



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“ ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ENERGÍA
POR MICROONDAS EN LA MORFOLOGÍA Y
LA PROPIEDAD MECÁNICA DE
COMPRESIÓN DE MEZCLAS DE RESINA
EPÓXICA +ENDURECEDOR”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F Í S I C O
P R E S E N T A
FÉLIX HERNÁNDEZ GODÍNEZ



DIRECTOR M. en C. GONZALO MARTÍNEZ BARRERA

MÉXICO, D.F.

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



2000

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

279303



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

"Estudio del efecto de la energía por microondas en la morfología y propiedad mecánica de compresión de mezclas de resina epóxica+endurecedor"

realizado por **FELIX HERNANDEZ GODINEZ.**

Con número de cuenta **8448134-4** , pasante de la carrera de **Física.**

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de tesis
 Propietario

M. en C. GONZALO MARTINEZ BARRERA.

Propietario

DR. RAUL ESCAMILLA GUERRERO.

Propietario

DRA. BEATRIZ FUENTES MADARIAGA.

Suplente

DR. JOSE REYES GASGA.

Suplente

M. en C. EPIFANTO CRUZ ZARAGOZA.

Patricia Goldstein Menache

Consejo Departamental de **Física.**

Dra. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
 Coordinadora de Licenciatura

DEDICATORIAS

Dedico éste trabajo a:

La memoria de mi padre.

A mí madre por todo su cariño y bondad así como por el tiempo y paciencia que me prodigo para enseñarme a leer y sobre todo a escribir.

A mis hermanas y hermanos.

A mis sobrinas y sobrinos, en especial a mi hermana la Subteniente, Hermelinda de quien he recibido apoyo moral pero sobre todo económico sin el cuál me hubiera sido más difícil terminar los estudios.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer, de manera especial al M. en C. Gonzalo Martínez Barrera director de tesis; por su confianza, apoyo incondicional y el tiempo dedicado para la realización de esta tesis, por compartir su experiencia y conocimientos, sin los cuales no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

A los miembros del jurado Dr. Raúl Escamilla Guerrero, Dra. Beatriz E. Fuentes Madariaga, Dr. José Reyes Gasga y al M. en C. Epifanio Cruz Zaragoza; por la revisión y observaciones sugeridas al manuscrito inicial de la tesis, para así lograr un mejor trabajo.

Va mi agradecimiento al físico Armando González Gutiérrez, al igual que al físico Victor Manuel Pérez Carrillo, por la ayuda desinteresada recibida de ambos, tanto en el campo teórico como experimental, durante la realización de este trabajo y por las pláticas sostenidas en el área de materiales, así como; en otras ramas del conocimiento científico.

A la M. en C. Jaqueline Cañetas, por sus valiosos consejos y asesoría técnica para el manejo y observación de las muestras poliméricas de (PMMA), en el Microscopio Electrónico de Barrido a su cargo (Instituto de Física UNAM).

Al M. en C. Q. Alfredo Maciel Cerda, por su apoyo para el manejo y puesta en marcha de la máquina de pruebas mecánicas (INSTRON), del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM.

Al pasante de Ing. Abraham Barajas Ocaña por la ayuda brindada en la preparación, corte, pegado y recubrimiento de las muestras poliméricas para su observación en el MEB.

A los señores Enrique Álvarez Godoy y Felipe Chávez Cruz, del taller de la Facultad de Ciencias UNAM, por el tiempo y trabajo que desinteresadamente dedicaron en el manejo del torno "paralelo" para realizar el "careado" de las muestras poliméricas para así poder realizar la prueba mecánica de compresión.

Un muy especial agradecimiento a la Sra. Guadalupe Zarza, por su apoyo y prestancia para conmigo, siempre que lo he solicitado, así como la facilidad brindada en la utilización de su equipo de trabajo.

A mi condiscípulo y amigo, Samuel Torres Mendoza, con quien la mayor parte del tiempo de mis estudios de Física, sostuve innumerables intercambios de ideas en referencia a temas variados, así como; en la resolución de problemas y preparación para exámenes de las diferentes materias cursadas.

ÍNDICE

Tema	Página
Resumen	iii
CAPÍTULO I Los polímeros	
Introducción	1
Propiedades generales de los polímeros	2
1.1 Estereoquímica	2
1.2 Interacciones moleculares	5
1.3 Cristalinidad-amorfosidad	9
1.4 Métodos de manufactura	14
CAPÍTULO II Propiedades mecánicas de los polímeros	
Introducción	16
2.1 Comportamiento mecánico-térmico	16
2.2 Relación esfuerzo-deformación	18
2.3 Ensayo mecánico de compresión	21
CAPÍTULO III Técnicas de análisis	
Introducción	23
3.1 Fundamentos teóricos de las microondas	23
3.2 Fuente de microondas	29
3.3 Microscopía Electrónica de Barrido de polímeros	38

CAPITULO IV Desarrollo experimental

4.1	Curado de polímeros mediante energía por microondas	42
4.2	Elaboración de los especímenes	43
4.3	Preparación de las muestras para la prueba mecánica de compresión	45
4.4	Preparación de las muestras para su observación morfológica en el microscopio electrónico de barrido (MEB)	47

CAPITULO V Resultados

5.1	Morfología de las mezclas	52
5.2	Prueba mecánica de compresión	57
5.3	Relación entre la morfología y la propiedad mecánica de compresión	76
	DISCUSIÓN	80
	CONCLUSIONES	82
	REFERENCIAS	83

RESUMEN

En la actualidad, la elaboración de bases para dentaduras se hace de manera tradicional, es decir, con métodos que consumen bastante tiempo y dinero; y que en ocasiones generan hoyos en la superficie del material después de haber polimerizado. Problema, entre otros, que causa malestar en pacientes a los que se les ha implantado una base para dentadura.

Mediante una revisión bibliográfica de los últimos 15 años, se encontró que uno de los métodos más novedosos para el curado de polímeros es el de microondas. En el presente trabajo se emplea el uso de microondas para el curado de resinas en la fabricación de bases para dentaduras, planteándose los siguientes objetivos:

- a) Obtener una polimerización más uniforme, reflejada en la morfología superficial de las mezclas.
- b) Evaluar la resistencia a la compresión de las mezclas.
- c) Evaluar la relación morfología-resistencia a la compresión, con el fin de establecer los parámetros adecuados de potencia y tiempo en el horno de microondas.
- d) Evaluar la efectividad de la energía por microondas como elemento de curado y su eficacia como polimerizador.

Para realizar estos objetivos, en el capítulo uno se presenta la revisión bibliográfica referente a las propiedades físico-químicas de los polímeros. En el capítulo dos se presenta el marco teórico de: 1) las pruebas mecánicas, 2) la energía por microondas y 3) la revisión correspondiente a la microcopia electrónica de barrido. En el capítulo tres se describe el desarrollo experimental efectuado para la preparación de las muestras por microondas, su preparación para la observación en el microscopio electrónico de barrido, así como para el sometimiento a la prueba mecánica de compresión. En el capítulo 4 se analizan y discuten los resultados obtenidos en: el curado de las resinas por microondas, su observación en el microscopio electrónico de barrido, así como su resistencia a la prueba mecánica de compresión. Finalmente se plantean las conclusiones sobre los resultados obtenidos y se citan las referencias utilizadas durante la elaboración del presente trabajo.

CAPÍTULO I

LOS POLÍMEROS

Introducción

En la antigua Grecia se clasificaba todo material como animal, vegetal o mineral. Los alquimistas dieron mucha importancia a los minerales, mientras que los artesanos medievales se la daban a los materiales vegetales y animales. Las primeras civilizaciones americanas como la Azteca utilizaban caucho (*Hevea brasiliensis*) para fabricar artículos elásticos o para impermeabilizar tejidos. Charles y Nelson Goodyear (1839) transformaron el caucho de la hevea en caucho vulcanizado, calentándolo con cantidades de azufre para formar un número relativamente pequeño de enlaces entre las moléculas.

La palabra *polímero* se deriva del griego *poli* y *meros*, que significan mucho y partes, respectivamente. Algunos científicos prefieren usar el término *macromolécula*. Si se descartan los usos finales, las diferencias entre los polímeros, incluyendo los plásticos, las fibras y los elastómeros, están determinadas principalmente por las fuerzas inter e intramoleculares y por los grupos funcionales presentes.

Los *termoplásticos* son polímeros que pueden ablandarse con el calor y volver a su estado inicial al enfriarse, mientras que los *termofijos* son polímeros que no pueden moldearse por calentamiento. Es interesante recalcar que los hermanos Goodyear convirtieron un elastómero termoplástico en un elastómero termofijo, generando cantidades pequeñas de enlaces cruzados de azufre.

Hace más de un siglo, Thomas Graham (1805-1869), acuñó el término "coloide" para los agregados de dimensiones entre 10 y 1000 μm . Desafortunadamente, el tamaño de muchos polímeros se sitúa en este intervalo, pero a diferencia de los coloides, los polímeros son moléculas individuales cuyo tamaño no puede reducirse sin romper los enlaces covalentes que mantienen los átomos unidos en las cadenas.

El premio Nobel Hermann Staudinger estableció las bases de la ciencia moderna de los polímeros en los años veinte, cuando demostró que los polímeros naturales y sintéticos no eran agregados como los coloides, sino moléculas de cadena larga con grupos terminales característicos. El desarrollo de la tecnología de los polímeros a partir de la década de 1940 ha sido extremadamente rápido.

Cabe mencionar el descubrimiento en 1931 del polímero denominado Polimetacrilato de metilo (PMMA) y de las resinas epóxicas en el año 1947, dos materiales poliméricos que han sido la base para la manufactura de materiales empleados en odontología.

PROPIEDADES GENERALES DE LOS POLÍMEROS

1.1 ESTEREOQUÍMICA

El polietileno de alta densidad (HDPE), $[H(CH_2-CH_2)_nH]$ puede utilizarse para ilustrar la estructura de los polímeros. Los átomos de carbono en todos los alcanos, incluido el HDPE, se unen entre sí con ángulos de enlace tetraédricos característicos de aproximadamente 109.5° haciendo que las cadenas tengan una forma de zigzag. Las distancias entre átomos de carbono son de 1.54 \AA . Por tanto, la longitud de una cadena extendida con mil unidades de etileno $[H(CH_2CH_2)_{1000}H]$ sería de 2520 \AA .

Sin embargo, como se ve en la estructura del HDPE (fig. 1.1), debido a la rotación de los enlaces carbono-carbono, estas cadenas rara vez se presentan extendidas a lo largo de su longitud total de contorno. Normalmente se encuentran presentes de formas distintas, o conformaciones. El tamaño y los ángulos de enlace de los átomos de hidrógeno tienen menor importancia en las macromoléculas y normalmente no se representan.

En la química orgánica clásica es costumbre denominar a las moléculas no lineales, tales como el isobutano, como "cadenas ramificadas". Sin embargo, el químico de polímeros utiliza el término "grupo pendiente" para referirse a cualquier grupo presente en las unidades de repetición.

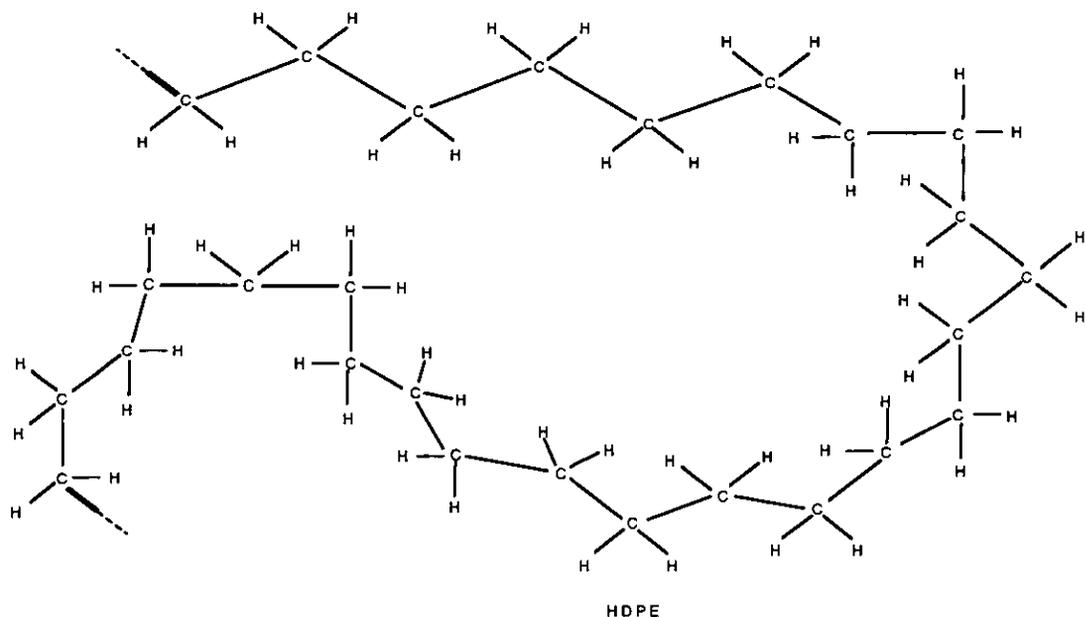


Figura 1.1 Estructura del polietileno de alta densidad (HDPE).

Así, el polietileno de baja densidad (LDPE) es un polímero ramificado porque presenta extensiones de cadena o ramas de secuencias de polietileno en diversos puntos de ramificación espaciados irregularmente a lo largo de la cadena principal, como se muestra en la (fig. 1.2).

El número de ramas en las cadenas de los alcanos sencillos como el isobutano, incrementa el volumen y disminuye la densidad del polímero. La linealidad proporciona resistencia, mientras que la ramificación suministra tenacidad.

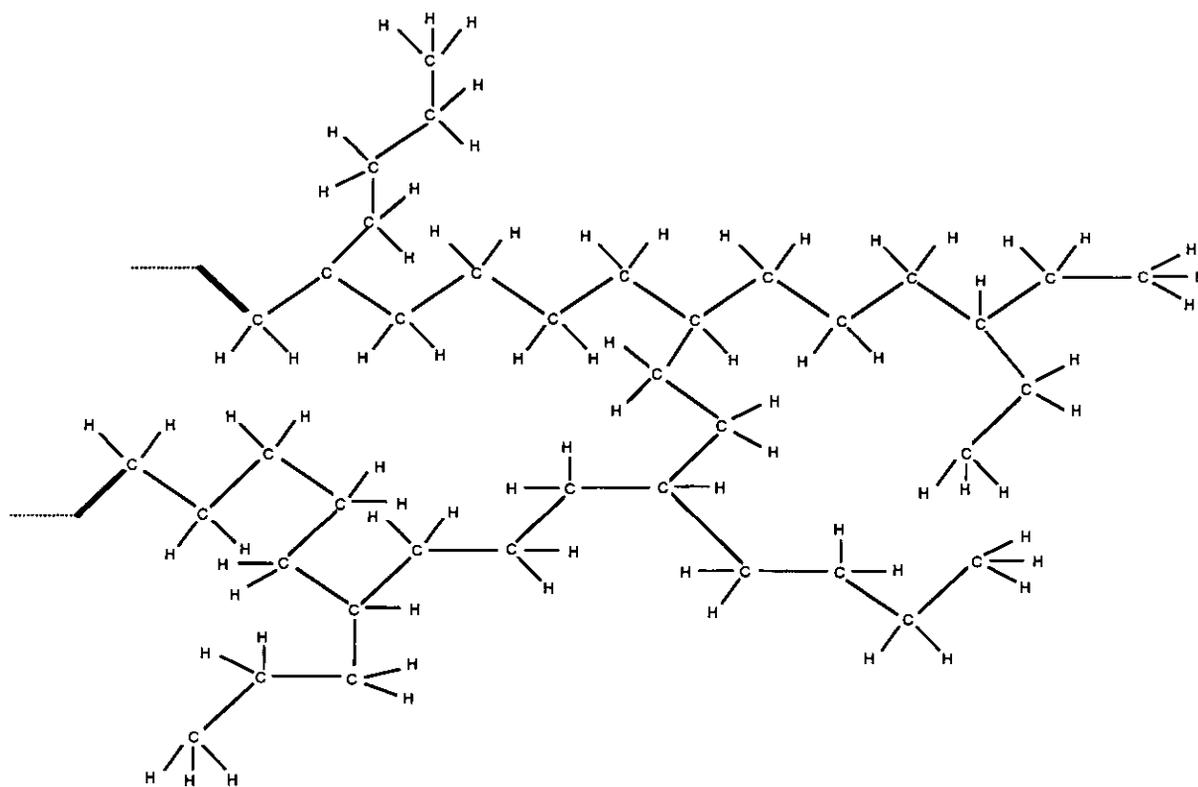


Figura 1.2 Fórmula estructural del polietileno de baja densidad ramificado.

Tanto los polímeros lineales como los ramificados son termoplásticos. Sin embargo, los polímeros con enlaces cruzados tridimensionales o de red son polímeros termofijos. Como se muestra en la fig. 1.3, la densidad de enlaces cruzados puede variar desde un valor bajo (caucho vulcanizado) hasta uno alto (ebonita).

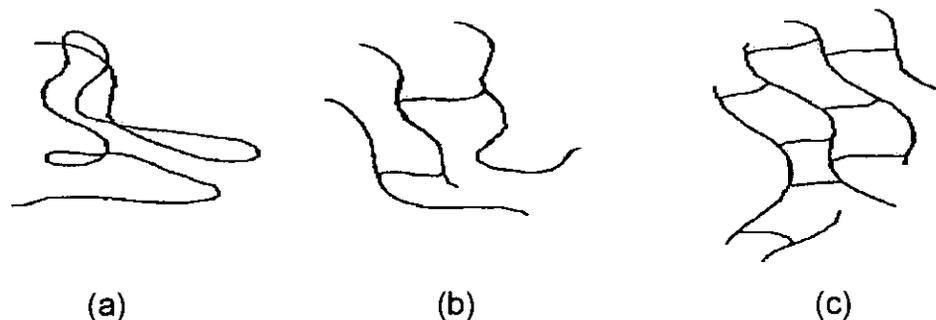


Figura 1.3 Esqueleto estructural de un polímero lineal (a) y polímeros reticulares con densidad (b) baja y (c) alta de enlaces cruzados.

Giulio Natta (1954) ideó el término *tacticidad* para describir las distintas estructuras posibles. Como se muestra la fig. 1.4, el isómero que corresponde a la disposición *ddd* o *lll* se llama isotáctico, el que corresponde a la ordenación *dld* se llama sindiotáctico, y el de una ordenación aleatoria *ddl*, etc., se llama atáctico. (*lll*, *dld*, etc., representa las disposiciones de las estructuras del isómero del polipropileno)

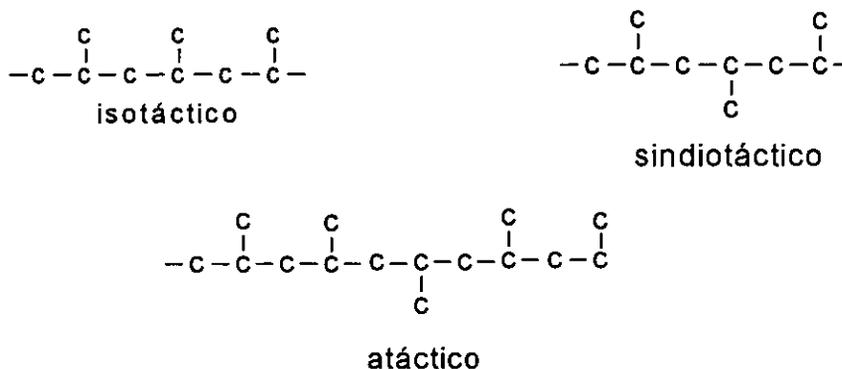


Figura 1.4 Diferentes tipos de configuración del polipropileno.

La flexibilidad de un polímero está relacionada con la facilidad para pasar de una conformación particular a otra; por ejemplo, de la *trans* (*t*) a la *sesgada* (*g*) mediante una rotación de un enlace carbono-carbono. Para cualquier cambio de configuración se toman en cuenta la ausencia de grupos que impidan la transformación, así como de la temperatura. Por ejemplo, el Poli (metacrilato de metilo) (PMMA) es duro a temperatura ambiente a causa de los grupos ésteres polares que limitan la rotación.

1.2 INTERACCIONES MOLECULARES

Muchas propiedades físicas de polímeros dependen de la conformación (relacionadas con la rotación en torno a enlaces sencillos) y de la configuración (relacionadas con el enlace químico de un átomo dado), ya que ambas afectan la proximidad que una cadena puede tener respecto a otra.

Las fuerzas que se encuentran en la naturaleza se clasifican habitualmente en fuerzas primarias (interacciones típicamente mayores de 50 Kcal/mol) y fuerzas secundarias (interacciones típicamente inferiores a 10 Kcal/mol).

Las fuerzas de enlace primarias pueden a su vez clasificarse en:

- a) Iónicas, caracterizadas por la ausencia de direccionalidad del enlace. Se dan entre átomos de electronegatividades muy distintas, normalmente ausentes en estructuras básicas de polímeros.
- b) Metálicas, donde el número de electrones de valencia no son suficientes para construir una capa exterior completa; existe ausencia de direccionalidad de los enlaces.
- c) De enlaces covalentes, son los principales medios de unión entre polímeros; son direccionales.

Las longitudes de los enlaces primarios se hallan normalmente entre 0.90 y 2.0 Å, siendo la longitud del enlace carbono-carbono entre 1.5 y 1.6 Å.

Las fuerzas secundarias, denominadas de Van der Waals, poseen distancias de interacción entre los 2.5 y 5 Å. Se clasifican en: a) fuerzas de dispersión de London, b) fuerzas inducidas permanentes, y c) fuerzas dipolares (por ejemplo el enlace de hidrógeno). La fuerza de estas interacciones es inversamente proporcional a alguna potencia de la distancia entre moléculas interactuantes.

Los átomos de las moléculas individuales de polímeros se hallan unidos entre sí mediante enlaces covalentes relativamente fuertes, con energías de enlace carbono-carbono de 80 a 90 Kcal/mol. Además, las moléculas de polímeros se atraen entre sí (incluso entre segmentos de la misma cadena) mediante fuerzas secundarias intermoleculares, responsables del incremento del punto de ebullición.

La energía de la fuerza de dispersión de London se sitúa en 2 Kcal/mol tanto en polímeros polares como no polares, siendo esta fuerza independiente de la temperatura. Se halla en elastómeros y plásticos blandos.

Es interesante recalcar que el metano, el etano y el etileno son gases; el hexano, el octano y el nonano son líquidos (a temperatura ambiente); mientras que el polietileno es un sólido. Esta tendencia se debe fundamentalmente tanto al aumento de la masa molecular como al aumento de las fuerzas de London por molécula a medida que se incrementa la longitud de cadena. Se calcula que la interacción entre moléculas de metano es de 2 Kcal/mol, entre moléculas de hexano de 12 Kcal/mol, y para un mol de cadenas de polietileno de mil unidades de 4000 Kcal/mol.

Las fuerzas de London son típicamente más débiles que las fuerzas dipolo-dipolo. La interacción dipolo-dipolo, cuya energía varía entre 2 y 6 Kcal/mol por unidad de repetición en la molécula, depende de la temperatura de fabricación.

Las moléculas altamente polares, como la celulosa, se atraen entre sí mediante un tipo especial de interacción dipolo-dipolo denominada enlace de hidrógeno. En ella, los átomos de oxígeno o nitrógeno de una molécula son atraídos hacia los átomos de hidrógeno de otras moléculas. Estas son las fuerzas intermoleculares más potentes y alcanzan energías de hasta 10 Kcal/mol por unidad de repetición. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares pueden encontrarse habitualmente en fibras como el algodón, la lana, la seda, el nylon, los poliacrílicos, los poliésteres y los poliuretanos. Los enlaces de hidrógeno intramoleculares son responsables de las configuraciones en hélice, que se observan en el almidón y en las proteínas.

Además de la influencia de las fuerzas intermoleculares, el entrecruzamiento de cadenas es también un factor determinante de las propiedades físicas de los polímeros. La longitud crítica de cadena (z) necesaria para que se produzca entrecruzamiento depende de la polaridad y la forma del polímero. Así, el número de átomos de la longitud crítica en la cadena del poli (metacrilato de metilo) (PMMA) es de 208.

La viscosidad (η) de un polímero fundido (medida de la resistencia al flujo), es normalmente proporcional a la potencia 3.4 de la longitud de cadena crítica, independientemente de la estructura del polímero. Se define a partir de

$$\log \eta = 3.4 \log z + \log K$$

donde la constante K depende de la temperatura. La viscosidad es el resultado del movimiento entre segmentos de polímero en estado líquido y se encuentra limitada por el entrecruzamiento de cadena, las fuerzas intermoleculares y la presencia de agentes de refuerzo.

La *flexibilidad* de polímeros amorfos más allá del estado vítreo aumenta por la presencia de diversos grupos o átomos de oxígeno entre los grupos rigidizantes de la cadena, pero disminuye drásticamente cuando su temperatura disminuye por debajo de la *temperatura de transición vítrea* (T_g). A temperaturas por debajo de T_g no hay movimiento de los segmentos, siendo cualquier cambio dimensional de la cadena del polímero el resultado de distorsiones temporales de los enlaces de valencia primarios. Los plásticos amorfos dan mejor resultado por debajo de su T_g , pero los elastómeros deben utilizarse por encima de su T_g .

El *punto de fusión* (T_m) se conoce como temperatura de transición de primer orden, y a la T_g se la denomina en algunos casos temperatura de transición de segundo orden. Los valores de T_m son normalmente de un 33 a un 100% superiores a los de T_g . Los valores de T_g son bajos para los elastómeros y los polímeros flexibles, y relativamente altos para los plásticos amorfos duros; por ejemplo, para el PMMA de configuración atáctica la T_g es de 105 °C.

