  $M_t$  es la masa de agua absorbida (o perdida) al tiempo,  $t$ ;  $M_\infty$  es la masa absorbida (o perdida) al tiempo  $t$  igual a  $\infty$  o punto de equilibrio,  $2l$  es el espesor de la muestra,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $t$  es el tiempo.

Una gráfica de  $M_t/M_\infty$  contra  $t^{1/2}$  da como resultado un comportamiento lineal en la etapa inicial del proceso, con una pendiente  $m$ .<sup>6</sup>

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left( \frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{t^{\frac{1}{2}}}{2l} \quad 7$$

$D$  es calculado a partir de la pendiente de la recta por:<sup>7,8,9</sup>

$$D = m^2 \left( \frac{\pi}{16} \right) \quad 8$$

Dado que el potencial químico del agua pura es mayor que el del agua en solución salina como la saliva, se espera que el coeficiente de difusión de agua  $D$ , aquí obtenido sea mayor al valor obtenido cuando se use saliva como líquido de prueba.<sup>10</sup>

### 3.3.3. DETERMINACIÓN DEL MONÓMERO RESIDUAL SOLUBLE EN AGUA, EN LOS POLÍMEROS

El monómero soluble que quedó después de la polimerización se determinó después de la extracción con agua. El porcentaje soluble de monómero residual,  $S$  (%), fue calculado por:<sup>3</sup>

$$S(\%) = \frac{(M_0 - M_\infty^{DS})}{M_0} 100 \quad 9$$



Donde  $M_0$  es la masa inicial en la muestra,  $M_{\infty}^{DS}$  es la masa de la muestra después de la extracción total del monómero residual (1200 h) y secado de agua hasta obtener el peso constante de la muestra.

### 3.3.4. EFECTO DEL AGUA ABSORBIDA EN LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA ( $T_g$ )

La  $T_g$  del polímero en función del agua absorbida se determinó por análisis térmico diferencial (DSC-DuPont, model 910). Con fines comparativos, se determinó la  $T_g$  de los homopolímeros del Bis-GMA y TEGDMA.

### 3.3.5. EFECTO DEL AGUA ABSORBIDA SOBRE EL ÁNGULO DE CONTACTO Y LA RUGOSIDAD DE SUPERFICIE

Se prepararon placas de 22 X 22 X 1 mm<sup>3</sup> de los polímeros por el método descrito en la sección 3.2.3. Se determinaron ángulos de contacto en avance,  $\theta_{ADV}$ , y retroceso,  $\theta_{REC}$ , por el método de Wilhelmy (KSV, model Sigma 70, Wilhelmy balance) en función del tiempo de inmersión en agua, a 37 °C.

La histéresis del ángulo de contacto,  $\theta_H$ , ecuación 10, sirvió para estimar el efecto de la rugosidad de la superficie.

$$\theta_H = \theta_{ADV} - \theta_{REC} \quad 10$$

Las características de la superficie de cada polímero se estudiaron por microscopía de fuerza atómica (Jeol scanning probe microscope, model JSPM-4210). Las imágenes en tres dimensiones fueron obtenidas en 6 regiones de las superficies secas bajo una atmósfera de aire. La rugosidad media de la superficie fue calculada por: <sup>11</sup>

$$R_{rms} = \left[ \frac{\sum_{n=1}^n (Z_n - \bar{Z})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 11$$

donde  $Z_n$  es la altura en la zona,  $Z$  es la altura media, y  $n$  es el número de zonas.

### 3.4. CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN

La cinética de polimerización se estudió *in-situ*, por medio de FTIR (Nicolet 510P-FTIR) monitoreando la conversión de los dobles enlaces de los grupos metacrilato presentes en las moléculas de los sistemas Si-[Bis-GMA]/TEGDMA y Bis-GMA/TEGDMA. Para hacer las determinaciones *in-situ* se tuvo que hacer un arreglo al espectrofotómetro IR que se muestra en la figura 3.2.



Figura 3.2. La fibra óptica de la lámpara dental es acoplada al espectrofotómetro FTIR para obtener las señales de transmitancia de las muestras después de enviar el pulso de luz.

Se usó una técnica de espectroscopía fotoacústica, PA, para monitorear *in-situ* la evolución del módulo de elasticidad conforme se fotopolimerizaban los

sistemas monoméricos descritos. Esta técnica, que se describe adelante, sirvió también para monitorear la cinética de fotopolimerización.

### 3.4.1. SEGUIMIENTO DE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN POR FTIR

Después de colocar la muestra dentro del espectrómetro, se lanzó un pulso de luz azul ( $\lambda = 468-480$  nm) usando una lámpara dental (Delux, 200mW). El método experimental, fue el siguiente: se bloqueó el haz infrarrojo para aplicar un pulso de luz de un segundo a través de la fibra óptica. En seguida se retiró la fibra óptica y se desbloqueó el haz IR para obtener el espectro de FTIR, por un periodo típico de 32 segundos. Se repite la operación hasta que se termina la polimerización. Cada ciclo completo tiene una duración de 37 segundos. Durante las mediciones se redujo al mínimo la iluminación del laboratorio para evitar efectos indeseables.

Se determinó la conversión y la rapidez de conversión a polímero desde la mezcla de monómeros en función del tiempo monitoreando los dobles enlaces en los grupos metacrilatos del Bis-GMA y del TEGDMA como se muestra a continuación. Para el análisis de monómeros se usaron pastillas de KBr como ventanas soporte.

Las señales usadas en el análisis fueron los dobles enlaces C=C alifáticos y aromáticos. El C=C alifático (grupo metacrílico) del Bis-GMA se observó a 1640-1635  $\text{cm}^{-1}$ , en tanto que el aromático a 1582  $\text{cm}^{-1}$ . Estas señales, obtenidas en modo de transmitancia, se transformaron a absorbancias y se obtuvo la razón de la señal C=C alifática respecto a la señal C=C de los grupos aromáticos.<sup>12</sup> La señal del espectro de absorbancia fue usada como una señal estándar interna. Usando la técnica de la línea base, se determinaron las áreas bajo los picos mencionados.

La figura 3.3, muestra una expansión de los picos indicados en la mezcla de Bis-GMA/TEGDMA (70/30 % w/w). Estas señales se identifican desde la mezcla de monómeros y van cambiando a medida que ocurre la polimerización.

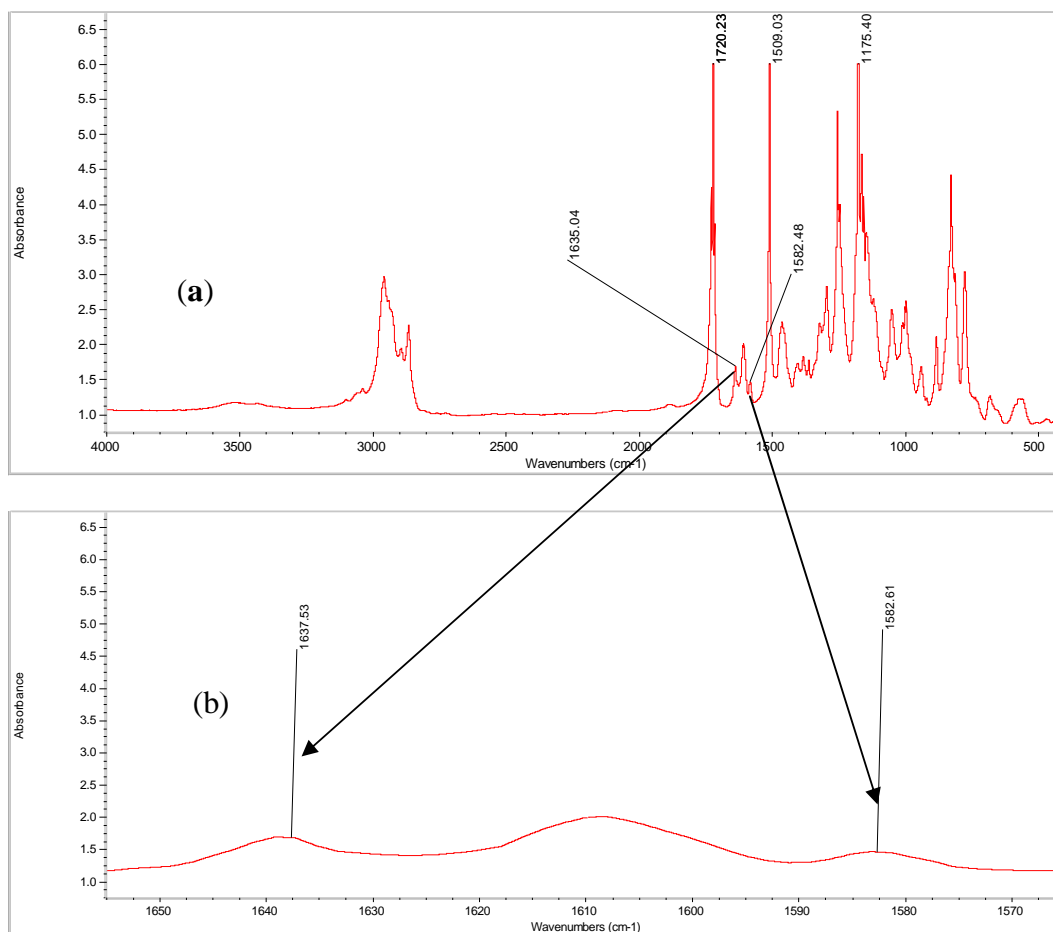


Figura 3.3. (a) Espectro de FTIR de una mezcla de monómeros\_ del Bis-GMA/TEGDMA 70/30 % w/w parcialmente polimerizada. Las flechas indican las dos señales de los dobles enlaces alifáticos y aromáticos. (b) Área bajo la curva de las señales indicadas.

Como las señales aromáticas no cambian durante el proceso de polimerización, la razón de grupos metacrilatos sin reaccionar se obtuvo mediante la relación entre áreas de las señales alifática y aromática, antes y después de cada pulso de luz, por medio de la siguiente ecuación.<sup>13,14</sup>

$$R = \frac{\left[ \begin{array}{c} A_{Metil} \\ A_{Fenil} \end{array} \right]_{Polímeros}}{\left[ \begin{array}{c} A_{Metil} \\ A_{Fenil} \end{array} \right]_{Monómeros}} \quad 12$$

Donde  $A_{metil}$  y  $A_{fenil}$  son las áreas bajo las señales de absorbancias de las bandas correspondiente al grupo C=C alifático y aromática respectivamente. Se debe notar que en ésta relación se asume que los coeficientes de extinción no son afectados por el proceso de polimerización.<sup>13,14</sup>

$$\frac{\left[ \begin{array}{c} \mathcal{E}_{Metil} \\ \mathcal{E}_{Fenil} \end{array} \right]_{Monómeros}}{\left[ \begin{array}{c} \mathcal{E}_{Metil} \\ \mathcal{E}_{Fenil} \end{array} \right]_{Polímeros}} \quad 13$$

El porcentaje de conversión se obtiene mediante la siguiente relación:

$$\%_{Conversión} = 100 - R \quad 14$$

### 3.4.2. SEGUIMIENTO DE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA (PA)

Se usó una técnica de espectroscopía fotoacústica, PA, para monitorear *in-situ* el módulo elástico conforme progresaba la polimerización de cada resina. Esta técnica permite estudiar la cinética de polimerización y los resultados son comparables con los de FTIR. En la figura 3.4 se muestra un esquema del equipo de PA usado.

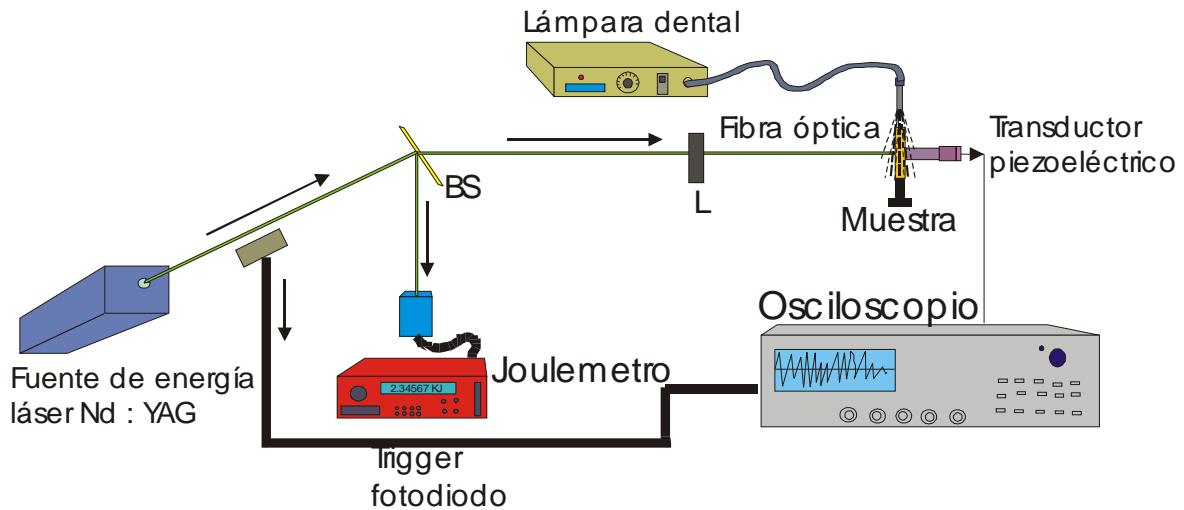


Figura 3.4. Sistema fotoacústico usado para medir la velocidad longitudinal ( $V_L$ ) durante la polimerización.

La técnica PA pulsado ha sido ampliamente usada para investigar las propiedades físicas y químicas de los materiales;<sup>15</sup> en particular, cuando la señal completa de PA es obtenida desde los cambios globales presentados en los parámetros óptico-termoelásticos de la muestra.

Se usó un láser pulsado como fuente estándar de ondas ultrasónicas (láser Q-Switched ND-YAG, Continuum, model Surelite I) a 532 nm, 19 Hz, 7 ns de duración por pulso. La energía del pulso fue de 400  $\mu$ J. La energía del láser se monitoreó con un medidor de potencia, (Joul-meter, Laser Precision, model TjP-735). El diámetro de la huella irradiada fue de 1 mm aproximadamente. Previamente se verificó que la potencia usada fuera lo suficientemente baja (en el régimen termoelástico) con la finalidad de evitar el calentamiento de la muestra debido a la incidencia de los pulsos láser.

El procedimiento típico de medición se describe a continuación. La mezcla de reacción se colocó en el interior de un molde cilíndrico, descrito en la sección 3.2.3. El molde se colocó de manera que una de las caras planas estuviera

alineada perpendicularmente al haz incidente del láser. Para recibir los pulsos del láser se colocó una película de aluminio a la superficie del vidrio y se adhirió con silicón. Un sensor piezoeléctrico (PS, 5 MHz), conectado al osciloscopio (500 MHz, Tetronik TDS540D), se colocó en cara opuesta a la película de aluminio. Se activó la polimerización con la radiación azul (468-480 nm) emitida por la lámpara de uso dental. Las señales PA se registraron continuamente desde el principio y hasta el final de cada reacción.

Las mediciones se realizaron de la siguiente manera. La muestra se irradió por un segundo con la luz azul y las señales PA se registraron por un periodo de tiempo preestablecido. El procedimiento se repitió hasta que la muestra quedó completamente polimerizada.

El tiempo que tarda la señal PA en cruzar la muestra (tiempo de vuelo,  $t$ ) se usó para calcular la velocidad longitudinal y el módulo de Young a diferentes tiempos de reacción. La velocidad longitudinal,  $V_L$ , en el modo fotoacústico se define como la razón entre el espesor de la muestra,  $d$  y el tiempo de vuelo,  $t$ , de la onda ultrasónica a través de la muestra. Como la superficie de la muestra es perpendicular a la dirección de propagación de la onda acústica, la propagación de onda está regulada por el módulo elástico longitudinal,  $E$ .

Para sólidos de baja humedad, donde la atenuación de las ondas a través del material puede ser despreciable,  $E$  puede ser calculado en función de la densidad  $\rho$  de la muestra, por medio de la siguiente aproximación.<sup>16</sup>

$$E = \rho V_L^2 \quad 15$$

El módulo longitudinal,  $E$ , está relacionado al módulo volumétrico ( $K$ ), y de corte ( $G$ ) por la siguiente ecuación.<sup>16</sup>

$$E = K + \left[ \frac{4}{3} \right] G \quad 16$$

Se aplicó un procedimiento numérico a las señales PA para la construcción del perfil FP ( $dr_i/dt$ ) a partir de la variación del tiempo de vuelo,  $\Delta$ .

Si la señal PA es dividida por la energía de excitación  $E_o$ , la energía del láser pulsado se puede expresar como:<sup>17</sup>

$$X_i(t) = \frac{PA}{KE_o} = \left[ \frac{\beta}{\rho C_p} \right] (1 - 10^{-A}) \quad 17$$

Donde K es la constante instrumental (considerando PA como adimensional sus unidades son  $s.Kg.m^{-2}$ ), y es un factor de corrección debido a la naturaleza del transductor,  $\beta$ , es el coeficiente de expansión volumétrica,  $\rho$ , es la densidad,  $C_p$  es la capacidad calorífica a presión constante por unidad de masa, y el exponente A es la absorbancia del material. En nuestro caso, estos parámetros óptico-termo-elásticos están en función del tiempo de reacción. Entonces, la colección de la historia del tiempo normalizado  $X_i(t)$ ,  $i = 1,2,3,\dots, M$ , puede incluir los diferentes estados de la formación del polímero, aquí M es el número de señales adquiridas durante el tiempo de reacción,  $T_i$ , hasta que se completa la reacción de polimerización.

Para visualizar los cambios alrededor del mayor estado del proceso, fue necesario aplicar un procedimiento numérico a las señales digitalizadas grabadas de PA, con ello se construye el perfil de reacción FP,  $r_i$ ,  $dr_i/dt$ .

Los  $\{X_i(t), T_i\}$  forman M pares, denominados como  $(X_1, X_1)$ ,  $(X_1, X_2)$ ,  $(X_1, X_3)\dots$ ,  $(X_1, X_M)$ . Teniendo a  $(X_1, X_1)$  como referencia o condición inicial, cuando se tiene  $r_1 = 1$ , el coeficiente de correlación serial entre  $X_1$  y  $X_i$  esta dado por:



$$r_i = \frac{\sum (X_1 - \bar{X}_1)(X_i - \bar{X}_i)}{\sqrt{\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 \sum (X_i - \bar{X}_i)^2}}, \quad 18$$

donde  $\bar{X}_1$  es la media de la primera  $X_1$  o condición inicial, y  $\bar{X}_i$  es la media de la última señal.

Los coeficientes seriales,  $\{r_i\}$ , son graficados frente a  $T_i$  produciendo un perfil de la tendencia de la reacción y las transiciones durante la reacción. Para determinar el intervalo del tiempo de transformación, lo que es usualmente adecuado para el trabajo de la diferenciación numérica del perfil  $r_i$ ,  $dr_i/dt$ .<sup>18</sup>

En el sistema Bis-GMA/TEGDMA se activó la polimerización por medio del haz de la lámpara dental. En el sistema Si-[Bis-GMA]/TEGDMA se activó la polimerización con un láser cuya longitud de onda es de 480 nm, con éste cambio se aprovechó que la energía del haz fuera la misma magnitud que la que tiene la lámpara, con ello se prescindió de la lámpara dental, lo que es una variante en los resultados.

En este segundo caso se usó un sistema Panther OPO, que envía señales a 480 nm, pulsos de 7 ns de duración y con 10 Hz y 3 mJ por pulso. La energía láser fue monitoreada por un Joulómetro (Laser Precision, Model RjP-735).

### 3.5. SÍNTESIS DEL BIOVIDRIO

#### 3.5.1. MATERIALES

Las características de los reactivos ya se han descrito en el punto 3.0, cabe señalar que el Biovidrio aquí preparado corresponde a la formulación previamente probada por L. L. Hench.<sup>19</sup>

### 3.5.2 PREPARACIÓN DEL BIOVIDRIO

Se mezclaron los reactivos con una composición de 24.5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 24.5 % de  $\text{CaO}$ , 45.0 % de  $\text{SiO}_2$  y un 6.0 % w/w de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ésta mezcla se vació en un crisol de platino a temperatura ambiente y se fundió en un horno (CHESA, CE) adaptado con un termopar Eurotherm 2408 siguiendo la historia térmica descrita en la figura 3.5.

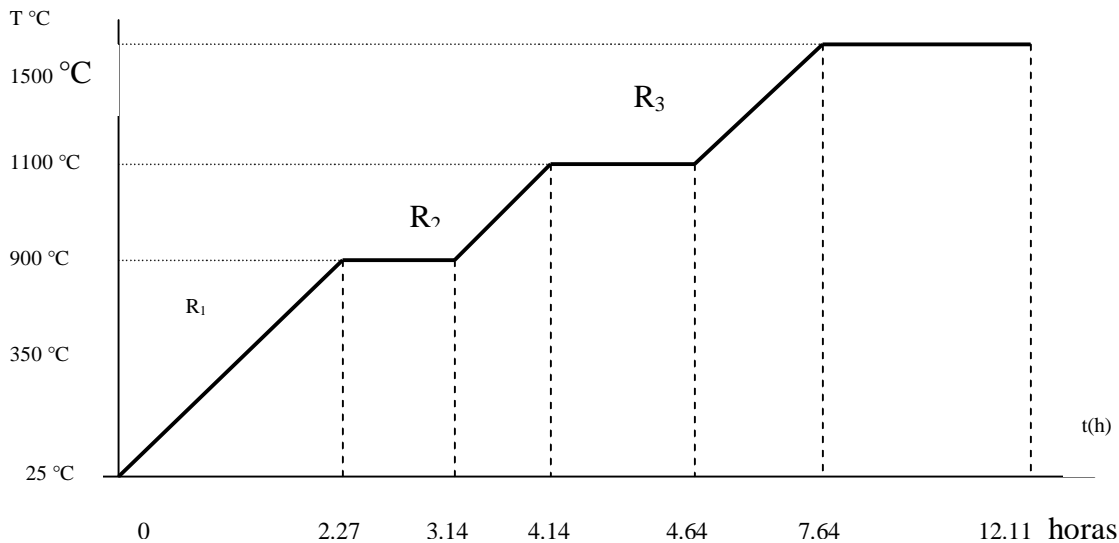
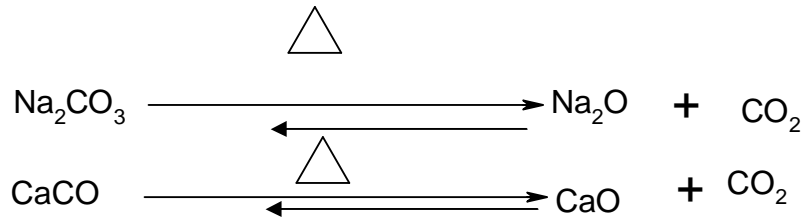


Figura 3.5 Programa de calentamiento que muestra la historia térmica de la fundición del biovidrio.

Se calentó inicialmente a 900 °C a través de una rampa de calentamiento de 6.6 °C/minuto y se mantuvo dicha meseta térmica por 1 hora para eliminar el  $\text{CO}_2$ , producto de la reacción de descarbonatación de  $\text{CaCO}_3$  que ocurre a 950 °C. La descarbonatación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ocurre a los 850 °C. Para hacer más efectiva la desgasificación de la masa fundente se elevó la temperatura a 1100 °C a través de una rampa calentamiento de 10 °C/minuto manteniendo la meseta térmica durante otros 30 minutos, al final, nuevamente se subió la temperatura a 1500 °C a través de una rampa de calentamiento de 13.3 °C/minuto, manteniéndose la muestra a esa temperatura durante 2 horas.

A continuación se muestra el mecanismo de descarbonatación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ .



Al final de la fundición se usaron dos procedimientos para extraer el biovidrio. Para la determinación de las propiedades físicas, se obtiene una placa de biovidrio que se forma extendiendo la masa fundida sobre una placa de aluminio, a temperatura ambiente, la cual está sobre otra placa de asbesto.

Para obtener el biovidrio en forma de partículas, se enfrió la masa fundente bruscamente hasta temperatura ambiente, introduciendo el crisol con la masa de vidrio en un baño de agua. De esta forma se evitó la formación de cristales. Posteriormente, las partículas se secaron a 98 °C durante 5 horas, en seguida se hace la molienda.

### 3.5.3. DUREZA

Para facilitar el análisis de dureza, la placa de biovidrio se pulió con alúmina en polvo, libre de aglomerados y con diámetro promedio de una partícula de 0.05  $\mu\text{m}$ , (Leco Co.) Después del pulido se limpió la placa en un baño ultrasónico (Clearing Ultrasonic, Mod 2210, Bronson Co), a 21 °C, durante 15 minutos, usando acetona para eliminar grasas y otras partículas residuales del proceso de pulido.

La dureza se midió con un microdurómetro (Microhardness Tester, Model HMV-2 Assy, Shimadzu Co.) Se realizaron pruebas en cinco puntos diferentes de la superficie pulida del biovidrio, dejando una distancia de 4 mm entre cada punto de medición para evitar la influencia de esfuerzos generados por otras indentaciones. El análisis se realizó en una placa cuyo espesor promedio fue de  $2.6657 \pm 0.0126$  mm, con dimensiones laterales de  $(1.5 \pm 0.1)$  cm x  $(1 \pm 0.1)$  cm. El valor de la dureza se calculó dividiendo la carga por el área de la huella sobre el material, para lo cuál se usa la siguiente ecuación:

$$HV = 2P \frac{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad 19$$

Donde  $P$  es la carga aplicada, en Kg;  $d$  es la diagonal de la marca en mm; y  $\theta$  es el ángulo entre las caras opuestas del penetrador ( $136^\circ$ ). La distancia entre marcas de la muestra fue mayor a los 2.5 mm para evitar alteraciones entre marcas.<sup>20</sup>

### 3.5.4. DENSIDAD

La determinación de la densidad se realizó por medio de picnometría usando agua triplemente destilada como líquido de prueba, a  $20^\circ\text{C}$ , para ello se empleó la siguiente ecuación.<sup>21</sup>

$$\rho_{\text{Muestra}} = \frac{[m_2 - m_1]}{[(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)]} \quad 20$$

Donde  $m_1$  es la masa del picnómetro vacío,  $m_2$  la masa del picnómetro más la del biovidrio,  $m_3$  la masa del picnómetro más agua y  $m_4$  es la masa del picnómetro más la del agua y biovidrio. El biovidrio usado fue el obtenido por enfriamiento lento. Con esta ecuación se obtiene la densidad relativa del sólido respecto al agua, al resultado se le hace una corrección por temperatura

### 3.5.5. DETERMINACIÓN DEL MODULO ELÁSTICO LONGITUDINAL (E) DEL BIOVIDRIO

Por medio de espectroscopía fotoacústica se determinó el módulo elástico del biovidrio.<sup>16</sup> Para la medición se usó una placa de caras paralelas de biovidrio así como el procedimiento descrito en la sección 3.4.2.

### 3.5.6. COEFICIENTE DE DILATACIÓN LINEAL ( $\alpha$ ) DEL BIOVIDRIO

Para este análisis se utilizó un equipo TMA (TMA 2940 Thermomechanical Analyzer 2100, TA Instruments). Se calentó de -20 °C hasta 60 °C con una rampa de calentamiento de 5°C/min, empleando una placa de biovidrio de caras paralelas, con espesor de  $(2.6225 \pm 0,0112)$  mm. La determinación del coeficiente de dilatación lineal,  $\alpha$ , se obtuvo por medio de la ecuación 21.<sup>22</sup>

$$\Delta L = \alpha(L_o \Delta T) \quad 21$$

Donde  $\Delta L$  es el incremento de longitud por temperatura,  $L_o$ , el espesor inicial de la muestra y  $\Delta T$  el incremento de temperatura al que se somete la muestra.

### 3.5.7. MOLIENDA Y TAMIZADO DEL BIOVIDRIO

El biovidrio obtenido por enfriamiento rápido, como se describió antes (sección 3.5.2), se mezcló con agua deionizada y bolas de óxido de zirconio, de 2-3 mm de diámetro, en un molino de paredes de vidrio pyrex de 500 mL. Para dispersar la solución en el recipiente se usó un agitador de nylon, a una velocidad de 500 rpm a temperatura ambiente durante 12 horas. Se decantó el polvo con la fase acuosa y después de que sedimentó la masa se volvió a decantar para eliminar agua. El polvo húmedo se secó a 98 °C por 8 horas, los aglomerados se repulverizaron en crisoles de ágata.

El polvo seco se tamizó y las partículas gruesas se molieron nuevamente. Se usaron tamices de 0.14, 0.1, 0.08, 0.071, 0.05 0.036, 0.028, 0.020 mm, que cumplen con la norma DIN 4188 (Fritch GMBH BRD-6580 IDAR-Oberstein).

### 3.5.8. ANÁLISIS POR RAYOS X

Se analizaron los polvos de biovidrio por espectrometría de fluorescencia de rayos X (equipo Simens SRS-303) para observar la proporción de Na, P, Si y Ca.

También se realizó un análisis por rayos X a los polvos a ángulo bajo, XPS, para determinar su composición y estructura (Difractómetro Brucker-AXS D8-Advance radiation Cu  $K_{\alpha}$  monochromator graphite. Step:  $0.010^{\circ}$  - Step time; 1.2 s).

### **3.5.9. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA Y TRANSMISIÓN**

Los polvos de biovidrio se analizaron por microscopía de fuerza atómica, AFM, para determinar el tamaño promedio, geometría y morfología de las partículas (JSPM-4210 Scanning Probe Microscope, Jeol). También se recurrió al análisis de las partículas por Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM (Jeol JEM-1200 EX Electron Microscope), operado a 120 KV, con la finalidad de determinar la presencia de cristales.

### **3.5.10. ANÁLISIS DE ESTRUCTURA POR FTIR**

Dado que las partículas de biovidrio obtenidas son amorfas y porosas tal y como revelaron los estudios previos, se pensó que las partículas podrían absorber agua durante la molienda y con ello dar lugar a migración de iones hacia la superficie de las partículas. Ese mecanismo de difusión de iones daría lugar a la formación de nuevos compuestos, tales como el fosfato de calcio, formándose una delgada capa de composición química diferente entre el biovidrio y el agente de acoplamiento con el que se recubren las partículas, como se describe posteriormente. Usando FTIR se determinó la presencia de fosfato de calcio a través de la presencia de señales que corresponden a los modos de vibración de los enlaces P-O y C-O. En específico el enlace P-O presenta señales a ( $600$  y  $750$   $\text{cm}^{-1}$ ), mientras que el enlace C-O presenta vibraciones entre  $890$  y  $800$   $\text{cm}^{-1}$ .<sup>23</sup>

## **3.6. SILANIZACIÓN DEL BIOVIDRIO**

### **3.6.1. MÉTODOS DE SILANIZACIÓN**

Las partículas de biovidrio, con diámetro menor a  $20$   $\mu\text{m}$  se silanizaron para fijar el agente de acoplamiento a la superficie de las mismas. Se probaron cuatro

métodos diferentes de silanización. Se tomó en consideración que la silanización del biovidrio es de baja eficiencia respecto a las moléculas usadas como agentes de acoplamiento debido a la presencia del  $P_2O_5$ .<sup>24</sup>

Cabe mencionar que después de silanizar por todos los métodos propuestos, las partículas forman aglomerados, por lo que fue necesario realizar una segunda molienda (mortero y pistilo de ágata) y tamizado para obtener partículas con diámetros menores a 20  $\mu\text{m}$ . A continuación se detallan los métodos de silanización del biovidrio.

#### **3.6.1.1. Método A**

Se preparó una solución silanizante con  $\gamma$ -MPS al 12.5 % w/w, usando como disolvente una mezcla de *agua / acetona* al 30/70 % v/v. Se pasivó la superficie de las partículas de biovidrio con una solución de HCl al 10 % v/v por una hora, después se decantó el ácido y se lavaron las partículas con agua deionizada. Con un agitador magnético, en un vaso de teflón, se mezcló el biovidrio y la solución silanizante, luego dicha mezcla se calentó a 110 °C por 1 hora. Al finalizar, se decantó el líquido, posteriormente las partículas se lavaron con una mezcla agua-acetona tres veces y se secaron en una estufa a 110 °C por una hora.<sup>25,26</sup>

#### **3.6.1.2. Método B**

Se mezcló la solución silanizante descrita arriba con las partículas de biovidrio en un matraz y se pusieron a reflujo a 110 °C por 2 horas. Se enfrió el matraz a temperatura ambiente, se lavó el producto tres veces con acetona y se secó a 110 °C durante 1 hora. Este método también se le conoce como silanización en una etapa. La pasivación de la superficie de las partículas se dio a través del agua de la solución, lo mismo ocurre con los métodos C y D.<sup>25,26</sup>

### 3.6.1.3. Método C

Se mezcló metanol con agua demonizada en una relación del 95/5 % w/w, con esta mezcla se prepararon soluciones de  $\gamma$ -MPS, a concentraciones de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, y 0.5 % w/w de  $\gamma$ -MPS en la mezcla anterior. Posteriormente se hidrolizó el  $\gamma$ -MPS agregando ácido acético hasta obtener un pH de 4.0 en la solución. A cada disolución se le agregó 2.5 % w/w de biovidrio y se calentó a 110 °C durante 1 hora. Se evaporó el metanol, agua y ácido acético a 110 °C durante 70 horas en un horno. El  $\gamma$ -MPS no participó en la reacción, finalmente las partículas se secaron a 70 °C durante 1 hora para eliminar la acetona residual.<sup>25,26</sup>

### 3.6.1.4. Método D

Se preparó una mezcla de MeOH / Agua deionizada (H<sub>2</sub>O) al 95 % w/w y en ella se disolvió  $\gamma$ -MPS al 0.4 % w/w. A ésta solución se le agregó el biovidrio y bajo agitación magnética. Se ajustó el pH a 3 con ácido acético glacial, monitoreando con un potenciómetro (Jenco Electronics, LTD Model 1671), para hidrolizar durante 4 horas en reposo a 40 °C y posteriormente se redujo la temperatura a 20 °C durante 60 horas. Se filtró la solución al vacío y se lavaron las partículas con MeOH. Se promovió la silanización de la superficie de las partículas calentando a 110 °C durante 2 horas. Finalmente se lavó con acetona y se secó a 70 °C.<sup>25,26</sup>

## 3.6.2. ANÁLISIS DE LOS BIOVIDRIOS CON Y SIN SILANIZADO POR: FTIR, RAYOS-X, <sup>29</sup>Si-NMR, TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA, MORFOLOGÍA Y TAMAÑO, MFA Y MET.

### 3.6.2.1. FTIR

Las partículas de biovidrio con y sin silanizar fueron analizadas por FTIR (espectrofotómetro Nicolet 510 FT-IR) para comprobar la presencia de capas de organosilano en la superficie de las partículas. Se prepararon pastillas de biovidrio



con KBr. Usadas para el análisis de señales correspondientes a los enlaces C-O, O-Si y Si-C en las partículas silanizadas.

### 3.6.2.2. RAYOS-X

Se analizó la presencia de organosilanos químicamente adsorbidos en la superficie de las partículas de biovidrio por rayos-x en un difractómetro (Bruker-AXS D8-Advance), con una fuente de Cu K $\alpha$ , monocromador de grafito, paso de 0.010° y 1.2 s

### 3.6.2.3. <sup>29</sup>Si-NMR

Las partículas de biovidrio con y sin silanizar se analizaron por <sup>29</sup>Si-RMN (equipo Bruker Advance 400 MHz). Se usó cloroformo deuterado, CDCl<sub>3</sub>, como solvente como referencia.<sup>27,28</sup> Se analizaron las señales correspondientes a la unión O-H del Si-OH y -Si-O-Si- para monitorear el grado de silanización (ver figuras 2.9 y 2.12).

### 3.6.2.4. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T<sub>g</sub>)

Se determinó la temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, de los biovidrios por Calorimetría Diferencial de Barrido (equipo DuPont, Model 910). Los resultados permiten establecer el efecto de la silanización de las partículas.

### 3.6.2.5. MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE GRANO POR MFA Y MET

Por medio de microscopía electrónica, MET, y de fuerza atómica, MEF, se observaron las partículas de biovidrio antes y después de silanizar con la finalidad de identificar modificaciones en su tamaño promedio, geometría y morfología. El análisis por MFA se realizó en un equipo JSPM-4210 Scanning Probe Microscope, Jeol. Para evitar que las partículas se movieran por efecto de cargas estáticas, los

diferentes polvos se compactaron en una pastilladora así se aseguró además que las superficies fueran planas y paralelas. El análisis se realizó en una superficie cuadrada con lados menores a 100 nm.

### 3.7. RESINAS Y MATERIALES COMPUESTOS DE USO DENTAL

#### 3.7.1 PREPARACIÓN DE LAS RESINAS

La fase orgánica de cada resina (Bis-GMA/TEGDMA y Si-[Bis-GMA]/TEGDMA) se preparó en forma similar a la descrita en las secciones 3.2.1 y 3.2.2. Para obtener los materiales compuestos a cada resina sin polimerizar se agregó el biovidrio (partículas con diámetro < 20  $\mu\text{m}$ ), se homogenizó la mezcla por agitación magnética durante 10 minutos. Se prepararon resinas con biovidrio silanizado y sin silanizar en concentraciones de 0, 10, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 %w/w de biovidrio. Como se indica en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 composición de los diferentes MCO

Fase continúa: poli-[Bis-GMA]/TEGDMA		Fase continúa: poli-Si-[Bis-GMA]/TEGDMA	
Concentración (wt%) de la fase dispersa		Concentración (wt%) de la fase dispersa	
biovidrio sin silanizar XBTBSS	biovidrio silanizado XBTBCS	biovidrio sin silanizar XSi-BTBSS	biovidrio silanizado XSi-BTBCS
0	0	0	0
10	10	10	10
20	20	20	20
25	25	25	25
30	30	30	30
35	35	35	35
40	40	40	40
45	45	45	45

Donde XBT y XSi-BT es la concentración de la fase dispersa.

### **3.7.2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE OBTURACION DENTAL (MCOD)**

Los MCOOD se obtienen en moldes rectangulares de vidrio pyrex de 10x10x5 mm<sup>3</sup>. El llenado de los moldes se hizo en capas de resina/biovidrio de 1 mm de espesor hasta alcanzar el espesor final de 5 mm. El molde lleno se colocó en una cámara al vacío con paredes de color ámbar durante 20 minutos para eliminar radiación ultravioleta, burbujas y oxígeno. La muestra libre de burbujas se irradió por 30 segundos con un haz de luz azul de 468–480 nm, proveniente de la lámpara de uso dental adaptada con una fibra óptica. La dosis de luz se aplicó en 9 regiones de la muestra. Cada placa obtenida se analizó en un microscopio óptico (Olympus BH-2) a un aumento de 20X con la finalidad de observar la posible presencia de imperfecciones (burbujas). Después de verificar que no había tales imperfecciones, se superpuso la siguiente placa con el mismo procedimiento.

### **3.7.3. DUREZA DE LOS MCOOD**

La dureza de los materiales fotopolimerizados se determinó mediante una prueba estática (durómetro Micro Hardness Tester, Model HMV-2 Assy, Shidmadzu). Sobre la superficie plana de la muestra se aplicó una carga de 245.2 mN, durante 20 s, se usó un penetrador piramidal de punta de diamante y base cuadrada, se evaluaron cinco regiones diferentes en cada muestra. Después de identificar, se midieron las diagonales de la pirámide con un microscopio (a 40X). El valor de dureza se calculó con la ecuación 19.

### **3.7.4. DETERMINACIÓN DEL MÓDULO ELÁSTICO (E) POR ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA**

Para medir el modulo elástico E, de los MCOOD se hizo incidir sobre cada muestra una serie de pulsos durante de 20 segundos (usando un Panther OPO, con una longitud de onda de 480 nm, con pulsos cuya duración es de 7 ns, a una frecuencia de 10Hz y con una energía de 3 MJ, ver equipo y método descritos en la sección 3.4.2.). El láser se enfocó a la cara plana de la muestra. La onda

acústica generada se propagó a través de la muestra, y fue monitoreada con un pequeño sensor piezoeléctrico a 5 MHz. El tiempo de vuelo se registró durante el proceso de aplicación de los pulsos, usando un osciloscopio digital de 500 MHz (Tektronik TDS 540D), como se muestra en la figura 3.4. La energía de láser se monitoreó con un Joule-meter (J) (pyroelectric detector model RjP-735 con una pantalla RjP-700 de Láser precision Co.), el diámetro del haz sobre la muestra fue de 4 mm. El haz fue inicialmente expandido y colimado con un par de lentes de vidrio (GL) y enfocado sobre la muestra (S). A la salida se colocó un fotodiodo (FP) (con resolución  $< 1$  ns en el tiempo de salida, Thorlabs, Inc., model 201/579-7227), una parte del haz del láser, se usó para disparar el osciloscopio de 500 MHz (tektronik TDS540A), para luego obtener el módulo elástico.

En la parte posterior de cada muestra se colocó un sensor piezoeléctrico pegado con grasa de silicón, el cuál estuvo alineado con el haz y el sensor. El láser se aplicó sobre la muestra durante un segundo. El procedimiento se repitió en tres muestras de cada compuesto. La información registrada permite obtener el módulo elástico.

Cabe mencionar que el tiempo de vuelo de la onda ultrasónica depende de la densidad de la muestra, de la concentración, tamaño y distribución de partículas de biovidrio en el compuesto. El tiempo de arribo (tiempo que tarda el láser en incidir en la muestra desde su salida del generador), es del orden de 10 ns, puede despreciarse si se toma en cuenta que el tiempo de vuelo (tiempo que tarda la onda fotoacústica en cruzar el espesor de la muestra fue típicamente en el rango de los microsegundos.<sup>29</sup>

Con el tiempo de vuelo de la onda ultrasónica se calcula la velocidad longitudinal,  $V_L$ , de la onda a través del espesor de la muestra en la dirección de propagación del láser, luego se determina el módulo elástico,  $E$ , con la ecuación 15.<sup>30</sup>  $E$  se correlaciona con la rigidez del sistema.<sup>18,29-32</sup>

### **3.7.5. PRUEBAS TÉRMICAS**

#### **3.7.5.1. COEFICIENTE DE DILATACIÓN LINEAL ( $\alpha$ )**

Se determinó el coeficiente de dilatación lineal,  $\alpha$ , de los copolímeros puros y de los que contenían biovidrio en diferentes concentraciones, así como del biovidrio solo. Las mediciones cubrieron el intervalo de temperatura de -20 °C a 90 °C. El resultado que se reporta es el promedio de cinco mediciones, por muestra.

Las determinaciones se realizaron en un equipo TMA 2940 thermomechanical Analyzer TA Instruments, (calibrado previamente) aplicando una rapidez de calentamiento de 10 °C/minuto.

#### **3.7.5.2. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA ( $T_g$ )**

Se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los copolímeros puros y de los que contenían biovidrio en diferentes concentraciones, así como el del biovidrio solo. El resultado que se reporta es el promedio de cinco mediciones, por muestra. Las determinaciones se realizaron por Calorimetría Diferencial de Barrido.

### **3.7.6. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA Y ÓPTICA**

Para observar las características de las partículas en la matriz orgánica, y la interfase partícula/matriz se realizó un estudio por microscopía de fuerza atómica, AFM, para ello los materiales a diferentes composiciones fueron cortados con un micrótopo y se pulieron con lija del No. 2000, de SiC, las muestras fueron limpiadas con aire seco antes de su uso, las piezas a observar mantuvieron sus caras paralelas.

### 3.8. REFERENCIAS

1. Kalachandra S, Sankarapandian M, Shobha H.K, Taylor DF, McGrath JE. Influence of hydrogen bonding on properties of Bis-GMA analogues. *J Mater Sci: Mater Med.* 1997;**8**: 283-286.
2. Annual reports on NMR spectroscopy, Vol. 15, Recent advances in Silicon-29 NMR spectroscopy, E.A. Williams, edited by Academic Press, London 1983: 235-282.
3. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials.* 2004; **24**:655-665.
4. Kenzo A., Susuma H. Diffusion coefficient of water through dental composites resin. *Biomaterials.* 2003; **24**: 975-979.
5. Labella O., Braden M., Dhahi K.W.M. Novel acrylic resins for dental applications. *Biomaterials.* 1992; **13** (13):973-943.
6. Santos C., Clarke R.L., Braden M., Guitan F., Dhahi K.W.M. New partially degradable and bioactive acrylic bone cements based on starch blends and ceramic fillers. *Biomaterials.*2002;**23**: 1897-1904.
7. Sideridou I., Achilias D.S., Spyroudi C., Carabela M. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-GMA/PCDMA. *Biomaterials.* 2004; **25** (2):367-376.
8. Kalachandra S., Wilson T.W. Water sorption and mechanical properties of light-cured proprietary composite tooth restorative materials. *Biomaterials*; 1992; **13**(2):105-109.
9. Turner D.T. Water sorption of poly(methyl methacrylate):I effects of molecular weight. *Polymer.*1987; **28**: 293-296.
10. Nicholson J.W. The physics of water sorption by resin-modified glass-ionomer dental cements. *J Mater Sci.: Mater Med.* 1997; **8**:691-695.
11. Faibish RS, Yoshida W, Cohen Y. Contact angle study on polymer-grafted silicon wafers. *J Colloid Interface Sci.* 2002; **256**:341-350.

12. Price C.A., The effect of crosslinking agents on the impact resistance of a linear poly[methylmethacrylate]denture-based polymer. *J Dent. Res.* 1986; **65**(7):987-992.
13. J. Vaidyanathan, T.K. Vaidyanathan. Interactive effects of resin composition and ambient temperature of light curing on the percentage conversion, molar heat of cure and hardness of dental composite resin. *J Mater. Sci.: Mater Med.* 1992; **3**:19-27.
14. B.A.M. Venhoven, A.J. de Gel and C.L. Davison. Light initiation of dental resins. Dynamics of the polymerization. *Biomaterials.* 1996; **17**: 2313-2318.
15. M. Navarrete, M. Villagrán. Loss factor determination of composite laminates by PA technique. *Rev. Scientific Instruments.* 2003; **74**(1) : 479-481.
16. Navarrete M., Serrania F., Villagrán-Muniz, Bravo J., Guinovart R., Rodríguez R. An experimental numerical technique for evaluating the elastic constants of unidirectional laminates by optoacoustic method: comparison with some theoretical results. *Mech Adv Mater Structure* 2002; **9**: 157-173.
17. Patel C.K.N., Tam A.C. Optoacoustic spectroscopy of liquids. *Appl Phys Lett.* 1979; **34**: 467.
18. F. Rivera-Torres, M. Navarrete, R. Vera-Graziano, H. Sobral, Study of the polymerization process of (Bis-GMA/TEGDMA copolymer resin by correlations of photoacoustic signals. *Journal De Physique IV, France* 1005; **125**: 761-763.
19. Larry L. Hench and June Wilson Editors. *An Introduction to Bioceramics.* World Scientific, Ad. Series in Ceramic Vol. 1. Jan 1993. 386 pp. World Scientific Publisher Company.
20. Boyer, Ward E. *Hardness testing*, Edit. ASM International, 4<sup>a</sup> Ed. 1995, EUA.

21. Luis Omar Becerra Santiago, Felix Peste Sandoval. Determinación de la densidad en sólidos y líquidos. Publicación técnica CNM-MMM-PT-002. CENAM. Diciembre 2002.
22. Veronica Mucci, Gustavo Arenas, Ricardo Ducho-Wicz, Wayne D. Cook and Claudia Valle. Influence of thermal expansion on shrinkage during photopolymerization of dental resin based on Bis-GMA/TEGDMA. *Dental Materials*. 2009; **25**(1):103-114.
23. Agathopoulos S., Tulyaganov D.U., Ventura J.M.G., Kannan S., Karakussides M.N., Ferreira J.M.F. Formation of hydroxyapatite onto glasses of the CaO.MgO-SiO<sub>2</sub> system with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additives. *Biomaterials*. 2006; **26**: 1832-1840.
24. Dupraz A.M.P., Meer S.A.T., De Wijn J.R. Biocompatibility screening of silane-treated hydroxyapatite powders, for use as filler in resorbable composites. *J Mater Sci.: Mat in Med*. 1996; **7**:731-738.
25. Subir Debnath, Stephanie L. Wunder, John I. McCool, George R. Baran. Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dental Materials*. 2003; **19**: 441-448.
26. Soo-Jin Park and Ki-Sook Cho. Filler-elastomer interactions-Influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites. *J Colloid Interface Sci*. 2003; **267**: 86-91.
27. M.J. Azzopardi and H. Arribart, In Situ FTIR Study of the Formation of an Organosilane Layer at the Silica/Solution Interface, *J. Adhesion*. 1994; **46**: 103-115.
28. Takashi Monde, Nobuyuki Nakayama, Koji Yano, Toshinobu Yoko, and Tadeo Konakahara. Adsorption Characteristics of silica gel Treated with Fluorinated Silylation Agents. *J Coll Interf Sci*. 1997; **185**: 11-118 .
29. M. Navarrete, F. Serrania, M. Villagrán-Muniz, J. Bravo, R. Guinovart, R. Rodríguez. AN Experimental-Numerical Technique for Evaluating the Elastic Constants of Unidirectional Laminates by the Optoacoustic Method: Comparison with Some Theoretical results. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 2002; **9**:157-173.



30. Raul W. Arcís, Anabel López-Macipe, Manuel Toledano, estrella Osorio, Rafael Rodríguez-Clemente, Jaime Murtra, María A. Fanovich, Concepción Domingo Pascual. Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. *Dental Materials*. 2002; **18**: 49-57.
31. M. Navarrete, F. Rivera Torres, R. Vera-Graziano, M. Villagrán Muniz. Evolution of the elastic modulus during photo-polymerization of the Bis-GMA/TEGDMA resin during by pulsed photoacoustic technique, *Journal De Physique IV France*. 2005; **125**: 749-751.
32. Surendra Singh, J. Lawrence Katz, J. Antonucci, R.W. Penn, and J.A. Tesk, The elastic properties of glass reinforced dental composites. *J Non-Crystalline Solids*. (1988); **102**: 112-116.



## ***4. Resultados y su discusión***

---

---

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. SÍNTESIS DEL Si-[Bis-GMA]

El Si-[Bis-GMA] sintetizado se caracterizó por diversas técnicas obteniéndose la siguiente información.

##### 4.1.1. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POR FTIR

La sililación del Bis-GMA involucra la sustitución del hidrógeno del OH<sup>-</sup> por el grupo (CH<sub>3</sub>)CH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -, (ver figura 3.1). Esta reacción se monitoreó por FTIR. El espectro del monómero Si-[Bis-GMA] obtenido y del Bis-GMA se muestran en la figura 4.1 para facilitar la comparación. La señal correspondiente al grupo OH<sup>-</sup> del Bis-GMA se observa claramente a 3442 cm<sup>-1</sup>, es una señal ancha e intensa que se reduce a una muy débil en el Si-[Bis-GMA].

