



01475 A
3
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ODONTOLOGÍA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL LIQUIDO A BASE DE
ACIDO POLIACRILICO PARA SU USO EN CEMENTOS DE
CARBOXILATO DE ZINC E IONOMERO DE VIDRIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS ODONTOLÓGICAS
(BIOMATERIALES DENTALES)
P R E S E N T A :
C.D. PATRICIA FUMIKO, MIYAKI ISHIHARA

TUTOR: DR. FEDERICO H. BARCELO SANTANA



MEXICO, D. F.

2003



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.

B

INDICE

	<i>Página</i>
<i>Resumen</i>	1
<i>Abstract</i>	2
<i>1.-Introducción</i>	3
<i>2.-Antecedentes</i>	
•1ª parte (Cementos)	
* <i>Cementos en odontología</i>	4
* <i>Cementos con base de poliácido acrílico</i>	6
* <i>Cementos de poliacarboxilato de zinc</i>	8
- <i>Polvo</i>	8
- <i>Líquido</i>	8
- <i>Reacción de fraguado</i>	9
- <i>Propiedades</i>	
<i>Tiempo de trabajo y fraguado</i>	9
<i>Biocompatibilidad</i>	10
<i>Propiedades mecánicas</i>	11
<i>Solubilidad</i>	11
<i>Adhesión</i>	11
- <i>Aplicaciones</i>	12
- <i>Estudios estructurales</i>	12
* <i>Cementos de ionómero de vidrio</i>	14
- <i>Química de los cementos de ionómero de vidrio</i>	15
<i>Vidrio</i>	15
<i>Poliácido</i>	16
<i>Reacción de fraguado</i>	16
<i>Disolución</i>	18
<i>Gelación</i>	18
<i>Endurecimiento</i>	19
- <i>Usos</i>	20
- <i>Características generales</i>	20
- <i>Propiedades</i>	21
<i>Propiedades físicas</i>	21
<i>Solubilidad</i>	21
<i>Erosión, liberación de iones y absorción de agua</i>	22
- <i>Características de manipulación</i>	24
- <i>Adhesión</i>	25
- <i>Estética</i>	26
•2ª parte (Líquido a base de poliácido acrílico)	
* <i>Polielectrolitos</i>	27
* <i>Ácidos carboxílicos</i>	28
* <i>Agua</i>	30
- <i>El agua como disolvente en los cementos ácido-base</i>	31
- <i>El agua como componente en los cementos ácido-base</i>	32

C

	<i>Página</i>
-El agua como plastificante	34
*Aditivos que controlan la reacción	34
-Formación de cemento con vidrios con fluoruro (sin ácido tartárico)	36
-Formación de cemento con vidrios con fluoruro (con ácido tartárico)	37
*Síntesis del poliácido	39
3ª parte (Métodos de prueba)	
*Métodos de prueba aplicados a los cementos	41
*Determinación del peso molecular	44
3.- Planteamiento del problema	47
4.- Justificación	48
5.- Hipótesis	49
6.- Objetivos	
Objetivo general	49
Objetivos específicos	49
7.- Materiales y métodos	50
*Preparación del poliácido	52
*Determinación del peso molecular del poliácido	55
*Determinación de la cantidad de agua del poliácido	56
*Incorporación de modificadores	57
*Determinación de la proporción polvo-líquido	57
*Pruebas físico-mecánicas	58
-Prueba de resistencia a la compresión	59
-Prueba de erosión ácida	61
-Prueba de espesor de película	63
-Prueba de tiempo de fraguado	65
8.- Resultados	67
*Soluciones de la serie PS	68
*Pruebas preliminares con polvo de policarboxilato experimental	69
*Pruebas con polvos de ionómero de vidrio comerciales	80
*Pruebas con polvo de policarboxilato comercial	84
*Pruebas con cementos de policarboxilato experimentales	86
*Pruebas con cementos de ionómero de vidrio experimentales	96
*Valores de pH de líquidos experimentales y comerciales	106
9.- Discusión	107
10.- Conclusiones	111
11.- Infraestructura	113
Referencias bibliográficas	114

Índice de figuras

Figura		página
1	Formación de cadenas entrecruzadas en el policarboxilato de zinc	9
2	Reacción de fraguado del ionómero de vidrio	16
3	Estructura de la matriz del cemento de ionómero de vidrio	19
4	Unidades estructurales de ácidos carboxílicos	29

Índice de tablas

Tabla		página
1	Propiedades de los cementos de policarboxilato de zinc	12
2	Efecto de varios ácidos tartáricos en las propiedades del cemento de ionómero de vidrio	35
3	Efecto de los aditivos quelantes en las propiedades de los cementos de ionómero de vidrio	35
4	Efecto de los fluoruros en la resistencia compresiva de los cementos de ionómero de vidrio	38
5	Valores de la norma 96 de la A.D.A. para cementos de ionómero de vidrio y policarboxilato de zinc	42

Índice de fotografías

Fotografía		página
1	Reactor utilizado en la preparación de los líquidos	53
2	Formulaciones de polímeros carboxílicos	54
3	Pesaje de líquidos en balanza analítica	56
4	Elementos necesarios para la adición del ácido tartárico	57
5	Polvos experimentales	58
6	Mezcla de los cementos	58
7	Mezcla de acuerdo a la proporción indicada	60
8	Colocación de mezcla dentro de molde de acero	60
9	Prensa manteniendo en el interior al cemento	60
10	Probeta de cemento en la máquina universal de pruebas	60
11	Aparato medidor de pH	62
12	Aparato de erosión ácida	63
13	Base para colocación de muestras	63
14	Medidor de profundidad	63
15	Medición en cinco puntos sobre cada muestra	63
16	Tornillo micrométrico para medición de espesor de película	64
17	Indentador Gilmore usado para medir tiempo de fraguado	66
18	Productos comerciales usados en el estudio	66

Índice de tablas de resultados

<i>Tabla</i>	<i>página</i>
<i>I Soluciones de la serie PS</i>	<i>68</i>
<i>II Valores de resistencia a la compresión policarboxilato experimental + PS11 pruebas preliminares</i>	<i>69</i>
<i>II A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	<i>69</i>
<i>II B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>69</i>
<i>III Valores de resistencia a la compresión policarboxilato experimental + PS12 pruebas preliminares</i>	<i>70</i>
<i>III A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	<i>70</i>
<i>III B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>70</i>
<i>IV Valores de resistencia a la compresión policarboxilato experimental + PS13 pruebas preliminares</i>	<i>71</i>
<i>IV A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	<i>71</i>
<i>V Valores de resistencia a la compresión policarboxilato experimental + PS14 pruebas preliminares</i>	<i>72</i>
<i>V A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	<i>72</i>
<i>VI Valores de resistencia a la compresión policarboxilato experimental + PS15 pruebas preliminares</i>	<i>73</i>
<i>VI A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	<i>73</i>
<i>VI B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>73</i>
<i>VII Datos de análisis de varianza de una vía policarboxilato experimental relación 1.5:1 pruebas preliminares</i>	<i>74</i>
<i>VII A Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>75</i>
<i>VIII Datos de análisis de varianza de una vía policarboxilato experimental relación 2:1 pruebas preliminares</i>	<i>76</i>
<i>VIII A Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>77</i>
<i>IX Datos de análisis de varianza de una vía policarboxilato experimental relación 2.9:1 pruebas preliminares</i>	<i>78</i>
<i>IX A Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>79</i>
<i>X Valores de resistencia a la compresión polvo de ionómero de vidrio Fuji II</i>	<i>80</i>
<i>X A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	<i>81</i>
<i>X B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>81</i>
<i>XI Valores de resistencia a la compresión polvo de ionómero de vidrio Medental</i>	<i>82</i>
<i>XI A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	<i>83</i>
<i>XI B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>83</i>
<i>XII Valores de resistencia a la compresión polvo de policarboxilato Durelon</i>	<i>84</i>
<i>XII A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	<i>85</i>
<i>XII B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>85</i>
<i>XIII Valores de resistencia a la compresión cemento de policarboxilato experimental</i>	<i>86</i>
<i>XIII A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	<i>87</i>
<i>XIII B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	<i>88</i>

Tabla	página
<i>XIV Valores de erosión ácida cemento de policarboxilato experimental</i>	89
<i>XIV A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	90
<i>XIV B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	90
<i>XV Valores de tiempo de fraguado cemento de policarboxilato experimental</i>	92
<i>XV A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	92
<i>XV B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	93
<i>XVI Valores de espesor de película cemento de policarboxilato experimental</i>	94
<i>XVI A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	95
<i>XVI B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	95
<i>XVII Valores de resistencia a la compresión cemento de ionómero de vidrio experimental</i>	96
<i>XVII A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	97
<i>XVII B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	97
<i>XVIII Valores de erosión ácida cemento de ionómero de vidrio experimental</i>	99
<i>XVIII A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	100
<i>XVIII B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	100
<i>XIX Valores de tiempo de fraguado cemento de ionómero de vidrio experimental</i>	102
<i>XIX A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	102
<i>XIX B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	103
<i>XX Valores de espesor de película cemento de ionómero de vidrio experimental</i>	104
<i>XX A Datos de análisis de varianza de una vía</i>	104
<i>XX B Prueba de comparaciones múltiples de Tukey</i>	105
<i>XXI Valores de pH de líquidos experimentales</i>	106

Índice de gráficas

Gráfica	página
<i>1 Pruebas preliminares policarboxilato experimental. Resistencia a la compresión. Relación 1.5:1</i>	74
<i>2 Pruebas preliminares policarboxilato experimental. Resistencia a la compresión. Relación 2:1</i>	76
<i>3 Pruebas preliminares policarboxilato experimental. Resistencia a la compresión. Relación 2.9:1</i>	78
<i>4 Pruebas preliminares polvo ionómero Fuji II. Resistencia a la compresión.</i>	80
<i>5 Pruebas preliminares polvo ionómero Medental. Resistencia a la compresión.</i>	82
<i>6 Pruebas preliminares polvo policarboxilato Durelon. Resistencia a la compresión.</i>	84

6

Gráfica

7	<i>Policarboxilato experimental. Resistencia a la compresión</i>	página 87
8	<i>Policarboxilato experimental. Erosión ácida</i>	89
9	<i>Policarboxilato experimental. Tiempo de fraguado</i>	92
10	<i>Policarboxilato experimental. Espesor de película</i>	94
11	<i>Ionómero de vidrio experimental. Resistencia a la compresión</i>	96
12	<i>Ionómero de vidrio experimental. Erosión ácida</i>	99
13	<i>Ionómero de vidrio experimental. Tiempo de fraguado</i>	102
14	<i>Ionómero de vidrio experimental. Espesor de película</i>	104

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue desarrollar un líquido a base de poliácido acrílico que pudiera usarse con polvos de policarboxilato de zinc e ionómero de vidrio para conformar cementos que cumplan con las especificaciones de propiedades físicas de la norma 96 de la Asociación Dental Americana: resistencia a la compresión, erosión ácida, tiempo de fraguado y espesor de película.

Se obtuvo el poliácido mediante polimerización en solución acuosa hasta lograr el peso molecular (20,000 a 40,000) y la concentración (50% en peso). Se mezcló el poliácido con polvo de policarboxilato experimental y polvos comerciales de ionómero de vidrio (Medental y Fuji) y de policarboxilato de zinc (Durelon), para determinar cuál de las soluciones era viable, y qué proporción polvo / líquido adecuada para que el cemento pudiera manipularse. A estas mezclas se les aplicó la prueba de compresión como parámetro indicativo del comportamiento del cemento. Se obtuvo un grupo de soluciones "PS" (15 soluciones), de las cuales solo PS11 a PS15 podían servir para hacer las mezclas; de estas soluciones PS12 obtuvo los mejores resultados. Se tomaron como base las cantidades de reactivos, temperaturas y tiempos de polimerización que se usaron para la elaboración de esta solución y obtener modificaciones al añadir comonomeros (ácido itacónico y ácido maléico), así como un modificador del fraguado (ácido tartárico). Resultando ocho formulaciones que fueron mezcladas cada una con polvos experimentales de ionómero de vidrio y policarboxilato de zinc para obtener grupos de muestras que fueron sometidos a las pruebas de la norma 96.

Los resultados indican que gran parte de los cementos experimentales se encuentran dentro de los valores de la norma, siendo los cementos mezclados con el copolímero de ácido acrílico-itacónico-maléico + 5% ácido tartárico los que obtuvieron los mejores resultados.

Palabras clave: poliácido acrílico, ionómero de vidrio, policarboxilato de zinc

ABSTRACT

The aim of this work was to develop a polyacrylic acid based liquid that can be use with zinc polycarboxylate and glass ionomer powders to conform cements that can reach the American Dental Association (A.D.A.) specification no. 96 physical requirements: compressive strength, acid erosion by impinging jet technique, net setting time and film thickness.

The polyacid was obtained by polimerization in aqueous solution until molecular weight (20,000-40,000) and concentration (50%) was achieved.

The polyacid was mixed with zinc polycarboxilate experimental powder, zinc polycarboxilate commercial powder (Durelon) and glass ionomer commercial powder (Medental and Fuji) to determinate which solution was viable and the adequate liquid/powder ratio to obtain cements able to manipulate.

Compressive strength test was applied to these mixes and used as a cement behavior parameter.

A group of solutions "PS" was obtained (15 solutions), of these ones, only PS11 to PS15 can be used to make the mixes and PS12 obtained the best results.

The amount of reactives, temperature and time of polimerization was taken from PS12 elaboration to obtain modifications adding commonomers (itaconic and maleic acid) and a setting modifier (tartaric acid); this result in eight formulations that was mixed with experimental glass ionomer and zinc polycarboxilate powder to obtain groups of samples for A.D.A. specification no.96 physical requirements application.

The results point out that a lot of experimental cements fulfill the specification requirements, being the cements mixed with acrylic-itaconic-maleic acid + 5% tartaric acid copolymer those that obtained the best results.

Key words: *polyacrylic acid, glass ionomer, zinc polycarboxilate*

1.-INTRODUCCIÓN

Desde la aparición del primer cemento dental, que data del siglo antepasado, aproximadamente en 1832 ¹, hasta nuestros días, han aparecido nuevos materiales a partir de modificaciones de las fórmulas originales. Dichos materiales han podido ser valorados de acuerdo al cumplimiento de normas internacionales (como las de la Asociación Dental Americana. (A.D.A.) y la Organización Internacional de Estándares (International Standard Organization) (I.S.O.)) en el Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales de la División de Estudios de Posgrado Investigación de la Facultad de Odontología.

Actualmente existe un gran interés, no solo por llevar a cabo valoraciones de materiales, sino también el poder desarrollarlos con los conocimientos y tecnología propios del Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales de la Facultad de Odontología, con la colaboración del Instituto de Física que ha desarrollado materiales a partir de polielectrolitos, base de materiales biocompatibles y materiales cerámicos a base de óxidos metálicos y el Instituto de Investigaciones en Materiales que ha logrado muchos avances dentro del campo de plásticos biocompatibles.

Existe una gran inquietud por desarrollar cementos a base de poliácido acrílico, como lo son el cemento de ionómero de vidrio y de carboxilato de zinc, que primordialmente provienen del extranjero debido a que en México no se cuenta con materiales como estos fabricados en el país.

El objetivo de esta investigación es desarrollar un líquido a base de poliácido acrílico para crear los cementos antes mencionados, que tengan características y propiedades similares a las de los extranjeros, pero cuyo costo se vea disminuido al evitar el proceso de importación.

2.- ANTECEDENTES

1ª parte

CEMENTOS EN ODONTOLOGÍA

El término cemento se aplica a una variedad de materiales de usos amplios y muy variados en prácticamente todas las áreas de la odontología. El término incluye a materiales que en estado fluido se deslizan bastante bien entre todas las irregularidades superficiales, fraguan y endurecen, adquiriendo cierto grado de resistencia mecánica, pudiendo de esta manera mantener retenidas mecánicamente dos superficies.

Los cementos se relacionan casi exclusivamente con la idea de la unión o adhesión de restauraciones, sin embargo, es necesario considerar que:

-Aunque, originalmente la unión que se logra con estos materiales ha sido de tipo mecánico, existen desde algún tiempo cementos que se desarrollan continuamente que presentan verdaderas propiedades adhesivas, de carácter químico, a los tejidos dentarios y a la superficie de algunos materiales restauradores.

-Este material es muy versátil y puede ser usado como:

- a.-Cemento para revestimiento de cavidades, ya sea como base o forro cavitario.
- b.-Material de obturación provisional o semipermanente.
- c.-Material para cementar restauraciones como coronas, puentes, incrustaciones, bandas, brackets, botones etc.
- d.-Cemento para el sellado de conductos radiculares en endodoncia
- e.-Cemento para sellar fosetas y fisuras en Odontología preventiva
- f.-Cemento reconstructor de muñones en prótesis.
- g.-Cemento de uso en cirugía, empleado a modo de apósitos

Para qué y por qué se utilizan los cementos dentales dependerá de la particularidad terapéutica de cada caso, tanto en lo que se refiere al tipo de tratamiento efectuado, la cantidad de tejido dentario remanente, el material de restauración elegido, etc.