La T_g disminuye a medida que aumenta el tamaño de los grupos éster en los polimetacrilatos. Puede determinarse observando los cambios en los valores de cualquiera de las propiedades: volumen específico (fig. 1.6), rigidez, índice de refracción, permeabilidad a los gases, absorción de rayos X y la capacidad calorífica.

La figura 1.5 muestra una gráfica del volumen específico V contra la temperatura. La temperatura de transición vítrea, T_g , representa la discontinuidad en la pendiente de la curva. Esta define la temperatura por arriba de la cual los segmentos moleculares pueden deslizarse uno sobre el otro, y por abajo de la cual éstos están fijados.

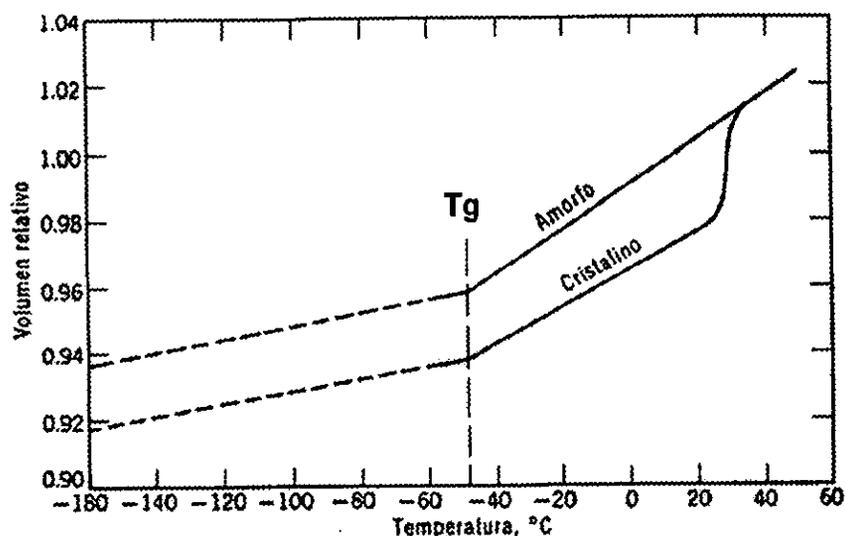


Figura 1.5 Volumen como una función de la temperatura para hule cristalino y amorfo.

A temperaturas superiores a la de transición vítrea, pero inferiores al punto de fusión, los polímeros cristalinos son frágiles. En este mismo intervalo, las regiones no cristalinas tienen una gran influencia en el aumento de la resistencia al impacto.

Como se muestra en la fig. 1.6, tanto los valores de T_g como de T_m se detectan como transiciones endotérmicas en medidas calorimétricas, tales como el Análisis Térmico Diferencial (DTA) o la calorimetría de barrido diferencial (DSC). Es importante resaltar que los valores determinados de T_g dependen del método de ensayo (pueden diferir en unos pocos grados). Aunque el valor de T_g que figura en la bibliografía está relacionado con el inicio del movimiento de segmentos en el esqueleto de la cadena principal del polímero, pueden observarse valores distintos de T_g , llamados α , β , ... o secundario, terciario, correspondientes al inicio del movimiento de grupos pendientes grandes o de ramas de la cadena de polímero.

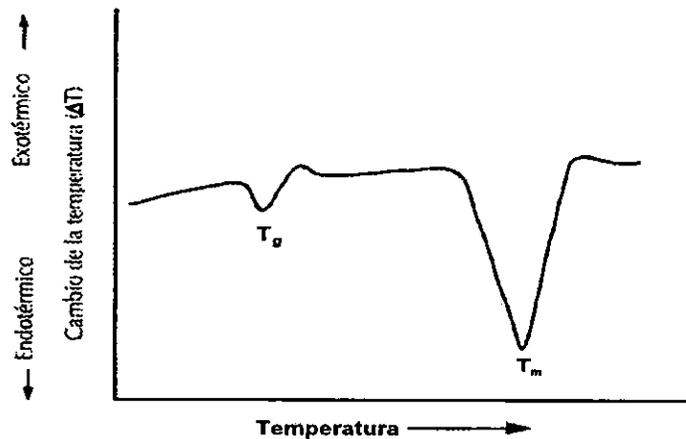


Figura 1.6 Termograma DTA típico de un polímero.

Aunque no existe movimiento a temperaturas por debajo de la T_g , excepto los alargamientos o distorsiones de los enlaces covalentes, el inicio del movimiento de segmentos da lugar a numerosas conformaciones diferentes. Así, la longitud de contorno total (nl) de una cadena de polímero, se obtiene multiplicando la longitud de cada monómero, o unidad de repetición (l), por el número de unidades de la cadena (n), como se observa en la fig. 1.7.

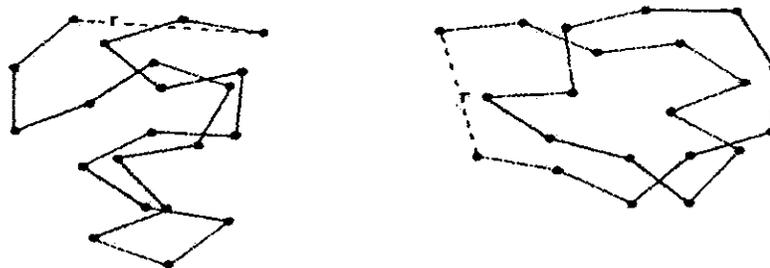


Figura 1.7 Distancias vectoriales de un extremo al otro (r) de cadenas lineales de polímeros con el mismo número de unidades, $n = 20$.

La longitud de contorno total para el HDPE $[H(CH_2CH_2)_nH]$, con n igual a 1000 y la longitud de enlace C–C de 1.26 Å, es $nl = [1.26(2)(1000)] = 2520$ Å y la distancia media cuadrática $(\sqrt{\overline{r^2}}) = l\sqrt{n} = 1.26\sqrt{2(1000)} = 56$ Å (distancia vectorial de punta a punta (r)), es menor que el 3% de la longitud de contorno total.

Puesto que existen limitaciones en el movimiento de las cadenas de polímeros, deben realizarse correcciones. Así, el valor de la distancia media cuadrática aumenta de 56 a 98 Å cuando se corrige por efectos de los ángulos tetraédricos fijos de la cadena del polímero.

Se obtiene un valor de 120 Å, para la distancia media cuadrática cuando se corrige la limitación del movimiento causada por los átomos de hidrógeno; y puesto que los átomos de hidrógeno del primero y del quinto carbono $[H(CH_2CH_2)_nH]$ se solapan cuando los grupos metileno adoptan una disposición especial, deberá realizarse una corrección causada por la llamada interferencia del pentano con lo cual se llega a 180 Å.

El número de conformeros posibles aumenta con la longitud de cadena; se demuestra estadísticamente que es igual a 2^{2n} . De esta manera, cuando $n = 1000$ el número de conformeros posibles del HDPE es 2^{2000} o 10^{300} .

1.3 CRISTALINIDAD-AMORFOSIDAD

En la actualidad se acepta que los polímeros ordenados pueden formar cristales laminares con un espesor de 100 a 200 Å en los que sus cadenas se pliegan sobre sí mismas para producir cadenas paralelas y perpendiculares a las caras del cristal, como se muestra en la fig. 1.8.

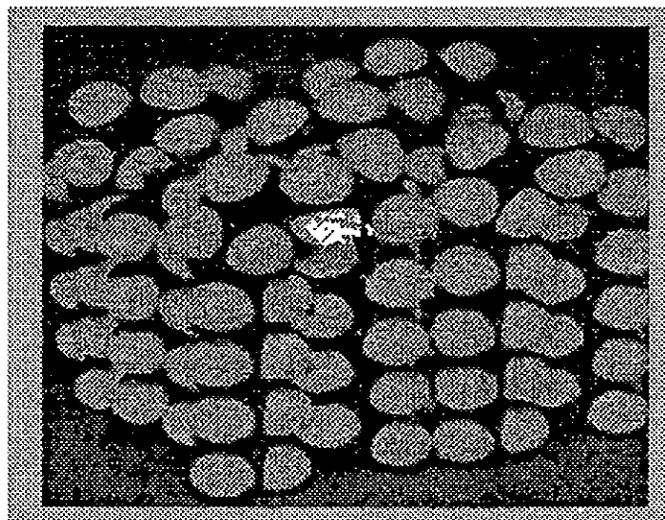


Figura 1.8 Modelos de ocupación de espacio de un cristal laminar de cadena plegada.

Los polímeros amorfos con grupos voluminosos irregulares son raramente cristalizables, y a menos que se usen métodos especiales, los polímeros ordenados rara vez son 100 % cristalinos.

Las cristalitas de los polímeros son pequeñas y normalmente se organizan en estructuras piramidales y de poco espesor llamadas esferulitas, que pueden ser vistas sin ayuda del microscopio; o bien como estructuras en Cruz de Malta si se utiliza luz polarizada y prismas cruzados de Nicol, como se ve en la fig. 1.9.

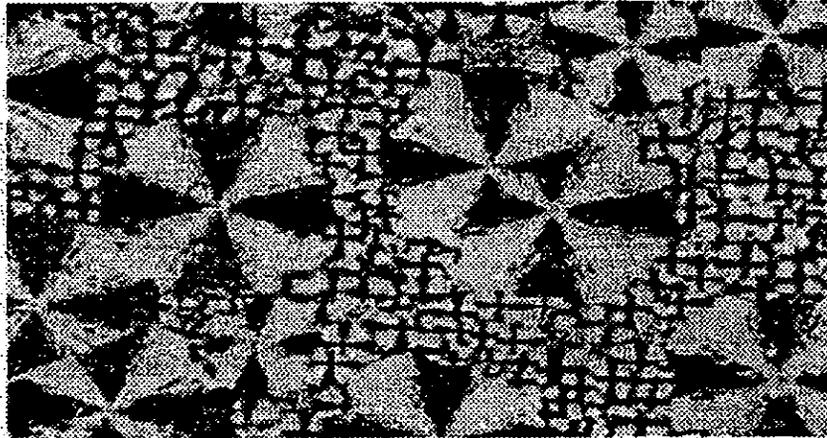


Figura. 1.9 Patrón en Cruz de Malta en un polímero.

Como en la mayoría de los procesos de cristalización, si no hay nucleación existe un periodo de inducción, durante el que se desenredan las cadenas. Este proceso viene seguido de un crecimiento cristalino lento.

Como se indica en la ecuación (1), el cociente entre la diferencia entre el volumen específico V_t y la diferencia entre el volumen específico inicial V_0 y el final V_f es igual a una expresión experimental en la que *tanto* K (una constante cinética) y n (un entero) están relacionadas con la velocidad de nucleación y crecimiento de cristales. El valor de n puede situarse entre 1 y 4, siendo igual a 4 para el crecimiento de cristales tridimensionales.

$$\frac{V_t - V_f}{V_0 - V_f} = e^{-Kt^n} \quad (1)$$

Actualmente se cree que los campos cristalino y amorfo pueden representarse mediante el modelo de centralita que se muestra en la fig. 1.10 o el modelo de micelas marginadas fig. 1.11.

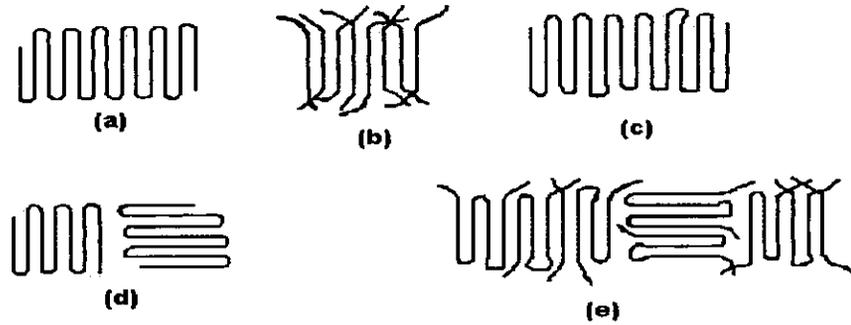


Figura. 1.10 Representaciones esquemáticas bidimensionales de las superficies de pliegue en láminas de polímeros: (a) pliegues cerrados, (b) modelo de centralita, (c) lazos con pliegues sueltos, (d) lazos reforzados, y (e) combinación de las características anteriores.

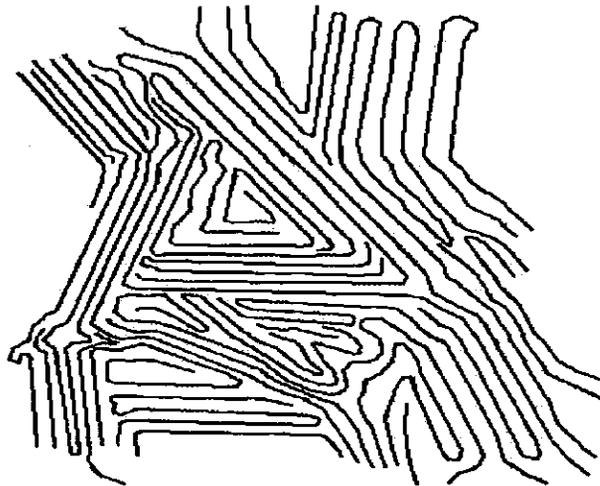


Figura. 1.11 Representación esquemática bidimensional de un modelo de micelas modificado, de la estructura amorfo-cristalina de polímeros incorporando las características de la fig. 1.10.

Las zonas cristalinas pueden alterarse mediante métodos de procesado como el termoformado y la extrusión (Estos son procesos para transformar los polímeros).

Además de la cristalización de la cadena principal de los polímeros, también se puede producir cristalización de grupos voluminosos regularmente espaciados, incluso cuando se mantiene una estructura amorfa en la cadena principal. En general, el grupo pendiente debe contener por lo menos 10 átomos de carbono para que se produzca esta cristalización de cadena lateral.

Para los polímeros que se cristalizan en masa, el resultado final es normalmente la formación de esferulitas. En el caso del polietileno, la estructura que se forma inicialmente es un cristal sencillo con láminas de cadena plegada como muestra la fig. 1.12a. Esto conduce rápidamente a la formación de estructuras en forma de haz (fig. 1.12d) que se llaman axialitas o hedritas.

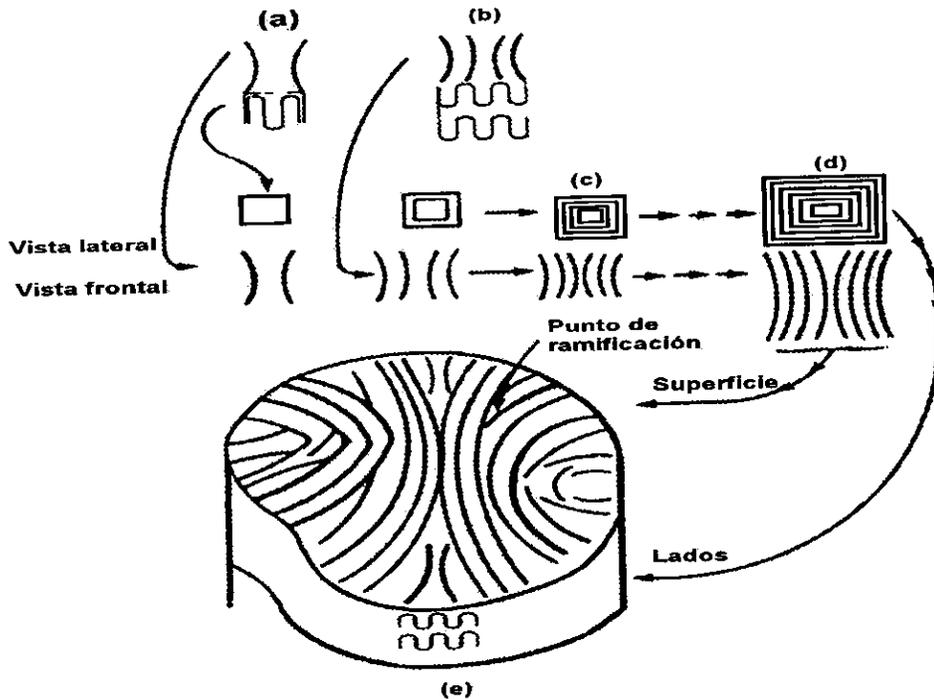


Figura 1.12 Etapas en la formación de una esferulita a partir de la masa.

A medida que se desarrolla el crecimiento, las láminas se desarrollan a los dos lados de un plano central de referencia. Las láminas continúan su expansión ocupando secciones cada vez mayores mediante la formación de más láminas en puntos de ramificación apropiados. El resultado es la formación de las esferulitas.

Los polímeros amorfos en masa están constituidos por cadenas dispuestas en forma poco ordenada. Físicamente poseen temperaturas de transición vítrea pero no de fusión, además de no ofrecer un patrón de difracción de rayos X claro. Las cadenas de los polímeros amorfos podrían compararse con una masa de "espaguetis", (fig. 1.13) aunque en realidad la verdadera medida del desorden todavía no ha llegado a comprenderse bien.

Para su aplicación industrial, la temperatura de los polímeros debe situarse por encima de la T_g , y su estado normal (no estirado) es amorfo. Cuando el material es estirado, las cadenas aleatorias se ven obligadas a ocupar posiciones más ordenadas. Al cesar la aplicación de la fuerza, las cadenas tienden a volver a un estado de mayor desorden (entropía). Esto debido a sus enlaces cruzados, propiedad denominada a menudo "memoria elástica".

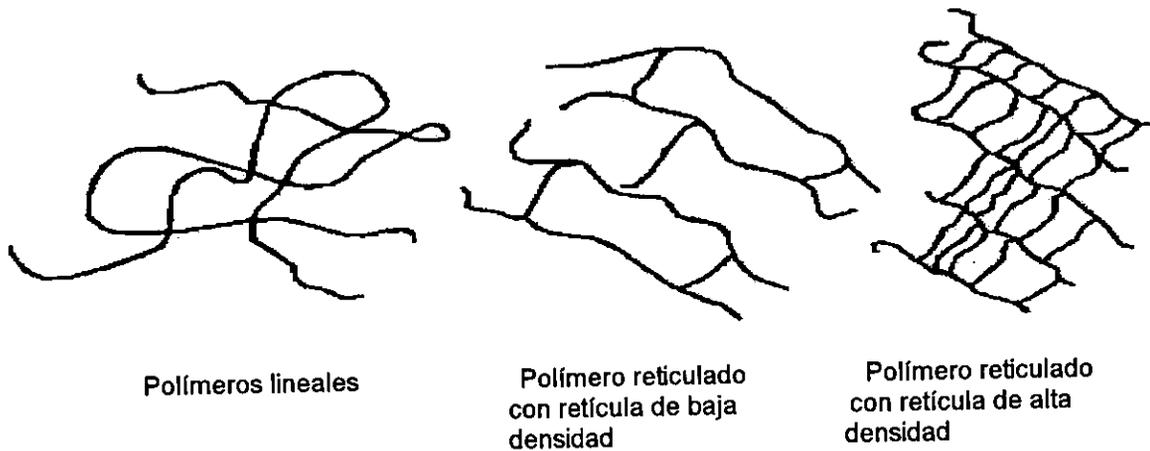


Figura 1.13 Representación de un polímero amorfo.

Los polímeros pueden clasificarse dentro de categorías debido a la variación de sus propiedades, como puede observarse en la tabla 1.

TABLA 1 Relaciones generales de propiedades y estructura						
	Aumento de la cristalinidad	Aumento de los enlaces cruzados	Aumento del peso molecular	Aumento de la distribución de pesos moleculares	Adición de unidades principales polares	Adición de grupos rigidizadores de cadena principal
Resistencia a la abrasión	+	+	+	-	+	-
Fragilidad	-	M	+	+	+	+
Resistencia química	+	V	+	-	-	+
Dureza	+	+	+	+	+	+
T_g	+	+	+	-	+	+
Solubilidad	-	-	-	0	-	-
Resistencia a la tracción	-	M	+	-	+	+
Tenacidad	-	-	+	-	+	-
Rendimiento	+	+	+	+	+	+

+ = aumento de la propiedad.

0 = efecto nulo o despreciable.

- = disminución de la propiedad.

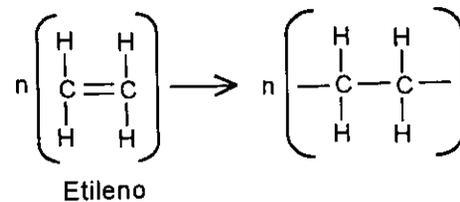
M = la propiedad tiene un máximo.

V = resultados variables, dependientes de la temperatura y muestra particular.

1.4 MÉTODOS DE MANUFACTURA

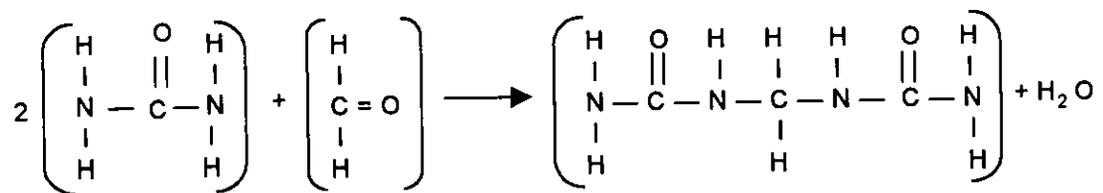
La clasificación de los polímeros de acuerdo a su método de producción obedece a dos tipos de reacciones diferentes: polimerización por *adición* o por *condensación*.

La polimerización por adición ocurre cuando uno o más tipos de monómeros se enlazan por sus extremos para formar una cadena. Por ejemplo, la polimerización del etileno, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, para formar polietileno:



Los monómeros con uniones dobles pueden ser *bifuncionales*; esto significa que, el doble enlace puede "abrirse" formando así dos sitios para la unión molecular. Por lo tanto, la polimerización produce cadenas moleculares saturadas entre las cuales no pueden formarse enlaces primarios. La presencia de radicales relativamente grandes en el monómero, formando grupos laterales o ramas, también afectan las propiedades mecánicas.

La polimerización por condensación se produce cuando unidades de monómeros forman una cadena molecular y un producto molecular en cada punto de la relación. La urea NH_2CONH_2 y el formaldehído CH_2O se combinan para formar una molécula lineal y agua.



La presencia de unidades de monómeros con enlaces dobles no es necesaria para efectuar la polimerización por condensación.

En polímeros con una configuración de cadenas lineales, los átomos en la cadena están unidos por enlaces primarios mientras que las cadenas se unen una a otra por medio de enlaces débiles tipo Van der Waals. Este tipo de polímeros son termoplásticos; se reblandecen al aumentar la temperatura, pudiendo entonces deformarse fácilmente. Al enfriarse recuperan sus propiedades originales, y la forma en que fueron moldeados.

Cuando las cadenas moleculares están unidas por enlaces cruzados covalentes o de puente de hidrógeno, la deformación plástica no se facilita al aumentar la temperatura. Este tipo de polímeros se denominan termofijos; conservan su resistencia hasta descomponerse químicamente.

Las primeras explicaciones sobre la naturaleza cristalina-amorfa de los polímeros están basadas en las determinaciones de rayos X, que indican tamaños de cristales del orden de 100 Å. El arreglo de "micela de borde", en el cual una cadena molecular individual puede estar agrupada con otras similares en una *micela* cristalina, separada de otras micelas semejantes por regiones amorfas, permite representar el desarrollo de cristalinidad en polímeros durante su alargamiento en tensión.

En los polímeros estirados, las moléculas pueden tener una orientación debida al esfuerzo mecánico. En estas condiciones, existen regiones localizadas que se acercan una a la otra, formando regiones cristalinas semejantes a las micelas de borde.

CAPÍTULO II

Propiedades Mecánicas de los Polímeros

Introducción

La aceptación de los polímeros por parte del público está asociada con la garantía de calidad, basada en resultados positivos de ensayos confiables. La American Society for Testing and Materials (ASTM), a través de sus comisiones de pintura D-1 y de plásticos D-20, ha desarrollado numerosos ensayos normalizados a los que deberán referirse todos los fabricantes y usuarios de materiales poliméricos. Existen también otras asociaciones técnicas: el American National Standards Institute (ANSI) y la International Standards Organization (ISO).

Los ensayos no destructivos son aquellos en los cuales el material no cambia de estructura química; incluyen la determinación de propiedades mecánicas, eléctricas, el análisis de los espectros infrarrojo o ultravioleta, determinaciones del color y la densidad. En los ensayos destructivos si se produce un cambio en la estructura química; por ejemplo, las determinaciones de propiedades de inflamabilidad, los ensayos de resistencia química, etc. Además de la estructura molecular, también se ven afectados: el grado de cristalinidad, la ramificación y la magnitud de las uniones cruzadas.

Las propiedades mecánicas de los polímeros orgánicos (como el módulo elástico, la deformación bajo esfuerzo, resistencia a la tensión, límite de cedencia y comportamiento bajo cargas de impacto), dependen de la estructura molecular determinada por los métodos de manufactura empleados.

En este capítulo se presentan la teoría necesaria y se señalan las técnicas que se emplearán en el estudio de las mezclas poliméricas ya mencionadas.

2.1 COMPORTAMIENTO MECÁNICO-TÉRMICO

El cambio radical que se produce en el comportamiento de polímeros sometidos a esfuerzos en el intervalo de temperatura desde valores bajo cero hasta 200 °C, tiene un gran significado práctico y proporciona una idea bastante clara del efecto sobre estructura a la acción de un esfuerzo mecánico.

La figura 2.1 muestra la variación típica del módulo elástico (E) respecto a la temperatura para polímeros en general.