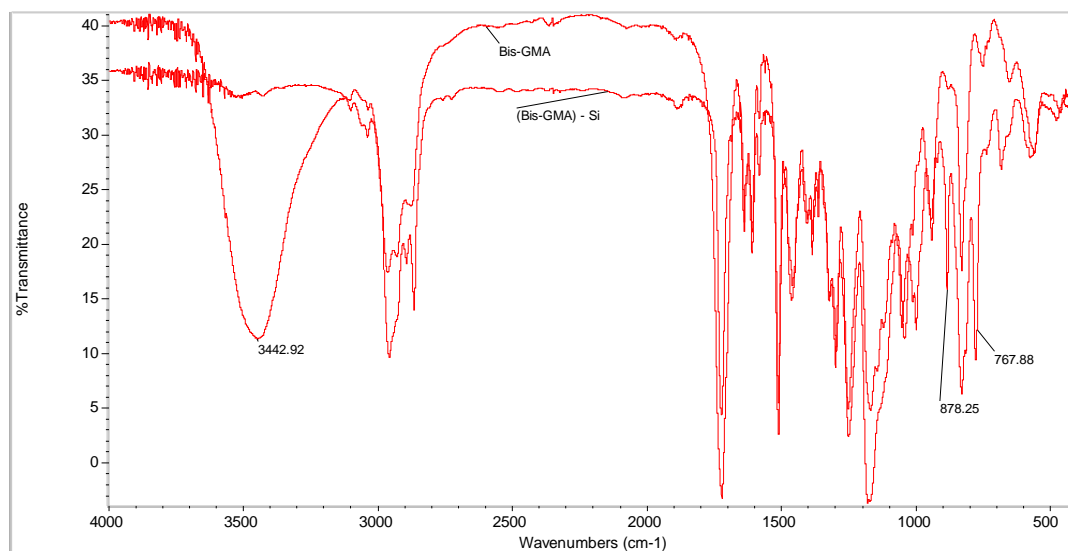


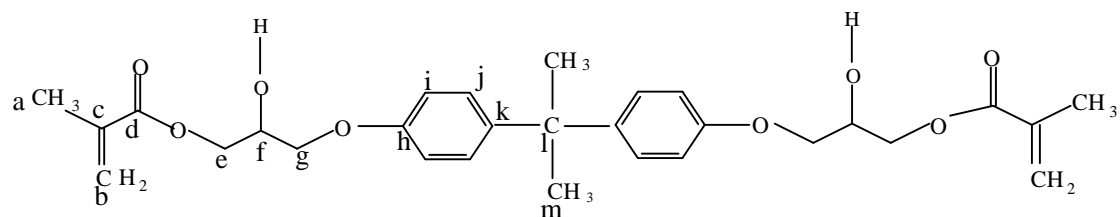
Figura 4.1. Espectro FTIR de los monómeros de Bis-GMA y Si-[Bis-GMA]. La señal correspondiente a OH<sup>-</sup> en el Bis-GMA a 3442.92 cm<sup>-1</sup> no está presente en el Si-[Bis-GMA].

El Si-[Bis-GMA] muestra una señal débil y ancha a  $3511\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a trazas de aminas, que no se lograron eliminar en el proceso de purificación por cromatografía de columna. Sin embargo, la región del espectro entre  $1250$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$  no muestra señales de aminas aromáticas ni de  $\text{Cl}^-$  por abajo  $660\text{ cm}^{-1}$  hecho que sugiere que el proceso de purificación se realizó con éxito. Por otro lado, las señales a  $1251\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones del enlace Si-C en el  $(-\text{Si}-\text{CH}_3)$ , mientras que las que están a  $800$  y  $880\text{ cm}^{-1}$  corresponden al enlace  $(-\text{Si}-\text{O}-)$  que se encuentran en el grupo  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ .<sup>1</sup> La señal del enlace  $-\text{C}=\text{C}-$  en el grupo vinilo  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  es claramente observada a  $1638\text{ cm}^{-1}$  sugiriendo que no hay reacción de los dobles enlaces durante la sililación.<sup>2</sup> La estructura de ambos monómeros, Bis-GMA y Si-[Bis-GMA] se complementa a continuación con base a los resultados obtenidos por NMR.

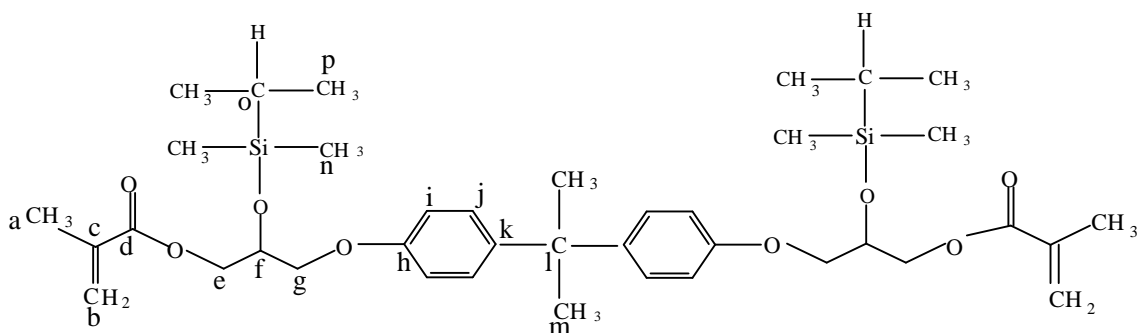
#### 4.1.2. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ y $^1\text{H}$

##### 4.1.2.1. ANÁLISIS POR $^{13}\text{C}$ -NMR

Los carbonos del Bis-GMA y del Si-[Bis-GMA] se identificaron por medio de letras en la figura 4.2 para facilitar la interpretación. Se puede observar que ambas estructuras son simétricas por lo que la identificación de los átomos se facilita. Los átomos de carbono en el grupo  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$  del Si-[Bis-GMA] se indican por las letras *n*, *o* y *p*.



**Bis-GMA**



**Si-(Bis-GMA)**

Figura 4.2. Identificación de los átomos de carbono para su análisis por  $^{13}\text{C}$ -RMN.

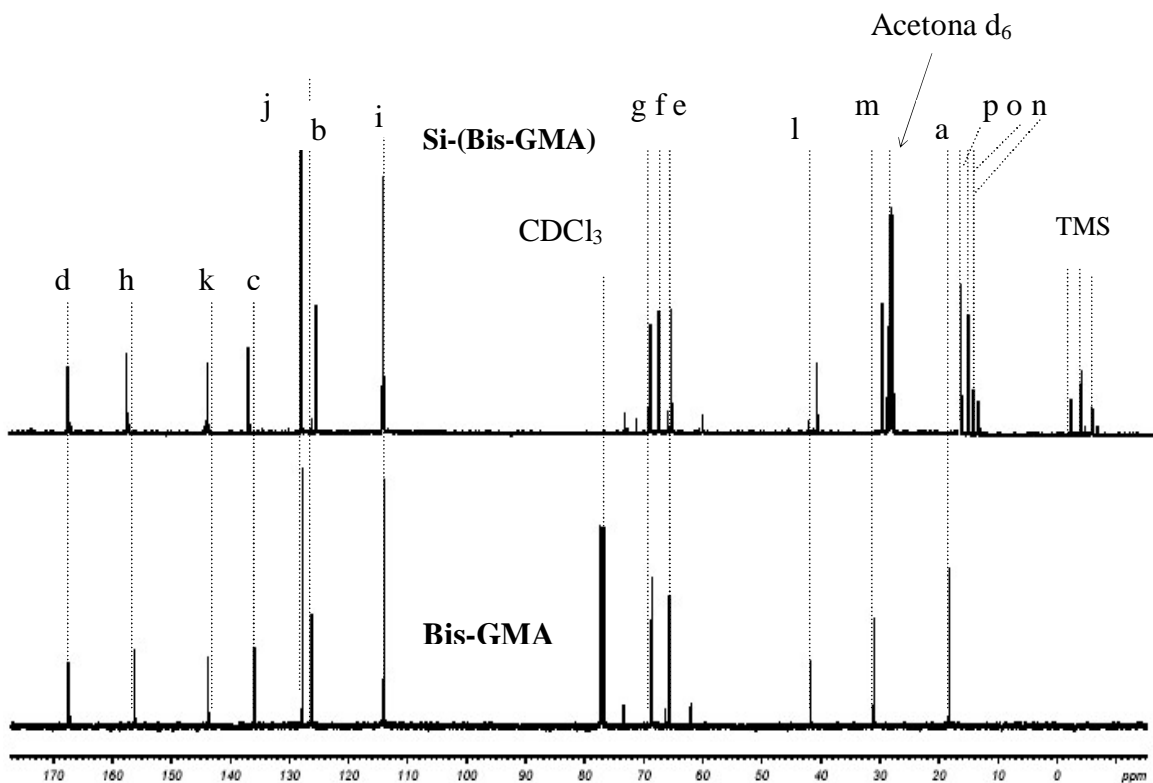


Figura 4.3. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN, de ambos monómeros Bis-GMA y Si-[Bis-GMA].

Analizando el desplazamiento químico de cada átomo en las estructuras, figura 4.3, se puede observar que hay señales que no cambian debido a la sililación del Bis-GMA, (ver Tabla 4.1). Observando el carbono *f* en el Bis-GMA, que se encuentra unido a un hidroxilo (OH<sup>-</sup>), presenta un desplazamiento de 68.29 ppm, cuando su hidrógeno es sustituido por el grupo dimetil-isopropil-siloxi su señal prácticamente no cambia. El Si-[Bis-GMA] presenta los desplazamientos químicos de los carbonos *n*, *o* y *p* que obviamente no están presentes en el Bis-GMA. También puede observarse que el silicio del Si-[Bis-GMA] ejerce gran influencia en los carbonos *n*, *o* y *p* cuyo desplazamiento químico tiende a campos altos. Estos resultados confirman que la reacción de sililación esperada si se llevó a cabo.

Tabla 4.1. Señales de los carbonos en el Bis-GMA y Si-[Bis-GMA] por <sup>13</sup>C-RMN.

Átomo de carbono en la molécula	Desplazamiento químico ( $\delta$ ) en ppm	
	Bis-GMA	Si-[Bis-GMA]
a	18.34	18.34
b	126.26	126.26
c	135.74	135.74
d	167.28	167.28
e	65.58	65.58
f	68.29	69.29
g	68.69	68.69
h	156.01	156.40
i	114.10	114.00
j	127.93	127.99
k	143.59	143.91
l	41.93	41.89
m	31.24	31.21
n	-	14.27
o	-	14.63
p	-	17.05

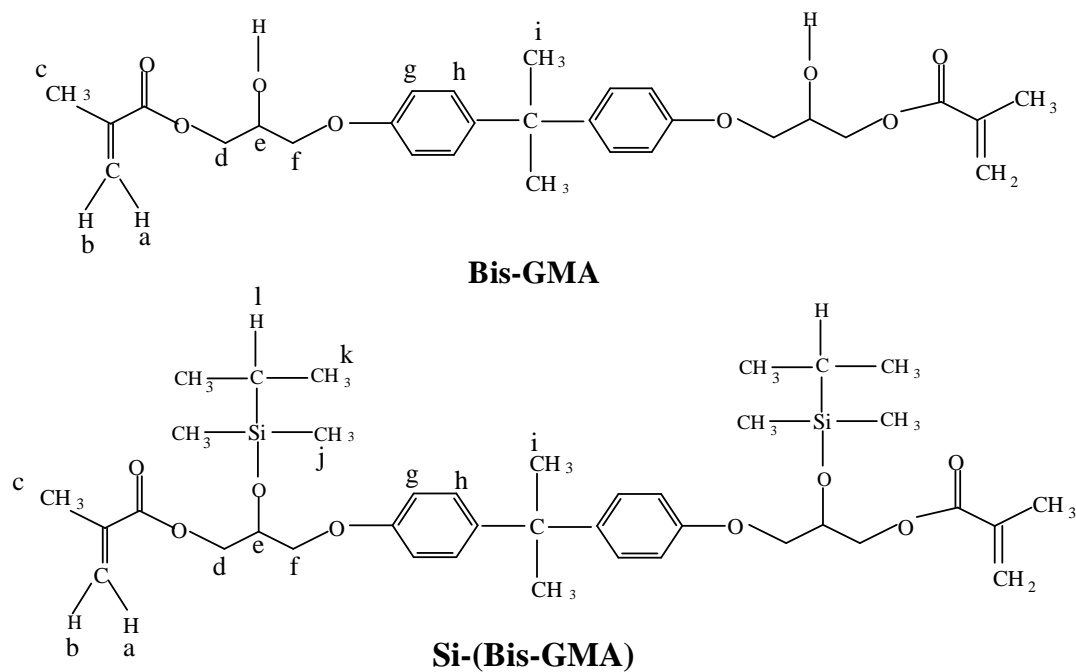
4.1.2.3. ANÁLISIS POR  $^1\text{H}$ -RMN

Figura 4.4. Identificación de los átomos de carbono con hidrógeno para su análisis por  $^1\text{H}$ -RMN.

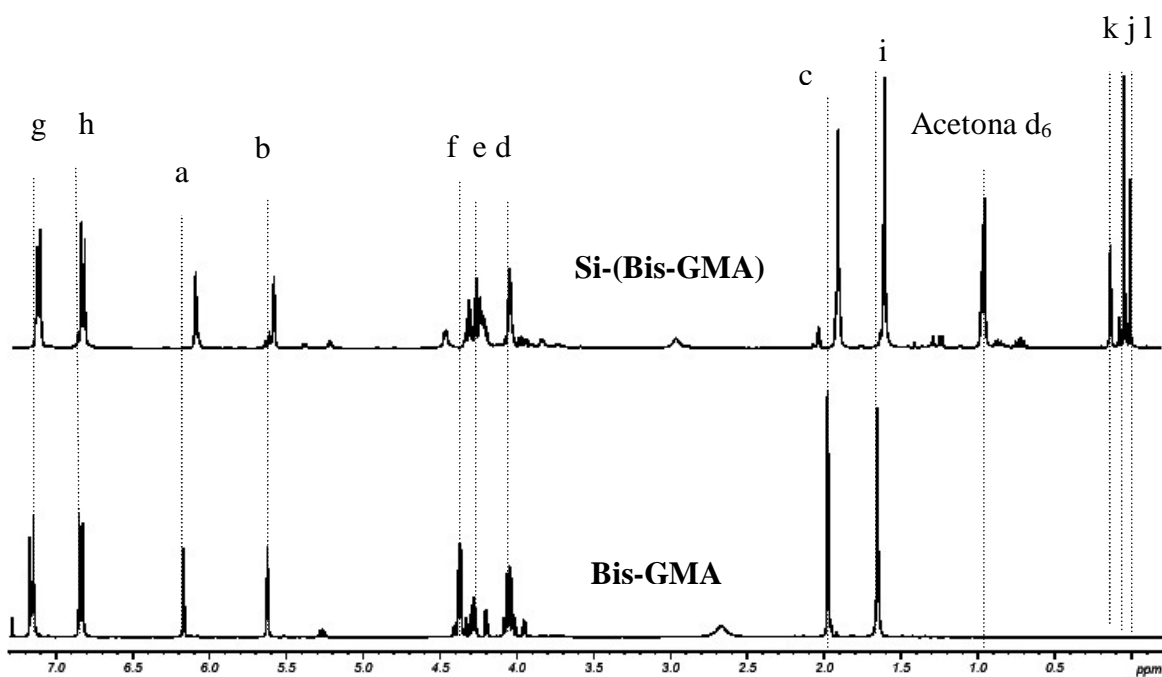


Figura 4.5. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de los monómeros Bis-GMA y Si-[Bis-GMA].

El protón *d* presenta un desplazamiento de 4.38 ppm, figura 4.5, en el Bis-GMA, después de la sililación se obtiene la molécula Si-[Bis-GMA], en ella, dicha señal se conserva, pero disminuye de intensidad, por lo que se considera que éste protón es importante para determinar si ha ocurrido el proceso de sililación. Sin embargo, en el Si-[Bis-GMA] se encuentran los protones *j* ( $\delta = 0.05$  ppm), *k* ( $\delta = 0.10$  ppm), y *l* ( $\delta = 0.20$  ppm), cuyos desplazamientos químicos son muy cercanos a cero, hecho que demuestra que el proceso de sililación ha ocurrido satisfactoriamente. La tabla 4.2, muestra los desplazamientos químicos entre ambos monómeros.<sup>3-5</sup>

Tabla 4.2. Señales de los protones en el Bis-GMA y Si-[Bis-GMA] por <sup>1</sup>H-RMN.

Átomo de carbono en la molécula	Desplazamiento químico ( $\delta$ ) en ppm	
	Bis-GMA	Si-[Bis-GMA]
a	6.19	6.16
b	5.62	5.59
c	1.97	1.97
f	4.04	3.95
e	4.28	4.27
d	4.38	4.37
g	7.17	7.15
h	6.84	6.84
i	1.65	1.65
j	-	0.05
k	-	0.10
l	-	0.20

#### 4.1.2.3. ANÁLISIS POR <sup>29</sup>Si-NMR

Los resultados del estudio por <sup>29</sup>Si-NMR confirman la estructura del Si-[Bis-GMA]



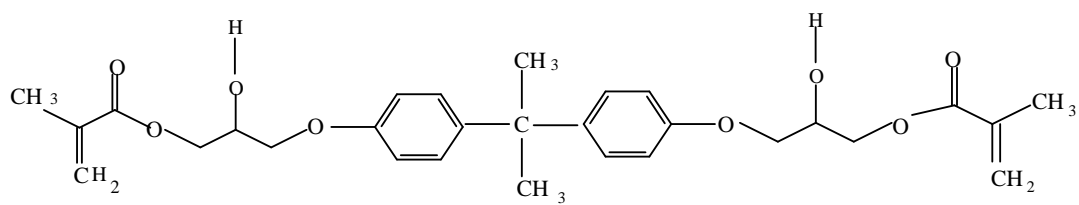
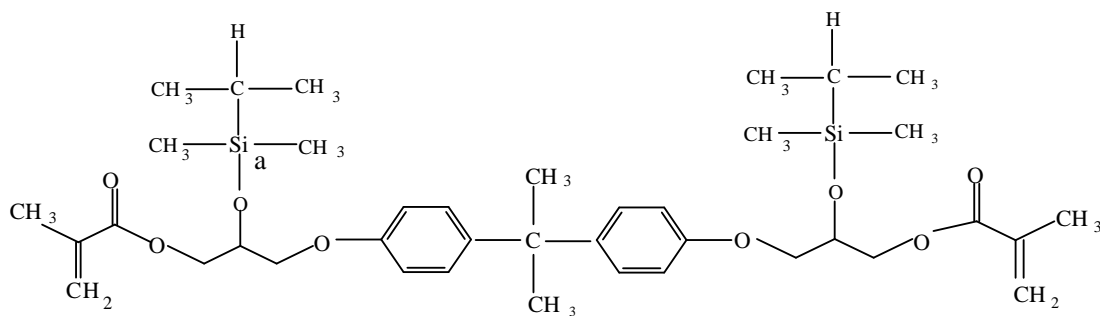
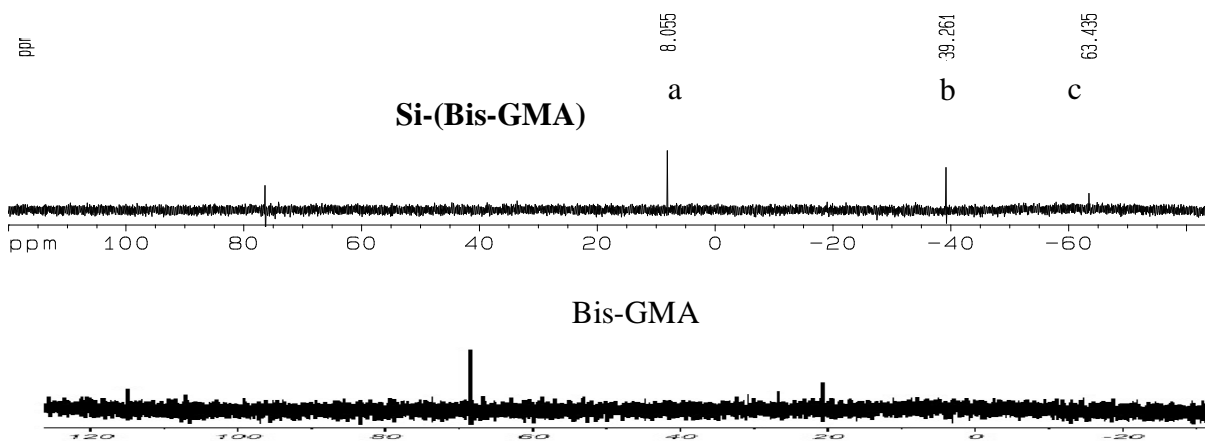
**Bis-GMA****Si-(Bis-GMA)**Figura 4.6. Identificación de los átomos de silicio para su análisis por  $^{29}\text{Si}$ -NMR.Figura 4.7. Espectro  $^{29}\text{Si}$ -NMR, del Bis-GMA y Si-[Bis-GMA].

Tabla 4.3. Señales de los átomos de silicio en los monómeros Bis-GMA y Si-[Bis-GMA] por  $^{29}\text{Si-NMR}$ .

Átomo de carbono en la molécula	Desplazamiento químico ( $\delta$ ) en ppm	
	Bis-GMA	Si-[Bis-GMA]
a	-	8.68
b	-	-39.4
c	-	-64.0

El espectro de  $^{29}\text{Si-NMR}$ , figura 4.7, confirma la reacción de sililación del Bis-GMA. El desplazamiento a 8.00 ppm en el Si-[Bis-GMA] corresponde al Si del grupo dimetil-isopropil-siloxi,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$ , que substituyó al hidrógeno del grupo  $\text{OH}^-$  en el Bis-GMA.<sup>6</sup> El desplazamiento químico reportado para el grupo  $\text{R}_3\text{Si-O-}$  esta a -39.4 ppm.

#### 4.1.3. PRUEBAS DE VISCOSIDAD

Los resultados muestran una reducción en la viscosidad de los monómeros con pequeños incrementos de temperatura, en este sentido, Kalachandra<sup>7</sup>, reporta una viscosidad de 1200 Pa.s para el Bis-GMA y de 2.7 Pa.s para el Si-[Bis-GMA] ambos a 20 °C. En este trabajo se obtuvo un valor de 1232.5 Pa.s para el Bis-GMA y de 2.39 Pa.s para el Si-[Bis-GMA], ambos a 20 °C. Estos resultados muestran que al aumentar la temperatura hay un abatimiento de la viscosidad.

Como se muestra en la sección 4.2.4, al sililar el Bis-GMA se obtiene un monómero, Si-[Bis-GMA], con carácter hidrofóbico debido a que el grupo  $\text{OH}^-$  del Bis-GMA puede formar enlaces con grupos  $\text{OH}^-$ ,  $\text{-C=C-}$ ,  $\text{NR}_3$ , etc., entre ellas el agua<sup>6</sup>. En el Si-[Bis-GMA] el H del grupo  $\text{OH}^-$  se substituyó por  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}$  que es hidrofóbico, pero subsiste una escasa naturaleza hidrofílica impartida por los grupos metacrílicos localizados en los extremos de la molécula.

La alta viscosidad del Bis-GMA se explica con base en la capacidad que tienen los grupos OH<sup>-</sup> y CH(CH<sub>3</sub>)=CH- para formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares. El Si-[Bis-GMA] tiene muy baja capacidad de formar enlaces de hidrógeno y en consecuencia su viscosidad es menor a la del BIS-GMA.

El Si-[Bis-GMA] presenta otras características, por ejemplo, su volumen libre medio se incrementa con respecto al del Bis-GMA debido a que el dimetilisopropilsiloxi es un grupo lateral voluminoso. La gran flexibilidad de la molécula se debe a que los grupos metilo del dimetil-isopropil-siloxi no generan enlaces puentes de hidrógeno intra o intermolecular. Otro factor que también influye en la baja viscosidad es la baja energía del enlace Si-C y Si-O que permiten la rotación de esta sección de la estructura molecular, logrando que estos grupos sirvan de “lubricantes” para la molécula, facilitando así el deslizamiento molecular. Estas características hacen Si-[Bis-GMA] un monómero de baja viscosidad.<sup>8</sup>

## **4.2. ABSORCIÓN DE AGUA**

En esta sección se analiza la capacidad de absorción de agua de los monómeros (Bis-GMA) y Si-[Bis-GMA] y de sus respectivos polímeros.

### **4.2.1. EN MONÓMEROS**

El agua absorbida por los monómeros es mostrada en la tabla 4.4 así como su porcentaje en peso de oxígenos, WPO, enlazados químicamente a la molécula.<sup>7,9</sup>

Tabla 4.4. Agua Absorbida,  $M_s^m$ , y porcentaje en peso de oxígeno, WPO, de monómeros acrílicos.

Monómero	Agua Absorbida $M_s^m$ , %w/w	WPO %
TEGDMA	5.20	33.5
Bis-GMA	1.6	25.0
Bis-GMA/TEGDMA 70/30 % w/w	3.4	28.0
Si-(Bis-GMA)	1.0	18.0

El agua absorbida,  $M_s^m$ , (ver Tabla 4.4) concuerda con los datos reportados por Kalachandra,<sup>9</sup> como se puede observar, el agua absorbida se incrementa con el WPO. Entre los monómeros estudiados el TEGDMA muestra el mayor valor de  $M_s^m$  y WPO. El agua absorbida se relaciona con los átomos de oxígeno disponibles para formar enlaces de hidrógeno. Es el TEGDMA quién contiene el mayor número de átomos de oxígeno susceptibles de formar enlaces de hidrógeno.<sup>7,10</sup> En la mezcla de Bis-GMA/TEGDMA el agua absorbida (3.4 % w/w) y el WPO (28%) es casi proporcional al contenido de TEGDMA. Se hace notar que el Si-[Bis-GMA] muestra el más bajo porcentaje de agua absorbida (1 % w/w), así como de WPO (18%).

Siendo el Si-[Bis-GMA] menos viscoso que el Bis-GMA se especuló que se podría eliminar la necesidad de agregar TEGDMA. Ambos monómeros son muy sensibles a la temperatura. La viscosidad del Si-[Bis-GMA] disminuye a 1.11 Pa.s, mientras que el Bis-GMA baja a 842 Pa.s cuando la temperatura de prueba se incrementa de 20 °C a 25 °C. Así mismo, la posibilidad de formar un enlace de hidrógeno en el Si-[Bis-GMA] es mínima.<sup>7</sup> Otro beneficio de esta nueva estructura es que su carácter hidrofóbico reduce la absorción de agua tanto en el monómero como el polímero, disminuyendo así la posibilidad de inhibir la reacción de polimerización por la presencia de agua.<sup>9,11</sup>

#### 4.2.2. SORCIÓN DE AGUA EN POLÍMEROS (SORCIÓN Y DESORCIÓN)

La figura 4.8, muestra los resultados de las pruebas de absorción de agua en los polímeros en función del tiempo. El copolímero [(Bis-GMA)/TEGDMA] absorbe 4.7 % menos agua que la mezcla respectiva de monómeros. Se observó también que el monómero residual se difunde fuera del copolímero durante las pruebas de inmersión en agua, hecho previamente reportado.<sup>12</sup> Ahora bien, la masa de agua absorbida (sorción) es mayor a la pérdida de monómero residual, por ejemplo, la ganancia neta de la masa en el punto de equilibrio (después de 800 h) fue de 0.031 g/cc equivalente a 2.32 % w/w de la masa del polímero seco. Las interacciones de sus grupos hidroxilos y carbonilos del copolímero con el agua no son tan fuertes como en la mezcla de monómeros resultando en una reducción en la capacidad del polímero para absorber agua.

En contraste, en el polímero de Si-[Bis-GMA] hay una pérdida neta de masa debido a la disolución de monómero residual. Después de las pruebas de absorción de agua, la pérdida neta de masa al punto de equilibrio (después de 1000 h) fue de 0.027 g/cc, equivalente a 2.13 % w/w de la masa del polímero seco. Éste comportamiento contrasta con el del monómero de Si-[Bis-GMA] que absorbe 1 % w/w de agua. Estos resultados muestran la masa de agua que se absorbe al interior del polímero menos la masa de monómeros que se disuelven en agua durante la prueba. El polímero de Si-[Bis-GMA] si bien es cierto que es más hidrofóbico también es cierto que pierde mayor masa de la superficie la cuál es sustituida por moléculas de agua adsorbidas y otra porción absorbida. Mientras que el copolímero de [(Bis-GMA)/TEGDMA] está más entrecruzado y se disuelve menos por lo que solamente hay un incremento de masa debido al agua adsorbida en la superficie y otra porción menor que es absorbida.

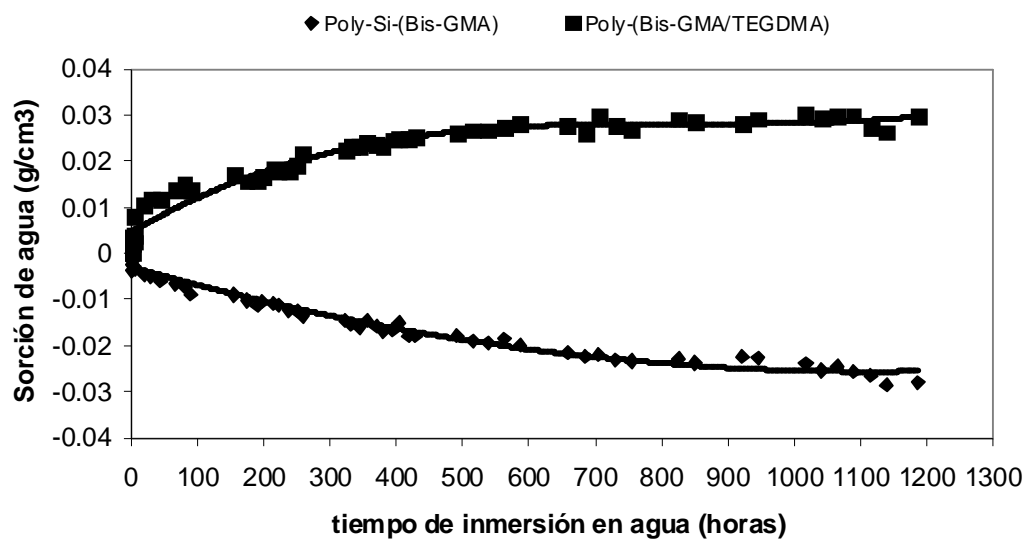


Figura 4.8. Sorción de agua en el poli[Si-(Bis-GMA)] y poli[(Bis-GMA)/TEGDMA] a 37 °C como una función del tiempo de inmersión.

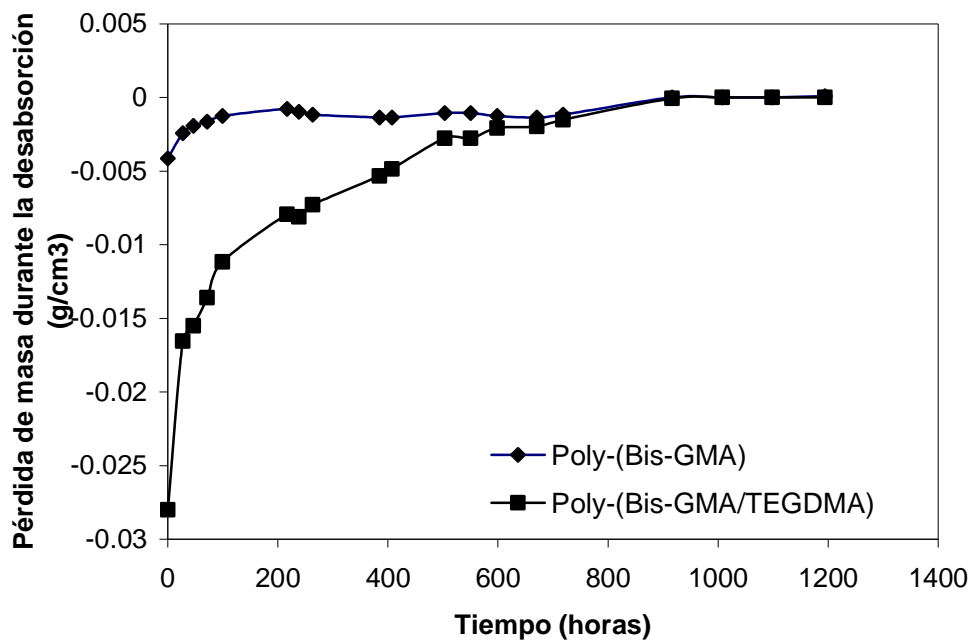


Figura 4.9. Proceso de desorción de agua en poli-[Si-(Bis-GMA)] y poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] a 37 °C.

La pérdida de masa durante el proceso de desorción  $M_D^p$ , se calculó con la ecuación 2.2, ahora  $M_D^p$  es la masa de la muestra al tiempo de equilibrio,  $t$ , es decir al tiempo en el cuál la muestra mantiene su masa constante y  $M_0$  es la masa de la muestra cuando inicia el proceso de desorción,  $V$  es el volumen de la muestra. Puede observarse en la figura 4.9, que la masa perdida por el poli-[Si-(Bis-GMA)] durante el proceso de desorción se da antes de las 200 horas, después las pérdidas de masa prácticamente no existen, debido a que se tiene una muestra en el equilibrio masa/solvente. Mientras que en el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] la pérdida de masa se prolonga hasta las 600 horas del proceso, posteriormente la muestra llega a su masa de equilibrio. Se puede observar que el poli-[Si-(Bis-GMA)] pierde la poca agua que absorbió previamente 0.005 g/cc, en tanto el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] pierde 0.028 g/cc, debido a que absorbió más agua.

El ajuste de los puntos experimentales en la gráfica se realizó de acuerdo a la segunda ley de Fick para difusión en una dimensión.<sup>10,13</sup> La cinética de absorción y desorción de agua para el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)] se muestran en las figuras 4.10 y 4.11 respectivamente. En la figura 4.10 se observa que la pendiente de la recta para el copolímero, a  $M_t/M_\infty \leq 0.5$  es mayor para la absorción que para la desorción, obteniéndose un coeficiente de difusión,  $D$ , de  $0.79 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en el proceso de absorción. A valores de  $M_t/M_\infty > 0.5$  se pierde la linealidad. Mientras que para la desorción los resultados son lineales a  $M_t/M_\infty \leq 0.6$  con una pendiente menor obteniéndose un coeficiente de difusión de  $0.20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , de ésta forma  $D_s \cong 4D_d$ . Para valores de  $M_t/M_\infty > 0.6$  se pierde la linealidad y los resultados se hacen parecidos al proceso de absorción, por lo que se considera que los procesos de difusión de agua en la absorción y desabsorción a relaciones de  $M_t/M_\infty \leq 0.5$  obedecen a mecanismos de difusión diferentes.

En cuanto al poli-[Si-(Bis-GMA)] se refiere, figura 4.11, la pendiente de las rectas a  $M_t/M_\infty \leq 0.5$  para la absorción y desorción de agua son similares, los respectivos coeficientes de difusión son  $0.20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  y  $0.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , observándose que  $D_s \cong 0.33D_d$ . Con base en estos resultados se adelanta que en ambos procesos el mecanismo de difusión en el poli-[Si-(Bis-GMA)] es prácticamente el mismo. En este caso la linealidad se extiende hasta valores de  $M_t/M_\infty \leq 0.8$ .<sup>14</sup>

Respecto al coeficiente de difusión durante la absorción de agua entre ambos polímeros, se observa que  $D_{\text{copolímero}} \cong 4D_{\text{homopolímero}}$ , para la desorción de agua la relación es  $D_{\text{copolímero}} \cong 0.33D_{\text{homopolímero}}$ .

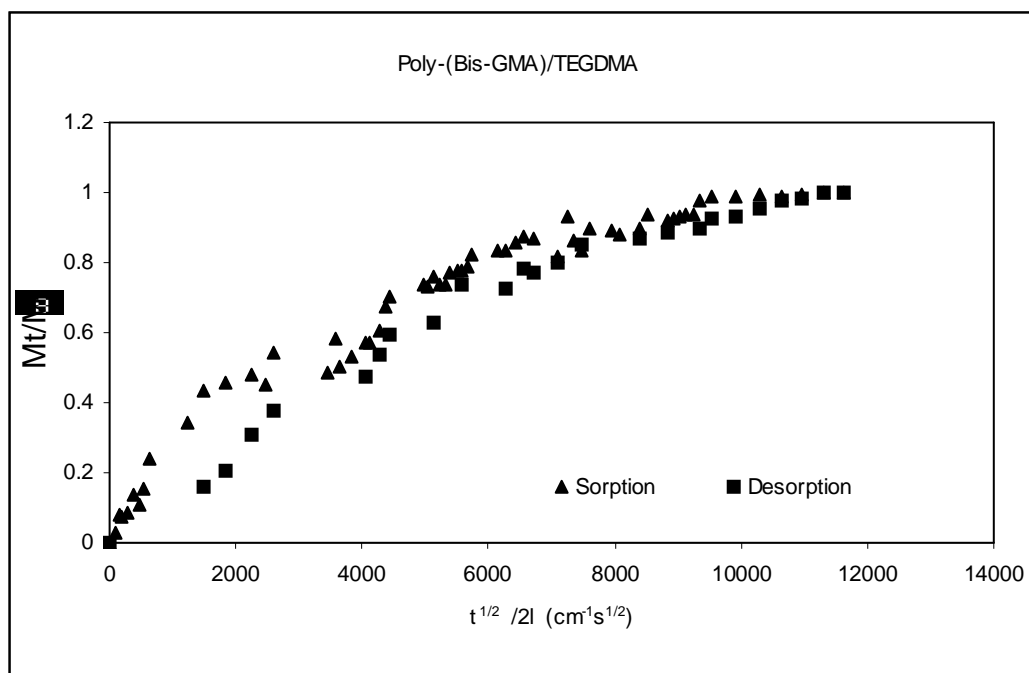


Figura 4.10. Cambio relativo del peso del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] en función del tiempo de inmersión en agua, a 37 °C. (▲) sorción, (■) desorción.

Correlacionando la estructura del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)] a través de sus coeficientes de difusión, se observa que el  $D_s$  del copolímero respecto al homopolímero es mayor debido a la naturaleza hidrofílica y ácida de los grupos  $\text{OH}^-$  de las unidades repetitivas del Bis-GMA,<sup>15</sup> lo que facilita



la absorción de agua, respecto al homopolímero sililado. Las moléculas del copolímero presentan menor movilidad debido a los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares promovidos por el OH<sup>-</sup> del Bis-GMA y los grupos -O- y metacrílatos que no reaccionaron.<sup>16</sup> Durante el proceso de absorción las moléculas de agua son atrapadas por estos grupos, promoviéndose un hinchamiento del copolímero.<sup>17</sup>

En el poli-[Si-(Bis-GMA)] este efecto es mucho menor debido a la ausencia de grupos OH<sup>-</sup> por lo que el D<sub>s</sub> del homopolímero es menor respecto al copolímero.<sup>17</sup> La diferencia en el D<sub>d</sub> entre ambos polímeros refleja que el mecanismo de desorción de agua está influenciado por la capacidad que tiene el copolímero para fijar las moléculas de agua a través de los grupos ya mencionados, pero también por la masa de monómeros sin reaccionar que se disuelven en el agua, cantidad que se incrementa en el poli-[Si-(Bis-GMA)] por carecer de una molécula entrecruzante como el TEGDMA.<sup>17-20</sup>

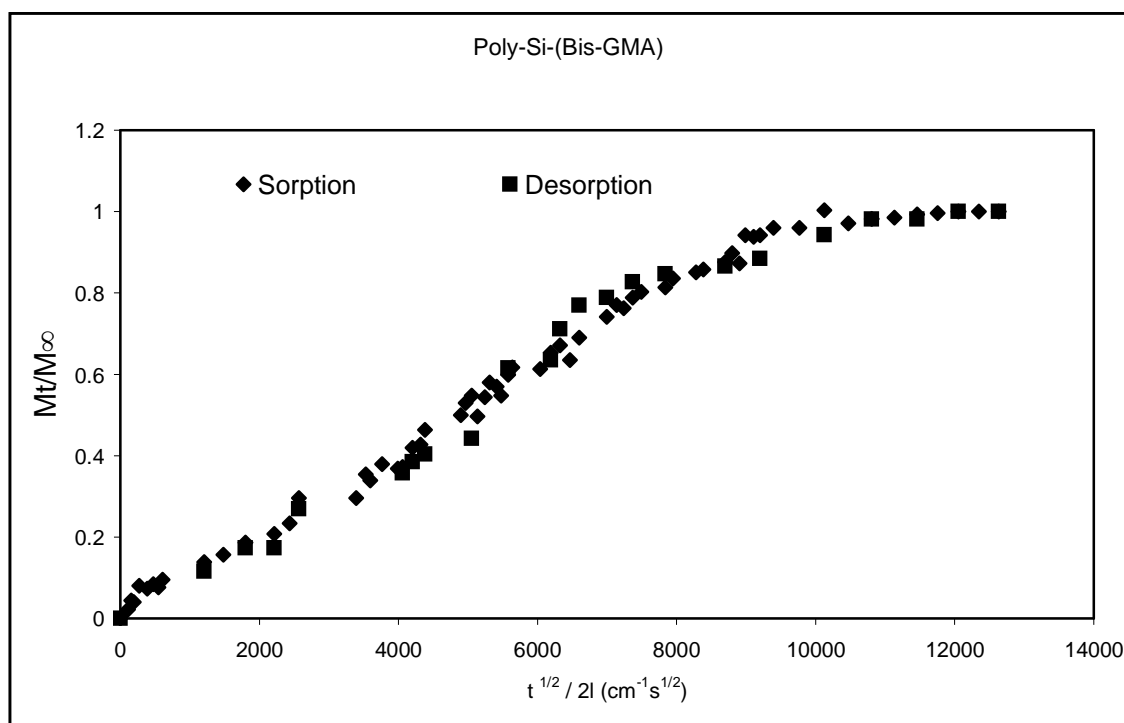
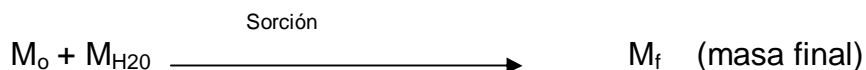
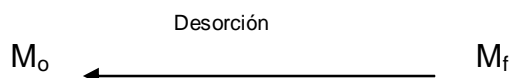


Figura 4.11. Cambio relativo de peso del Poli-[Si-(Bis-GMA)] en función del tiempo durante la inmersión en agua a 37 °C. (♦) sorción (■) desorción.

Los resultados en las curvas de absorción y desabsorción de agua tienen implícitos un factor debido a la pérdida de masa de monómeros sin reaccionar.



$$M_f = M_o + M_{H_2O} - M_{\text{mon}} \text{ (} M_{\text{mon}} \text{ es el monómero liberado)}$$



Pese a ello hay una ganancia neta de masa en el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y una pérdida neta en el poli-Si-[Bis-GMA] (ver figura 4.8). Los coeficientes de difusión de los polímeros estudiados y de otros polímeros similares se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Coeficientes de difusión de sorción y desorción de agua de polímeros.

Resina polimerizada	Temperatura °C	Tiempo de curado (s)	Sorción de agua al equilibrio (% w/w)	Coeficiente de difusión (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) Sorción	Coeficiente de difusión (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) Desorción
Bis-EMA <sup>a</sup>	-	80	1.14±0.06	1.99x10 <sup>-8</sup>	3.00x10 <sup>-8</sup>
PCDMA <sup>a</sup>	-	80	2.45±0.06	2.47x10 <sup>-8</sup>	3.14x10 <sup>-8</sup>
TEGDMA <sup>b,c</sup>	37	-	1.86	1.14x 10 <sup>-8</sup>	1.14x10 <sup>-8</sup>
Bis-GMA <sup>b,c</sup>	37	-	2.8	0.6x10 <sup>-8</sup>	0.6x10 <sup>-8</sup>
[Bis-GMA/TEGDMA] 70/30 % w/w	37	30	2.32	0.8x10 <sup>-8</sup>	0.2x10 <sup>-8</sup>
[Si-(Bis-GMA)]	37	30	- 2.6	0.2x10 <sup>-8</sup>	0.2x10 <sup>-8</sup>

<sup>a</sup> [21], <sup>b</sup> [13], <sup>c</sup> [22]

En este trabajo se observó que la sorción de agua en los polímeros es proporcional al WPO excepto para el poli-[Si-(Bis-GMA)], como se indica a

continuación. poli-[Bis-GMA] > poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] > poli-[TEGDMA]. En contraste, el poli-[Si-(Bis-GMA)] pierde algo de peso.

Como puede observarse en la tabla 4.5 el coeficiente de difusión para la sorción,  $D_s$ , decrece como se indica a continuación: PCDMA > BIS-EMA > poli[TEGDMA] > poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] > poli-[Bis-GMA] > poli-[Si-(Bis-GMA)]. Mientras que el coeficiente de difusión para la desorción,  $D_d$ , varía de la siguiente forma: PCDMA > BIS-EMA > poli-[TEGDMA] > poli-[Bis-GMA] > poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] > poli-[Si-(Bis-GMA)]. El Poli-[Si-(Bis-GMA)] tiene el menor valor de  $D_s$  y  $D_d$  en comparación a las otras resinas polimerizadas.

#### 4.2.3. CONVERSIÓN DE MONÓMEROS.

El poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] (70/30 % w/w), mostró una solubilidad en agua (1.375 % w/w) más baja que el poli-[Si-(Bis-GMA)] (2.63 % w/w). Este comportamiento es atribuido a la alta conversión del monómero incluyendo el extensivo entrecruzamiento químico del copolímero, que promueve el TEGDMA.<sup>13</sup> En el poli-[Si-(Bis-GMA)] el monómero residual es aparentemente mayor y más fácilmente se difunde debido a que su grado de entrecruzamiento químico es muy bajo.

La reacción de foto-polimerización de los dimetacrilatos estudiados es muy rápida pero puede ser afectada por las condiciones de reacción específicas tales como tiempo de foto-activación, intensidad del haz luminoso, profundidad efectiva de foto-activación, y presencia de agua. Durante el entrecruzamiento algunas moléculas de monómero son aislados por las cadenas limitando su movilidad y posibilidad de reaccionar.<sup>17,22,23</sup> Sin embargo, después de polimerizar y, en presencia de agua, el monómero residual emigra hacia la superficie del polímero y se transfiere al medio acuoso.

Durante la foto-polimerización de dimetacrilatos, tales como la mezcla de Bis-GMA y TEGDMA, se ha observado que hay una alta rapidez de reacción inicial

seguida de una desaceleración al final de la reacción.<sup>23</sup> Esta característica se explica en términos de la relativa reactividad de cada grupo acrílico en cada una de las moléculas, así como del efecto posterior de los grupos metacrilatos que no reaccionan durante el proceso de foto-polimerización. En consecuencia, la cantidad de monómero residual es mayor al esperado, ahora bien, muchos grupos acrílicos libres reaccionan lentamente después de que termina el tiempo de foto-polimerización (post-curado).<sup>22</sup>

#### **4.2.4. CARACTERÍSTICAS DE LAS SUPERFICIES EN POLÍMEROS.**

##### **4.2.4.1 ÁNGULOS DE CONTACTO.**

Las interacciones interfaciales se analizaron por medio de los ángulos de contacto por los métodos estático y dinámico. Se usó un goniómetro para obtener ángulos de contacto estáticos, colocando gotas de agua en la superficie de los polímeros sintetizados. Los ángulos de contacto dinámicos en función del tiempo de inmersión en agua se determinaron por el método de Wilhelmy.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.12. El ángulo de contacto en avance,  $\theta_A$ , del poli-[Si-(Bis-GMA)] fue superior a  $90^\circ$ , indicando que la superficie es altamente hidrofóbica. Se puede observar que,  $\theta_A$ , decae al aumentar el tiempo de inmersión de la muestra. Después de las primeras 180 h  $\theta_A$  decae a gran rapidez hasta los  $70^\circ$ .

Inicialmente el ángulo de contacto en avance  $\theta_A$ , del poli-[(Bis-GMA/TEGDMA)] fue de  $80^\circ$  indicando que tiene un comportamiento parcialmente hidrofóbico. Se puede observar en la figura 4.12 que  $\theta_A$  decae conforme el tiempo de inmersión en agua aumenta. Durante las primeras 180 horas  $\theta_A$  decae rápidamente, pero después lo hace lentamente hasta las 480 horas.

El ángulo de contacto en avance,  $\theta_A$ , es altamente reproducible en superficies hidrofóbicas (superficies de baja energía) lo que también se observó en este estudio. Los resultados mostrados en la figura 4.12 sugieren que la superficie de ambos polímeros se hace menos hidrofóbica debido a un intercambio entre el monómero residual y el agua cuando ésta se difunde al interior del polímero. Debido a que ambos polímeros son amorfos (como se muestra más adelante), los espacios entre los segmentos del polímeros (volumen libre) facilitan la difusión molecular.<sup>15</sup>

La disminución en el ángulo de contacto sugiere que hay un reacomodo molecular en la superficie del polímero que permite a los grupos metacrilatos, hidroxilos, -O- orientarse hacia la fase acuosa. Como resultado de esta orientación molecular se reduce el carácter hidrofóbico de la superficie en ambos polímeros.<sup>24</sup>

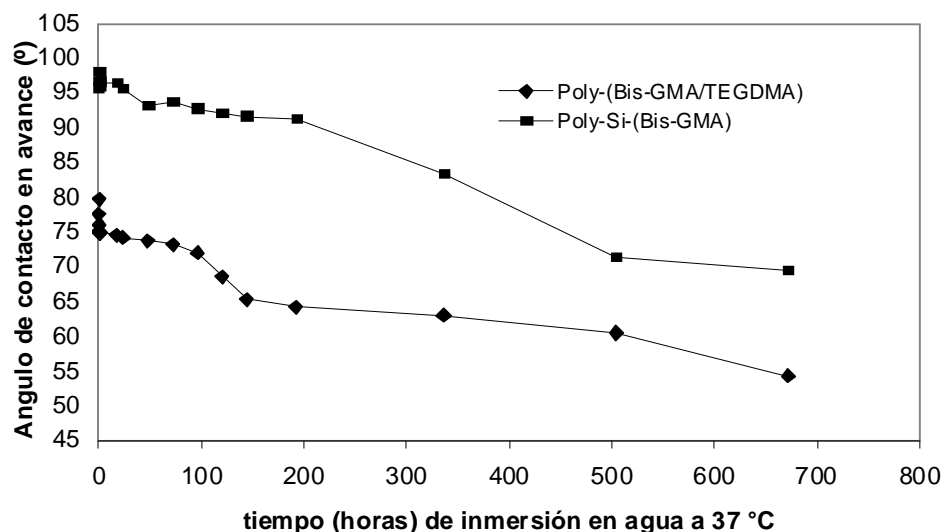


Figura 4.12. Ángulo de contacto de avance en función del tiempo de inmersión en agua del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)] a 37 °C.