Como en el caso de la mayoría de los materiales dentales, la proporción polvo-líquido, la técnica y el tiempo de cada mezcla, deben ser lo más exactos posible por su estrecha relación con el comportamiento inmediato y tardío del cemento.²

Los cementos no solo deben ser materiales biocompatibles, sino que también deben ser compatibles con los otros materiales de restauración con los que se van a poner en contacto, de manera que no interfieran mutuamente en su fraguado, propiedades ni función.²

Con respecto a las propiedades físico-mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas es importante señalar:

- a.- La consistencia del material tras el corto periodo de fraguado inicial, ha de ser suficiente para resistir todas aquellas tensiones producidas durante las maniobras iniciales propias del tratamiento y posteriormente, ser capaces de soportar moderadas fuerzas de oclusión, hasta que se produce el, a veces, largo fraguado final.
- b.- Deben ser malos conductores térmicos y eléctricos con el fin de dar protección al diente debido a los frecuentes cambios de temperatura existentes en la boca y eventuales problemas galvánicos.
- c.- El coeficiente de expansión térmico debe ser lo más parecido al del diente, con el fin de evitar, en lo posible, la inadaptación del cemento a la superficie dentaria

CEMENTOS CON BASE DE POLIÁCIDO ACRÍLICO

Se sabe que el políácido acrílico y sus sales han tenido propiedades adhesivas útiles por alrededor de 30 años.

Los cementos polielectrolíticos son materiales modernos que tienen propiedades adhesivas y son formados por la reacción entre ácido polialquenoico, típicamente políácido acrílico (PAA), en solución acuosa y una base que libera cationes. La base puede ser un óxido metálico, en particular óxido de zinc, un silicato mineral o un vidrio de aluminosilicato. La presencia de un políácido en estos cementos les otorga la propiedad de adhesión.

Los cementos polielectrolíticos pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de polvo usado para formar el cemento¹:

- 1.- Cemento de óxidos metálicos
- 2)- Cemento de policarboxilato de zinc
- 3)- Cemento de ionómero mineral
- 4)- Cemento de ionómero de vidrio o polialquenoato de vidrio

Solo dos de estos cementos son de importancia práctica: el cemento de policarboxilato de zinc de Smith (1968)³ y el cemento de ionómero de vidrio de Wilson y Kent (1971)⁴. Ambos tienen aplicaciones dentales y también como cementos óseos.¹ El ionómero de vidrio es quizá el cemento ácido-base (AB) más versátil. Tiene muchas aplicaciones en odontología: como material restaurador, agente cementante para la adhesión de coronas, puentes, bandas de ortodoncia y brackets, como forro cavitario y base, sellador de fosetas y fisuras, material para reconstruir preparaciones protésicas y para obturar conductos en endodoncia.

Fuera de la Odontología, es comercializado como material para ferulizar y como cemento óseo. También ha sido considerado como un cemento "submarino" para los oleoductos del Mar del Norte.¹

La invención y desarrollo del cemento de policarboxilato de zinc y del ionómero de vidrio se dio gracias a un cambio en las actitudes en la ciencia de los materiales en odontología.

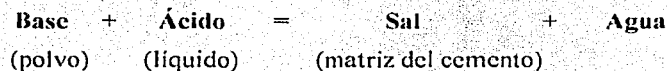
Lo anterior debido a la necesidad de inventar materiales que pudieran adherirse químicamente a las estructuras dentales como esmalte y dentina.

Cementos ácido-base

Debido a que los cementos de ionómero de vidrio y policarboxilato de zinc son cementos que se forman a partir de una reacción ácido-base, es necesario conocer las generalidades de este mecanismo de reacción.

Desde el punto de vista químico los cementos ácido-base (AB) ocupan un lugar en el vasto rango de los fenómenos ácido-base que ocurren a través de la química orgánica e inorgánica.

Los cemento AB pueden ser representados por la siguiente ecuación:



El producto de la reacción es una sal compleja que actúa como matriz del cemento y el excedente de polvo actúa como relleno.

Cada sistema de cementos es una combinación particular de ácido y base.

Los líquidos formadores de cemento son fuertemente unidos por hidrógeno y viscosos. De acuerdo con Wilson (1968) ⁵, deben:

- 1) Tener acidez suficiente para descomponer la base (polvo) y liberar los cationes formadores de cemento.
- 2) Contener un anión ácido que conforme complejos estables con estos cationes
- 3) Actuar como un medio para la reacción
- 4) Solvatar los productos de la reacción

CEMENTOS DE POLICARBOXILATO DE ZINC

El cemento de policarboxilato de zinc fue desarrollado por el Dr. Smith, se presenta en forma de un polvo blanco y un líquido claro. Los constituyentes del polvo son óxido de zinc y óxido de magnesio, y el líquido es una solución acuosa al 30 - 40 % de poliácido acrílico.⁶

Polvo

El polvo esta basado en la misma formulación usada para los cementos de fosfato de zinc, conteniendo óxido de zinc con aproximadamente 10% de óxido de magnesio. Adicionalmente puede tener otros aditivos como sílice, alúmina o sales de bismuto, también puede contener pequeñas cantidades de hidróxido de calcio, fluoruros y otras sales que modifican el tiempo de fraguado y mejoran las características de manipulación ^{1,6,7}. El polvo es cocido a altas temperaturas para controlar el grado de reacción, es decir, tratado térmicamente y posteriormente triturado para obtener un tamaño de partícula adecuado ⁶. Algunas marcas comerciales también contienen fluoruro estanoso para darles la característica de liberación de fluoruro ^{1,2,6}. Pueden estar presentes pigmentos para ofrecer una variedad de tonalidades. No todo el polvo de óxido de zinc reacciona, así que cuando fragua, el cemento consiste en una matriz de poliacrílico de zinc con partículas no reaccionadas embebidas en ella como un material de relleno para refuerzo ^{6,8}.

Líquido

El líquido es usualmente un copolímero de poliácido acrílico con otros ácidos carboxílicos insaturados como ácido itacónico o maléico. El peso molecular del copolímero está dentro del rango de 30,000 a 50,000 ⁶.

En formulaciones más recientes, el ácido es liofilizado y después añadido al polvo, en cuyo caso, el componente del líquido es agua destilada ². Este método fue desarrollado con la finalidad de obtener la proporción correcta entre los componentes, lo cual es difícil debido a la alta viscosidad del líquido. El pH se ajusta con la adición de hidróxido de sodio, y el ácido tartárico es añadido para controlar la reacción de fraguado ⁶.

Reacción de fraguado

La reacción básica de estos cementos involucra la reacción entre el óxido de zinc y el copolímero ionizado. Una vez mezclado el polvo y el líquido, el ácido ataca al polvo y origina una liberación de iones de zinc. Esto es seguido de la formación de enlaces cruzados (en forma de puentes de sal) (figura 1), de la misma forma que ocurre con los cementos de ionómero de vidrio, excepto que en este caso el zinc entrecruza las cadenas a diferencia del ionómero en donde actúan el calcio y el aluminio ⁶.

El resultado de la reacción es una estructura en donde las partículas de polvo no reaccionadas están unidas por una matriz de poliacrilato de zinc.

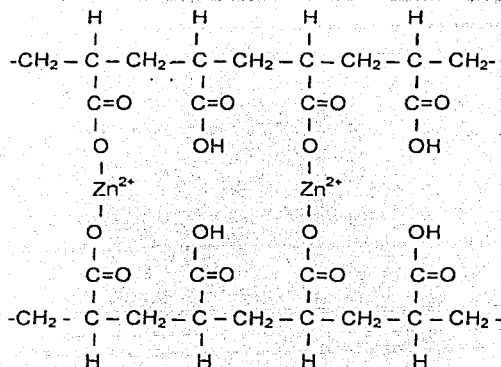


Figura 1.
Formación de cadenas
entrecruzadas en el
policarboxilato de zinc.⁶

Propiedades

Tiempo de trabajo y de fraguado

Cuando se compara con el cemento de fosfato de zinc, la reacción de fraguado es un proceso rápido, la mezcla tiene que ser completada dentro de 30 a 40 segundos para asegurar un tiempo de trabajo adecuado ⁶.

La viscosidad de estos cementos no se eleva tan rápido como con los cementos de fosfato de zinc. Después de un par de minutos la viscosidad del cemento de policarboxilato de zinc es menor que la del cemento de fosfato de zinc, aún cuando la viscosidad del policarboxilato de zinc fuera inicialmente más alta. El cemento de policarboxilato de zinc recién mezclado tiene la propiedad de ser pseudoplástico ^{1,6}, y presenta la propiedad de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

tixotropismo al ser mezclado. Esto significa que aunque el material aparente ser muy espeso para fluir adecuadamente cuando se está colocando, la presión que se ejerce hace que fluya satisfactoriamente ⁹.

Esta propiedad no siempre es apreciada y tiende a existir una inclinación a producir una mezcla menos espesa reduciendo la proporción polvo-líquido con la creencia de que esto hará que el cemento fluya más fácilmente. Sin embargo, hacer esto provocará que las propiedades del cemento disminuyan ¹.

En general, una proporción más alta polvo- líquido o un peso molecular más alto del copolímero acortarán el tiempo de trabajo. La proporción recomendada de polvo líquido para fines de cementación es de 1.5:1 en peso, lo cual dará un tiempo de trabajo a temperatura ambiente de 2.5 a 3.5 minutos y un tiempo de fraguado a 37 °C de 6 a 9 minutos ⁶.

Como con los cementos de fosfato de zinc, el tiempo de trabajo puede ser prolongado usando una loseta fría o mediante enfriamiento del polvo. No se recomienda refrigerar los líquidos que contengan poliácido acrílico, debido a que esto ocasionará gelación del polímero debido a las uniones de hidrógeno (puentes de hidrógeno) ⁶.

La habilidad para extender el tiempo de trabajo es particularmente útil para mezclas que deberán tener una proporción más alta polvo-líquido cuando el cemento será usado como una base. A pesar de esto, el reducido tiempo de trabajo de los cementos de policarboxilato de zinc ha sido reconocido como un problema potencial.

Esto ha sido solucionado en gran medida con las formulaciones más recientes mediante la optimización de la cantidad de ácido tartárico. El ácido tartárico tienen la propiedad de prolongar el tiempo de trabajo sin afectar de una forma marcada el tiempo de fraguado ⁶.

Biocompatibilidad

Se ha encontrado que el contacto del policarboxilato de zinc con tejidos blandos y duros provoca una respuesta muy ligera. Aunque tiene un pH inicialmente bajo (3.0 a 4.0), esto no parece tener el mismo efecto adverso que el provocado por los cemento de fosfato de zinc. Se ha sugerido que esto puede ser debido a la combinación de una elevación rápida del pH hacia la neutralidad cuando se da el fraguado y la poca capacidad del poliácido de penetrar en la dentina ²⁴.

Propiedades mecánicas

Cuando el cemento es preparado en una consistencia apropiada para cementar, la resistencia compresiva será de alrededor de 55-85 MPa. Esta resistencia dependerá de la proporción polvo-líquido obtenida, y es ligeramente menor que la de los cementos de fosfato de zinc. La resistencia tensil está en el rango de 8-12 MPa. El módulo elástico es de alrededor de 4-6 GPa, lo cual es aproximadamente la mitad del valor que presenta el cemento de fosfato de zinc ⁶.

Como ya se mencionó, los cementos de policarboxilato de zinc fraguan rápidamente, y esto se refleja en el tiempo que tarda en alcanzar su resistencia total; el cemento alcanza el 80% de su resistencia final dentro de la primera hora. El almacenamiento en agua parece no provocar efectos adversos sobre las propiedades mecánicas.

Solubilidad

La solubilidad en agua es de 0.1-0.6% en peso. Al igual que los cementos de fosfato de zinc, estos cementos son susceptibles al ataque por ácidos, sin embargo se han obtenido buenos resultados clínicos usando este cemento. Cuando ocurre una falla es más frecuente que se deba a que se utiliza una proporción polvo-líquido muy baja, posiblemente con la intención de prolongar el tiempo de trabajo ⁶.

Adhesión

Una de las características de los cementos de policarboxilato de zinc es su habilidad para unirse químicamente con el esmalte y la dentina.

El mecanismo de unión es el mismo que el de los ionómeros de vidrio.

La unión a algunas superficies metálicas es posible con los cementos de policarboxilato de zinc y esto puede ser benéfico cuando son usados como agentes de cementación de restauraciones coladas. Esto involucra la unión específica de los iones a las superficies metálicas.

La unión de oro puro no es buena, debido a la naturaleza altamente inerte de la superficie del oro ⁶.

Aplicaciones

Usando una proporción adecuada polvo-líquido, los cementos de policarboxilato de zinc pueden ser usados como base, agente de cementación de coronas y puentes así como para cementar bandas de ortodoncia.

Algunas propiedades típicas de los cementos de policarboxilato se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1

<i>Propiedad</i>	<i>Componentes / valores</i>
Tiempo de fraguado (min)	6-9
Resistencia a la fuerza compresiva (MPa)	55-85

El líquido usualmente es un poliácido en una concentración de 40 a 50% en peso, siendo el polímero poliácido acrílico. Generalmente la proporción polvo:líquido para usarse como medio cementante es 1.5:1.

Estudios estructurales

El óxido de zinc usado en estos cementos es modificado mediante la mezcla del óxido de zinc puro con pequeñas cantidades de óxido de magnesio y fundido a una temperatura entre 1100 y 1200 °C. Este proceso reduce la actividad del óxido de zinc con el ácido, así, clínicamente el cemento fragua lentamente hasta que es mezclado y colocado. El tratamiento térmico causa que el óxido de zinc se torne ligeramente amarillo. Esta coloración es debida a la evaporación del oxígeno que produce una sustancia no estequiométrica que corresponde a $Zn_{(1+x)}O$, donde x es menor o igual a 70 ppm.¹⁰

Estudios en la estructura del cemento aún continúan. Por ejemplo, Nicholson y cols.¹¹ han mostrado, usando espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier, que dentro del cemento, los iones de zinc son parcialmente quelados por grupos carboxilatos del polímero. La estructura de estas unidades es compleja con un rango de tipos con sutiles diferencias en

el carácter quelante presente. Se sabe que estructuras covalentes de este tipo también aparecen en una variedad de carboxilatos de zinc monoméricos. ¹⁰

El hallazgo de que las unidades de carboxilato tienen cierto carácter covalente contrasta con declaraciones previas de que el material es puramente iónico, basado en el uso de espectroscopia infrarroja por dispersión. ¹⁰

En otro estudio, Hill y Labok ¹² mostraron que estos cementos se comportan, en muchas formas, como compuestos termoplásticos con uniones muy débiles entre las cadenas. Este estudio, el cual involucró la determinación de la relación entre la masa molar del polímero y la resistencia a la fractura del cemento, apoya las conclusiones obtenidas algunos años antes concernientes a la naturaleza relativamente plástica de este cemento. ¹³

El papel del agua ha sido considerado por algunos otros autores, Nicholson y cols. ¹⁴, quienes estudiaron el efecto de la desecación y la inmersión en agua y solución salina al 0.9% sobre la resistencia a la fuerza compresiva de especímenes de carboxilato de zinc. Estos cementos mostraron que son pobremente hidratados, particularmente en comparación con los cementos de ionómero de vidrio. El agua aparentemente ocupa sitios de coordinación alrededor de los iones de zinc, pero no tienen ningún otro papel estructural.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CEMENTOS DE IONÓMERO DE VIDRIO

Los cementos de ionómero de vidrio son materiales restauradores que consisten en un polvo y un líquido, los cuales son mezclados para producir una masa plástica la cual fragua y se convierte en un sólido rígido.

Los ionómeros de vidrio fueron descritos por primera vez por Wilson y Kent en 1971⁶, y presentados como un “sucesor” de los cementos de policarboxilato de zinc. Los cementos de ionómero de vidrio fueron considerados inmediatamente como un reemplazo potencial de los cementos de silicato que estuvieron en el mercado por muchos años, y que gradualmente fueron sustituidos por las resinas compuestas. El desarrollo de los cementos de ionómero de vidrio surgió de estudios previos fundamentales sobre cementos de silicato¹⁵ y estudios de cementos hechos a partir de ácidos orgánicos con carácter quelante¹⁶. Así como también contribuyó el estudio sobre cementos de policarboxilato³ en el cual Smith mostró que los cementos dentales que tienen la propiedad de adhesión pueden ser preparados a partir del poliácido acrílico. Los ionómeros de vidrio fueron entonces descritos como híbridos entre los silicatos y los policarboxilatos de zinc. Sin embargo, como lo apuntaron Wilson y McLean¹⁷, esta forma de describirlos no es del todo correcta. Para hacer un cemento práctico se requiere que la reacción entre la solución acuosa del polímero y el vidrio tenga lugar en una manera controlada, y este problema fue resuelto solo mediante el desarrollo de nuevos vidrios de basicidad controlada y un poco después, mediante el descubrimiento del efecto del aditivo (+) ácido tartárico en el sistema. Más aún las investigaciones recientes han solo destacado cuan diferentes son los ionómeros de vidrio de los policarboxilatos de zinc.

Dos de las características de los cementos de ionómero de vidrio que les han permitido llegar a ser uno de los materiales más aceptados en odontología son: su habilidad para unirse químicamente a la estructura dental y la habilidad de liberar fluoruro a partir del componente de vidrio del cemento. Así, el ionómero de vidrio combina la cualidad

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

adhesiva de los cementos de policarboxilato de zinc con la capacidad de liberación de fluoruro de los cementos de silicato.¹⁸

De manera reciente los cementos de ionómero de vidrio habían sido usados principalmente para la restauración de lesiones por erosión y como agente cementante de coronas y puentes. Su aplicación clínica ahora se ha extendido por la introducción de una variedad de nuevas formulaciones lo cual ha dado origen a algunos usos interesantes.