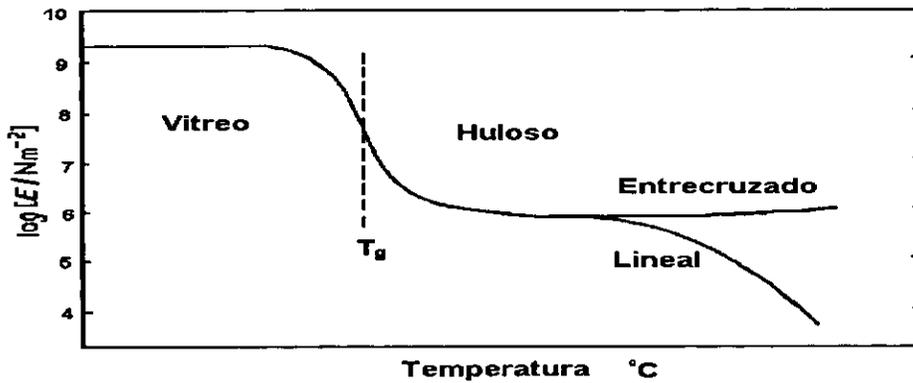


Figura 2.1 Variación típica del módulo E contra temperatura para un polímero.

En los polímeros no cristalinos, la transición del comportamiento vítreo al comportamiento semejante al hule se presenta en un intervalo de 10 a 20 °C, de la curva de Módulo contra Temperatura.

La reacción de un polímero a la aplicación de un esfuerzo, en un intervalo de temperatura, puede representarse por una analogía mecánica de resortes y amortiguadores en serie y en paralelo (fig 2.2). Los resortes representan reacciones elásticas recuperables y los amortiguadores representan elementos en la estructura que dan origen a un *arrastre viscoso*.

En la región *elástica*, el polímero es duro y frágil y al someterlo a un esfuerzo se produce una deformación elástica recuperable. Esta deformación tiene su origen en el alargamiento de los enlaces dentro de las cadenas moleculares y entre éstas.

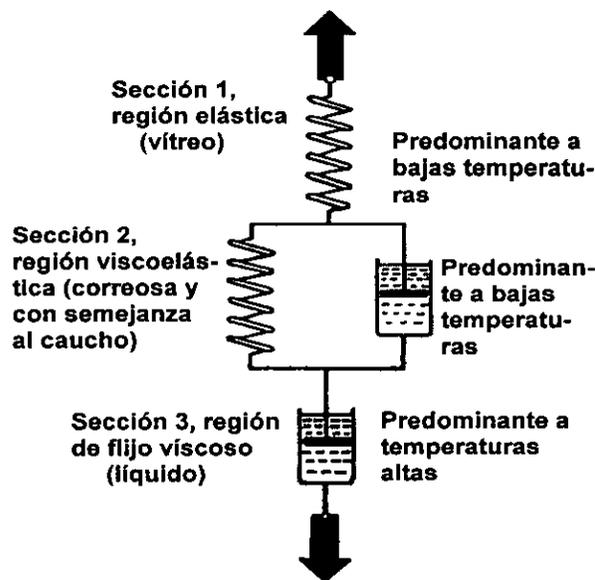


Figura 2.2 Analogía mecánica del comportamiento viscoelástico de un polímero.

En la región *viscoelástica*, a medida que la temperatura aumenta por arriba de la T_g , los segmentos moleculares se deslizan en forma reversible uno sobre otro y tienden a enderezarse.

En las regiones de *flujo viscoso* predomina el deslizamiento permanente de las moléculas; es decir a medida que aumenta la temperatura disminuye la viscosidad y el módulo.

El análisis cuantitativo de la deformación en función de la reacción viscoelástica es limitado, ya que los materiales rara vez se comportan como en el caso del modelo ideal (un resorte ideal unido a un amortiguador ideal). Sin embargo, puede representarse su comportamiento por un mayor número de resortes y amortiguadores.

Si los resortes obedecen la ley de Hooke y los amortiguadores son newtonianos, se puede utilizar el modelo de Maxwell que permite calcular la fuerza de relajamiento (F) cuando la deformación se mantiene constante:

$$F = F_0 e^{-(k/\eta)t} \quad (2)$$

Cuando el tiempo de relajamiento del sistema (t) es igual a η/k , F disminuye a $(1/e)F_0$.

La deformación dependiente del tiempo, δ , producida bajo una fuerza constante, puede calcularse por el modelo de Voigt:

$$\delta = \delta_\infty [1 - e^{-(k/\eta)t}] \quad (3)$$

donde δ_∞ significa que el tiempo de relajamiento es grande, es decir tiende a infinito.

Es posible simular el comportamiento viscoelástico de los materiales usando diferentes valores de k y η . Estos se miden por métodos mecánicos, acústicos, eléctricos o electromagnéticos y pueden asociarse físicamente con reacciones como: el alargamiento de los enlaces primarios, la rotación de los mismos, el enderezado de las cadenas moleculares, desplazamiento y entrelazamiento de los segmentos de las cadenas y el movimiento de grupos laterales.

2.2 RELACIÓN ESFUERZO-DEFORMACIÓN

El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación se denomina módulo de Young (módulo de elasticidad o módulo de tracción).

$$\text{Módulo de Young} = \frac{\text{esfuerzo (Pa)}}{\text{deformación (mm/mm)}} \quad (4)$$

La mayoría de los polímeros tienen su módulo de Young alrededor de los 700 MPa.

En la figura 2.3 se representan los diferentes comportamientos mecánicos de los polímeros ante un esfuerzo aplicado.

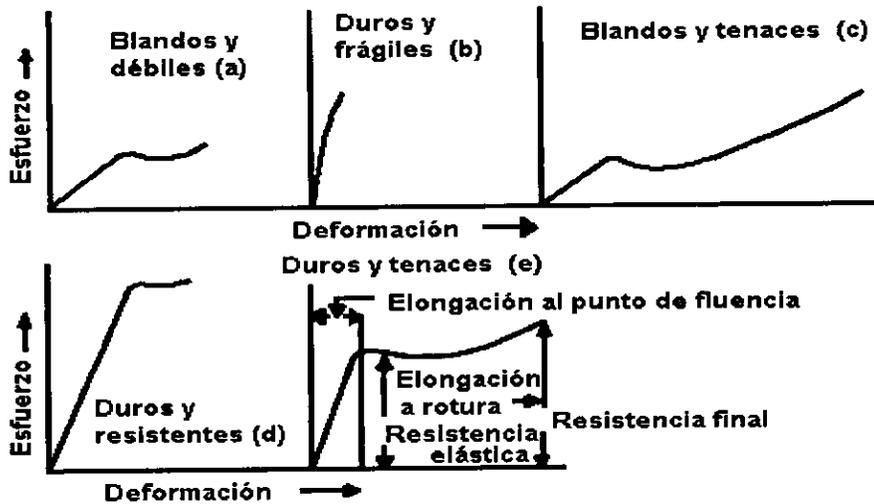


Figura 2.3 Curvas de esfuerzo-deformación típicas para polímeros.

La clase (a) incluye polímeros blandos y débiles, entre ellos el poliisobutileno, que se caracterizan por un bajo módulo de elasticidad, un bajo punto de fluencia y un moderado alargamiento en función del tiempo. El módulo de Poisson, es decir, la relación de contracción y alargamiento para polímeros de clase (a) es de 0.5, que es parecido al de los líquidos.

Por otro lado, el módulo de Poisson de los polímeros duros y frágiles, clase (b), se caracterizan por un módulo de elasticidad alto, un punto de fluencia poco definido y una deformación pequeña antes de la ruptura. Sin embargo, los polímeros de clase (c), como el PVC plastificado, tienen un bajo módulo de elasticidad, gran alargamiento, un módulo de Poisson entre 0.5 y 0.6 y un punto de fluencia bien definido.

El PVC rígido es un exponente de los polímeros duros y resistentes de la clase (d). Estos polímeros tienen un alto módulo de elasticidad y una alta resistencia a la fluencia. La curva para los polímeros duros y tenaces de clase (e), por ejemplo los copolímeros ABS, experimentan un alargamiento moderado antes del punto de fluencia seguido de una deformación irreversible.

La deformación reversible antes del punto de fluencia, (intervalo llamado elástico), es el resultado de la flexión y alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero. Después del punto de fluencia, el mecanismo predominante es el deslizamiento irreversible de las cadenas de polímero.

Estas propiedades dependen del tiempo, así los polímeros de clase (a) pueden comportarse como los de clase (d) si se aplican los esfuerzos rápidamente, y viceversa. También dependen de la temperatura; así, las propiedades de los polímeros de clase (c) se parecerán a las de los polímeros de clase (b) cuando disminuye la temperatura.

El porcentaje de alargamiento en la curva de esfuerzo (Y vs X) contra deformación es atribuido a la existencia de elasticidad. El aumento súbito en el esfuerzo requerido para producir mayor deformación se debe al agotamiento de la extensión de las moléculas individuales y al desarrollo de cristalinidad, por el alineamiento de las cadenas en la dirección del esfuerzo aplicado. Se ha demostrado por difracción de rayos X y por actividad óptica (birrefringencia), la formación de regiones cristalinas orientadas, cuando la deformación alcanza un valor elevado.

Las cadenas moleculares en polímeros diferentes a los elastómeros, también se ordenan linealmente al deformarlos ya que se manifiesta al producirse una disminución súbita en el valor de cedencia. Este fenómeno se conoce como “estirado en frío” (fig 2.4).

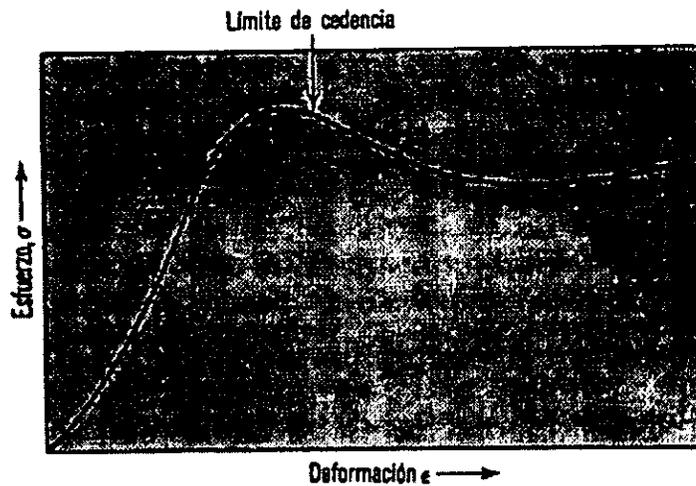


Figura 2.4 Curva de esfuerzo-deformación para el “estirado en frío”.

Se han desarrollado modelos para ilustrar el comportamiento real de los materiales e identificar los parámetros de estructura críticos particulares que determinan las propiedades físicas.

2.3 ENSAYO MECÁNICO DE COMPRESIÓN

En la prueba de compresión la fuerza aplicada se distribuye uniformemente sobre el material, debido a la superficie plana de la máquina de ensayos, pero la distribución real de fatigas es muy complicada.

Debido al rozamiento entre la superficie de contacto de la probeta y la cabeza compresora de la máquina, la expansión lateral está impedida en estas superficies. Consecuencia de ello, es el tipo de rompimiento que acontece al ensayar a compresión probetas cúbicas de hormigón (fig 2.5). El material de contacto con la máquina resiste, mientras que el de las caras laterales salta.

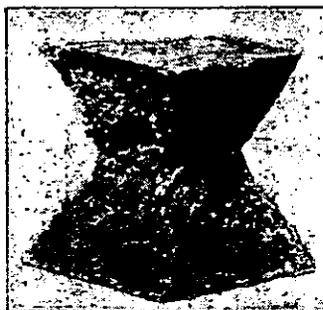


Figura 2.5 Probeta cúbica de hormigón para ensayo de compresión.

Así, para obtener la verdadera resistencia a compresión de un material como el hormigón, debe eliminarse o reducirse al mínimo la influencia del rozamiento entre las superficies de contacto. Para ello, se recubren dichas superficies con parafina. De este forma se reduce mucho la carga de rompimiento.

Otro método consiste en el empleo de prismas, cuya altura en la dirección de la compresión es varias veces mayor que las dimensiones laterales¹. Así, la parte central del prisma está sometida a compresión uniforme.

Para producir compresión uniforme también son utilizadas probetas cilíndrica, en donde las partes de la máquina están en contacto con los extremos de la probeta a cierto ángulo (α), aproximadamente igual al de rozamiento, (fig. 2.6) en la figura P representa la presión.

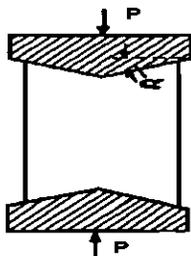


Figura 2.6 Probeta cilíndrica para ensayo de compresión.

Los ensayos a compresión con materiales dúctiles muestran una dependencia con las dimensiones de la probeta. A medida que disminuye la dimensión en sentido de la compresión, el efecto del rozamiento en las cabezas es más importante.

La compresión viene acompañada de una expansión lateral y el cilindro utilizado toma, al final, la forma de un disco. La resistencia a la compresión es la fuerza necesaria para aplastar un material, y se define mediante:

$$\text{Resistencia a la compresión} = \frac{\text{fuerza (Newton)}}{\text{área de la sección transversal (m}^2\text{)}} \quad (5)$$

Su medición es de acuerdo a la norma ASTM-D695. Norma Americana que establece como debe medir la resistencia de los materiales plásticos en general. El material de ensayo se monta en un instrumento de compresión, como muestra la (figura 2.7).

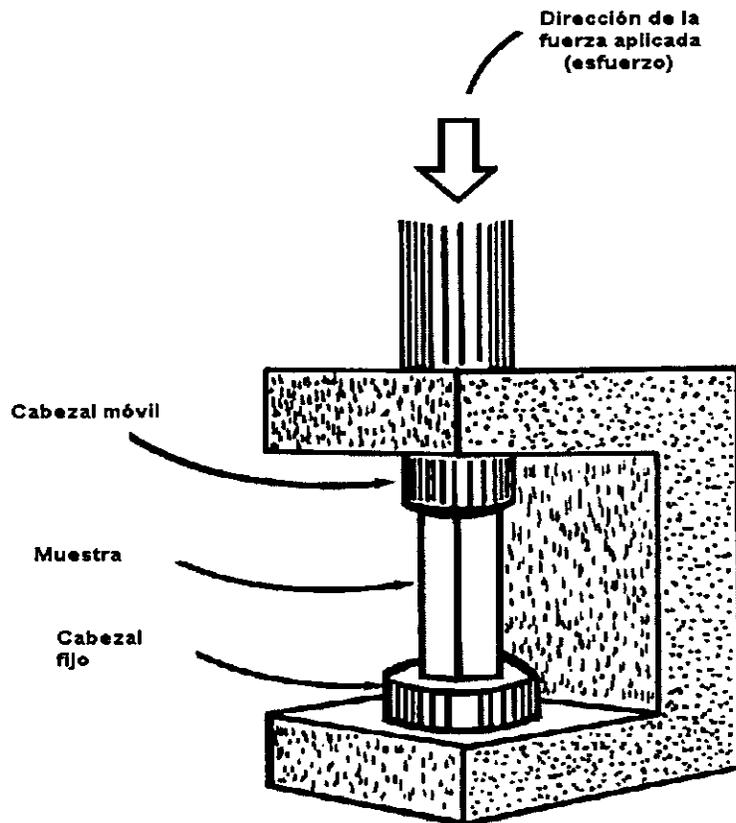


Figura 2.7 Esquema de un aparato de ensayo para la medida de propiedades de compresión.

Uno de los pistones avanza a velocidad constante y el otro permanece fijo. La resistencia a la compresión máxima es igual a la carga que causa rotura del material, dividida por la sección transversal mínima. Puesto que hay muchos materiales que no se rompen en compresión, se registran normalmente las resistencias que causan una deformación determinada.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Introducción

En las secciones anteriores se describió la influencia de la estructura molecular en el comportamiento mecánico de los polímeros; propiedad que puede modificarse mediante un sinnúmero de técnicas diferentes.

Pueden agregarse plastificadores para separar las cadenas moleculares y así facilitar la fabricación por disminución de la temperatura de ablandamiento. Estos aditivos son por lo general materiales miscibles y de baja presión de vapor. La cantidad agregada depende del uso a que se destine el material y en ocasiones puede llegar hasta un 35% en peso. Los plastificadores reducen el módulo y la resistencia, pero debido a la disminución que producen en la temperatura de transición vítrea, mejoran la resistencia al choque y la ductilidad.

Los materiales de relleno y reforzado son por lo general aditivos inertes. Se fabrican para reducir el costo, mejorar la resistencia a la abrasión, y preservar el color.

La radiación por medio de altos voltajes, rayos X o reactores nucleares, ha sido empleada en los últimos años para aumentar la resistencia de los polímeros a temperaturas ordinarias y elevadas. El aumento en las uniones cruzadas de algunos polímeros, se produce por activación de lugares a lo largo de cadenas adyacentes. Por ejemplo, el bombardeo de neutrones rompe los enlaces C-H y forma en su lugar C-C; los rayos X, provocan degradación al romper los enlaces C-C a lo largo de las cadenas en vez de promover los C-F que son más resistentes.

3.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS MICROONDAS

Microondas es un término descriptivo que se utiliza para identificar ondas electromagnéticas en el espectro de frecuencias comprendido entre 1 y 30 GHz, que corresponde a longitudes de onda de 1 a 30 cm. Estas ondas presentan características interesantes que no ocurren en otras regiones del espectro electromagnético y que las hacen particularmente adecuadas para diversas aplicaciones útiles en comunicaciones, física y medicina.

En un horno de microondas casero, por lo general se manejan frecuencias de 2.45 GHz, lo cual significa que el campo electrostático generado se invierte y retorna a su posición original 2450 millones de veces por segundo, suficientes para propósitos de cocimiento. Se elige este número de oscilaciones porque es una de las frecuencias de resonancia de la molécula del agua.

Los hornos de microondas obedecen al principio del calentamiento dieléctrico. Al igual que el calor por conducción, convección o radiación, el calentamiento por microondas se puede considerar como otro modo de transferencia de calor, producido directamente en los sitios de pérdidas dieléctricas. El horno en sí no sufre ningún calentamiento a pesar de la cocción de los alimentos en su interior, además se pueden utilizar materiales que serían imposibles de usar en un horno convencional, como la madera y el plástico, pero no se pueden emplear materiales metálicos.

En métodos convencionales de calentamiento, el calor se transfiere a la superficie del material que va a ser calentado mediante conducción, convección y/o radiación; y hacia el interior principalmente por conducción térmica. En contraste, en el calentamiento por microondas, el calor se genera directamente dentro del material. Es posible, por tanto, obtener una elevación de temperatura más rápida que en calentamiento convencional.

En un material expuesto a microondas, la potencia que se disipa (P_d) en cierto volumen V está dada por:²

$$P_d = \frac{1}{2} \epsilon \omega_o \int_V \epsilon'' |E|^2 dV = [27.8 \times 10^{-12}] f \int_V \epsilon_r'' |E|^2 dV \quad (6)$$

donde:

f = frecuencia [Hertz]

E = amplitud del campo eléctrico [volt/m]

$\epsilon_r = \epsilon_r' - \epsilon_r''$, permitividad relativa del material

P_d = potencia disipada en watts.

Se representa la permitividad relativa mediante el número complejo: $\epsilon_r = \epsilon_r' - \epsilon_r''$, donde ϵ_r' representa la ganancia y ϵ_r'' la "pérdida" de la capacitancia.

La potencia disipada en el material determina el aumento de la temperatura en cualquier punto, según la relación:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0.239 \frac{P_d}{c\rho} \text{ (}^\circ\text{C / sec)} \quad (7)$$

donde c es el calor específico del material [caloría/g] y ρ la densidad del material [g/cm³].

La mayoría de los productos alimenticios contienen agua libre y la dispersión bipolar en el agua se presenta en las frecuencias de las microondas. El valor de ϵ_r'' aumenta en virtud de la dispersión bipolar. Para agua a 25 °C, ϵ_r'' es 0.36 para 10 MHz, pero en el intervalo de microondas, el valor aumenta.

La explicación del aumento de la potencia es de carácter electromagnético, debido a la acción de las fuerzas sobre las moléculas que se encuentran polarizadas. En condiciones normales, las moléculas del agua o de cualquier elemento están polarizadas al azar, como se muestra en la (fig. 3.1).

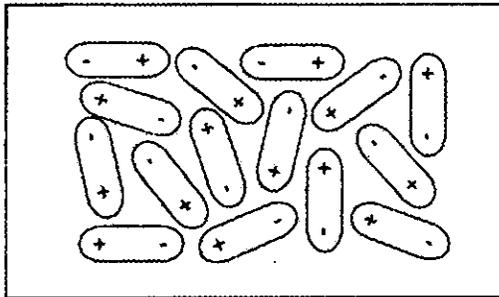


Figura 3.1 Moléculas polarizadas al azar.

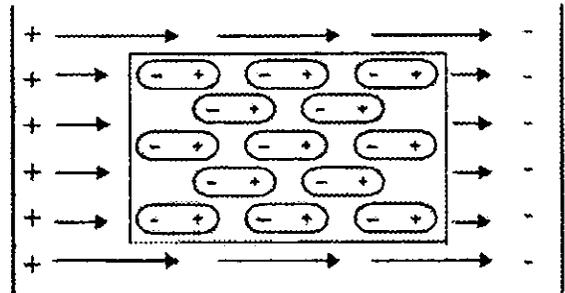


Figura 3.2 Moléculas expuestas a un campo electromagnético.

Pero si son expuestas a la acción de un campo electromagnético, se alinearán (fig. 3.2).

Si la dirección del campo electrostático se invierte, la alineación de las moléculas también se invertirá (fig. 3.3). Más aún, si el campo electrostático cambia de polaridad rápidamente, el sucesivo reordenamiento que se induce en las moléculas provocará una fricción entre ellas que se traducirá en calor.

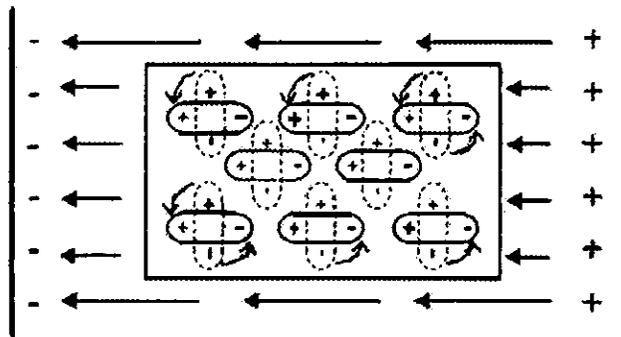


Figura 3.3 Moléculas expuestas a un campo electromagnético oscilante.

Los materiales poliméricos, tales como la resina y el nylon, al friccionarse adquieren una carga negativa. Su estructura comprende moléculas enlazadas covalentemente con largas cadenas unidas entre si por fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, todas estas moléculas tienen grupos laterales que actúan como dipolos electrostáticos.

Ya que los electrones de enlace están concentrados principalmente a la mitad de la distancia entre los iones de carbón e hidrógeno, el ión positivo de hidrógeno representa una carga positiva desplazada de la carga negativa, con lo que se forma un dipolo. Esto sucede con otras clases de grupos laterales, de manera que las moléculas de agua, que son dipolares, se pueden unir por sí mismas mediante la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos laterales. La activación del trabajo mecánico debido a la fricción puede ser entonces ionizar el agua, dejando al grupo oxhidrilo cargado negativamente, unido al extremo de la cadena lateral del polímero obteniéndose una carga superficial negativa.

Ya que los sitios para la absorción de carga son átomos o grupos de átomos, es posible que se acumule una gran densidad de carga superficial. Existen entre 10^{11} y 10^{12} "enlaces débiles" en un centímetro cuadrado de la superficie de un aislante enlazado covalentemente.

En términos generales, la polarizabilidad es una medida del número de partículas cargadas por unidad cúbica y de su desplazamiento medio en la dirección del campo aplicado. Así, la polarizabilidad molar es la medida de la polarizabilidad de las moléculas individuales o la unidad de repetición. La polarizabilidad total, es la suma de las contribuciones debidas a varios tipos de desplazamiento de carga producidos en el material, por el campo aplicado.

La polarización instantánea tiene lugar cuando se producen transiciones a frecuencias mayores de 10 GHz para longitudes de onda menores a 1 cm. La polarización electrónica cae dentro de esta categoría y se debe al desplazamiento de cargas dentro de los átomos. Ésta produce con tal rapidez, que no hay efectos observables de la frecuencia en la constante dieléctrica hasta que se alcanzan frecuencias que corresponden al espectro visible y ultravioleta. De acuerdo con esto, los valores obtenidos para moléculas pequeñas podrán aplicarse apropiadamente a los materiales poliméricos.

La polarización electrónica se basa en la posición de los electrones al centro de un átomo. Ya que los electrones tienen una masa extremadamente pequeña, tienen poca inercia y pueden seguir las alteraciones del campo eléctrico hasta frecuencias muy altas. Se atribuye al movimiento relativo de átomos en la molécula, y es elevada en materiales inorgánicos que contienen enlaces conductivos de baja energía, y tiende a cero en los polímeros orgánicos no polares.

En la polarizabilidad atómica se requiere que los iones individuales cambien sus proporciones relativas. Se sabe que estos átomos vibran con la energía térmica y que las frecuencias de las vibraciones corresponden a las longitudes de onda infrarroja de la luz.

La polarizabilidad orientacional se refiere a la orientación física de los grupos de iones, que forman los dipolos. La inercia de estos grupos puede ser considerable y se puede esperar que las frecuencias de relajación ocurran en el espectro de las radiofrecuencias.

En un material aislante real, inevitablemente existe una cantidad de defectos tales como vacancias de malla, iones de impureza y algunos electrones libres. Bajo la influencia de un campo aplicado, emigran a través del material hacia el electrodo de polaridad apropiada, donde se pueden descargar. El resultado es una corriente de pérdida a través del dieléctrico, obteniéndose un momento dipolar en el dieléctrico, llamado *polarizabilidad interfacial*.