#### 4.2.4.2. RUGOSIDAD Y HOMOGENEIDAD DE SUPERFICIE DE POLÍMEROS

Se ha observado que existen diferencias entre los ángulos de contacto de avance y retroceso, de agua sobre una superficie sólida, a temperatura y volumen de gota constantes. Esta diferencia, llamada histéresis del ángulo de contacto,  $\theta_H$ , (ec. 6 capítulo 3), se atribuye a la rugosidad y heterogeneidad química de la superficie. Rugosidades por arriba de  $0.5 \mu\text{m}$  producen histéresis.<sup>2,24</sup>

La heterogeneidad química en la superficie se refleja en una heterogeneidad en la energía de la superficie.

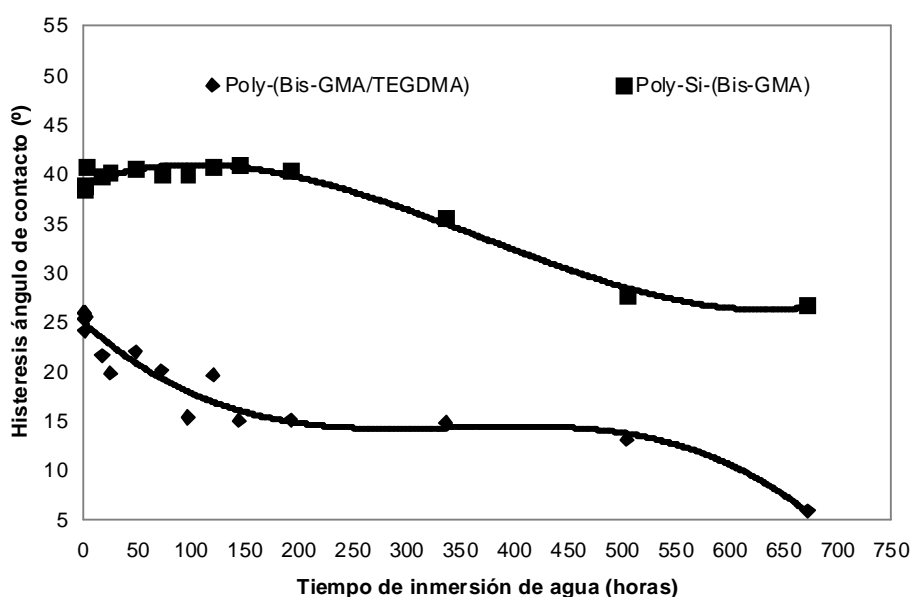


Figura 4.13. Histéresis del ángulo de contacto en función del tiempo de inmersión en agua del poli-[Bis-GMA/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)] a 37 °C.

En el caso de los polímeros analizados  $\theta_H$  es atribuida a la reorientación de los grupos hidrofílicos hacia la superficie. En la figura 4.13 puede observarse que  $\theta_H$  disminuye cuando el material se sumerge en agua por más de 200 horas. Este comportamiento es atribuido al intercambio de monómeros residuales y agua a través de la interfase polímero/agua, con el tiempo, la superficie del polímero tiende al equilibrio interfacial y en consecuencia la diferencia entre los ángulos de

contacto en avance y recesión es menor, por lo que se observa que los valores de,  $\theta_H$ , disminuyen.

De acuerdo a estos resultados, las superficies en ambos polímeros, inicialmente muestran valores significativos de  $\theta_H$ . para descartar un efecto de la rugosidad de superficie se analizaron las superficies por microscopía de fuerza atómica (AFM). La figura 4.14 muestra una imagen de la superficie de poli-[(Bis-GMA/TEGDMA)]. Se evaluó la rugosidad media en ambas muestras y resultó ser muy próxima entre ellas con un valor promedio de  $0.0566 \mu\text{m}$ , por lo que dichas superficies se consideran lisas.<sup>24</sup> Con base en lo anterior se concluye que la rugosidad no es la causa de altos valores en  $\theta_H$ . Luego entonces la diferencia entre los ángulos de contacto medidos al mismo volumen de gota estará en función de la homogeneidad química de la superficie la cuál se estudio por medio de RMN y FTIR,<sup>25</sup> los resultados discutidos anteriormente permiten considerar que las superficies de los polímeros son químicamente homogéneas. La heterogeneidad química de la superficie que genera altos valores en la histéresis del ángulo de contacto desaparece con el tiempo de inmersión de las muestras hasta virar a una homogeneidad química que incluye a sus superficies.

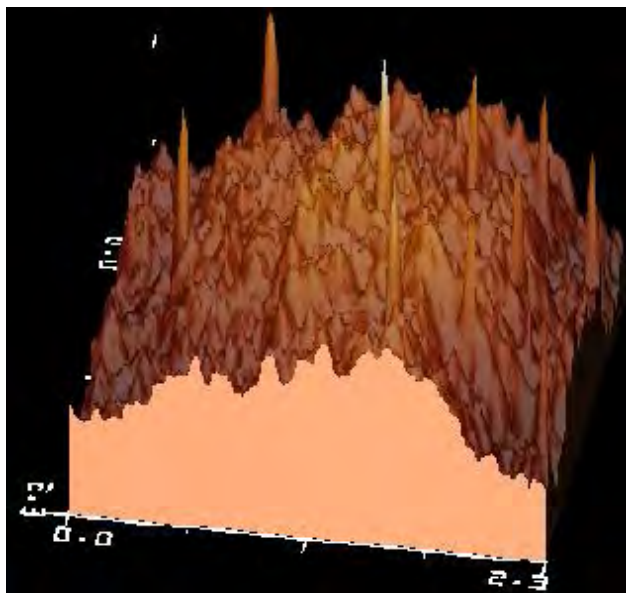


Figure 4.14. Imagen de la superficie del poli-[(Bis-GMA/TEGDMA)], área  $5.3 (\mu\text{m})^2$ .

#### 4.2.5. PROPIEDADES TÉRMICAS DE MONÓMEROS Y POLÍMEROS

Los análisis por DSC indican en ambos polímeros la presencia de la transición vítrea ( $T_g$ ), pero ninguno presentó punto de fusión ( $T_m$ ), lo que revela su estructura amorfa. La  $T_g$ , para el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA], como se esperaba es, muy similar a la reportada para el poli-[TEGDMA] y poli-[Bis-GMA], 65 °C y 67 °C respectivamente, tabla 4.6. Sin embargo, es notorio que la  $T_g$  del poli-[Si-(Bis-GMA)] sea cercana a la del poli-[Bis-GMA]. Esto puede ser un efecto de diferencias en el peso molecular ya que, al igual que las propiedades mecánicas de los polímeros, la  $T_g$  depende del grado de polimerización.<sup>3,22,23</sup>

Tabla 4.6  $T_g$  de monómeros y polímeros

Material	$T_g$ (° C) en monómeros	$T_g$ (° C) en Polímeros
TEGDMA	- 81.7 <sup>a</sup>	65.0 <sup>b</sup>
Bis-GMA	- 6.6 <sup>a</sup>	67.0 <sup>b</sup>
Bis-GMA/TEGDMA	- 46.0	65.75
Si-(Bis-GMA)	-44.0	65.06

<sup>a</sup> Citado en la referencia [26], <sup>b</sup> Citado en la referencia [13]

El efecto del agua absorbida en la  $T_g$  de ambos polímeros se muestra en la figura 4.15, en ambos casos la  $T_g$  disminuye con el agua absorbida (tiempo de inmersión), principalmente durante las primeras 100 h. Se observa que el cambio de valor de la  $T_g$  en el poli-[Si-(Bis-GMA)] es más pequeño que en el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA].

La presencia de TEGDMA en el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] induce el entrecruzamiento químico, e imparte más afinidad con el agua. Debido al carácter amorfo del copolímero, el agua se difunde con facilidad al interior del copolímero,<sup>16</sup> creando un efecto plastificante en el copolímero con lo que la  $T_g$  disminuye en aproximadamente 13 °C después de 500 horas de inmersión en agua, con ello se reduce el módulo elástico.<sup>21,26</sup>



El Poli-[Si-(Bis-GMA)] también es amorfo pero con baja probabilidad de entrecruzamiento químico. Llamó la atención el hecho de que siendo un polímero no soluble en agua, mostrara una pérdida neta de peso al estar inmerso en agua. Este efecto se debe a que el monómero residual emigra a la fase acuosa pero el agua no penetra al interior del polímero. Este polímero, tiene pocos grupos OH<sup>-</sup> disponibles, y por lo tanto, el efecto plastificante es pequeño en comparación con el copolímero; en resumen, y como se muestra en la figura 4.12, siendo el poli-[Si-(Bis-GMA)] más hidrofóbico que el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA], el efecto de absorción de agua tiene menor impacto en la T<sub>g</sub> respecto al copolímero, es decir, la disminución en la T<sub>g</sub> depende de la cantidad de agua absorbida. Cabe mencionar que la disminución observada en la T<sub>g</sub> por absorción de agua ésta en el mismo intervalo de otros polímeros acrílicos.<sup>21</sup>

Otros autores, explican este efecto por la presencia de heterogeneidades estructurales como consecuencia múltiples transiciones térmicas, radicales libres atrapados que no reaccionaron y que dan forma a moléculas residuales en las estructuras finales.<sup>4,22</sup> De acuerdo a nuestros resultados la estabilidad del Poli-[Si-(Bis-GMA)] en agua es mayor que la mostrada por el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA].

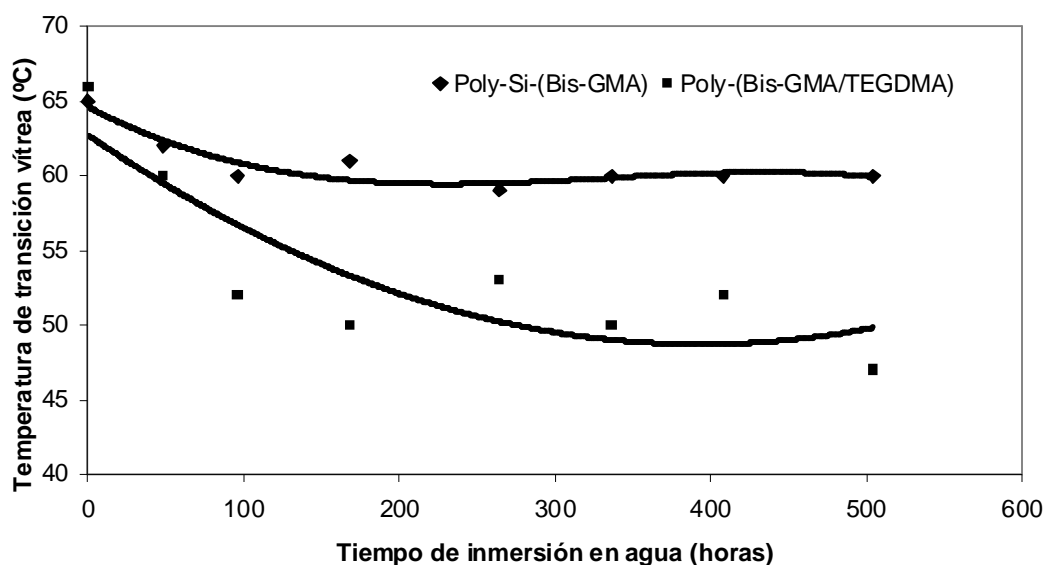


Figura 4.15. Temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, (°C) del poli-[Si-(Bis-GMA)] y el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] en función del tiempo de inmersión en agua (horas).

### 4.3. PROPIEDADES MECÁNICAS Y CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

El módulo elástico de los MCOOD se estudió por espectroscopia fotoacústica para determinar su evolución en función del tiempo de polimerización. Cabe mencionar en este espacio que se probó el proceso de fotopolimerización con el monómero de Si-[Bis-GMA], pero los resultados mostraron bajos rendimientos en la reacción por lo que se consideró que era necesario incorporar al TEGDMA como agente de entrecruzamiento. Los resultados se pueden comparar en el contexto en que se analizan los siguientes resultados.

#### 4.3.1. SISTEMA [(BIS-GMA)/TEGDMA]

En la figura 4.16 se muestra el módulo elástico longitudinal,  $E$ , en función del tiempo de irradiación. La técnica usada permite medir la evolución de  $E$  a partir de que se irradia la muestra. Justo antes de irradiar, tiempo cero, el módulo se indica como  $E_0$ . Se observa que  $E$  aumenta conforme la muestra polimeriza. El primer cambio de pendiente se observa a un tiempo cercano a los 80 segundos (2.7 GPa) indicando la transición del estado viscoso al viscoelástico, después se observa un cambio gradual de pendiente aproximadamente a los 200 segundos (3.2 GPa) donde la muestra pasa del estado viscoelástico al elástico, convirtiéndose en un vidrio. El módulo  $E$  continúa aumentando hasta alcanzar un estado estacionario después de los 800 segundos (3.5 GPa).

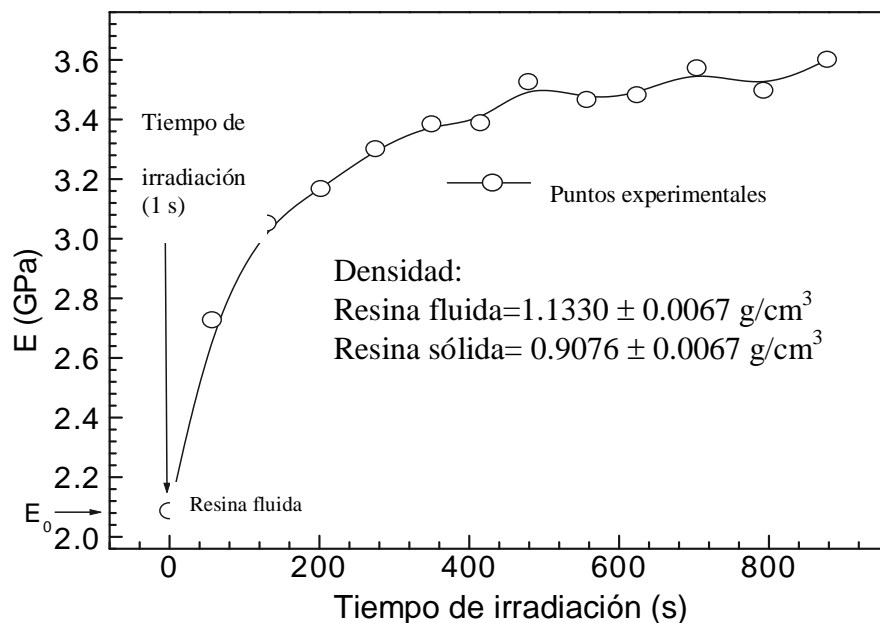


Figura 4.16. Evolución del módulo elástico, E, en función del tiempo de irradiación, obtenido por la técnica de PA para muestras de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] de 2 mm de espesor después de recibir un pulso de luz de 1 segundo de duración.

Para alcanzar la máxima conversión de los dobles enlaces metacrilatos de la molécula en ambos monómeros fue necesario irradiar la muestra con otros cinco pulsos de luz azul de 1 segundo de duración cada uno. La evolución de E bajo estas condiciones se muestra en la figura 4.17.

Es importante hacer notar que la evolución de E y el % de conversión obtenido por FTIR en condiciones similares sigue el mismo patrón de comportamiento; obsérvese que inicialmente hay un fuerte incremento en la rapidez del cambio de E después del primer pulso de luz azul, hasta alcanzar un valor de 3.5 GPa con una conversión de los dobles enlaces metacrílicos cercano al 40 %. Posteriormente ambos E y % de conversión de los dobles enlaces tienden a mantenerse sin cambio. El primer estado de la reacción se caracteriza por la alta rapidez de cambio, la que posteriormente disminuye.<sup>27</sup> Después de 4 pulsos de luz

azul, por espacio de 13 minutos, E tiende a un valor máximo de 4 GPa, llegando la muestra al estado vítreo. Aparentemente, arriba de este punto la polimerización se ha completado. Sin embargo, la reacción química continuó por arriba de este punto, hasta alcanzar una máxima conversión en un estado de poscurado.

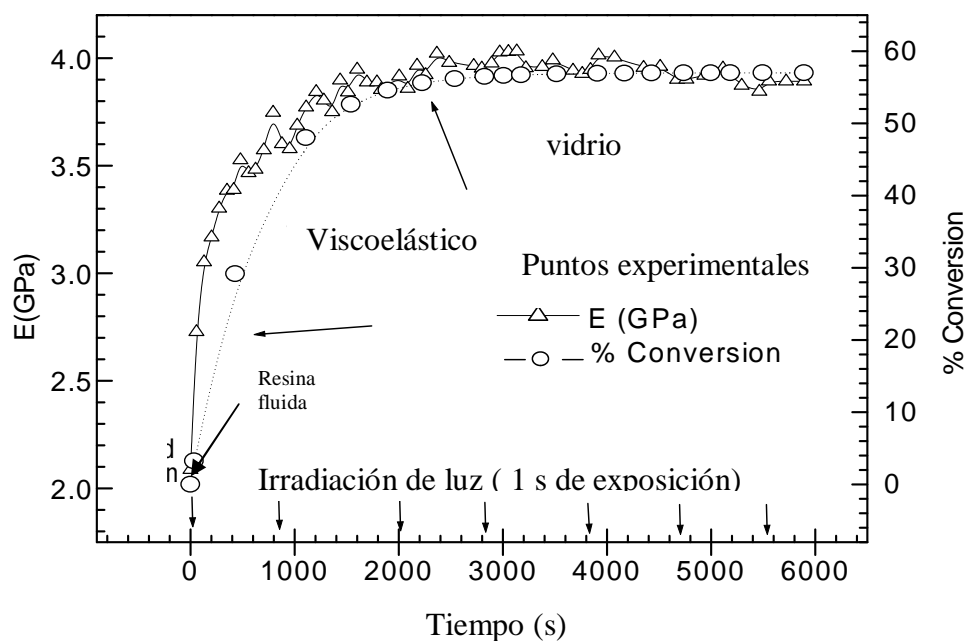


Figura 4.17. Evolución del módulo elástico, E, y el % de conversión de los dobles enlaces metacrílicos durante un proceso de fotopolimerización, en muestras de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA].

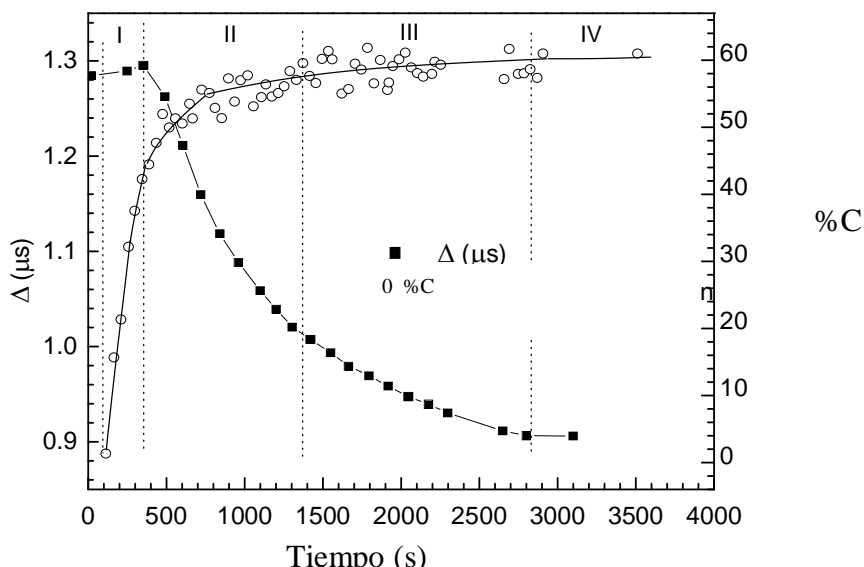
Al finalizar la irradiación de la muestra un porcentaje de dobles enlaces se quedan sin reaccionar. Debido a que el material se encuentra en estado vítreo y la densidad de entrecruzamiento es alta, el resto de las moléculas no pueden difundirse por lo que la concentración de los radicales libres decae. Los detalles de las diferentes fases presentadas por el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] pueden encontrarse en las referencias de este capítulo.<sup>27</sup> El comentario final es que la reacción de polimerización del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] es posible estudiarla

apropiadamente en condiciones de tiempo real por medio de un láser pulsado (PA).

#### 4.3.2. SISTEMA [Si-(BIS-GMA)/TEGDMA]

El proceso de fotopolimerización del sistema [Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] se estudia desde que se mezclan los monómeros hasta que el polímero alcanza un estado vítreo, en el curso se analizan los diferentes cambios en las propiedades físicas del sistema. La adquisición in-situ de las señales obtenidas por PA durante la fotopolimerización (PP), permite seguir los cambios en las propiedades físicas del sistema. Estos cambios estructurales se analizaron a través de un procedimiento numérico, basado en la determinación del coeficiente de correlación entre variables,  $r_i$ , aplicado a los datos obtenidos por PA, lo que permitió la construcción de un perfil de la polimerización  $dr_i/dT_i$ , a través del cual se logra detectar la transición de fase durante el proceso incluyendo la región gel del material.

La rapidez de polimerización es proporcional a la conversión de los dobles enlaces, %C, así como el comportamiento viscoelástico se relaciona con la rapidez de conversión de los dobles enlaces metacrilicos,  $P=dr_i/dT$ .<sup>28</sup> Las propiedades del sistema dinámico son proporcionales a los parámetros %C,  $P=dr_i/dT_i$ ,  $\Delta$ ,  $r_i$ , donde  $\Delta$ , es el tiempo de vuelo de la señal en segundos a través de la muestra. La figura 4.18 muestra el comportamiento de %C (obtenido de FTIR) y  $\Delta$  (obtenido por PA) durante la polimerización.



$\Delta(\mu\text{s})$  Tiempo de vuelo de la señal  
 %C Conversión de los dobles enlaces

Figura 4.18. Evolución del tiempo de vuelo [ $\Delta$  ( $\mu\text{s}$ )] y el % de conversión (%C) del poli-(Si-[Bis-GMA]/TEGDMA) en función del tiempo durante la fotopolimerización.

Un análisis del % de conversión de los dobles enlaces metacrílicos (%C), permite observar cuatro fases. Fase I: %C se incrementa rápidamente debido al crecimiento de la cadena. En la Fase II, %C continúa incrementándose debido al entrecruzamiento químico y a que el sistema se hace cada vez más heterogéneo debido a la formación de macrogeles. En la fase III, %C se incrementa suavemente debido a que los enlaces que hay entre los macrogeles están formando un sólido viscoelástico homogéneo. En la fase IV, el material llega a formar un polímero vítreo debido al extenso entrecruzamiento.

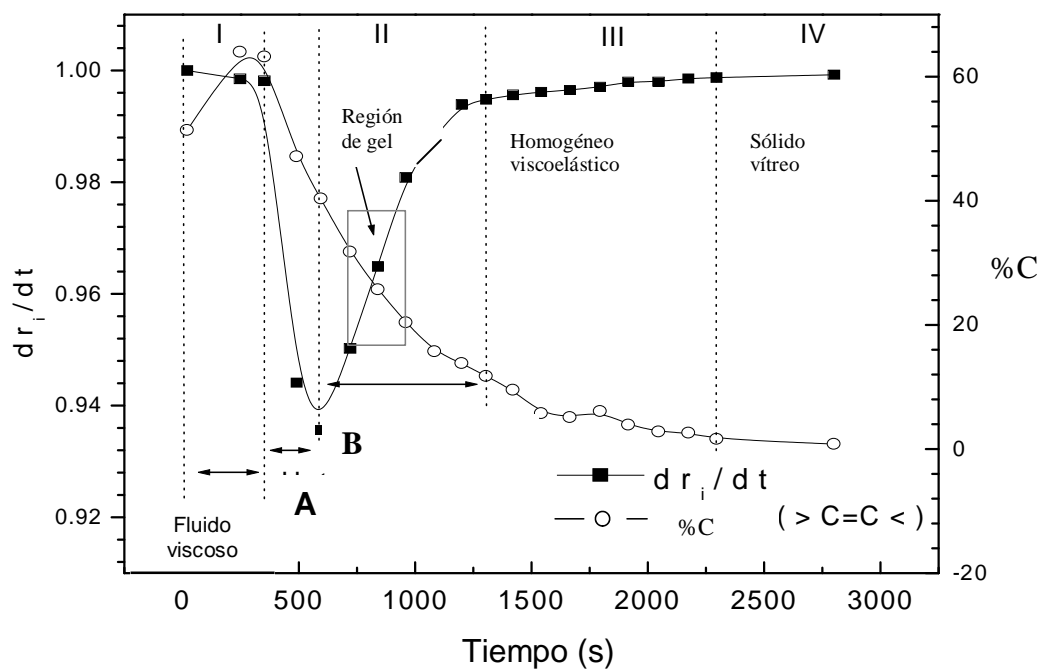
En la Fase I,  $\Delta(\mu\text{s})$  se incrementa con el incremento de la viscosidad pero en las siguientes fases (II-IV), disminuye asintóticamente debido a que el módulo elástico se incrementa en la medida en que progresa la fotopolimerización.

Analizando ahora los perfiles normalizados %C y  $dr_i/dTi$  en función del tiempo de irradiación en la figura 4.19, se puede observar que en la Fase I %C muestra un fuerte incremento en la pendiente de la curva, debido al incremento de la viscosidad como un resultado de la formación de estados agregados de tamaño finito (oligómeros). Se puede observar que este perfil es similar al que presenta  $\Delta(\mu\text{s})$  en la figura 4.18. En el estado II, y III, el %C decrece continuamente con el incremento en el tiempo de reacción, éste comportamiento es atribuido al incremento en el módulo elástico resultado de la formación de macromoléculas y su entrecruzamiento.

Por otro lado el perfil  $dr_i/dTi$  indica el estado de transición guardado por el sistema de reacción en cada etapa. Durante el estado I,  $(dr_i/dTi)$  se incrementa abruptamente debido a que el sistema tiene moléculas móviles (sistema heterogéneo desde el punto de vista viscoelástico). Los primeros geles son formados en el fluido por medio de un incipiente entrecruzamiento para dar paso a los macrogeles, por lo que el sistema se transforma a un estado viscoelástico homogéneo (estado II). En el estado III,  $(dri/dTi)$  se incrementa suavemente, debido a que el sistema ahora se transforma a un estado vítreo por entrecruzamiento masivo. Y al final de la reacción, ambos perfiles %C y  $(dri/dTi)$  no cambian, como se esperaba.

En la figura 4.19 también se observa la transición del fluido viscoso al fluido viscoelástico (mínimo en la Fase II). Segundo, la transición del fluido viscoelástico al sólido viscoelástico (final de la fase II), incluyendo la región crítica,  $P_c$  (región de la formación del gel: gel point). Tercero, la transición de un material viscoelástico a

un estado vítreo ocurre al final de la Fase III, donde el punto  $dr_i/dt$  se mantiene constante.<sup>29</sup>



A: Fluido heterogéneo viscoso. B: Fluido Heterogéneo viscoelástico.  
%C: Rapidez de conversión de enlace metacrílicos

Figura 4.19. Correlación cruzada de las señales de PA y la evolución de la rapidez de conversión de los dobles enlaces metacrílicos en el poli-(Si-[Bis-GMA]/TEGDMA).

#### 4.4. CARACTERÍSTICAS DEL BIOVIDRIO ANTES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL

El biovidrio se preparó para impartir mejores propiedades al material por lo que tuvo que ser caracterizado para establecer sus ventajas como refuerzo en MCOD.



#### **4.4.1. DUREZA**

Sobre una muestra de caras paralelas y planas se midió la dureza aplicando una carga de 245.2 mN durante 30 segundos. Los resultados muestran que la dureza del biovidrio fue de  $(619 \pm 15.42)$  MHV.

#### **4.4.2. DENSIDAD**

En el resto de las pruebas se usó el dato de densidad del biovidrio poroso obtenido por el método comentado anteriormente en el punto 3.5.4 y cuyo resultando es un valor de  $0.7346 \pm 0.1243$  g/mL

#### **4.4.3. DETERMINACIÓN DEL MÓDULO ELÁSTICO LONGITUDINAL (E) DEL BIOVIDRIO**

El análisis del módulo elástico obtenido por la técnica fotoacústica (PA), para el biovidrio arrojó los siguientes resultados: módulo elástico a la tracción, E, fue de  $52.65 \pm 0.52$  GPa, el módulo de corte G fue de  $19.3 \pm 0.38$  GPa y la relación de Poisson  $\gamma$  fue de 0.4. El valor del módulo elástico es menor respecto al valor promedio del esmalte de un diente normal ( $87.5 \pm 2.26$  Gpa), lo que, en general es una desventaja de los biovidrios.<sup>29</sup>

#### **4.4.4. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T<sub>g</sub>) DEL BIOVIDRIO**

La temperatura de transición vítrea del bioglass 45S5 resultó ser de 448 °C tal como se muestra en la figura 4.32 que será discutida en su momento, basta ahora citar este resultado para comprender el siguiente punto.

#### 4.4.5. COEFICIENTE DE DILATACIÓN LINEAL ( $\alpha$ ) DEL BIOVIDRIO

El biovidrio presentó un coeficiente de dilatación térmica lineal,  $\alpha$ , de  $11.34 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ . Se sabe que  $\alpha$  en un material semicristalino depende del porcentaje de la fase cristalina, así como del tipo de microestructura. Se sabe también que la composición química y agentes nucleantes (como el  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) en un vidrio afectan de manera importante el valor de  $\alpha$ , ya que cambian las características estructurales de los biocerámicos.<sup>30</sup> En este caso, después del proceso de manufactura, el biovidrio 45S5 presenta características únicas, tales que, no sólo se encuentran cristales de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ , sino también se obtienen cristales de al menos dos tipos de fosfatos de calcio, cuya composición química les hace ser diferentes. Para la determinación de  $\alpha$  se usó una muestra de caras paralelas, la superficie lisa ha permitido que la transferencia de calor por conducción sea eficiente, sin embargo, la muestra tiene un porcentaje de la región amorfa, así como poros en la estructura que le hace tener un carácter heterogéneo. Por lo que el valor de  $\alpha$  del biovidrio está en función del mecanismo de aglomeración de los polvos que dan origen a la muestra. Dicho mecanismo se produjo primero al sedimentar los polvos en la suspensión acuosa de los productos de la molienda del biovidrio. Se sabe que durante este proceso las diversas partículas de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  fueron floculando (agregándose unas a otras), quedando adsorbidas entre ellas moléculas de agua y metanol. El proceso de adsorción se vincula a las fuerzas de Van der Waals las cuales son las responsables de iniciar el proceso de segregación, dichas fuerzas persisten aún en condiciones de sequedad. El agua y metanol adsorbidos forman parte del mecanismo de generación de fuerzas cohesivas entre las partículas. Las micropartículas formadas por aglomerados, tienen propiedades térmicas que dependen de las propiedades de cada subpartícula.

Este análisis fue hecho en un intervalo de temperatura de 3 °C a 400 °C. El valor de  $\alpha$  no es igual en todo el intervalo de temperatura en estudio. Es necesario destacar que cuando la temperatura de trabajo es menor a la  $T_g$  de biovidrio, 448 °C, el valor de  $\alpha$  es diferente al que se encuentra cuando la temperatura es mayor a la  $T_g$  de la muestra. En este estudio  $\alpha$  no es relevante si el intervalo de temperatura es mayor a la  $T_g$ , ya que a esas temperaturas seguramente las partículas han perdido sus propiedades mecánicas. En este sentido, el intervalo en el cual se determina  $\alpha$  debe estar por abajo del valor de la  $T_g$  y en un rango entre 4 °C y 60 °C. En la tabla 4.7 se muestra el valor de  $\alpha$  para el  $P_2O_5$ - $Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  (biovidrio 45S5).

Tabla 4.7 Valores de  $\alpha$  para diferentes vitrocerámicos, entre ellos el biovidrio 45S5.

Material	$\alpha \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Intervalo de temperatura de prueba en $^\circ\text{C}$ .
bioglass 45S5	1.34	(4-60)
$Li_2O$ - $ZnO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ (a)	36.7-123.8	(20-200)
$Li_2O$ - $ZnO$ - $Al_2O$ (a)	123-171	(20-460)
Leucita (17.6% V en el Silicato) (b)	1.249	(25-400)
Zn-Aluminio-Silicato (b)	1.06	(100-400)

a. [31], b. [32]

En la tabla 4.7 también se muestran otros resultados de  $\alpha$  reportados en la literatura. El valor de  $\alpha$  reportado se presenta para un intervalo de temperatura en el cuál tiene validez. El valor de  $\alpha$  en el biovidrio 45S5 es un valor pequeño en relación a otros materiales, pero también dicho valor es valido en un intervalo de temperatura menor al de los otros materiales, además de estar dentro de un intervalo de temperatura menor a su  $T_g$ .<sup>33</sup>

#### 4.4.6. ANÁLISIS DE ESTRUCTURA POR RAYOS X

La proporción de Na, P, Si y Ca en 3 diferentes fundiciones del biovidrio se muestran en la tabla 4.8, en la misma se muestra la mezcla antes de la fundición, es posible observar que las proporciones no corresponden a las obtenidas después de la fundición, ello se debe a que antes el Ca y el Na se encuentran en forma de carbonatos, hecho que baja la proporción respecto a la indicada por sus respectivos óxidos.

Tabla 4.8. Análisis cualitativo del biovidrio por medio de espectrometría de fluorescencia de rayos X, en un equipo Siemens SRS-303. La unidades del espectro corresponden a conteos por segundo (cps).

Muestras de biovidrio	Na (cps)	P (cps)	Si (cps)	Ca (cps)
Fundición 1	1202	10013	43173	153284
Fundición 2	1342	9060	45970	156517
Fundición 3	1255	9454	45233	157516

Al irradiar la muestra con un haz de rayos X, emite radiaciones características de los elementos que la componen. La intensidad de la señal, en conteos por segundo, cps, corresponde a la energía o longitud de onda de las radiaciones. Se puede observar que las tres fundiciones del biovidrio 45S5 muestran cps similares para cada elemento, lo que implica la misma composición porcentual.

El espectro de rayos X del biovidrio 45S5, figura 4.20, muestra un pico ancho característico de un material amorfo, es decir, es una evidencia de la estructura amorfa de las partículas obtenidas a través de un enfriamiento rápido, como se ha explicado anteriormente. El fundente al enfriarse rápidamente en

agua, inhibió la formación de cristales. Posiblemente el biovidrio tenga regiones cristalinas en pequeña porción.

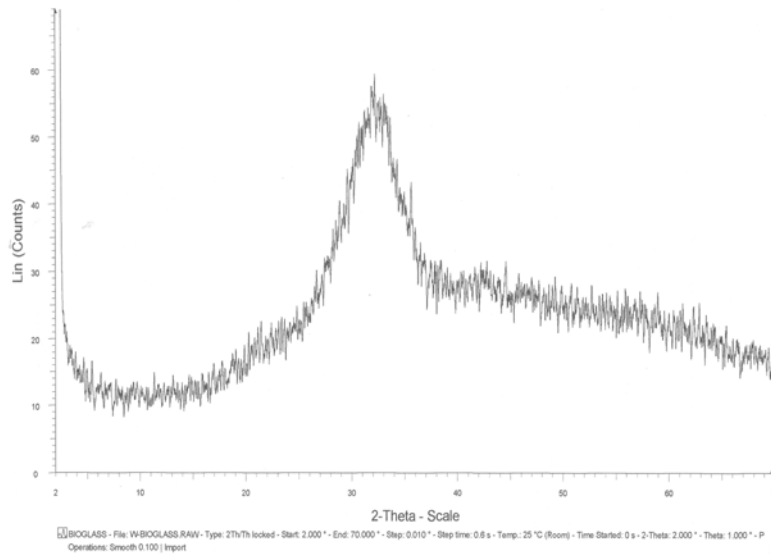


Figura 4.20. Espectro por rayos X del biovidrio que muestra una estructura semicristalina

#### 4.4.7. MOLIENDA Y TAMIZADO DEL BIOVIDRIO

Durante la obtención del biovidrio se presentó una reacción de descarbonatación (pérdida de  $\text{CO}_2$ ), en la masa fundente, debido a esta pérdida de masa se obtiene en promedio un rendimiento del 94.2 %. Las partículas se fueron reduciendo de tamaño en un molino con esferas de óxido de zirconio en presencia de agua, hasta llegar a diámetros menores a los 100 nanómetros, como se muestra a continuación por estudios por microscopía electrónica de transmisión, MET. Al término de la molienda se dejaron sedimentar las partículas y, por decantación, se separaron de las esferas de óxido de zirconio. Al evaporar el agua se formó una masa de biovidrio, la cuál se pulverizó en un mortero con pistilo de ágata. Los análisis por MET, y MFA, que adelante se comentan, muestran que en realidad se trata de aglomerados de partículas.

El análisis de las partículas de biovidrio, después de ser molidas en húmedo y posteriormente sinterizadas muestra evidencia de que hay posibilidades de una descomposición iónica de las partículas durante la molienda, iones que al emigrar a la superficie o bien sedimentarse sobre ella da lugar a la formación de nuevos compuestos.

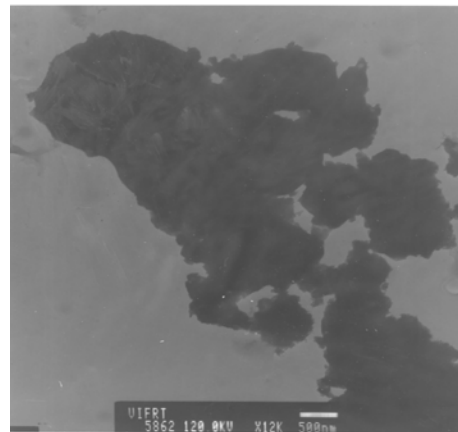
#### 4.4.8. ANÁLISIS MORFOLOGICO DE LAS PARTÍCULAS DE BIOVIDRIO

##### 4.4.8.1. POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

La figura 4.21 muestra (obtenida por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión, MET), que una partícula de biovidrio tiene un diámetro cercano a los 20  $\mu\text{m}$  y se forma por aglomeración de nanopartículas cuyo diámetro promedio es menor a los 100 nm. El agua para evaporarse debe emigrar primero del seno de la nanopartícula a la superficie de la misma. El proceso implica también la migración de iones hacia la superficie de la partícula. Al llegar a la superficie, los iones tienden a formar nuevos compuestos, los cuales, juegan la importante función de enlazar a las partículas obtenidas por sinterización. En la figura 4.22, se muestra un esquema de formación de partículas compuestas al menos por dos fases.



(a)



(b)

Figura 4.21. Microfotografías TEM que muestran aglomerados de partículas a dos ampliaciones: (a) línea de escala de 2  $\mu\text{m}$  y (b) 500  $\text{nm}$ .

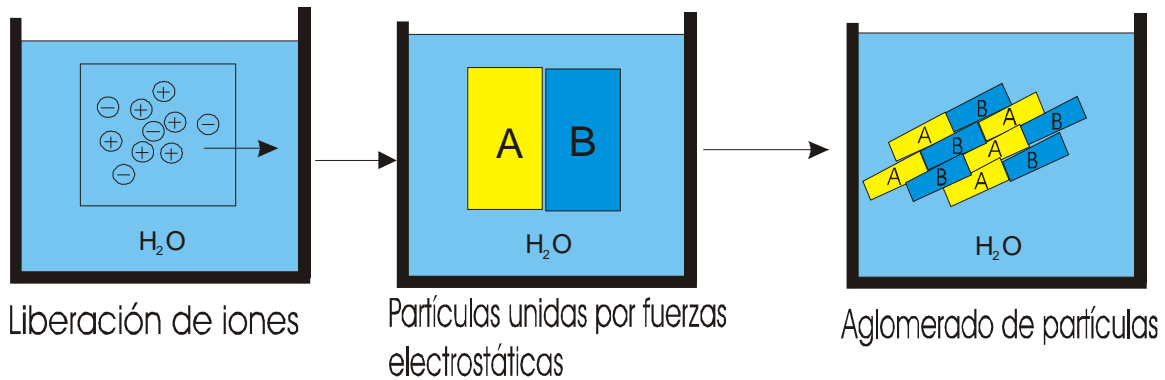
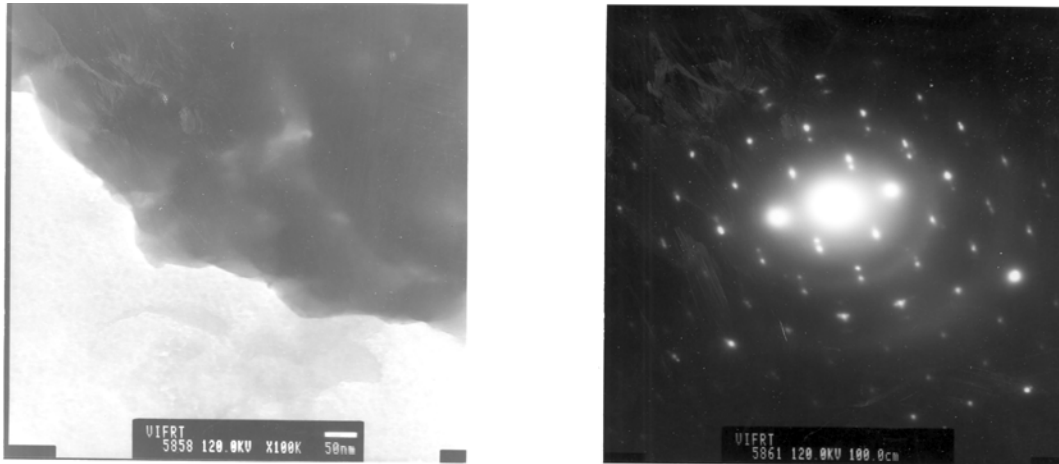


Figura 4.22, Esquema de formación de aglomerados de partículas en medio acuoso.

Algunos estudios que muestran que las biocerámicas porosas, como el biovidrio 45S5, al estar en contacto con un medio fisiológico o agua, presentan la habilidad de liberar iones en la superficie del cristal para formar una fase de fosfato de calcio (Ca-P), o de fosfato octacálcico (OCP), e incluso de fosfato dicálcico deshidratado (DCPD), estas fases se han logrado identificar con TEM.<sup>34</sup> La figura 4.23(a) muestra una partícula que proviene de la molienda en húmedo. La figura 4.23.b muestra el patrón de difracción simple de la partícula cuyos parámetros de red son B[112], y que corresponden a un cristal de fosfato octacálcico.<sup>34</sup> En base a estos resultados, se infiere que las partículas de carga no sólo están compuestas por partículas porosas de biovidrio 45S5, ya sean amorfas o cristalinas, sino también por cristales de Ca-P o OCP. La parte cristalina de la carga en realidad es un policristal.



(a)

(b)

Figura 4.23. Microfotografías obtenidas por TEM. (a) Partícula que muestra regiones de exfoliación debido al proceso de fractura durante la molienda. (b) Patrón de difracción de la partícula.

#### 4.4.8.2. POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA)

Por medio de MFA se complementó la información proporcionada por MET ya que reveló el tamaño y las características de la superficie. Las partículas tienen una forma irregular y su diámetro equivalente oscila entre 50 nm y 20  $\mu\text{m}$ . En la figura 4.23, se muestra la imagen MFA de una partícula, se observa que tiene una geometría irregular con un diámetro equivalente cercano a los 100 nm. Se puede observar también una exfoliación (división en láminas paralelas a las caras cristalográficas que tienen ciertos materiales), que posiblemente se produjo durante la molienda. La imagen revela la presencia de cristales (figura 4.23.b), es decir, que la partícula es policristalina, lo cual fue corroborado por los análisis de rayos X.



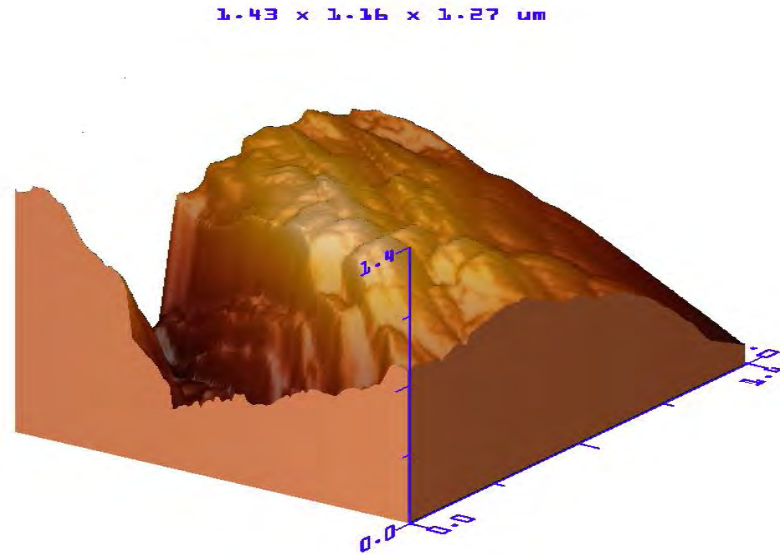


Figura 4.24 Imagen EFM de una partícula de biovidrio con dimensiones de  $1.43 \times 1.16 \times 1.27 \mu\text{m}$ .

Analizando ahora la superficie de las partículas se observa que es irregular con poros o valles distribuidos al azar, sin orientación preferida.<sup>35</sup>

En realidad, las partículas de biovidrio están formadas por varias partículas más pequeñas unidas por una delgada lámina de biovidrio formada al evaporarse el agua ocasionando que los iones, antes sueltos ahora se unan a través de interacciones físicas a dos o más cristales dando origen a aglomerados de partículas (figura 4.25.a), el diámetro promedio de estos cristales es de  $1-2 \mu\text{m}$  (figura 4.25.b). Estos cristales pudieron crecer durante el proceso de enfriamiento después de la fundición, por lo que es necesario aclarar el origen de los aglomerados. Regresando al análisis de la superficie, se observa que los poros presentan un diámetro promedio entre  $1$  y  $2 \mu\text{m}$ , la distribución de los huecos es también al azar. Al observar uno de estos aparentes cristales dentro de la partícula se encuentra que también está formado por cristales más pequeños cuyos diámetros están en el orden de los  $500 \text{ nm}$  (figura 4.25.b) y a su vez cada una de estas partículas se conforma de diversos cristales más pequeños (figura 4.25.c), un rasgo importante entre estos últimos sectores de partículas es que el diámetro es mayor a  $300 \text{ nm}$  y menor a  $2 \mu\text{m}$ , las partículas muestran cortes que al parecer

resultaron por fracturas generadas durante el proceso de molienda (figura 4.25. b y c). El análisis de la superficie indica que la rugosidad media es de aproximadamente 1.5 nm (figura 4.25.c).

La microscopia de fuerza atómica muestra que el proceso para obtener partículas de biovidrio a través de un proceso de molienda en húmedo no es el más adecuado para obtener partículas de menor tamaño. Posiblemente con un proceso de molienda en seco se pueda lograr esta meta. A continuación se muestran las imágenes de las superficies en las partículas de biovidrio 45S5 obtenidas por molienda en húmedo y descritas en párrafos anteriores.

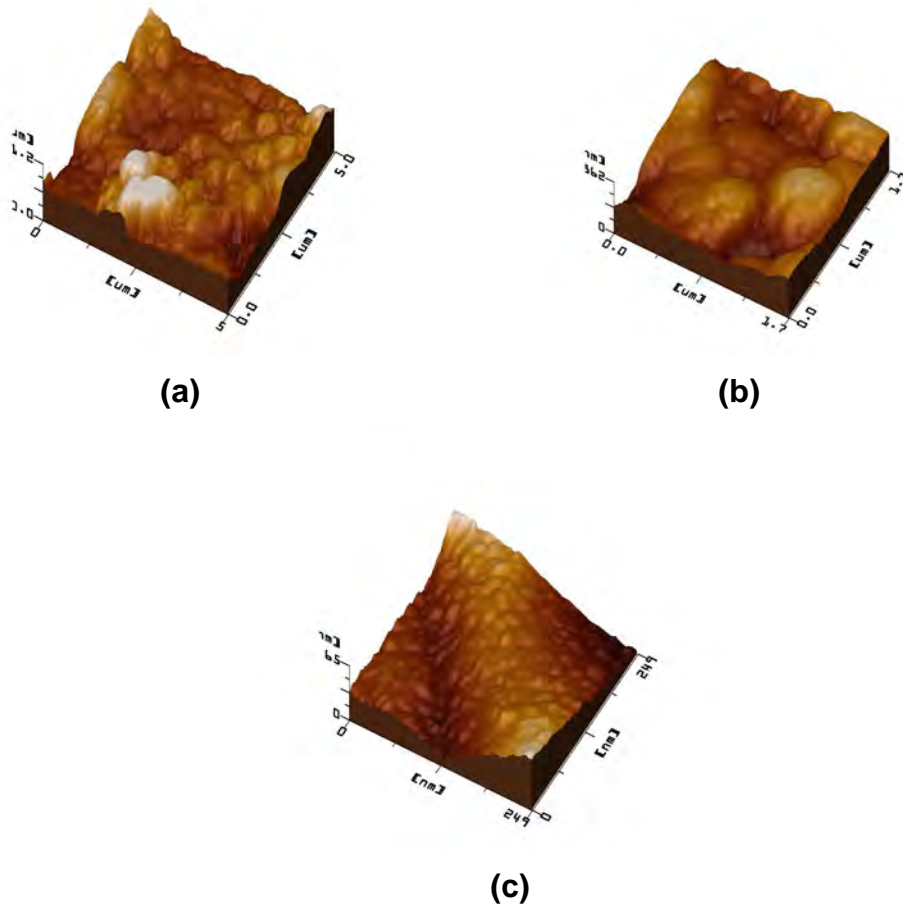


Figura 4.25. Características superficiales de las partículas de biovidrio observadas por MFA.

## 4.5. SILANIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE BIOVIDRIO

### 4.5.1. ANÁLISIS POR FTIR DEL BIOVIDRIO

De los cuatro métodos para llevar a cabo la reacción de silanización de las partículas, los métodos A y el B propuestos en la sección 3.6.1 para silanizar las partículas no mostraron resultados satisfactorios, probablemente debido a la falta de enlaces Si-H en la superficie del vidrio (que permitiera posteriormente la reacción de silanización, reacción que depende entre otras variables del pH del medio). La reacción de silanización más eficiente se obtuvo a una concentración del  $\gamma$ -MPS de 0.4 % w/w en la solución metanol/agua desionizada (Método C). Sin embargo, la reacción de hidrólisis del  $\gamma$ -MPS es paso fundamental previo a la silanización por lo que los mejores resultados se obtuvieron con el método D. El espectro de transmitancia FTIR del biovidrio silanizado por el método D se compara con el de una muestra sin silanizar.