Química de los cementos de ionómero de vidrio

Composición:

El ionómero es un material interesante si se compara con otros cementos como el fosfato de zinc, debido a la enorme variedad de composiciones que pueden ser obtenidas.

La composición de los vidrios puede variar ampliamente, otorgando diferentes propiedades, y adicionalmente a esto, la existencia de numerosas combinaciones de poliácidos que pueden usarse para la copolimerización.

Los productos que se encuentran en el mercado en la actualidad son algo diferentes de los que originalmente se desarrollaron para uso clínico. Los primeros materiales consistían de un polvo de vidrio al cual se le añadía una solución de poliácido acrílico. ASPA fue el primer producto comercial, el cual estuvo en el mercado en el año de 1976.^{19,20}

El vidrio

Los vidrios para los cementos de ionómero de vidrio contienen tres componentes principales: dióxido de silicio (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) mezcladas en un fundente de fluoruro de calcio (CaF_2).^{1,6,21}

La mezcla (que también contiene fluoruros de sodio y calcio y fosfatos de calcio o aluminio como fundentes adicionales) es fundida a altas temperaturas, y la masa obtenida es enfriada súbitamente por choque térmico y las partículas son finamente molidas para convertirlas en un polvo.^{6,10}

El tamaño de las partículas del polvo dependerá de la aplicación que tendrá el cemento. Para usarse como material de obturación, el tamaño máximo de la partícula debe ser de 50

μm , mientras que para uso como medio cementante o como forro, ésta se reduce a menos de $20 \mu\text{m}$.⁶

El grado de liberación de iones a partir del vidrio (el cual es un factor importante para determinar las características de fraguado, la solubilidad y la liberación de iones fluor), está en función del tipo de vidrio empleado. El vidrio también juega un papel importante en la estética de las restauraciones debido a que depende del índice de refracción de los vidrios y la presencia de pigmentos dentro de él.⁶

Poliácido

Existen un amplio rango de poliácidos análogos, los cuales, cuando se combinan con variaciones de pesos moleculares y configuración pueden dar como resultado una gran variedad de formulaciones. Los poliácidos más usados en las formulaciones son copolímeros de ácido acrílico e itacónico o de ácido acrílico y maléico. Existen otros monómeros que también se utilizan, como el ácido 3- butano 1,2,3 tricarboxílico.^{1,6,20}

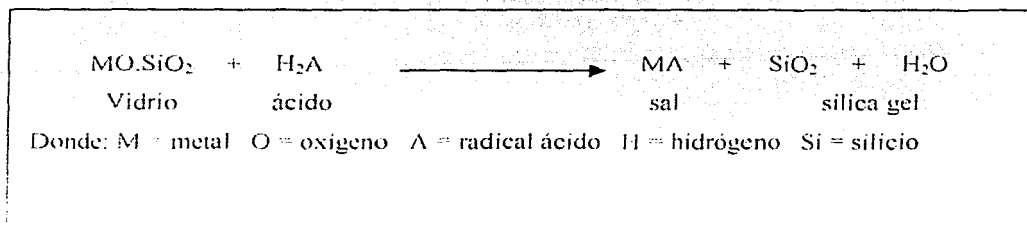
Existe una concentración óptima del ácido en otros cementos, sin embargo, en los cementos de ionómero de vidrio no ocurre esto. La resistencia física y al ataque acuoso se incrementan con la concentración del poliácido. De manera que el factor limitante es la consistencia de la pasta formada. La viscosidad del líquido depende de la concentración del poliácido y del peso molecular, el cual puede variar de 10,000 a 30,000, dependiendo de la formulación seleccionada.^{1,6,19,20,22,23}

El ácido tartárico es un importante endurecedor, y controla el pH durante el proceso de fraguado, lo cual regula el grado de disolución del vidrio.

Reacción de fraguado

La reacción de fraguado de los cementos de ionómero de vidrio se lleva a cabo por medio de una reacción ácido-base (figura 2):

Figura 2. Reacción de fraguado del ionómero de vidrio⁶



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La reacción de fraguado tiene lugar en varias etapas:

- 1) Durante la mezcla, el vidrio de aluminosilicato es atacado por iones hidrógeno del poliacido y es descompuesto con la consecuente liberación de iones metálicos (aluminio y calcio), el flúor (si está presente) y el ácido silícico (el cual posteriormente se condensará para formar sílica gel).
- 2) Al tiempo que el pH de la fase acuosa se incrementa, el ácido polialquénico ioniza y de manera más probable crea un campo electrostático el cual ayuda a la migración de los cationes liberados del vidrio hacia la fase acuosa.
- 3) Las cadenas poliméricas se desenvuelven y las cargas negativas se incrementan, al tiempo que la viscosidad del cemento aumenta. La concentración de cationes aumenta hasta que se condensan sobre la cadena de poliacido. La desolvatación ocurre y las sales insolubles se precipitan, primero como un sol, el cual se convertirá en un gel. Esto representa el fraguado inicial.
- 4) Después de la gelación o fraguado inicial, el cemento continúa endureciendo, así como los cationes continúan incrementalmente uniéndose a la cadena poli aniónica y la reacción de hidratación continúa. Existen evidencias recientes que sugieren que un hidrogel síliceo se puede formar en la matriz.

El proceso de fraguado de los cementos de ionómero de vidrio se puede resumir en:

*Disolución

*Gelación

*Endurecimiento

Esto ocurre debido a los diferentes grados a los cuales los iones son liberados del vidrio y el grado al cual la matriz es formada. Los iones de calcio son liberados más rápido que los iones de aluminio, estos son los iones que eventualmente formarán la matriz. Los iones de sodio y flúor no toman parte en el proceso de fraguado pero se combinan para ser liberados como fluoruro de sodio.²⁴⁻²⁹

Disolución

Cuando una solución apropiada es mezclada con el polvo, el ácido reacciona con la capa externa del vidrio. Esta capa se llena de iones de aluminio, calcio, sodio y flúor, de manera que solo queda sílica-gel.

La reacción de fraguado del cemento es un proceso lento, y toma cierto tiempo que el material se estabilice; la translucidez del material no es aparente hasta 24 horas después de haberlo colocado.

Aunque el material aparenta haber endurecido después del tiempo de fraguado requerido (usualmente de 3 a 6 minutos), aún no ha alcanzado sus propiedades físicas y mecánicas finales.

Gelación

El fraguado inicial es debido a la rápida acción de los iones de calcio, los cuales, son divalentes y son más abundantes inicialmente, reaccionan más rápido con los grupos carboxílicos del ácido que los iones trivalentes del aluminio. Esta es la fase de gelación de la reacción de fraguado.

Pueden ocurrir varias cosas si la restauración no es protegida del medio ambiente durante esta fase crítica. Los iones de aluminio pueden difundir fuera del cemento y entonces no habrá posibilidad de que se entrecrucen las cadenas de poliácido acrílico. Si se pierde el agua, la reacción no se completará. En ambos casos lo que se obtendrá es un material débil. Otra de las cosas que puede ocurrir, es que el cemento puede absorber humedad, o bien puede contaminarse con sangre o saliva, dando lugar a un material con una estética muy pobre y una apariencia opaca y blanqueza. La contaminación por humedad también debilita el material.

Así, la contaminación por humedad y la desecación del cemento se deben evitar, por lo menos durante el periodo inicial de fraguado cuando el material es más vulnerable.

Endurecimiento

Después de la fase de gelación existe una fase de endurecimiento que puede tomar hasta 7 días. Toma alrededor de 30 minutos el hecho de que los iones de aluminio se encuentren en una cantidad significativa, y son estos iones de aluminio los que proveen la resistencia final del cemento debido a que son responsables del entrecruzamiento de cadenas. En contraste con los iones de calcio, la naturaleza trivalente de los iones de aluminio proporciona un alto grado de entrecruzamiento de las moléculas del polímero. (figura 3)

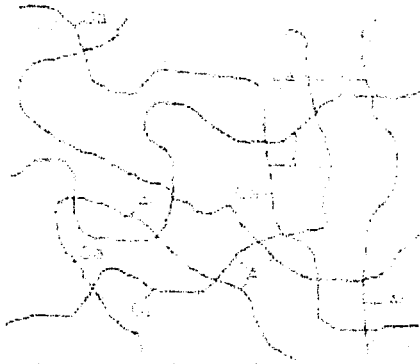


Figura 3
*Estructura de la
matriz del cemento
de ionómero de
vidrio.⁶*

Hay una continua formación de “puentes de aluminio”, y el agua se une a la sílica-gel, la cual rodea el núcleo residual de cada partícula de vidrio. Una vez que el cemento ha reaccionado completamente, la solubilidad es baja. La estructura final del cemento consiste en partículas de vidrio, cada una rodeada de sílica gel en una matriz de poliácido acrílico entrecruzado.

En el caso del ionómero de vidrio es esencial una liberación controlada de iones de calcio y aluminio. La dificultad en elegir el vidrio correcto es balancear los variados requerimientos como: características de buena manipulación, baja solubilidad y una adecuada liberación de fluoruro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Usos

El uso de los cementos de ionómero de vidrio clínicamente se ha encaminado a explotar la propiedad de adhesión del cemento a la estructura natural del diente. Una sugerencia inicial fue su uso como material sellador de fisuras³⁰, otra propiedad que también fue explotada fue la capacidad de liberación de fluoruro. Algunas sugerencias que aparecieron durante la fase temprana del desarrollo del cemento fueron: su uso en odontología pediátrica, como restaurador de lesiones por erosión de clase V, como recubrimiento cavitario o base usado por debajo de resinas compuestas y en restauración de cavidades con mínima preparación^{31,32}. Esta última idea fue extendida para desarrollar la llamada preparación en túnel³³, en la cual la caries es removida hasta dentro del diente preservando la máxima cantidad de superficie de esmalte. Esto es seguido por la inyección de cemento de ionómero de vidrio, el cual fragua y actúa como núcleo el cual se une a la capa de esmalte.

Actualmente se usa también como material para cementar incrustaciones, coronas, puentes y aparatos de ortodoncia, así como para reconstruir preparaciones protésicas (muñones) con la adición de resinas (ionómeros híbridos) o metales a la formulación y de manera más reciente como cemento sellador de conductos en conjunto con puntas de gutapercha en endodoncia.

Características generales

El cemento de polialquenoato es el único que combina la translucidez con la habilidad para unirse a la estructura dental no tratada y al hueso, por lo que tiene muchas aplicaciones en odontología y también lo hace un candidato como cemento óseo. Su translucidez hace que sea un material con buenas características para restauración de dientes anteriores y para cementar restauraciones de porcelana y veneer translúcidos. Su característica adhesiva reduce y en ocasiones elimina la necesidad del uso de la fresa dental. La liberación de fluoruro protege a los dientes adyacentes del ataque por caries.

Este cemento también tiene una reacción de fraguado que es menos exotérmica que la de cualquier otro cemento acuoso, lo que significa que puede ser mezclado rápidamente, ya que no es necesario disipar el calor. Esta propiedad también da una ventaja sobre los

cementos óseos basados o modificados con polimetacrilato, el cual es altamente exotérmico.³⁴

Propiedades

Propiedades físicas

El cemento de polialquenoato fragua rápidamente en el transcurso de pocos minutos para formar una masa translúcida, que al inicio tiene un comportamiento semejante al de un material termoplástico. El tiempo de fraguado a 37 °C para materiales usados como restauradores varía de 2.75 a 4.7 minutos y como agente cementante de 4.5 a 6.25 minutos. La resistencia se desarrolla rápidamente y después de 24 horas en agua a 37 °C puede alcanzar 225 Mpa (resistencia compresiva) y 39 Mpa (resistencia flexural)^{35,36,37}. El módulo compresivo alcanza de 9 a 18 Gpa después de 24 hrs.^{13,38}

El polialquenoato de vidrio en las etapas iniciales es similar al cemento de policarboxilato de zinc en que no es rígido como el cemento de silicato y muestra marcadas características de liberación de tensiones¹³. Sin embargo, a medida que el cemento envejece, sus propiedades se acercan a las del cemento de silicato. Pierde sus propiedades viscoelásticas y se vuelve rígido. Esto se muestra mediante un incremento significativo en su módulo elástico y una disminución en la liberación de tensiones.

Solubilidad

La pérdida de material del ionómero de vidrio puede ser clasificada en tres categorías:

- Disolución del cemento inmaduro
- Erosión a largo plazo
- Abrasión

La disolución del cemento inmaduro ocurre antes de que el material fragüe por completo, lo cual puede tomar hasta 24 horas. La protección temporal con una capa de nitrocelulosa, resina de metilmetacrilato o de amida actúa como un barniz protector y es suficiente para minimizar este efecto, esta protección debe permanecer por lo menos una hora.⁶ En la actualidad existe controversia sobre la calidad y duración de la protección que ofrecen los diferentes barnices disponibles, y algunos clínicos usan resina fotopolimerizable sin relleno

para lograr una protección más prolongada.⁶ Una mayor cantidad de polvo con respecto al líquido ayuda, debido a que acelera el proceso de fraguado, en tanto que una mezcla con poco polvo tiene el efecto opuesto, y también efectos adversos sobre las propiedades mecánicas.³⁹

La pérdida del material a largo plazo ocurre por ataque de ácidos o abrasión mecánica. El potencial de ataque ácido tiende a ser muy marcado en las regiones de difícil acceso como alrededor del margen gingival. En este sitio la placa dentobacteriana se acumula y se desarrolla un ambiente altamente ácido debido a la formación de ácido láctico.⁶ Los cementos de ionómero de vidrio son más resistentes a este ataque que los cementos de silicato.

Los cementos de ionómero de vidrio son usados extensamente en zonas donde estarán sujetos a abrasión mecánica, como el cepillado dental. La resistencia a la abrasión es baja, lo cual limita su aplicación a condiciones de bajo estrés y ciertamente no debe ser usado como un material restaurador permanente en dientes posteriores.

Una prueba in vitro, en la cual muestras de cemento son colocadas en pequeños moldes y sometidas a erosión mediante la técnica de chorro de líquido, que consiste en una solución de ácido láctico, intenta simular la pérdida de material mediante una combinación de ataque ácido y abrasión.^{6,40}

Los ionómeros de vidrio aún son afectados por la humedad al inicio del fraguado, aunque se han hecho grandes mejoras desde los primeros materiales que estuvieron disponibles a mediados de los años setenta. Clínicamente al usar estos materiales, esta característica debe ser tomada en cuenta.

Erosión, liberación de iones y absorción de agua

Aunque el cemento de polialquenoato de vidrio es el cemento más durable de todos los cementos dentales, es susceptible al ataque por fluidos bajo ciertas condiciones. Existen tres fenómenos relacionados a considerar: erosión, liberación de iones y absorción de agua.

Liberación de iones y absorción de agua.- Cuando el cemento está completamente endurecido, es resistente a la erosión de soluciones que tienen un pH por arriba de 4. Sin embargo, el cemento de ionómero de vidrio es susceptible a la erosión inmediatamente después del fraguado debido a que algunos cationes y aniones formadores de la matriz aún se encuentran en forma soluble. De hecho, el proceso de endurecimiento es aquel en donde estos cationes y aniones continúan precipitándose.

Cuando el cemento inmaduro es expuesto a soluciones neutras como la saliva normal, libera iones y absorbe agua. Los cationes formadores de matriz Al^{3+} , pero no los cationes Ca^{2+} , pueden ser perdidos, quedando el cemento permanentemente dañado. Otros iones perdidos son sodio y flúor, junto con ácido silícico, pero la pérdida de estas especies no parece ser tan significativa como la producida por erosión. El agua es absorbida rápidamente: 3.2 % en 24 hrs y 3.8 % en 7 días.⁴¹

En la medida que el cemento madura, la absorción de agua y la pérdida de iones de aluminio cesa (después de 7 días). Otras especies –iones de sodio y flúor y ácido silícico– continúan siendo diluidas.

Erosión ácida y durabilidad clínica.-La durabilidad clínica depende ampliamente de la resistencia a la erosión ácida, las condiciones ácidas se dan en regiones de la boca donde la placa dentobacteriana se acumula. La placa contiene estreptococos y lactobacilos que degradan polisacáridos y sacarosa en ácido láctico, el cual es el más potente agente causal de la desmineralización dental. El extremo más bajo de acidez encontrado en la boca es $pH = 4.0$. El cemento de ionómero de vidrio empieza a erosionarse solo a este pH. La susceptibilidad a la erosión ácida es baja aún cuando el pH sea de 2.7.

Crisp, Lewis y Wilson, 1980, hicieron un estudio químico de la erosión del ionómero de vidrio bajo ataque ácido. Encontraron que las principales especies diluidas fueron iones de sodio, flúor y ácido silícico, sugiriendo que el ataque ocurre principalmente en la partículas de vidrio más que en la matriz.⁴¹

La resistencia a la erosión ácida depende de la marca. Parece ser que los cementos basados en copolímeros de ácido acrílico y maléico son menos durables que aquellos basados en poliacido acrílico.

Liberación de fluoruro.- Wilson y cols., encontraron que la liberación de fluoruro continúa por lo menos hasta 18 meses y calcularon que solo alrededor del 4.5 % del total del fluoruro está disponible para ser liberado.⁴² El mecanismo de liberación aún no está del todo comprendido y se ha propuesto que es más bien un proceso erosivo y no de difusión⁴³.