En el caso de la polarizabilidad interfacial, se tiene que mover todo un cuerpo de carga a través de un material resistivo, lo cual puede ser un proceso muy lento. Las frecuencias de relajación para este mecanismo pueden llegar a ser tan bajas como fracciones de un ciclo por segundo.

La permitividad es esencialmente una descripción macroscópica o promediada de las propiedades de un dieléctrico. Para comprender exactamente lo que sucede en el material cuando se aplica un campo eléctrico, se tiene que asociar la permitividad con los mecanismos atómicos o moleculares que describen los procesos de polarización del material.

Existe una diversidad de métodos para medir la permitividad, que quedan determinados por la naturaleza de la muestra y el rango de frecuencias de la medición. Generalmente se hace la medición de la parte real de la permitividad relativa ϵ' , midiendo el cambio de la capacitancia de un condensador, lo que se logra introduciendo el dieléctrico entre sus electrodos. La parte imaginaria ϵ'' se encuentra midiendo $\tan(\delta)$, y el factor de pérdida resulta de la introducción del dieléctrico.

Ya que $\tan(\delta) = \omega$ para un circuito RC en serie, se tiene que $\tan(\delta) = \omega C_2 R_1$ y, como R_1 es fijo, se puede calibrar directamente C_2 .

Se puede considerar que el momento μ es el resultado de la acción aditiva de N dipolos elementales por volumen unitario. Así la polarización es:

$$P = N \bar{\mu} \quad (8)$$

La respuesta de un polímero a una corriente aplicada puede retrasarse debido a una serie de factores, que incluyen las interacciones entre las cadenas, la presencia en la cadena de grupos moleculares determinados y efectos relacionados con las interacciones dentro de los propios átomos.

Como medidas de retraso se utilizan una serie de parámetros, como el tiempo de relajación, el factor de disipación y el factor de potencia.

El tiempo de relajación necesario para alcanzar el equilibrio en el movimiento de cargas de la polarización electrónica E es extremadamente corto ($\approx 10^{-15}$ s), y además es función del cuadrado del índice de refracción, n^2 . El tiempo de relajación para la polarización atómica A es de alrededor de 10^{-3} s.

Resumiendo, cuando se aplica un campo eléctrico, el dipolo se alinea de manera que su eje es paralelo al campo; si se invierte el campo, el dipolo gira 180° de manera que nuevamente esté paralelo al campo. Cuando el campo eléctrico es alterno, el dipolo cambia continuamente su posición.

Si aumenta la frecuencia del campo, se llega a un punto en que debido a su inercia, los dipolos no pueden mantenerse al corriente con él y la alteración de la polarización se retrasa respecto del campo. Con ello se tiene una reducción en la polarizabilidad aparente, medida como reducción en la permitividad del material.

Finalmente, conforme aumenta la frecuencia del campo, los dipolos apenas habrán comenzado a moverse, antes que se invierta el campo, y entonces tratarán de moverse en sentido contrario. En esta etapa, el campo virtualmente no produce polarización en el dieléctrico. Generalmente se llama *relajación* a este proceso, y a la frecuencia más allá de la cual la polarización no sigue al campo, se llama frecuencia de relajación.

Los polímeros no polares dependen casi exclusivamente de los dipolos inducidos para el almacenamiento de energía eléctrica. Así, cuando se colocan polímeros polares en un campo eléctrico se produce polarización de orientación además de la polarización inducida.

Como se muestra en la ecuación Clausius-Mosette:³

$$P = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \frac{M}{\rho} \quad (9)$$

la polarización P de un polímero en un campo eléctrico es función de la constante dieléctrica ϵ , el peso molecular M y la densidad ρ .

A bajas frecuencias, los momentos dipolares de los polímeros pueden mantenerse en fase con las variaciones de un campo eléctrico fuerte, por lo que las pérdidas de potencia son pequeñas. Sin embargo, a medida que aumenta la frecuencia, la orientación del momento dipolar puede no ser lo suficientemente rápido como para mantener el dipolo en fase con el campo eléctrico.

El **factor de potencia** es la energía necesaria para la rotación de los dipolos de un polímero en un campo electrostático aplicado de frecuencia creciente. Estos valores, que normalmente van de 1.5×10^4 a 5×10^{-2} watts, aumentan cuando se alcanza la T_g debido a la mayor movilidad de cadena.

La rigidez dieléctrica (DS), es decir, el voltaje necesario para que se produzca fallo del material, está inversamente relacionada, con el espesor l del material, conforme a (ec. 10).

$$DS \propto l^{-0.04} \quad (10)$$

Siendo elevada para muchos polímeros, llegando hasta 10^3 MeV/m.

La relajación se deriva de la *inercia* del sistema de cargas. En muchas ocasiones también hay una *fuerza de restauración* que actúa sobre las cargas, que se opone a la fuerza debida al campo eléctrico aplicado. Por ejemplo, en la polarización electrónica, la atracción entre los electrones exteriores y el centro iónico interior del átomo resiste todo intento de jalar al electrón más lejos del centro. En consecuencia, se combinan las fuerzas de inercia y de restauración y en cualquier sistema mecánico en que sucede, es posible la resonancia.

En los mecanismos electrónico y atómico, generalmente la amortiguación es pequeña y se observa la resonancia en vez de la relajación a las frecuencias características.

La resistencia da lugar a un aumento en los desplazamientos de las cargas. De manera que al principio la polarización eleva su valor, al igual que la permitividad. Conforme aumenta la frecuencia del campo aplicado, por encima de la frecuencia de resonancia, pasa por una situación de antifase, en que se opone a las variaciones de las cargas, con lo que la polarización cae a un valor muy bajo. Finalmente, al elevar todavía más la frecuencia, ocurre la relajación completa y la polarización toma un valor constante en que el mecanismo específico ya no sigue operando.

3.2 FUENTE DE MICROONDAS

Para explicar el cambio de polaridad de las moléculas a una frecuencia tan alta, es necesario recordar el principio de operación de dos componentes electrónicos estáticos, la bobina y el capacitor, así como el efecto de ambos elementos en conjunto.

Un voltaje alterno se puede generar mediante un "alternador", cuya construcción consiste en un estator fijo y un rotor giratorio (fig. 3.4).

En el estator fijo se tienen imanes y en el rotor giratorio, bobinas. Al momento de empezar a girar el rotor, el campo magnético variable en su interior genera a la salida de la bobina una señal de CA, cuya frecuencia está dada por la velocidad de giro del rotor.

La frecuencia máxima que se puede obtener con este tipo de arreglos es muy baja (apenas de unos cuantos kilohertz, en el mejor de los casos).

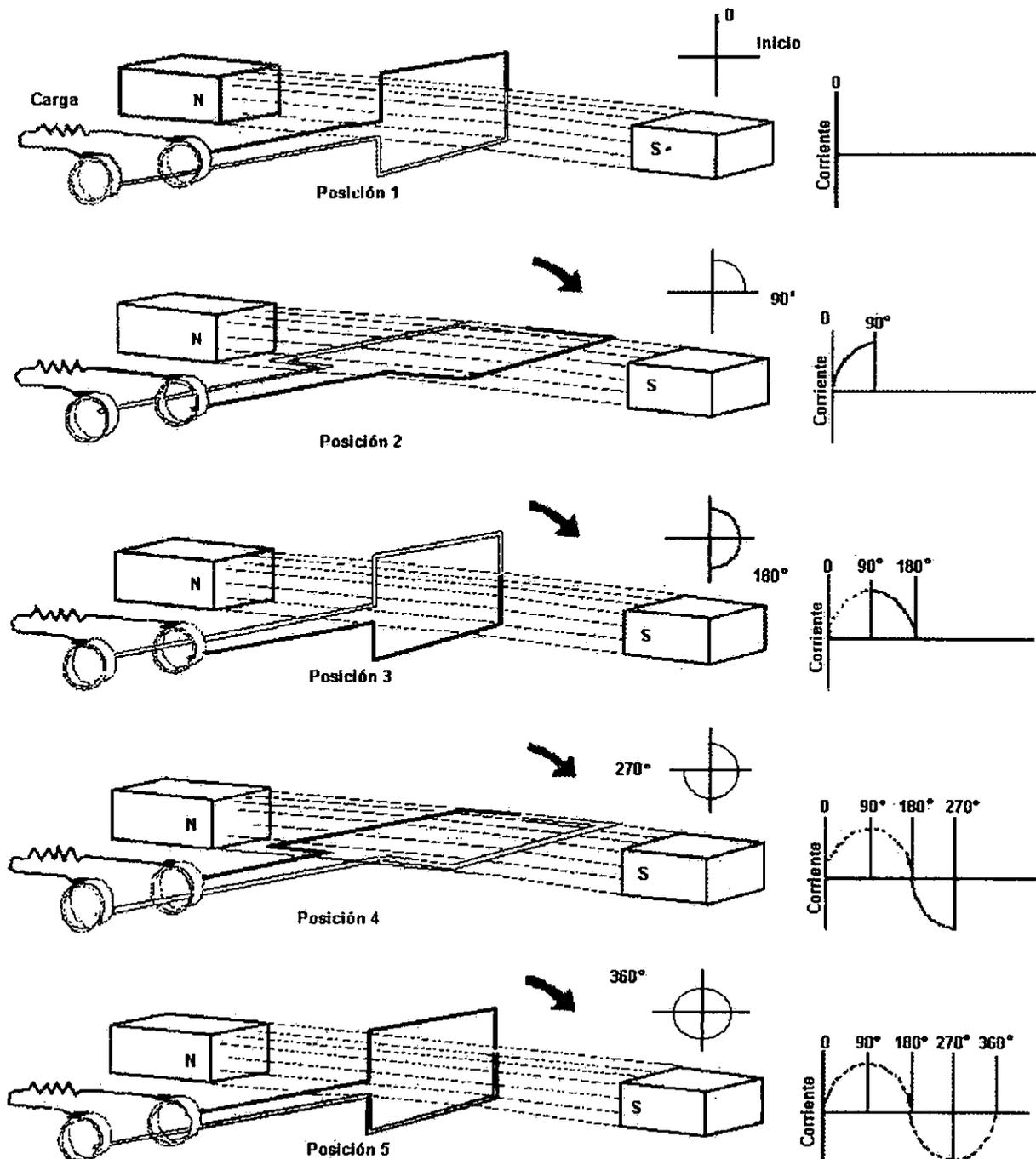


Figura 3.4 Esquema de la generación de voltaje alterno.

La corriente alterna, también puede ser generada por un "circuito resonante", el cual se constituye por una bobina de alambre y un capacitor conectados en paralelo. Ambos dispositivos almacenan energía pero en diferentes formas.

Así cuando la **bobina** se alimenta con una corriente, se genera un campo magnético a su alrededor. Si la dirección de la corriente es invertida, la orientación del campo magnético también se invierte, y si la fuente de voltaje se corta súbitamente, el campo magnético se colapsa; es decir, se genera un voltaje por un breve lapso, con lo que se mantiene fluyendo la corriente en la misma dirección. De esta manera, la energía almacenada en el campo magnético retorna al circuito (fig. 3.5).

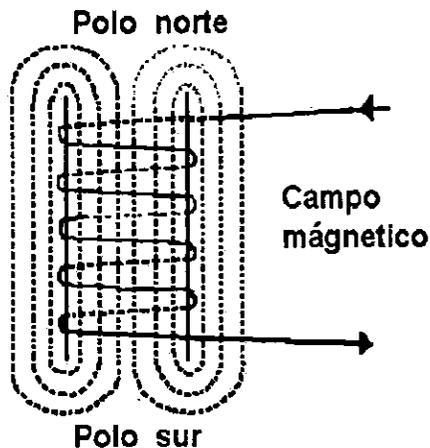


Figura 3.5 Campo magnético en una bobina.

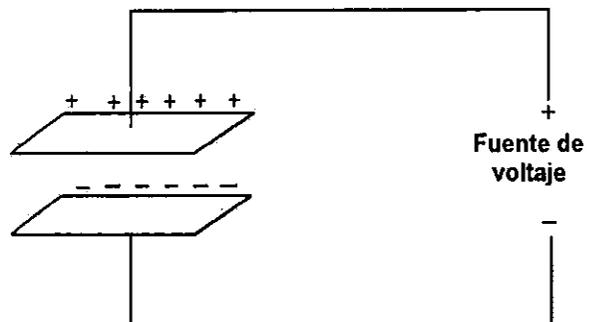


Figura 3.6 Cargas en un Capacitor.

Un **capacitor** ordinario está conformado por dos placas metálicas colocadas de manera muy cercana, aunque separadas por un dieléctrico. Si ambas placas se conectan a las terminales de una batería o fuente de energía, quedarán cargadas como se muestra en la fig. 3.6.

Si se conecta en paralelo una bobina con un capacitor, la energía se almacena primeramente en el capacitor, no permitiendo el paso de la corriente sino hasta quedar completamente cargado. Entonces emite el flujo hacia la bobina, almacenándose la energía en el campo magnético que la rodea hasta que el capacitor se descarga. En este instante se produce el colapso, fluyendo la corriente por un momento más para volverse a cargar el capacitor, aunque con una polaridad negativa. Ya completamente cargado, el capacitor vuelve a descargarse a través de la bobina, repitiendo el proceso anterior pero en sentido contrario hasta volver a las condiciones iniciales.

Aunque un capacitor y una bobina ideales podrían quedar oscilando indefinidamente, en realidad ambos dispositivos presentan una pequeña resistencia interna que va disminuyendo gradualmente la amplitud de las oscilaciones producidas hasta detenerlas por completo. Para que esto no suceda debe proporcionarse al par bobina-capacitor una alimentación de corriente que compense las pérdidas ocasionadas por las resistencias parásitas, logrando de esta manera una oscilación continua y uniforme.

La configuración bobina-capacitor se ha venido utilizando en forma intensiva desde hace más de un siglo, en algunas etapas involucradas en la generación y recepción de radio. No obstante, en el caso específico de los hornos de microondas se requieren frecuencias muy elevadas (2450 MHz). En este caso, la inductancia de la bobina y la capacitancia del capacitor, se combinan en un solo elemento que produce tanto el efecto inductivo de la bobina como el capacitivo del condensador.

En la (fig. 3.7) se muestra de forma esquemática la configuración de un horno de microondas típico, que se considera de manera convencional como una "cavidad multifuncional resonante" de las microondas emitidas por el magnetrón. Es muy importante el tipo de material empleado para la construcción de la cavidad, (ya que las microondas pueden reflejarse y/o absorberse), siendo los más utilizados el acero inoxidable o porcelanizado y el aluminio.

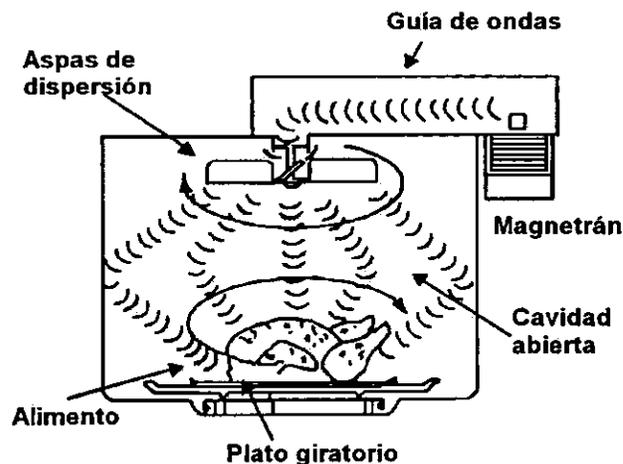


Figura 3.7 Esquema de un horno de microondas convencional.

El magnetrón produce energía electromagnética de muy alta frecuencia (microondas) que es dirigida mediante la guía de ondas (tubo de metal) hacia la entrada de la cavidad del horno, donde son dispersadas por un agitador rotativo o aspas (si es que en el aparato se incluye tal dispositivo) penetrando de esta manera al alimento desde todas direcciones, el cual se encuentra en un plato giratorio que contribuye a una mejor exposición.

Las microondas quedan totalmente contenidas en la cavidad, rebotando en sus paredes, lo que a su vez permite la conservación de la energía hasta que finalmente es absorbida por el elemento en cocción. Las microondas penetran desde todas direcciones en un espacio de 2 a 3 centímetros. El calor generado se irradia entonces hacia las partes más profundas de la sustancia y hacia fuera.

Se puede dar la formación de los llamados "puntos calientes" y "puntos fríos" en el material "testigo", dependiendo del tiempo de exposición a las microondas. Justamente para evitar estas diferencias de energía en la parte superior del compartimiento se incluye un ventilador.

El magnetrón es el componente fundamental de una fuente de microondas. En la (fig. 3.8) se muestra la vista seccionada de este dispositivo, así como una fotografía que ilustran su aspecto exterior. En su configuración básica se incluye siempre un ánodo, un filamento (su respectivo cátodo) y una antena.

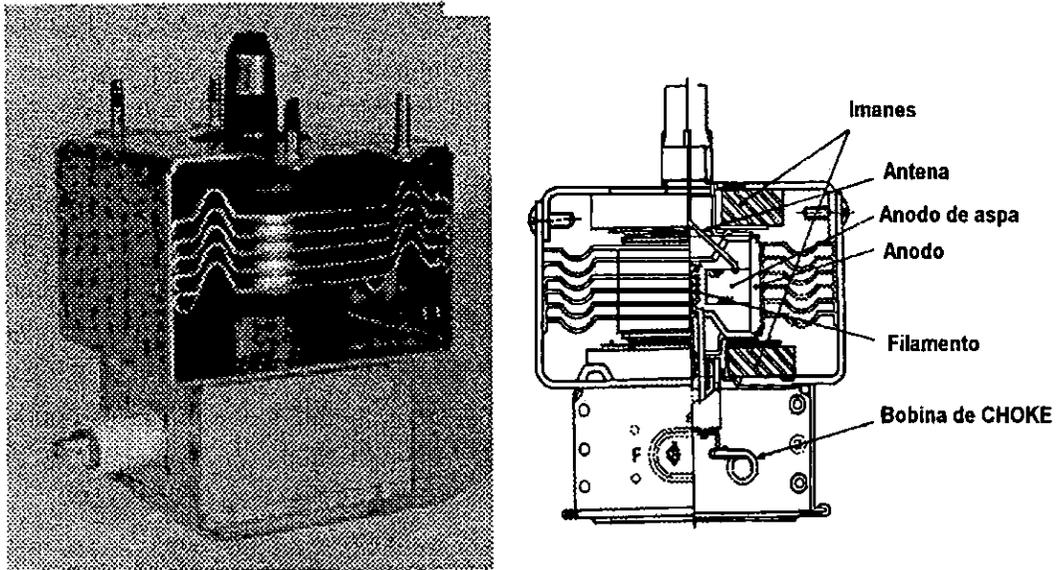


Figura 3.8 Magnetron y su vista seccionada, mostrando los componentes internos.

Como se muestra en la (fig. 3.9), el ánodo es una pieza ahuecada de hierro con ranuras abiertas formando una especie de aspas apuntando hacia el filamento (cátodo) desde la pared exterior. La antena, a su vez, va conectada a una de las aspas del ánodo.

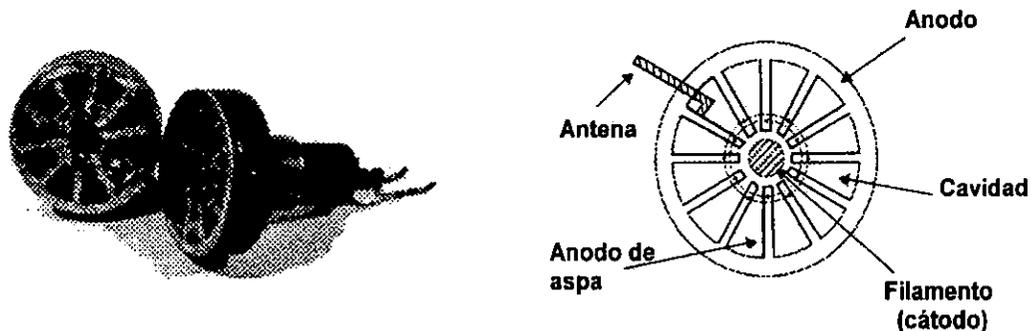


Figura 3.9 Anodo del magnetron seccionado a la mitad y dibujo mostrando sus partes.

A muy altas frecuencias, el material conductor que existe entre un par de aspas trabaja como si fuera una inductancia, mientras que el espacio vacío entre ella se comporta como una capacitancia (fig. 3.10).

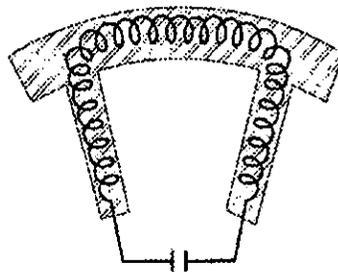


Figura 3.10 Comportamiento de inductor-capacitor de un par de aspas.

Aunque los valores de estos elementos son muy reducidos, son suficientes para generar una señal senoidal de muy alta frecuencia. De hecho calibrando cuidadosamente la separación y superficie entre aspas es posible generar la frecuencia deseada de 2 450 MHz.

A su vez, el cátodo está localizado en el centro del magnetron y posee además un filamento que excita a los electrones cuando está caliente. Dicho elemento va conectado al polo negativo de la fuente de alimentación.

Cualquier horno de microondas posee un transformador de alto voltaje (fig. 3.11) que junto con algunos circuitos auxiliares, produce corrientes de alrededor de 4 000 volts, aplicadas al cátodo y ánodo del magnetron.

Esto hace que los electrones que rodean al polo negativo se vean impulsados hacia el polo positivo, saltando el vacío que los separa y, estableciendo una corriente entre ambas terminales.



Figura 3.11 Transformador de alto voltaje de un horno de microondas. En la parte superior se alcanza a apreciar el magnetrón.

El dispositivo incluye también dos imanes permanentes de alta potencia, los cuales generan un campo magnético que va desde la parte superior hacia la inferior, como se muestra en la (fig. 3.12).

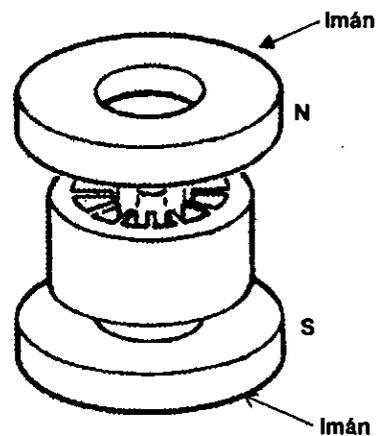


Figura 3.12 Posición de los imanes.

En estas condiciones, los electrones sufren una desviación en su trayectoria, siendo más pronunciada conforme se incrementa la intensidad del campo magnético aplicado.

Si éste es lo suficientemente intenso, los electrones viajarán en una trayectoria circular, volviendo al punto de partida sin tocar al ánodo, como se muestra en la (fig. 3.13).

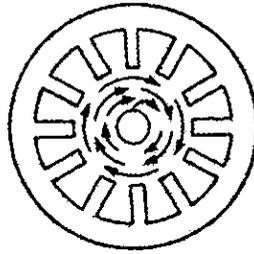


Figura 3.13 Trayectoria circular de los electrones.

A su vez, este movimiento circular de los electrones induce una corriente alterna en las cavidades, del ánodo (fig. 3.14) pero conforme va pasando y alejándose, la carga positiva se reduce, induciendo ahora una carga de la misma polaridad en el siguiente segmento. Justamente, esa inducción de corriente alterna en las cavidades del ánodo puede ser explicada como un conjunto de circuitos resonantes combinados, según se muestra en la (fig. 3.15).

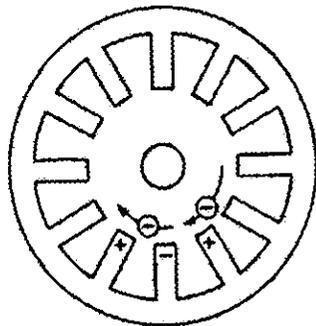


Figura 3.14 El movimiento de los electrones induce una corriente alterna.

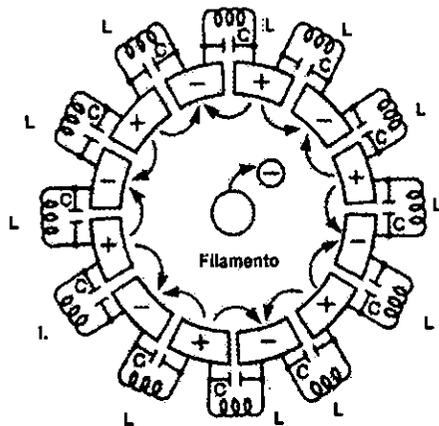


Figura 3.15 Conjunto de circuitos resonantes.

Durante la operación normal del magnetrón, los electrones se concentran en forma muy comprimida, girando por la fuerza del alto voltaje y el intenso campo magnético, formando entonces un patrón semejante a una rueda dentada (fig. 3.16).

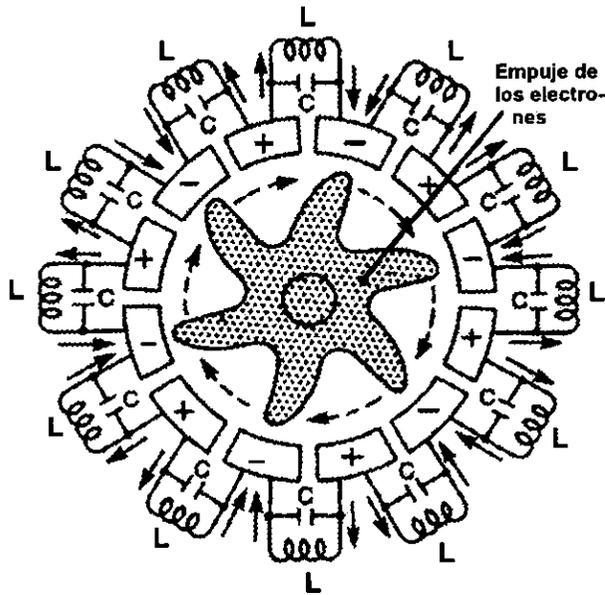


Figura 3.16 Patrón de los electrones comprimidos por el alto voltaje y el intenso campo magnético.