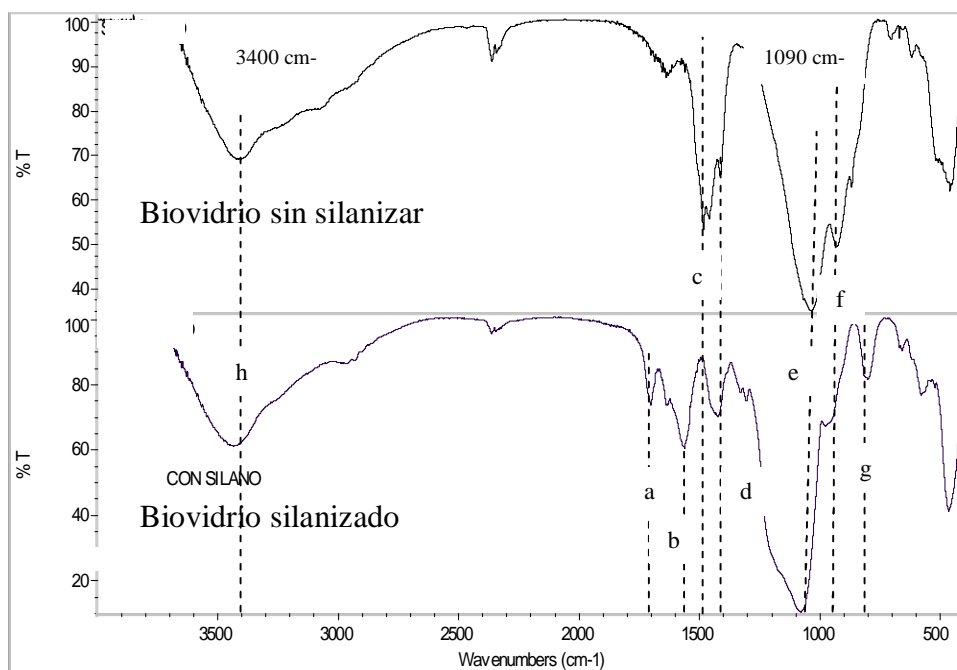


Figura 4.26. Espectros de transmitancia FTIR del biovidrio antes y después de silanizar con  $\gamma$ -MPS.

Tomando en cuenta que ambas muestras tienen la misma composición química, Los espectros muestran diferencias en los resultados de la silanización de la superficie del biovidrio.

Antes y después de silanizar el biovidrio, sus respectivos espectros muestran enlaces  $\text{-Si-O-Si-}$ , cuya vibración emite una señal ancha e intensa que se ubica en los  $1050$  y  $1090\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (señal e). En ambas muestras se observa la presencia de los enlaces  $\text{Si-OH}$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$  (señal h). Estas señales muestran una superficie en donde los enlaces  $\text{-Si-O-Si-}$  propios de la estructura del vidrio predominan en la superficie y cuando se exponen al agua se generan los enlaces  $\text{Si-OH}$  que cubren buena parte de la superficie del biovidrio. (Figura 4.26). En el vidrio silanizado destaca la señal ancha e intensa a  $1090\text{ cm}^{-1}$  (señal e), propia de los grupos  $\text{-Si-O-Si-}$ , la que está aumentada por los enlaces siloxanos ( $\text{-Si-O-Si-}$ ) generados por la unión química del  $\gamma\text{-MPS}$  a la superficie del óxido, esta evidencia es reforzada por una nueva señal a  $1580\text{ cm}^{-1}$  que también está relacionada a la presencia de estos enlaces. La señal a  $920\text{ cm}^{-1}$  (señal f), en el vidrio sin silanizar se atribuyen a vibraciones de los enlaces  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ , mientras que la señal a  $800\text{ cm}^{-1}$  (señal g), en el biovidrio silanizado muestra enlaces  $\text{Si-OH}$ .

Se puede observar que el vidrio no silanizado presenta señales a  $1410\text{ cm}^{-1}$  (señal d), que corresponden a las vibraciones del enlace  $\text{P-CH}_2\text{-}$ , mientras que las de  $1490\text{ cm}^{-1}$  (señal c), obedecen a las del enlace  $\text{P-O-CH}_3$ . En estos enlaces, de nuevo se pone de manifiesto que el biovidrio contiene óxidos de fósforo a los cuales se unen grupos  $\text{CH}_3\text{-}$  provenientes del metanol. Se observa que la señal a  $1490\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{P-O-CH}_3$ ) que se muestra en el vidrio sin silabizar ya no se encuentra en el vidrio silanizado. Este cambio es una evidencia de que el  $\gamma\text{-MPS}$  no solo se une a los grupos  $\text{Si-O-Si}$ , sino también a los grupos  $\text{-P-O-}$  como se muestra en el esquema de reacción de la figura 4.27.<sup>35,36</sup>

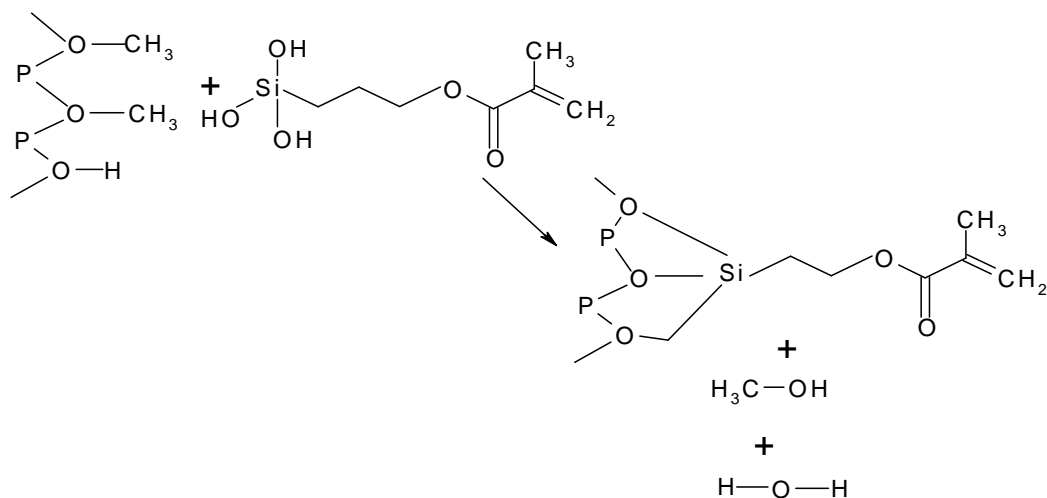


Figura 4.27. Reacción de silanización de los óxidos de fosfatos.

Después de la silanización, la señal a  $1410\text{ cm}^{-1}$  (señal d), que corresponde a las vibraciones del enlace  $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$  se hace más intensa, la presencia de esta señal hace pensar que la silanización no es total.

En la superficie silanizada hay evidencia de enlaces  $\text{Si}-\text{CH}_3$ , señal a  $800\text{ cm}^{-1}$ , estos enlaces se generan a través de la presencia del  $\text{CH}_3-\text{OH}$  en la solución, producto de la reacción mostrada en la figura 4.28.

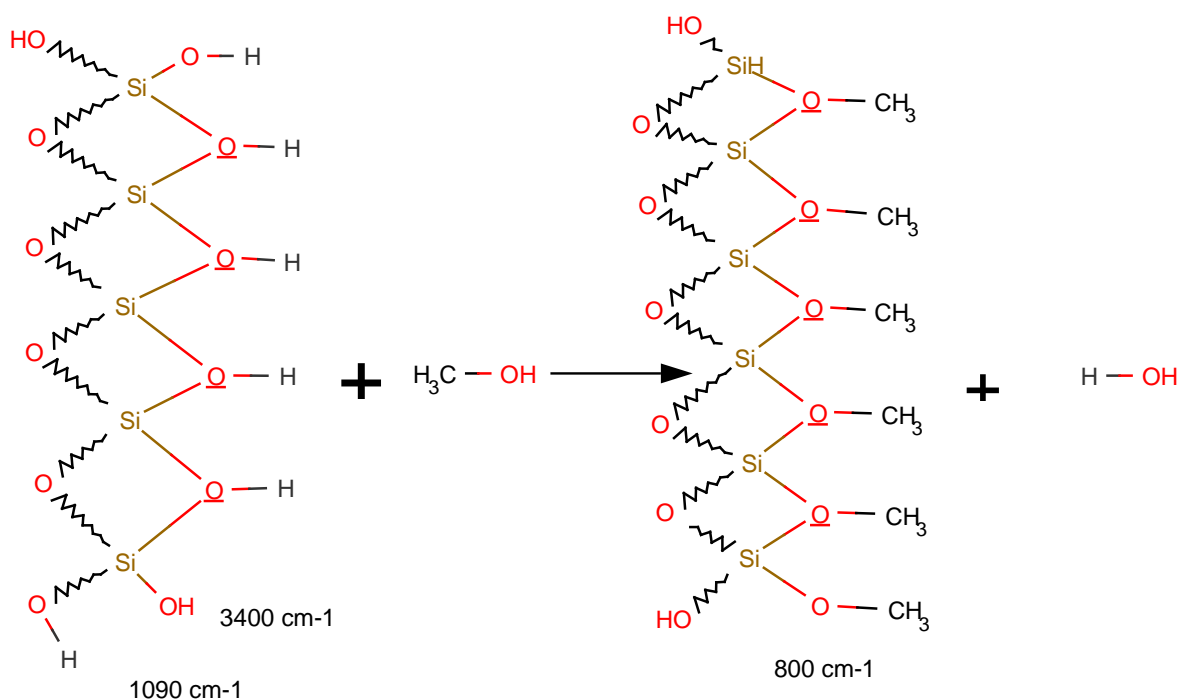


Figura 4.28. Formación de los enlaces O-CH<sub>3</sub> en la superficie del biovidrio durante la silanización.

Dado que el ácido acético se usó como catalizador de la reacción, es necesario retirarlo de la masa de biovidrio, para ello, fue necesario lavar la masa de biovidrio al menos tres veces con etanol o acetona, de esta forma también se eliminó el agua.<sup>36</sup>

La proporción entre el número de grupos silanoles en la superficie de una partícula de biovidrio y la masa de la partícula depende del tamaño de la partícula debido a que el área superficial aumenta conforme disminuye el tamaño de la partícula. También debe tomarse en cuenta que hay una gran variedad de óxidos de silicio que difieren en la densidad de grupos -Si-O-Si- con capacidad de formar grupos Si-OH en la superficie.<sup>37</sup>

La silanización del biovidrio con una molécula trifuncional como el  $\gamma$ -MPS no es del todo eficiente, ya que el número de moléculas injertadas está influenciada por los impedimentos estéricos entre los grupos activos del  $\gamma$ -MPS y los de la superficie del biovidrio.<sup>38</sup> Previo a la silanización se requiere hidrolizar la superficie

del biovidrio, si bien la hidrólisis es altamente eficiente, la reacción de silanización con el  $\gamma$ -MPS no lo es dado que hay una competencia entre los tres grupos siloxanos del  $\gamma$ -MPS por un mismo grupo silanol, luego entonces en la policondensación quedan grupos sin reaccionar, haciendo pobre el injerto de moléculas de  $\gamma$ -MPS en la superficie del biovidrio, figura 4.29.<sup>39</sup>

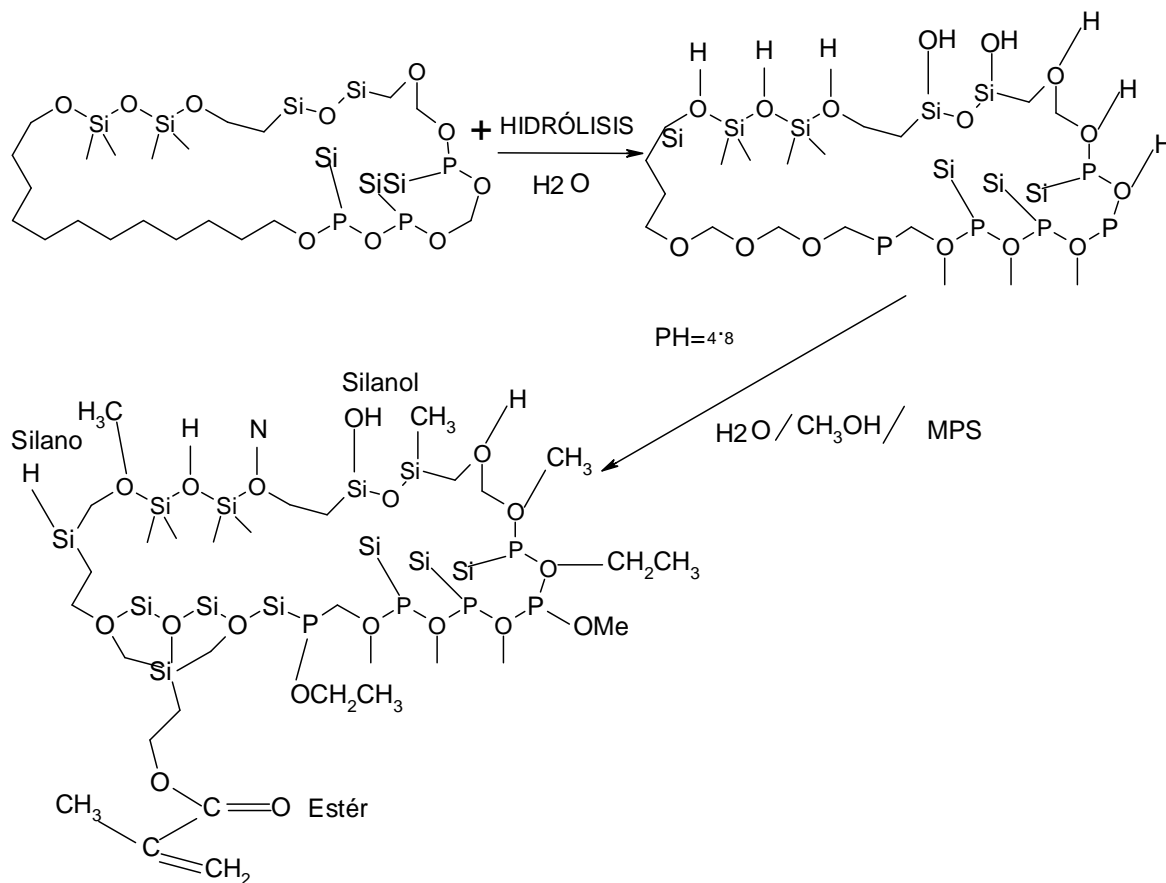


Figura 4.29. Reacciones químicas en la superficie de las partículas de biovidrio durante el proceso de silanización con  $\gamma$ -MPS.

#### 4.5.2. ANÁLISIS POR RAYOS X DEL BIOVIDRIO SILANIZADO

Los resultados del análisis por TEM, muestran que el biovidrio 45S5 al molerse en presencia de agua, hay una liberación de iones en la superficie de las partículas, las cuales dan origen a cristales que contienen Ca y P y cristales de

fosfatos octocalcico (OCP). Sin embargo, son los estudios por rayos-X en polvos lo que aportan más información sobre la naturaleza de los cristales.

Durante la fundición, se mezclan y reaccionan los óxidos que dan origen al biovidrio 45S5, este material en realidad está compuesto por varios óxidos cuyas moléculas cristalizan formando el silicato cálcico de sodio ( $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ), y que corresponde al 50 % de la masa, también se forma la terminatrita monohidratada  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , y que constituye el 31.25 % de la masa del biovidrio, la pirssonita  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  constituye el 14.58 % w/w. Unl 4.17% w/w lo conforman otros óxidos de silicio fosfatados (figura 4.30).

Cuando las partículas del biovidrio 45S5 están en contacto con agua hay migración de iones del interior de las partículas a la superficie de las mismas formando otros cristales de silicio fosfatados. Este proceso se facilita cuando se eleva la temperatura.

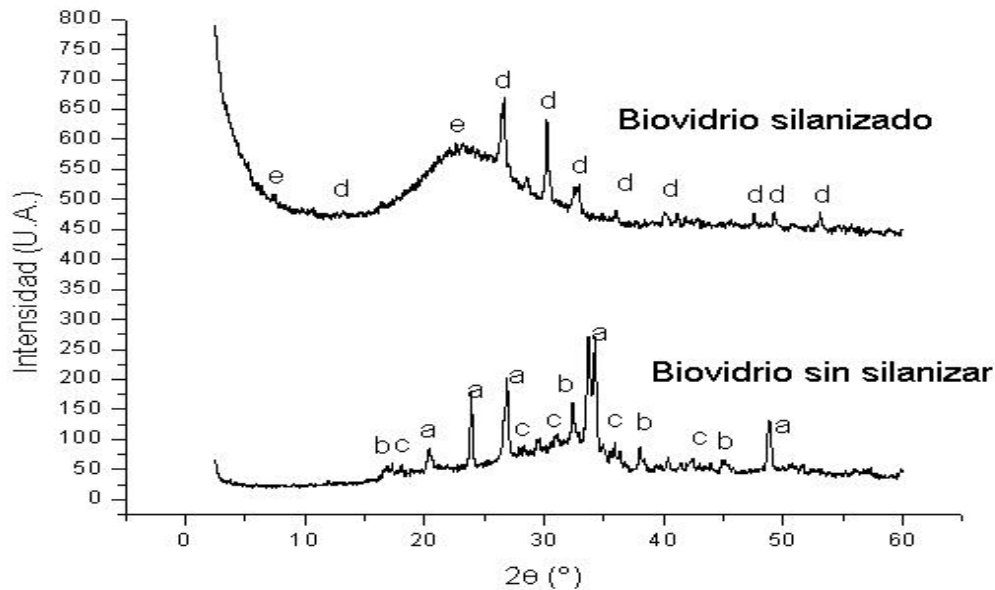


Figura 4.30. Patrones de difracción del biovidrio con y sin silanizar. a: silicato cálcico de sodio, b: terminatrita, c: pirssonita, d: monetita, e: fosfato hidrogenado de calcio hidratado.



En estas condiciones la superficie de las partículas contiene en su mayor parte cristales de un fosfato ácido de calcio llamado monetita,  $\text{CaHPO}_4$ , que ocupa el 75% del total, un 10 % corresponde al fosfato hidrogenado de calcio monohidratado  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  y el 15 % restante lo ocupan otras estructuras cristalinas de óxidos de calcio y sodio.

#### 4.5.3. ANÁLISIS POR $^{29}\text{Si}$ NMR DEL BIOVIDRIO

En la figura 4.31, se muestran los espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR del biovidrio antes y después de la silanización con  $\gamma$ -MPS.

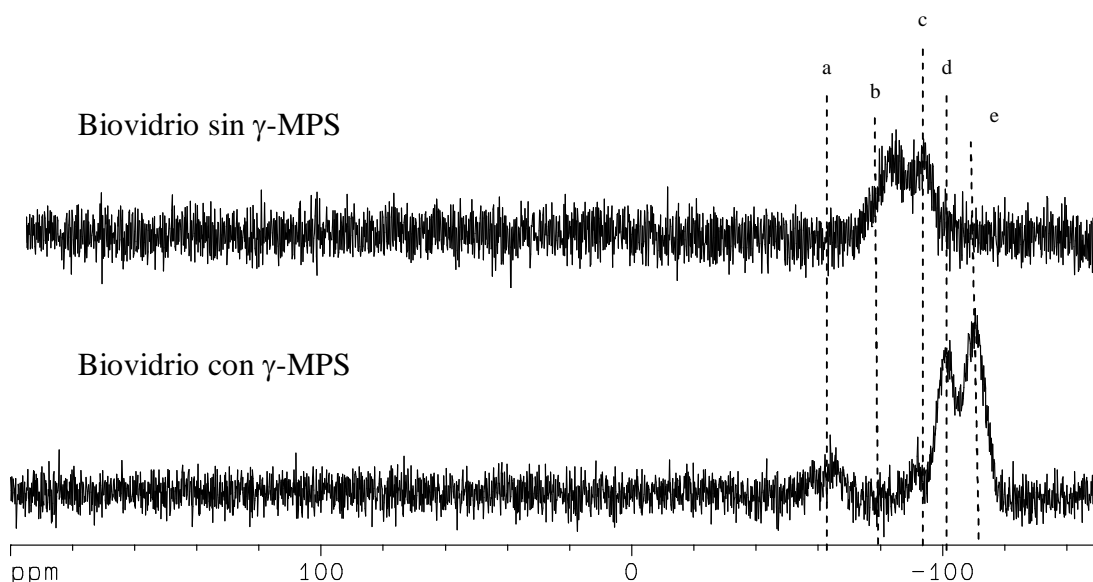


Figura 4.31. Espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR para el biovidrio con y sin silanizar.

Este análisis se realizó en una muestra de polvos porosos con una porción amorfa y otra cristalina. La parte cristalina es  $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ , la cuál se formó después de que la muestra entró en contacto con la solución para silanizar (mezcla de metanol/ agua / $\gamma$ -MPS). El mecanismo de formación también se debe a

la migración de iones desde las partículas a la solución, los cuales posteriormente forman una capa de fosfato de calcio bioactivo (BCP), el cuál predominantemente es fosfato octacálcico (OCP), considerado como una fase intermedia que se transforma en apatita.<sup>40</sup>

La muestra de biovidrio no silanizado presenta dos señales como se muestra en la figura 4.31. La primera señal, **b**, corresponde a un átomo de silicio con dos posibles estructuras, la primera es  $\text{Ca}_2(\text{OH}_2)(\text{SiO}_3)$ , con un desplazamiento químico,  $\delta$ , de -86.3 ppm y la segunda es  $\text{Ca}_4(\text{OH}_2)[\text{Si}_3\text{O}_9]$  con un  $\delta = -86.5$  ppm. La segunda señal, **c**, también corresponde a un átomo de silicio con dos posibles estructuras químicas del biovidrio, la primera es  $-\text{Si}^*(\text{OCH}_3)_2-$  con un  $\delta = -93.4$  ppm y la segunda que corresponde a un  $(\text{HO})_2\text{Si}^*(\text{OSi}=\text{O})_2$  que presenta un desplazamiento  $\delta = -90.6$  ppm.

La técnica  $^{29}\text{Si}$  NMR permite estudiar la superficie de una sílica tan solo algunos átomos por abajo de la superficie de la muestra, la profundidad del análisis es función del tiempo de experimentación, por lo que la anterior discrepancia puede resolverse con análisis a diferentes tiempos de exposición.<sup>41</sup> Los resultados muestran una superficie en donde básicamente hay silicatos hidratados.

Después del proceso de silanización se observa un desplazamiento de las señales a campos más altos. Ahora, se encuentran átomos de silicio en diferentes estructuras, ya que hay tres señales espectrales a diferente desplazamiento químico, sin embargo se reportan para cada señal, estructuras diferentes pero muy similares. Por ejemplo, la primera señal, **a**, corresponde a cualquiera de las siguientes estructuras, la primera de ellas es  $\text{NaSi}^*(\text{OSi}=\text{O})_2$  que muestra un desplazamiento químico de  $\delta = -66.4$  ppm, la segunda posibilidad es  $\text{CH}_3\text{Si}^*(\text{O}-)_3$  que se identifica a un  $\delta = -65.70$  ppm o bien la tercera es  $\text{CH}_3\text{Si}^*(\text{OSi}^*(\text{CH}_3)_3)_3$  que se reporta a un  $\delta = -65.00$  ppm. La segunda señal, **c**, que por cierto, coincide con la señal que presenta el biovidrio antes de la silanización, se ha comentado en el

párrafo anterior. La tercera señal, **d**, muestra la presencia de cualquiera de las siguientes estructuras  $[(\text{CH}_3)\text{SiO}]_4\text{Si}^*$  que desplaza a  $\delta=-105.6$  ppm, mientras que la estructura  $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{O}-)_3$  desplaza a  $\delta=-102.00$  ppm. Finalmente la cuarta señal, **e**, muestra la posibilidad de encontrar cinco estructuras diferentes en las cuales se encuentra el átomo de silicio que emite la señal, la primera posibilidad es la estructura  $\text{Si}^*(\text{OSi}=\text{O})_4$  que se encuentra a un desplazamiento de  $\delta=-109.3$  ppm, la estructura  $[\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}(\text{Si}_6\text{O}_{17})$  nos da una señal a un  $\delta=-110.30$  ppm, mientras que la estructura  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}^*\text{O}_{3/2}]_{10}$  se identifica en el desplazamiento  $\delta=-110.2$  ppm, y el  $\text{SiO}_2$  (cuarzo) nos da una señal a un  $\delta= -110.0$  ppm, finalmente la estructura  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  da un desplazamiento de  $\delta= -108.0$  ppm.<sup>42,43,44</sup> Las señales obtenidas  $^{29}\text{Si}$  NMR son únicas y no dan lugar a proponer mas de una estructura por señal, se han sugerido estas estructuras para las señales mostradas en la figura 4.31, ya que no se tiene mayor resolución espectral. Para despejar dudas es necesario hacer otros análisis que permitan definir cual de las anteriores estructuras es la que se encuentra en la superficie de estas partículas antes y después de ser silanizadas.

#### 4.5.4. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA DEL BIOVIDRIO CON Y SIN SILANIZAR.

La estructura del biovidrio, como ya se ha comentado, es heterogénea desde el punto de vista cristalográfico, las diversas estructuras coexisten con regiones amorfas, aspecto que se ha comentado en este trabajo y que influye en el resultado de los análisis; por ejemplo, el contenido de fosfatos en la muestra reduce su punto de fusión ( $T_m$ ), así como su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )<sup>45</sup> mientras que la presencia del CaO la incrementa.<sup>46</sup>

El biovidrio 45S5 se analizó térmicamente por DSC, en un intervalo de temperatura de 0 °C a 600 °C. El termograma que ilustra la variación de flujo de calor en la muestra de biovidrio en función de la temperatura se muestra en la

figura 4.32. Se observan dos curvas, la primera corresponde al primer calentamiento de la muestra y es diferente a la curva del segundo calentamiento. Las diferencias entre ambos termogramas permiten una mejor interpretación de los resultados. En el primer calentamiento hay una señal a 72 °C que está relacionada con el desprendimiento de  $\text{CH}_3\text{-OH}$ , mientras que la señal a 175 °C se vincula al desprendimiento de agua.<sup>47</sup>

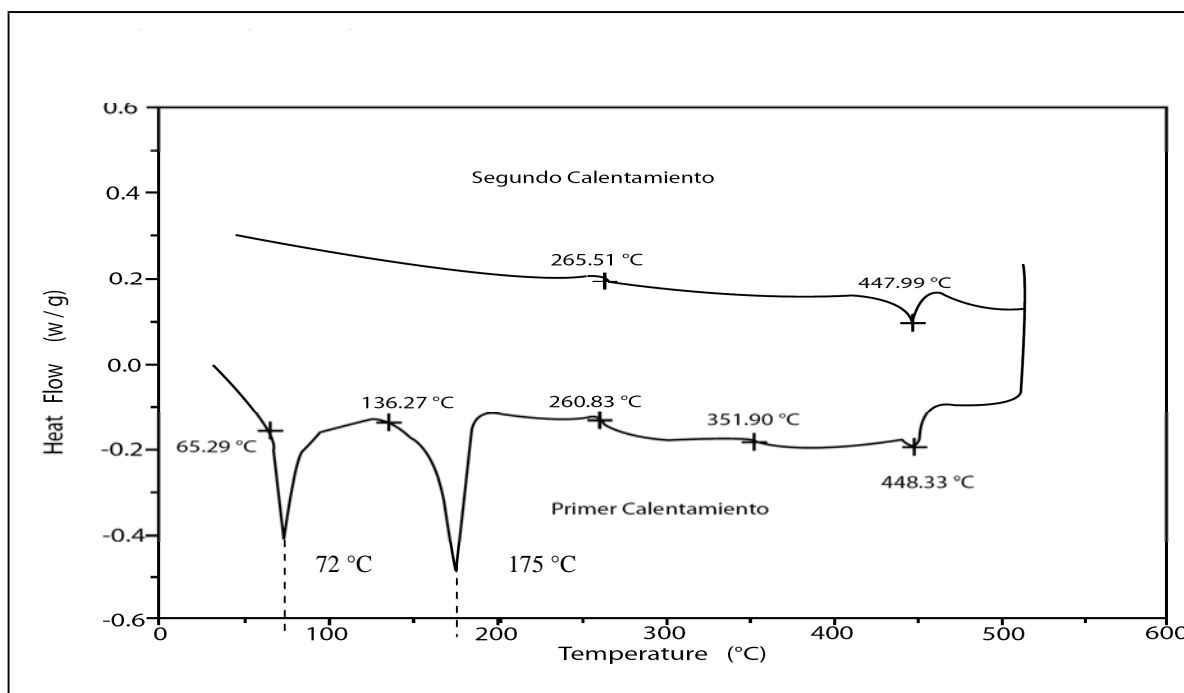


Figura 4.32, Termograma que muestra el comportamiento del biovidrio sin silano y la determinación de su  $T_g$ .

Estos resultados confirman que todas las partículas aún en condiciones de aparente sequedad adsorben humedad. Las partículas están conformadas por aglomerados de partículas más finas, se ha observado que en dichos aglomerados la dureza está relacionada con los altos valores de  $T_g$ . Los aglomerados de baja dureza se conforman de las partículas más pequeñas, las que pueden llegar a formar delgadas placas que se unen muy probablemente debido a la presencia de enlaces de Van der Waals generados entre las moléculas superficiales. El proceso de formación de estas placas de baja dureza se inicia

cuando el agua condensada en los poros se difunde al exterior de las partículas, permitiendo que las moléculas que las forman queden expuestas unas a las otras dando lugar a atracciones eléctricas de la naturaleza ya comentada. La dureza de los aglomerados se debe a que durante el proceso de sinterizado la estructura de las muestras se vio sujeta a una transformación de fase además de otras reacciones químicas propias del estado sólido.

La magnitud de la temperatura de transición vítrea está influenciada por el estado de segregación de las partículas, el cual a su vez está definido por la cinética en la sinterización.<sup>45</sup> En nuestro caso, las partículas son porosas, por lo que son poco densas, la densidad de empaquetamiento está fuertemente influenciada por el mecanismo mediante el cual se obtiene un aglomerado de partículas.<sup>45</sup>

Observando el termograma anterior, figura 4.32, se aprecia en el primer ciclo de calentamiento una deflexión de la curva a 260.83 °C y otra a 352 °C. Hay trabajos que muestran que vidrios del tipo  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  presentan una variabilidad de la  $T_g$ , como función de la composición química del biovidrio 45S5, y que por cierto para esta composición, se reporta un valor de 260.83 °C. En este trabajo la temperatura de transición vítrea del biovidrio es de 261 °C.<sup>48</sup>

Sin embargo, en el primer calentamiento, el termograma muestra otra deflexión a 352 °C, valor que también se adjudica a una temperatura de transición vítrea presente en el biovidrio, lo mismo puede decirse respecto al material que genera una deflexión a 448 °C. La explicación más lógica para justificar la presencia de tres valores de  $T_g$  en la misma muestra de biovidrio, se basa en que la fase cristalina de  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  después de someterse al proceso de secado se muele y en consecuencia decrecen el tamaño promedio de la partícula, al mismo tiempo en la superficie del cristal original se forma al menos una capa cristalina de fosfato de calcio (apatita), es posible que se tenga más de una fase cristalina en la nueva superficie, además de ello también se tiene la presencia de una fase amorfa del mismo material, ésta transición está documentada en este trabajo y otros mas.<sup>49</sup>

L. L. Hench y colegas propusieron que esta transferencia de estructura se basa en un mecanismo de formación y rupturas de enlaces atómicos que se presenta cuando un biovidrio de composición química similar se coloca en agua o en una solución similar a la de un fluido biológico como lo es la saliva.<sup>50</sup>

En el segundo ciclo de calentamiento se observa que la muestra sigue presentando la señal a 265.5 °C. Como se ha mencionado anteriormente, es posible que exista la presencia de un biovidrio con alguna otra relación atómica diferente a la 45S5, o bien, a una recristalización de cualquiera de las fases cristalinas existentes en el primer calentamiento. Es necesario hacer notar que las señales a 264.5 °C y 448 °C se mantienen. Finalmente quedará un material con dos estructuras de composición química semejante.

El termograma del primer calentamiento del biovidrio 45S5 silanizado, no muestra señal alguna relacionada con la presencia de metanol o agua absorbida, ya que fue lavada varias veces con agua para eliminar el metanol y ácido acético adsorbido. Es posible que la muestra haya perdido el agua adsorbida durante el secado, también es posible que en el lavado se hayan eliminaron algunas moléculas de  $\gamma$ -MPS que no reaccionan con la superficie del biovidrio. Después del lavado con agua bajo agitación magnética la muestra se llevó a una temperatura de 80°C por dos horas, condiciones y tiempo suficiente para eliminar estas moléculas. En el termograma de la figura 4.33 se hace notar que a 331 °C se presenta una intensa deflexión relacionada con un proceso de recristalización de alguna fase cristalina con composición química similar a la del biovidrio. Otra deflexión similar se presenta a 457 °C. Mientras que en el segundo ciclo de calentamiento se encuentran dos deflexiones en la curva, la primera a 263.56 °C y la segunda a 449.8 °C. Estos puntos sobre la curva coinciden con los que se observan en la muestra sin silanizar.

En resumen, con base en está información, se puede decir que el biovidrio 45S5 presenta al menos dos fases cristalográficas ambas de composición química  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ . Las partículas aglomeradas pueden presentar una fase amorfa

con susceptibilidad para adsorber metanol y agua entre las partículas aglomeradas.

Por otro lado, también es posible que durante el calentamiento hasta los 500 °C el biovidrio silanizado pierda las moléculas de  $\gamma$ -MPS. Las moléculas de  $\gamma$ -MPS no influyen en los valores de las  $T_g$  observadas debido a que están enlazadas en la superficie y es posible que al desbordarse absorban calor que no fue registrado en el termograma. En las muestras, hay una gran porción del biovidrio silanizado cuya  $T_g$  es de 331.17 °C. Mientras que la  $T_g$  del biovidrio sin silanizar se estableció en 448 °C por lo que puede adelantarse que en el biovidrio silanizado hay una pequeña porción del vidrio de referencia en el que se modifica la superficie, lo que posiblemente hace que se tenga un valor de  $T_g$  mayor.

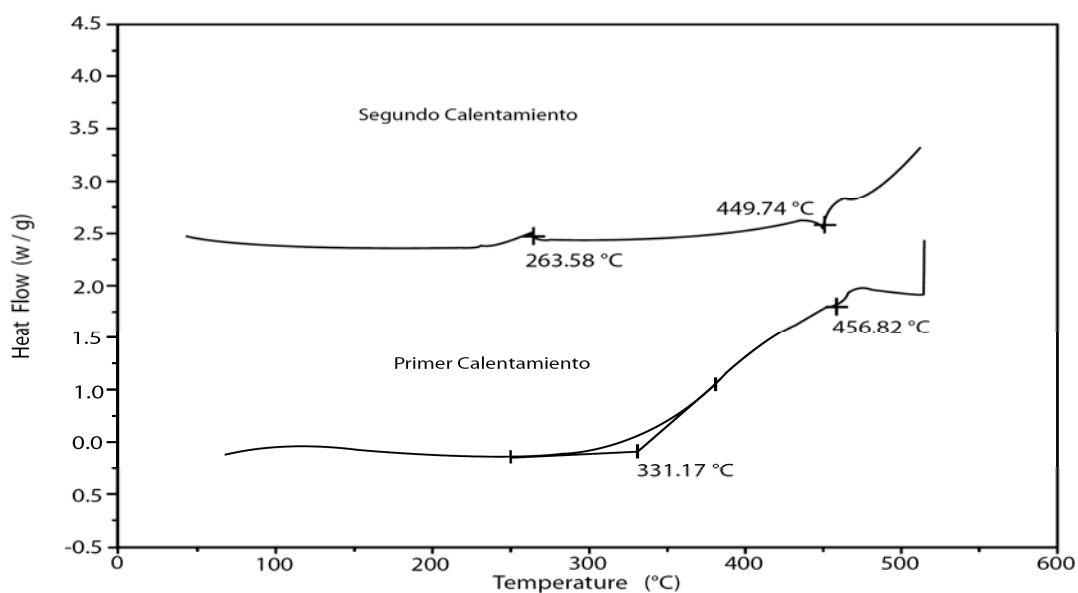


Figura 4.33. Termograma que muestra el proceso de calentamiento del biovidrio silanizado y la determinación de su  $T_g$ .

Es posible que durante el calentamiento del biovidrio silanizado pierda moléculas de  $\gamma$ -MPS, ya que se volatiliza a 78-81 °C, como resultado de la reacción mostrada en la figura 4.34.

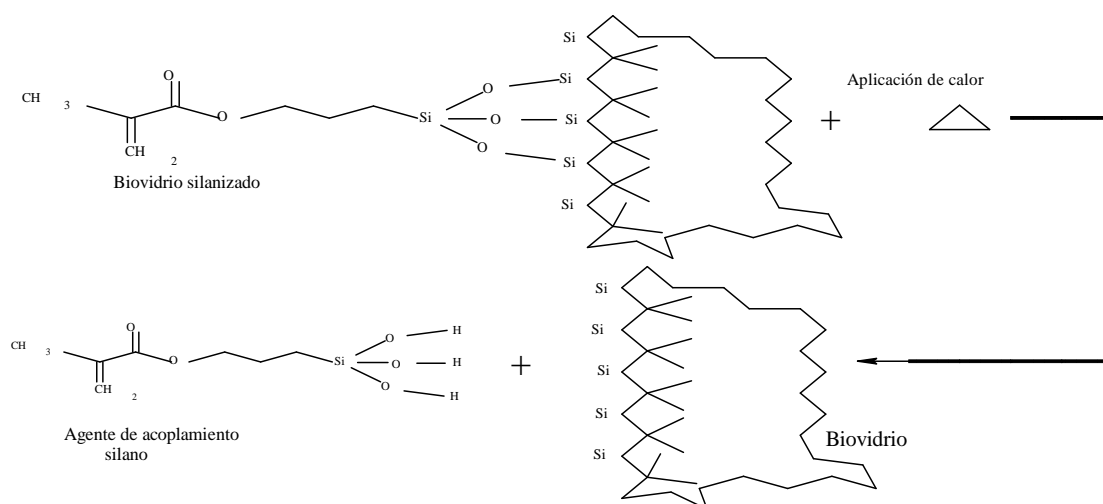


Figura 4.34. Rompimiento de los enlaces covalentes entre el oxígeno del  $\gamma$ -MPS y los átomos de silicio del biovidrio.

#### 4.5.5. EFECTO DE LA SILANIZACIÓN EN LA MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS

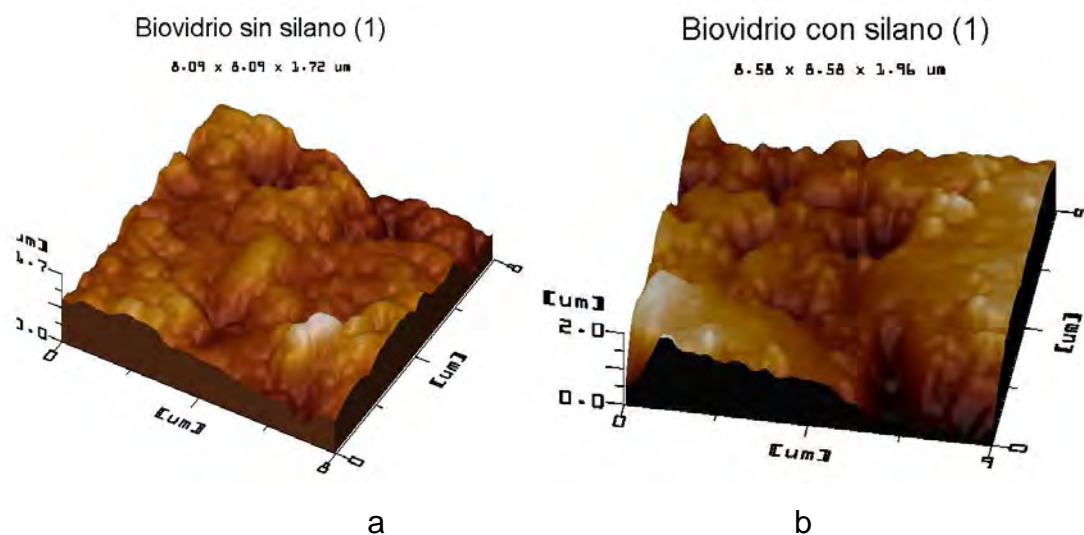


Figura 4. 35. Características morfológicas de las partículas de biovidrio antes y después de silanizar, obtenidas por microscopía de fuerza atómica (MFA).

Como se observa en la figura 4.35, las partículas de biovidrio 45S5 están formadas por aglomerados de otras partículas más pequeñas. Es notorio que la rugosidad de la superficie es el resultado de la gran cantidad de poros combinados con las protuberancias de las partículas. También se observa al comparar ambas



imágenes (a y b) que la morfología superficial no cambia significativamente por efecto de la reacción química que ocurre en la superficie de las partículas.

La figura 4.36, muestra un acercamiento a la superficie de una de estas partículas. Tal como puede observarse en las figuras 4.36 a y b, las partículas están formadas por cristales con un diámetro de aproximadamente 100 nm (4.36.a). También se observa que el proceso de silanización y lavado incrementa la rugosidad, posiblemente por la formación de fosfato de calcio en la superficie (figura 4.36.b). Comparando las figuras 4.36 c y d, hay evidencia de que los cristales del biovidrio silanizado están unidos por zonas amorfas o de diferente cristalinidad.

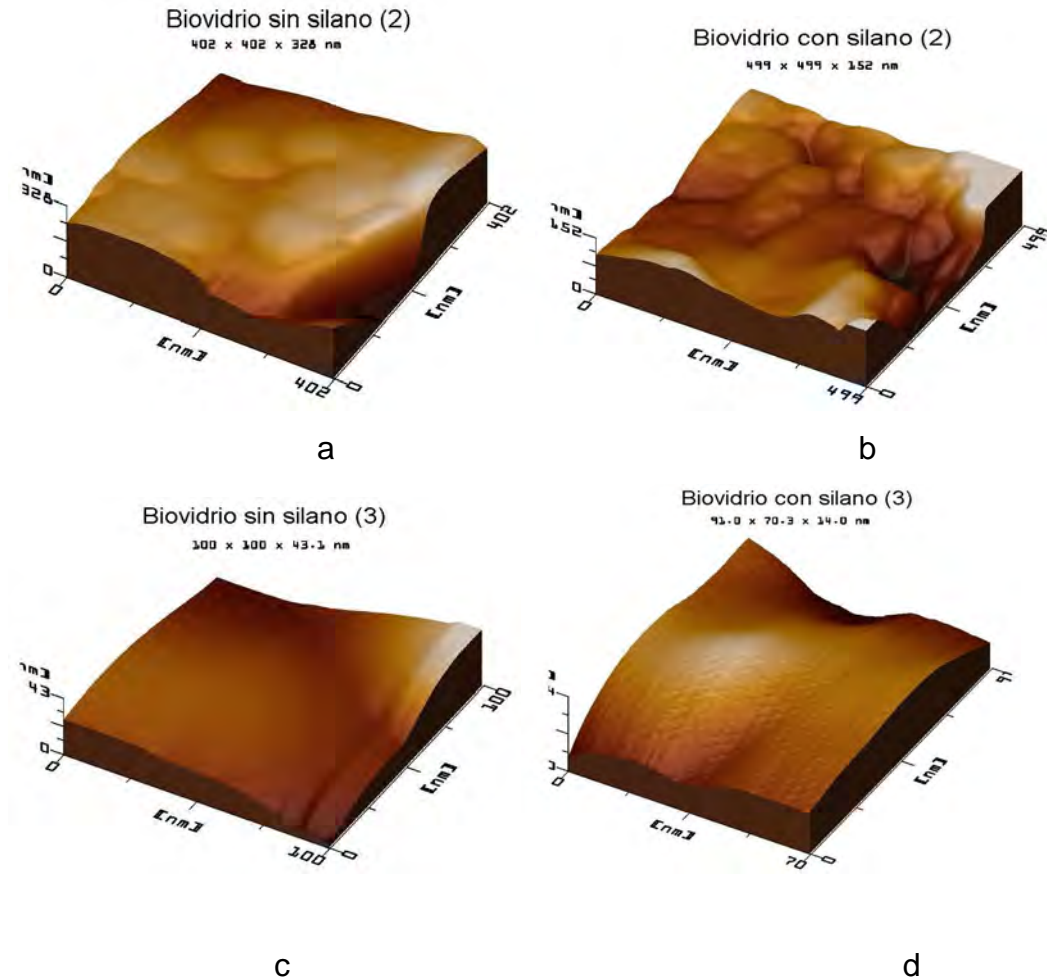


Figura 4.36. Microscopía de fuerza atómica (MFA) del biovidrio antes y después de silanizar. Amplificación en el orden de los nanómetros.

La presencia de una multicapa de  $\gamma$ -MPS, resultado de la reacción de silanización sobre el biovidrio, no refleja un cambio en la morfología superficial de la partícula, como se puede observar en las imágenes 4.36 c y d.

#### 4.6. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE USO DENTAL

Se compararon algunas propiedades mecánicas de los compuestos dentales para establecer las ventajas de la nueva formulaciones.

##### 4.6.1. DUREZA DE MATERIALES COMPUESTOS

En la figura 4.37, se observa que en ausencia de biovidrio la dureza del polímero poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] es mayor que la del poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] por un 55.6 %. Estos resultados se explican entre otras razones, debido a que la  $T_g$  del polímero sililado es menor a la del copolímero.

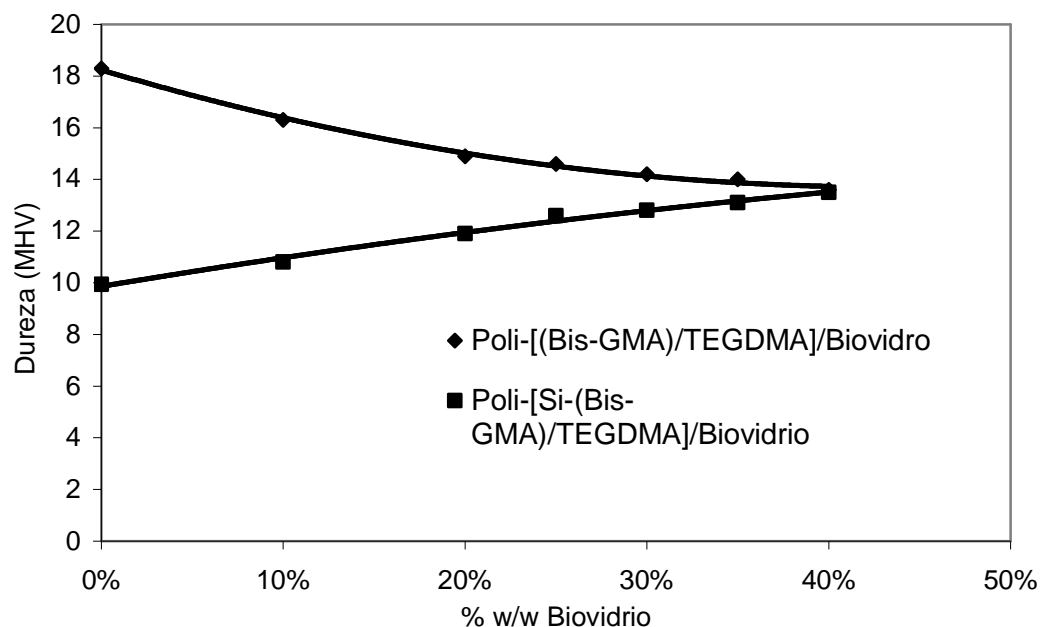


Figura 4.37. Efecto de la silanización del Bis-GMA en la dureza de los compuestos de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], que contienen biovidrio sin silanizar.

Conforme se agregó biovidrio sin silanizar la dureza de los compuestos mostró comportamientos opuestos. En el polímero sililado la dureza aumentó ligeramente al aumentar el porcentaje de biovidrio, en tanto que en el copolímero disminuyó como se observa en la figura 4.37. Para el polímero sililado este resultado se explica simplemente por los enlaces que se forman entre los grupos siloxi y el biovidrio. La dureza de superficie (a medida que se incrementa la concentración de biovidrio sin silanizar en el copolímero de BIS-GMA/TEGDMA), muestra un comportamiento anómalo ya que en un principio debería aumentar bajo la premisa que la dureza del biovidrio es mayor a la del copolímero puro. La razón de éste comportamiento obedece a diversos factores, entre ellos, una disminución en la eficiencia de conversión de los dobles enlaces metacrílicos (a medida que se incrementa la concentración del biovidrio), sobre todo en aquellas regiones por abajo de las partículas en donde la radiación disminuye.<sup>53</sup> A medida que penetra la luz en el compuesto, la conversión de los dobles enlaces metacrílicos disminuye. Se ha llegado a profundidades de curado de hasta 2.5 mm con una dureza superficial de hasta 90 MHV. También el tiempo de aplicación de la luz influye; a mayor tiempo de iluminación mayor conversión.<sup>53, 55, 56</sup> En ambos casos las condiciones del fotocurado fueron similares por lo que se esperaría que el grado de conversión de los dobles enlaces metacrílicos y el entrecruzamiento químico fuera igual.<sup>51, 52</sup>

Algunos estudios muestran que la dureza de los MCOD también depende de la energía del haz de luz usado en el fotocurado, en condiciones adecuadas se llegan a obtener valores de dureza por arriba de los que presenta la dentina.<sup>54</sup> Otro factor es la porosidad de las partículas de biovidrio, la rugosidad de superficie en el material compuesto provocada por la heterogeneidad en el diámetro de las mismas.

Los resultados también se ven afectados por el tiempo de carga del indentador sobre la muestra así como por la magnitud de la carga aplicada (usualmente de 10 a 20 mN). En este trabajo, el tiempo de carga fue de

solamente 10 s. Este comportamiento se explica con base en el carácter viscoelástico de estos materiales; el material bajo carga sufre mayor deformación conforme aumenta el tiempo de indentación. Se sabe que un polímero con baja dureza llega a presentar cierta fluidez bajo la acción de una carga.<sup>57</sup>

Respecto a las partículas de refuerzo, actualmente hay una tendencia a reducir su tamaño hasta llegar a tan solo algunas micras ( $<10\ \mu\text{m}$ ). En los MCOD comerciales el tamaño de partícula está por abajo de  $1\ \mu\text{m}$ . Al disminuir el tamaño de partícula aumenta el área de la superficie de contacto entre el polímero y la partícula y en consecuencia la adhesión. Se han usado partículas de biovidrio cuyo diámetro promedio es del orden de  $100\ \text{nm}$ .<sup>58</sup> Las partículas usadas en este trabajo muestran una distribución de diámetros entre  $20\ \mu\text{m}$  y  $100\ \text{nm}$ .

Por otro lado, a medida que se incrementa la carga en la matriz el material compuesto debería incrementarse la dureza de superficie y con ello el módulo elástico del mismo, sin embargo, aquí disminuye la dureza lo mismo que el módulo elástico. Esto es que a mayor carga menor resistencia a la deformación cuando se aplica una carga. A medida que aumenta la concentración de partículas se incrementa la resistencia del material a esfuerzos compresivos. Por lo que se puede pensar que existen fallas interfaciales entre la matriz y las partículas, es posible que sea la falta del agente de acoplamiento lo que provoca que las partículas más que incrementar la dureza la disminuyan como se observa en la figura 4.38.