La liberación de fluoruro es biológicamente importante, ya que éste es tomado por la estructura dental adyacente, presumiblemente mediante intercambio iónico de F^- por OH^- en la hidroxiapatita. Este fluoruro tiene el efecto de mejorar la resistencia del diente al ataque ácido.^{44,45,46}

Se ha encontrado que la solubilidad del esmalte en ácido se reduce en 53 % cuando se pone en contacto con cemento de ionómero de vidrio.⁴⁴

También se encontró que la adsorción de fluoruro reduce la energía superficial haciendo que la adhesión de la placa dentobacteriana sea difícil⁴⁷. De la misma forma disminuye la desmineralización y reduce la fermentación de carbohidratos y el crecimiento de la placa dentobacteriana.

Características de manipulación

Los efectos de la composición de los vidrios en el proceso de fraguado son muy pronunciados y de importancia considerable para determinar la aceptabilidad de las características de manipulación del cemento. La proporción Al:Si del vidrio para los cementos de ionómero de vidrio es más alta que para los cementos de silicato, debido a que el poliacido acrílico y sus análogos son mucho más débiles que el ácido fosfórico. Uno de los efectos de esta proporción incrementada es que el tiempo de trabajo es reducido.

Sin embargo, los ionómeros de vidrio, inicialmente tenían tiempos de trabajo y de fraguado prolongados. Esto ciertamente fue uno de los problemas con las primeras formulaciones, hasta que se incluyó una concentración óptima de ácido tartárico; mediante la adición de una cantidad correcta de ácido tartárico es posible lograr tiempos de trabajo prolongados mientras que el tiempo de fraguado permanece virtualmente sin cambios.

Mediante la manipulación de la composición del vidrio y el tamaño de las partículas, y la incorporación de ácido tartárico, las características de manipulación han sido mejoradas a través de los años, y ahora son superiores a las que presentaba el primer producto comercial. Como consecuencia de estos cambios, los cementos de ionómero de vidrio tienen ahora un fraguado mucho más definido.

Adhesión

Los ionómeros de vidrio son capaces de adherirse al esmalte y la dentina. Se ha sugerido que los iones de poliácido reaccionan con la apatita (desplazando a los iones de calcio y fosfato, y creando una capa intermedia de iones de poliácido, fosfato y calcio) o que se unen directamente al calcio de la apatita.

La unión a la dentina puede ser una unión del tipo de puente de hidrógeno hacia la colágena combinada con una unión iónica a la apatita dentro de la estructura de la dentina. La unión no es particularmente fuerte, y la mayor limitación de la fuerza de adhesión de los cementos de ionómero de vidrio es su baja resistencia tensil debido a la naturaleza frágil de estos materiales.⁶

Para obtener una buena adhesión hacia la dentina, se recomienda que la superficie sea tratada primero con un acondicionador. El mejor acondicionador parece ser el poliácido acrílico, aunque también el ácido tánico ha probado ser efectivo.⁶ El propósito del tratamiento de la superficie es remover residuos y producir una superficie tersa y limpia. El ácido cítrico no debe ser usado debido a que abre los túbulos dentinarios, incrementando la permeabilidad de la dentina y potencialmente originar una reacción pulpar.

Con la tendencia a usar cementos de ionómero de vidrio como forros cavitarios y bases debajo de las resinas compuestas (donde el ionómero de vidrio se une a la dentina y la resina compuesta se une al ionómero de vidrio), es un punto importante conocer cuál es la calidad de la unión entre los cementos de ionómero de vidrio que se puede lograr.

Al inicio se consideró que el grabado del ionómero de vidrio con ácido fosfórico resultaría benéfico para la unión con la resina compuesta. Sin embargo, el grabado ácido de los cementos de ionómero de vidrio causa fracturas extensas y es mejor evitarlo.⁶ Es

recomendable usar una resina de baja viscosidad con la finalidad de obtener una buena unión entre la resina compuesta y el cemento de ionómero de vidrio.

Estética

Uno de los requerimientos de un material restaurador que se usará para dientes anteriores es que debe armonizar con los tejidos dentales que lo rodean, de manera que no se distinga. Los factores que influyen en esto son el color y la translucidez del material.

En los cementos de ionómero de vidrio, el color es producido por el vidrio, y la selección de aditivos, como son pigmentos, por ejemplo el óxido férrico.

El color no representa un problema, sin embargo, la translucidez de los ionómeros de vidrio fue inadecuada en los primeros materiales. Esta falta de translucidez ha significado que la apariencia estética de los cementos de ionómero de vidrio haya sido considerada siempre inferior a la de las resinas compuestas. Los cementos se ven opacos y sin vida, y esto limita su aplicación como material de obturación para restaurar lesiones por erosión y cavidades de clase III. De hecho la translucidez del cemento de ionómero de vidrio es mucho más cercana a la de la dentina que a la del esmalte. Existen esencialmente dos causas de la opacidad de los cementos de ionómero de vidrio:

-Separación de fase del vidrio.- Este problema puede ser resuelto reduciendo el contenido de aluminio, calcio y flúor, pero esto disminuye la resistencia del material y prolonga los tiempos de trabajo y de fraguado.

-Deficiencia en el índice de refracción.- Pude ser minimizado reduciendo el contenido de aluminio e incrementando el contenido de flúor; sin embargo, esto último lleva a una separación de fase. En general, los cementos de ionómero de vidrio ópticamente buenos, tienden a tener características de fraguado pobres.

2ª parte

El líquido a base de poliácido acrílico está constituido por varios componentes que son: polielectrolitos (ácidos polialquenoicos o carboxílicos), agua y aditivos que controlan la reacción, de manera que cada uno de estos elementos juega un papel importante en la formación de los ionómeros de vidrio por lo que se analizan con detenimiento.

Polielectrolitos

Los polielectrolitos son polímeros lineales que tienen una multiplicidad de grupos funcionales ionizables. En solución se disocian en poliones y pequeños iones de carga opuesta, conocidos como *contriones*. Los polielectrolitos usados en los materiales dentales restauradores son todos aniónicos. Los principales grupos funcionales encontrados en los polielectrolitos dentales son ácidos carboxílicos.¹⁰

La característica que surge como resultado de la alta densidad de energía es que los polielectrolitos son solubles en agua. Las soluciones acuosas de polielectrolitos se comportan ligeramente diferente a las soluciones de polímeros no cargados en solventes orgánicos o de electrolitos de masa molar baja. Esto es debido a los efectos que surgen de la combinación de propiedades resultantes de la interacción de las cargas eléctricas.¹⁵

Los polielectrolitos aniónicos tienden a adoptar conformaciones helicoidales en solución acuosa.⁴⁸ Esta conformación, la cual prevalece en el bajo pH (por ejemplo: 1,5-2 para el poliácido acrílico dependiendo de la concentración y la masa molar) es estabilizada porque resulta en una repulsión electrostática mínima. Sin embargo, la neutralización progresiva de algunos polielectrolitos resulta en un incremento gradual en carga de densidad, lo cual conduce a una expansión progresiva de la hélice. En solución diluida, la expansión de la hélice continúa hasta que la molécula deja de ser una hélice larga para adquirir forma de barra. Esta transición aparece claramente definida y puede determinarse por cambios en la viscosidad.¹⁰

Los polielectrolitos pueden ser homopolímeros o copolímeros. El homopolímero del ácido acrílico es ampliamente usado tanto para los cementos de carboxilato, como para los

ionómeros de vidrio, pero los copolímeros como acrílico/maléico y acrílico/itaconico también son utilizados.

Poliácido acrílico

El poliácido acrílico es un ácido carboxílico que se obtiene por polimerización de radicales libres del ácido acrílico. Las técnicas que se utilizan en dicha operación pueden ser la polimerización en masa o en solución. Como disolvente se emplea agua o un solvente muy polar. Si la polimerización se hace en masa, el producto polimérico, que tiene el aspecto de cuerpo sólido, se transforma posteriormente en una solución acuosa.^{49,50}

Ácidos carboxílicos

Existe un amplio rango de poliácidos acrílicos análogos, los cuales, cuando son combinados con variantes en peso molecular y configuración pueden dar como resultado una gran gama de formulaciones posibles. Los poliácidos más comunmente usados son copolímeros del ácido acrílico e itaconico o ácido acrílico y maléico (*figura 4*). Existe una concentración óptima en el caso de los cementos de silicato, pero los cementos de ionómero de vidrio no muestran esta dependencia. La viscosidad del líquido depende de la concentración del poliácido y el peso molecular puede ir de 10,000 a 30,000 dependiendo de la formulación seleccionada.

Los principales ácidos usados en los cementos de ionómero de vidrio son polímeros con grupos carboxílicos funcionales. La sustancia originalmente usada fue poliácido acrílico, un polímero aún empleado en muchos de los cementos comerciales. Otros polímeros usados incluyen copolímeros de ácido acrílico con ácido maléico y con ácido itaconico. Otros monómeros han sido usados para hacer copolímeros con ácido acrílico para ionómeros experimentales, como el ácido 3-butano-1,2,3-ácido tricarboxílico.¹ Estos polímeros son solubles en agua y son preparados por polimerización de radicales libres en solución acuosa. El agente de transferencia de cadena empleado es propan-2-ol⁵⁰, el cual es más aceptable para un cemento clínico que los mercaptanos usados en la preparación de poliácido acrílico de grado técnico.

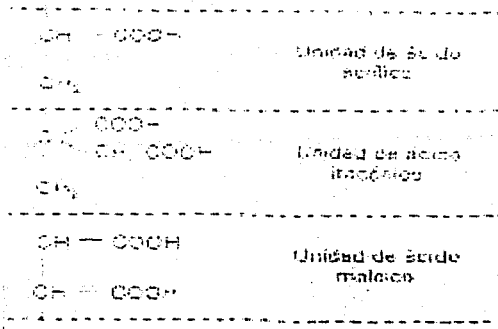


Figura 4
Unidades estructurales de
ácidos carboxílicos.²¹

El incremento en la concentración del políácido incrementa la viscosidad de la solución. La resistencia del cemento de ionómero también se ve incrementada, casi de manera lineal con la concentración del políácido.

El peso molecular del políácido afecta las propiedades del cemento. La resistencia a la fractura, a la erosión y al uso; son propiedades que son mejoradas conforme se incrementa el peso molecular del políácido^{12,51,52}. Sin embargo, cuando el peso molecular es aumentado, el fraguado se acelera, se disminuye el tiempo de trabajo y esto lleva consigo el no poder mejorar las propiedades del cemento mediante el incremento del peso molecular. El máximo peso molecular que se ha podido utilizar es de 75,000.¹⁰

El polímero es típicamente concentrado a un rango de 40-50% para su uso. El políácido acrílico es fácilmente soluble en agua y obtener una solución al 50% no representa ningún problema. Sin embargo, a esta concentración, las soluciones de políácido acrílico tienden a gelificar con el tiempo⁵³, un fenómeno que es atribuido a la lenta formación de uniones de hidrógeno intermoleculares. Los copolímeros de ácido acrílico con ácido itacónico son más estables en solución acuosa, posiblemente debido a que asumen una naturaleza al azar que interrumpe la regularidad necesaria para la gelificación a partir de la formación de uniones de hidrógeno.

Un número de ionómeros comerciales emplean una táctica alternativa usando ácido desecado mezclado con polvo de vidrio, la activación del cemento se lleva a cabo mediante la adición de agua⁵⁴. Existe también la posibilidad de dividir el políácido acrílico entre el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

polvo y el líquido, activando el cemento con una solución diluida de políácido. Algunos cementos están referidos como semi-hidro.⁵⁴

El polímero influye fuertemente tanto en las características de fraguado y las propiedades mecánicas finales del cemento. En general, disminuir la proporción de la solución acuosa de polímero en el cemento, reduce el tiempo de fraguado, pero aumenta la resistencia a la fuerza compresiva. El peso molecular del polímero afecta la fuerza compresiva, la resistencia a la fractura y la resistencia a la erosión y al desgaste, todas se incrementan en tanto que el peso molecular es incrementado.^{51,52,55}

Adicionalmente el rango de fraguado se incrementa, mientras que se reduce el tiempo de trabajo, una característica que pone una limitación práctica.

AGUA

El papel del agua

El agua tiene 3 posibles papeles en los cementos ácido-base. Primero, actúa como el medio para la reacción de estos materiales, segundo, es uno de los componentes del cemento fraguado y tercero, el agua puede actuar como plastificante.

La reacción de fraguado de los materiales restauradores a base de polielectrolitos tiene lugar en agua, pero no de manera que ocurre una separación de fases. En lugar de esto, toda el agua incluida originalmente en la pasta inicial del cemento queda incluida en el material endurecido. Por ejemplo, los cementos de ionómero de vidrio típicamente incluyen por lo menos 15% en masa de agua dentro de la formulación original, la cual queda por completo incorporada en el cemento fraguado.¹⁷

Adicionalmente, el agua es uno de los productos de la reacción ácido-base del fraguado. La reacción de neutralización genera más agua aún, y ésta también es retenida dentro del cemento fraguado. El agua es entonces solvente para el proceso de fraguado y componente del cemento endurecido.

El agua puede tener un número de papeles en la reacción de los cementos polielectrolíticos. Puede solvatar el cemento formando iones, como Ca^{2+} o Zn^{2+} , dependiendo del cemento. Está presente como un capa solvatante del polielectrolito, como el poliácido acrílico. Se sabe que el agua es retenida por sales de poliácido de metal en equilibrio, actúa como plastificador y disminuye la temperatura de transición vítrea de la polial. ⁵⁶

El agua como disolvente en los cementos ácido-base

Es ampliamente reconocido que el disolvente en el que cualquier reacción química se lleva a cabo no es meramente un medio pasivo en el cual las moléculas "relevantes" se desempeñan, el disolvente por sí mismo realiza una contribución esencial a la reacción. En una la reacción ácido-base es esencial para que el ácido pueda disociarse, en principio para producir protones, haciendo que la propiedad de acidez sea manifestada. El carácter del disolvente determinará qué especies químicas son lo bastante solubles para reaccionar, y que especies son insolubles para precipitarse. En el caso del agua, las especies iónicas y polares las que se disuelven más fácilmente. Pero aún así, la polaridad o el carácter iónico no es suficiente para asegurar la solubilidad, y esta solubilidad depende de un número de factores energéticos sutiles.¹

La polaridad del agua propicia que los diferentes iones metálicos entren en la fase líquida y entonces reaccionen. La solubilidad y el grado de hidratación de las diferentes especies cambian conforme la reacción se lleva a cabo, estos cambios contribuyen al fraguado del cemento.

Disolución de polímeros

Los cementos ácido-base no solo están formulados a partir de iones relativamente pequeños con números de hidratación bien definidos. También pueden ser preparados a partir de macromoléculas las cuales se disuelven en agua para producir especies múltiplemente cargadas conocidas como poli electrolitos. Los cementos que caen dentro de esta categoría

son los policarboxilatos de zinc y los ionómeros de vidrio, los poli electrolitos son poliácido acrílico o copolímeros de ácido acrílico.

En los poli electrolitos, las cargas iónicas son transportadas por grupos que están unidos de manera covalente al esqueleto macromolecular. Cuando todos los grupos están cargados negativamente, como con poliacrilato, el poli electrolito que resulta se denomina como un poli anión. Los poli electrolitos son altamente solubles en agua, especialmente cuando se comparan con la mayoría de las macromoléculas orgánicas. Esta solubilidad incrementada puede ser atribuida no solo a las interacciones más favorables entre los grupos cargados y las moléculas de agua, sino también al hecho de que la entropía favorece fuertemente la disolución y disociación de estas moléculas.⁵⁷

La conformación adoptada por los poli electrolitos bajo diferentes condiciones en solución acuosa ha sido sujeta de muchos estudios. Es sabido, por ejemplo, que a bajas densidades de carga a altas fuerzas iónicas, los poli electrolitos tienen más o menos conformaciones enrolladas al azar. Como la neutralización procede con el concomitante incremento en la densidad de carga, entonces las cadenas de polielectrolitos se desenrollan debido a repulsión electrostática. Eventualmente en la neutralización completa ciertas moléculas tienen conformaciones semejantes a bastones.

El agua como componente de los cementos ácido-base

En los cementos ácido-base el agua no actúa solamente como un disolvente en la reacción de fraguado, también actúa como un componente importante del cemento fraguado. Por ejemplo los cemento de ionómero de vidrio como generalmente se formulan incluyen por lo menos un 15% en masa de agua, la cual tiene una gran importancia, debido a que si se permite que se deshidraten se contraen significativamente desarrollándose grietas y fracturas en el cemento.

El agua es capaz de solvatar los iones formadores de cemento como el Ca^{2+} o el Zn^{2+} , dependiendo del cemento. También puede formar una "cubierta" de moléculas solvatantes alrededor de poli electrolitos como el poliácido acrílico en el ionómero de vidrio y los cementos de policarboxilato de zinc. Se sabe que cantidades significativas de agua son retenidas por las sales metálicas de poliacrilato en equilibrio y esta agua contribuye a

reducir la temperatura de transición vítrea de algunos materiales actuando como un plastificador.⁵⁶

El agua también hidrata el hidrogel silíceo que se forma a partir del vidrio después de que el ataque ácido ha liberado los iones metálicos.^{17,58,59}

Algunas reacciones continúan tiempo después del endurecimiento inicial, y por esta razón el agua debe ser retenida lo más posible durante las primeras horas y días después de la formación del cemento. Si hay pérdida de agua y ocurre la desecación, la reacción de endurecimiento posterior se detiene y el cemento no alcanza la máxima resistencia posible.