Como esta "rueda" se encuentra en un movimiento permanente, girando y acercando sus "brazos" hacia las aletas de las cavidades, en cada acercamiento de los electrones de alta energía, se polariza el par bobina-condensador y se compensa así, las pérdidas ocasionadas por la resistencia interna.

En resumen, esta "nube" de electrones giratorios actúa como una fuente de alimentación de las cavidades, las cuales generan de esta manera una oscilación continua y uniforme. A su vez, la energía de alta frecuencia producida en los circuitos resonantes (cavidades) es enviada al compartimento del horno a través de la antena generando el calentamiento de los cuerpos.

3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE POLÍMEROS

El microscopio electrónico de barrido fue construido por el físico alemán Manfred von Ardenne y colaboradores en 1938, y se distribuyó comercialmente en 1965 por la compañía británica Cambridge Instruments. En la década de los setenta es donde toma auge la microscopia de barrido.

El tipo de señales producidas cuando el haz de electrones incide sobre la muestra incluyen: a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados, c) rayos-X característicos, d) electrones Auger y e) fotones de varias energías.

En la microscopia electrónica de barrido (MEB), una de las señales de interés son los electrones secundarios, cuyo análisis conduce a información microestructural tanto cualitativa como cuantitativa de la superficie de la muestra.

La principal razón del uso del MEB es la alta resolución que puede ser obtenida: valores del orden de 10 μm y la apariencia tridimensional mostrada por las imágenes, resultado directo de la profundidad examinada.

Los componentes básicos del MEB son el sistema de lentes, el cañón electrónico, el colector de electrones, los tubos de rayos catódicos (CRT) y la electrónica asociada (fig. 3.17).

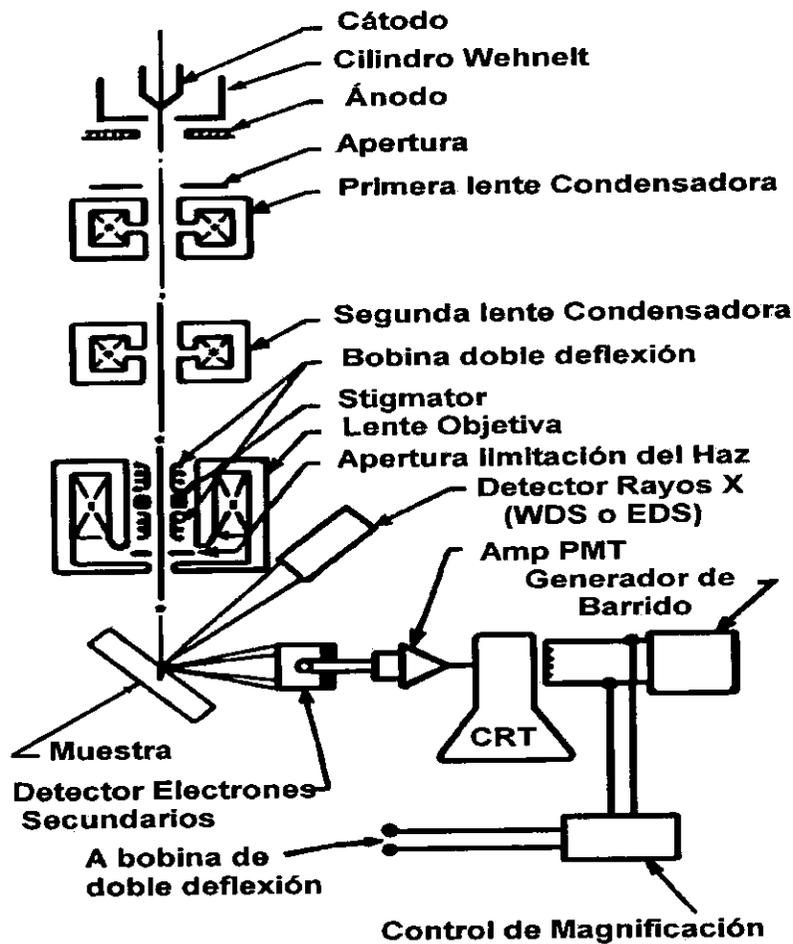


Figura 3.17 Diagrama esquemático de un Microscopio Electrónico de Barrido.

En la superficie bombardeada por el haz (con un diámetro menor a 1 nm), los electrones son recolectados por detectores (cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo), cuya señal se amplifica sucesivamente (ganancias de hasta 10^5) y modula la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC). De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo.

La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador de barrido, que deflexa tanto al haz incidente como al haz del TRC sincrónicamente, de manera que a cada punto de área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra.

Sin embargo varios tipos de señales generadas y recibidas en el detector no son confinadas a la superficie de la muestra sino a un volumen dentro de ésta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material antes de perder completamente su energía.

Los electrones retrodispersados, provienen de una región que se encuentra a $0.5 \mu\text{m}$ por debajo de la superficie de la muestra. Sin embargo, los electrones secundarios sólo logran penetrar $0.01 \mu\text{m}$ por debajo de la superficie.

La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es mucho mayor que los otros tipos de señales. Por lo tanto, si se quiere estudiar la superficie de la muestra, generalmente se utilizan electrones secundarios.

Las ventajas del microscopio electrónico de barrido, con respecto al microscopio de transmisión son:

- 1) La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación.
- 2) No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación.
- 3) Las fotografías se toman en forma externa al sistema de vacío del microscopio. Esto elimina las posibles contaminaciones producidas por la desgasificación de la película fotográfica.
- 4) Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o de detección, sin necesidad de adaptaciones o modificaciones al diseño del microscopio.

Sin embargo, la resolución de este dispositivo se encuentra limitada por varios factores, de los cuales lo más importantes son:

- a) *Aberraciones de las lentes.* De hecho ésta es la limitación mayor y más importante.
- b) *Tamaño del punto incidente sobre la muestra.* Es claro que la resolución no puede ser mayor que el diámetro del haz electrónico, ya que la señal detectada es un promedio de las intensidades reflejadas por cada punto matemático en el área finita que cubre el haz.
- c) *Razón señal-ruido.* Por supuesto, los amplificadores usados introducirán ruido al sistema y éste debe ser muy pequeño en comparación a la señal colectada, para que la información recogida sea útil.

Esto impone una restricción a la reducción del tamaño de punto, ya que al reducir la corriente del haz para este propósito, disminuye la señal y el ruido no, por lo que existe un tamaño de punto óptimo para lograr la máxima resolución.

Los parámetros que permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son: la profundidad de foco (que depende completamente del instrumento), el ruido de la imagen y la resolución.

La profundidad de foco (F) es la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio, en la cual la muestra puede ser movida sin que su imagen sea borrosa. Su valor depende del diámetro del disco de confusión d y de la divergencia del haz electrónico (α).

$$F = d/\alpha \quad (10)$$

Para una imagen de (10 mm x 10 mm), formada con 1000 líneas, el diámetro del disco de confusión es $d = (0.1/M)$ mm donde M es la amplificación; por la cual la profundidad de foco es $F = 0.1/M \alpha$.

De este modo, si se utiliza una apertura de 5×10^{-3} radianes y una amplificación de 100x, la profundidad de foco será de 200 μm , es decir

$$F = \frac{0.1}{M\alpha} = \frac{0.1 \times 10^{-3} \text{ m}}{(100x)(5 \times 10^{-3} \text{ rad})} = 200 \mu\text{m} \quad (11)$$

Mientras que para un microscopio óptico con estos mismos valores, pero con aperturas estándares, es de 2 μm .

La resolución del equipo depende del haz de electrones que se emplee para barrer. En la práctica, se han podido obtener resoluciones hasta de 5 ηm .

CAPÍTULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 CURADO DE POLÍMEROS MEDIANTE ENERGÍA POR MICROONDAS.

Para la manufactura de bases para dentaduras, una amplia variedad de polímeros han sido utilizados, siendo el poli(metilmetacrilato) (PMMA) el más empleado. Su polimerización (reacción aditiva) comienza con la acción de un iniciador (por ejemplo peróxido de benzoilo) que produzca radicales libres y genere reacciones en cadena.

Los métodos de curado (*proceso de secado para lograr una mejor polimerización de la mezcla*) de polímeros dentales más empleados son: 1) agua caliente o aire caliente, 2) vapor caliente, 3) luz visible y 4) energía por microondas ⁴.

El método más empleado para curar resinas acrílicas (agua caliente) se realiza en muflas metálicas (hornos) con el moldeado previo por compresión de la resina. Existen dos procedimientos: 1) mediante un programa largo, donde la mufla metálica se coloca en un depósito de agua a 70 °C por espacio de 8 a 10 horas, o bien 2) por un programa corto, calentando la mufla en el depósito de agua a 70 °C por hora y media, y después a 100 °C por una hora. Ambos procedimientos aseguran una adecuada polimerización y baja porosidad ⁵.

El comportamiento térmico producido arriba de 60 °C genera radicales libres para después alcanzar una reacción exotérmica a 100.8 °C, sin embargo la resina curada contiene un porcentaje de monómero y baja estabilidad dimensional. Pero cuando se utiliza energía por microondas los radicales libres se incorporan y se completa la polimerización.

Para el curado por microondas es recomendable una mufla no metálica con el fin de evitar la reflexión de ondas electromagnéticas. Las metodologías empleadas hasta el momento para curar las resinas, se basan en el manejo de dos parámetros: el tiempo de curado y la potencia empleada. Pero no se ha definido un método estándar que pueda ser empleado para cualquier tipo de polímero. Algunos autores⁶ señalan tiempos hasta de 18 minutos en el modo LOW; otros tiempos muy cortos de 4 minutos en el modo HIGH, o bien combinaciones de tiempos y potencia, dependiendo del tipo de resina de que se trate. En lo que casi todas las investigaciones concuerdan es en un tiempo mínimo de enfriamiento de las mezclas de 30 minutos⁷.

Otro de los aspectos importantes en la elaboración de bases para dentaduras es la relación de porcentajes entre los componentes de la mezcla, generalmente una matriz termoplástica y un material añadido, que actúa como refuerzo. Los porcentajes varían hasta un 40 % en peso del material añadido⁸, dependiendo del tipo de mezcla que se trate.

En fechas recientes las características fisicoquímicas de los componentes han permitido reducir este 40 %.

Finalmente, otro aspecto muy importante es el cuidado en la morfología final de la superficie de las mezclas, en las cuales no deben existir hoyos de gran tamaño en donde pueden albergarse bacterias cuando la base para dentadura se implanta en el paciente. En mezclas poliméricas el grado de porosidad depende en gran medida del proceso de polimerización llevado a cabo. Una de las técnicas que permite corroborar el grado de polimerización es la microscopia electrónica, en donde es posible observar los tamaños y formas de los componentes de la mezcla (fases), así como posibles fallas, manifestadas por la presencia de hoyos y grietas.

4.2 ELABORACIÓN DE LOS ESPECÍMENES.

El procedimiento para elaborar los especímenes fue el siguiente:

Primero se mezclaron la Resina epóxica y el endurecedor, con diferentes porcentajes en peso; como se indica en la tabla 4.1.

Mezcla (código)	(%) Resina epóxica	(%) Endurecedor
97R-3E	97	3
95R-5E	95	5
93R-7E	93	7
90R-10E	90	10

Tabla 4.1 Relación de porcentajes de Resina epóxica y Endurecedor.

Tanto la resina epóxica como el endurecedor son de fabricación nacional (PLASTIMUNDO S.A.⁹). Sus nombres y las condiciones de mezclado, se muestran en la siguiente tabla 4.2.

Resina (epóxica)	Endurecedor	Mezcla % en peso Resina/Endurecedor	Cantidad en Kilogramos	Tiempo de curado
XCW-2017	HR	100/20	0.5	24 hrs a 20 °C

Tabla 4.2 Condiciones de la mezcla resina epóxica /endurecedor.

Cabe recalcar que la idea de utilizar materiales nacionales surgió por varios motivos; el primordial fue reducir el costo de la base para dentaduras, ya que los materiales por excelencia (ACRON MC™) son de importación y muy costosos: 700 pesos por 500 gramos o bien 600 pesos por 250 ml. Actualmente el costo de la base para dentadura (sin dientes) es entre tres y cinco mil pesos.

La búsqueda de ambos materiales se hizo en compañías nacionales dedicadas a la fabricación de moldes en general ya que no existen compañías que comercialicen materiales para bases de dentaduras. Las características de los materiales encontrados fueron conforme a las normas exigidas por la American Dental Society. El costo de dichos materiales, por kilogramo, fue de 40 pesos para la resina epóxica y de 30 pesos para el endurecedor.

Se elaboraron en una primera etapa tres mezclas para cada uno de los cuatro porcentajes (a temperatura ambiente), en moldes cilíndricos de 32 mm de diámetro por 57 mm de altura. El contenido de la mezcla en los moldes fue de una altura de aproximadamente 25 mm.

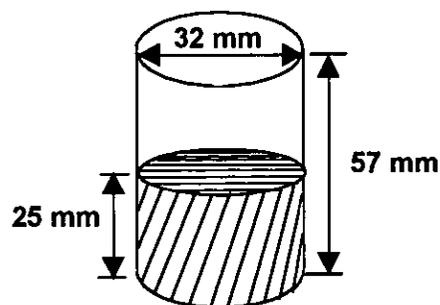


Figura 4.1 Dimensiones del molde para el mezclado.

Una vez elaboradas las mezclas y dejarlas a temperatura ambiente por 24 horas, se procedió a polimerizarlas mediante el uso de energía por microondas. Se utilizó un horno de microondas casero, llevándose a cabo los siguientes procedimientos de operación:

- 1) Colocar la mezcla en el horno en el modo LOW (90 watts) durante 12 minutos y luego por 2 minutos en el modo HIGH (500 watts), finalmente dejar enfriar a temperatura ambiente por 30 minutos.
- 2) Poner el horno en el modo HIGH por 4 minutos y luego por un minuto en el modo LOW.

En total se obtuvo un lote de 24 mezclas, es decir tres mezclas de cada uno de los cuatro porcentajes, polimerizados por dos métodos diferentes.

A continuación se procedió a realizar la prueba de microscopía electrónica de barrido con el fin de detectar el grado de porosidad, el tamaño de partículas y la posible presencia de grietas.

Una vez detectadas las mezclas más homogéneas, se decidió por uno de los dos métodos de polimerización y elaborar un nuevo lote de muestras. Este consistió en cinco mezclas de cada uno de los cuatro porcentajes; haciendo un total de 20 cilindros para su sometimiento a la prueba mecánica de compresión.

4.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LA PRUEBA MECÁNICA DE COMPRESIÓN.

En cuanto el material estuvo seco, se procedió a cortar las muestras en bloques rectangulares de 6.2 ± 0.5 mm de base por 17.6 ± 0.5 mm de largo, establecido por la norma ASTM D 695M para microprobetas de mezclas poliméricas. Por especificaciones de esta norma, las caras deben quedar 100 % paralelas, para lo cual se tuvieron que "carear" en un torno mecánico paralelo.

En total se obtuvieron 65 especímenes, siendo sus características fundamentales: la ausencia de burbujas y agrietamientos.

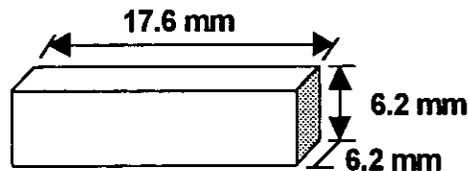


Figura 4.2 Dimensiones del bloque rectangular para la prueba mecánica de compresión.

Los bloques rectangulares (microprobetas) fueron entonces sometidos a la prueba mecánica de compresión de acuerdo a la norma ASTM D695M-91 en una Máquina de Pruebas Mecánicas Universal INSTRON, modelo 1125, como la que se ilustra en la fig. 4.3.

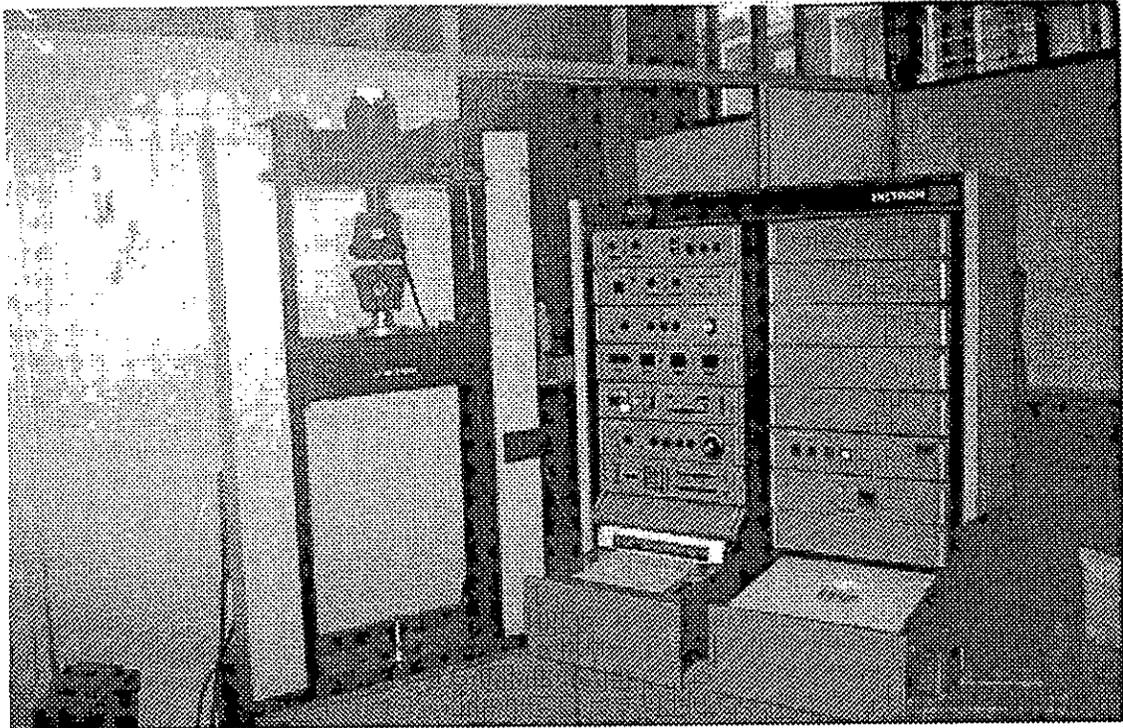


Figura 4.3 Máquina INSTRON Modelo 1125 para la prueba de compresión (Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México).

4.4 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA SU OBSERVACIÓN MORFOLÓGICA EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB).

La adecuada preparación de muestras para el MEB, deben cumplir ciertas características como tamaño y forma, limpias de grasa, exentas de humedad, no ser magnéticas ni radiactivas.

Para materiales aislantes, como la alumina (Al_2O_3) y los plásticos, se dificulta la observación en el MEB, ya que los electrones absorbidos por el material se acumulan sobre la superficie de contacto formando una región de carga que defleca el haz incidente, distorsionando en gran medida la imagen.

Por lo general se utilizan dos técnicas para evitar los efectos de carga en los materiales aislantes: **(1)** la aplicación de una fina capa electroconductora, de carbón u oro, aplicada por evaporación a altas temperaturas o por técnicas de descarga por plasma. El oro es el elemento que mejores efectos produce para la observación de las muestras, pero para un análisis químico con microsonda debe hacerse con carbón (por su bajo número atómico).

(2) Para el caso extremo, en el que tenga que observarse un espécimen aislante sin haber sido metalizado, se puede operar el MEB a baja aceleración de voltaje, sin embargo, el brillo decrece gradualmente. Actualmente se pueden observar imágenes con fuentes operadas con un mínimo de 1 KV de aceleración de voltaje.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

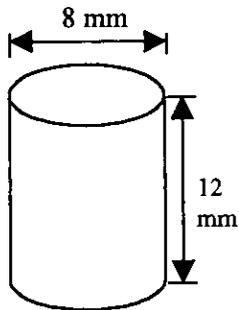
Debido a que pueden acomodarse de manera fácil muestras de 3 mm de lado en la cámara del Microscopio Electrónico de Barrido, y puesto que el haz de electrones puede enfocar muestras rugosas o de forma irregular, la preparación de éstas es relativamente rápida y directa.

Las muestras a analizar fueron preparadas por ultramicrotoma en un microtomo marca RMC modelo MT 6000-XL, el cual produce con cuchillas de diamante cortes muy delgados y uniformes.

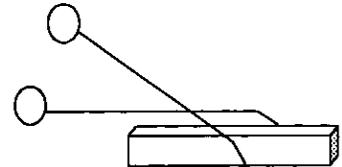
Se debe asegurar que la superficie de los cortes en forma piramidal a examinar, esté libre de todo tipo de grasa (como la que se transmite con los dedos), para evitar causar contaminación. Como las muestras a observar no son conductoras, se recubrieron con una capa de oro, en una evaporadora marca E.F. Fullam a 50 militorr de vacío. Así, las muestras fueron observadas de manera estable a cualquier energía deseada del rayo incidente.

En las siguientes figuras se representa el proceso de la preparación de las muestras para su observación en el microscopio.

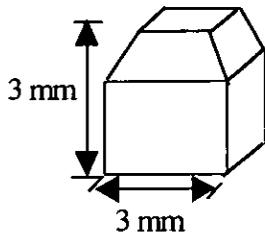
- I. Se utiliza una barra de latón como base para colocar la muestra



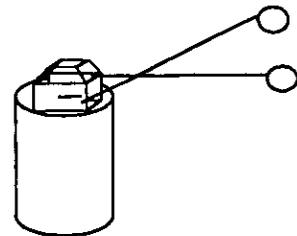
- II. Con pinzas se toma la muestra y se realizan los cortes en un microtomo



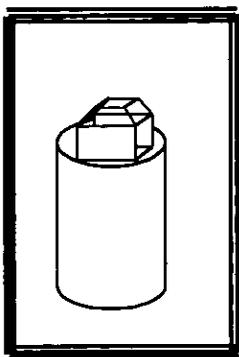
- III. Obtener mediante el corte una muestra de forma piramidal



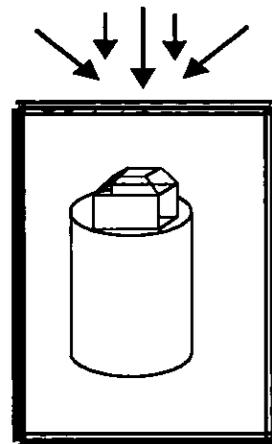
- IV. Se fija la muestra en la base de latón



- 5) Se introduce en una cámara de evaporación para depositar una película conductora oro.



- VI. Finalmente se analiza en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).



La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) fue llevada a cabo en un microscopio marca JEOL modelo JMS-5200 en el modo de electrones secundarios a 25 Kev, como el que se muestra en la figura 4.4.

Cuando el haz enfoca al espécimen, son colectados los electrones secundarios, retrodispersados o fotones emitidos que generan una señal (barrida en sincronía con el haz), dando origen a una imagen que es réplica de la muestra.



Figura 4.4 Microscopio Electrónico de Barrido (Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México).

En las tablas 4.3 a la 4.6 se presenta la relación de las dimensiones de las microprobetas para los diferentes porcentajes de Resina epóxica y endurecedor. En cada una de las tablas, la columna denominada " No. de cilindro" significa que el cilindro No. 1 (97 % resina epóxica + 3 % endurecedor) se metió a irradiar junto con otros tres cilindros (Nos. 6, 11 y 16) correspondientes a los otros porcentajes. Así para el cilindro (No 2, junto a los cilindros 7, 12 y 17), hasta completar cinco grupos diferentes. La idea consistió en tener cinco muestras diferentes de un mismo porcentaje y evaluar el efecto de la energía por microondas de manera confiable. La columna denominada " No. de espécimen" significa que de cada cilindro se hicieron un número determinado de microprobetas, para ser evaluadas a la compresión.

No. de Cilindro	No. de espécimen	Base (mm)	Atura (mm)
1	1	6.2	16
	2	6.5	17.6
	3	6.2	18.1
2	4	6.2	17.8
	5	6.2	17.1
	6	6.2	18.8
3	7	6.4	17.7
	8	6.2	18.1
	9	6.3	18.6
4	10	6.4	17.4
	11	6.3	18.3
	12	6.3	18.5
	13	6.2	18.1
5	14	6.2	18.1
	15	6.1	18.8

Tabla 4.3. Dimensiones de las microprobetas para la mezcla de 97 % Resina epóxica + 3 % Endurecedor.

No. de Cilindro	No. de espécimen	Base (mm)	Atura (mm)
6	16	6.3	18
	17	6.4	17.9
7	18	6.5	18.6
8	19	6.1	18.1
	20	6.1	18.4
	21	6.2	19.9
	22	6.2	17.8
9	23	6	13.9
	24	6.1	13.4
	25	6.1	13.4
	26	6	13.4
10	27	6.1	12
	28	6	13.7
	29	6.2	16.2

Tabla 4.4. Dimensiones de las microprobetas para la mezcla de 97 % Resina Epóxica + 5 % Endurecedor.

No. de Cilindro	No. de espécimen	Base (mm)	Altura (mm)
11	30	6.3	18.7
	31	6.4	18.6
	32	6.3	18.3
12	33	6.1	14.1
	34	6.4	13.9
	35	6.2	13.7
	36	6.3	13.4
13	37	6.2	13.8
	38	6	13.8
	39	6	13
14	40	6.4	19
	41	6.5	19.2
	42	6.6	19.7
	43	6.1	18.4
15	44	6.5	18.9
	45	6.3	18.7
	46	6.4	19
	47	6.4	18.7

Tabla 4.5 Dimensiones de las microprobetas para la mezcla de 93 % Resina epóxica + 3 % endurecedor.