La dureza también depende de la concentración de agua presente en el MCOD, ya que estas moléculas funcionan como plastificante en el polímero.<sup>59</sup> La mínima presencia de moléculas de agua en los MCOD que tienen polímeros con grupos siloxano, aumenta la adhesión entre la matriz y las partículas de biovidrio, lo que permite aumentar la resistencia al desgaste y a la degradación.<sup>59</sup>

Las ventajas de usar biovidrio silanizado en la dureza del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] se muestran en la figura 4.38. Como puede observarse, cuando el polímero se ha cargado con biovidrio silanizado, la dureza del MCOD aumenta con la concentración de biovidrio hasta 22 MHVS en tanto que, como se discutió anteriormente, en el copolímero cargado con biovidrio sin silanizar la dureza desciende hasta llegar a 18 MHVS a una concentración del 40 % de biovidrio.

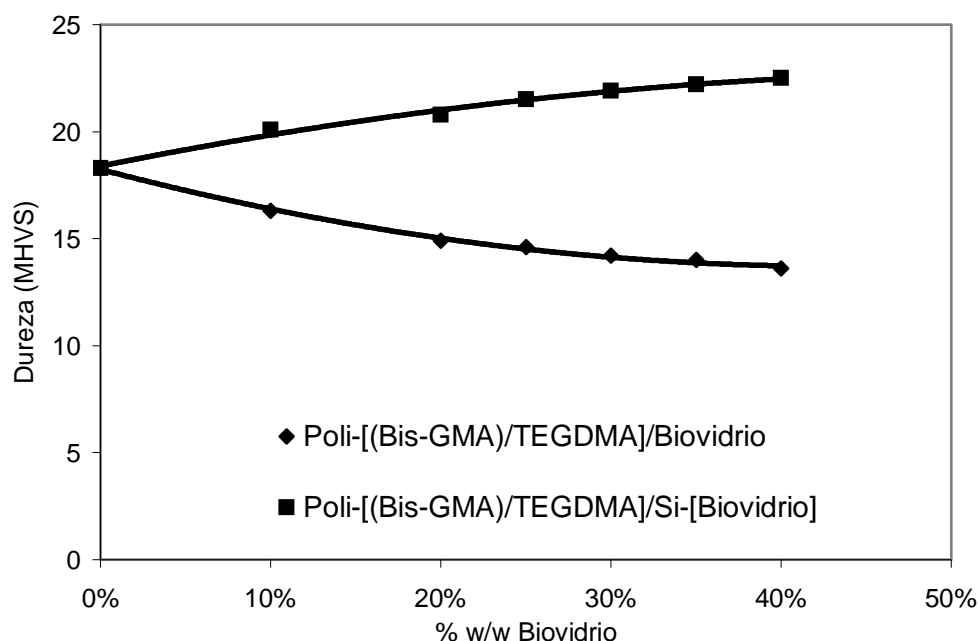


Figura 4.38. Efecto del biovidrio silanizado en la dureza del poli-[( Bis-GMA)/TEGDMA]

Estos resultados muestran que la dureza aumenta debido a que el  $\gamma$ -MPS actúa como agente de acoplamiento entre el polímero y el biovidrio. En el MCOD que contiene biovidrio sin silanizar los enlaces químicos entre el polímero y la partícula de biovidrio son débiles y no existe un mecanismo eficiente para la transferencia de esfuerzos desde la matriz a las partículas de biovidrio.

El efecto del biovidrio silanizado sobre la dureza del polímero poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] en comparación con el biovidrio sin silanizar se muestra en la figura 4.39. En ambos casos aumenta la dureza, observándose una ligera mejora

en el caso del compuesto con biovidrio silanizado: la dureza MHVS alcanza un valor de 16.3 MHVS cuando el MCOD es reforzado con un 40 % w/w de biovidrio silanizado. La silanización mejora ligeramente los enlaces químicos.<sup>60, 61</sup>

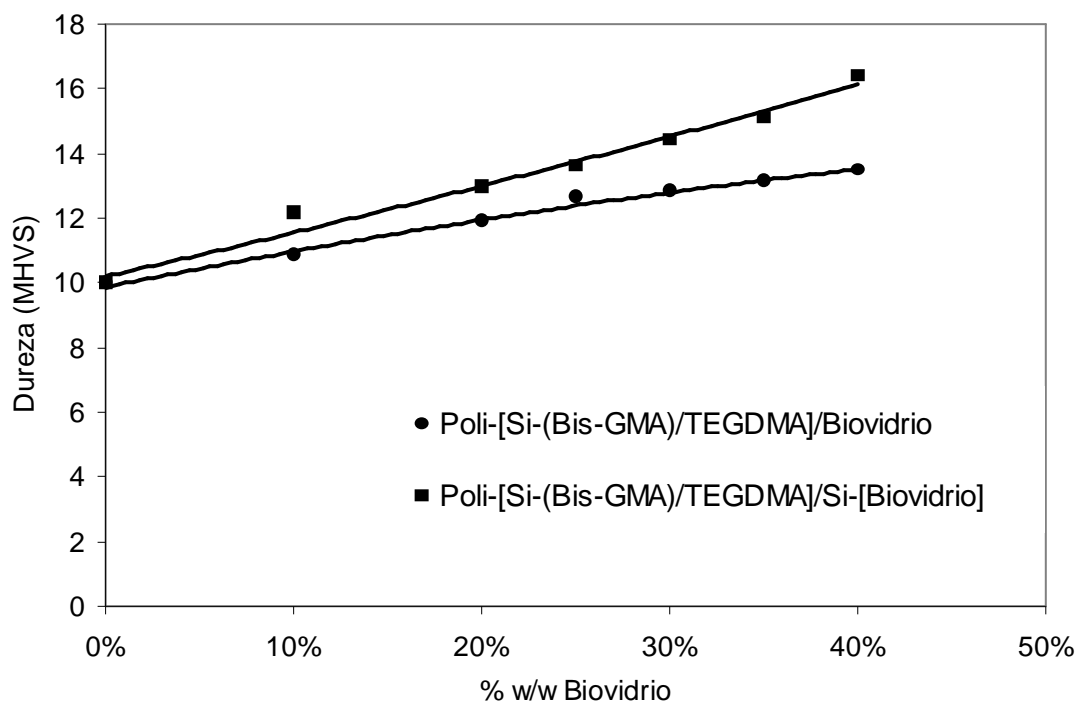


Figura 4.39 Efecto de la silanización del biovidrio en el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA].

Comparando los efectos del biovidrio silanizado en los MCOD se destaca que la dureza del poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] aumenta hasta los 16 MHVS cuando es cargado con 40 % w/w de biovidrio silanizado, pero que, este valor máximo sigue siendo menor al que se obtiene cuando el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] es cargado con biovidrio silanizado en la misma proporción. En este caso la dureza alcanza un valor de 24 MHVS.

Los resultados obtenidos se visualizan mejor en la figura 4.40, a partir de la cuál se destacan algunos aspectos importantes. Primero, el biovidrio silanizado mejora la dureza de ambos copolímeros sililados. Segundo, la dureza del MCOD con matriz a base de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] es mayor a que presenta el

MCOD con matriz a base de poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]. Tercero, el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] no mejora su dureza por arriba del 40% de refuerzo, en tanto que el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] podría incrementar la dureza del MCOd con más carga.

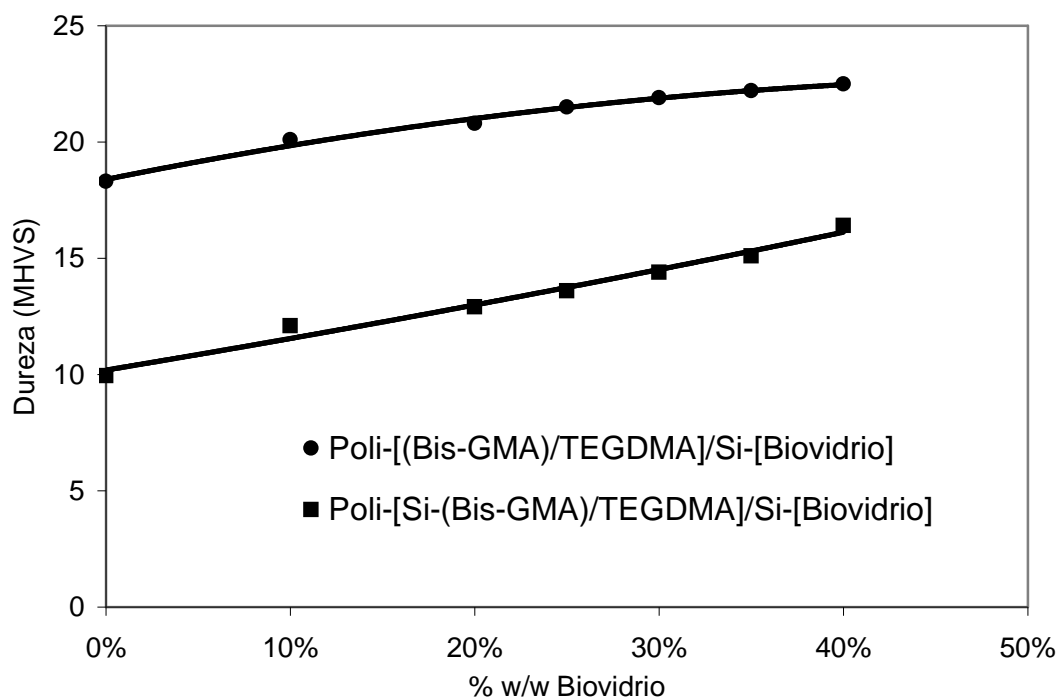


Figura 4.40. Dureza de los MCOd al incorporar biovidrio silanizado en los copolímeros sililados.

Es oportuno decir que no fue posible incrementar la concentración de biovidrio más allá del 40 % w/w debido a la baja solubilidad de las partículas en los respectivos polímeros, fenómeno que es explicable en función de otras variables, entre ellas se encuentra la naturaleza hidrofóbica de las partículas silanizadas respecto a la matriz orgánica.

No fue posible incrementar la concentración de biovidrio más allá del 40 % w/w debido a la baja solubilidad de las partículas de biovidrio en los respectivos polímeros, fenómeno que es explicable en función de otras variables, entre ellas,

la naturaleza eléctrica de la superficie de las partículas frente a la presencia de dipolos en las cadenas del polímero en la matriz orgánica. En consecuencia, no se alcanzan los niveles de dureza esperados en los MCOD trabajados, la alta viscosidad de la mezcla partículas/ monómeros impidió un mejor mezclado. Raúl W. Arcís y colaboradores,<sup>58</sup> reportaron en sus trabajos MCOD que admiten hasta un 80 % w/w de refuerzo en forma de partículas. Es posible que una porción de monómeros no haya penetrado en los poros del biovidrio y que además no fueron polimerizados por la falta de luz incidente, en este contexto, se suponen zonas de baja conversión de monómeros y por lo tanto de baja rigidez, lo que se refleja en los bajos valores de dureza alcanzados.

El biovidrio constituye un sistema de partículas sin el medio material suficiente para transmitir esfuerzos de manera continua. La gran cantidad de fallas cohesivas convierten al MCOD en un material de baja dureza a altas concentraciones de biovidrio. Es en la superficie en donde existe mayor conversión de los dobles enlaces metacrílicos y por lo tanto mayor dureza, el espesor de la muestra en donde es posible evaluar esta propiedad es de 1 a 2 mm.<sup>54,55</sup>

En la eficiencia de solubilidad de las partículas en cada una de las matrices utilizadas influyen otras variables como es el tamaño y forma de las partículas, así como la temperatura de la mezcla durante la agitación, variable que no se analizó, ya que las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

En la tabla 4.9, se observan datos de la dureza, tanto de las matrices puras como de los MCOD cuando están reforzados con un 40 % w/w de biovidrio. El MCOD que presenta la mayor dureza al ser reforzado por el biovidrio en la concentración aquí comentada es el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/ reforzado con biovidrio silanizado Si-[biovidrio]. El mismo polímero presenta una dureza, hasta en un 25 % menor, respecto a la matriz pura cuando es reforzada con biovidrio sin silanizar. Con base a este resultado, se infiere que las partículas, al no tener una



molécula en su superficie que funcione como un agente de acoplamiento funciona más como un centro de falla mecánica que como un refuerzo mecánico.

A pesar de que la matriz con base en poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/ reforzado con biovidrio con y sin silanizar tienen incrementos de dureza en un 60 y 35 % respecto a sus respectivas matrices puras, no se llega a igualar la dureza del MCOF formado por el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/ reforzado con biovidrio silanizado.

Tabla 4.9. Dureza Vickers (MHV) de algunos materiales compuestos usados en obturación dental.

Polímero	Carga biovidrio	Dureza del Polímero puro	% w/w de refuerzo en el compuesto	Máxima dureza MHV	% de variación de la dureza
Dentina humana <sup>a</sup>	-	-	-	60	-
En polímeros que contienen siloxanos <sup>b</sup>	-	-	-	(56 ±4.4) - (87.8 ± 0.4)	-
Hidroxiapatita <sup>b</sup>				508 ± 40	
Bis-GMA/ TEGDMA	sin silanizar	18	40	13.5	- 25.00
Bis-GMA/ TEGDMA	silanizada	18	40	22.00	+ 22.20
Si-[Bis-GMA] / TEGDMA	sin silanizar	10	40	13.5	+ 35.00
Si-[Bis-GMA] / TEGDMA	silanizada	10	40	16.0	+ 60.00
Polimetilmetacrilato <sup>c</sup> Vivodent (VIV).	-	-	-	54 ± 1.71	-
Uretandimetacrilato <sup>c</sup> DRT	SiO <sub>2</sub>	-	-	34.74±0.11	-
Matrices de resinas epoxy-polioles EGE1R6-25 <sup>d</sup>	-	25	-	25	-

a:[58]; b:[59] ; c: [57] ; d: [63]

Por otro lado, los resultados obtenidos en este trabajo, muestran que alcanzaron valores de dureza por debajo de otros materiales de uso dental.<sup>62,63</sup> Estos resultados deben analizarse a la luz de las diferentes variables que se manejan en las pruebas de dureza o microdureza.

Sin embargo, esto no necesariamente implica que los MCOD aquí obtenidos no sean aplicables a la obturación dental, por el contrario sus propiedades permitirían su aplicación en estructuras dentales en donde no necesariamente se necesite de una resistencia para aplicación en molares, ya que existen zonas en donde la dureza exigida es menor y mayor su resistencia a la absorción de agua.

El hecho de que nuestros resultados muestren una dureza menor a la que presenta la dentina de un diente humano, y mucho menor a la de la hidroxiapatita, principal componente de la estructura dental, o simplemente respecto a otros compuestos ya comerciales, hacen pensar que nuestros MCOD necesariamente deben ser analizados a la luz de la dureza del reforzante. Pero es muy claro que la intención de este trabajo es mostrar dichos valores de dureza usando precisamente un vidrio en su mayor proporción amorfo y en consecuencia de baja dureza.

Los bajos resultados en la dureza de los MCOD también están en función de la densidad de potencia recibida por la resina compuesta al interior del MCOD, así como del diseño de la lámpara y diámetro del haz de luz, transparencia de las placas de MCOD, ya que la opacidad y difracción de la luz produce una baja potencia al final del haz, reduciendo el número de fotones que llegan a medida que se incrementa la profundidad. El número de fotones tiene un decaimiento exponencial con la profundidad. Se ha recomendado que una potencia de 300 a 400 mW/cm<sup>2</sup> es adecuada para polimerizar a una profundidad de 1.5 a 2 mm durante 40 segundos.<sup>62</sup> lo que contrasta con la lámpara aquí usada cuya potencia

es de  $200 \text{ mW/cm}^2$ , lo que la sitúa por abajo del nivel inferior útil, a pesar de que el tiempo de polimerización superó los 40 segundos sugeridos.

No es el caso, pero hay reportes, en donde los mismos compuestos básicos de un MCOD cuando son polimerizadas sus matrices orgánicas con fuentes de luz de diferente naturaleza dan resultados diferentes, por ejemplo, el uso de una fuente de luz convencional QTH frente a una fuente con láser de iones de Argón.<sup>54</sup> Otro factor que contribuye a la baja dureza de los MCOD se relaciona con la microestructura del biovidrio, ya que los parámetros microestructurales, el porcentaje de porosidad y las dimensiones de los poros impactan a la dureza. La porosidad del biovidrio debe disminuir conforme se incrementa la temperatura para obtener el biovidrio o bien la temperatura de recocido. Durante el proceso de enfriamiento del biovidrio está implicada la rapidez con que ello ocurre, ya que a baja rapidez de enfriamiento mayor es el volumen con fases cristalinas, en forma proporcional, se incrementa la dureza. En este caso, se evitó un biovidrio con estas características y se propuso un biovidrio con alta porosidad, en consecuencia de baja dureza.<sup>61</sup>

En la tabla 4.9, se puede observar que la dureza de las matrices aquí utilizadas es menor al menos respecto a una matriz a base de resinas epoxy-polioles. Por otro lado, la dureza de los respectivos MCOD aquí obtenidos es mucho menor a la de la dentina humana, inclusive a la de la propia hidroxiapatita. Sin embargo, la dureza aquí obtenida es muy cercana a MCOD comerciales con base a matrices acrílicas. Esta observación permite abrir nuevas investigaciones para incrementar la dureza de estos productos si así se desea.

#### **4.6.2. DETERMINACIÓN DEL MÓDULO ELÁSTICO LONGITUDINAL (E) POR PA**

En la figura 4.41, se analiza la variación del módulo elástico longitudinal (E) en los dos MCOD aquí estudiados. Ambos polímeros muestran diferentes valores en el módulo elástico, 8 GPa para el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y 4.8 GPa para el

poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]. Se observa que ambos valores de E se incrementan al cargar la matriz con biovidrio sin silanizar, llegando a alcanzar valores de 12 y 7 GPa respectivamente cuando ambos polímeros son reforzados con un 40 % w/w de biovidrio.

El hecho de que el polímero poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] tenga el módulo elástico mas grande respecto poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], es adjudicado, inicialmente, a las modificaciones estructurales introducidas por el Dimetilisopropilsiloxi (DMIPS) en la cadena del Bis-GMA. Se ha observado que ambos polímeros presentan un comportamiento viscoelástico, debido a que sus respectivas cadenas entrecruzadas se deslizan unas respecto a las otras y al mismo tiempo se estiran, si es que están enrolladas cuando se aplica un esfuerzo. Las propiedades viscoelásticas de ambos polímeros disminuyen cuando las matrices son reforzadas con partículas de biovidrio. La adición de partículas a la matriz provoca la disminución de la viscosidad de la mezcla en la medida en que se incrementa la concentración del biovidrio. Por otro lado, las partículas sin silanizar presentan una superficie con menor posibilidad para reaccionar químicamente con la resina a través de los átomos como el oxígeno, a dicho proceso se le conoce como humectación, por lo que se considera que las partículas sin silanizar carecen de esta propiedad con respecto a aquellas partículas que cuentan con una superficie silanizada. Los MCOD con refuerzos sin silanizar son menos homogéneos y contienen más defectos estructurales que aquellos que contienen partículas silanizadas.<sup>60</sup> Las moléculas del polímero penetran en los poros y/o espacios que dejan las partículas en su propia superficie. Cuando se aplica una carga en el MCOD el esfuerzo se transmite a través de la matriz hasta la interfase entre el polímero y la partícula en donde se presenta una disipación de los mismos, son las partículas quienes absorben dicha energía. En la medida en que la concentración de partículas de biovidrio aumenta, la distancia entre partículas disminuye y consecuentemente disminuye el efecto viscoelástico es menor. Las moléculas en la cadena del polímero presentan un menor desplazamiento a menor deformación de las mismas debido al esfuerzo

aplicado. Por otro lado, dado que el módulo elástico del biovidrio es mayor al de las matrices, se observa un incremento en el modulo elástico del MCOD a medida que aumenta la concentración del biovidrio.

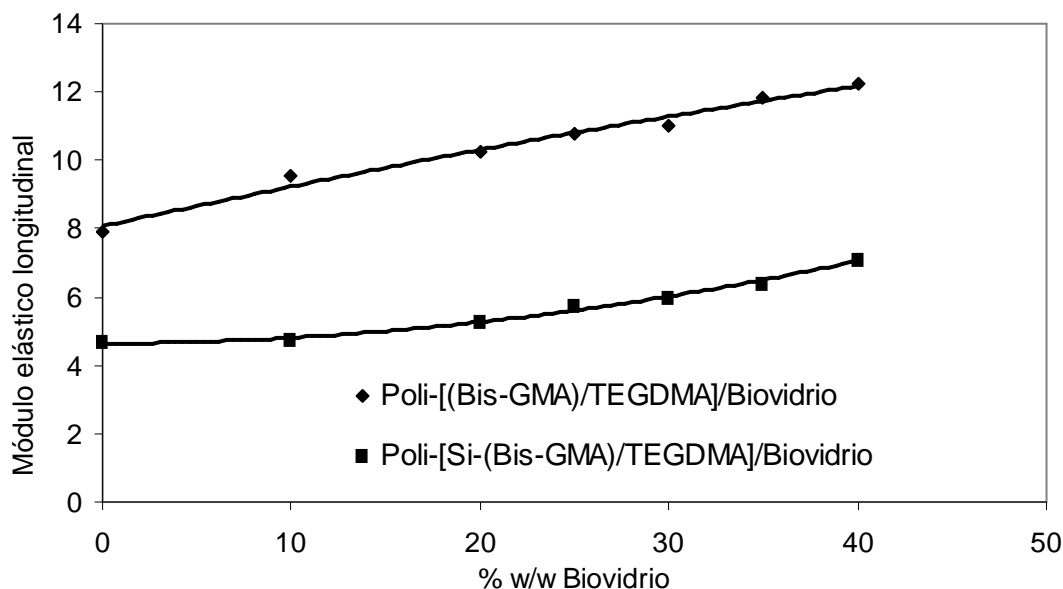


Figura 4.41. Módulo elástico longitudinal E en función de la concentración de biovidrio sin silanizar en ambas matrices orgánicas.

Como se ha visto anteriormente, el E del biovidrio presenta un valor de 52.65 GPa, que resulta ser 6 veces mayor al del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y más de 10 veces al del poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]. En este sentido, es explicable que el MCOD formado por el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio tenga un E mayor al del MCOD formado por poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio en todo el intervalo de concentraciones usada.

Como ya se comentó anteriormente, se ha minimizado el impacto en los resultados de varias de las fuentes de error experimental al elaborar muestras de MCOD con 0,5 cm de espesor. Entre ellas, está la presencia de burbujas de aire atrapadas en el seno del polímero o bien en la interfase polímero-matriz del MCOD, dichas burbujas se evitaron colocando la mezcla de monómeros-partículas a vacío previo a la polimerización, de esta forma, cada una de las capas en el MCOD es libre de burbujas de aire. Con esta técnica de preparación de muestras

también se evitó que regiones con profundidades mayores a 1 mm quedaran parcialmente polimerizadas y en consecuencia se tuviera una fuerte disminución de las propiedades mecánicas.

La eficiencia de polimerización en el volumen interno del MCOD depende de la profundidad a la que la luz penetra, de la concentración, forma y tamaño de las partículas de biovidrio. La conversión de los dobles enlaces metacrílicos en los monómeros de la matriz inicialmente es mínima a cierta profundidad en el MCOD y máxima en la superficie. Cuando se obtiene una muestra de MCOD en un paso de fotopolimerización, la diferencia en la eficiencia de conversión entre la superficie y el volumen interno se incrementa en la medida en que aumenta la concentración de biovidrio en el MCOD.

El incremento en el módulo elástico de cada uno de los MCOD estudiados es el resultado de la influencia combinada de cada uno de estos factores, y lógicamente los valores de E deben resultar con una tendencia diferente a la que se presenta en la figura 4.41. Sin embargo, la tendencia en los valores de E, se mantuvo gracias al uso de la técnica de polimerización por capas, con lo que se garantizó que la incidencia de luz azul llegará a todo el espesor de cada una de las capas y así polimerizar todas las regiones de baja incidencia de luz. También es necesario señalar que los valores de E se incrementan a medida que las partículas se dispersan mejor en la mezcla de monómeros. La dispersión depende del tamaño de las partículas, así como de las propiedades de superficie. La presente experiencia permite observar que la dispersión se incrementa disminuyendo el tamaño de la partícula reforzante e incrementando la temperatura de trabajo.

En la figura 4.42, se muestra la variación del modulo elástico longitudinal, E, en función de la concentración del biovidrio empleando los mismos polímeros como fase continua, pero ahora, reforzados con biovidrio silanizado. Se observa que el módulo elástico de ambos MCOD se incrementa con la concentración de biovidrio en la matriz. El MCOD que tiene como matriz al poli-[(Bis-

GMA)/TEGDMA] presenta un E mayor respecto al que tiene el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] como matriz, en el intervalo de concentración polímero-matriz estudiado. El MCOD que contiene al poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] incrementa su E de 8 GPa a 0% w/w de biovidrio hasta 10.5 GPa cuando el polímero se carga con un 40 % de biovidrio, lo que representa un incremento del 31.25 % en el valor de E. El módulo elástico del MCOD que tiene como matriz al poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], varía desde un valor de 4.9 GPa cuando la matriz no contiene carga alguna hasta un valor de 6,8 GPa cuando la matriz es cargada con un 40 % w/w de biovidrio, esto representa un incremento del 38.77 % w/w en el módulo elástico.

El módulo elástico del MCOD que usa como matriz al poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA], siempre es mayor al que presenta el MCOD que usa como matriz al poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], esto es, en todo el intervalo de concentraciones de matriz-partícula en estudio. Los resultados hacen pensar en que hay un efecto mínimo provocado por el DMIPS como agente de acoplamiento entre las partículas de vidrio y la matriz orgánica. Por otro lado, la tendencia de E se explica con los mismos argumentos con los que se explicó la figura 4,41, solo que ahora se parte de la hipótesis de que la molécula de acoplamiento,  $\gamma$ -MPS, que une químicamente a la matriz y la partícula de refuerzo incrementa la energía interfacial definida entre las cadenas del polímero y la superficie de las partículas de biovidrio, lo que en consecuencia produce una mayor resistencia a la deformación cuando se aplican esfuerzos longitudinales. Para romper los enlaces interfaciales polímero-partícula se necesita mayor energía, no así en donde solo participan uniones mecánicas. También suponemos que las partículas absorben mejor los esfuerzos cuando el MCOD contiene moléculas que actúan como agentes de acoplamiento como lo es el  $\gamma$ -MPS y en consecuencia existe menor deformación con la aplicación de dichos esfuerzos.

Los resultados finales muestran de nuevo una competencia entre diversos factores, en este caso se imponen aquellos que mejoran el módulo elástico de los MCOD.

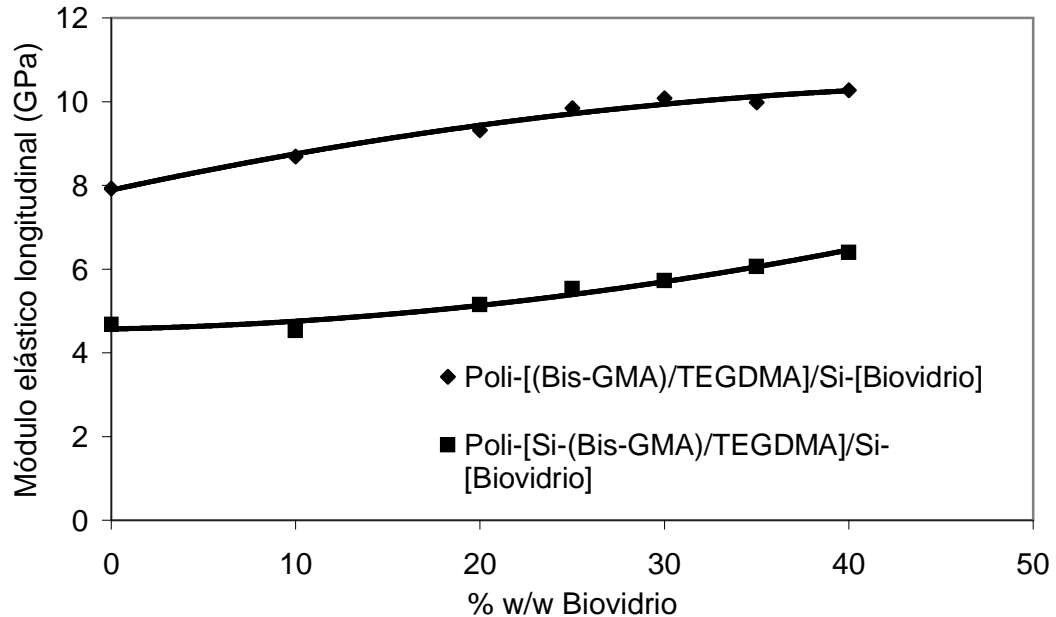


Figura 4.42. Módulo elástico longitudinal en función de la concentración de biovidrio silanizado en ambas matrices orgánicas.

En la figura 4.42, se observa el MCOD que tiene como matriz orgánica al poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] inicialmente presenta un módulo elástico longitudinal de 8 GPa cuando no contiene refuerzo alguno, dicho valor se incrementa hasta un valor de 10.4 GPa cuando es reforzado con un 40 % w/w de biovidrio silanizado, lo que representa un incremento de 2.4 GPa, equivalente a un incremento del 30 % respecto a la matriz pura.

Mientras que el MCOD que usa poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] como matriz inicialmente presenta un  $E$  de 4.9 GPa, y alcanza un valor de 6,2 GPa cuando la matriz se refuerza con un 40 % w/w de biovidrio silanizado, en este caso hay un aumento de 1.3 GPa, lo que representa un incremento del 26,53 % respecto a la matriz pura. La explicación a este comportamiento es igual a la que se dio en la figura 4.41, la diferencia radica en la presencia de moléculas de  $\gamma$ -MPS como agentes de acoplamiento.



En la figura 4.43, se muestra la variación del módulo elástico longitudinal en función de la concentración del biovidrio. En éste caso, los MCOD que se comparan tienen en común la matriz constituida por el polímero poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], la diferencia radica en que un MCOD se prepara con biovidrio silanizado y el otro con biovidrio no silanizado. Puede observarse que, hasta una concentración del 20 % w/w de biovidrio, silanizado o no, no hay diferencia en los resultados de ambos MCOD. Después de una concentración del 20 % w/w la diferencia es mínima, siendo E mayor para el MCOD que usa biovidrio sin silanizar. Es claro que, el uso de una molécula de  $\gamma$ -MPS usada como agente de acoplamiento entre el biovidrio y la matriz no genera un incremento en el módulo elástico del MCOD como se esperaba. El MCOD que utiliza biovidrio sin silanizar presenta un módulo elástico longitudinal de 7.0 GPa cuando está cargado con un 40 % w/w de biovidrio, mientras que el MCOD a la misma concentración de biovidrio silanizado presenta un E igual a 6.8 GPa, esto es un incremento de 1 GPa. Es decir que el hecho de usar biovidrio silanizado en la matriz poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] a un 40 % w/w de concentración disminuye el E en un 3 % aproximadamente.

Estos resultados contradicen lo obtenido por Sideridou,<sup>64</sup> su resultados muestran que el uso de esta molécula como agentes de acoplamiento entre la matriz orgánica y las partículas reforzantes (él usó partículas de sílica Aerosil OX 50), incrementan el módulo del MCOD resultante. La diferencia entre los resultados radica aparentemente en la concentración de la molécula de  $\gamma$ -MPS en el vidrio. De acuerdo a este trabajo el E del MCOD está influenciado por la concentración de esta molécula en la superficie del vidrio del refuerzo así como también por la orientación con la que se enlaza a dicha superficie, Si la concentración de  $\gamma$ -MPS está por arriba del 2.5 % w/w respecto a la masa del vidrio, entonces es posible que las moléculas se enlacen en un solo extremo al vidrio, creando con ello una zona con propiedades elásticas. Las moléculas de  $\gamma$ -MPS tiene grupos siloxanos que son relativamente flexibles y contribuyen a la disminución del módulo elástico longitudinal en el MCOD que tiene biovidrio

silanizado. Es posible que este efecto sea mas notoria a concentraciones de refuerzo por arriba del 20 % w/w en el MCOD.

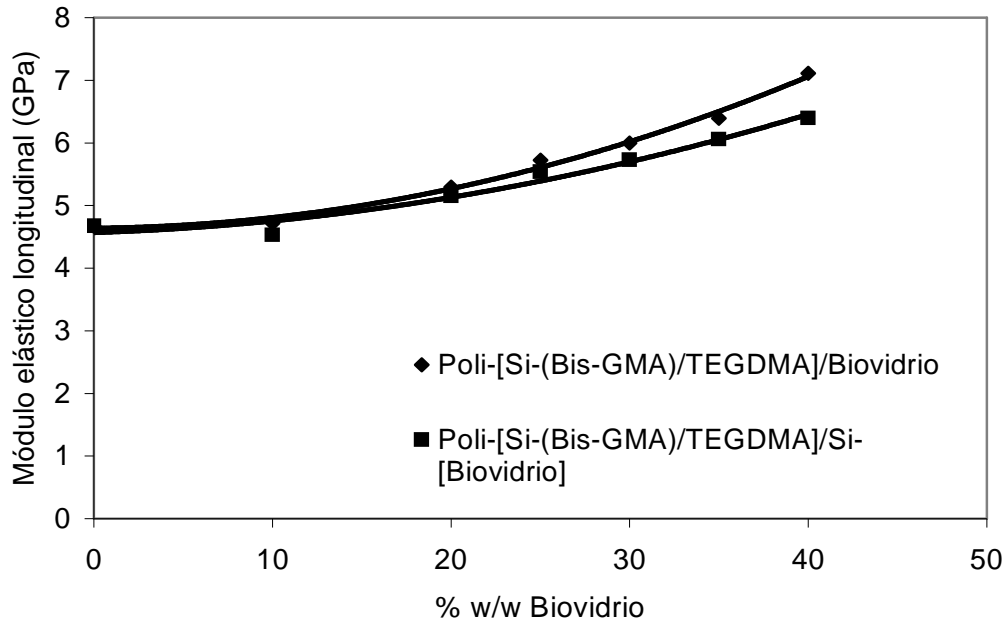


Figura 4.43. Efecto de la silanización del biovidrio en los materiales compuestos con matriz sililada.

En la figura 4.44, se muestra la variación del módulo elástico longitudinal en dos MCOD que utilizan en común la matriz de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA], la diferencia entre ambos MCOD radica en el uso de biovidrio silanizado y no silanizado, cuya concentración varía de 0 a 40 % w/w.

La matriz pura presenta un módulo elástico longitudinal de 8 GPa y cuando se refuerza con biovidrio sin silanizar en un 40 % w/w el módulo alcanza un valor de 12.5 GPa, mientras que si la misma matriz se refuerza con biovidrio sinlanizado el módulo tan solo alcanza una magnitud de 10.4 GPa. Esto implica que la silanización del biovidrio disminuyó el módulo elástico en 2.1 GPa equivalente a un 20.2 % cuando la matriz es cargada con un 40 % de biovidrio. La disminución en el valor de E, en las condiciones aquí discutidas se debe a la presencia de moléculas de  $\gamma$ -MPS en el biovidrio silanizado. Tal y como se dijo anteriormente, si esta molécula tiene enlaces siloxanos altamente flexibles en su cadena principal, no importa que tenga uniones químicas en sus extremos tanto con el polímero

como con la partícula de biovidrio. La flexibilidad de la molécula produce una disminución del módulo elástico longitudinal en el MCOD que contiene biovidrio silanizado, es decir, que ante la presencia de un esfuerzo, el binomio polímero- $\gamma$ -MPS es más elástico por lo que E no se incrementa de igual forma cuando se usa biovidrio sin silanizar.

Es importante señalar que en los cuatro MCOD los valores de E tienden a incrementarse con la concentración del biovidrio, por lo que es necesario explorar técnicas que permitan obtener MCOD con mayor concentración de biovidrio. D.F. Taylor y colaboradores,<sup>65</sup> han mostrado claramente como a mayor diámetro de partículas, la concentración de las mismas en la matriz es menor y en función de esta relación es la viscosidad de la mezcla a polimerizar. En nuestro caso, efectivamente el tamaño de partícula impidió mayor humectación por parte de la matriz y quizás también ésta sea una razón por la cual se tienen bajas propiedades mecánicas de los MCOD resultantes.

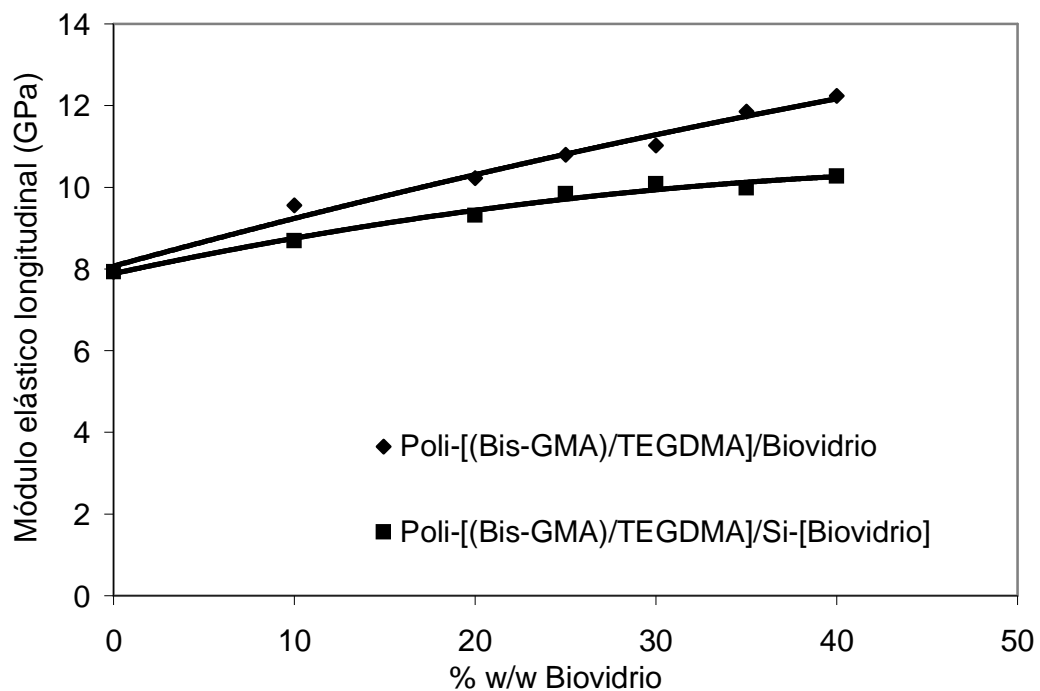


Figura 4.44. Efecto de la silanización del biovidrio en los materiales compuestos con matriz sin sililación.

Es necesario destacar los resultados más importantes, por lo que en la tabla 4.10 se muestran los valores de E para los cuatro MCO aquí analizados. Estos resultados son tomados de las últimas cuatro gráficas cuando la concentración del biovidrio en la matriz es del 40 % w/w. El módulo elástico longitudinal evaluado por PA depende de un gran número de variables, algunas de ellas ya se han comentado en esta sección, sin embargo es necesario hacer las siguientes reflexiones.

Producir muestras con un espesor de 0,5 cm implicó el desarrollo de una fotopolimerización por capas, debido a que entre capa y capa hay una delgada película que es impactada por la presencia del oxígeno atmosférico. Dicha zona, es considerada como una región de baja conversión de grupos metacrílicos y por lo tanto es una zona de bajos valores de E. En la muestra hay cuatro películas con las mismas características. La presencia de microburbujas o incluso nanoburbujas de aire atrapadas durante la polimerización en el seno de cada capa de la muestra hace que los valores de E de la muestra tenga cierta variabilidad, cuya magnitud influya en el resultado final, de ahí la necesidad de hacer un análisis estadístico de los valores de E en las muestras. En este caso, se han tomado cinco muestras para cada concentración matriz/partícula, y se ha determinado que la variabilidad es menor al 5 % respecto a la magnitud promedio de E, por lo que las barras de incertidumbre no se han colocado en las gráficas de resultados experimentales.

La incertidumbre experimental en los resultados también depende de la naturaleza química y estructural de las partículas reforzantes, tamaño, geometría, concentración, etc., así como de la estructura molecular de cada uno de los polímeros, la técnica de polimerización, características de la lámpara para inducir la polimerización, etc. Otras fuentes de incertidumbre experimental, que se reflejan en la magnitud de los resultados, son introducidas durante la medición del E por la técnica PA aquí usada. Por ejemplo, la generada por la forma en que es colocada la muestra respecto al haz incidente. Los resultados finales están influenciados por todas estas variables, aún cuando muchas de ellas se minimizaron. En la tabla

4.10 se muestran los resultados obtenidos y se comparan con otros materiales de referencia. La tabla permite comparar los valores de los polímeros aquí trabajados con respecto a otro muy usual en odontología como lo es el HA/PMMA o bien con respecto a los distintos materiales naturales que conforman la estructura de un diente. Sin embargo los valores de E de los MCOD aquí obtenidos son mucho menores a los que presentan materiales tales como la Hidroxiapatita (97 GPa), el esmalte de dientes humanos (86 GPa), y muy próximos a los que se reportan para la dentina (16,7 GPa), por lo que debe hacerse trabajo experimental para llegar a estos valores, logrando con ello incrementar campo de aplicación de estos MCOD.

A manera de resumen, se observa que el módulo elástico longitudinal alcanza un máximo cuando la matriz orgánica es reforzada con un 40 % w/w de biovidrio. En esta tabla puede observarse en los primeros cuatro renglones como hay un notorio incremento en el E cuando el polímero se carga con un 40 % de biovidrio este o no silanizado. También debe destacarse que el mayor incremento en E es cuando el biovidrio no está silanizado. A manera de ejemplo el MCOD poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio sin silanizar presenta un módulo elástico longitudinal de 12.5 GPa, pero dicho valor se incrementa en un 56.25 % cuando se carga con el biovidrio sin silanizar. Mientras que el MCOD poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] /biovidrio no silanizado presenta un incremento del 36.73% en el E cuando se carga con biovidrio silanizado. Es importante destacar ante estas diferencias encontradas que hay trabajos que muestran que el uso de agentes de acoplamiento en los MCOD no implica grandes diferencias entre los valores de E.<sup>56</sup>

En la misma tabla se puede observar que algunos valores de E de los polímeros cargados están muy próximos al valor de E que presenta la pulpa dental, por lo que como material de obturación dental puede suplir al menos a esta sección del sistema dental.

Tabla 4.10. Módulo elástico longitudinal de los materiales compuestos

Material	Carga biovidrio	E (GPa) del material	E Máximo (GPa) en el MCOD	% de variación de E
Bis-GMA/ TEGDMA	Sin silanizar	8	12.5	+56.25
Bis-GMA/ TEGDMA	Silanizada	8	10.2	+ 27.5
Si-[Bis-GMA] / TEGDMA	Sin Silanizar	4.9	7.2	+ 46.93
Si-[Bis-GMA] / TEGDMA	Silanizada	4.9	6.7	+ 36.73
HA <sup>a</sup>	-	97± 4.4	-	-
HA/PMMA <sup>a</sup>	-	-	31± 4.8	-
Bioglass 45S5 <sup>b</sup>	-	35	-	-
Esmalte humano <sup>c</sup>	-	86.9± 7.3	-	-
Fused Silica <sup>c</sup>	-	70.6 ± 4.6	-	-
Dentina <sup>d</sup>	-	16.7	-	-
Hueso <sup>d</sup>	-	14.7	-	-
pulpa <sup>d</sup>	-	12	-	-

a: [56], b: [66], c: [67], d: [68]

Es claro que el valor de E esta influenciado por la silanización del biovidrio. Sin embargo, se esperaba con base a otros trabajos<sup>64</sup> que el valor de E se incrementara cuando el biovidrio que se agrega está silanizado. La razón para espera este incremento se da en el sentido en que hay un enlace químico entre el el Si del biovidrio y la molécula  $\gamma$ -MPS y en el otro extremo también hay un enlace químico con los grupos metacrílicos de las moléculas que componen el copolímero. De esta forma, las fuerzas aplicadas al MCOD causaran menor deformación en el material incrementando con ello el módulo Elástico Longitudinal E. Las razones por las cuáles E disminuye, considerando que es eficiente la reacción de silanización del biovidrio, es porque ocurra una perdida de enlace en la interfaz partícula-silano, sobre todo que este rompimiento se presenta cuando hay absorción de agua.<sup>69</sup> Los enlaces Si-O-Si en la interfaz entre el  $\gamma$ -MPS y el Si del biovidrio es una sección elástica y flexible, lo mismo ocurre con los enlaces Si-O-Si existentes en los grupos DMIPS laterales a la cadena del Bis-GMA, ello

provoca un deslizamiento entre las cadenas que hace que el material presente menor resistencia a la deformación lineal cuando se le aplica una fuerza, disminuyendo con ello el valor de E. de esta manera estos efectos pudieran influir en la rigidez del MCOD y con ello en el módulo elástico longitudinal.<sup>59</sup>

Los resultados muestran un incremento en el E por efectos de la concentración del biovidrio, lo cual es razonable considerando que el biovidrio presenta mayores valores de E que los polímeros. Sin embargo, no se alcanzan los valores en el valor de E deseados, es posible que en ello tenga influencia el tamaño de las partículas, ya que el biovidrio contiene partículas con diámetro promedio en el orden de 100  $\mu\text{m}$  hasta partículas de tan solo 70 nm (considerado por ello como un refuerzo híbrido). El hecho de tener partículas de mayor diámetro implica que se tenga en promedio menor superficie activa con capacidad de lograr interacción química con los grupos metacrilicos del agente de acoplamiento ( $\gamma$ -MPS). Lo que resulta opuesto a cuando predominan partículas con menor diámetro. El uso de un amplio espectro en el tamaño de partículas permite que las partículas porosas de biovidrio de gran tamaño en el MCOD modifiquen la densidad del mismo, ya que en dicho volumen de la muestra es en donde se hace el análisis dinámico del módulo elástico longitudinal. Si esta fuente de error es importante, entonces, se puede presentar mayor incertidumbre experimental en los resultados para cada MCOD.

Los bajos valores de E en los MCOD también es posible se deban a que el E en el biovidrio 45S5 poroso es menor respecto al E de un biovidrio denso y compacto. Los valores de E están en función del grado de porosidad, ya que es claro que dichos valores son mucho menores respecto a los valores del biovidrio 45S5 no poroso que es de 35 GPa.

### **4.6.3. PRUEBAS TÉRMICAS**

#### **4.6.3.1. $T_g$ DE MATERIALES COMPUESTOS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL REFUERZO**

A continuación se muestran los resultados de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , obtenidos por calorimetría diferencial de barrido, DSC, de los MCOD. Como ya se mencionó en la parte experimental, la  $T_g$  reportada proviene del segundo ciclo de calentamiento de las muestras. Por DSC, el material presenta mejor respuesta a cambios estructurales cuando se aplica energía térmica a la muestra debido a que la rapidez de calentamiento, por esta técnica, es menor respecto a la obtenida por análisis termomecánico, TMA. Por ésta razón los valores de la  $T_g$  obtenidos por DSC y por TMA suelen ser diferentes.

En la figura 4.45, se muestran los resultados de la variación de  $T_g$  en la matriz de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] en función del refuerzo de biovidrio silanizado y no silanizado.

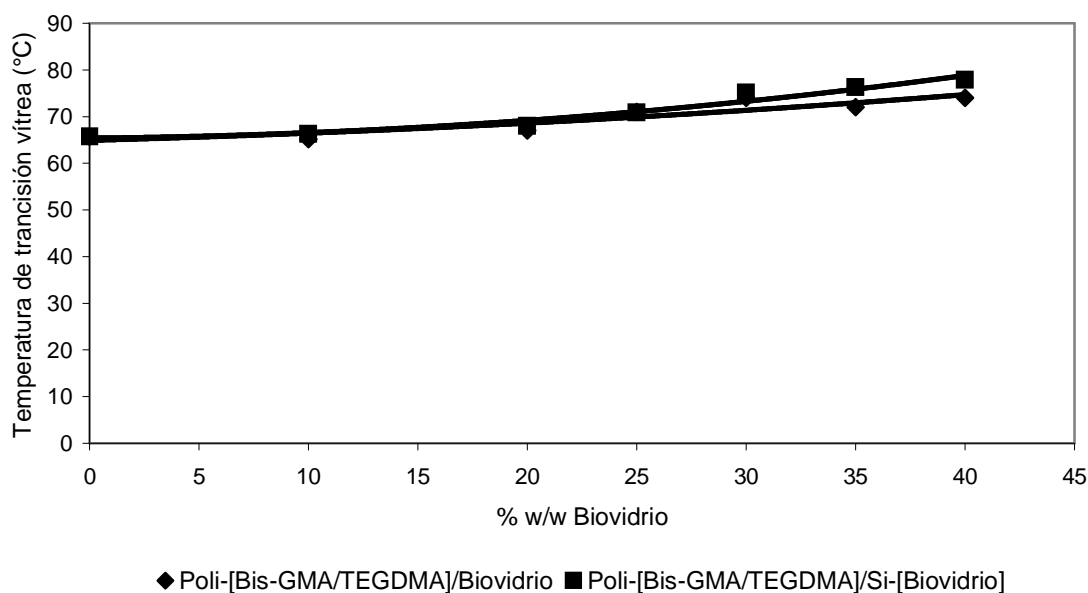


Figura 4.45. Efecto de la silanización del biovidrio en la  $T_g$  del MCOD cuya matriz es el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA].

Del análisis del efecto que tiene la silanización del biovidrio en el MCOD con matriz de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] es perceptible un leve incremento en los valores de las  $T_g$  de ambos MCOD cuando la matriz se refuerza con biovidrio silanizado y no silanizado hasta una concentración del 40 % w/w.



La  $T_g$  de la matriz pura es de 66 °C y cuando se refuerza con biovidrio no silanizado en un 40 % w/w alcanza un valor de 74 °C. Cuando la misma matriz se carga con la misma concentración de biovidrio silanizado, la  $T_g$  es de 78 °C, encontrándose una diferencia de 4°C en los valores de la  $T_g$  por efecto de la silanización del biovidrio. El efecto que introducen las moléculas de  $\gamma$ -MPS en el MCOB es mínimo y solo es perceptible a concentraciones de biovidrio mayores al 30 % w/w . La figura 4.46, muestra los resultados de la variación de la  $T_g$  en la matriz de poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] en función de la concentración de biovidrio silanizado y no silanizado.