El agua aparece en el ionómero de vidrio y cementos similares en por lo menos dos estados diferentes^{38,60}. Estos estados han sido clasificados como: agua evaporable y no evaporable, dependiendo de que el agua pueda ser removida por desecación en vacío sobre sílica gel o si ésta permanece firmemente unida en el cemento cuando es sometido a este tratamiento. En el sistema poliácido acrílico-vidrio, el agua evaporable está por arriba del 5 % en peso total del cemento, mientras que el agua no evaporable va del 18-28%⁶⁰. Esta cantidad de agua firmemente unida es equivalente a 5 o 6 moléculas de agua por cada grupo ácido y el catión metálico asociado. Por lo que por lo menos 10 moléculas de agua están involucradas en la hidratación de cada ión metálico coordinado en el "sitio" del carboxilato.

Ikegami en 1968⁶¹, sugirió que los grupos carboxilato de la cadena de poliácido están rodeados cada uno por una esfera local primaria de moléculas de agua orientadas, y que la cadena de poliácido por sí misma está rodeada por una cubierta secundaria de moléculas de agua. Esta cubierta secundaria es mantenida como resultado de una acción cooperativa de los grupos funcionales cargados sobre el esqueleto de la molécula. Los iones monovalentes Li^+ , Na^+ y K^+ son capaces de penetrar solo esta cubierta de hidratación secundaria. Los iones divalentes como el Mg^{2+} o el Ba^{2+} causan una disrupción mucho mayor a la capa de hidratación secundaria.¹

En los cementos de ionómero de vidrio el agua no evaporable se asume que está asociada con las esferas de agua intrínsecas alrededor de las unidades de anión carboxilato-catión metal, mientras que el agua evaporable es asociada con la cubierta secundaria de hidratación alrededor de la cadena de poliácido. De manera que estos cementos "envejecen", la proporción de agua fuertemente unida con respecto a la que es evaporable,

se incrementa. Esto es acompañado con un incremento en la resistencia y el módulo elástico del cemento y una disminución en la plasticidad.^{13,62}

El agua débilmente unida en los cementos de ionómero de vidrio es lábil y fácilmente es ganada o perdida, estos cementos sólo son estables en una atmósfera de 80% de humedad relativa ⁶³. En humedades mayores los cementos absorben agua y la expansión hidroscópica resultante puede exceder la contracción que usualmente acompaña al fraguado, la cual es una ventaja clínica para el uso de estos cementos en odontología. En contraste, el cemento puede perder agua bajo condiciones de secado ocasionando que se contraiga, se formen grietas y sea deficiente en el desarrollo de su resistencia máxima.

Los cementos de ionómero de vidrio se vuelven menos susceptibles a la desecación cuando envejecen, debido a que una mayor proporción de agua en los cementos más viejos pasa a formar parte del agua no evaporable.

El agua como plastificante

Se sabe que el agua actúa como plastificante en algunos materiales poliméricos, ya sean sintéticos o naturales, y sean o no predominantemente polares. Como plastificante, el efecto principal es reducir la temperatura de transición vítrea, T_g , y esto en su momento afecta a otras propiedades de los materiales, incluyendo la rigidez, estabilidad dimensional y los coeficientes de difusión.¹

ADITIVOS QUE CONTROLAN LA REACCIÓN

El sistema del ionómero de vidrio no fue viable hasta que Wilson y Crisp descubrieron la acción de ácido (+) tartárico como un aditivo que controla la reacción. Afecta la reacción de manera profunda, delimitando el fraguado e incrementando el grado de endurecimiento, e inclusive aumentando el tiempo de trabajo, así como la resistencia.^{22,23,64-69} (tabla 2)

Ningún otro aditivo tuvo el mismo efecto aunque fueron examinadas muchas otras alternativas antes de llegar a ésta.

Crisp, Merson y Wilson en 1980 ⁷⁰ encontraron que la adición de fluoruros metálicos a las formulaciones tenía el efecto de acelerar la formación del cemento e incrementar la resistencia, este efecto fue realizado por la presencia de ácido (+) tartárico.

Aún después del tiempo transcurrido desde el descubrimiento de este efecto, la forma precisa de acción del ácido(+) tartárico permanece no del todo clara, aún hoy en día.

Tabla 2

Efecto de varios ácidos tartáricos en las propiedades del cemento de ionómero de vidrio.⁶⁷

<i>Ácido tartárico</i>	<i>Tiempo de fraguado, Minutos (37 °C)</i>	<i>Resistencia compresiva MPa (24 hrs)</i>
Sin ácido tartárico	8.5	104
Ácido (+)-tartárico	5.0	112
Ácido (-)-tartárico	4.75	120
Ácido meso tartárico	10.25	72
Ácido tartárico racémico	5.25	109

Líquido: 47.4 % poliacido acrílico, 5.3 % ácido tartárico, polvo G-200.

Tabla 3

Efecto de los aditivos quelantes en las propiedades de los cementos de ionómero de vidrio.²²

<i>Aditivo</i>	<i>Concentración</i>	<i>Tiempo de trabajo (minutos)</i>	<i>Tiempo de fraguado (minutos)</i>	<i>Fuerza compresiva (MPa)</i>
Sin aditivo	--	2.5	6	165
(+)Ácido tartárico	5%	2.0	4	181
Ácido cítrico	5%	2.0	3.75	192

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Otros ácidos carboxílicos multifuncionales, como el ácido cítrico, tienen efectos similares pero provocan la solubilidad del cemento fraguado a niveles inaceptables. (tabla 3)

Formación de cemento con vidrios con fluoruro- sin ácido tartárico

Pueden formarse cementos usando vidrios que contengan fluoruros en ausencia de ácido (+)-tartárico, pero deben ser usados vidrios con alto contenido de fluoruro para obtener cementos con suficiente tiempo de trabajo.^{23,49} El fluoruro tiene un efecto considerable en la reacción, probablemente porque forma fuertes complejos solubles con aluminio como AlF^{2+} y AlF_2^+ . Estos complejos probablemente previenen la gelación prematura de los poli aniones por iones de aluminio. En este sistema hay un efecto cooperativo entre el aluminio, flúor y calcio. En ausencia de aluminio, el calcio se precipita como fluoruro. El aluminio tiene el efecto de prevenir la precipitación del calcio, ya que forma fuertes complejos solubles con el flúor.

Cuando se mezcla el polvo y el líquido, los iones de hidrógeno de la solución de políácido acrílico atacan rápidamente las partículas de vidrio, las cuales son descompuestas en ácido silícico e iones Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ y F^- que son liberados.^{28,71-74}

Mientras que los iones de hidrógeno son de 6 a 12 veces más móviles que otros cationes, habrá un retraso entre la pérdida de iones hidrógeno de la solución y la migración de cationes hacia la fase acuosa. Presumiblemente este desbalance da como resultado un campo eléctrico que actúa como una fuerza conductora para la migración de cationes.

Crisp y Wilson²⁸ muestran una variación dependiente del tiempo de la concentración de iones solubles durante el fraguado y en cementos ya endurecidos. La concentración de aluminio, calcio y fluoruro se eleva al máximo cuando son liberados del vidrio. Después de que la concentración ha alcanzado su máximo nivel, la concentración decrece de manera que los iones solubles son precipitados. Este proceso es mucho más rápido para el calcio que para el aluminio y la disminución del calcio soluble corresponde al proceso de gelación. Este dato es confirmado por estudios realizados mediante espectroscopia infrarroja en donde se muestra que la gelación (fraguado inicial) es causada por la precipitación de poliácido de calcio. Posteriormente en estudios con espectroscopia infrarroja mediante transformadas de Fourier (FTIR) se encontró que el poliácido de calcio puede ser detectado en el cemento dentro del primer minuto después de mezclado el

cemento⁶⁹. No hay evidencia de la formación de poliacrilato de aluminio en 9 minutos y no son formadas cantidades sustanciales por alrededor de una hora.²⁷

Crisp y Wilson^{22,28} atribuyeron la lentitud de unión en el caso del aluminio a varios efectos: disolución (lixiviación) preferencial de los iones de calcio, falta de movilidad de las especies hidratadas o multinucleares de aluminio y problemas "estéricos" debido a la triple carga del ión.

Después del fraguado inicial el cemento continúa endureciendo e incrementándose su resistencia, al tiempo que los cationes se unen a la cadena de poli aniones y el proceso de hidratación continúa. Aún después de 24 horas hay grupos libres COOH presentes⁶⁹. Nicholson y cols.⁶⁹ y Cook⁷² observaron que la transferencia de aluminio y calcio del vidrio hacia la matriz continúa por lo menos durante 5 semanas, durante las cuales la resistencia y su módulo se incrementa¹³. La reacción probablemente nunca cesa por completo. Crisp, Lewis y Wilson⁷⁵ han observado que la resistencia continúa incrementándose con respecto al tiempo logarítmicamente, por lo menos durante un año si los especímenes son almacenados en kerosene. Este incremento lento ha sido atribuido al proceso de hidratación y a la baja difusión de los cationes formadores del cemento, buscando sitios aniónicos.

Formación del cemento con vidrios con fluoruro y ácido (+)-tartárico

La presencia de ácido (+)-tartárico en la formulación ejerce un profundo efecto en la reacción de formación del cemento.

La naturaleza de la reacción química es alterada y esto es reflejado en los cambios de viscosidad dependientes del tiempo.

Cook^{76,77} y Hill y Wilson⁷⁸ estudiaron el efecto del ácido (+)-tartárico sobre la viscosidad. Notaron que en ausencia de ácido (+)-tartárico hubo un incremento casi exponencial en la viscosidad aparente con el tiempo y este efecto fue exagerado cuando pequeñas cantidades de ácido (+)-tartárico (0.3%) fueron añadidas al líquido. Sin embargo, cuando se añadieron cantidades mayores se redujo la viscosidad aparente del cemento y también se retrasó el

incremento de la viscosidad por un periodo de tiempo el cual dependió de las cantidades de ácido (+)-tartárico agregado.

La adición de ácido (+)-tartárico cambia totalmente la química de la reacción. Este reacciona preferentemente con el vidrio porque es un ácido más fuerte y sus complejos son totalmente formados a un $\text{pH} = 3-4$, mientras que los del poliácido acrílico solo aparecen a pH más elevados. La formación de poliácido de calcio es suprimida, el grado de esta suspensión será dependiente de la cantidad de ácido (+)-tartárico presente. En su lugar, durante el primer minuto, el tartrato de calcio hace una aparición transitoria causando gelación. Este desaparece dentro de 9 minutos y aparece el poliácido de aluminio.

Aparentemente el ácido (+) tartárico prolonga el tiempo de fraguado mediante la prevención de la formación prematura de poliácido de calcio y posteriormente "afina" el fraguado y acelera el endurecimiento mediante el incremento del ritmo al cual es formado el poliácido de aluminio. En contraste, mientras que el ácido meso tartárico retrasa la formación prematura de poliácido de calcio, no incrementa el ritmo de formación de poliácido de aluminio, por lo que se prolonga en tiempo de trabajo sin acelerar el endurecimiento.

Tabla 4

Efecto de los fluoruros en la resistencia compresiva (MPa) de los cementos de ionómero de vidrio ⁷².

<i>Fluoruro</i>	<i>Ácido (+) tartárico ausente</i>	<i>Ácido (+)-tartárico presente</i>
No	72	-
AlF_3	91	112
MgF_2	101	158
SnF_2	128	145
ZnF_2	111	128

Líquido: copolímeros ácido acrílico-itacónico (50%), 5% ácido tartárico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SÍNTESIS DEL POLIÁCIDO

Los primeros líquidos utilizados para la formulación de los ionómeros de vidrio y policarboxilatos de zinc no tuvieron características satisfactorias como ya se ha mencionado anteriormente, inicialmente el poliácido acrílico desarrollado era sumamente viscoso y con tendencia a gelificar en almacenamiento debido al desarrollo de uniones intermoleculares de hidrógeno.

Debido a estas dificultades se optó por crear copolímeros de ácido acrílico y otros monómeros, los cuales tienen una estereorregularidad menor que el homopolímero de ácido acrílico y que pueden ofrecer mejores características como:

Baja viscosidad, largo tiempo de vida en almacenamiento, buenas características de manipulación, tiempo adecuado de trabajo, buena resistencia física.

Las soluciones de poliácidos carboxílicos generalmente se preparan por polimerización de radicales libres en solución acuosa usando persulfato de amonio como iniciador y propan-2-ol como agente de transferencia de cadena en un reactor mantenido con suministro de nitrógeno para crear un ambiente libre de oxígeno, el cual puede interferir en el proceso de polimerización.⁷⁹

La concentración final del poliácido se obtiene por destilación al vacío, para finalmente incorporar aditivos que controlan la reacción.

Se han descrito diversos métodos de obtención de los poliácidos carboxílicos, como el de Crisp y cols^{49,50}, en donde emplean tres soluciones:

Solución I: agua desionizada, persulfato de amonio (carga que se encontrará dentro del frasco que conforma el reactor)

Solución II: agua desionizada, monómero (ácidos carboxílicos), propan-2-ol

Solución III: agua desionizada, persulfato de amonio

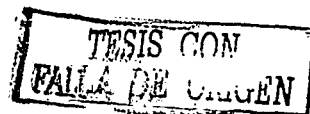
La solución I es purgada con nitrógeno por 30 minutos para desplazar el oxígeno disuelto y calentada a una temperatura controlada en un rango de 80-100 °C. Las soluciones II y III se añaden progresivamente en una proporción de 3.4:1 al frasco del reactor en un periodo de dos horas con agitación continua. Cuando la adición es completada, el contenido del frasco es mantenido a temperatura controlada por otras dos horas con agitación y con suministro

de nitrógeno constante. Finalmente la solución es concentrada por destilación al vacío (20mm de mercurio de presión a 40°C-45°C) hasta obtener la concentración deseada (generalmente 50% en peso)

Posteriormente se adiciona ácido tartárico en una concentración de 5g por cada 100g de solución (5% de peso).²³

Mediante esta técnica se han analizado una gran número de posibles combinaciones de monómeros para obtener el líquido, que van desde homopolímeros de ácido acrílico, variando la cantidad de iniciador (persulfato de amonio) y la temperatura de reacción. Hasta la obtención de copolímeros de ácido acrílico con ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido itálico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido mucónico etc., variando también la temperatura de reacción.⁵⁰

Los mejores resultados en cuanto a viscosidad y tendencia a gelificar en almacenamiento fueron obtenidos por copolímeros de ácido acrílico y ácido itacónico.⁵³



3ª parte

MÉTODOS DE PRUEBA

Los métodos para estudiar una variedad de cementos ácido-base, incluyendo los ionómeros de vidrio, han sido descritos por Wilson y Nicholson ¹.

Estos métodos van desde la espectroscopia infrarroja y la resonancia nuclear magnética (NMR), hasta pruebas mecánicas convencionales, como la determinación de la fuerza flexural y compresiva, y algunas pruebas físicas como la de opacidad. También incluyen una gran variedad de técnicas especializadas para determinar tiempos de fraguado y trabajo y consistencia de los cementos.

Se ha aplicado la espectroscopia infrarroja para estudios del fraguado de ionómeros de vidrio¹, policarboxilatos de zinc⁸⁰ y otros cementos a base de poliácido acrílico-óxidos metálicos.⁸¹

De manera más reciente la espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) ha sido utilizada, debido a su gran sensibilidad, tiempos de medición mucho más rápidos. La técnica FTIR ha sido utilizada en la química del fraguado de los cementos de ionómero de vidrio¹ y los cementos de carboxilato de zinc.⁸² La técnica mostró por primera vez que el policarboxilato de zinc se vuelve parcialmente covalente con el tiempo después del fraguado. Para los ionómeros de vidrio, el ácido (+) tartárico mostró ser supresor en la formación inicial de poliácido de calcio y aumenta la formación de poliácido de aluminio.