No. de Cilindro	No. de espécimen	Base (mm)	Altura (mm)
16	48	6.5	19
	49	6.2	18.3
	50	6.3	17.7
	51	6.5	18.2
17	52	6.4	18.9
	53	6.3	18.5
	54	6.4	18.7
	55	6.3	19.1
18	56	6.3	18.8
	57	6.2	17.9
	58	6.4	18.1
19	59	6.1	18.9
	60	6.1	19.1
	61	6.2	18.7
	62	6.2	18.6
20	63	6.2	18.2
	64	6.5	18.2
	64	6.3	18.1

Tabla 4.6. Dimensiones de las microprobetas para la mezcla 95 % Resina epóxica + 5 % endurecedor.

CAPITULO V

RESULTADOS

5.1 MORFOLOGÍA DE LAS MEZCLAS

En la evaluación morfológica de cada una de las mezclas se contemplaron los siguientes aspectos:

- 1) Tamaño de las partículas
- 2) Tamaño de los hoyos
- 3) Formación de grietas

En general las mezclas elaboradas por el *método número 2* (4 minutos en modo HIGH y un minuto en el LOW) presentan mayor dispersión de las fases; es posible observar diferentes tamaños de partículas, así como hoyos de tamaños muy grandes.

Para la mezcla con el 3 % de endurecedor procesada por el método 2, se tuvo una mezcla en donde apenas comenzaba la polimerización, representada por la gran cantidad de hoyos presentes (con tamaños hasta de 250 μm) y la falta de homogeneidad superficial, (fig. 5.1).

Cuando se incrementó la cantidad de endurecedor al 5 %, la morfología cambió, presentándose un menor número de hoyos, pero con tamaños similares a los de la mezcla del 3 %. Se observan regiones más homogéneas, indicio del comienzo de la polimerización entre los dos componentes poliméricos, además de la presencia de algunas partículas de tamaños pequeños (entre 10 y 40 μm), (fig. 5.2).

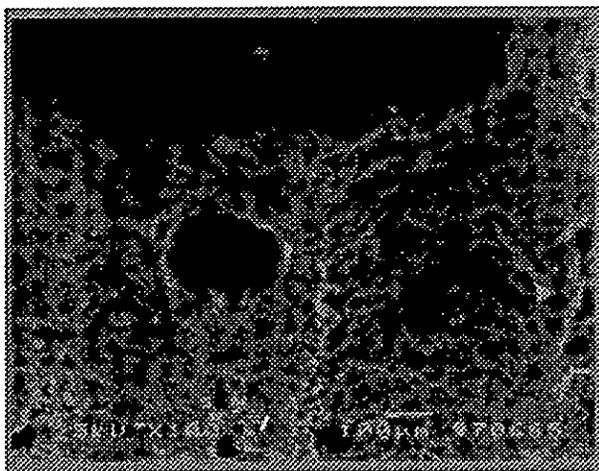


Figura 1 Fotomicrografía de la mezcla de 97 % resina epóxica + 3 % endurecedor, curada por el método 2.

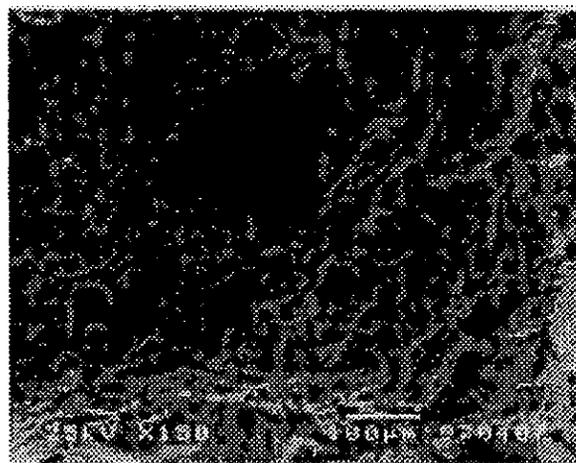


Figura 2 Fotomicrografía de la mezcla de 95 % resina epóxica + 5 % endurecedor, curada por el método 2.

Para las mezclas con el 7 % de endurecedor, el número de partículas se incremento considerablemente con tamaños entre 10 y 20 μm (menores al de la mezcla con 5% de endurecedor). El mayor contenido de endurecedor permitió tener un mayor número de enlaces moleculares para reaccionar con la resina epóxica, manifestado en la formación de un número mayor de partículas. Algo importante de señalar, es la formación casi esférica de hoyos, menores a 70 μm , (fig. 5. 3).

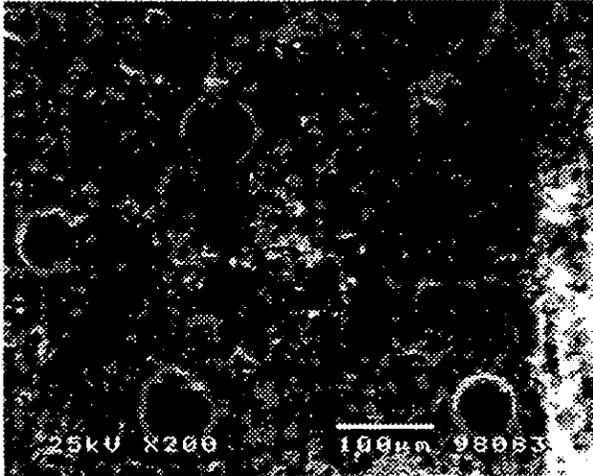


Figura 5.3 Fotomicrografía de la mezcla de 93 % resina epóxica + 7 % endurecedor, curada por el método 2.



Figura 5.4 Fotomicrografía de la mezcla de 90 % resina epóxica + 10 % endurecedor, curada por el método 2.

Finalmente, cuando se tiene un 10 % de endurecedor en las mezclas, el número de partículas aumentó considerablemente. Los tamaños fueron similares a los de las mezclas con 7 % de endurecedor, indicativo de la continuación del proceso de polimerización. Respecto al número de hoyos, se puede observar una disminución (la menor de todos los porcentajes) con tamaños menores a 50 μm , (fig. 5. 4).

Este tipo de mezclas cumplen la condición de tener hoyos menores a 100 μm , que evitan el alojamiento de bacterias, cuyo tamaño mínimo es del orden de 100 μm . Sin embargo, la polimerización no ha sido completada ya que existe una polidispersidad en el tamaño y forma de las partículas.

Conforme a las fotomicrografías, se realizó el estudio tanto del tamaño de hoyos y partículas como del número de los mismos respectivamente. La evaluación contempló el diámetro promedio de cada una de los hoyos en base a una medición directa sobre la micrografía (*el diámetro se mide en la parte más larga del hoyo, de la misma manera de mide el tamaño de las partículas*).

Mezclas Resina epóxica + endurecedor (%)	No de hoyos	Diámetro promedio (μm)	No. de partículas	Diámetro promedio (μm)
97 - 3	25	49	3	35
95 - 5	16	47	5	36
93 - 7	12	40	30	18
90 - 10	10	22	40	16

Tabla 5.1 exhibe el número de hoyos por mezcla, así como su diámetro promedio.

La marcada heterogeneidad de las mezclas curadas por el método 2, puede adjudicarse a los tiempos y potencia empleados. Al parecer el suministrar primero energía por microondas a potencia elevada (500 watts) y luego a menor valor (90 watts) no permite completar la polimerización entre los componentes poliméricos; se requiere de prolongar el tiempo para un modo de baja potencia, como el caso del método 1.

En términos generales, la morfología presentada por las mezclas elaboradas por el método 1 (12 minutos en el modo LOW y 2 minutos en el HIGH) presenta una mayor polidispersidad de partículas, y la escasa presencia de hoyos, además de la ausencia de grietas (la ausencia de grietas indica que el material no es "frágil" a la compresión).

Para la mezcla con el 3 % de endurecedor, se observa una polimerización no completada, ya que existen regiones de entrecruzamiento (unión de enlaces moleculares) entre las componentes poliméricas (líneas alargadas en la figura 5.5), además de partículas de formas y tamaños diversos, matriz de resina epóxica.

Se puede observar también la presencia de hoyos, algunos de poca profundidad pero otros no, como el localizado en el centro de la figura.



Figura 5.5 Fotomicrografía de la mezcla de 97 % resina epóxica + 3 % endurecedor, curada por el método 1.

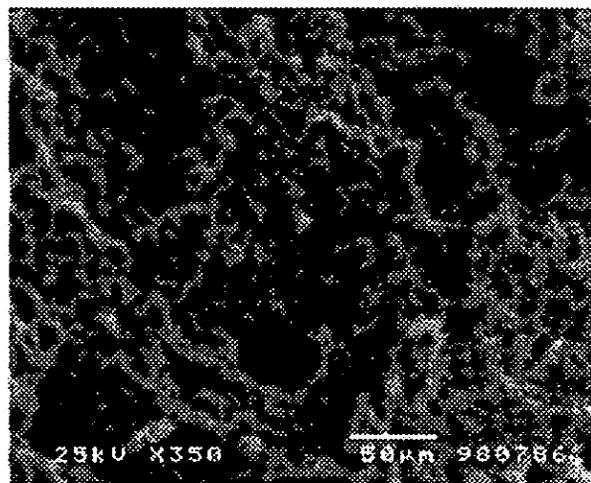


Figura 5.6 Fotomicrografía de la mezcla de 95 % resina epóxica + 5 % endurecedor, curada por el método 1.

Al aumentar el contenido de endurecedor al 5 %, el número de hoyos es mínimo con tamaños menores a 50 μm . La unión molecular entre los componentes de la mezcla empieza a darse de manera paulatina, ya que existe un mayor número de partículas (fig. 5.6) de tamaños menores a 20 μm y de formas variadas.

La ausencia de hoyos, pero una polidispersidad de partículas de tamaño y forma variada, se presentó cuando se aumentó el contenido de endurecedor al 7 %. El aumento de la cantidad de endurecedor permite que la polimerización vaya completándose, aumentando el número de uniones moleculares, con la formación de partículas de tamaños menores de 20 μm , (fig.5.7)

Finalmente para el máximo contenido de endurecedor (10 %), la polimerización fue completada, ya que la superficie es muy homogénea, sin la presencia de hoyos y una distribución uniforme de partículas, con tamaños menores a 15 μm (fig. 5.8).

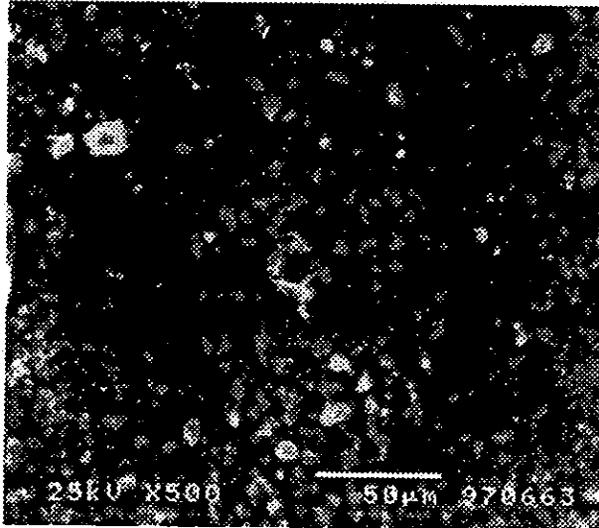


Figura 5.7 Fotomicrografía de la mezcla de 93 % resina epóxica + 7 % endurecedor, curada por el método 1.

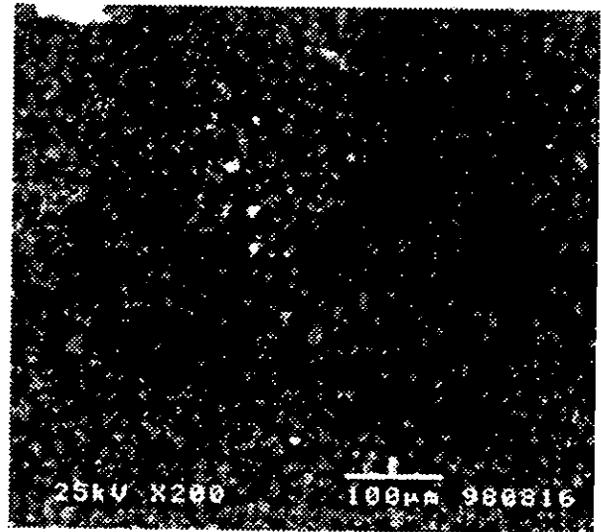


Figura 5.8 Fotomicrografía de la mezcla de 90 % resina epóxica + 10 % endurecedor, curada por el método 1.

5.2 PRUEBA MECÁNICA DE COMPRESIÓN

Las tablas de la 5.2 a la 5.9 muestran los valores obtenidos de la prueba mecánica de compresión que se realizó a cada una de las 65 microprobetas (bloques rectangulares) de los cuatro diferentes grupos de mezclas de Resina epóxica y Endurecedor.

No. de Cilindro	No. de espécimen	Esfuerzo a la Cedencia (MPa)	Esfuerzo al rompimiento (MPa)	% Deformación a la Cedencia	% Deformación al rompimiento
1	1	58.4	58.4	0.92	0.92
	2	55.9	55.9	0.92	0.92
	3	56.0	56.0	0.89	0.89
2	4	72.1	72.1	1.30	1.30
	5	68.4	68.4	1.29	1.29
	6	71.8	72.8	1.00	1.08
	7	67.3	67.3	1.42	1.42
3	8	56.6	60.2	1.19	7.09
	9	57.5	64.7	1.42	7.32
	10	58.7	65.0	1.37	7.75
4	11	53.4	53.4	0.93	0.93
	12	56.1	56.1	0.29	0.29
	13	54.7	54.7	0.23	0.23
	14	63.5	63.5	0.26	0.26
5	15	173.5	173.5	0.74	0.74
	16	67.4	67.4	0.75	0.75
	17	71.9	71.9	0.72	0.72
	18	70.0	70.0	0.81	0.81

Tabla 5.2 Datos de la prueba de compresión de las mezclas de 97% resina epóxica + 3% endurecedor

Es posible observar en la tabla 5.2, un valor máximo de esfuerzo a la cedencia de 173.5 MPa (especimen 15 del cilindro 5) y un valor mínimo de 53.4 MPa (especimen 11 del cilindro 4). Bajo la consideración de descartar el valor máximo y el mínimo obtenidos, existe un intervalo de 54.7 a 72.1 MPa en donde se localizan los valores para todas las mezclas. La variación entre el valor máximo y el mínimo de este intervalo de confianza es

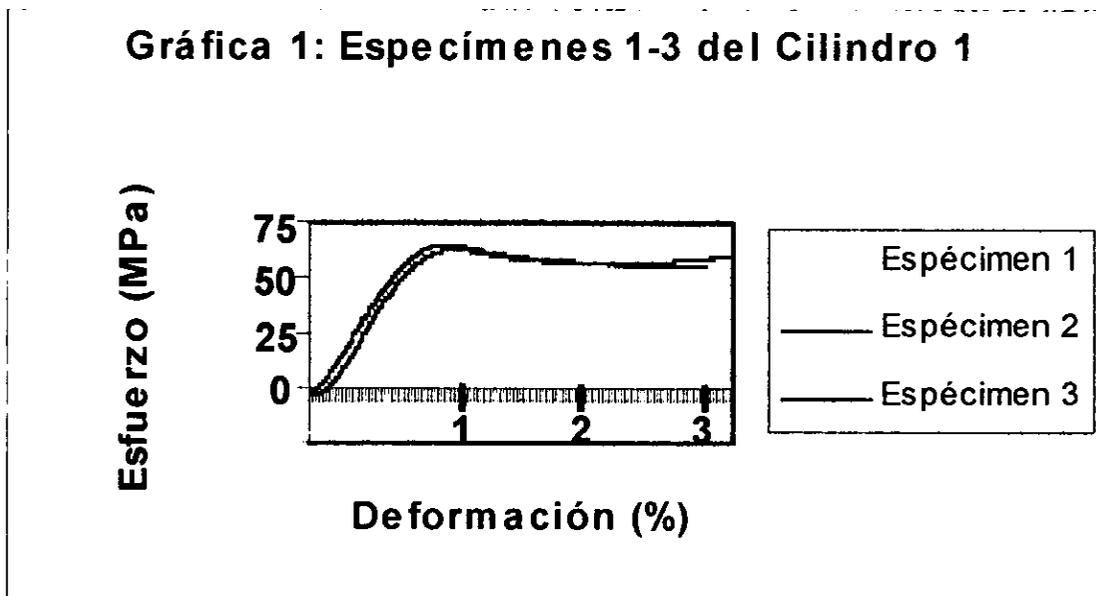
de tan sólo del 24.1%. Existen además una variación en la deformación de 0.23 a 7.75 % (gráficas 1 a la 5).

De acuerdo a los diferentes tipos de resina epóxica reportadas en la literatura¹⁰ el valor para la fuerza de compresión es entre 10 y 125 MPa; es decir las probetas obtenidas con el 3% de endurecedor son un -% mayores en valor.

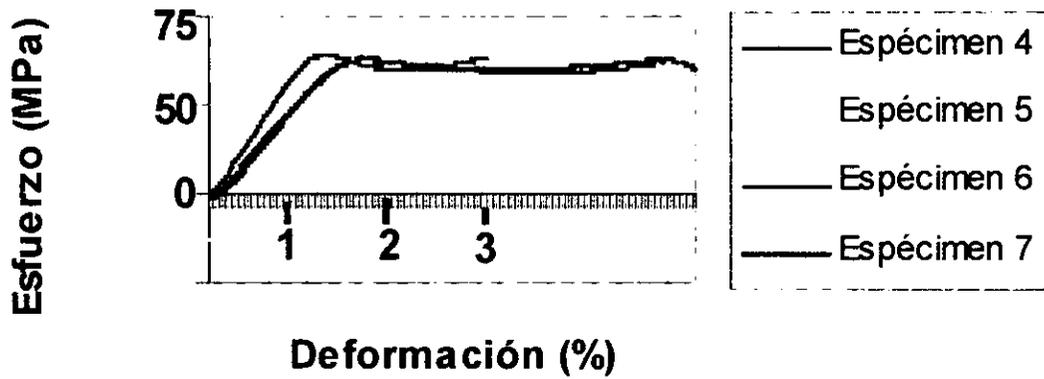
Cabe destacar que el esfuerzo después de la cedencia se mantiene constante, lo cual permite tener muy poca deformación al rompimiento, entre el 0.23 y el 1.42 %, con excepción de los especímenes 8, 9 y 10 del cilindro 3, cuyos valores de deformación se encuentra arriba de 7 %.

Deformaciones muy pequeñas en compresión implican tener materiales muy resistentes a la compresión, como es el caso de las mezclas con el 3 % de endurecedor. Pensando que el tamaño de una base para dentadura es de aproximadamente 2.5 cm, la compresión para una mordedura de 72.1 MPa (valor máximo de la tabla) sería tan sólo de 0.3 mm (tomando el valor máximo del 1.42 % de deformación a la ruptura).

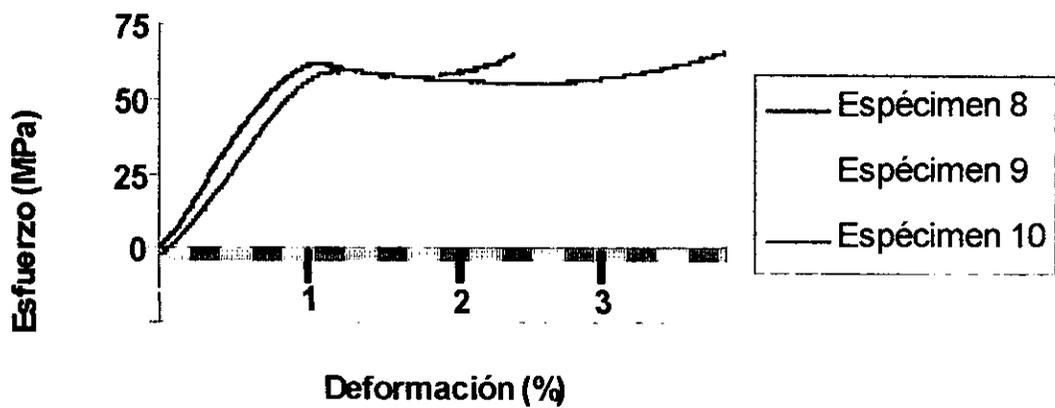
Las gráficas 1-5, muestran las curvas de Esfuerzo vs Deformación de la prueba mecánica de compresión, para las mezclas de 97% resina epóxica + 3% endurecedor.



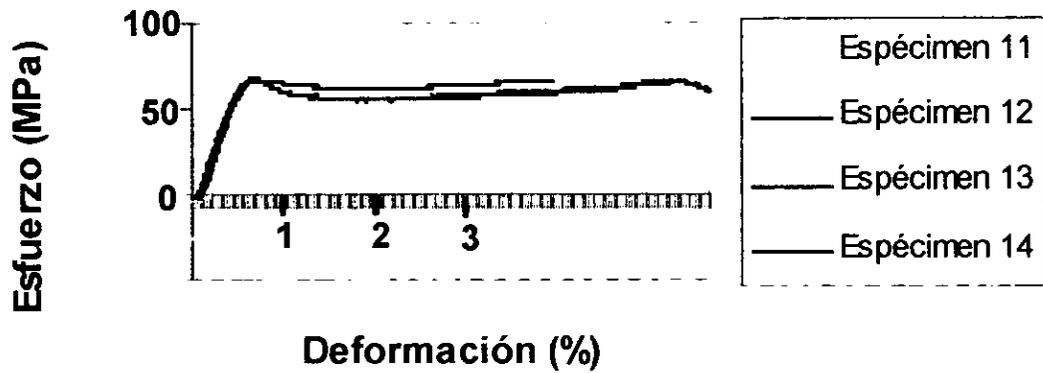
Gráfica 2: Especímenes 4-7 del Cilindro 2.



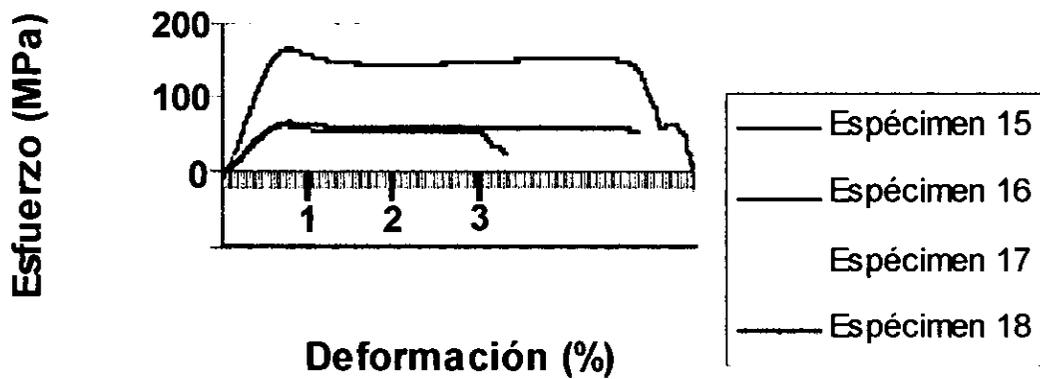
Gráfica 3: Especímenes 8-10 del Cilindro 3.



Gráfica 4: Especímenes 11-14 del cilindro 4.



Gráfica 5: Especímenes 15-18 del Cilindro 5.



En la tabla 5.3, correspondiente a las mezclas con 5 % de endurecedor, descontando el esfuerzo máximo a la cedencia de 77.4 MPa (espécimen 23 cilindro 7) el mínimo de 25.0 MPa (espécimen 20 del cilindro 6), el intervalo de confianza sería entre 26.4 y 76.7 MPa; existiendo por tanto una diferencia entre ambos valores del 65.5 %. Se observa que ésta diferencia es mayor a la del 24.1 % para las mezclas con el 3 % de endurecedor.

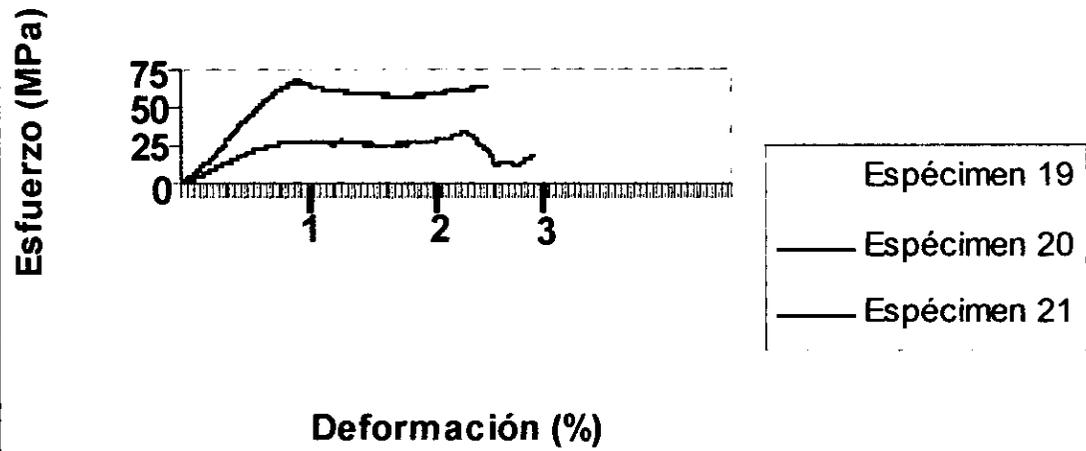
Respecto a la deformación para estas mezclas (gráficas 6 a la 10), se puede observar un intervalo: del 0.87 al 2.40 % de deformación al rompimiento, con excepción de los especímenes 19 y 20 del cilindro 6, cuyos valores están por arriba del 4 %.

La deformación al rompimiento de éstas mezclas (0.87 al 2.40 %) son mayores a las encontradas para las mezclas con 3 % de endurecedor (0.23 al 1.42 %). Sin embargo el valor del 2.40 % de deformación es todavía muy aceptable para la fabricación de una base para dentadura, ya que no causaría una deformación mayor a 0.6 mm.