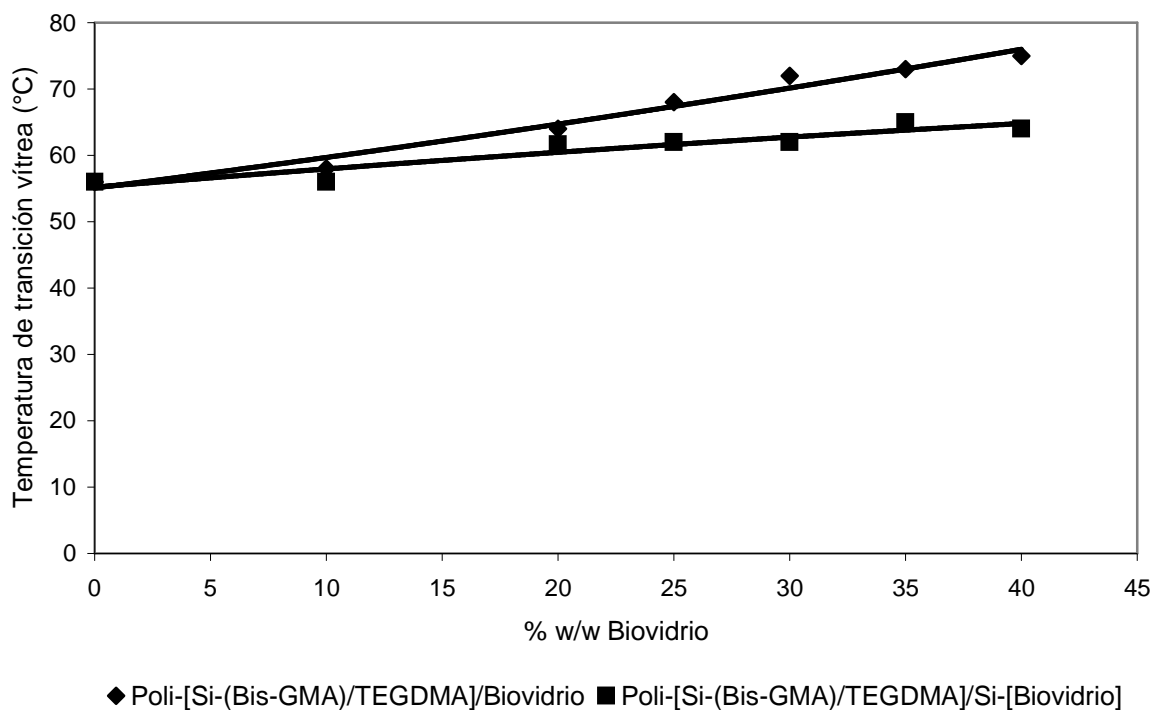


Figura 4.46. Efecto de la silanización del biovidrio en la  $T_g$  del material compuesto de matriz poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA].

La  $T_g$  del poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] se ha reportado igual a 58°C. En la figura 4.46, se observa claramente que silanizar el biovidrio y cargarlo al 40 % w/w en esta matriz da como resultado un mínimo incremento en el valor de la  $T_g$ , valor que va desde los 58 °C para la matriz pura hasta 62 °C para la máxima

concentración de biovidrio en la matriz. Estos resultados se comparan con los obtenidos cuando la misma matriz se carga con biovidrio sin silanizar, obteniéndose un valor máximo de 76 °C. La diferencia entre ambos valores a concentraciones de refuerzo del 40 % w/w es de 14 °C. En este punto se hace evidente que los grupos siloxanos del DMIPS tienen influencia en la reducción de la  $T_g$  en el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio], lo cual es posible ya que dichos grupos presentan capacidad para rotar y como consecuencia se modifican los ángulos de enlace intramolecular y con ello se favorece la fluidez de unas moléculas sobre otras, propiedad necesaria para disminuir la  $T_g$  del polímero,<sup>7</sup> pero también del segmento molecular que une el polímero con la partícula de biovidrio. Esta propiedad no existe en el MCOD formado por poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio.

En la figura 4.47, se analiza el efecto de la sililación del Bis-GMA en la  $T_g$  del MCOD. En este caso, la matriz orgánica está formada por los polímeros poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] y poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]. El biovidrio utilizado no está silanizado.

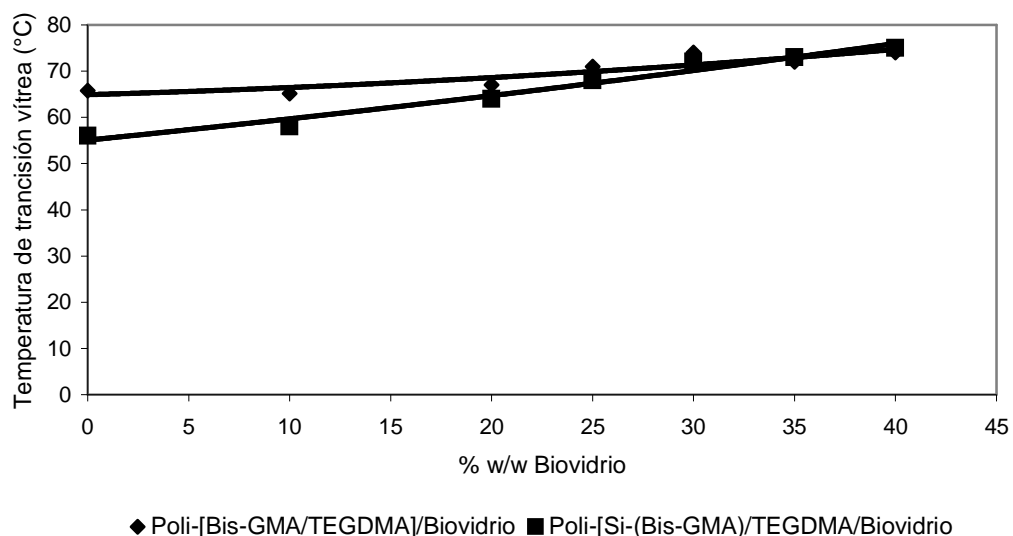


Figura 4.47. Efecto de la sililación del Bis-GMA en la  $T_g$  de los MCOD cuando usan como refuerzo el biovidrio no silanizado.

La  $T_g$  del MCOD que tiene como matriz al poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] se incrementa desde los 66 °C (matriz pura), hasta los 78 °C cuando es cargado con un 40 % w/w de biovidrio sin silanizar. Se puede observar que la  $T_g$  de la matriz de poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] es de 58 °C y cuando se refuerza con biovidrio sin silanizar cargado en un 40 %w/w se obtiene una  $T_g$  también de 78 °C. Las razones de esta semejanza a altas concentraciones de biovidrio se explica a continuación. Los grupos DMIPS ligados a las cadenas laterales en la molécula de [Si-(Bis-GMA)] tienen influencia en los bajos valores de la  $T_g$  de la matriz pura, así como de los MCOD con bajas concentraciones de biovidrio. Por otro lado, los hidrógenos de los grupos OH<sup>-</sup> en la molécula de Bis-GMA dan lugar a la formación de enlaces puentes de hidrógeno con otros grupos OH<sup>-</sup> del mismo polímero o bien con los hidrógenos de los grupos metacrílicos sin reaccionar presentes en el polímero, por tal razón, la  $T_g$  de la matriz de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] es mayor a la de la matriz de poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]. Las moléculas de DMIPS son altamente flexibles por lo que se comportan como plastificantes en el polímero, en consecuencia a bajas concentraciones de biovidrio, los valores de la  $T_g$  de su respectivo MCOD son menores respecto a los valores de  $T_g$  que presenta la matriz que contiene poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]. El efecto plastificante de los grupos DMIPS en el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], el cuál es causante de los bajos valores de la  $T_g$ , es minimizado, en la medida en que se incrementa la concentración de biovidrio no silanizado, hasta que los valores de la  $T_g$  en ambos MCOD son iguales a concentraciones de biovidrio mayores a 35 % w/w.

La  $T_g$  en ambos MCOD tiende a incrementarse con el aumento de la concentración de biovidrio (261 °C). Esta  $T_g$  es mayor a la de cada uno de los polímeros. Por otro lado, a medida que se incrementa la concentración de refuerzo inorgánico la distancia partícula-partícula es menor, por lo tanto, la longitud promedio de las cadenas (ramificadas y entrecruzadas), entre partículas disminuye. Por otro lado, cuando se entrega energía térmica al MCOD, está se propaga a través del sistema matriz-partícula disminuyendo la relajación molecular en el polímero. Entonces, al aplicar calor al MCOD parte de la energía térmica

dosificada será absorbida por el polímero, el resto por el biovidrio. En este sentido, al incrementarse la concentración de biovidrio en el MCOD la energía dosificada al MCOD será absorbida en mayor proporción por las partículas reforzantes, dando como resultado que la  $T_g$  del MCOD aumente.

A continuación se analiza la  $T_g$  como resultado del efecto combinado que tiene el proceso de sililación del Bis-GMA y el proceso de silanización de las partículas de biovidrio, así como la concentración del biovidrio silanizado en el MCOD. Los grupos DMIPS en el Bis-GMA sililado son altamente flexibles, y permiten cierta movilidad entre las moléculas tanto del Si-[Bis-GMA] como del TEGDMA en la matriz del polímero. Este efecto aunado a los enlaces  $-Si-O-Si-$  generados entre  $\gamma$ -MPS y las partículas de biovidrio durante el proceso de silanización va a incrementar la flexibilidad de las cadenas del polímero unidas a la matriz orgánica.

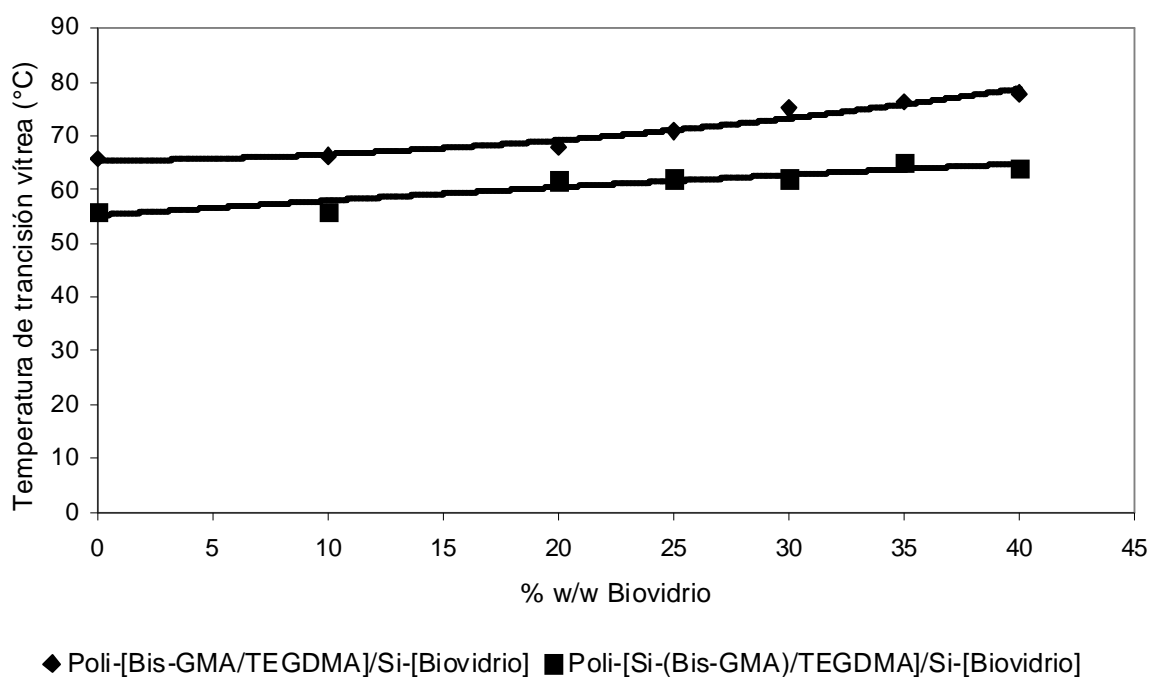


Figura 4.48. Efecto de la sililación del BIS-GMA en la  $T_g$  del MCOD cuando se usa como material de refuerzo el biovidrio silanizado.

En la figura 4.48, se observa que el MCOD que contiene al poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio], presenta valores de  $T_g$  por abajo de los del MCOD que contiene al poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio], la diferencia entre los valores de  $T_g$  se mantiene casi constante a lo largo de todo el intervalo de concentración de refuerzo usado (12 °C). Por otro lado, el efecto combinado de los enlaces siloxanos tanto del DMIPS como de los del agente de acoplamiento  $\gamma$ -MPS incrementan la plastificación del polímero, sobre todo cuando hay de por medio una energía térmica adicional agregada durante la prueba térmica. Se considera que los valores más altos de la  $T_g$  en el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio] están influenciados por la presencia de los enlaces generados entre el hidrógeno de las moléculas del grupo OH<sup>-</sup> y los oxígenos de los grupos metacrilatos que permanecen sin reaccionar.

La matriz de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] presenta una  $T_g$  de 66 °C, frente a una  $T_g$  igual a 58 °C del poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], si ambas matrices se cargan con un 40 % w/w de biovidrio silanizado, las  $T_g$  de sus respectivos MCOD son 80 °C y 62 °C respectivamente. En el primer MCOD hay un incremento en la  $T_g$  de 14 °C, mientras que en el segundo es de 4 °C (figura 4.48).

Esto es explicable en cuanto que las cadenas del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] son más rígidas que las de poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], y penetran escasamente en los poros de las partículas, la difusión se ve más favorecida si la superficie del biovidrio tiene moléculas  $\gamma$ -MPS que permitan un enlace químico con los extremos del polímero, reduciendo con ello la posibilidad de un movimiento entre las cadenas del polímero. Está es una razón por la cuál se incrementa la  $T_g$  en MCOD en la medida en que se incrementa la concentración del refuerzo silanizado.

Las moléculas de poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], dada su propiedad para deslizarse unas respecto a las otras, penetran con mayor facilidad en los poros de las partículas de biovidrio, más aún si la superficie del biovidrio esta silanizada, como en este caso. Una vez que se ha fijado químicamente un extremo de la

cadena del polímero al biovidrio, la movilidad de la molécula orgánica debe disminuir. A pesar de ello, los valores de  $T_g$  en el MCOD son menores a los que se obtienen en el MCOD con una matriz de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]. Estos resultados hacen pensar que se ha obtenido un MCOD que tiene un  $T_g$  muy cercana a la temperatura máxima que puede estar en contacto con el MCOD lo que le convierte en un factor de riesgo.

Con la finalidad de comparar resultados de las  $T_g$  obtenidas en los MCOD aquí trabajados, en la tabla 4.11, se muestran estos valores y al mismo tiempo el de otros compuestos comerciales o de referencia.

Tabla 4.11. Temperatura de Transición Vítre,  $T_g$ , de los materiales compuestos.

Polímero	Carga biovidrio	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ), Polímero puro	$T_g$ máx. ( $^{\circ}\text{C}$ ) en el MCOD	% de $\Delta T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Bis-GMA/ TEGDMA	Sin silanizar	66	78	+12
Bis-GMA/ TEGDMA	Silanizada	66	80	+ 20
Si-[Bis-GMA]/TEGDMA	Sin Silanizar	58	76	+ 18
Si-[Bis-GMA]/TEGDMA	Silanizada	58	62	+ 4
Bis-GMA/TEGDMA <sup>a</sup>		105 $\pm$ 2.8		
Z-(100):Bis-GMA/TEGDMA (50/50 %w/w) <sup>b</sup>	Silica/Zirconia cargado en un 60 %w/w		180.8 $\pm$ 1.9	
Z250:Bis-GMA/BISEMAG/UEDMA/TEGDMA 25/34.5/34.5/6 % w/w <sup>b</sup>	Silica/Zirconia cargado en un 60 % w/w		135.1 $\pm$ 2.5	
Bis-GMA/PEGDMA (1/3) <sup>c</sup>		58		
Bis-GMA/TEGDMA 49.3/49.7 % w/w <sup>d</sup>		83 $^{\circ}\text{C}$		
DMD: DiamonLite PEX Monómeros que contienen grupos fenol y epoxi.	Cargado en un 78-84 %w/w de un vidrio Borosilicato de Bario		111.3 $\pm$ 3.6	
GND: Grandio Bis-GMA, UDMA y TEGDMA		149.4 $\pm$ 3.3		
ATG: Artglass compuesto de metacrilatos multifuncionales	Cargado con 68 % w/w de silicatos de Ba-Al/ SiO <sub>2</sub>		126 $\pm$ 4.4	

a. [70], b. [71] , c. [72] , d. [73] , e. [74]

Durante el fotocurado, se generan regiones en la matriz en donde una porción de monómeros quedan encapsulados por una envoltura de polímero entrecruzado. Cuando el MCOD se analiza para determinar su  $T_g$ , en el primer calentamiento obtenemos un valor de  $T_g$  (260.83 °C), menor al valor obtenido en el segundo calentamiento (265.51 °C), debido a que la aplicación de calor en el primero permite que las porciones de monómeros encapsulados adquieran movilidad y puedan reaccionar con aquellos extremos del polímero que quedaron activos, por tal razón, la  $T_g$  obtenida en el segundo calentamiento es mayor, ello implica que la conversión sea casi total, razón por la cuál este valor es la más representativa no solo del polímero si no del mismo MCOD, Este comportamiento no es exclusivo de los polímeros con iniciadores químicos, también se encuentran en polímeros fotocurables.<sup>27,29,74</sup>

#### **4.6.3.2. COEFICIENTE DE DILATACIÓN TÉRMICO LINEAL ( $\alpha$ ) DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.**

A continuación se presenta la variación del coeficiente de dilatación térmica ( $\alpha$ ), obtenido por TMA. Se ha observado que la  $T_g$  de estos materiales compuestos (MCOD), tiende a incrementarse cuando se aumenta el biovidrio. A partir de los resultados que se muestran en las siguientes figuras, se puede observar que los resultados obtenidos en los MCOD no tienen el mismo comportamiento térmico en el intervalo de temperatura de prueba (4 °C a 60 °C). Por otro lado, se observó que en dicho intervalo de temperatura se encuentra la  $T_g$  en todos los MCOD estudiados. Los resultados también muestran que  $\alpha$  presenta valores diferentes antes y después de la  $T_g$ .

La línea experimental sobre la cuál se determina  $\alpha$  (Figura 4.49), presenta una pendiente menor a la que se tiene después de la  $T_g$ . Después de la  $T_g$ , la pendiente es variable, para muestras con la misma composición, por lo cuál se considera que el coeficiente de dilatación lineal debe tener una incertidumbre, tal que no es posible definir con seguridad el valor de  $\alpha$ . Todas las muestras presentan un patrón similar, la aquí mostrada es la representación típica de todos

los casos. La determinación de estos valores permite evaluar su uso como MCOD en función de la temperatura, ya que las variaciones térmicas conducen a la generación de esfuerzos de tensión en la interfase entre la estructura dental y el MCOD, lo que provocaría un rompimiento interfacial, dando lugar a una falla por donde puede iniciarse la microfiltración de alimentos y en consecuencia caries secundaria. Este efecto no es el único que se tiene cuando los materiales presentan un coeficiente de dilatación lineal muy diferente al de la dentina o el esmalte. Adelante se comentan estas observaciones con base en los resultados obtenidos.

Al absorber calor durante el calentamiento, los grupos metacrílicos que no reaccionaron durante la polimerización pueden reaccionar. Este efecto, que se presenta durante el primer calentamiento de las muestras, conduce a cambios de volumen.

Los resultados que aquí se presentan solamente consideran el valor de  $\alpha$  antes de la  $T_g$ , ya que su determinación a temperaturas mayores a su  $T_g$  no sería de gran utilidad.

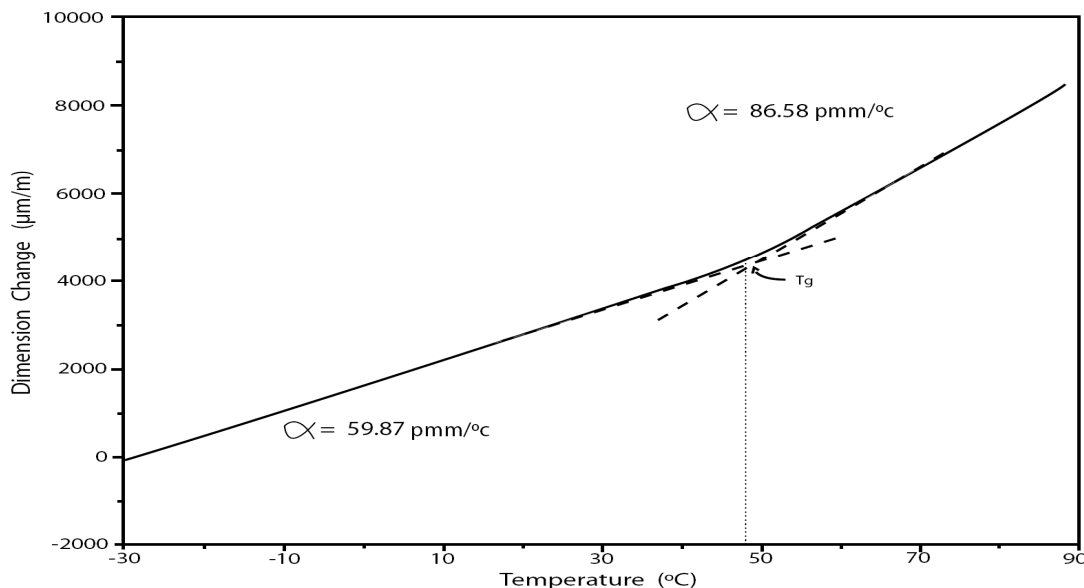


Figura 4. 49. Dilatación de un MCOD en función de la temperatura mostrando el cambio de pendiente en la  $T_g$ .



Como se ha comentado anteriormente la  $T_g$  varía en función de la naturaleza química de la matriz orgánica, la presencia de agentes de acoplamiento y la concentración de partículas de refuerzo, entre otros factores.<sup>75</sup>

En la figura 4.50, se muestra la variación de  $\alpha$  en función de la concentración de biovidrio no silanizado en los MCOD formados por poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio y poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio, como es observable,  $\alpha$  es mayor en el MCOD de matriz sililada. En ambos MCOD los valores de  $\alpha$  tienden a disminuir al aumentar la concentración del refuerzo. En este sentido el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] tiene un coeficiente de dilatación lineal igual a  $124 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , (también se cita como  $124 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ , donde ppm se refiere al término partes por millón) valor que decae hasta  $96 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  cuando el polímero es cargado con un 40 % w/w de biovidrio sin silanizar, esto representa una disminución de  $28 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ , es decir un decremento del 29 %. Por otro lado, el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] presenta un coeficiente de dilatación lineal igual a  $70 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  el cual disminuye hasta los  $58 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  cuando es cargado con biovidrio sin silanizar, en el proceso hay una disminución de  $13 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ , lo que representa un decremento del 22.4 %.

Los bajos valores de  $\alpha$  del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio lo convierten en un material cuyos cambios dimensionales por variaciones térmicas serán menores respecto a los que presenta el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio. Su estabilidad dimensional permitiría que durante su implante en cavidades dentales no se generen grandes pérdidas de adhesión en la interfase MCOD/estructura dental.

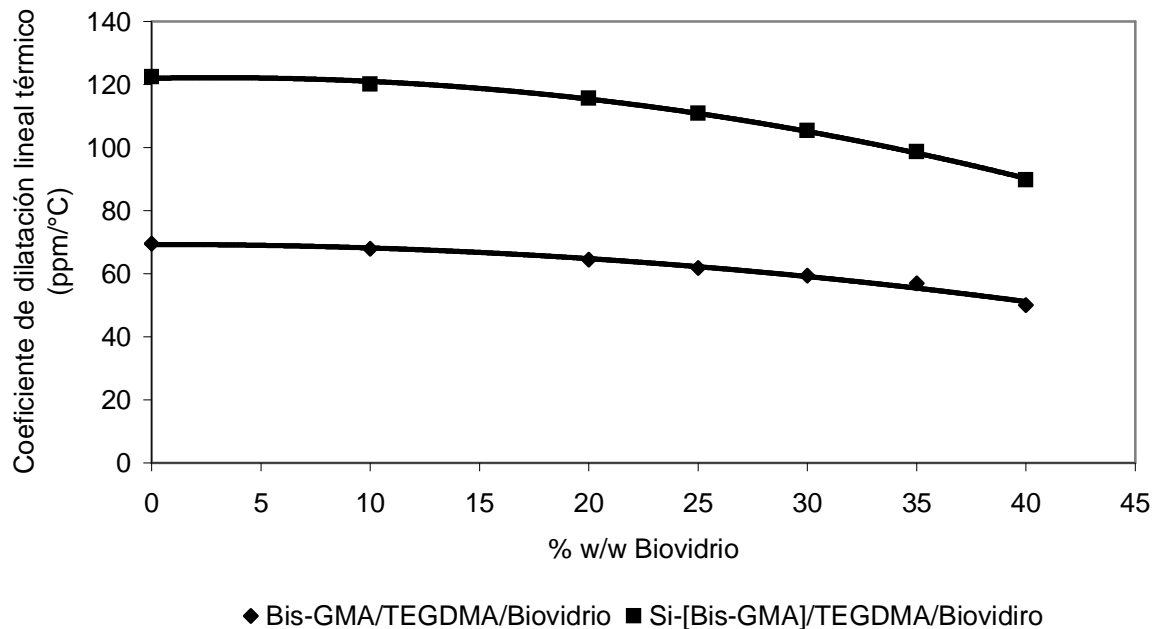


Figura 4.50. Efecto de la concentración del biovidrio en la dilatación lineal de los materiales compuestos sin silanizar.

En la figura 4.51, se presentan los resultados de  $\alpha$  correspondientes a dos MCOD reforzados con biovidrio silanizado. El efecto de la sililación del Bis-GMA permite explicar por que los valores de  $\alpha$  del MCOD formado por poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio] presenta valores mas bajos (en promedio 40 ppm/°C) que los correspondientes al MCOD formado por poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio]. Por otro lado el poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio] disminuye en su valor de  $\alpha$  desde los 124 ppm/°C para la matriz pura hasta 100 ppm/°C para cuando el polímero es cargado con un 40 % w/w de biovidrio silanizado, esto es que disminuye 24 ppm/°C lo que representan un decremento del 24 %. Estos valores cuando se comparan frente al MCOD formado por poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio] cuyos valores van desde un  $\alpha$  igual a 70 ppm/°C para el polímero puro, hasta los 62 pm/°C para la matriz cargada con un 40 % w/w de biovidrio silanizado, esto representa una disminución de 8 ppm/°C, es decir un decremento del 13 %. El poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio], presenta valores de  $\alpha$  que lo hacen preferible ya que responde a

menores incrementos de volumen por variación de temperatura. Los valores más altos de  $\alpha$  del poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio] están influenciados por la presencia de los grupos siloxanos tanto en el DMIPS como en el  $\gamma$ -MPS usado como agente de acoplamiento entre la matriz orgánica y las partículas de biovidrio.

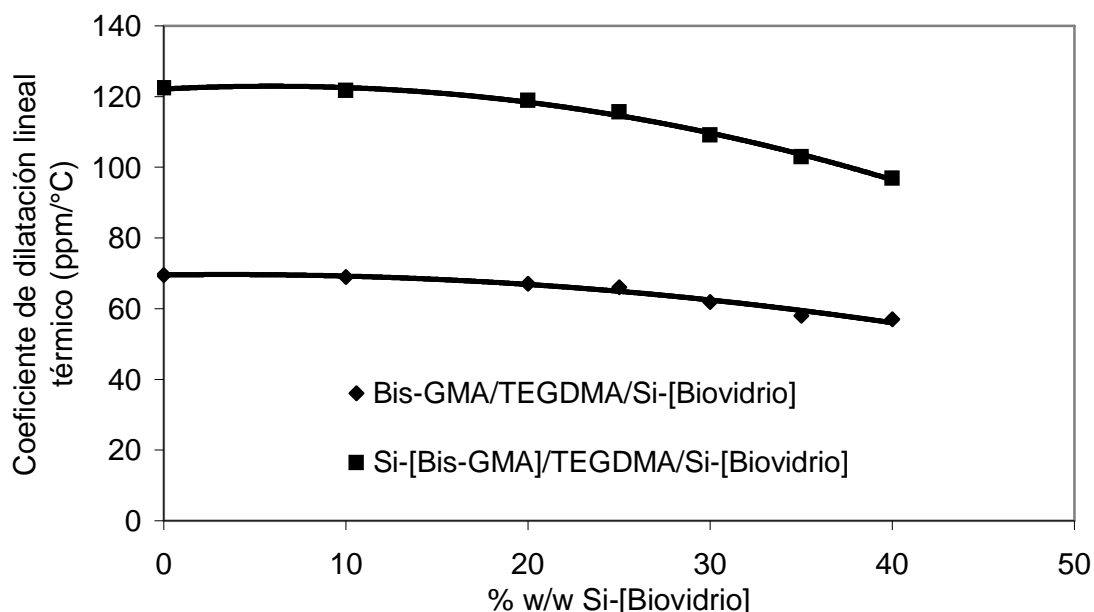


Figura 4.51. Efecto de la concentración de biovidrio en la dilatación lineal en los materiales compuestos que usan biovidrio silanizado.

En la figura 4.52, se muestra que el efecto de la silanización del biovidrio en  $\alpha$  es mínimo cuando se usa poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]. Puede observarse que los valores de  $\alpha$  prácticamente no cambian uno respecto al otro, apareciendo una diferencia mayor en cuanto más se incrementa la concentración de partículas reforzantes. Un factor común es que  $\alpha$  disminuye a medida que se incrementa la carga de biovidrio en la matriz, alcanzando un mínimo cuando se tiene una concentración del 40 % w/w de biovidrio. En este sentido, el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio, presenta una disminución de 12 ppm/°C en los valores de  $\alpha$ , esto es un decremento de 20.6 %. Estos valores se comparan frente a los valores de  $\alpha$  del poli-(Bis-GMA)/TEGDMA/Si-[biovidrio], que presenta una disminución desde los 70 ppm/°C para la matriz pura hasta los 62 ppm/°C para la matriz cargada con un 40 % w/w de biovidrio silanizado, en el MCOD hay un

disminución de 8 ppm/°C, es decir un 13 % menos que el polímero puro. Estos resultados hablan de la influencia que han introducido los grupos siloxanos del agente de acoplamiento  $\gamma$ -MPS en el biovidrio, caracterizados por su alta flexibilidad intramolecular y por tanto susceptibles a un incremento en su volumen molar por efectos térmicos.

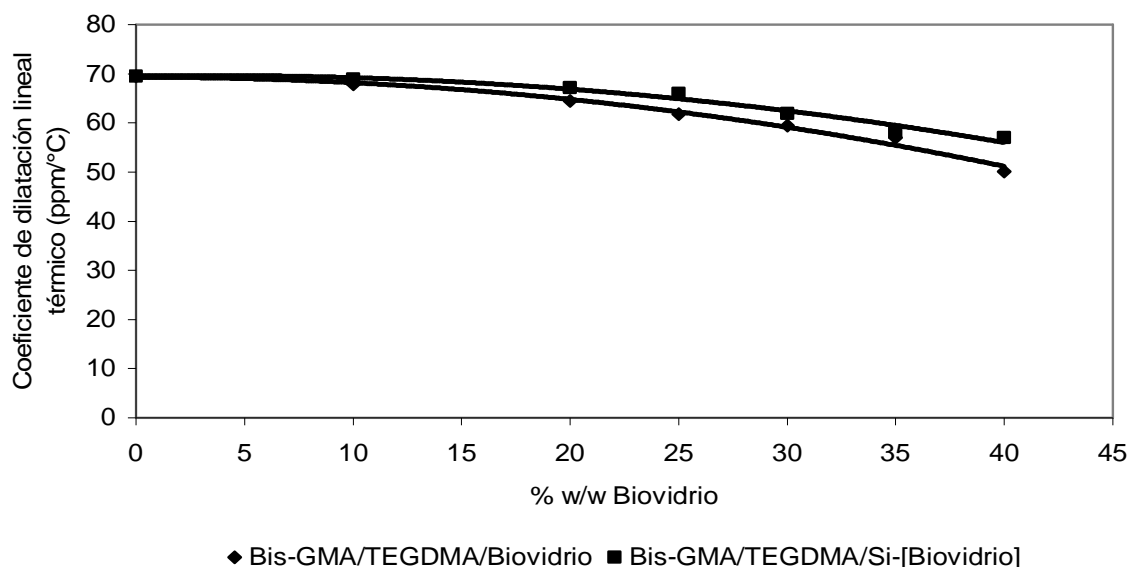


Figura 4.52. Efecto de la silanización de biovidrio en el coeficiente de dilatación lineal en materiales compuestos con matriz orgánica de Bis-GMA/TEGDMA.

Finalmente corresponde analizar el efecto de la silanización del biovidrio en MCOD que usan como matriz orgánica al poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]. La disminución de  $\alpha$  presenta la misma tendencia en ambos MCOD, a mayores concentraciones de refuerzo se hace mas evidente que el agente de acoplamiento  $\gamma$ -MPS introduce un efecto debido a los mismos enlaces siloxanos cuyo efecto se ha comentado anteriormente. El poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] puro, presenta un valor de  $\alpha$  igual a 124 ppm/°C, valor que disminuye cuando se carga con un 40 % w/w de biovidrio sin silanizar hasta los 96 ppm/°C, el proceso genera una disminución de 28 ppm/°C, es decir decrece  $\alpha$  en un 29.7 %. Por otro lado, cuando el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] puro, es cargado con un 40% w/w de biovidrio silanizado el valor de  $\alpha$  es igual a 100 ppm/°C, es decir que hay una disminución de 24 ppm/°C, lo que representa un decremento del 24 %, respecto a la matriz

pura. Estos resultados vuelven a corroborar que los siloxanos tanto del polímero como los del agente de acoplamiento son los causantes de que los valores de  $\alpha$  tiendan a ser mayores en el MCOD que tienen al biovidrio silanizado.

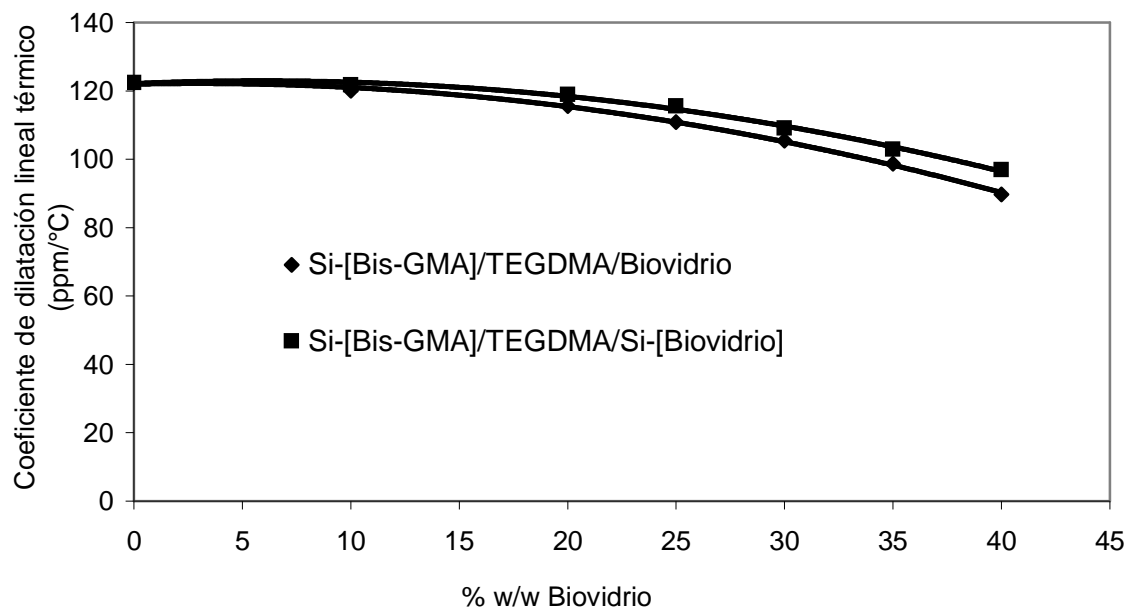


Figura 4.53. Efecto de la silanización en la dilatación lineal en materiales compuestos con matriz orgánica sigilada en función de la concentración de biovidrio.

En términos generales,  $\alpha$  disminuye conforme se incrementa la concentración de biovidrio, ya sea que esté silanizado o que no lo esté, por lo que se considera que nuestro material está cumpliendo con uno de los objetivos de este trabajo, el cual es disminuir el coeficiente de dilatación lineal térmico mientras aumenta el refuerzo inorgánico en el material compuesto de obturación dental.

Es notorio que los grupos DMIPS en el poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], incrementan el valor de  $\alpha$  respecto al que presenta el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]. Los grupos Si-(Bis-GMA) han eliminado la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno intramolecular que se generan entre el hidrógeno de los grupos OH<sup>-</sup> del Bis-GMA y los átomos de oxígeno de otros grupos similares o bien con el oxígeno que se encuentra en los grupos dimetracrilatos de los monómeros que no han reaccionado, incluso con aquellos oxígenos intramoleculares de los distintos

monómeros. Al no existir la posibilidad para la formación de enlaces que impidan tanto la movilidad molecular como la expansión térmica, entonces se obtiene un MCOD con mayor posibilidad de incrementar su volumen con el aumento de temperatura, como es el caso del poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio].

A continuación se muestra la tabla 4.12, en donde se observan los valores del coeficiente de dilatación lineal, tanto para los polímeros puros como para los materiales compuestos que se han estudiado en este trabajo. Dichos valores son comparados con los de otros materiales compuestos de carácter comercial.

Tabla 4.12. Coeficiente de dilatación lineal ( $\alpha$ ), de materiales compuestos.

Material	Carga biovidrio	$\alpha$ ( $\times 10^6$ °C <sup>-1</sup> ) del Polímero puro	$\alpha$ ( $\times 10^6$ °C <sup>-1</sup> ) en el MCOD	% de variación en el $\alpha$
Bis-GMA/ TEGDMA	Sin silanizar	70±2.4	58±2.4	-12
Bis-GMA/ TEGDMA	Silanizada	70±2.4	62±2.4	- 8
Si-[Bis-GMA] / TEGDMA	Sin Silanizar	124±2.4	96±2.4	-28
Si-[Bis-GMA] / TEGDMA	Silanizada	124±2.4	100±2.4	- 24
Z-100 <sup>a</sup>	-	-	22.5±1.4	-
P-50 <sup>a</sup>	-	-	23.5±1.4	-
Herculite XR <sup>a</sup>	-	-	32.6±1.6	-
APH <sup>a</sup>	-	-	34.1±1.8	-
Conquest <sup>a</sup>	-	-	35.4±1.4	-
Silux Plus <sup>a</sup>	-	-	41.6±1.5	-
Heliomolar <sup>a</sup>	-	-	44.7±1.2	-
MCOD Comerciales(con matriz de Bis-GMA/TEGDMA) <sup>b</sup>	-	-	20-80	
Esmalte <sup>c</sup>	-	-	17	-
Dentina <sup>c</sup>	-	-	11	-
CER <sup>d</sup>	-	-	11.54±1.95	-
MTA-Angelus <sup>d</sup>	-	-	10.90±2.90	-

a. [76], b. [77], c. [78], d. [79]

Los resultados obtenidos de los diferentes MCOD que aquí se trabajan, se comparan con los valores de  $\alpha$  reportados en otros trabajos y referidos a otros MCOD.

En primer lugar, es necesario señalar que los valores de  $\alpha$  indicados para la mayoría de los MCOD comerciales se encuentran muy por arriba de los valores de  $\alpha$  que presenta la dentina y el esmalte. De entrada esta es la razón por la cuál sigue persistiendo el problema de rompimiento de la interfase diente/MCOD al ser sometido a variaciones de temperatura entre 10 y 60 °C. En cuanto mayor sea la diferencia entre los valores de  $\alpha$  mayor es la posibilidad de un rompimiento.

Para comprender mejor lo que está ocurriendo, es necesario conocer cuáles son las propiedades de los MCOD utilizados como referencia y las diferencias en composición respecto a los MCOD aquí estudiados. Se hace notar que los MCOD citados son materiales comerciales con una matriz polimérica diferente a la que hemos utilizado en este trabajo, hay otras variables que hace que sean diferentes los resultados que se comparan, tal es el caso de la naturaleza química de la fase discontinua o reforzante, la concentración etc. La comparación de resultados está centrada en el valor del coeficiente de dilatación lineal del producto final, dado este argumento. Dado este argumento cabe señalar que nuestros resultados tienen mayor magnitud respecto al valor de  $\alpha$  de los productos comerciales, por lo que estos tendrán mayores cambios de volumen por cada grado Celcius que aumente la temperatura del medio, dichos valores están por arriba de los que presenta el esmalte o la dentina, por lo que se recomienda hacer mayor investigación al respecto para disminuir dichos valores.

Los valores de  $\alpha$  que aquí se encontraron son valores que se encuentran por arriba de los admitidos para materiales compuestos comerciales, así por ejemplo el poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio] presenta un  $\alpha$  de  $100 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , valor que está muy por arriba para el admitido para el esmalte dental  $17 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Estos resultados hacen pensar que los MCOD aquí analizados se van a dilatar

más fácilmente a bajos incrementos de temperatura lo que induciría un rompimiento interfacial por dilatación térmica en la cavidad dental a obturar.

Por otro lado, el poli-(Bis-GMA)/TEGDMA/[biovidrio], es el que presenta el valor de  $\alpha$  de menor magnitud, lo que le convierte en el material más viable para su uso como MCOD. Comparando los valores de  $\alpha$  de los MCOD comerciales, se observa que éstos oscilan en un promedio de  $33 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , valor aceptado por Hashinger<sup>77</sup> y colaboradores como un valor de  $\alpha$  viable en obturaciones dentales. Cabe señalar que en la actualidad se están obteniendo MCOD con valores de  $\alpha$  aún mas cercanos a los valores de  $\alpha$  que presenta la estructura dental, es el caso de el CER y MTA-Angelus.<sup>79,80</sup>

Como ya se ha comentado, las diferencias en los valores de  $\alpha$  se encuentran en diversas fuentes, para complementar las ya citadas, debo decir que también es importante la naturaleza química de las partículas reforzantes, así como su forma, geometría y tamaño. Se sabe que una matriz polimérica presenta valores más altos de  $\alpha$  que un refuerzo a base de vidrio o cerámica (su dilatación térmica es menor que en un polímero). Es necesario mencionar que la concentración de biovidrio admitida por la matriz está relacionada con otros factores como lo es el tamaño promedio de la partícula, así como el grado de humectación de la mezcla de monómeros con las partículas, en cuanto más pequeñas sean las partículas, mayor será la superficie de contacto con la mezcla de monómeros y teóricamente la matriz admitirá mayor concentración de las mismas y en consecuencia el valor de  $\alpha$  disminuirá.

#### **4.6.4. MORFOLOGIA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

##### **4.6.4.1. INHOMOGENEIDADES EN EL MATERIAL COMPUESTO**

Se observaron en la figura 4. 54 muestras de MCOD con 0.5 cm de espesor formadas por capas de 1 mm de espesor cada una, se muestra la superficie de la cuarta capa después de fotopolimerizar,. Se aprecia una distribución homogénea



de partículas de biovidrio de geometría irregular y de diferentes diámetros, así como la ausencia de burbujas. Las características de las partículas de biovidrio en cada uno de los MCOOD tienen repercusiones en las propiedades físicas y mecánicas, por ejemplo, en el módulo elástico, el cuál es sensible a la presencia de burbujas de aire o a microporos ya sean en las partículas reforzantes o en la misma matriz.

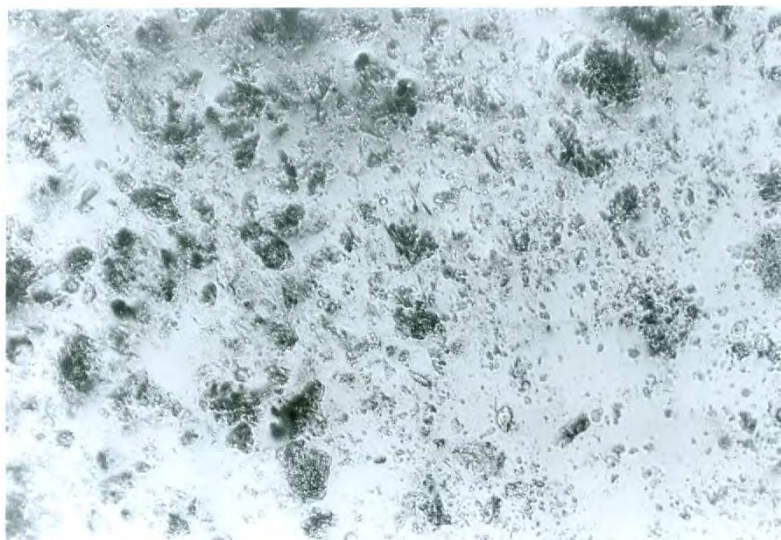


Figura 4.54. Superficie de la cuarta capa en el compuesto formado por Bis-GMA/TEGDMA/biovidrio silanizado, a un aumento de 20 X.

#### 4.6.4.2 ANÁLISIS DE FRACTURAS EN LOS MATERIALES COMPUESTOS

Los resultados comentados en este trabajo, se comprenden mejor al analizar los MCOOD a través de AFM. Se han identificado dos tipos de fractura; la primera, es una ruptura cuya línea de separación pasa a través de la matriz y partículas, la segunda es aquella en la cual la línea de separación pasa a través de la matriz pero se va delineando el contorno de las partículas. A través de estas observaciones se pretende obtener una justificación de la eficiencia del uso de moléculas como las del agente de acoplamiento que une a la matriz con la partícula. Para este estudio se eligió un MCOOD cuya concentración de partículas de biovidrio con y sin silanizar a una concentración a un 40 % w/w del biovidrio en la matriz.

Se puede observar en las imágenes a, b, y c, figura 4.55, que hay una serie de fracturas que se propagan en ambas fases, matriz y partículas, lo que demuestra que la adhesión matriz/partícula es altamente eficiente, ya sea que se deban a enlaces mecánicos o a la presencia de moléculas de  $\gamma$ -MPS que desarrollaron enlaces químicos entre las partículas y la matriz orgánica, lo que sugiere que la energía de enlace partícula/ $\gamma$ -MPS y  $\gamma$ -MPS/matriz es mayor a la energía intramolecular de la matriz. Cabe recordar que los monómeros penetran en los micro y nanoporos del biovidrio antes de polimerizar, lo que conduce a anclajes mecánicos después de la polimerización, que limitan que la fractura se propague a través de la partícula. Para entender este tipo de fracturas, es necesario recordar que las partículas de biovidrio están formadas por aglomerados de partículas de menor diámetro, después de la aplicación de un esfuerzo las subpartículas pueden quedar al descubierto. La nueva superficie muestra subpartículas que provienen de una ruptura interna, es decir de la separación entre partículas pequeñas aglomeradas.

El segundo mecanismo de ruptura se aprecia en la imagen d, de la figura 4.55. Aquí se observa que la fractura no se propaga a través de las partículas, pero corre en la matriz orgánica. Se presume sea una muestra que incluye un biovidrio no silanizado, en donde energía interfacial matriz-partícula es menor a la que existe en cualquier otra parte del compuesto. Cabe señalar que prácticamente todas las propiedades fisicomecánicas de estos materiales están relacionadas con este comportamiento. Sin embargo, hay que recordar que el material fue polimerizado por capas, lo que asegura una alta conversión de los enlaces metacrílicos de los monómeros. El problema está ligado a la ruptura de las partículas aglomeradas o la carencia de agentes de acoplamiento silano  $\gamma$ -MPS integrados al biovidrio.

En la figura 4.55, se muestran las imágenes de partículas de biovidrio fracturadas, dichas imágenes obtenidas por AFM detallan las características ya descritas en párrafos anteriores. El poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA/biovidrio sin silanizar se indica como A1, la misma matriz pero reforzada con biovidrio silanizado se

indica como A2. Mientras que el MCO que usa como matriz orgánica al polímero de poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA ] reforzado con biovidrio sin silanizar se indica como B1, mientras que el MCO con la misma matriz pero reforzado con biovidrio silanizado se indica como B2.

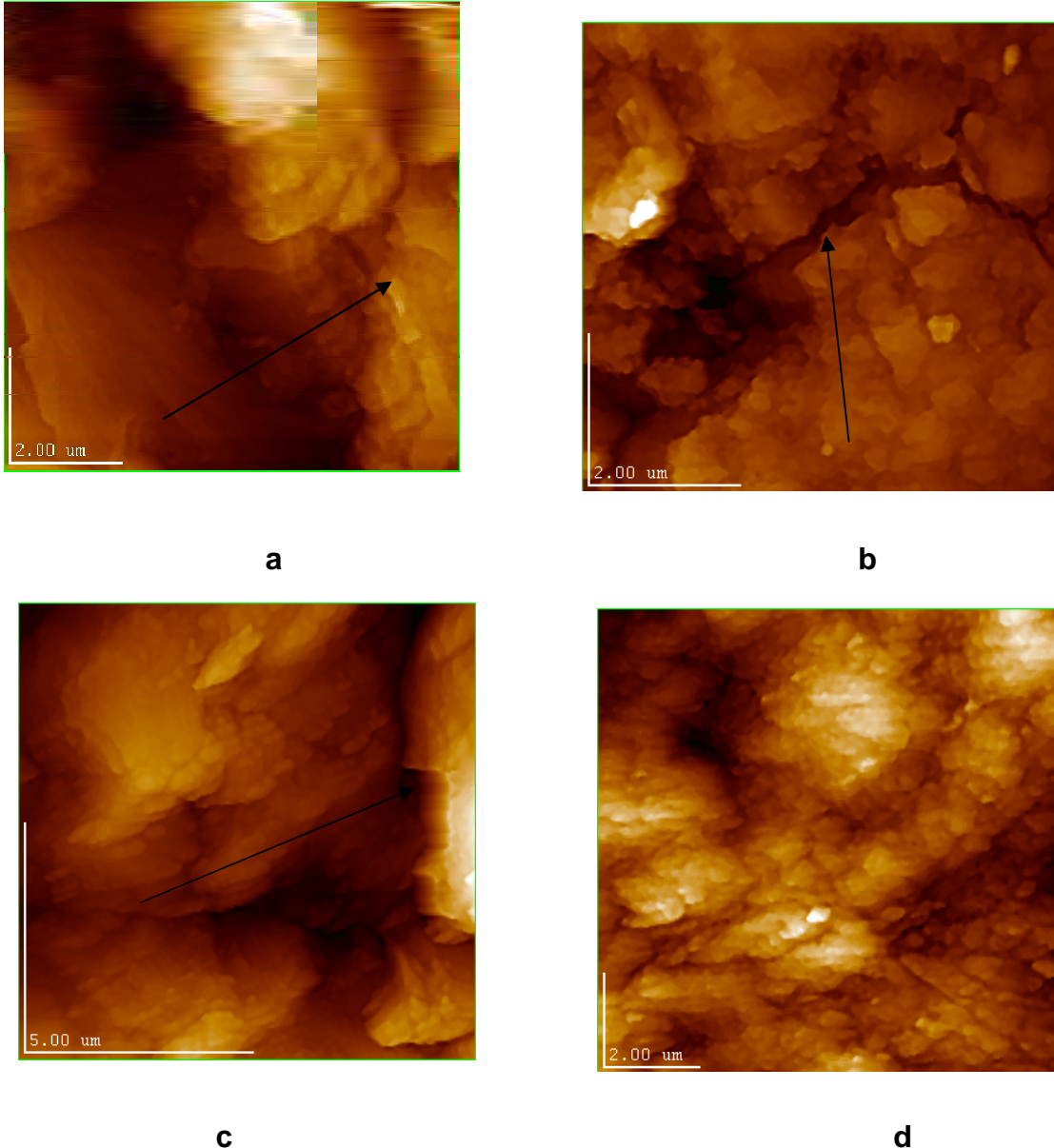


Figura 4.55. Microfotografía por AFM de los MCO. Las imágenes son 4.55. **a** . A1 muestra con dimensiones de 8.25 x 8.25  $\mu\text{m}$ , 4.55. **b** . B1 se muestra con dimensiones de 6.25 x 6.25  $\mu\text{m}$ , 4.55. **c** . A2 se muestra con dimensiones de 10x10  $\mu\text{m}$  y 4.55. **d** . B2 se muestra con dimensiones de 10x10  $\mu\text{m}$ .