La resistencia ha sido determinada usando una gran variedad de configuraciones. La resistencia compresiva es la técnica más ampliamente usada. Se emplea en las pruebas de estandarización ISO ⁴⁰ y es sensible a los cambios en la estructura de los materiales de prueba.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las pruebas reológicas y de fraguado son importantes en el uso clínico exitoso. Sin embargo, son difíciles de medir en el laboratorio. Por esta razón se recurre usualmente a pruebas pragmáticas que miden una propiedad relacionada. Así, el fraguado, por ejemplo ha sido medido mediante la determinación de la resistencia a la indentación por una aguja con peso. Lo cual está basado en una prueba originalmente hecha por Gillmore en un estudio del fraguado de cementos hidráulicos.⁸³

Algunas otras pruebas incorporadas a la estandarización ISO es la prueba de erosión ácida. En esta prueba constantemente se imprime un chorro de líquido sobre la superficie del espécimen de prueba.⁸⁴

En esta Investigación los métodos de prueba a los que los cementos fueron sometidos están basados en la norma número 96 de la A.D.A.⁸⁵ (Asociación Dental Americana), dentro de la cual se engloban a todos los cementos con base acuosa: cementos de fosfato de zinc, silicato, silicofosfato, policarboxilato de zinc e ionómero de vidrio (polialquenoato de vidrio). Estos métodos incluyen las siguientes pruebas físicas: Resistencia a la fuerza compresiva, prueba de erosión ácida, tiempo de fraguado y espesor de película. (tabla 5) Los parámetros que establece esta norma para pasar las pruebas para los cementos de policarboxilato de zinc e ionómero de vidrio son los siguientes:

Tabla 5. Valores establecidos por la norma 96 de la A.D.A para cementos de ionómero de vidrio y policarboxilato de zinc

Cemento	Aplicación	Espesor de película máximo μm	Tiempo de fraguado Minutos		Resistencia compresiva. mín. MPa	Erosión ácida max. mm/hr
			mín.	máx		
Policarboxilato de zinc	cementación	25	2.5	8	70	0.1
Policarboxilato de zinc	base forro	-	2	6	70	2.0
Ionómero de vidrio	cementación	25	2.5	8	70	0.05
Ionómero de vidrio	base forro	-	2	6	70	0.05
Ionómero de vidrio	restaurativo	-	2	6	170	0.05

Como se observa en la tabla los requerimientos para cada material son diferentes, e inclusive para un mismo material existen variaciones dependiendo del uso que se le vaya a dar al material, dichos requerimientos deben ser aprobados por el material para cumplir con esta norma de control de calidad internacional.

DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR.

Como sabemos el poliácido acrílico es un polímero que junto con otras partículas puede constituir copolímeros usados en los cementos dentales, podemos decir que al igual que el resto de los polímeros, sus propiedades mecánicas y su comportamiento térmico dependerá de su peso molecular, por lo que es importante poder determinar este peso molecular para predecir el comportamiento del polímero. Existen varios métodos para llevar a cabo esta determinación y son: osmometría, viscosidad, dispersión de luz y ultracentrifugación.

PRÁCTICA ESTÁNDAR PARA DETERMINAR VISCOSIDAD DE SOLUCIONES DILUIDAS DE POLÍMEROS

La determinación de la viscosidad de soluciones diluidas provee un instrumento de información acerca de la caracterización molecular de los polímeros. Cuando los datos de viscosidad son usados en conjunto con otros parámetros moleculares, las propiedades de los polímeros que dependen de su estructura molecular pueden ser predecidas.⁸⁶

-La viscosidad depende de la distribución de peso molecular, entonces, con ciertas restricciones, pueden ser obtenidas correlaciones satisfactorias entre la viscosidad de la solución diluida y parámetros moleculares como lo son el peso molecular o la longitud de la cadena

- Los polímeros usados para establecer las correlaciones y aquellos a los cuales serán aplicados no deben consistir de o contener especies ramificadas. La viscosidad de la solución diluida puede ser correlacionada apropiadamente con el peso molecular o la

longitud de la cadena solo si existe una única relación entre la masa y el tipo de molécula de polímero disuelta. Este es el caso para los polímeros lineales, no siendo así, para la mayoría de los polímeros ramificados.

-La viscosidad de la solución de un polímero de suficientemente alto peso molecular puede depender del “rango de corte” en el viscosímetro, y la viscosidad de un polielectrolito (polímero conteniendo grupos químicamente ionizables) dependerá de la composición y la fuerza iónica del solvente.

- La viscosidad de una solución polimérica puede ser afectada drásticamente por la presencia de aditivos conocidos o desconocidos en la muestra, incluyendo colorantes, materiales de relleno o especies de bajo peso molecular.

El viscosímetro que se usó en este caso es comúnmente llamado viscosímetro de dilución, es un aparato que ahorra tiempo para la determinación de la viscosidad intrínseca, no requiere para su operación un volumen de líquido constante. Pueden ser probadas varias concentraciones de una solución de polímero, adicionando cantidades conocidas del solvente directamente al viscosímetro a la temperatura de prueba, mezclando, midiendo la viscosidad, y luego haciendo la siguiente dilución. La viscosidad del solvente puro se tiene que medir por separado.

Se deben llevar a cabo los siguientes pasos para determinar el peso molecular:

- Conocer la densidad del disolvente, de la disolución y la concentración de ésta.

-Llevar a cabo las lecturas en tiempo transcurrido entre los puntos determinados en la columna, primero del disolvente y luego de la solución(es).

-Se determina el factor de energía cinética, E, donde:

$$E = \frac{1.66 V^{1.5}}{L (Cd)^{0.5}}$$

y V = Volumen de bulbo capilar

L = Longitud del capilar

C = Constante del viscosímetro (lo señala el fabricante)

d = Diámetro del capilar

-Se determina la viscosidad relativa con factor de corrección para el solvente y la(s) solución (es), mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{COR} = C t \rho - \frac{E}{t^2}$$

C = Concentración

ρ = Densidad

t = Tiempo

E = Energía cinética

-Se obtiene la viscosidad relativa, η_{REL} y la viscosidad específica, η_{ESP}

-Se obtiene las concentraciones de las disoluciones mediante la siguiente fórmula:

$$C_1 V_1 = C_0 V_0, \text{ despejando } C_1 = \frac{C_0 V_0}{V_1}$$

- Se obtiene la viscosidad reducida, η_{RED}

$$\text{donde: } \eta_{RED} = \frac{\eta_{ESP}}{C}$$

3.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Pueden existir numerosas formulaciones de líquidos a base de ácidos poliacrílicos usados en cementos de ionómero de vidrio y carboxilato de zinc. Los cementos comerciales varían en cuanto a la formulación de líquidos y polvos.

El problema propiamente dicho está basado en desarrollar una formulación similar a las comerciales, que cumpla con los estándares de control de calidad, recurriendo al procedimiento experimental.

Al tratar de desarrollar cementos con tecnología y formulaciones propias es necesario basarnos en las investigaciones sobre formulaciones originales y sus posteriores modificaciones.

Se intenta el desarrollo de estos cementos debido a que no existen como productos nacionales y todos ellos son importados, lo que incrementa su costo notablemente y por lo tanto propicia que sea utilizado en un número menor de población, a pesar de ser dos de los cementos que cuentan con la mayoría de las características deseables en un cemento.

4.- JUSTIFICACION

El cirujano dentista de nuestro país requiere de materiales dentales de buena calidad, que se equiparen con los utilizados en países con un mayor grado de desarrollo tecnológico, y que además tengan un costo razonable para poder aplicarse a la mayor cantidad de población que lo requiera. En el caso de los cementos de ionómero de vidrio y policarboxilato de zinc, en México no se ha implementado la tecnología para desarrollar estos cementos, lo que propicia el ser materiales de importación que su costo se eleve notablemente y su aplicación en pacientes se reduzca.

Con base en los conocimientos obtenidos acerca de las formulaciones, y conjuntando la experiencia existente en el Laboratorio de Materiales Dentales, será posible desarrollar un líquido a base de poliácido acrílico que pueda utilizarse en estos cementos, contribuyendo así con la Industria Nacional al desarrollar una formulación diseñada en la universidad para elaborar un producto que tal vez posteriormente pueda comercializarse a un menor costo que el de los productos desarrollados en el extranjero.

5.-HIPOTESIS DE TRABAJO

El líquido a base de poliácido acrílico que se desarrollará experimentalmente para su uso en cementos de ionómero de vidrio y policarboxilato de zinc, comparándolo con otros materiales existentes en el mercado cumple con las propiedades físicas y de calidad deseables.

6.- OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una formulación de líquido a base de poliácido acrílico para ser utilizado en cementos de policarboxilato de zinc e ionómero de vidrio que cumplan con las normas de control de calidad internacionales (norma no. 96 de la A.D.A.).

6.1.- OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Desarrollar la formulación base de poliácido acrílico.
- Llevar a cabo modificaciones a la formulación base (mediante la utilización de aditivos) para obtener las características requeridas al ser usada en conjunto con los polvos.
- Determinar si la solución de poliácido acrílico obtenida tiene las características requeridas (peso molecular, concentración y viscosidad) para su uso en cementos dentales.
- Llevar a cabo valoraciones con el líquido obtenido, combinándolo con polvos de cementos de policarboxilato de zinc e ionómero de vidrio comerciales, así como con polvos desarrollados experimentalmente a base de fluoraluminosilicato de calcio y óxido de zinc-óxido de magnesio en el laboratorio de materiales dentales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación de la Facultad de Odontología de la UNAM.

7.- MATERIALES Y METODOS:

La fase inicial de la investigación consistió en obtener un políácido con características adecuadas para su manipulación en conjunto con los polvos comerciales y experimentales de cementos de ionómeros de vidrio y policarboxilato de zinc.

Como primer paso se llevó a cabo la obtención del políácido (inicialmente homopolímero) mediante una técnica descrita en la literatura de polimerización por radicales libres en solución acuosa, esta técnica sirvió como base para posteriormente hacerle modificaciones en cuanto a la proporción de reactivos utilizados, temperaturas y tiempo de reacción para poder obtener un líquido que se encontrase dentro de los parámetros adecuados para su manipulación como lo son: un peso molecular de (20,000 a 40,000) y una viscosidad que permitiera la mezcla del líquido con los polvos de los cementos.

Una vez obtenido el políácido y haber determinado cuáles eran los parámetros en cuanto proporciones, temperatura y tiempo de reacción adecuados, mediante la valoración de propiedades como peso molecular mediante la técnica de viscosimetría, determinación de la cantidad contenida de agua de la solución del políácido resultante, así como la obtención de la concentración (50% en peso) que se recomienda usualmente en las formulaciones comerciales de los líquidos y la apreciación física en cuanto a consistencia; se procedió a hacer mezclas tanto con polvos comerciales (los datos de los polvos comerciales se encuentran en la página 66, no se tienen las formulaciones de los polvos comerciales, solamente Fuji indica que su polvo es vidrio de aluminosilicato en un 95-97% y políácido acrílico de 3-5%), como con polvos que se habían obtenido experimentalmente dentro del laboratorio (el polvo de ionómero de vidrio elaborado experimentalmente dentro del laboratorio contiene: Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 , AlF_3 , AlPO_4 y NaAlF_6 ; y el polvo de policarboxilato de zinc contiene: ZnO y MgO)

Se valoraron las mezclas para determinar la posible viabilidad para ser utilizadas clínicamente como material de cementación, en cuanto a consistencia, facilidad de manejo, viscosidad aparente, tiempo de trabajo y de fraguado aparentes. El procedimiento consistió primero en determinar la proporción adecuada polvo-líquido para cada uno de los cementos, esto debido a que cada formulación tiene una proporción diferente tanto entre los diferentes polvos (ionómero de vidrio y carboxilato de zinc) como entre los polvos de un

mismo tipo de cemento (polvos de diferentes marcas comerciales y diferentes formulaciones de polvos experimentales).

Aquellas mezclas que aparentemente resultaron adecuadas con respecto a la inspección de las características anteriores fueron sometidas a ciertas pruebas establecidas dentro de la norma número 96 de la A.D.A., que corresponden a la valoración de cementos con base acuosa. Las pruebas que se realizan dentro de esta norma y que sirvieron como parámetro para determinar el comportamiento del material son: prueba de resistencia a la compresión, prueba de tiempo de fraguado, prueba de espesor de película y prueba de erosión ácida.

La prueba que inicialmente se aplicó fue la prueba de resistencia a la compresión que nos da un parámetro indicativo de qué tan bien podría comportarse el cemento, así como la influencia que tiene el alterar la proporción polvo-líquido en el desarrollo de resistencia física del material.

Una vez realizada esta prueba se procedió a determinar cuál de los poliácidos obtenidos era viable para su uso en los cementos, se seleccionó una de las formulaciones, y se determinó cuáles habían sido los parámetros en cuanto proporciones de reactivos utilizados, temperaturas y tiempos de reacción utilizados para la obtención del poliácido mediante el reactor. Posteriormente utilizando estos parámetros se hicieron modificaciones en cuanto a la formulación de este poliácido, esta vez para obtener no solamente un homopolímero sino variantes (copolímeros de ácido acrílico), esta variante incluyeron: homopolímero de ácido acrílico, copolímero de ácido acrílico y ácido maléico, copolímero de ácido acrílico y ácido itacónico y una tercera variante de ácido acrílico, ácido maléico y ácido itacónico.

Una vez obtenidas estas diferentes variantes mediante polimerización en solución acuosa, se procedió a determinar el contenido de agua que tenían estas soluciones, y se procedió a obtener la concentración adecuada (50% en peso mediante deshidratación en calor seco a una temperatura de 40°C). A cada una de las soluciones de poliácidos obtenida se le hizo una variante más, que fue la incorporación de ácido tartárico a la formulación, utilizando una proporción de 5% en peso que es lo que se recomienda en la literatura. Se procedió a incorporar ácido tartárico a cada una de las formulaciones. Así conformamos ocho posibles formulaciones:

1.-Copolímero de ácido acrílico, ácido itacónico y ácido maléico 2.- Copolímero de ácido acrílico, ácido itacónico y ácido maléico + 5% de ácido tartárico, 3.- Copolímero de ácido

acrilico y ácido itacónico 4.-Copolímero de ácido acrílico y ácido itacónico + 5% de ácido tartárico 5.- Copolímero de ácido acrílico y ácido maléico 6.-Copolímero de ácido acrílico y ácido maléico + 5% de ácido tartárico 7.-Poliácido acrílico 8.-Poliácido acrílico + 5% de ácido tartárico.

Estas formulaciones fueron utilizadas para llevar a cabo las mezclas con los polvos experimentales de ionómero de vidrio y policarboxilato de zinc para posteriormente obtener muestras de cada una de las posibles formulaciones y ser sometidos estos cementos a las pruebas físicas establecidas por la norma número 96 de la A.D.A, antes mencionadas.

Adicionalmente se valoró el pH de las soluciones de poliácido obtenidas así como la de los líquidos de productos comerciales para tener un parámetro comparativo del grado de acidez del producto obtenido.

Preparación del poliácido:

Materiales

Reactor metálico para la obtención de polímeros con sistema de agitación, sistema de reflujo, sistema de alimentación de reactivos, sistema de suministro de gas (nitrógeno) (Parr Instrument Company. Moline, IL. Estados Unidos de Norteamérica. 452 HC T36160925914847. MWP 2000 PSI/350 C 1991) y controlador de temperatura (Modelo 4842 no de serie 1291)

Ácido acrílico glacial 99.5 % peso. Lote L-24. Celanese Mexicana, S.A. de C.V. Ecatepec, Edo. de México.

Ácido maléico. JT Baker. Lote. K 23647. Phillipsburg, Estados Unidos de Norteamérica

Ácido itacónico. Adquirido a Medental. México D.F. México

Persulfato de amonio cristal. JT. Baker. Lote K12593. Phillipsburg. Estados Unidos de Norteamérica

Propan-2-ol (Isopropanol) USP (99.0 % min) JT Baker. Phillipsburg. Estados Unidos de Norteamérica

Agua tridestilada . Hycel de México, S.A. de C.V. México D.F.. Lote 88712

Gas nitrógeno de ultra alta pureza. Infra air products. Infra S.A. Edo. de México

Procedimiento

El polímero de ácido acrílico se preparó por polimerización en solución acuosa del ácido acrílico a 70-80 °C, empleando como iniciador persulfato de amonio y propan-2-ol como agente de transferencia de cadena, usando un reactor metálico para la obtención de polímeros. (De acuerdo con el método descrito por Kent y cols. en 1979).

El reactor metálico cuenta con un sistema de agitación cuya velocidad puede ser controlada, un sistema de reflujo, mediante la incorporación de un sistema de refrigeración a base de agua, sistema de alimentación de reactivos, sistema de alimentación de gas (nitrógeno) y controlador de temperatura.

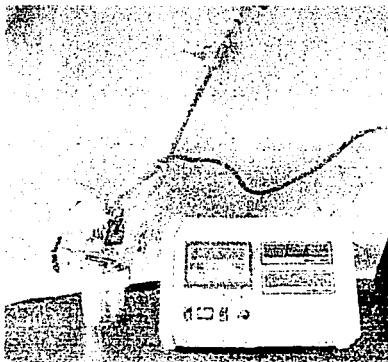
Se utilizaron tres soluciones:

Solución I: agua tridestilada, persulfato de amonio

Solución II: agua tridestilada, monómero (ácido acrílico) y propan-2-ol

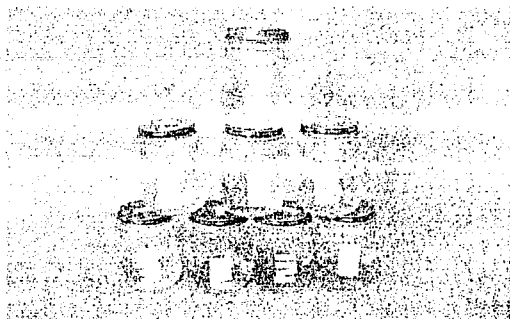
Solución III: agua tridestilada, persulfato de amonio

La solución I fue colocada dentro del vaso del reactor y calentada hasta $70 \pm 5^\circ\text{C}$, se inyectó nitrógeno desde el inicio del calentamiento para desplazar el oxígeno disuelto. Las soluciones II y III se fueron incorporando progresivamente al reactor en un periodo de dos horas, manteniendo agitación y temperatura constantes, así como el suministro de nitrógeno. Cuando se finalizó la adición de las soluciones II y III, la reacción se mantuvo a temperatura controlada por diez minutos más. Al término de estos diez minutos, se permitió que la temperatura descendiera hasta ser posible la manipulación del reactor para colocar la solución obtenida en frascos de cristal.