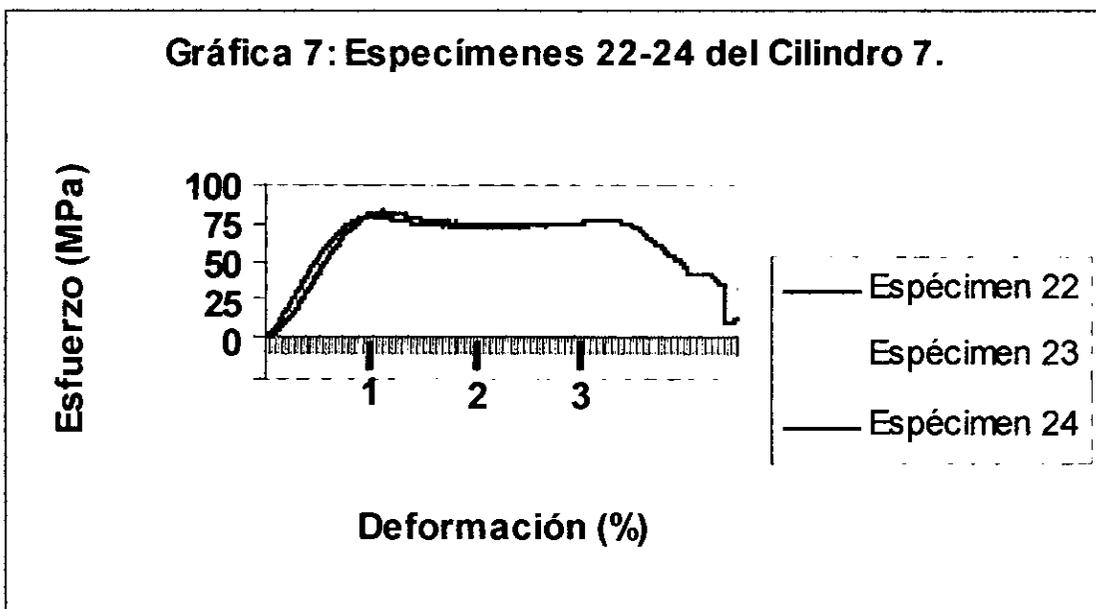
No. de Cilindro	No. de espécimen	Esfuerzo a la Cedencia (MPa)	Esfuerzo al rompimiento (MPa)	% Deformación a la Cedencia	% Deformación al rompimiento
6	19	26.4	30.1	1.15	11.04
	20	25.0	29.9	1.03	4.11
	21	62.4	62.4	0.91	0.91
7	22	73.6	73.6	0.98	0.98
	23	77.4	77.6	1.13	1.20
	24	76.7	76.7	0.99	0.99
8	25	57.6	57.6	0.88	0.88
	26	58.6	58.6	1.06	1.06
	27	54.3	54.3	0.87	0.87
9	28	70.5	70.5	0.96	2.40
	29	68.3	68.3	1.08	0.96
	30	71.0	71.0	1.02	1.02
	31	75.4	75.4	0.98	0.98
10	32	75.8	75.8	0.97	0.97
	33	61.0	61.0	0.91	0.91

Tabla 5.3 Datos de la prueba de compresión de las mezclas de 95 %resina epóxica + 5 %endurecedor.

Gráfica 6: Especímenes 19-21 del Cilindro 6.



Gráfica 7: Especímenes 22-24 del Cilindro 7.



Gráfica 8: Especímenes 25-27 del Cilindro 8.

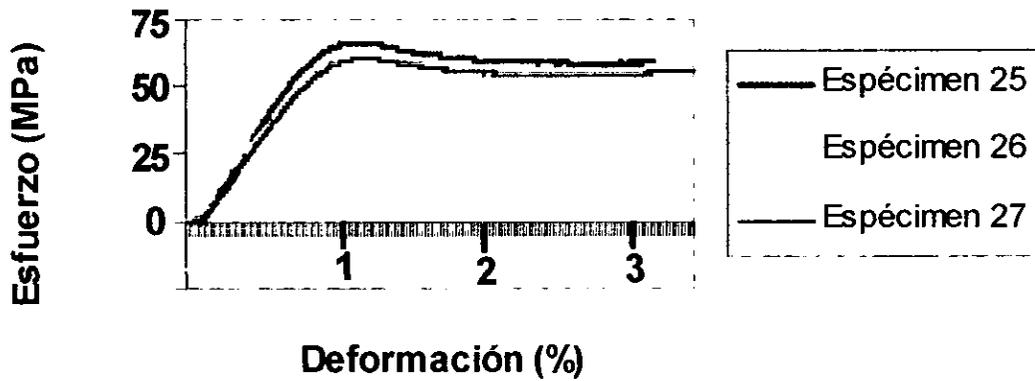
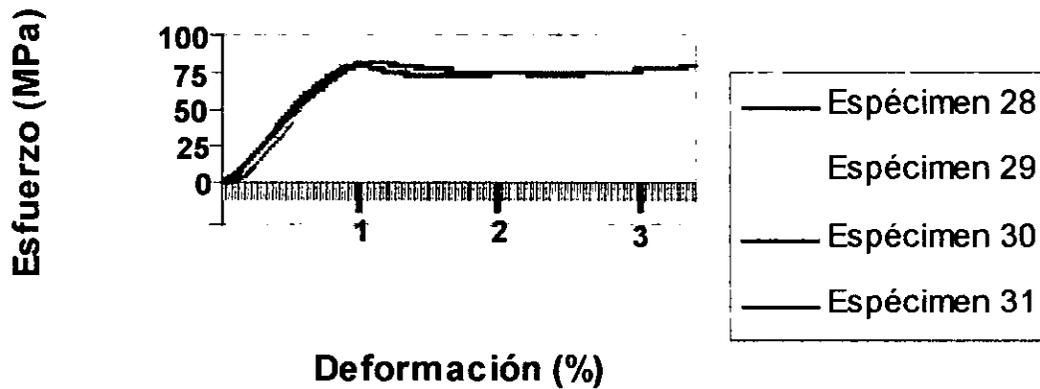
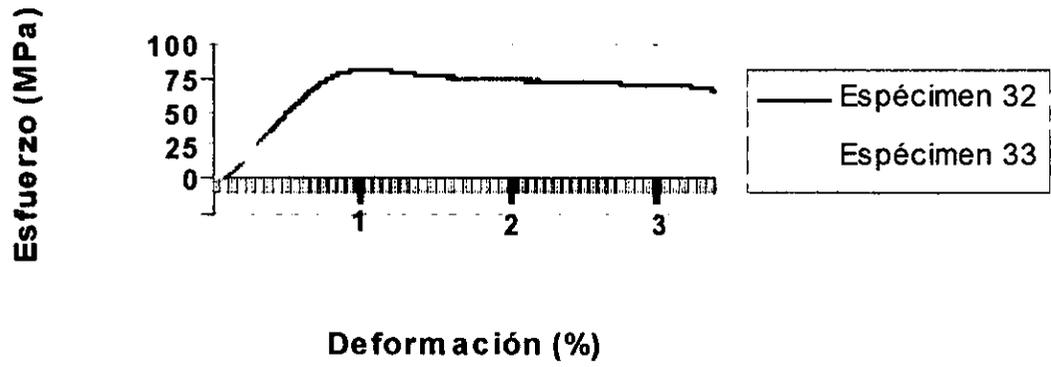


Gráfico 9: Especímenes 28-31 del Cilindro 9.



Gráfica 10: Especímenes 32-33 del Cilindro 10.



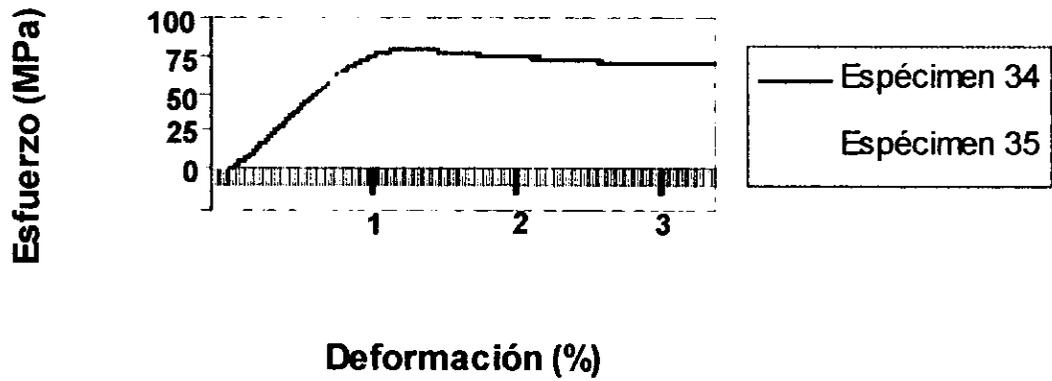
No. de Cilindro	No. de espécimen	Esfuerzo a la Cedencia (MPa)	Esfuerzo al rompimiento (MPa)	%Deformación a la Cedencia	% Deformación al rompimiento
11	34	70.9	70.9	1.04	1.04
	35	56.6	56.6	0.85	0.85
12	36	68.6	68.6	0.96	0.96
13	37	72.4	72.5	1.10	1.14
	38	28.4	28.4	0.96	1.04
	39	24.4	24.4	0.84	0.84
	40	69.9	69.9	1.00	1.00
14	41	75.3	75.3	1.36	1.36
	42	73.5	73.5	1.34	1.34
	43	77.3	78.1	1.06	1.12
	44	78.6	78.7	2.69	1.13
15	45	63.4	65.2	1.61	6.02
	46	69.8	69.9	2.49	2.66
	47	70.9	70.9	2.75	2.75

Tabla 5.4 Datos de la prueba de compresión de las mezclas de 93 % resina epóxica + 7% endurecedor.

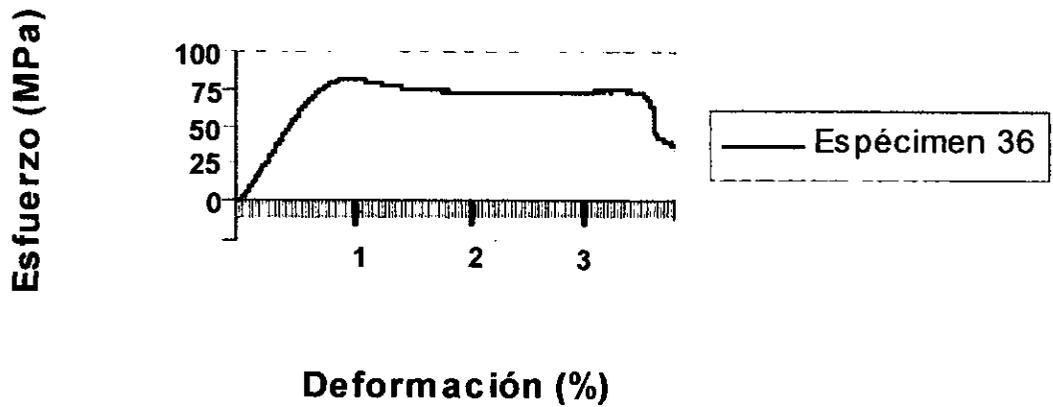
Conforme a la tabla 5.4, se observa que los valores para el esfuerzo a la cedencia se encuentran en el intervalo de 77.3 MPa a 28.4 MPa, descartando el valor máximo y el mínimo. La diferencia entre ambos valores es del 63.2 %, comparable al de las mezclas con el 5 % de endurecedor (65.5 %).

En la deformación al rompimiento, existe un intervalo mayor que las mezclas con el 3 ó el 5 % de endurecedor, que va de 0.85 % al 2.75 %; (gráficas 11 a la 15), valor que no afectaría en lo más mínimo a la deformación de una base para dentadura.

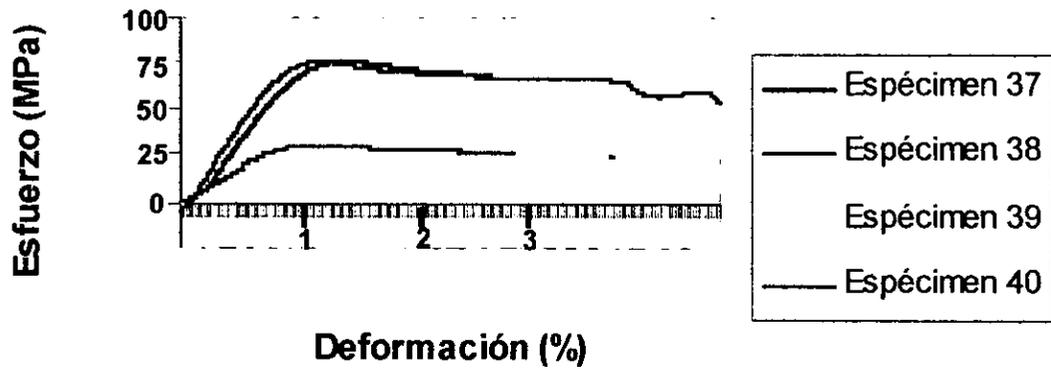
Gráfica 11: Especímenes 34-35 del Cilindro 11.



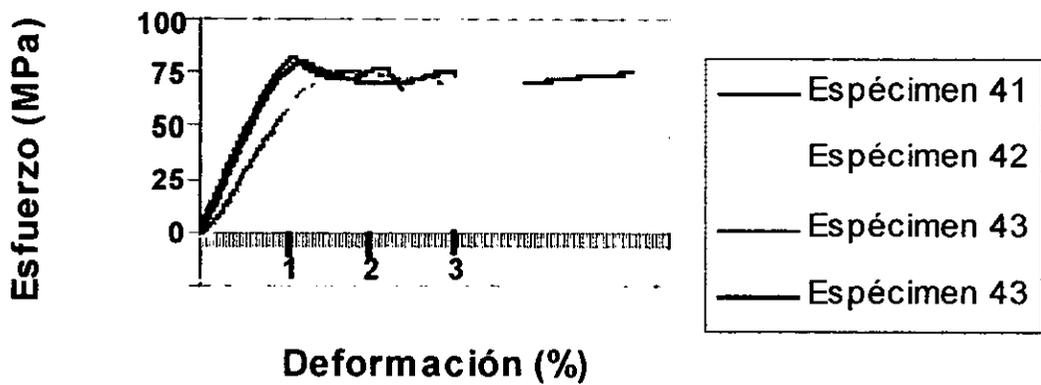
Gráfica 12: Especímen 36 del Cilindro 12.



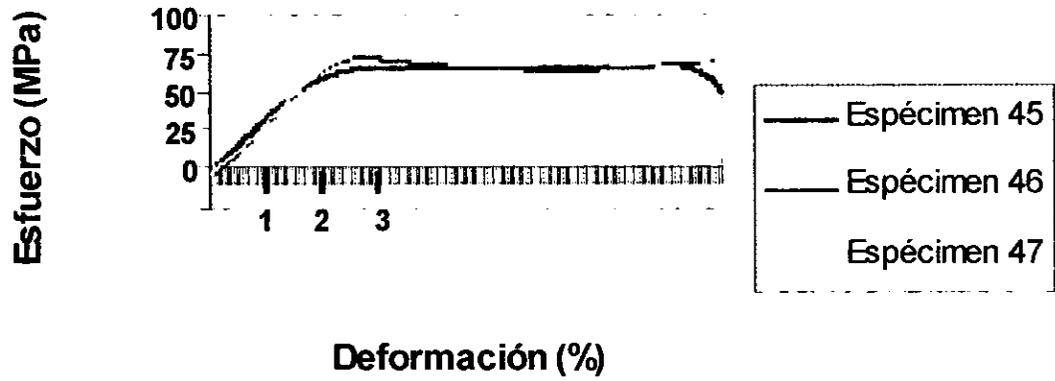
Gráfica 13: Especímenes 37-40 del Cilindro 13.



Gráfica 14: Especímenes 41-44 del Cilindro 14.



Gráfica 15: Especímenes 45-47 del Cilindro 15.



No. de cilindro	No. de espécimen	Esfuerzo a la Cedencia (MPa)	Esfuerzo al rompimiento (MPa)	% Deformación a la Cedencia	% Deformación al rompimiento
16	48	60.7	60.7	0.82	0.82
	49	60.3	60.6	0.79	6.00
	50	60.0	65.1	0.79	6.48
	51	59.2	60.9	0.71	6.00
17	52	75.0	75.0	0.77	0.77
	53	74.4	74.4	0.73	0.73
	54	76.5	76.5	0.75	0.75
	55	73.4	73.4	0.75	0.75
18	56	62.2	62.6	0.68	0.68
	57	64.9	64.9	0.67	0.67
	58	59.1	61.6	0.75	6.54
19	59	60.7	60.7	0.79	0.79
	60	58.9	58.9	0.65	0.65
	61	56.5	56.5	0.77	0.77
	62	61.3	64.4	0.65	6.28
20	63	76.4	76.4	0.84	0.84
	64	73.0	73.0	0.76	0.76
	65	79.2	79.2	0.80	0.80

Tabla 5.5 Datos de la prueba de compresión de las mezclas de 90% resina epóxica + 10% endurecedor.

Finalmente, en la tabla 5.5, correspondiente a las mezclas con 10 % de endurecedor, es posible observar un comportamiento estable en valores. En donde el intervalo para el esfuerzo a la cedencia, se encuentran los valores que van de 76.5 MPa a 58.9 MPa, es decir tan solo el 23.0 % de diferencia entre el valor máximo y el mínimo. Valor muy parecido al de las mezclas con el 3 % de endurecedor, del 24.1 %.

Analizando los porcentajes de diferencia entre el valor máximo y el mínimo para el esfuerzo a la cedencia, de todas las mezclas, puede establecerse un porcentaje de error entre el 23.0 % y el 65.5 %. Esta variación en valores puede adjudicarse a la energía por microondas suministrada por el horno, en donde únicamente se pueden operar dos modos: el LOW (90 watts) y el HIGH (500 watts); es decir, no se tiene un control adecuado

de la polimerización.

A pesar de las limitaciones del horno de microondas, es posible obtener con el 10 % de endurecedor una mayor estabilidad mecánica, resultado de la adecuada polimerización entre la resina epóxica y el endurecedor. Es posible, además, obtener un intervalo de deformación al rompimiento del 0.65 % al 6.54 % (gráficas 16 a la 20); es decir, para una mordedura de 76.5 MPa, sólo se reduciría la base para dentadura 1.6 mm.

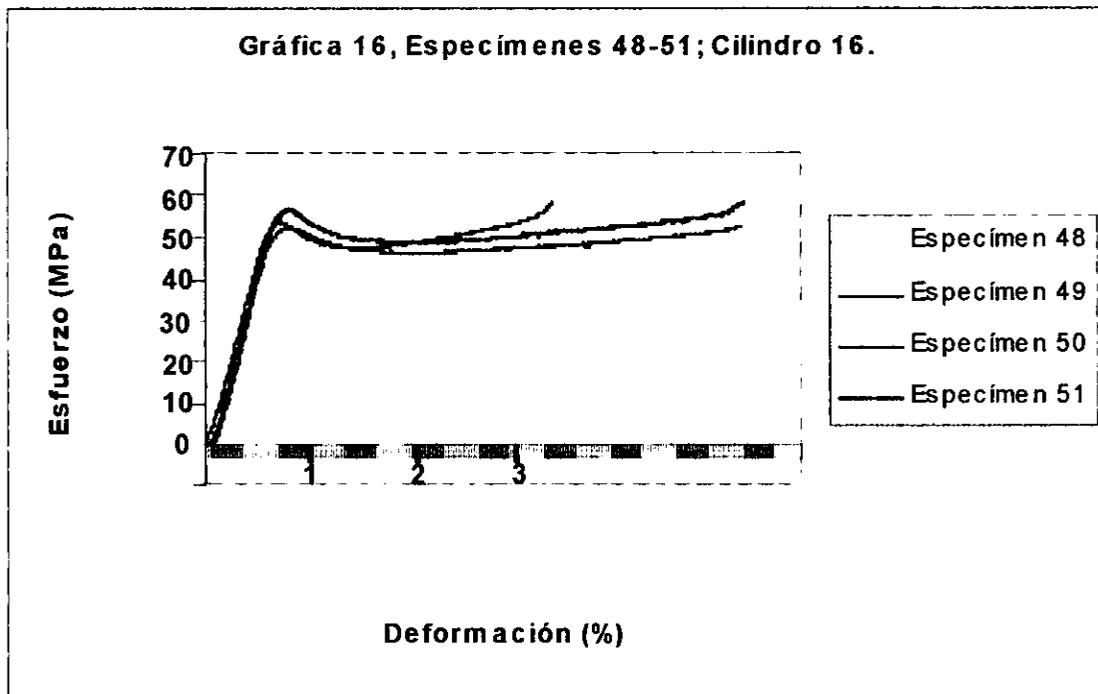


Gráfico 17: Especímenes 52-55 del Cilindro 17.

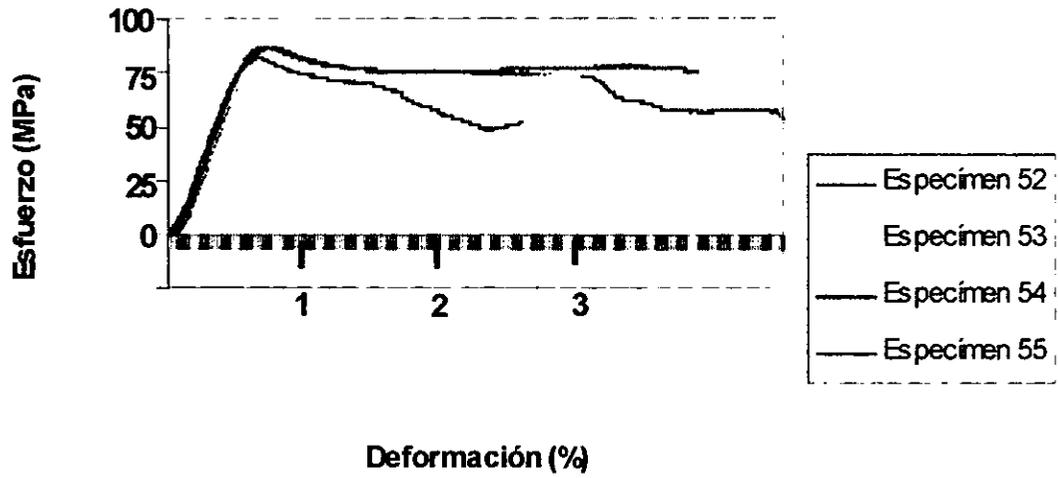


Gráfico 18: Especímenes 56-58; Cilindro 18.

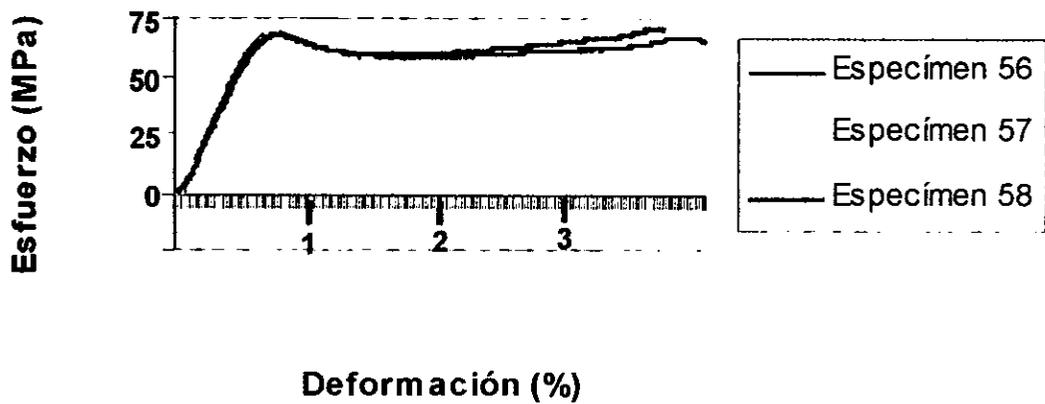


Gráfico 19: Especímenes 59-62 del Cilindro 19.

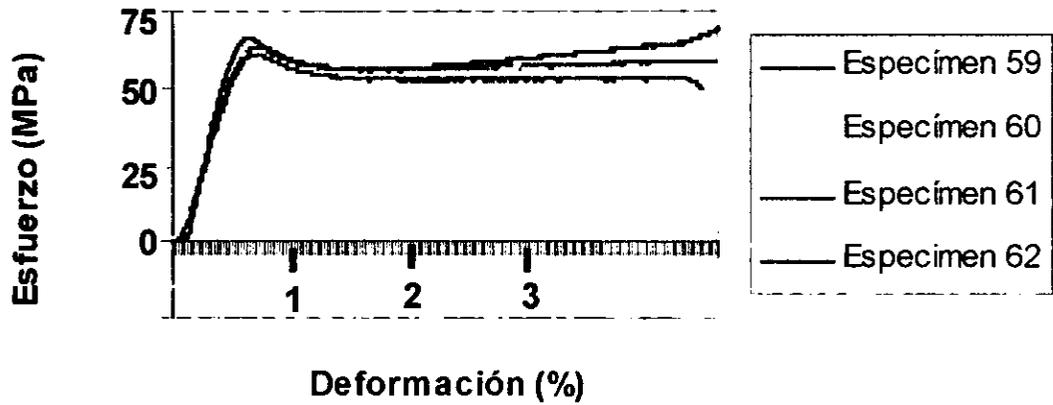
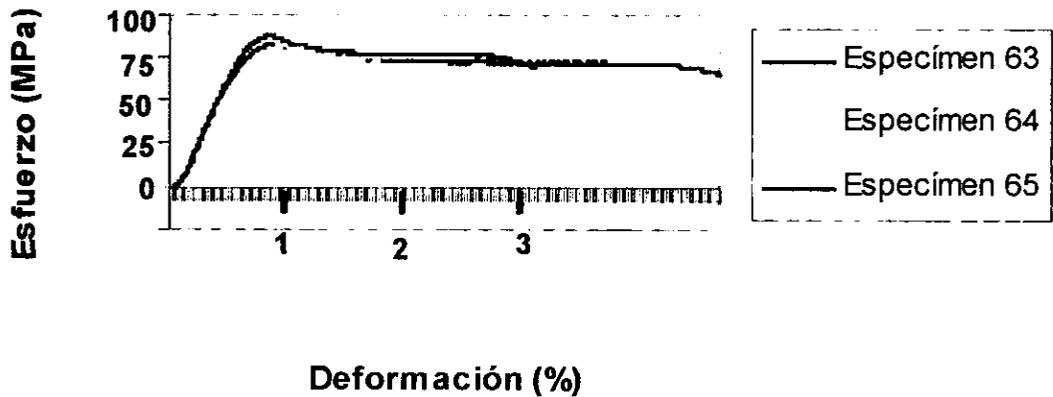


Gráfico 20: Especímenes 63-65 del Cilindro 20.