## 5. REFERENCIAS

1. Sónia Gama Pereira, teresa G. Nunes, S. Kalachandra. Low viscosity dimethacrylate comonomers composition [Bis-GMA and CH3BIS-GMA] for novel dental composites; Análisis of the network by stray-field MRI, Solid state NMR and DSC-FTIR. *Biomaterials*; 2002, **23**(18):3799-3806.
2. Marc C.; Ivan Stangel; Thomas H. Ellis, X X Zhu. A new method for quantifying the intensity of the C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra. *Biomaterials*. 2005;**26**:6440-6448.
3. Morgan D R, Kalachandra S, Soba HK, Gunduz N, Stejskal EO. Analysis of a Dimethacrylate Copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) Network by DSC and <sup>13</sup>C Solution and Solid-state NMR Spectroscopy. *Biomaterials*. 2000; **21**:1897-1903.
4. Naghash HJ, Okay O, Yağci Y. Gel Formation by Chain-crosslinking Photopolymerization of Methylmethacrylate and Ethylene Glycol Dimethacrylate. *Polymer*; 1997;**38** (5):1187-1196.
5. V. K. Krishnan, K. Manjusha, V. Yamuna, Effect of diluent upon the properties of a visible light-cured dental composites. *J. Mater. Sci. Mater Med*. 1997; **8**(11):703-706.
6. H. K. Shobha, M. Sankarapandian, Y. Sun, S. Kalachandra *et al.*, Effect of dilution on the kinetics of cross-linking thermal polymerization of dental composites matrix . *J. Mater. Sci. Mater Med*.1997;**8**(10) :583-586.
7. Kalachandra S, Sankarapandian M, Shobha H.K, Taylor DF, McGrath JE. Influence of Hydrogen Bonding on Properties of Bis-GMA Analogues. *J Mater Sci: Mater Med*. 1997;**8**:283-286.
8. I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou. Study of water sorption and modulus of elastic of light-cured dimethacrylate based dental resin. *Biomaterials*, 2003 ; **24**(4) :655-665.

9. Kalachandra S, Kusy RP. Comparison of Water Sorption by Methacrylate and Dimethacrylate Monomers and their Corresponding Polymers. *Polymer*. 1991; **32**(13): 2428-2434.
10. Braden M, Davy KWM. Water Absorption Characteristics of Some Unfilled Resins, *Biomaterials*. 1986; **7**: 474-475.
11. Nunes TG, Cevallos J, Osorio R, Toledano M. Spatially Resolved Photopolymerization Kinetics and Oxygen Inhibition in Dental Adhesives. *Biomaterials*. 2005; **26**(14):1809-1817.
12. Turner DT. Water Sorption of Poly(methyl methacrylate): I effects of molecular weight. *Polymer*. 1987; **28**: 293-296.
13. Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effects of Composition and Reactivity on the Reaction Kinetics of Dimethacrylate/dimethacrylate Copolymerizations. *Macromolecules*. 1999; **32**: 3913-3921.
14. Santos, C.; Clarke, R.L.; Braden, M.; Guitan, F.; Davy, K.W.M., Water absorption characteristics of dental composite incorporating hydroxyapatite filler. *Biomaterials* 2002, **23**(8), 1987-1904.
15. Sideridou I, Achilias DS, Spyroudi C, Karabela M. Water Sorption Characteristics of Light-cured Dental Resins and Composites Based on BIS-EMA/PCDMA. *Biomaterials*. 2004; **25** (2): 367-376.
16. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of Water Sorption, Solubility and Modulus of Elasticity of Light-cured Dimethacrylate-based Dental Resins. *Biomaterials*. 2004; **24**:655-665.
17. Anseth KS, Wang CM, Bowman CN. Reaction Behavior and Kinetic Constants for Photopolymerizations of Multi(meth)acrylate Monomers. *Polymer*. 1994; **35** (15): 3243-3250.
18. Labella R, Braden M, Dhahi KWM. Novel Acrylic Resins for Dental Applications. *Biomaterials*. 1992; **13** (13):937-943.
19. Bogdal D, Pielichowski J, Boron A. Application of Diol Dimethacrylates in Dental Composites and their Influence on Polymerization Shrinkage. *J Appl Polym Sci*. 1997; **66**:2333-2337.

20. Meyer J M, Cattani-Lorente M A, Dupuis V. Compomers: Between Glass-ionomer Cements and Composites. *Biomaterials*. 1998;**19**:529-539.
21. Kalachandra S, Wilson T W. Water Sorption and Mechanical Properties of Light-cured Proprietary Composite Tooth Restorative Materials. *Biomaterials*. 1992; **13** (2): 105-109.
22. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of Chemical Structure on Degree of Conversion in Light-cured Dimethacrylate-based Dental Resins. *Biomaterials*. 2002;**23** (8):1819-1829.
23. Kannurpatti AR, Anseth JW, Bowman CN. A study of the Evolution of Mechanical Properties and Structural Heterogeneity of Polymer Networks Formed by Photopolymerizations of Multifunctional Methacrylates. *Polymer*. 1998;**39** (12): 2507-2513.
24. Andrade JD. Contact Angle Analysis of Biomedical Polymer: from air Water to Electrolytes. *Polymer Science and Technology Vol. 34*, Polymer in Medicine II. Biomedical and pharmaceutical applications. Edited by E. Chiellini, P. Giusti, C. Migliaresi, L. Nicolais. Plenum press, New York and London.1986. p. 29-40.
25. Annual reports on NMR spectroscopy, Vol. 15, Recent advances in Silicon-29 NMR spectroscopy, E.A. Williams, edited by Academic Press, London 1983, 235-282.
26. Stansbury JW, Dickens SH. Network Formation and Compositional drift During Photo-initiated Copolymerization of Dimethacrylate Monomers. *Polymer*. 2001; **42**: 6363-6369.
27. M. Navarrete, F. Rivera Torres, R. Vera-Graziano and M. Villagrán-Muniz. The evolution of the longitudinal modulus during the photo-polymerisation of a BIS-GMA/TEGDMA resin by pulsed photoacoustic technique *J. Phys. IV France* (2005) **25**, 761-763.
28. Flory P.J., "Principles of Polymer Chemistry " ( Cornell University Press, NY, 1953) pp114.

29. F. Rivera, M. Navarrete, R. Vera-Graziano and H. Sobral. In situ photopolymerization study of Si-(bis-GMA)/TEGDMA by correlations of PA signals. *J. Phys. IV France* (2005) **25**, 761-763.
30. A.X. Lu, Z.B. Ke, Z. H. Xiao, X.F. Zhang, X.Y. Li, Effect of Heat-Treatment Condition on Crystallization Behavior and Thermal Expansion Coefficient of  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2007; **353**: 2692-2697.
31. A.K. Lu, Z.B. Ke, Z.H. Xiao, X.F. Zhang, X.Y. Li, Effect of Heat-Treatment Condition on Crystallization Behavior and Thermal Expansion Coefficient of  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Glass-Ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2007; **264**: 2692-2997.
32. Giuseppe Isgro, Cees J. Kleverlaan, HanWang, Albert J. Feizer. Thermal Dimensional Behavior of Dental Ceramic. *Biomaterials*. 2004; **24**: 2447-2453.
33. J.W. Halloran. Agglomerates and Agglomeration in Ceramic Processing In: H.L. Hench and D.R. Ulrich, editors, *Ultra structure processing of ceramics, Glasses and Composites*, John Wiley, New York (1984). Chapter 32:404-417.
34. Relong Xin, Yang Leng, Jiyong Chen, Qiyi Zhang, A comparative Study of Calcium Phosphate formation on Bioceramic in vitro and in Vivo. *Biomaterials* 2005; **26**: 6477-6486.
35. Marta Cerruti, David Greenspan, Kevin Powers. Effect of PH and ionic strength on the reactivity of Bioglass 45S5. *Biomaterials* (2005) **26**, 1665-1674.
36. Van Dijken JWV. A 6-year Clinical Evaluation of Class I Poly-acid Modified Resin Composite/resin Composite Laminate Restorations Cured with a two-step Curing Technique. *Dental Materials*. 2003; **19**:423-428.
37. I. Rehman ; L.L. Hench, W. Bonfield and R. Smith. Analysis of Surface Layer on bioactive glasses. *Biomaterials* (1994) **15**, (10), 865-870.

38. Soo-Jin Park and Joong-Seong-Jin. Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of glass Fibers/Unsaturated Polyester Composites. *J. Colloid Interface Sci.* (2001) **242**, 174-179.
39. Hatsuo Ishida and Jack L. Koeing. Fourier transformation infrared spectroscopic study of the structure of silane coupling agent on E-glass fiber. *J. Colloid Interface Sci.* (1978) **64**(3), 565-576.
40. Xiong Lu, Yang Leng, TEM Study of Calcium Phosphate Precipitation on Bioactive Titanium Surfaces. *Biomaterials.* 2004; **25**: 1779-1786.
41. Annual Report on NMR Spectroscopy. Edited by G.A. Webb, High-Resolution NMR of Solids, R.E. Wasylshen and C.A. F y FE. Vol. 12. 1982. Academic Press. pp(48-56).
42. NMR 17, Basic Principles and Progress, Grundlagen und Fortschritte. Editors: P. Diehl, E. Fluck, R. Ksoteld; Oxygen-17 and Silicon-29, H. Marsman <sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy Results. Springer-Verlag, 1981, pp65-235.
43. Annual Reports on NMR Spectroscopy. Edited by G. A. Webb. High resolution NMR of Solids, R.E. Wasylshen and C.A. F y FE pp(48-56) Vol.12, 1982, Academic Press.
44. Annual Reports on NMR Spectroscopy. Recent Advances in Silicon-29 NMR Spectroscopy E.A. William, Vol 15, 1982. Academic Press pp 235-298.
45. V. Rjendran, A. Nishara Begun, M.A. Azooz, F.H. El Batal. Microstructural dependence on relevant physical-mechanical properties on SiO<sub>2</sub>-NaO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Biological Glasses. *Biomaterials.* 2002; **23**:4263-4275.
46. K. Franks, I. Abraham, G. Georgiou, J. C. Knowles. Note: Investigation of Thermal Parameters and Crystallisation in a Ternary CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- base glass System. *Biomaterials* 2001; **22**:497-501.
47. Daniela Carta, Jonathan C., Knowles, Mark E. Smith, Robert J. Newport. Synthesis and Structural Characterization of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O sol-Gel Materials *Journal of Non-Crystalline Solids* 2007; **353**:1141-1149.

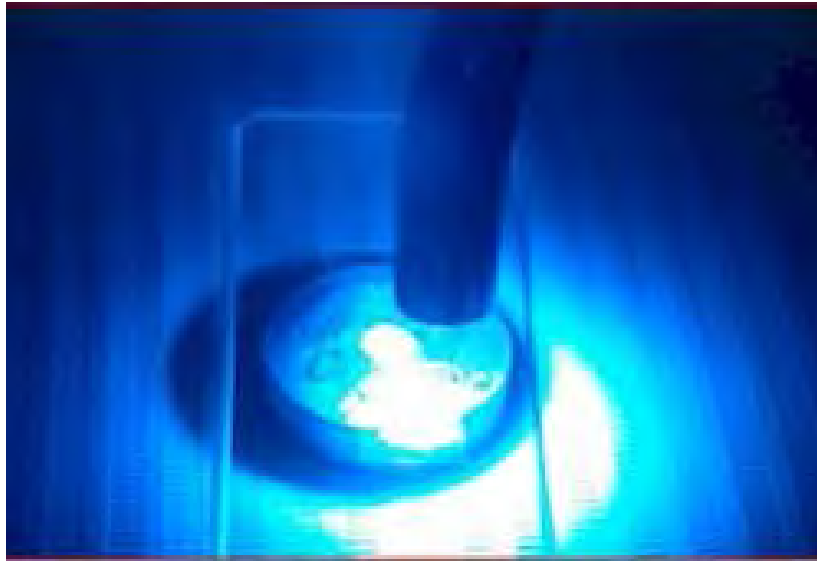


48. Motohiro Uo, Rorimichi Muzuno, Yoshimori Kuboki, Akio Makishina, Fumio Watari. Properties and Cytotoxicity of water soluble  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  Glasses. *Biomaterials* 1998;**19**, 2277-2284.
49. Qizhiz, Chen, Ian D. Thompson Aldo R. Boccaccini, Bioglass 45S5-derived Glass-ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering *Biomaterials*. 2006;**27**, 2414-2425.
50. H.L. Hench Sol-Gel Materials for Bioceramic Applications. *Curr Opin Solid State Metr Sci*. 1997; **2**:604-610.
51. M. Atai, M. Nekoomanesh, S.A. Hasemi, S. Amani. Physical and Mechanical Properties and Experimental Dental Composite Base don a new Monomer. *Dental Materials*. 2004; **20**: 663-668.
52. Anuradha Prakki, Renato Cilli, Rafael Francisco Lia Mandelli, Sid Kalachandra. In vitro Wear, Surface Roughness and Hardness and Copolymers based on Bis-GMA analogs. *Dental Materials*. 2008; **24**(3):410-417.
53. Laiza T. Poskus, Eliane Placid, Paulo E. Capel Cardoso. Influence of Placement Techniques on Vickers and Knoop Hardness of Class II Composite Resin Restorations. *Dental Materials*. 2004; **20**:726-732.
54. Annie J. St. Georges, Edward J. Swift Jr., Jeffrey Y. Thompson, Harlad O. Heymann, Irradiance Effects on the Mechanical Properties of Universal Hybrid and Flowable Hybrid Resin Composites. *Dental Materials* 2003; **19**: 406-413.
55. Paul C.L., Tsai, Ian A. Meyers, Laurence J. Walsh, Depth of Cure and Surface Microhardnnes of Composite Resins Cured with Blue LED Curing Lights. *Dental Materials*. 2004; **20**: 364-369.
56. Emily Ho, Michele Marcolongo. Effect of Coupling Agents on the Mechanical Properties of Bioactive Dent Composites by the Nano-Indentation Technique. *Dental Materials*. 2005; **21**: 656-664.
57. Shakeel A. Shahgag, John F. Mc. Cabe, Steve Bull, Sandra Rusby, Robert W. Wassell. Hardness Measured with Traditional Vickers and Martens Hardness. *Dental Materials*. 2007; **23**: 1079- 1085.

58. Raúl W. Arcís, Anabel López-Macipe, Manuel Toledano, Estrella Osorio, Rafael Rodríguez-Clemente, Jaime Murtra, María A. Fanovich, Concepción Domingo Pascual, Mechanical Properties of Visible Light-Cured Resins Reinforced with Hydroxyapatite for Dental Restoration. *Dental Materials*. 2002; **18**: 49-57.
59. J.H. Lai, A.E. Johnson, R.B. Douglas. Organosilicon Dental Composite Restorative Based on 1,3-bis[CP-acryloxymethyl]phenethyl]tetramethyldisilozane. *Dental Materials*. 2004; **20**: 570-578.
60. Lawrence Nusanje, Jack L. Ferracana. Effects of Resin Formulation and Nanofiller Surface Treatment on the Properties of Experimental Hybrid Resin Composite. *Biomaterials*. 2004; **25**: 4065-4071.
61. María A. López, Fernando J. Monteiro, José D. Santos, Glass Reinforced Hydroxyapatite Composites: Fracture Toughness and Hardness Dependence on Microstructural Characteristics. *Biomaterials*. 1999; **20**: 2085-2090.
62. Richard B.T. Price, Cores A. Felix, Pantelis andrew. Effects of Resin Composite Composition and Irradiation Distance on the Performance of Curing Lights. *Biomaterials*. 2004; **25**: 4465-4477.
63. D.A. Tilbrook, R.L. Clarck, N.E. Howle, M. Braden. Photocurable Expopolyols Matrices for use in Dental Composites. *Biomaterials*. 2000; **21**: 1743-1753.
64. Soderholm K.J.M., Zigan M., Fischeschweiger W. and Bergman M., Hydrolytic degradation of dental composites. *J. Den Res*. 1984; **63**: 1248-1264.
65. D.F. Taylor, S. Kalachandra, M. Sankarapandian, J.E. Mc Granth. Relationship Between Filler and Matrix Resin Characteristics and the Properties of Cured Composites Pastes. *Biomaterials*. 1998; **19**: 197-204).
66. Hench L., Wilson J. Surface-active Biomaterials. *Science*. 1984; **226**: 630-636.

67. Yuwei Fan, Shin Sun, Rizhi wang, Cristopher Abbott, Janet Morandian-Oldak. Enamel Inspired Nanocomposites Fabrication Through a Melogenin Supramolecular Assembly. *Biomaterials*. 2007; **28**:3034-3042.
68. I. Ichim, Q. Li, W. Li, M. V. Swain, J. Kieser. Modelling of Structure Behaviour in Biomaterials. *Biomaterials*. 2007; **28**:1317-1326.
69. Soderholm K.J.M and Roberts M. J. Influence of water exposure on the tensile strength of composites *J. Den Res*. 1990; **69**:1812.
70. Hui Lu, Jeffrey W. Stansbury, Juy Nie, Kathryn A. Berchtold, Christopher N. Bowman. Development of Highly Reactive Mono-(meth)acrylates as Reactive Diluents for Dimethacrylate-Based Dental Resin Systems. *Biomaterials*. 2005; **26**:1329-1336.
71. Nazanin Emami, Karl-Johan M. Soderholm. Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Two light. *Dental materials*. 2005; **21**:977-983.
72. Junhao Ge. Marianela Trujillo, Jefferey Stansbury. Synthesis and Photopolymerization of low Shrinkage Methacrylate Monomers Containing Bulking Substituent Groups. *Dental Materials*. 2005; **21**: 1163-1169.
73. Eeva K. Viljanen, Mikael Skrituars, Peca >K. Vallittu. Dendritic Copolymers and Particulate Filler Composite for Dental Applications: Degree of Conversion and Thermal Properties. *Dental Materials*. 2007; **23**:1420-1427.
74. Renata V. Mesquita, Jurgen Geis-Gerstorfer. Influence of Temperature on the Visco-elastic Properties of Direct and Indirect Dental Composite Resins. *Dental Materials*. 2008; **24**:623-632.
75. Sheng Lin-Gibson, Forrest A. Landis, peter L. Drzal. Combinatorial Investigation of the Structure-Properties Characterization of Photopolymerized Dimethacrylate Networks. *Biomaterials*. 2006; **27**: 1711-1717.
76. Abthenius Verselius, William H. Douglas, Ronald L. Skaguchi. Termal Expansion Coefficient of Dental Composites Measurement with Strain Gauges. *Dental Materials*. 1996; **12**:290-294.
77. Hashinger DT, Fair Hurst CW. Thermal Expansion and filler Content of Composites Resins *J. Prosthet Dent*. 1984; **52**:506-510.

78. Hen Chang X, Wenyi L. Tong W. Measurement of Thermal Expansion Coefficient of Human Teeth. *Aust Dent J.* 1989; **34**: 530-535.
79. MTA-Angelus Endodontic Cement Angelus. Alailson D. Santos, DDS. MS, Eudes B., Araujo, Keizo Yukimitu, Jose C. Barbosa, Joao Moraes, Ilha Solteira and Jaboticabal. Setting Times and Thermal Expansion of Two Endodontic Cements. *Oral Surg Oral med Oral Pahtol Oral Radiol Endodod.* 2008; **106** (3):E77-E79.
80. Aaron D. Puckett, James G. Fitchie, Pia Chaterjee, Jefferson Gamblin. Direct Composite Restorative Materials. *The Dental Clinics of North America.* 2007; **51**: 659-675.



## ***5. Conclusiones***

---

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

Se logró sintetizar y caracterizar a los materiales compuestos de obturación dental (MCOD), con base en un copolímero hidrofílico, poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA], y otro hidrofóbico, poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA], reforzados con un biovidrio en polvo, tipo Bioglass 45S5.

#### PROPIEDADES DE LOS MONÓMEROS: Bis-GMA y Si-[Bis-GMA]

Los resultados obtenidos por FTIR,  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN y  $^{29}\text{Si}$ -RMN muestran que efectivamente se ha obtenido el monómero de Si-[Bis-GMA]. Lo cual se confirma con las pruebas de viscosidad, resultando de 1200 Pa.s para el Bis-GMA y de 2.29 Pa.s para el Si-[Bis-GMA]. La baja viscosidad del segundo monómero permite que éste fluya con mayor facilidad al interior de poros o túbulos de la estructura dental. La mezcla de monómeros debe mojar completamente la superficie de la cavidad dentaria para asegurar una adhesión duradera.

Se comprueba que la absorción de agua en los monómeros esta relacionada con el porcentaje de oxígeno en peso (WPO), 18.0 para el Si-[Bis-GMA] y 33.5 para el Bis-GMA. Lo que a su vez esta relacionado con la concentración de grupos  $\text{OH}^-$  existentes en el Bis-GMA y ausentes en el Si-[Bis-GMA].

#### PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS

La absorción de agua es mayor en el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] ( $D_s = 0.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) respecto al poli-[Si-(Bis-GMA)] ( $D_s = 0.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ). La desorción de agua también es similar en ambos MCO, e igual a  $D_d = 0.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para ambos polímeros. Estos polímeros resultaron menos absorbentes de agua que los

MCOD comerciales de referencia. Es también importante mencionar que en el poli-[Si-(Bis-GMA)] hay mayor disolución de monómeros en agua respecto al que presenta el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA], debido a la ausencia de una molécula entrecruzante como el TEGDMA.

Por otro lado, la superficie de poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] es menos hidrofóbica ( $\theta_A = 80^\circ$ ) que la superficie de poli-[Si-(Bis-GMA)] ( $\theta_A = 95^\circ$ ). El  $\theta_A$  en ambos polímeros disminuye hasta  $70^\circ$  y  $55^\circ$  respectivamente, con el tiempo de inmersión de la muestra en agua. En el valor de  $\theta_A$  no influye la rugosidad de superficie ya que ésta es menor a  $0.0560 \mu\text{m}$ , lo que constituye una superficie cuya rugosidad es despreciable.

La temperatura de  $T_g$  del monómero Si-[Bis-GMA] ( $-44.0^\circ\text{C}$ ) es mayor a la de la mezcla de monómeros Bis-GMA/TEGDMA ( $-46^\circ\text{C}$ ). Mientras que la de sus respectivos polímeros son muy semejantes ( $65.0^\circ\text{C}$  y  $65.75^\circ\text{C}$ ). Debido a que el agua absorbida induce un efecto plastificante en ambos polímeros la  $T_g$  no es muy alta. Dichos valores de  $T_g$  son de un orden de magnitud semejante al de algunos polímeros comerciales.

La evolución del módulo elástico lineal en ambos polímeros muestra inicialmente un incremento en la viscosidad de la mezcla, hasta llegar a una consistencia de gel y posteriormente consolidarse como un sólido cuyo E se incrementa en la medida en que los dobles enlaces metacrílicos de los monómeros reaccionan. En todo momento el proceso fue seguido por espectroscopia de FTIR para evaluar la conversión de los grupos reactivos. Cabe señalar que con esta experiencia se confirma que la fase orgánica debe polimerizar de manera eficiente para solidificar en tiempos cortos (menor a 3 minutos) evitando dejar residuos de reactivos.

## PROPIEDADES DEL BIOVIDRIO

El biovidrio obtenido (Bioglass 45S5) presenta una dureza de  $619 \pm 15.42$  HVS, una densidad de  $0.7346 \pm 0.1243$  g/mL. El módulo elástico longitudinal (E) para el biovidrio es de  $56.65 \pm 0.52$  GPa y un módulo de corte de  $19.3 \pm 0.38$  GPa, La dureza de estos materiales son menores a los del esmalte en dientes ( $87.5 \pm 2.27$ ) VHS. El coeficiente de dilatación lineal ( $\alpha$ ), del biovidrio es de  $11.34 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> y una T<sub>g</sub> de 448 °C. Cabe señalar que el  $\alpha$  citado es el que se obtiene antes del valor de la T<sub>g</sub> del vidrio mismo. El valor de  $\alpha$  fue medido entre 4 °C y 60 °C y resultó menor al que presentan otros cerámicos usados como MCOD.

El análisis por rayos X nos muestra un sólido amorfo para el Biovidrio 45S5. Si dicho material se somete a un proceso de sinterizado, entonces se genera regiones cristalinas como lo muestran los estudios por TEM. El análisis por AFM de estas partículas muestra aglomerados de diversas partículas de menor tamaño cuyo origen es la molienda del biovidrio en húmedo.

El proceso de molienda en húmedo no es el método más adecuado para obtener estas partículas, ya que genera la disolución del biovidrio en la superficie y cuando el sistema se lleva a un secador, entonces se generan cristales de composición diferente a la del Biovidrio 45S5, dichos cristales quedan depositados en la superficie amorfa de la partícula, tal como lo muestra el análisis por rayos X.

Respecto al proceso de silanización del biovidrio, éste depende del pH de la solución reactiva. Los resultados obtenidos por FTIR muestran que la superficie del biovidrio efectivamente presentó un cambio químico debido a la reacción de moléculas de silano provenientes del  $\gamma$ -MPS, utilizado como agente de acoplamiento. La presencia de dichas moléculas en la superficie de la partícula se corroboró por <sup>29</sup>Si-RMN.



Se analizó el efecto de las moléculas de  $\gamma$ -MPS en los valores obteniéndose la  $T_g$  del biovidrio (261 °C) sin encontrarse variación alguna, sin embargo, hay otras temperaturas (352 °C y 448 °C) que corresponden a otros valores de  $T_g$ , estos resultados son propios de otros cristales formados a partir del biovidrio 45S5.

Los resultados por AFM muestran que en la molienda en húmedo es posible obtener partículas del orden de las 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, sin embargo, estas partículas son el resultado de la unión de varias partículas de menor tamaño. De acuerdo al tamaño promedio de la partícula, el refuerzo es considerado un macrorrelleno. El proceso de silanización tampoco cambia la morfología superficial del biovidrio.

## PROPIEDADES DE LOS MCOD

En relación a las propiedades mecánicas de los MCOD aquí obtenidos se observa que la dureza del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] (18 MHVS) es mayor a la del poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] (10 MHVS). Una vez cargado cada uno de estos polímeros con biovidrio no silanizado es el poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/biovidrio el que incrementa su dureza hasta 13 MHVS, mientras que el otro MCOD disminuye hasta 14 MHVS.

Sin embargo, la dureza del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] cargado con biovidrio silanizado aumentó de 18 a 23 MHVS. El biovidrio silanizado incrementa en mayor proporción la dureza respecto al no silanizado en la matriz de poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]. Un detalle relevante es que debido al tamaño promedio de las partículas (aproximadamente de 100 nm) no fue posible cargar las matrices poliméricas con mayor concentración a la de 40 % w/w.

El módulo elástico longitudinal (E), para el poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] (4.4 GPa) es menor que el del poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] (8 GPa). Ambos valores

se incrementan cuando dichas matrices se cargan con biovidrio sin silanizar, (7.4 GPa y 12 GPa respectivamente). El E también se incrementa si el biovidrio está silanizado, pero en menor grado. En estos resultados también influye la forma en que se induce la fotopolimerización, aquí se optó por hacerlo en capas de 1 mm de espesor superpuestas todas ellas. El E de estos MCOD es próximo al de la pulpa dental (12 GPa) y cercano al del hueso (14.7 GPa) y al de la dentina (16.7 GPa), por lo que solamente el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] cargado con biovidrio no silanizado alcanza estos valores de forma aproximada (12.5 GPa), los otros MCODS son más elásticos dado su menor valor de E.

La  $T_g$  en el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] cargado con biovidrio sin silanizar es de 75 °C, siendo ligeramente mayor si el biovidrio está silanizado (78 °C). En el caso del poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] la mayor  $T_g$  es cuando el biovidrio no está silanizado (76 °C). Los resultados de la  $T_g$  para los cuatro MCOD resultaron por arriba de los 60 °C, lo que los convierte en materiales de uso dental confiables en relación a esta variable, ya esta por encima de la temperatura permisible en la boca al tomar alimentos, con ello se asegura que el material no perderá propiedades mecánicas al ingerir alimentos calientes.

El coeficiente de dilatación lineal ( $\alpha$ ) del poli-[-Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] es de  $124 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , es mucho mayor al que presenta el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA] ( $70 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Ambos valores decaen hasta  $96 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y  $59 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  respectivamente cuando los polímeros se cargan con biovidrio sin silanizar y por otro lado, dichos valores llegan hasta  $100 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y  $70 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  respectivamente cuando se usa biovidrio silanizado. Dichos valores de  $\alpha$  están por arriba del valor encontrado en algunos materiales comerciales (aproximadamente  $30 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

El análisis de fractura en los MCOD muestra que hay una fuerte adhesión en la interfase matriz / partícula que impide que a través de ella ocurran rupturas de origen mecánico. Se observa que éstas se presentan al interior de las

partículas, ello ocurre, dada la naturaleza porosa de las mismas y la forma en que se adsorbieron cristales durante la molienda en húmedo.

Ya que los MCOD después de solidificar en la cavidad dentaria deben resistir cambios bruscos de temperatura, la matriz orgánica debe tener suficiente fuerza de adhesión con el refuerzo inorgánico y con la estructura dentaria, los resultados de MFA muestran que es más probable que se presente una ruptura al interior de la misma partícula de biovidrio que fuera de ella, por lo que se infiere que los MCOD resisten cargas mecánicas moderadas. Por otro lado, dados los valores de  $\alpha$ , los MCOD presentan baja dilatación térmica por lo que también hacen estable desde el punto de vista mecánico al MCOD durante la contracción térmica de los mismos.

El monómero Si-[Bis-GMA] de baja viscosidad necesita de un agente de entrecruzamiento químico como lo es el TEGDMA. De los dos copolímeros aquí trabajados es el Poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] el más hidrófobo, por lo que debería absorber menos agua, ello le debería dar ventajas respecto a su contraparte el poli-[(Bis-GMA)/TEGDMA]. Sin embargo ambos presentan una capacidad muy próxima para absorber agua.

El biovidrio resultó ser un material amorfo con presencia de regiones policristalinas formadas después del proceso de molienda en húmedo. La  $T_g$  del biovidrio (448 °C) permite formar MCOD con una  $T_g$  por arriba de los 60 °C, lo que les convierte en materiales para ser usados en obturación dental. Sin embargo, presentan un coeficiente de dilatación lineal por arriba de los  $60 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , lo que se interpreta como un material que presentan grandes variaciones de volumen en función de la temperatura. Los MCOD presentan baja dureza respecto a los comerciales, sin embargo, por sus valores del módulo elástico entre 7.4 y 12.0 GPa, les convierte en materiales con posibilidades de sustituir regiones cercanas a la zona pulpar del diente.

Debido a los bajos valores en las propiedades mecánicas y térmicas de los MCOD hay limitaciones. El biovidrio por su naturaleza porosa también presenta bajas propiedades mecánicas, por lo que se sugiere cambiar el método de molienda e inducir la sinterización del mismo, si fuera el caso.

Desde el punto de vista de las propiedades aquí estudiadas el Poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA] reforzado con biovidrio 45S5 forma un MCOD con posibilidades de ser usado en restauración dental.



## ***6. Publicaciones relacionadas con este trabajo***

---

# Effects of Water on the Long-Term Properties of Bis-GMA and Silylated-(Bis-GMA) Polymers

Filiberto Rivera-Torres, Ricardo Vera-Graziano

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Apdo. Postal 70-360, Coyoacán 04510, D.F. México*

Received 29 April 2005; accepted 9 May 2007

DOI 10.1002/app.27181

Published online 9 October 2007 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

**ABSTRACT:** Bis-GMA (2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane) is a viscous hygroscopic monomer which is used with triethyleneglycol-dimethacrylate (TEGDMA) for dental restorations. Bis-GMA was silylated with dimethyl-isopropyl-siloxane and further polymerized in order to increase water resistance and viscosity. The viscosity of the silylated monomer, Sil-Bis-GMA, was 50 times lower than that of the parent monomer. After 1 month in water, poly(Bis-GMA/TEGDMA) absorbed 2.6% water and the silylated polymer, poly(Sil-Bis-GMA), only 0.56%. During this process water extracted residual monomer from each polymer. The behavior of water sorption and desorption as a function of time in poly(Sil-Bis-GMA) was completely different from that shown by poly(Bis-GMA/TEGDMA). The difference is discussed in terms of diffusion coefficients. Initially, water advancing contact

angles ( $\theta_{ADV}$ ) were 75° and 95°, respectively. After 1 month in water both polymers showed a reduction of about 20° in  $\theta_{ADV}$ . In poly(Bis-GMA/TEGDMA), the reduction in  $\theta_{ADV}$  obey to water absorption and bulk plasticization; it showed a reduction of 15°C in glass transition temperature,  $T_g$ . In contrast, the reduction in  $\theta_{ADV}$  in poly(Sil-Bis-GMA) obeyed to water adsorption and reorientation of the molecules at the surface in contact with the water phase; it only showed a change of 2°C in  $T_g$ . Contact angle hysteresis provided further evidence about plasticization. According to our results poly(Sil-Bis-GMA) is more stable in water than poly(Bis-GMA/TEGDMA). © 2007 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 107: 1169–1178, 2008

**Key words:** dental polymers; functionalization of polymers; diffusion; hydrophilic polymers; surfaces

## INTRODUCTION

Modern development in dental resins focuses mainly on increasing the permanence of the initial properties of the implant as well as on its application simplicity during teeth restorations. Resin based materials are used mainly in adult anterior teeth due to the high levels of stress that posterior teeth suffer during mastication compared with anterior teeth. In children, having lower level of stresses may be used in posterior teeth.

Bis-GMA, 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane, or a Bis-GMA analogue, such as ethoxylated Bis-GMA or urethane dimethacrylate is the main organic component of most dental resins, such as composites and compomers.<sup>1–5</sup> These dental resins also contain a cross-linking dimethacrylate agent, inorganic fillers, made of glass and/or ceramic, the same as a photo-initiator system. These resins are cured (polymerized) by following methacrylate chemistry through irradiation with UV-light.

Generally a dimethacrylate agent such as triethyleneglycol-dimethacrylate, TEGDMA, or urethane diethyleneglycol methacrylate, UDEMA, is added with a double purpose: to reduce the initial viscosity of the resin and to cross-link the polymer. The reduced viscosity facilitates wetting during resin application and chemical cross-linking improves physical properties such as modulus of elasticity, mechanical strength, hardness, and solvent resistance. The usual concentration of TEGDMA ranges between 15 and 30% w/w, otherwise water absorption and other properties of the resin fall below proper limits.<sup>6–8</sup> Interfacial physical-chemical interactions play an important role when the implanted material is in contact with water or saliva.

It has been observed that these Bis-GMA based materials show better physical properties with respect to glass ionomer cements.<sup>9</sup> After polymerization these materials initially show good physical properties and resistance to water, common liquids, and food.<sup>10</sup> However, they still have drawbacks during and after implantation, mainly related to water absorption and the development of interfacial stresses. Dentists face two critical aspects during restoration, in addition to repairing teeth under dry conditions: to ensure complete wetting of the tooth surface under treatment by the resin is one and the

Correspondence to: Ricardo Vera Graziano (graziano@servidor.unam.mx).

Contract grant sponsors: DGEP, UNAM, CONACYT.

other is to apply the resin in thin layers in order to reduce the stresses at the tooth/resin interfaces caused by polymerization shrinkage.<sup>11,12</sup>

Wetting is complicated because of the paste consistency of the resin which must be forced to make complete and intimate contact with the treated tooth zone before curing. Imperfect wetting leaves defects (interstices) at the tooth/resin interface. These defects are dangerous because, after restoration, they act as points of stress concentration during mastication that, in turn, promote microcracks where saliva and other liquids diffuse, i.e., microleakage. The shrinkage stresses arise due to the establishment of adhesion at the gel point (stage of the curing reaction where the resin becomes solid). Hence, further curing produces a shrinkage which generates stresses at the tooth/resin interfaces (the resin, unable to flow, cannot release these stresses). These shrinkage stresses during mastication could lead to an adhesive failure, also promoting microleakage.<sup>13</sup> Dental restorations are also exposed to cyclic stresses, due to daily mastication and temperature changes, caused by beverages and food, which produce thermomechanical fatigue, in particular at the tooth/resin interface.<sup>14</sup> Therefore properties of dental restorations decay before it is expected.

Poor resin wetting, shrinkage stresses, and fatigue usually promote cracking and eventually caries.<sup>15</sup> Absorbed water also reduces the glass transition temperature,  $T_g$ , therefore the dimensional stability of the material. It is then considered that the durability of restorations is a most critical point in dentistry. Interfacial cracking being the most critical aspect of restorations with dental resins, it is highly recommended to improve the permanence of the adhesive joint between the tooth and the dental resin.

Other related aspects that must be considered in improving long-term permanence of dental restorations is the curing reaction efficiency (degree of conversion into polymer) and resin water absorption after curing. In general, properties increase with conversion, including water resistance.<sup>16,17</sup>

Absorbed water could deteriorate the performance of these dental materials. Because Bis-GMA and TEGDMA are relatively hydrophilic, there is a growing need to replace them by other less hydrophilic monomers that exhibit lower water up-take, as is the case of the silylated Bis-GMA monomer.<sup>1</sup>

Kalachandra et al. studied a silylated Bis-GMA in which Bis-GMA hydroxyl groups were substituted by dimethyl-isopropyl-siloxy groups in order to reduce both viscosity and water absorption.<sup>18</sup> Here, the effects of water up-take on the properties of both a silylated Bis-GMA and the resultant polymer in comparison with those of Bis-GMA are discussed.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

All materials used in this work were reactive grade: 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane (Polysciences), TEGDMA, [6]-ditert-butyl-*p*-cresol (DTBPC) 4-dimethyl-amine-pyridine (DAMP), Benzene, hydrochloric acid, (1s)-(+)-camphorquinone (CQ) as photo-initiator, *N,N*,3,5-tetramethyl-aniline as promoter (Sigma), triethyl-amine (TEA), chloro-dimethyl-isopropyl silane (Cl-DMIPS) (Aldrich) sodium chloride, magnesium sulfate, anhydrous (J.T. Baker), and deionized water (resistivity 18 M $\Omega$ /cm).

### Synthesis of silylated Bis-GMA

The synthetic route for silylating Bis-GMA with Cl-DMIPS (Fig. 1) was carefully studied and the reaction conditions were optimized. The silylated monomer, Sil-Bis-GMA, was purified by chromatography in silica gel packed columns using a mixture of hexane/ethyl acetate (90/10%, v/v) as eluent. The structure of the obtained monomer was determined by <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, and <sup>29</sup>Si-NMR (Bruker Advance 400 MHz). The monomer was dissolved in acetone-*d*<sub>6</sub> using TMS as reference for the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectra.<sup>19</sup>

One mole of Bis-GMA, used as received, was mixed in the reactor vessel with 100 ppm/mol of DTBPC as inhibitor, and then 1 mole of DAMP was added with 80 mL of benzene. After stirring the mixture, 1 mole of TEA, was injected with a syringe through a septum. After 5 min, 2 moles of Cl-DMIPS per mol of Bis-GMA were also injected. The reacting mixture was heated to 80°C and kept under stirring in dry N<sub>2</sub> flow for 12 h.

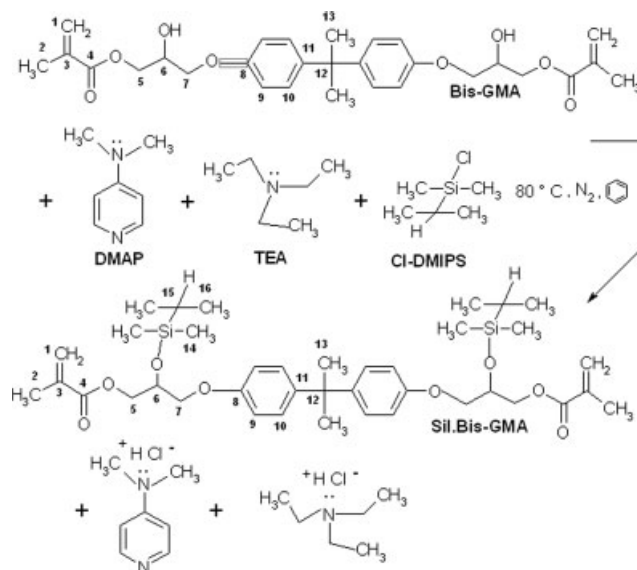


Figure 1 Silylation reaction scheme of Bis-GMA.

To ensure a high degree of conversion during the polymerization of Sil-Bis-GMA it was purified as follows: First, the side products of the reaction were eliminated by diluting the polymer solution in benzene and promoting precipitation of residual DAMP and TEA with concentrated NaCl solution and HCl 1.5M, under strong stirring. The aqueous phase containing the chlorohydrated amine salts was then separated from the organic phase containing the monomer. The procedure was repeated three times to eliminate the amine salts. The residual water in the organic phase was eliminated with anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solids were filtered. The Sil-Bis-GMA dissolved in the benzene was recovered by distillation at reduced pressure. The monomer was redissolved in a hexane/ethyl acetate mixture, 90/10% v/v under stirring. The solid impurities found were precipitated from the solution and separated by filtration. The clear solution was injected into a chromatographic separation column, packed with silica using the same eluent. The DTBPC came out first from the column, and then the Sil-Bis-GMA mixed with traces of Bis-GMA; this process was monitored by thin layer chromatography. Finally, the monomer solution was distilled under vacuum to recover the purified Sil-Bis-GMA. After purification, the monomer was kept in the dark at 4°C for its subsequent use.

### Polymerization

Sil-Bis-GMA was mixed with the photo-initiator CQ (0.2%, w/w) and the promoter TMA (0.3%, w/w) at room temperature and the reacting mixture was degassed.

For comparison, a Bis-GMA/TEGDMA monomer mixture was also prepared. The Bis-GMA monomer was mixed with CQ (0.2%, w/w) in a vessel. In another vessel, TEGDMA, washed previously in NaOH solution and dried over anhydrous CaSO<sub>4</sub>, was mixed with TMA (0.3%, w/w). Afterward the so prepared comonomers were mixed in 70/30% w/w proportion and degassed.

The polymerization procedure for both monomer systems was the same: The chemical reaction was photo-activated by irradiating with monochromatic light, 468–480 nm for 60 s (using a Starlux plus, Corix Medical Systems dental lamp equipped with an optical fiber). The output flux was 200 mW/cm<sup>2</sup>. The real output intensity and the dissipated heat were monitored with a radiometer (Heat/Glare Radiometer, model 200, Demetron Research Co.).

For the polymer tests, the reacting mixture was poured in open circular molds, 15 mm in diameter and 2 mm thick. The two open faces of the molds were covered with transparent Mylar and glass slides. The photo-polymerization was initiated by irradiating seven evenly distributed zones of the

upper face of the mold, considering the diameter of the beam (4.6 mm). After a post-curing time of 24 h the polymer samples were degassed under –50 kPa vacuum for 2 h. At least five polymer discs were prepared for each test.

### Water tests

The solubility of the monomer in water was measured as follows: the monomer was mixed with water (1/1 w/w) and stirred, after 72 h in rest at 37°C the excess water was removed. The water absorbed by the monomer,  $(M_S^m)_t$ , at time  $t$ , was calculated using the following equation:

$$(M_S^m)_t = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} 100 \quad (1)$$

where  $M_t$  is the monomer mass after a time  $t$  in water and  $M_0$  is the monomer mass at time zero (dry sample).

The solubility of residual monomer in the polymers was also measured. A polymer disc was placed in a vial after measuring its weight and dimensions. Subsequently, water was added to the sample and kept closed at 37°C. The change of weight at different times was determined after taking the sample out from the water and removing the liquid. Afterward the sample was placed in a desiccator with CaSO<sub>4</sub> at 37°C and the change of weight was monitored at different times up to constant weight.

The sorption in the polymer per unit volume,  $(M_S^p)_t$ , at time  $t$ , was calculated according to eq. (2)<sup>10</sup>:

$$(M_S^p)_t = \frac{M_t - M_0}{V} \quad (2)$$

where  $M_t$  is the polymer mass after a time  $t$  in water,  $M_0$  is the polymer mass at time zero (dry sample), and  $V$  is the initial volume of the sample.

The water sorption percent, %WS, at the equilibrium time can be expressed as follows:

$$(\%WS) = \frac{M_\infty^S - M_0}{M_0} 100 \quad (3)$$

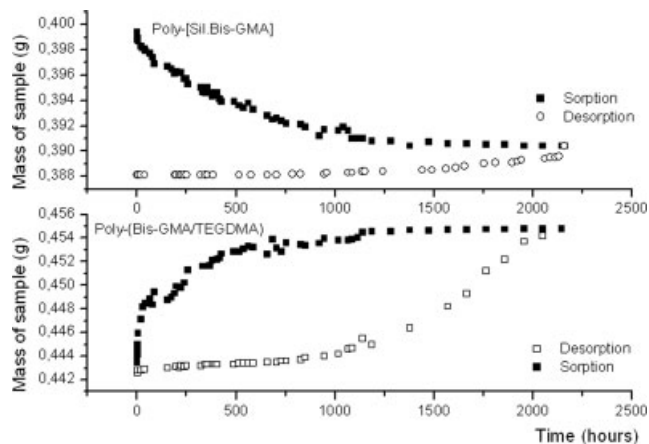
where  $M_\infty^S$  is the mass at equilibrium time after sorption.

The following expression was devised to calculate the extracted monomer and obeys to the kinetic behavior observed for the sorption/desorption tests as shown below in Figure 2.

$$(\%MS) = \frac{M_0 - M_\infty^{DS}}{M_0} 100 \quad (4)$$

As shown below in the Results and Discussion section, poly(Sil-Bis-GMA) lost weight during the





**Figure 2** Mass as a function of time during water sorption and desorption on poly(Sil-Bis-GMA) and poly(Bis-GMA/TEGDMA) at 37°C.

sorption tests. To determine the net absorption of water, desorption tests were made. In this case, the adsorbed water was calculated using the following equation:

$$(M_S^p)_t = \frac{M_t - M_\infty^{DS}}{V} \quad (5)$$

where  $M_\infty^{DS}$  is the mass of the sample after total water absorption and desorption test up to constant weight (2160 h).

For this case (%WS) can be expressed:

$$(\%WS) = \frac{M_\infty^S - M_\infty^{DS}}{M_0} 100 \quad (6)$$

The residual monomer percent, (%MS), extracted with water was calculated as follows:

$$(\%MS) = \frac{M_0 - M_\infty^S}{M_0} 100 \quad (7)$$

Considering a polymer disc as a plane sheet bounded by two parallel planes, the diffusion coefficient,  $D$ , could be estimated by Fick's Second Law assuming diffusion in one dimension. This approximation is valid only at the early stages of sorption or desorption, and liquid concentration distributions cannot be obtained.

In general, the equation of mass transfer (diffusion) is expressed as follows<sup>20</sup>:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial C}{\partial x^2} + \frac{\partial C}{\partial y^2} + \frac{\partial C}{\partial z^2} \right] \quad (8)$$

Assuming diffusion in one dimension ( $x$  direction) the linear flow of liquid mass in the solid is:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial C}{\partial x^2} \right] \quad (9)$$

Equation (9) is solved for the region  $-1 < x < +1$  at zero initial water concentration and constant concentration at the surfaces for  $t > 0$ .

The rates of sorption and desorption were determined by using the conventional solution of Fick's Second Law for a plane sheet<sup>20</sup>:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{(2n+1)^2} \right] \exp \left[ \frac{-\pi^2 D t (2n+1)^2}{4l^2} \right] \quad (10)$$

Classical diffusion theory predicts linearity during the early stages of sorption, usually when  $M_t/M_\infty \leq 0.5$ <sup>21,22</sup>:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left( \frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

where  $M_t$  is the mass absorbed (or lost) at time,  $t$ ,  $M_\infty$  is the mass at equilibrium, and  $2l$  is the thickness of the sample. By plotting  $M_t/M_\infty$  vs.  $t^{1/2}$  a straight line should be obtained at the early stages of diffusion [eq. (12)] and  $D$  is calculated directly from the slope,  $m$ , [eq. (13)].<sup>1,2,22,23</sup>

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{t^{1/2}}{2l} \quad (12)$$

$$D = m^2 \left( \frac{\pi}{16} \right) \quad (13)$$

The chemical potential of pure water being greater than that of saline water or saliva, the diffusion coefficient  $D$ , of the former should also be greater.<sup>24</sup>

### Glass transition temperature

The effect of absorbed water on the  $T_g$  of each polymer was determined by thermal analysis (DSC, Dupont, model 910) at a ramp of 10°C/min. The  $T_g$ s of [Bis-GMA] and [TEGDMA] homopolymers were also obtained as references.

### Contact angles and surface roughness

Polymer samples  $22 \times 22 \times 1$  mm<sup>3</sup> were also prepared as described above. The dynamic advancing ( $\theta_{ADV}$ ) and receding ( $\theta_{REC}$ ) contact angles of water were determined by the Wilhelmy method (KSV, model Sigma 70 Wilhelmy balance) at 37°C.

The contact angle hysteresis,  $\theta_H$ , was used to estimate roughness and surface homogeneity according to the following equation:

$$\theta_H = \theta_{ADV} - \theta_{REC} \quad (14)$$

The polymer surfaces were studied with the aid of an atomic force microscope (Jeol scanning probe

microscope, model JSPM-4210). Images of the dry surfaces were obtained in air on different disc regions.

The mean roughness can be expressed as follows<sup>25</sup>:

$$R_{\text{rms}} = \left[ \frac{\sum_{n=1}^n (Z_n - \bar{Z})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (15)$$

where  $Z_n$  is the height in a zone,  $Z$  is the mean height, and  $n$  is the number of zones.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Chemical structure

The chemical structure of Sil-Bis-GMA monomer was solved by <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, and <sup>29</sup>Si-NMR. The signals are shown below. The first number corresponds to the carbon atom of the structure (see Fig. 1) and the second number to the chemical shift in ppm:

<sup>1</sup>H NMR signals: (1-t: 6.16), (1-c: 5.59), (2: 1.97), (5: 4.37), (6: 4.27), (7: 3.95), (9: 7.15), (10: 6.84), (13: 1.65), (14: 1.426), (15: 0.401), (16: 1.404).

<sup>13</sup>C NMR signals: (1: 18.34), (2: 126.26), (3: 135.74), (4: 167.28), (5: 68.69), (6: 68.29), (7: 65.58), (8: 156.40), (9: 114.00), (10: 127.99), (11: 143.91), (12: 41.89), (13: 31.21), (14: 14.27), (15: 14.63), (16: 17.05).