Fotografía I
Reactor utilizado
en la preparación
de los líquidos

Se llevaron a cabo varias polimerizaciones (15) mediante esta técnica, variando la cantidad de reactivos y temperaturas hasta obtener soluciones con las características deseadas.



Fotografía 2
Formulaciones de
poliácidos carboxílicos

Se determinó cuáles de las soluciones a las cuales se denominó PS (Polimerización en solución) 1,2,3.....15 tenían la capacidad para ser manipuladas al mezclarse con los polvos de los cementos. De esta manera se determinó que las soluciones PS11, PS12, PS13, PS14 y PS15 podían ser viables para su uso con los polvos, por lo cual se hicieron pruebas de resistencia a la compresión.

Se determinó que la mezcla de los polvos tanto comerciales como experimentales obtuvieron mejores resultados al mezclarse con el líquido denominado PS12, por lo cual se tomó como parámetro la cantidad de reactivos y la temperatura de reacción para elaborar las variantes de homopolímeros y copolímeros antes mencionados. Debido a la dificultad del método de adición de las soluciones II y III al reactor, se llevó a cabo una modificación en el método, mezclando estas dos últimas soluciones e incorporándolas progresivamente al reactor para terminar su adición en el plazo de dos horas (se adicionó una porción de 5ml de esta mezcla a un intervalo de 5 minutos entre una y otra adición).

De esta forma se siguió el parámetro obtenido para la elaboración de homopolímero y copolímeros (la cantidad de comonómeros: ácido itacónico y ácido maléico es propuesta de acuerdo con reportes satisfactorios en la obtención de copolímeros).

Determinación del peso molecular por técnica viscosimétrica

Se determinó el peso molecular mediante técnica viscosimétrica de algunos poliácidos de la serie (PS) por personal del Laboratorio de Investigación en Materiales Dentales, obteniendo la confirmación de que el líquido PS12 se encontraba dentro de los parámetros establecidos en cuanto a peso molecular deseable para estas soluciones (20,000 a 40,000), esta determinación se llevó a cabo en disolvente 1,4-dioxano a 30°C, obteniéndose para esta solución un valor de 23,300. (*tabla 1 de resultados*)

Determinación de la cantidad de agua contenida en la solución de poliácido

Materiales

Caja de petri. Horno de calor seco marca Felisa (México D.F.)

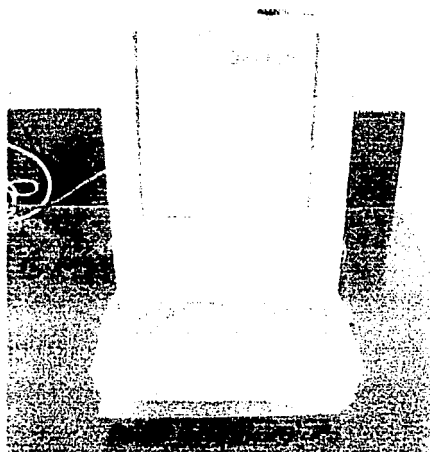
Balanza analítica Ohaus Modelo GA-200 (Mettler, Balanzas analíticas y de precisión, Zürich, Suiza)

Procedimiento

Una vez que se obtuvieron los poliácidos, se colocó un porción de la solución (150gr aprox) en una caja de Petri, se obtuvo el peso exacto en una balanza analítica y se sometió a un proceso de deshidratación en un horno de calor seco a una temperatura de 40°C, manteniendo en observación constante mediante la utilización de la balanza analítica la variación en cuanto a peso en lapsos aproximados de 2 horas entre pesaje y pesaje. Este procedimiento se mantuvo hasta que el contenido de la caja de Petri se mantuvo en un peso constante, lo cual fue indicativo de que se le había retirado toda la cantidad de agua contenida. De esta forma se determinó por diferencia de pesos el porcentaje de contenido de agua de cada una de las soluciones de poliácidos.

Una vez determinada la cantidad de agua en cada líquido, se procedió a concentrar cada una de las soluciones hasta obtener una concentración aproximada de 50% en peso, controlando al peso requerido mediante pesajes en periodos cada vez más breves de tiempo para evitar una pérdida de agua mayor a la requerida

Fotografía 3
Pesaje de los líquidos en la balanza analítica para determinar la cantidad de agua perdida



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Incorporación de modificadores de tiempo de fraguado en las formulaciones

Materiales

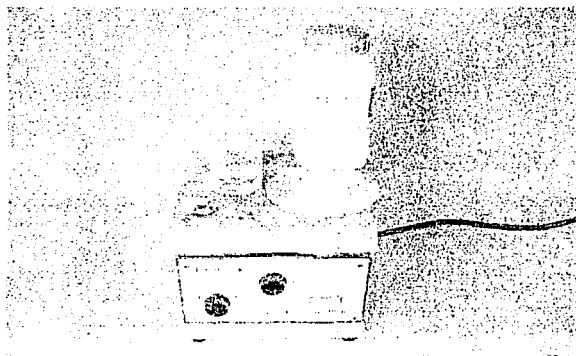
Balanza analítica OHAUS. Modelo GA200 (Mettler, Balanzas analíticas y de precisión, Zürich, Suiza)

Ácido-d-tartárico, cristal. JT. Baker. Philipsburg. Estados Unidos de Norteamérica.

Agitador magnético. Thermolyne. Modelo SPA 1025. Estados Unidos de Norteamérica.

Procedimiento

Una vez concentradas las soluciones, se procedió a dividir las en dos partes, la primera de ellas fue usada en la mezcla de los polvos sin incorporar ningún aditivo y a la segunda parte se le incorporó ácido tartárico al 5% mediante una mezcla mecánica en el agitador magnético hasta obtener la completa disolución.



Fotografía 4

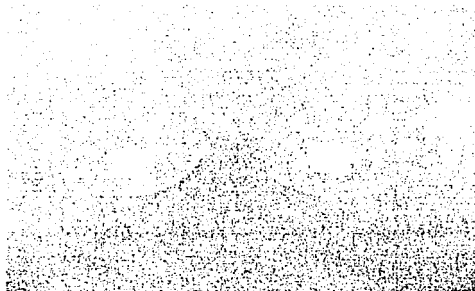
Elementos necesarios para llevar a cabo la adición de ácido tartárico. En la imagen se observa un agitador magnético

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Determinación de la proporción polvo-líquido en los cementos

Para determinar la proporción polvo-líquido correcta en cada uno de los cementos se recurrió a la información proporcionada por los fabricantes en donde sugieren para cada uno de sus productos una proporción polvo-líquido que debe mezclarse para obtener los óptimos resultados en cuanto a comportamiento del material y propiedades físicas. A pesar de lo anterior y partiendo del conocimiento de que cada formulación es ligeramente

distinta, se llevaron cabo valoraciones en cuanto a facilidad de manejo, tiempo de trabajo y consistencia aparente de los cementos para encontrar una proporción adecuada para cada uno de los polvos utilizados en esta investigación, lo anterior debido a que se parte del hecho de que se está "fabricando" un nuevo producto. De esta manera pudo determinarse que la proporción correcta para el ionómero de vidrio experimental fue de 2 partes de polvo por 1 parte de líquido en peso y que para el policarboxilato experimental fue de 1.5 partes de polvo por 1 parte de líquido en peso.



Fotografía 5.- Polvos experimentales. Lado izquierdo polvo de ionómero de vidrio, derecho polvo de policarboxilato de zinc.



Fotografía 6.- Se lleva a cabo la mezcla en una loseta de vidrio

Pruebas físico-mecánicas

Una vez cumplidos todos los requerimientos anteriores se procedió a probar cada una de las ocho formulaciones de líquidos obtenidas con los polvos de ionómero de vidrio y de policarboxilato obtenidos experimentalmente de manera previa en el Laboratorio de Investigación en Materiales Dentales, sometiéndolos a las pruebas determinadas por la Norma número 96 de la A.D.A para determinar que efecto tiene la variación en cuanto a composición de cada una de las soluciones de poliácidos, así como el efecto que tiene la incorporación de un modificador como lo es el ácido tartárico, cuya influencia en lo que respecta a mejora de propiedades se ha discutido durante mucho tiempo

Estas pruebas incluyen prueba de resistencia a la compresión, tiempo de fraguado, prueba de espesor de película (ya que se pretendió elaborar un material con fines de cementación), y prueba de erosión ácida.

Prueba de resistencia a la compresión

Materiales:

Estufa mantenida a una temperatura de 37 ± 1 °C y una humedad relativa de por lo menos 90%. Estufa Hanau (Hanau curing unit. Hanau engineering Co. Estados Unidos de Norteamérica, 115 volts, 1650 Watts)

Moldes de acero inoxidable con una dimensión de $6\text{mm} \pm 0.1$ mm de alto y $4\text{mm} \pm 0.1$ mm de diámetro.(propiedad del Laboratorio de Investigación en Materiales Dentales)

Placas de acero inoxidable

Prensas de acero inoxidable

Máquina Universal de Pruebas Instron,(modelo 1137. Instruments and systems for advanced materials testing, Instron corporation. Estados Unidos de Norteamérica) con capacidad de ser operada a una velocidad de prueba de $0.75 \text{ mm/min} \pm 0.30 \text{ mm/min}$ o a un rango de carga de $50 \text{ N/min} \pm 16 \text{ N/min}$

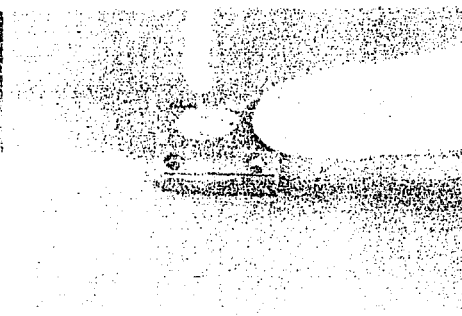
Métodos:

Preparación de los especímenes.- Los moldes fueron lubricados con un separador a base de tolueno y cera microcristalina para impedir la adhesión del cemento a la paredes del molde. Se mezcló el cemento de una sola intención por un lapso de 60 segundos y dentro de los primeros 60 segundos posteriores al término de la mezcla se empacó el cemento en el molde, evitando atrapar burbujas de aire, se colocaron las placas metálicas arriba y debajo del molde con la finalidad de obtener muestras planas y se sujetaron con la prensa. Se colocó el molde con la prensa dentro de la estufa antes de cumplir 2 minutos después de haber terminado la mezcla. La muestra permaneció durante una hora dentro de la estufa. Se sacó el molde de la estufa y se procedió a quitar la prensa y las placas metálicas. Se aplanó la muestra mediante técnica de pulido metalográfico con polvo de carburo de silicio en una superficie plana. Se removió la muestra del molde y se almacenó durante $23 \text{ horas} \pm 0.5$

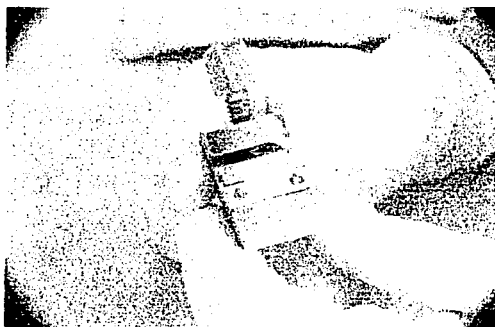
horas a 37 °C en un frasco con agua tridestilada en un ambientador. Se realizan cinco muestras de cada cemento.



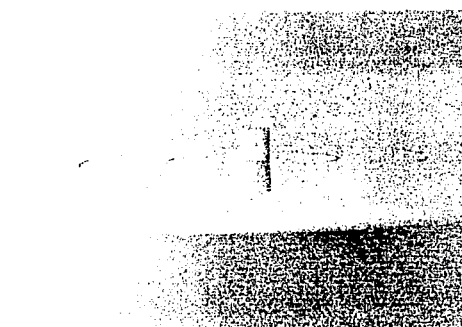
Fotografía 7.- Se lleva a cabo la mezcla de acuerdo a la proporción estimada



Fotografía 8.- Se coloca la mezcla del cemento en el molde de acero inoxidable



Fotografía 9.- Prensa manteniendo en el interior al cemento



Fotografía 10.- Probeta de cemento en la máquina Universal de pruebas Instron

Procedimiento.-24 horas después de haber concluido la mezcla, se coloca la muestra en la máquina universal de pruebas y se aplica una carga compresiva a lo largo del eje longitudinal de la muestra. Se tomó la lectura de la carga soportada cuando la muestra se fracturó y se calculó la resistencia compresiva, C , en Megapascuales, usando la siguiente fórmula:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$C = 4p/\pi \times d^2$$

donde : p es la máxima carga aplicada en Newtons

d es la medida del diámetro de la muestra, en milímetros

Prueba de erosión ácida

Materiales

-Aparato de erosión ácida (fabricado en el Laboratorio de Investigación en Materiales Dentales de acuerdo a la norma no. 96 de la A.D.A.) que consiste de una cabeza de vidrio con una llave para ajustar el volumen de flujo, ensamble de vidrio con 8 eyectores de 1mm de diámetro interno con una bomba de recirculación de líquido y un recipiente de aproximadamente 10 litros de capacidad. El flujo de líquido de cada eyector debe ser de 120 ml/min $\pm$ 4 ml/min y esto debe ser ajustado variando la altura de la cabeza. Base para sostener las muestras dentro de molde de plástico con orificios para cada muestra. La distancia que debe existir entre la muestra y el final de cada eyector debe ser de 10mm $\pm$ 0.2 mm.

-Micrómetro medidor de profundidad (Mitutoyo, Modelo ID-C1012EBS, Japón) (con una precisión de $\pm$ 0.01 mm con una punta medidora de 1mm de diámetro de cabeza plana.

Ambientador mantenido a 37°C $\pm$ 1°C

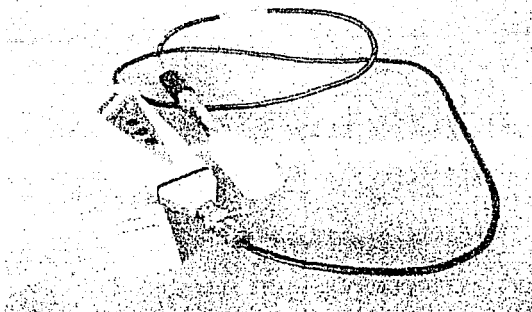
Cronómetro

Moldes como los utilizados para la obtención de las muestras de resistencia compresiva (propiedad del Laboratorio de Investigación en Materiales Dentales)

Reactivos

Ácido láctico a una concentración de 20 mmol/litro $\pm$ 1mmol/litro. (Se prepara por lo menos 18 horas antes de usarse). Esta solución se hizo usando agua de grado 3 de acuerdo con la especificación 3696 de I.S.O., se preparan en cada caso 5 l de solución. Inmediatamente antes de su uso, se verifica que el pH de la solución sea de 2.7 $\pm$ 0.02 mediante el uso de un electrodo medidor de pH (pH Wand Microprocessor based pocket sized pH tester. Modelo 39000-50. Cole Parmer. Estado Unidos de Norteamérica y Electrodo para pH, modelo 590000-56. Cole Parmer. Estados Unidos de Norteamérica). El

pH se ajusta si es necesario con una solución 1 mol/litro de hidróxido de sodio o una solución de ácido clorhídrico 1 mol/litro.



*Fotografía 11.- Aparato
medidor de pH*

Preparación de los especímenes.-

Estas muestras se preparan siguiendo el procedimiento para preparar las muestras de resistencia a la fuerza compresiva usando los mismos moldes. A diferencia del procedimiento antes descrito, en este caso se almacenan en el ambientador por $23 \text{ horas} \pm 0.5 \text{ horas}$ en un frasco conteniendo un papel filtro húmedo, en este caso se preparan 4 muestras.

Procedimiento.-

Inmediatamente después del periodo transcurrido en el ambientador, se colocan las muestras dentro de los orificios de la base y con el micrómetro medidor de la profundidad se toman 5 lecturas en cinco puntos diferentes de la superficie de la muestra y se obtiene un promedio (D_1). Colocar la base debajo de los eyectores que inyectan la solución de ácido láctico sobre las muestras, este procedimiento se hace mediante la recirculación con la bomba del ácido láctico. La temperatura se mantiene a $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ durante toda la prueba. La duración de la prueba depende del cemento de que se trate, en el caso de los cementos de ionómero de vidrio la prueba se realiza durante 24 horas, en tanto que en los cementos de policarboxilato de zinc se realiza durante 1 hora. Transcurrido ese tiempo se vuelve a tomar una medición de la profundidad de la superficie con el micrómetro en cinco puntos diferentes y se obtiene un promedio (D_2).

Se calcula el grado de erosión R, en milímetros por hora, con la siguiente ecuación:

$$R = D_2 - D_1 / t$$

Donde: D_1 y D_2 se miden en mm y t es el tiempo de erosión en horas.