Las tablas de la 5.6 a la 5.9, resumen los promedios proporcionados por la trasducción directa de la compresión a la computadora, para los especímenes de cada uno de los cilindros.

No. de Cilindro	No. de especímenes	Esfuerzo a la Cedencia (MPa)	Esfuerzo al rompimiento (MPa)	% Deformación a la Cedencia	% Deformación al rompimiento
1	1-3	56.8	56.8	0.91	0.91
2	4-7	69.9	70.1	1.25	1.27
3	8-10	57.6	63.3	1.33	7.38
4	11-14	56.9	56.9	0.43	0.43
5	15-18	38.3	38.3	0.30	0.30

Tabla 5.6 Promedio para los datos de compresión de las mezclas de 97% resina epóxica + 3% endurecedor.

No. de Cilindro	No. de especímenes	Esfuerzo a la Cedencia (MPa)	Esfuerzo al rompimiento (MPa)	% Deformación a la Cedencia	% Deformación al rompimiento
6	19-21	37.9	40.8	1.03	5.36
7	22-24	75.9	76.0	1.03	1.06
8	25-27	56.8	56.8	0.93	0.93
9	28-31	71.3	71.3	1.00	1.00
10	32-33	68.4	68.4	0.94	0.94

Tabla 5.7 Promedio para los datos de compresión de las mezclas de 95% resina epóxica + 5% endurecedor.

No. de Cilindro	No. de especímenes	Esfuerzo a la Cedencia (MPa)	Esfuerzo al rompimiento (MPa)	% Deformación a la Cedencia	% Deformación al rompimiento
11	34-35	63.8	63.8	0.95	0.95
12	36	68.6	68.6	0.96	0.96
13	37-40	48.8	48.8	0.98	0.90
14	41-44	76.2	76.4	1.21	1.24
15	45-47	68.0	68.7	2.28	3.81

Tabla 5.8 Promedio para los datos de compresión de las mezclas de 93% resina epóxica + 7% endurecedor

No. de Cilindro	No. de especímenes	Esfuerzo a la Cedencia (MPa)	Esfuerzo al rompimiento (MPa)	% Deformación a la Cedencia	% Deformación al rompimiento
16	48-51	60.0	61.8	0.78	4.82
17	52-55	74.8	74.8	0.75	0.75
18	56-58	62.1	62.9	0.70	2.63
19	59-62	59.4	60.1	0.72	2.13
20	63-65	76.2	76.2	0.80	0.80

Tabla 5.9 Promedio para los datos de compresión de las mezclas de 90% resina epóxica + 10% endurecedor.

Finalmente, en la tabla 10 se muestran los promedios globales para las mezclas.

Mezcla (%)	Esfuerzo a la Cedencia (MPa)	Esfuerzo al rompimiento (MPa)	% Deformación a la Cedencia	% Deformación al rompimiento
97 R + 3 E	55.9	57.1	0.85	2.06
95 R + 5 E	62.1	62.7	0.99	1.86
93 R + 7 E	65.1	65.3	1.28	1.57
90 R + 10 E	66.5	67.2	0.75	2.23

Tabla 5.10 Promedios globales de los datos de Esfuerzo-Deformación para cada una de las mezclas.

Es posible observar en la tabla 5.9 que conforme aumenta la cantidad de endurecedor en las mezclas, el esfuerzo a la cedencia aumenta, así como el esfuerzo al rompimiento. Existe un aumento del 18.9 % para el valor de esfuerzo a la cedencia y del 17.6 % para el valor de esfuerzo al rompimiento para las mezclas con 10 % de endurecedor respecto a la mezcla con el mínimo porcentaje de endurecedor (3 %).

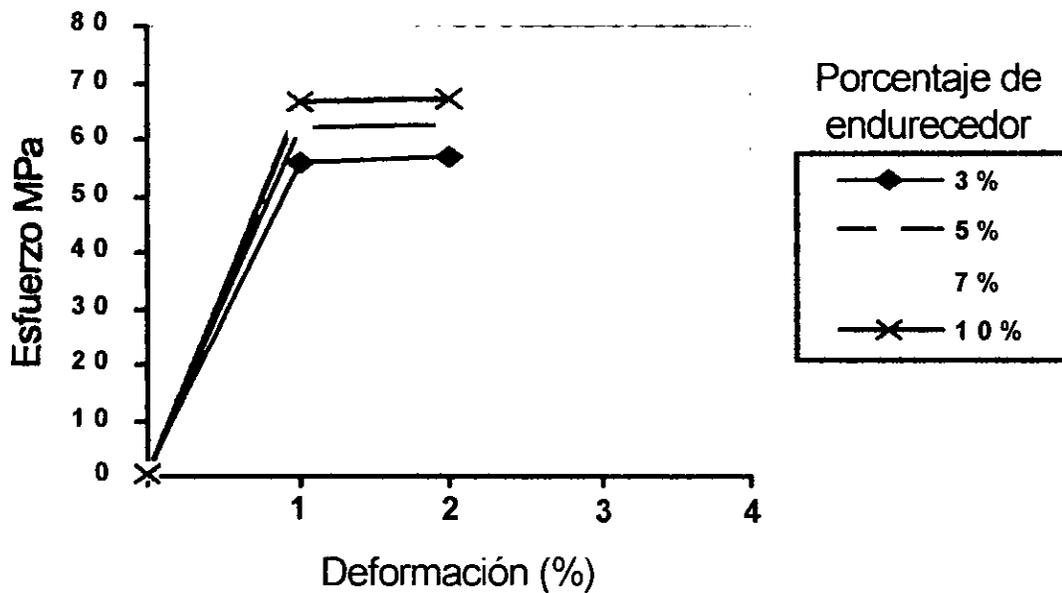
La variación para el porcentaje de deformación es muy irregular, ya que la cedencia aumenta para las mezclas del 5 % de endurecedor, respecto a las del 3 %, sin embargo disminuye para las mezclas de 7 % de endurecedor, para volver a disminuir para las mezclas con el 10 %.

La mínima deformación obtenida a la cedencia fue para la mezcla con 10% de endurecedor, con un valor de 0.75%. Sin embargo, al rompimiento fue la de mayor valor con 2.23 %, aun así, la deformación es mínima.

Para la deformación al rompimiento existen primero una disminución en valores (para el 5 y 7 % de endurecedor), para luego aumentar cuando se cuenta con el 10 % de endurecedor.

En la gráfica 21, es posible argumentar que las mezclas con el 10 % de endurecedor son las más rígidas y además con el mayor intervalo de deformación, características indispensables para la fabricación de bases para dentaduras.

El comportamiento para las mezclas con 3 y 5 % de endurecedor es muy similar a la del 10 %. No así la mezcla con el 7 %, en donde el intervalo de deformación es muy pequeño, de 1.28 a 1.57 %, lo cual generaría una base para dentadura quebradiza.



Gráfica 21 Curvas de Esfuerzo-Deformación para los promedios globales de las mezclas

5.3 RELACIÓN ENTRE LA MORFOLOGÍA Y LA PROPIEDAD MECÁNICA DE COMPRESIÓN

Una vez cuantificada la respuesta a la compresión de las mezclas, se llevo a cabo una nueva caracterización morfológica mediante MEB, ahora sobre el segundo lote de muestras fabricado, con el fin de relacionar los datos obtenidos de la propiedad macroscópica (compresión mecánica) y la microscópica (microscopia MEB) y conocer más en detalle este tipo de materiales dentales.

En primera instancia, para las mezclas con el 3 % de endurecedor (cilindros 1 al 5) la superficie mostró la presencia de hoyos con tamaños menores a 50 μm , así como algunas partículas de formas variadas dispersas en la matriz (resina epóxica). Cabe observar la presencia de grietas de tamaños considerables, que corroboran una vez más que el bajo contenido de endurecedor no genera adecuada polimerización, (las grietas no son deseables ya que debilita al material y lo hace perder resistencia a la compresión).

En la figura 5.10 es presentada la morfología de la superficie correspondiente a las mezclas con el 3 % de endurecedor elaboradas en el cilindro 5, que tuvieron los mayores valores en el esfuerzo a la cedencia (conforme a los resultados obtenidos); se puede observar la presencia de grietas de gran tamaño y muy pocas partículas dispersas, factores que permiten que el material tenga el valor más bajo de todos los porcentajes utilizados para un buen comportamiento a la deformación, con valores en promedio hasta del 2.06 %.

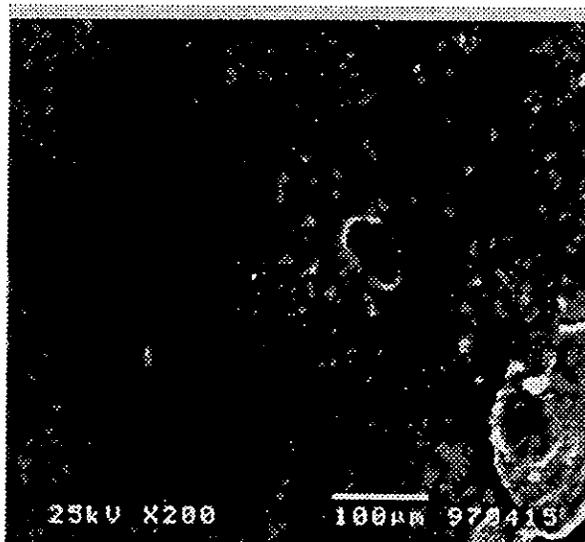


Figura 5.9 Fotomicrografía de la mezcla de 97 % resina epóxica + 3 % endurecedor, correspondiente al cilindro 1.

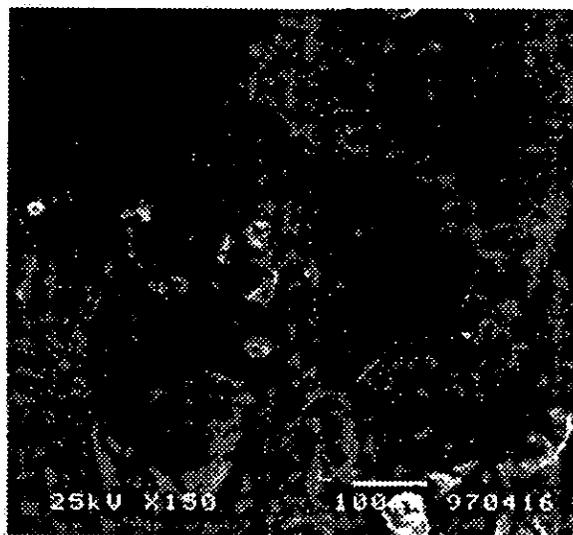


Figura 5.10 Fotomicrografía de la mezcla de 97 % resina epóxica + 3 % endurecedor, correspondiente al cilindro 5.

Al aumentar la cantidad de endurecedor al 5 %, se corroboró la morfología observada para el primer grupo de mezclas fabricadas; es decir, un aumento considerable de partículas de formas y tamaños diversos, así como la paulatina desaparición de los hoyos (fig. 5.11).

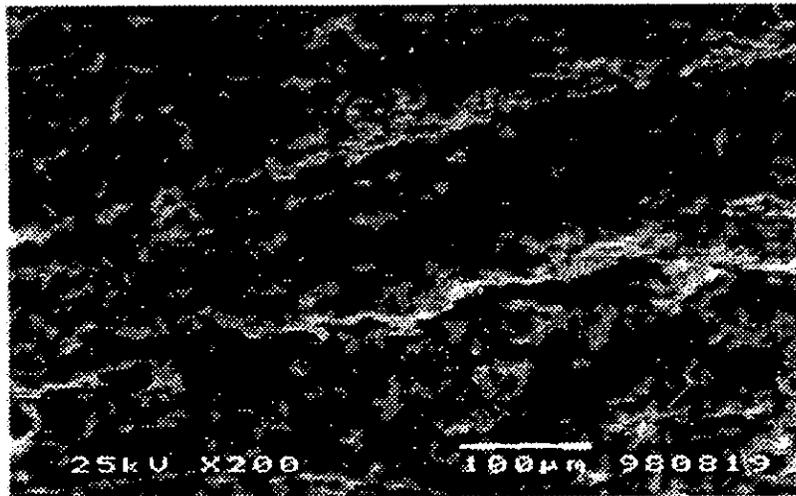


Figura 5.11 Fotomicrografía de la mezcla de 95 % resina epóxica + 5 % endurecedor, correspondiente al cilindro 9.

De acuerdo a la tabla 3, el valor (en promedio) a la deformación al rompimiento es menor que para las mezclas con el 3 %, pero con un valor del esfuerzo a la cedencia mayor, que puede adjudicarse en parte a la ausencia de grietas y a la mayor cantidad de partículas.

Para las mezclas con el 7 % de endurecedor, no se observa la presencia de hoyos, pero sí un número muy considerable de partículas dispersas (fig. 5.12) con tamaños menores a las 16 μm y de formas variadas (fig. 5.13). Cabe recordar que este tipo de mezclas tuvieron el intervalo más pequeño (en promedio) en deformación de todas las mezclas.

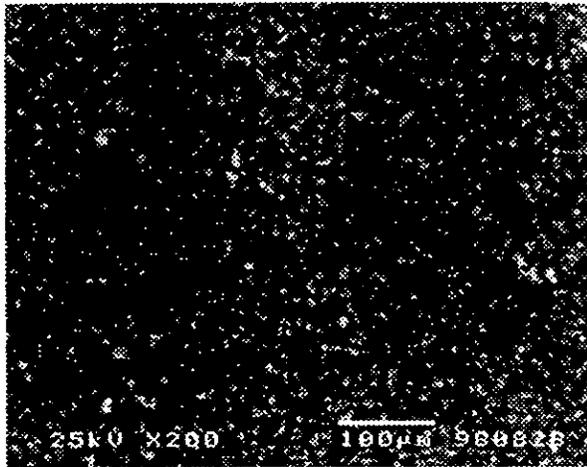


Figura 5.12 Fotomicrografía de la mezcla de 93 % resina epóxica + 7 % endurecedor, correspondiente al cilindro 11.

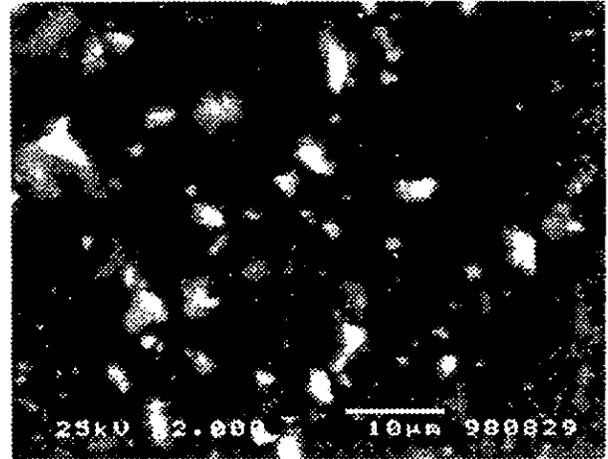


Figura 5.13 Fotomicrografía de la mezcla de 93 % de resina epóxica + 7 % endurecedor, correspondiente al cilindro 11.

Finalmente, cuando se tuvo el máximo contenido de endurecedor, las mezclas presentaron la superficie más homogénea de todas las mezclas, con un número menor de partículas respecto a las mezclas del 7 % (fig. 5.14).

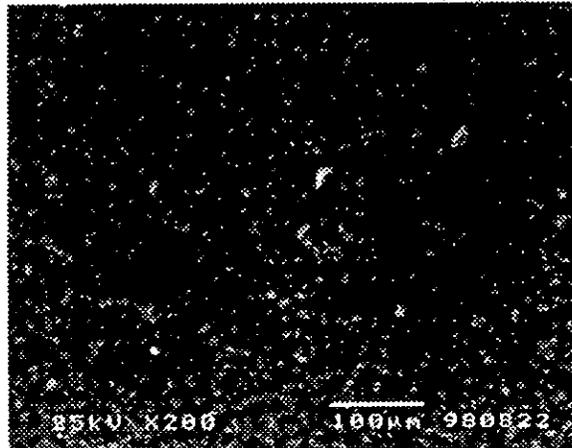


Figura 5.14 Fotomicrografía de la mezcla de 90 % resina epóxica + 10 % endurecedor, correspondiente al cilindro 17.

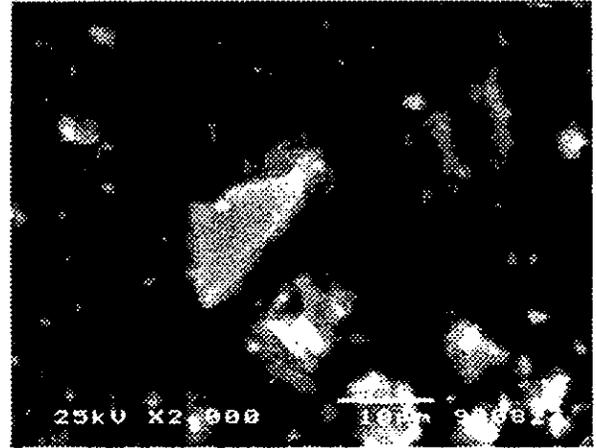


Figura 5.15 Fotomicrografía de la mezcla de 90 % resina epóxica + 10 % endurecedor, correspondiente al cilindro 17.

Haciendo un acercamiento de la superficie se observan partículas de formas diversas y de tamaños hasta de 20 μm (fig. 15), factor que influye para tener el máximo esfuerzo a la cedencia y la máxima deformación al rompimiento de todas las mezclas.

Al comparar el acercamiento proporcionado por esta fotomicrografía, con la correspondiente al 7 % de endurecedor (fig. 5.13), es posible detectar un menor número de partículas y por lo tanto una mayor separación entre ellas. Esto permite tener: un mayor esfuerzo a la cedencia y mayor deformación al rompimiento; es decir, el tener un mayor número de partículas permite que estas actúen como centros de esfuerzo, provocando una menor deformación y acelerando la formación de grietas que provocan el rompimiento, como se puede observar en la gráfica 21 correspondiente al esfuerzo-deformación de promedios globales de las mezclas.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

DISCUSIÓN

En base a los resultados obtenidos es posible cuantificar los alcances del presente trabajo de investigación, y que en un momento determinado formen parte del quehacer científico en el área de materiales dentales.

En primera instancia, se pudo lograr un método eficiente para el curado de resinas epóxicas con endurecedor, mediante el uso de energía por microondas; método utilizado desde 1895 en Japón y Estados Unidos de América, pero no llevado a cabo por ninguna institución nacional, hasta 1994 en el Posgrado de Odontología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Con la metodología desarrollada, se abaratan los costos, en primera instancia por los materiales nacionales utilizados (con un costo sólo del 10 % del valor de importación), por la dosificación de materiales (90/10 % resina/endurecedor). Así como una reducción en el tiempo de curado, de 8 horas a 14 minutos.

En el aspecto científico del trabajo es posible cuantificar los alcances obtenidos:

- a) En primera instancia, conforme al tiempo y potencia utilizados, es posible deducir una escasa polimerización cuando se utiliza potencia "alta" (HIGH) por espacio de 4 minutos y luego "baja" (LOW) por 1 minutos, basándose en el número de hoyos presentes y la escasa homogeneidad de la mezcla. Sin embargo, cuando se aumenta el tiempo en potencia "baja" a 12 minutos y luego 2 minutos en "alta", la morfología se vuelve homogénea con la presencia de partículas.

Al parecer existe una relación adecuada "tiempo-potencia", para la cual, la morfología sea del "todo" homogénea, es decir, en donde ya no existan partículas se tendría que analizar la estructura molecular de ambos componentes (resina/endurecedor), basándose en las energías de mínimas de enlace, en los tipos de enlace, etc., que permitieran cuantificar la potencia mínima necesaria para empezar la polimerización, en decir, tener un control más estricto del manejo de la energía, trabajo que podría ser realizado posteriormente.

- b) Respecto a la prueba mecánica de compresión, es posible diagnosticar dos parámetros fundamentales: esfuerzo de cedencia y esfuerzo a la ruptura. Tanto el esfuerzo de cedencia como el esfuerzo al rompimiento aumentan conforme lo hace el porcentaje de endurecedor. Cabe mencionar que las resinas epóxicas comerciales importadas poseen valores de compresión entre 10 y 125 MPa, para moldes "flexibles" y "rígidos", respectivamente. En la presente investigación los valores encontrados oscilan entre 55.9 y 66.5 MPa, es decir se cuenta con moldes (bases para dentaduras) de valores intermedios, además de ser, como ya se mencionó, fabricados con materias primas nacionales.

Posiblemente, existan materiales nacionales que tengan un mayor intervalo en valores a la compresión, pero habría que pensar en su costo.

- c) En base a los resultados de microscopía y propiedad mecánica de compresión, es posible deducir el comportamiento mecánico de las bases para dentaduras. Se ha observado que la mezcla con mayor esfuerzo a la cedencia presenta un diámetro promedió de partícula de 15 μm , con la ausencia de hoyos.

De alguna manera, el aumento de la cantidad de endurecedor genera partículas cada vez de menor tamaño. Sin embargo los tamaños de partícula de acurdo al total de micrografías tomadas, varían de un porcentaje a otro de endurecedor.

Pareciera conveniente entonces utilizar resina epóxica con partículas de diámetros entre (6 a 10) μm para el mezclado con el endurecedor, lo cual garantizaría la superficie homogénea.

En términos generales, los objetivos de la presente investigación fueron cubiertos, sin embargo el estudio y la puesta en marcha de la tecnología obtenida, debe ser sustentada con el análisis, por ejemplo; la espectroscopia infrarroja o RAMAN, con la cual se analice los cambios moleculares o bien con un análisis térmico, donde se diagnostique las temperaturas T_g (temperatura de transición vítrea) o la T_m (temperatura del punto de fusión).

CONCLUSIONES

El uso de la energía por microondas permite obtener bases para dentaduras, con las siguientes ventajas:

- a) Reducción del tiempo de curado, de tan solo 14 minutos; en comparación al método tradicional de curado en agua caliente, donde se emplean por lo menos dos y media horas.
- b) Polimerización adecuada en función de la energía por microondas aplicada en el proceso de secado de los componentes de la mezcla: resina epóxica y endurecedor.
- c) Reducción de la porosidad (ausencia de hoyos) y grietas, factores que causan desgaste y deformación de las bases para dentaduras.
- d) Propiedades mecánicas en compresión que cumplen con las características impuestas para las bases de dentaduras.

Por otra parte, es posible obtener, mediante la selección de materias primas nacionales: 90 % de resina epóxica y 10 % de endurecedor, así como del uso de horno de microondas casero programado primero a doce minutos en el modo LOW y luego dos minutos en el modo HIGH, curar en una mufla no-metálica, bases para dentaduras que poseen:

- 1) Una región elástica promedio entre cero y 66.5 MPa, con tan solo una máxima deformación a la ruptura del 2.23 %.
- 2) Una superficie homogénea, sin la presencia de hoyos ni grietas, evitando con esto un deterioro prematuro del material.

REFERENCIAS

- 1) Timoshenko, S. *Resistencia de Materiales*; Ed. Espasa-Calpe, S.A.; 2 (1972) 406.
- 2) K. C. Gupta; *Microondas*, Limusa Noriega Editores (1994).
- 3) Seymour R. B. and Carraher Ch. E., Jr; *Introducción a la Química de los Polímeros* Ed. Reverté, S.A. (1995).
- 4) Winkler, S. *Denture base resins. Dent Clin North Am* 28 (1984) 287.
- 5) Truong V.T. and Thomasz F. G., *Aust Dent J.* 33 (1988) 201.
- 6) Kimura H., Teraoka F., Ohnishi H., Saito M. and Yato M. *Applications of microwavew for dental technique (Part 2): Adaptability of cured acrylic resins. J. Jpn Soc Dent Appar Mater* 2 (1983) 253-57.
- 7) De Clerk J. P. and *J. Prosthet Dent* 57 (1987) 650.
- 8) Stachiw J. D. *Acrylic resin view port*, Ed. Marcel-Decker, New York, (1982).
- 9) Technical Manual of PLASTIMULDO™ epoxy tooling resins, Mexico (1987)
- 10) Tooling Resins CIBA-GEIGY Araldite Epoxy Resins (Febrero 1987)
- 11) L.C. Sawyer and D.T. Grubb, *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, London (1987).
- 12) Young, R. J. and Lovell, P.A. *Introduction to polymer*, Second edition, Chapman and Hall, London (1991).
- 13) Billmeyer F.W. *textbook of Polymer Science*, Third edition, Jonh Wiley & Sons, New York (1984)
- 14) Buchachenko A. L., Frankevich E. L.; *Chemical Generation and Reception of Radio and Microwavws* Ed. VCH
- 15) Rafael Ángel Barrio Paredes; *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico*; Ed. Universidad Nacional Autónoma de México. (1982)
- 16) Miguel José Yacamán, José Reyes; *Microscopía Electrónica (Una visión del microcosmos)*; Ed. Consejo de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica (1995)