<sup>29</sup>Si NMR signals: (6: -39.26), (14: 8.68), (15: 76.5), (15: -64). The chemical shift at -39.26 ppm corresponds to the Si atom attached to carbon 6 through the oxygen.<sup>26</sup> These signals evidence the silylation reaction of Bis-GMA depicted in Figure 1.

The chemical structure of Bis-GMA was also solved by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR and matched well with those reported elsewhere<sup>19</sup>:

<sup>1</sup>H NMR signals: (1-t: 6.19), (1-c: 5.62), (2: 1.97), (5: 4.36), (6: 4.28), (7: 4.04), (9: 7.17), (10: 6.84), (13: 1.65).

<sup>13</sup>C NMR signals: (1: 183.4), (2: 126.26), (3: 135.74), (4: 167.28), (5: 68.69), (6: 68.29), (7: 65.58), (8: 156.01), (9: 114.10), (10: 127.93), (11: 143.59), (12: 41.93), (13: 31.24).

### Polymerization

Bis-GMA, TEGDMA, and Sil-Bis-GMA were polymerized by a chain reaction mechanism initiated by free radicals. Upon UV irradiation the reaction rate was very fast, photo-polymerization occurred between 5 and 10 min. These conditions are usually needed in dental restorations.<sup>27-29</sup> Optimum reaction conditions such as photo-activation time, light intensity, effective depth of photo-activation, and previously absorbed water were described above in the

TABLE I  
Absorbed Water,  $M_S^m$ , and Weight Percent Oxygen (WPO) of Monomers

Monomer	Absorbed water $M_S^m$ (% w/w)	WPO (%)
TEGDMA	5.20	33.5
Bis-GMA	1.55	25.0
Bis-GMA/TEGDMA (70/30%, w/w)	3.40	28.0
Sil-Bis-GMA	1.05	18.0

experimental section. According to the sorption/desorption results, discussed below, residual monomer concentrations were below 2.5%, suggesting that conversions were well above 90%. Conversions of 75% have been reported for typical polymeric dental resins. However, it has also been reported that the acrylic groups of residual monomer may react slowly after the polymerization period ends (post-curing).<sup>30,31</sup>

### Water absorption and diffusion coefficients

The studied monomers are hygroscopic and dissolve partially in water. Thus, when water is in contact with the polymers, residual monomer tend to diffuse to the water phase as shown below.<sup>10</sup>

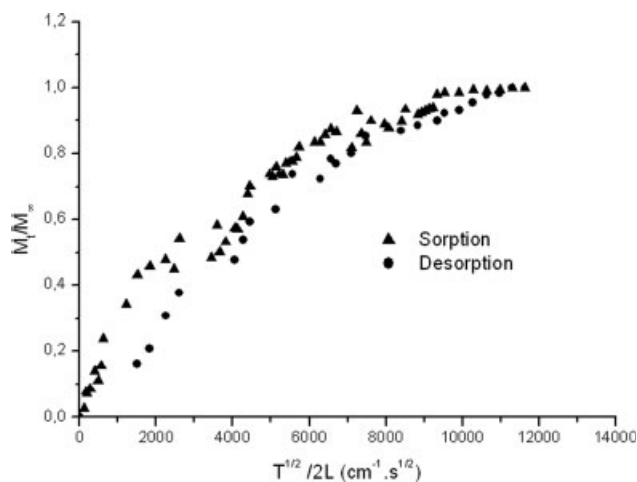
Monomer water absorption and the weight percent of oxygen (WPO) bound chemically to the molecule are shown in Table I.<sup>18,32</sup>

The absorbed water,  $M_S^m$ , for the first three monomers shown in Table I agrees well with data reported elsewhere.<sup>32</sup> As expected, absorbed water increased with the WPO. Among the studied monomers TEGDMA shows the greatest values of  $M_S^m$  and WPO.

Affinity to water has been related to the oxygen atoms able to form hydrogen bonds in the case of TEGDMA.<sup>18,33</sup> In the Bis-GMA/TEGDMA mixture, the absorbed water and the WPO are almost proportional to the content of TEGDMA. In contrast, Sil-Bis-GMA shows the lowest values of absorbed water because of its lowest WPO. The chemical composition, temperature, and exposure time are important factors on the water sorption process. Water absorption is important because water makes it difficult for the photo-polymerization reactions of Bis-GMA monomers, including cross-linking.<sup>34,35</sup>

The polymers show a partial hydrophilic character because both have groups susceptible to hydrolysis, such as ester and ether linkages, and hydroxyl groups in Bis-GMA.<sup>35</sup> However, according to our results poly(Sil-Bis-GMA) has a hydrophobic character.

Sorption data are shown in Figure 2 as the change of mass with immersion time in water for both polymers together with desorption. As it has been reported elsewhere, water extracts residual monomer



**Figure 3** Relative weight change of poly(Bis-GMA/TEGDMA) during immersion time in water, at 37°C ( $\blacktriangle$ ) and during desorption ( $\bullet$ ).

out of the poly(Bis-GMA/TEGDMA).<sup>23</sup> It can be noticed that the behavior during the water sorption and desorption tests in poly(Sil-Bis-GMA) is completely different from that in poly(Bis-GMA/TEGDMA).

The water absorbed by poly(Bis-GMA/TEGDMA) up to equilibrium time (2160 h) at 37°C was 2.6% w/w (equivalent to 0.0336  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ), while the extracted residual monomer was much lower: 0.14% w/w (0.0017  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ). As expected, this polymer absorbed 77% w/w less water than the respective monomer mixture. It could be inferred that the ability of the monomer to absorb water is reduced in the copolymer by both interactions between hydroxyl and carbonyl groups and cross-linking.

As seen in Figure 2, poly(Sil-Bis-GMA) lost weight during the water sorption test. After the desorption test, the weight of the polymer ( $M_\infty^{DS}$ ) was lower than the initial weight ( $M_0$ ). The difference ( $M_\infty^{DS} - M_0$ ) corresponds the amount of extracted monomer by water.

The mass of water absorbed by poly(Sil-Bis-GMA), 0.576% w/w, (equivalent to 0.0070  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) is much lower than the mass of extracted residual monomer, 2.3023% w/w, (0.0282  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ). As expected, this polymer absorbed 55% w/w less water than the respective monomer. These results show that poly(Sil-Bis-GMA) is almost nonpermeable to water. As shown below, water is mainly adsorbed at the surface region of the polymer and it is more hydrophobic than poly(Bis-GMA/TEGDMA).

As reported elsewhere, water may produce deleterious effects on the structure of the polymeric material (swelling, plasticization and softening, and chemical changes such as oxidation and hydrolysis).<sup>35</sup>

The fact that poly(Bis-GMA/TEGDMA) absorbed 4.5 times more water than poly(Sil-Bis-GMA) is

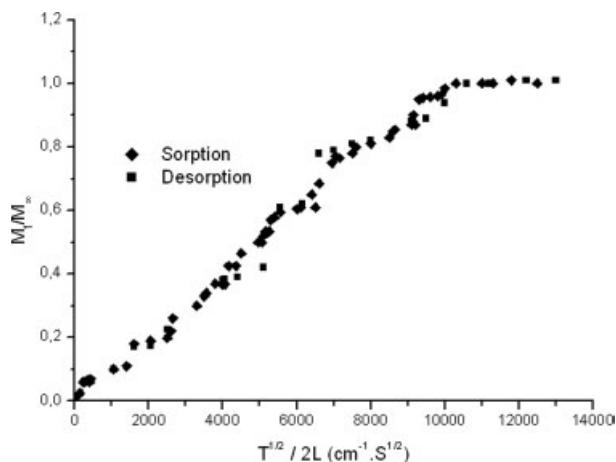
explained by the hydrophilic ester and ether linkages present in both TEGDMA and Bis-GMA and also by the hydroxyl groups in Bis-GMA. Poly(Sil-Bis-GMA) is more hydrophobic because it has neither TEGDMA nor hydroxyl groups. Water up-take depends mainly on the potential for hydrogen bonding and polar interactions and can be related to the solubility parameter in water.<sup>35</sup> Thus, the solubility parameter of poly(Bis-GMA/TEGDMA) should be greater than that of poly(Sil-Bis-GMA).

The plots of relative change of mass as a function of time,  $M_t/M_\infty$ , Figures 3 and 4, adjust to Fick's Second Law in one dimension, eq. (13), for values of  $M_t/M_\infty < 0.5$ . Above this point the linearity is lost.<sup>24,32</sup> From these results the diffusion coefficients of sorption and desorption were obtained. For poly(Bis-GMA/TEGDMA), Figure 3, the diffusion coefficient for sorption,  $D_s = 0.7854 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , is four times greater than for desorption,  $D_d = 0.1964 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . These results also indicate that the diffusion rates for sorption and desorption are different.

In contrast, for the silylated polymer, Figure 4, the rates for sorption and desorption are similar: diffusion coefficients are  $D_s = 0.1964 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  and  $D_d = 0.1590 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , respectively, Table II. In this case linearity extends to  $M_t/M_\infty \leq 0.8$ .<sup>22</sup>

The diffusion coefficient of sorption of poly(Bis-GMA/TEGDMA) is greater than that of poly(Sil-Bis-GMA) because of its greater water affinity. As shown below, water absorption promotes plasticization of the copolymer.<sup>36</sup>

It can be observed in Figure 4 that the sorption and desorption curves for poly(Sil-Bis-GMA) are quite similar, suggesting that desorbed monomer rate is higher than absorbed water rate because the amount of extracted monomer is much higher than the absorbed water.



**Figure 4** Relative weight change of poly(Sil-Bis-GMA) during immersion time in water at 37°C ( $\blacklozenge$ ) and during desorption ( $\blacksquare$ ).

TABLE II  
Diffusion Coefficients for Water Sorption and Desorption of Polymers

Polymer resins	Temperature (°C)	Curing time (s)	Sorption at equilibrium (% w/w)	Diffusion coefficient, (cm <sup>2</sup> /s)	
				Sorption (10 <sup>-8</sup> )	Desorption (10 <sup>-8</sup> )
TEGDMA <sup>a,b</sup>	37	–	1.86	1.14	1.14
Bis-GMA <sup>a,b</sup>	37	–	2.8	0.617	0.563
Bis-GMA/TEGDMA (70/30%, w/w)	37	30	2.32	0.8 ± 0.05	0.2 ± 0.01
Sil-Bis-GMA	37	30	–2.6	0.2 ± 0.01	0.16 ± 0.01

<sup>a</sup> Ref. 2.

<sup>b</sup> Ref. 32.

Water sorption has been related to the WPO and the presence of groups susceptible of hydrolysis.<sup>35</sup> The WPO of the repeating unit of the polymers is as follows: poly(Bis-GMA) > poly(Bis-GMA/TEGDMA) > poly(TEGDMA) > poly(Sil-Bis-GMA). However, the diffusion coefficient for sorption,  $D_s$ , decreases as follows: poly(TEGDMA) > poly(Bis-GMA/TEGDMA) > poly(Bis-GMA) > poly(Sil-Bis-GMA). The diffusion coefficient is therefore more reliable than the WPO to explain water absorption.

### Monomer viscosities

The viscosities of Sil-Bis-GMA and Bis-GMA monomers, measured by rehometry, were 2.7 Pa s and 1200 Pa s, respectively, at 37°C. Such significant difference indicates that there is no need to add TEGDMA to Sil-Bis-GMA in order to reduce the viscosity of the resin as in Bis-GMA. Apparently, silylation increased internal rotation by a reduction in hydrogen bonding yielding a much more flexible molecule.<sup>18</sup>

### Polymer surfaces

The character of the polymer surfaces was determined by the contact angle of water as a function of time, Figure 5. For poly(Bis-GMA/TEGDMA) the advancing contact angle,  $\theta_{ADV}$ , was initially 75°, indicating that its surface is hydrophobic. However,  $\theta_{ADV}$  decayed with immersion time in water. During the first 60 h the  $\theta_{ADV}$  decayed slowly then it dropped at a higher rate to 65°, due to plasticization, but after 170 h it decreased slowly to 55°.

For poly(Sil-Bis-GMA) the initial advancing contact angle was 95°, indicating that the virgin surface was highly hydrophobic. Again,  $\theta_{ADV}$  also decayed as the immersion time in water increased to 75°. As discussed above, poly(Sil-Bis-GMA) practically did not absorb water, suggesting that the decay in contact angle obeys to molecular reorientation of the hydrophilic groups of the polymer at the surface region, hence reducing its hydrophobic character.

In general, the advancing contact angle of water is highly reproducible on hydrophobic surfaces (low energy surfaces).<sup>37</sup> Our results suggest that the initial decay in  $\theta_{ADV}$  is the result of water adsorption at the surface region. The interchange between residual monomer and water at the interface is a secondary process. Both being amorphous polymers, the spaces between polymer segments (free volume) facilitate molecular diffusion.<sup>10</sup> An additional evidence for the interchange of water with residual monomer is provided by thermal analysis, as shown below.<sup>37,38</sup>

It is known that above a mean roughness of 0.5  $\mu\text{m}$  differences contact angle hysteresis is observed, eq. (14). Chemical heterogeneity at the surface also leads to hysteresis because each chemical species has a different specific surface energy.<sup>37,39</sup>

Roughness and surface homogeneity were analyzed by atomic force microscopy. In both polymers the surfaces appeared to be homogenous and the mean roughness was below 0.05  $\mu\text{m}$ , providing evidence that the surfaces of both polymers are smooth,

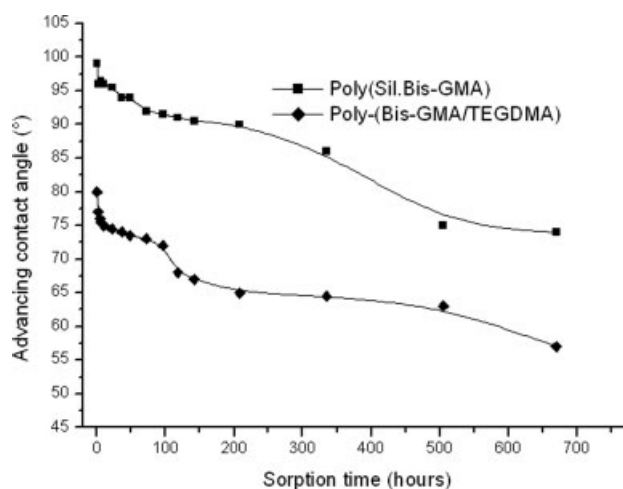
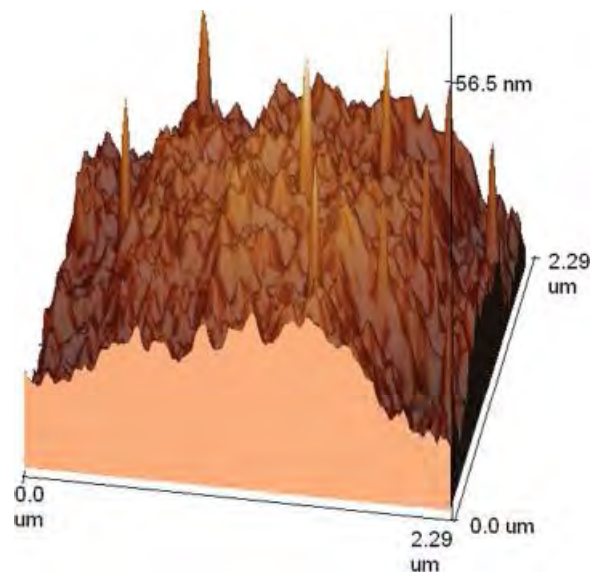


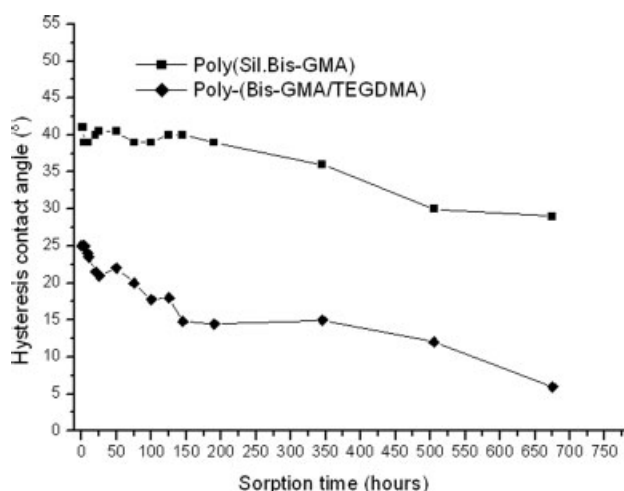
Figure 5 Advancing contact angle as a function of immersion time in water on poly(Bis-GMA/TEGDMA) and poly(Sil-Bis-GMA) at 37°C.



**Figure 6** Surface image of poly(Bis-GMA/TEGDMA). Area  $5.3 \text{ } (\mu\text{m})^2$ . [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

but also chemically homogeneous as determined previously by NMR and FTIR.<sup>19,37</sup> Figure 6 shows an image of the poly[(Bis-GMA/TEGDMA)] surface. The maximum roughness (difference between peaks and depths) is below  $0.09 \text{ } \mu\text{m}$  and the mean roughness was  $0.05 \text{ } \mu\text{m}$ .

According to our measurements both polymer surfaces showed significant contact angle hysteresis,  $\theta_H$ , Figure 7. This effect is attributed here to reorientation of the hydrophilic groups in contact with water because in both polymers the surfaces are homogeneous and smooth, as shown above. The observed initial hysteresis shows that the polymer surfaces in



**Figure 7** Contact angle hysteresis as a function of immersion time in water for poly(Bis-GMA/TEGDMA) and poly(Sil-Bis-GMA) at  $37^\circ\text{C}$ .

**TABLE III**  
Glass Transition Temperatures of Monomers and Polymers

Material	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	
	Monomer	Polymer
TEGDMA	$-81.7^a$	$65.0^b$
Bis-GMA	$-6.6^a$	$67.0^b$
Bis-GMA/TEGDMA	$-46.0 \pm 2$	$66.0 \pm 2$
Sil-Bis-GMA	$-44.0 \pm 2$	$65.0 \pm 2$

<sup>a</sup> Ref. 5.

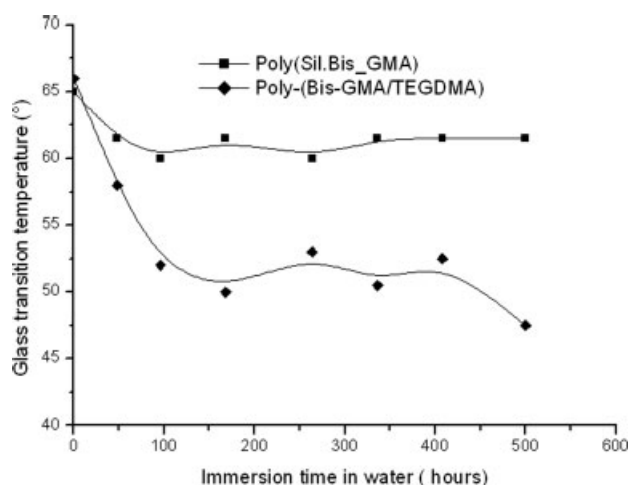
<sup>b</sup> Ref. 33.

contact with water are far from equilibrium. However, it can be observed that  $\theta_H$  decreases with immersion time in both cases.

Furthermore, for poly(Bis-GMA/TEGDMA)  $\theta_H$  approximates to zero after 650 h, in this case there is molecular relaxation at the surface but also in the bulk because of plasticization (as shown below), therefore, the system approximates to the equilibrium. However, in poly(Sil-Bis-GMA) molecular relaxation occurs only at the solid-liquid interface (adsorption) but not in the bulk, thus, the surface is far from equilibrium.

### Thermal properties

The DSC thermograms show the presence of glass transition temperature,  $T_g$  in both polymers, but not melting points revealing they are completely amorphous. The  $T_g$  of poly(Bis-GMA/TEGDMA) is, as expected, very similar to those reported for poly[TEGDMA] and poly[Bis-GMA], 65 and  $67^\circ\text{C}$ , respectively, Table III. It can be noticed also that the  $T_g$  of



**Figure 8** Glass transition temperature ( $^\circ\text{C}$ ) of poly(Sil-Bis-GMA) and poly(Bis-GMA/TEGDMA) versus immersion time in water.

poly(Sil-Bis-GMA) is very similar. This similarity could be attributed to a plasticizing effect of the residual monomer but also to different degrees of polymerization.<sup>28,29,40</sup>

The effect of absorbed water on the  $T_g$  as a function of time is shown in Figure 8. It can be observed an asymptotic decay in the  $T_g$  of poly(Bis-GMA/TEGDMA) of about 15°C. The observed decay in  $T_g$  by absorbed water is in the same range as other acrylic polymers.<sup>2</sup> As water diffused into the bulk there was a plasticizing effect in the copolymer. It is known that this effect reduces the mechanical and thermal stability.<sup>2,10,36</sup> In poly(Sil-Bis-GMA)  $T_g$  only changed to 3°C. Since water did not diffuse into the bulk there was no bulk plasticization.

Other authors explain this effect by the presence of structural heterogeneities, multiple thermal transitions, trapped free radicals, and residual monomer in the final structures.<sup>28,41</sup>

## CONCLUSIONS

Our results confirm that silylation of the Bis-GMA monomer reduces the viscosity to about 50 times at human body temperature. The mixture Bis-GMA/TEGDMA is three times more hygroscopic than the Sil-Bis-GMA monomer. After polymerization both materials absorbed less water than the respective monomers. The poly(Sil-Bis-GMA) is hydrophobic; it absorbed 4.5 times less water than the parent polymer. Water extracted more monomer from poly(Sil-Bis-GMA) than from poly(Bis-GMA/TEGDMA) because of both: First, the concentration of residual monomer in poly(Bis-GMA/TEGDMA) is lower than in poly(Sil-Bis-GMA) and second, the former polymer is less hydrophobic as well as the parent monomer. Therefore, water sorption and desorption behavior as a function of time is completely different in poly(Bis-GMA/TEGDMA) form than that shown by poly(Sil-Bis-GMA). And, the diffusion coefficient for water sorption of poly(Bis-GMA/TEGDMA) is greater than that shown by poly(Sil-Bis-GMA).

Water sorption induced bulk plasticization in poly(Bis-GMA/TEGDMA) thus reducing its  $T_g$ . In contrast, water absorption in poly(Sil-Bis-GMA) was very low, therefore, no change in  $T_g$  was observed. From this point of view the thermal stability of poly(Sil-Bis-GMA) is greater. However, although the poly(Sil-Bis-GMA) surface initially showed a highly hydrophobic character ( $\theta_A > 90^\circ$ ), after being in contact with water its surface was relaxed and the contact angle decayed about 20%. Apparently water adsorption induced surface relaxation and reorientation of the hydrophilic groups being at the surface region toward the water phase. According to our

results, the stability of poly(Sil-Bis-GMA) in water as a function of time is greater than that shown by the copolymer poly(Bis-GMA/TEGDMA).

The authors thank Dr. Antonio Martínez-Richa for fruitful discussions, also Miguel A. Canseco-Martínez and Carlos Flores-Morales for assistance during thermal and atomic force microscopy analysis.

## REFERENCES

- Sideridou, I.; Achilias, D. S.; Spyroudi, C.; Karabela, M. *Biomaterials* 2004, 25, 367.
- Kalachandra, S.; Wilson, T. W. *Biomaterials* 1992, 13, 105.
- Cook, W. D.; Beech, D. R.; Tyas, M. J. *Biomaterials* 1985, 6, 362.
- Krishnan, V. K.; Manjusha, K.; Yamuna, V. *J Mater Sci: Mater Med* 1997, 8, 703.
- Stansbury, J. W.; Dickens, S. H. *Polymer* 2001, 42, 6363.
- Wakasa, K.; Yoshida, Y.; Ikeda, A.; Natsir, N.; Satou, N.; Shintani, H.; Yamaki, M. *J Mater Sci: Mater Med* 1997, 8, 57.
- Sonia, G. P.; Raquel, O.; Manuel, T.; Teresa, G. N. *Dent Mater* 2005, 21, 823.
- Bogdal, D.; Pielichowski, J.; Boron, A. *J Appl Polym Sci* 1997, 66, 2333.
- Meyer, J. M.; Cattani-Lorente, M. A.; Dupuis, V. *Biomaterials* 1998, 19, 529.
- Sideridou, I.; Tserki, V.; Papanastasiou, G. *Biomaterials* 2004, 24, 655.
- Garberoglio, R.; Coli, P.; Brännström, M. *Am J Dent* 1995, 8, 303.
- Stangel, I.; Young, C. *J Adhes* 1994, 47, 133.
- Chen, H. Y.; Manhart, J.; Kunzelmann, K. H.; Hickel, R. *Dent Mater* 1993, 19, 597.
- McCabe, J. F.; Wang, Y.; Braem, M. J. A. *J Biomed Mater Res* 2000, 50, 375.
- Van Dijken, J. W. V. *Dent Mater* 2003, 19, 423.
- Price, C. A. *J Dent Res* 1986, 65, 987.
- Anseth, K. S.; Goodner, M. D.; Reil, M. A.; Kannurpatti, A. R.; Newman, S. M.; Bowman, C. N. *J Dent Res* 1996, 75, 1607.
- Kalachandra, S.; Sankarapandian, M.; Shobha, H. K.; Taylor, D. F.; McGrath, J. E. *J Mater Sci: Mater Med* 1997, 8, 283.
- Tamareselevy, K.; Rueggeberg, F. A. *J Appl Polym Sci* 1995, 57, 705.
- Kenzo, A.; Susumo, H. *Biomaterials* 2003, 24, 975.
- Labella, R.; Bramen, M.; Davy, K. W. M. *Biomaterials* 1992, 13, 937.
- Santos, C.; Clarke, R. L.; Braden, M.; Guitian, F.; Davy, K. W. M. *Biomaterials* 2002, 23, 1897.
- Turner, D. T. *Polymer* 1987, 28, 293.
- Nicholson, J. W. *J Mater Sci: Mater Med* 1997, 8, 691.
- Faibish, R. S.; Yoshida, W.; Cohen, Y. *J Colloid Interface Sci* 2002, 256, 341.
- Williams, E. A. In *Recent Advances in Silicon-29 NMR Spectroscopy, Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Webb, G. A., Ed.; Academic Press: London, 1983; Vol. 15, p 235.
- Lovell, L. G.; Stansbury, J. W.; Syrpes, D. C.; Bowman, C. N. *Macromolecules* 1999, 32, 3913.
- Sideridou, I.; Tserki, V.; Papanastasiou, G. *Biomaterials* 2002, 23, 1819.
- Anandkumar, R. K.; Anseth, J. W.; Christopher, N. B. *Polymer* 1998, 39, 2507.
- Latorre-García, M.; Alvares-Gayosso, C.; Barceló-Santana, F.; Vera-Graziano, R. *Dent Mater* 2006, 22, 1063.

31. Anseth, K. S.; Wang, C. M.; Bowman, C. N. *Polymer* 1994, 35, 3243.
32. Kalachandra, S.; Kusy, R. P. *Polymer* 1991, 32, 2428.
33. Braden, M.; Davy, K. W. M. *Biomaterials* 1986, 7, 474.
34. Nunes, T. G.; Cevallos, J.; Osorio, R.; Toledano, M. *Biomaterials* 2005, 26, 1809.
35. Ferracane, J. L. *Dent Mater* 2006, 22, 211.
36. Cynthia, K. Y. Y.; Nigel, M. K.; Marcela, R. O. C.; Salvatore, S.; Frederick, A. R.; Carlo, P.; Ricardo, M. C.; David, H. P.; Franklin, R. T. *Biomaterials* 2006, 27, 1695.
37. Andrade, J. D. In *Polymer in Medicine II. Biomedical and Pharmaceutical Applications*; Chiellini, E.; Giusti, P.; Migliaresi, C.; Nicolais, L., Eds.; Plenum Press: New York, 1986; Vol. 34, p 29.
38. Yasuda, H.; Sharma, A. K.; Yasuda, T. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1981, 19, 1285.
39. Kwok, D. Y.; Leung, A.; Lam, C. N. C.; Li, A.; Wu, R.; Neuman, A. W. *J Colloid Interface Sci* 1998, 206, 44.
40. Morgan, D. R.; Kalachandra, S.; Soba, H. K.; Gunduz, N.; Stejskal, E. O. *Biomaterials* 2000, 21, 1897.
41. Naghash, H. J.; Okay, O.; Yağci, Y. *Polymer* 1997, 38, 1187.

## The evolution of the longitudinal modulus during the photo-polymerisation of a bis-GMA/TEGDMA resin by pulsed photoacoustic technique

M. Navarrete<sup>1</sup>, F. Rivera Torres<sup>2</sup>, R. Vera-Graziano<sup>2</sup> and M. Villagrán-Muniz<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Ingeniería UNAM, AP 70-472, Coyoacan 04510 Mexico, DF, Mexico*

<sup>2</sup>*Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, AP 70-360, Coyoacan 04510, DF, Mexico*

<sup>3</sup>*CCADET, Lab. de Fotofísica, UNAM, AP 70-186, Coyoacan 04510 Mexico, DF, Mexico*

**Abstract.** A pulsed photoacoustic (PA) technique was implemented to study the evolution of the longitudinal modulus,  $C_{11}$ , during the polymerisation of a methacrylate co-monomer system, induced by UV light. A laser pulse was used as a standard source of ultrasound waves to monitor the changes in the longitudinal velocity of the acoustic signal during the photo-polymerisation (PP) a bis-GMA/TEGDMA co-monomer system (70/30 %w/w) containing camphorquinone as photo-initiator, and N,N-dimethyl-p-toluidine as reducing agent.  $C_{11}$  was determined on real time conditions after irradiating the system for predetermined periods. The kinetics of the PP reaction was also studied by infrared spectroscopy in order to compare the evolution of  $C_{11}$  with the rate of conversion of the double bonds of the methacrylate groups. The evolution of  $C_{11}$  reflects the whole polymerisation process: The technique permits to determine the transitions of the resin during polymerisation from viscous to viscoelastic state and further to a glassy polymer.

### 1. INTRODUCTION

In general, dental composite resins are mostly based on mixtures of dimethacrylate monomers that cure rapidly by UV light (photo-polymerisation). The monomer of many restorative dental materials is 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane (bis-GMA) because its molecular structure (aromatic rings) and hydrogen bond formation (with hydroxyl groups) promote sufficient strength after the material is cured. However, its handling during dental restorations was troublesome because of its high initial viscosity [1]. In order to increase resin fluidity TEGDMA has been mixed to the bis-GMA leading also to the formation of a three-dimensional network (by crosslinking) [2]. The PP reaction involves the conversion of the double bonds (C=C) of the methacrylate groups of the bis-GMA and TEGDMA by a free radical mechanism. The degree of conversion of these C=C ranges commonly from 50 to 85 %, however only part of them are used in crosslinking, others remain in side chains, affecting the mechanical response of the dental resin and reducing its hydrolytic resistance and colour stability.

The kinetics of polymerisation and the morphology of the resulting copolymers have been studied by different techniques such as: DSC, TMA, ultrasonic wave propagation [3, 4, 5], infrared, <sup>13</sup>C-NMR, and Raman spectroscopy [6, 7, 8], plasma light [9], impulsive stimulated thermal scattering (ISTS) where real-time measurements of elastic properties during polymer processing are possible with laser acoustic techniques [10], and others [11]. From these studies, it has been suggested that network formation proceeds in two steps. The first step is characterized by formation of microgels and the second step by connection among microgels, resulting in inhomogeneous



network morphologies. It has also been suggested that depending on the molecular weight and flexibility, microgellation can be preceded by cyclization of oligomers. Generally, cyclization is more effective during the first stage of cure while excluded volume effects operate in the second stage. We studied the PP process of a typical bis-GMA/TEGDMA system, induced by UV irradiation, by pulsed PA and infrared techniques, on real time conditions, in order to analyze the evolution of the longitudinal modulus,  $C_{11}$ . The results were compared with those of conversion, as obtained by FTIR spectroscopy under similar real time conditions. We found that the evolution of the longitudinal modulus is closely related to both the conversion and the transitions of the resin from viscous to a viscoelastic state and further to the glassy state.

## 2. EXPERIMENTAL

The TEGDMA monomer, the camphorquinone (CQ) used as photo-initiator, the N, N,3,5-tetramethyl aniline (TMA) used as promoter (Sigma), and the bis-GMA monomer (Polysciences) were used as received. The CQ (0.2 % w/w) was dissolved in the bis-GMA and the TMA promoter (0.3% w/w) in the TEGDMA. The two parts were mixed at 70/30 %w/w proportion to form a homogeneous reacting mixture. A Q-switched Nd:YAG laser (Continuum) at 532 nm, 10 Hz, 7 ns duration, and pulse energy about 400  $\mu$ J, was used for generating the ultrasound waves. The diameter of the irradiated spot was about 1 mm. The PA signals were recorded from the beginning to the end of each reaction. The reacting mixture was poured into thin glass moulds (22x15x2 mm<sup>3</sup>). The open face of the mould with the sample inside was aligned perpendicular to the optical line. The filled mould was prepared to receive the laser pulses by placing an Al foil on the resin surface. A piezoelectric sensor (PS, 5 MHz) attached a digital oscilloscope was placed into opposite face of the mould. The PP was induced with 468-480 nm UV light by using a dental lamp (Delux, 75 mW). An optical fibre ( $\Phi = 8$  mm) was used to direct the UV light through the glass mold.

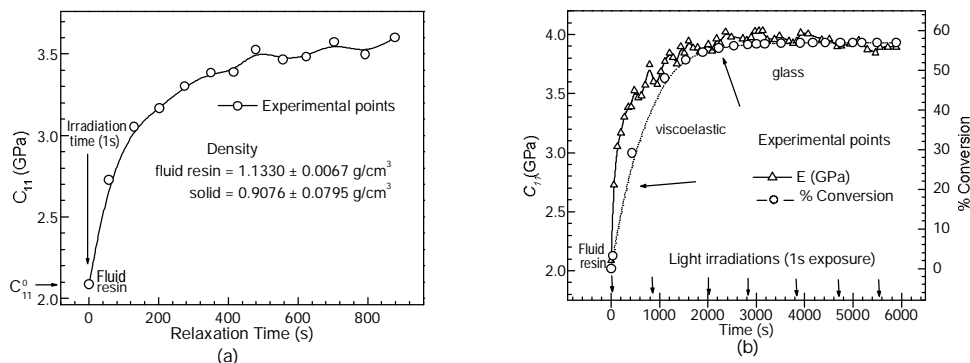
A typical measurement was done as follows: The sample is irradiated for one second with the UV light, and then the PA signals are registered until they no longer change, this procedure is repeated until the sample is completely cured. The changes in the time of flight were acquired from the PA signals and both the longitudinal velocity and  $C_{11}$  were determined as a function of reaction time.

The pulsed PA technique has been widely used to investigate the chemical and physical properties of many types of samples [12], in particular, the longitudinal velocity,  $V_L$ , in the PA mode, is defined as the ratio between the sample thickness,  $d$  and the time of flight,  $t$ , of the ultrasonic wave through the sample. When the sample surface is set perpendicular to the direction of propagation of the acoustic waves, the wave propagation is regulated by the longitudinal modulus, which is related to the compressibility ( $K$ ) and shear ( $G$ ) module by  $C_{11} = K + (4/3)G$ . For low damping solids, where the attenuation of the waves across the material may be neglected,  $C_{11}$  can be obtained from longitudinal velocity,  $V_L$ , and density  $\rho$  of the sample by the following approximation:  $C_{11} = \rho V_L^2$ . In this case,  $C_{11}$  corresponds to the stiffness of the system. The conversion of the Bis-GMA/TEGDMA system, under the same irradiation conditions set for the PA experiments, was determined by monitoring the double bonds as a function of reaction time by FTIR spectroscopy (Nicolet spectrometer, model 510P). The detailed procedure is reported elsewhere [6]. The experiment was developed on five samples.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1a shows the evolution of the  $C_{11}$ , for a sample subjected to a single one-second UV light shot.  $C_{11}^0$  is the initial longitudinal modulus (before UV light irradiation) of the viscous resin. The  $C_{11}$  profile shows first the transition from viscous to viscoelastic state (in about 3 min) and is characterized by a dramatic increase in  $C_{11}$  (up to 3 GPa). Then  $C_{11}$  increases at a slower rate until a stationary state is reached (in about 13 min) where  $C_{11}$  remains almost constant. At this point, a second transition from viscous to glassy state is observed. The reaction was re-activated by applying another UV light shot for one second. The rate increased again for about 1 min and  $C_{11}$  reached a maximum value (4 GPa).

To reach maximum conversion it was necessary to irradiate the sample with other five UV light shots of one second. The evolution of  $C_{11}$  under these conditions is shown in Figure 1b together with the conversion of double bonds, obtained by FTIR under similar conditions. It is worth to notice that the evolution of  $C_{11}$  and the conversion almost follow the same pattern: an initial dramatic increase in rate after the first UV light shot,  $C_{11}$  reaches about 75 % of its maximum value while the conversion is near 40%. Then both  $C_{11}$  and conversion orient to a stationary state. This first stage of the reaction is characterized by an acceleration followed by a de-acceleration [3]. After 4 UV light shots, in spans of 13 minutes,  $C_{11}$  reached a maximum value when the sample is in the glass state. Apparently, up to this point polymerisation was completed. However, the reaction progress very slowly up to the point at which the maximum in conversion is reached in a post-curing stage.



**Figure 1.** a)  $C_{11}$  evolution as a function of time by PA technique for a bis-GMA/TEGDMA sample 2 mm thick after a UV light shot of one second. b) Longitudinal modulus and conversion evolution during a whole PP process.

The details of the different stages shown by a bis-GMA/TEGDMA (70/60 %w/w) system can be found elsewhere [3]. Our concluding remark is that the PP reaction of a bis-GMA/TEGDMA system could be properly studied on real time conditions by pulsed PA. This work opens the possibility to study other PP reactions.

### Acknowledgements

This work was supported by CONACYT and DGAPA-UNAM under grant IN112402.

### References

- [1] Kalachandra S., Sankarapandian M., *et al.*, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **8** (1997) 283-286.
- [2] Krishnan V. K., Manjusha K., Yamuna V., *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **8** (1997) 703-706.
- [3] Lovell L., Stansbury J. W., Syrpes D. C., Bowman C. N., *Macromolecules* **32** (1999) 3913-3921.
- [4] Micelli F., Maffezzoli A., Terzi R., Luprano V. A., *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **12** (2001) 151-156.
- [5] Luprano V., Montagna G., Molinas B., Maffezzoli A., *J. Alloys and Comps.* **310** (2000) 382-387.
- [6] Vaidyanathan J., Vaidyanathan T. K., *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **3**, (1992) 19-27.
- [7] Heatley F., Pratsitsilp Y., McHugh N., Watts D. C., Devlin H., *Polymer*, **36** (1995) 1859-1867.
- [8] Sandner B., Kammer S., Wartewig S., *Polymer* **37** (1996) 4705-4712.
- [9] Fano L, Ma WY, Marcoli PA, Pizzi S, Fano V., *Biomaterials* **23** (2002) 1011-1015.
- [10] Musanje L., Ferracane J. L., *Biomaterials* **25** (2004) 4065-4071.
- [11] Rogers J. A., Nelson K. A., *Polymer Science B* **34** (1996) 861-872.
- [12] Navarrete M., Serranía F., Villagrán-Muniz M., Bravo J., Guinovart R., Rodríguez R. *Mech. Adv. Mater. Struct.* **9**(2002) 157-173.

## *In-situ* photo-polymerization study of Si-(bis-GMA)/TEGDMA by correlations of PA signals

F. Rivera<sup>1</sup>, M. Navarrete<sup>2</sup>, R. Vera-Graziano<sup>1</sup> and H. Sobral<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, AP 70-360, Coyoacán 04510, DF, Mexico

<sup>2</sup>Instituto de Ingeniería, UNAM, AP 70-472, Coyoacán 04510, DF, Mexico

<sup>3</sup>CCADET, UNAM, AP 70-186, Coyoacán 04510, DF, Mexico

**Abstract.** The photo-polymerization reaction of Si-(bis-GMA)/TEGDMA (a bis-GMA modified with silyl groups and mixed with TEGDMA) has been studied by pulsed photoacoustic (PA) and FTIR techniques. The light from a pulsed laser is focused on the surface of the sample for both to activate the chemical reaction and generate PA signals. The *in-situ* acquisition of the PA signals, during photo-polymerization (PP), in consecutive way, permits to follow changes in its physical properties. The structural changes during polymer formation are recovered by a numerical procedure based on correlation coefficients  $r_i$ . This numerical procedure, applied to digitally recorded PA signals, allows the construction of a PP profile  $dr_i/dT_i$ , and permits to detect the phase transitions during the whole process including the gel region. The obtained results are in agreement with those obtained from the FTIR analysis, under similar conditions.

### 1. INTRODUCTION

Acrylic dental polymer networks are obtained by photo-polymerization, PP, of dimethacrylate monomers. During PP, two-phase transitions occur: Liquid to viscoelastic and viscoelastic to glass. 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane (bis-GMA) is widely used in dental composites because of its good mechanical properties [1]. However, its high viscosity makes difficult resin handling [2]. This problem is overcome by mixing bis-GMA with reactive diluents like TEGDMA: triethylene glycol dimethacrylate [3]. The resulting copolymer absorbs water after implantation. However, TEGDMA affects the mechanical properties [4]. To surpass this problem, bis-GMA has been modified by substituting its hydroxyl groups with silyl groups,  $(H(CH_3)_2C(CH_3)_2Si-)$ , as described elsewhere [5]. The resulting silylated monomer, Si-(bis-GMA), is used to prepare the photoactivated dental resin and to be able to study the PP reaction. A procedure to acquire the PA signals in real time conditions and to process the signals by using correlation coefficients is discussed. The pulsed PA technique has been used to find out the chemical and physical properties of the materials [6]. The pulsed laser light is used here for both to activate the chemical reaction and to follow *in-situ* the change in physical properties, measured through the variation of the time-of-flight  $\Delta$  from PA signals as the reaction moves forward.

This numerical procedure, programmed in MathLab<sup>®</sup> and applied to the digitally recorded PA signals, is used for the construction of a PP profile  $dr_i/dT_i$  and also to visualize in graphic form the phase transitions during the PP process, including the gel region. Equation 1 relates PA signal with the optic-thermo-elastic parameters [7]. The laser pulses activate the reaction and the acquired signal is related to the absorption coefficient of the photo-initiator. The detected PA signal results from the non-irradiative process that takes place after excitation of the photo-initiator. Dividing the PA signal by the laser pulse energy  $E_0$ ,

$$X_i(t) = \frac{PA}{KE_0} = \left[ \frac{\beta(T_i)}{\rho(T_i)Cp(T_i)} \right] (1 - 10^{-A}), \quad (1)$$

where  $K$  is the instrumental constant that includes the transducer response,  $\beta$  is the volume expansion coefficient,  $\rho$  is the density,  $C_p$  is the heat capacity, and the exponent  $A$  is the material absorbance. In our case, these optic-thermo-elastic parameters should be as a function of reaction time  $T$ .

The set of normalized time stories  $X_i(t)$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, M$ , includes all phases developed during polymer formation. Here  $M$  is the number of signals acquired at successive times  $T_i$  as the reaction moves forward, until complete polymerization is reached.

To visualize the main transitions during the reaction, it is necessary to apply a numerical procedure to the digitally recorded PA signals in order to build the reaction profiles  $r_i$  and  $dr_i/dT_i$ .

The  $\{X_i(t), T_i\}$  forms  $M$  pairs, namely  $(X_1, X_1)$ ,  $(X_1, X_2)$ ,  $(X_1, X_3) \dots, (X_1, X_M)$ . By holding  $(X_1, X_1)$  as the reference or initial condition ( $r_1 = 1$ ) the serial correlation coefficient between  $X_1$  and  $X_i$  is given by

$$r_i = \frac{\sum (X_1 - \bar{X}_1)(X_i - \bar{X}_i)}{\sqrt{\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 \sum (X_i - \bar{X}_i)^2}} \quad (2)$$

$\bar{X}_1$  is the mean of the first  $X_1$  or initial condition, and  $\bar{X}_i$  are the mean of the subsequent signals.

The serial coefficients,  $\{r_i\}$ , plotted against  $T_i$  yield a profile of the reaction trends and the transitions occurring during the reaction. In order to determine the transformation time range it is usually adequate to evaluate the numerical differentiation from  $r_i$  profile,  $dr_i/dT_i$ .

## 2. EXPERIMENTAL

Materials: Si-(bis-GMA), TEGDMA, camphorquinone (CQ) as photo-initiator, N,N,3,5-tetramethyl aniline (TMA) as promoter. The Si-(bis-GMA) (69.5%) is mixed with the CQ (0.2%) and TEGDMA (30%) with the TMA (0.3%). The mixture was poured in thin glass moulds.

The pulsed laser (Panther OPO, laser light tunable) features are wavelength 480 nm (UV), 10 Hz, 7 ns pulse width, and 3 mJ per pulse. The laser energy is measured by using a Joule-meter (Laser Precision). The diameter of the irradiated spot is about 4 mm. The output of a fast photodiode receiving a part of the laser beam is used to trigger the oscilloscope. The PA signal is detected with a small piezoelectric transducer at 5 MHz. The signals are recorded by a digital oscilloscope of 500 MHz (Tektronik TDS540D). Typical method: A train of 20 seconds of laser pulses is applied to the sample and the PA signal is averaged during this time, this procedure is repeated up to the end of the reaction.

The PP kinetic of Si-(Bis-GMA)/TEGDMA monitor by FTIR spectroscopy (Nicolet 510P-FTIR) by measuring the dimethacrylate double bonds conversion  $\eta$  as a function of  $T$  is analyzed. The sample is placed in the spectrometer and is illuminated with an optical fibre connected to a dental lamp (Delux, 200mW,  $\lambda = 468-480$  nm). Typical method: After a one second UV-light pulse, the optical fibre is blocked. Then, a FTIR spectrum is obtained for about 40 s [8]. This procedure is repeated until the sample is completely polymerized.

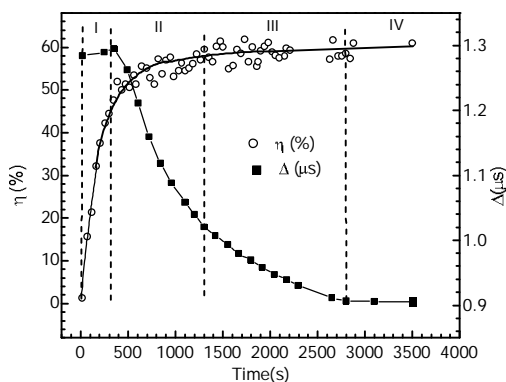
## 3. RESULTS AND DISCUSSION

The polymerization kinetics is proportional to conversion of double bonds,  $\eta$ , and the viscoelastic behaviour can be related to conversion rate:  $p = d\eta/dT_i$ , [9]. The properties of the dynamic system are then proportional to the parameters  $\eta$ ,  $p$ , (from FTIR) and  $\Delta$ ,  $r_i$ ,  $dr_i/dT_i$  (from PA).

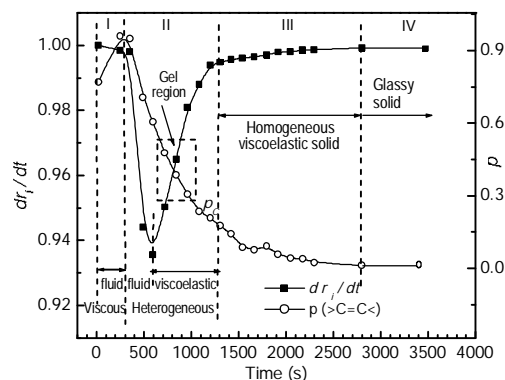
Figure 1 shows the behaviour of  $\eta$  and  $\Delta$  during the PP, four stages are depicted. In Stage I,  $\eta$  raises rapidly because of chain growth. In Stage II,  $\eta$  continues increasing due to chemical crosslinking and the system turns heterogeneous because of macrogel formation. In Stage III,  $\eta$  increases slowly as expected because the macrogels bond, forming a homogeneous viscoelastic solid. In Stage IV, the material becomes a glassy polymer because of extensive crosslinking. Also, in Stage I the  $\Delta$  increases with viscosity but in the following stages (II-IV) it decreases asymptotically because the elastic modulus raises as the PP proceeds.

The normalized profiles,  $p$  and  $dr_i/dT_i$ , vs.  $T$  are shown in Figure 2. Here,  $p$  takes the typical form; observe that its profile is similar to that of  $\Delta$  in Figure 1. The profile of  $dr_i/dT_i$  indicates the stage transitions undergone by the reaction system in each stage (Figure 2).

Observe first the transition from viscous fluid to viscoelastic fluid (minimum in Stage II); second, the transition from viscoelastic fluid to viscoelastic solid (end to Stage II), including the critical region,  $p_c$  (gel region); third, the transition from viscoelastic to glass occurring at the end of Stage III, from that point  $dr_i/dT_i$  remains constant. Observe also that the time scale of each stage is the same in both figures.



**Figure 1.** Variation of time-of-flight  $\Delta$ , and conversion of double bounds  $\eta$  during the PP process.



**Figure 2.** The  $dr_i/dT_i$  from  $r_i$  profile and evolution of conversion rate of double bonds  $p$  during the PP process.

#### 4. CONCLUDING REMARKS

The photo-polymerization of Si-(bis-GMA)/TEGDMA has been studied by pulsed photoacoustic and FTIR techniques. The pulsed PA method is useful for studying *in situ* the PP process of bis-GMA. The PP of Si-(bis-GMA)/TEGDMA is characterized by two main transitions: Fluid to viscoelastic and viscoelastic to glass with the corresponding changes in physical properties. The photo-polymerization profile  $dr_i/dT_i$  permits to visualize the state transitions during the process including the gel region. These results are in agreement with the kinetic data obtained by FTIR under similar conditions.

#### Acknowledgements

This work was supported by CONACYT and DGAPA-UNAM under grant IN112402.

#### References

- [1] Krishnan V. K., Manjusha K. and Yamuna V., *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **8** (1997) 703-706.
- [2] Stansbury J. W. and Dickens S. H., *Polymer* **42** (2001) 6363-6369.
- [3] Shobha H. K., Sankarapandian M., and *et al*, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **8** (1997) 583-586.
- [4] Sideridou I., Tserki V. and G. Papanastasiou, *Biomaterials* **24** (2003) 655-665.
- [5] S. Kalachandra and *et al*, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **8** (1997) 283-286.
- [6] M. Navarrete, M. Villagrán. *Rev. of Sci. Instrum.* **74**(1) (2003) 479-481.
- [7] Patel C. K. N. and Tam A. C., *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 467-470.
- [8] Vaidyanathan J. and Vaidyanathan T. K., *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **3** (1992) 19-27.
- [9] Flory P. J., "*Principles of Polymer Chemistry*" (Cornell University Press, NY, 1953) p.114