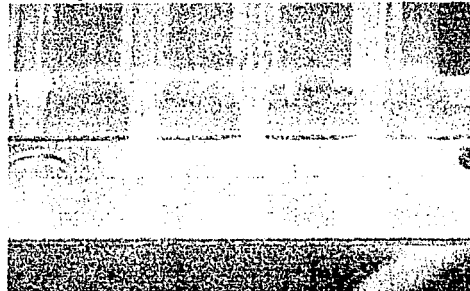
Fotografía 12

Aparato de erosión ácida



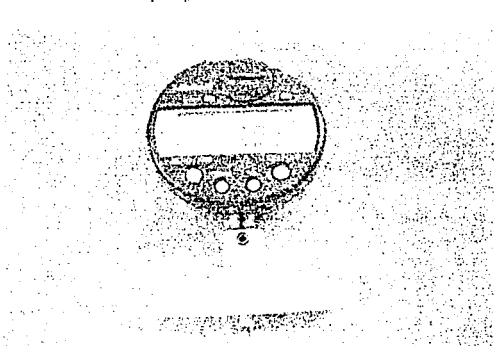
Fotografía 13

Base para colocación de muestras



Fotografía 14

Medidor de profundidad



Fotografía 15

Llevando a cabo mediciones en cinco puntos sobre cada muestra



Prueba de espesor de película

Esta prueba solo se realiza para aquellos materiales que van a ser utilizados como medio cementante

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Materiales

- Dos cristales ópticamente planos pueden rectangulares o circulares, que tengan una superficie de contacto de $200 \text{ mm}^2 \pm 25 \text{ mm}^2$. Cada cristal con un grosor uniforme de no menos de 5 mm.
- Aparato para aplicar carga, en donde se aplica una fuerza de $150 \text{ N} \pm 2 \text{ N}$ de manera vertical a la muestra sobre los cristales. (Propiedad del Laboratorio de Investigación en Materiales Dentales)
- Tornillo micrométrico (Mitutoyo Modelo M820-25V, Japón)

Procedimiento.-

Se midieron ambos cristales colocados uno sobre otro para determinar su grosor mediante el uso de un tornillo micrométrico con una precisión de $\pm 1.25 \mu\text{m}$. Se removió el cristal superior, colocando posteriormente $0.1 \text{ ml} \pm 0.05 \text{ ml}$ de la mezcla del cemento en el centro del cristal inferior, se colocó el cristal superior en la misma posición en que fue medido y todo esto se pone debajo del aparato para aplicar carga.

10 segundos antes de terminar el tiempo de trabajo establecido para cada producto, se aplicó la carga de $150 \pm 2 \text{ N}$ verticalmente y centrado en la muestra sobre el cristal superior. Cuando pasaron por lo menos 10 minutos de haber aplicado la carga, se removieron los cristales del aparato y se volvió a medir el grosor de los cristales con la película de cemento en su interior.

El espesor de película se obtuvo mediante la diferencia entre la segunda y la primera medición. La prueba se repitió cuatro veces para cada cemento.



Fotografía 16
*Tornillo micrométrico
 usado par medir el
 espesor de película
 dejado entro los dos
 cristales*

Prueba de tiempo de fraguado

Materiales

Estufa mantenida a una temperatura de 37 ± 1 °C y una humedad relativa de por lo menos 90% Estufa Hanau (Hanau curing unit. Hanau engineering Co. Estados Unidos de Norteamérica, 115 volts, 1650 Watts)

Indentador Gillmore con una masa de $400 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$ con una punta plana de $1 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$.

La parte superior de la aguja debe ser cilíndrica de aproximadamente 5 mm.

Molde metálico

Placa de cristal

Cronómetro

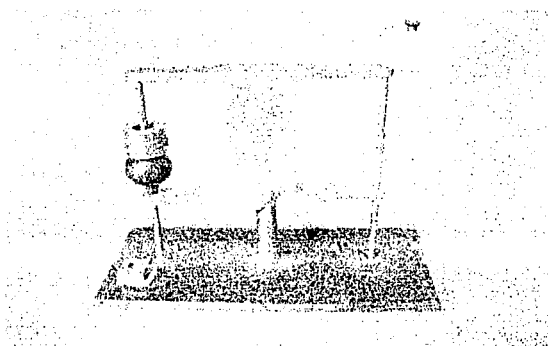
Procedimiento

Se colocó el molde a 23 ± 1 °C sobre una placa de cristal y se llenó hasta el nivel de la superficie con la mezcla del cemento.

60 segundos después de terminada la mezcla, se colocó el ensamble (molde, la placa de cristal y el indentador) dentro de la estufa

90 segundos después de haber terminado la mezcla, se bajó con cuidado el indentador verticalmente sobre la superficie del cemento y se mantuvo en esta posición por espacio de 5 segundos. Se repitieron las indentaciones a intervalos de 30 segundos para determinar el tiempo aproximado de fraguado, hasta que la aguja del indentador no realizara una indentación circular completa. Se limpió la aguja entre indentaciones. Se repitió el proceso, iniciando las indentaciones 30 segundos antes del tiempo aproximado de fraguado, haciendo indentaciones a intervalos de 10 segundos.

Se tomó el tiempo de fraguado como el tiempo transcurrido entre el final de la mezcla hasta el tiempo en que la aguja no marcó la indentación circular completa en la superficie del cemento. La prueba se realizó tres veces para cada material.



Fotografía 17

Indentador Gillmore para determinar el tiempo de fraguado de los cementos, de lado izquierdo se observa el molde que contiene al cemento en esta prueba

-Para las valoraciones utilizando líquidos obtenidos experimentalmente con polvos comerciales se determinaron varias proporciones. Los polvos comerciales fueron:

Polvo de policarboxilato Durelon ESPE (Dental Medizin GmbH and Co. Alemania. lote: 31031214)

Polvo de ionómero Fuji II (GC Corporation. Japón. lote: 920422 A)

Polvo de ionómero de vidrio Medental (Medental International. Estados Unidos de Norteamérica. lote: 86031004)



Fotografía 18

Productos comerciales utilizados en este estudio

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

8.-RESULTADOS

Los resultados inician con los pesos moleculares de los líquidos de la serie PS y características de las soluciones obtenidas. Posteriormente se dan los resultados de pruebas preliminares antes de determinar cuál de las formulaciones de la serie PS (polimerización en solución) era la más viable antes de obtener los copolímeros.

Con respecto a lo anterior, los valores que se obtuvieron son de resistencia a la fuerza compresiva, utilizando las soluciones (PS), primero con polvo de policarboxilato experimental variando la proporción polvo-líquido para determinar cuál era la adecuada; y luego con polvos de productos comerciales (2 ionómeros: Fuji II y Medental y un polvo de carboxilato de zinc: Durelón) usando la proporción indicada por el fabricante.

La segunda parte de los resultados muestra pruebas con las ocho formulaciones obtenidas a partir de la fórmula que funcionó mejor en las mezclas anteriores, combinándolas con polvos obtenidos experimentalmente de ionómero de vidrio y carboxilato de zinc y aplicándoles todas las pruebas físicas: resistencia a la compresión, prueba de erosión ácida, prueba de espesor de película y tiempo de fraguado.

A todos los resultados se les aplicó la prueba estadística de análisis de varianza y la prueba de comparaciones múltiples de Tukey para determinar que grupos tuvieron diferencias estadísticamente significativas.

Se obtuvo también el valor de pH de los líquidos de productos comerciales así como de estas formulaciones para tener un parámetro de comparación del grado de acidez que presentan estos productos.

Resultados

Tabla I Soluciones de la serie PS

<i>Solución</i>	<i>Aspecto físico del producto</i>	<i>Peso molecular</i>
PS1	Producto coagulado	No se determinó
PS2	Solución altamente viscosa	No se determinó
PS3	Solución altamente viscosa y turbia	No se determinó
PS4	Solución altamente viscosa	No se determinó
PS5	Líquido transparente	13,400
PS6	Producto coagulado	No se determinó
PS7	Líquido con coágulos	No se determinó
PS8	Solución muy viscosa	369,000
PS9	Producto coagulado	No se determinó
PS10	Solución muy viscosa	No se determinó
PS11	Líquido transparente	40,000
PS12	Líquido transparente	23,300
PS13	Líquido transparente viscoso	108,000
PS14	Líquido transparente	No se determinó
PS15	Líquido transparente	No se determinó

Se utilizaron solo PS11 a PS15 por ser líquidos que tenían características aparentemente viables para poder mezclarse con los polvos de policarboxilato de zinc e ionómero de vidrio.

Cada solución estuvo representada por 1 solo lote de producto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS DE PRUEBAS PRELIMINARES

Las siguientes tablas muestran los resultados de las pruebas preliminares de resistencia a la compresión (MPa), utilizando polvo de polycarboxilato experimental y diferentes líquidos experimentales con diferentes relaciones polvo/líquido

Tabla II. Valores de resistencia a la compresión (MPa). Polvo de polycarboxilato experimental + líquido PS11 + 5% ácido tartárico

Muestra / Relación P:L	1.5:1	2:1	2.9:1
1	35.56	32.70	41.82
2	34.94	34.90	38.07
3	34.32	26.80	36.82
4	25.58	31.21	41.82
5	33.38	36.20	38.70
Promedio	32.76	32.36	39.45

Al incrementar la proporción polvo líquido, se incrementó la resistencia, aunque al incrementar la proporción de polvo de 1.5 a 2 no hubo variación significativa. Esta variación si fue significativa si se comparan las dos proporciones anteriores con respecto a la última de 2.9.

Tabla IIA Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Relación polvo/líquido	Promedio	Desviación estándar
(grupo 1) 1.5:1	32.756	4.092
(grupo 2) 2:1	32.362	3.659
(grupo 3) 2.9:1	39.446	2.270

P = 0.011	F = 6.738
-----------	-----------

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos (P=0.011)

Tabla IIB Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) P<0.05
Grupo 1 vs. grupo 2	0.394	No
Grupo 1 vs. grupo 3	6.690	Si
Grupo 2 vs. grupo 3	7.084	Si

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla III. Valores de resistencia a la compresión (MPa). Polvo de polycarboxilato experimental + líquido PS12 + 5% ácido tartárico

Muestra / Relación P:L	1.5:1	2:1	2.9:1
1	27.45	34.32	51.79
2	29.32	43.05	52.41
3	29.32	43.42	49.29
4	26.83	40.56	46.17
5	31.20	39.93	36.19
Promedio	28.82	40.06	47.17

Al incrementar la proporción polvo/ líquido se incrementó la resistencia, siendo la variación significativa al cambiar la proporción de polvo de 1.5 a 2 y de 1.5 a 2.9, y no significativa de 2 a 2.9.

Tabla IIIA Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Relación polvo/líquido	Promedio	Desviación estándar
(grupo 1) 1.5:1	28.824	1.732
(grupo 2) 2:1	40.058	3.456
(grupo 3) 2.9:1	47.170	6.612

P<0.001	F = 21.880
---------	------------

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos (P<0.001)

Tabla IIIB Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) P<0.05
Grupo 1 vs. grupo 2	11.234	Si
Grupo 1 vs. grupo 3	18.346	Si
Grupo 2 vs. grupo 3	7.112	No

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla IV. Valores de resistencia a la compresión (MPa). Polvo de polycarboxilato experimental + líquido PS13 + 5% ácido tartárico

Muestra / Relación P:L	1.5:1	2:1	2.9:1
1	26.83	30.57	31.82
2	28.08	28.08	33.69
3	21.88	31.82	17.47
4	26.83	29.95	36.68
5	25.58	30.57	36.81
Promedio	25.84	30.20	31.69

En este caso existió un ligero incremento en la resistencia al incrementar la proporción, aunque en ninguno de los casos la variación fue significativa.

Tabla IV A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Relación polvo/líquido	Promedio	Desviación estándar
(grupo 1) 1.5:1	25.840	2.384
(grupo 2) 2:1	30.198	1.365
(grupo 3) 2.9:1	31.694	8.386
P = 0.210		F = 1.782

De acuerdo al resultado obtenido no existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos (P = 0.210)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla V. Valores de resistencia a la compresión (MPa). Polvo de polycarboxilato experimental + líquido PS14 + 5% ácido tartárico

Muestra / Relación P:L	1.5:1	2:1	2.9:1
1	20.59	13.72	21.21
2	29.95	24.33	24.02
3	26.83	24.33	21.84
4	28.08	24.33	35.56
5	24.96	17.47	34.32
Promedio	26.08	20.84	27.39

Se observa con este líquido que al aumentar la proporción del polvo de 1.5 a 2 hubo una ligera disminución en la resistencia, al llevar a cabo el análisis estadístico no hubo diferencias significativas entre los tres grupos.

Tabla VA Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Relación polvo/líquido	Promedio	Desviación estándar
(grupo 1) 1.5:1	26.082	3.568
(grupo 2) 2:1	20.836	4.965
(grupo 3) 2.9:1	27.390	6.984

P = 0.166	F = 2.094
-----------	-----------

De acuerdo al resultado obtenido no existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos (P = 0.166)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla VI Valores de resistencia a la compresión (MPa). Polvo de polycarboxilato experimental + líquido PS15 + 5% ácido tartárico

Muestra / Relación P:L	1.5:1	2:1	2.9:1
1	17.47	57.43	33.69
2	15.60	28.74	42.43
3	14.35	39.93	28.08
4	19.34	38.06	53.66
5	24.96	19.34	22.46
Promedio	18.34	36.70	36.06

Al incrementar la proporción del polvo de 1.5 a 2 hubo un incremento significativo en la resistencia a la compresión, sin embargo los grupos cuyas proporciones de polvo fueron 2 y 2.9 no difieren estadísticamente.

Tabla VI A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Relación polvo/líquido	Promedio	Desviación estándar
(grupo 1) 1.5:1	18.344	4.154
(grupo 2) 2:1	36.700	14.202
(grupo 3) 2.9:1	36.064	13.294
P = 0.037		F = 4.400

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos (P = 0.037)

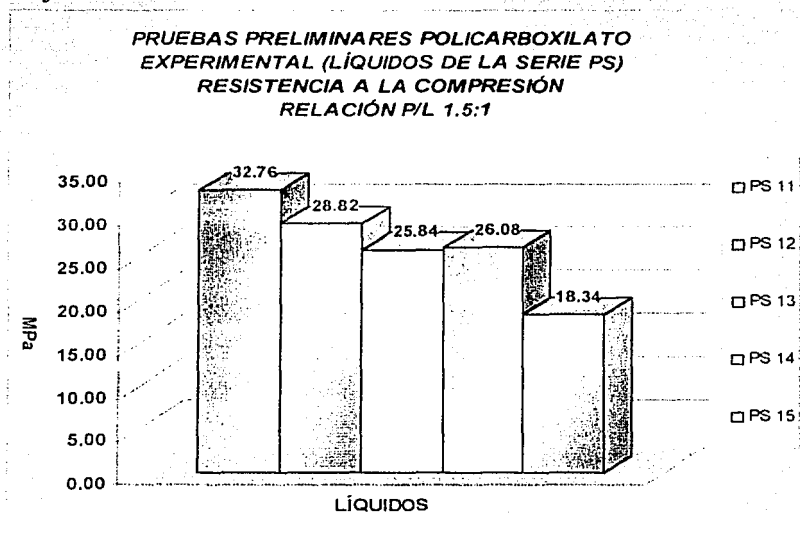
Tabla VI B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) P<0.05
Grupo 1 vs. grupo 2	18.356	Si
Grupo 1 vs. grupo 3	17.720	Si
Grupo 2 vs. grupo 3	0.636	No

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En las siguientes gráficas se representa la comparación de valores obtenidos al mezclar los diferentes líquidos de la serie PS con polvo de polycarboxilato experimental variando las proporciones polvo/ líquido: 1.5:1 (gráfica 1), 2:1 (gráfica 2), 2.9:1 (gráfica 3)

Gráfica 1



El máximo valor fue obtenido por PS11 y el mínimo por PS15, existiendo diferencias significativas entre estos dos grupos. No existieron diferencias estadísticamente significativas entre los grupos PS12, PS13 y PS14, aunque entre PS11 y PS13, así como entre PS11 y PS14 esta diferencia si fue significativa.

Tabla VII Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Grupo	Promedio	Desviación estándar
PS11	32.756	4.092
PS12	28.724	1.711
PS13	25.840	2.384
PS14	26.082	3.568
PS15	18.344	4.154

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

$P < 0.001$
 $F = 12.549$

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos ($P < 0.001$)

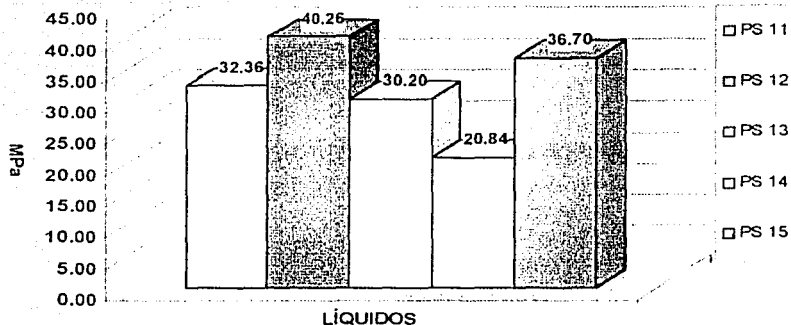
Tabla VII A Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
PS11 vs. PS12	4.032	No
PS11 vs. PS13	6.916	Si
PS11 vs. PS14	6.674	Si
PS11 vs. PS15	14.412	Si
PS12 vs. PS13	2.884	No
PS12 vs. PS14	2.642	No
PS12 vs. PS15	10.380	Si
PS13 vs. PS14	0.242	No
PS13 vs. PS15	7.496	Si
PS14 vs. PS15	7.738	Si

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráfica 2

**PRUEBAS PRELIMINARES POLICARBOXILATO
EXPERIMENTAL (LÍQUIDOS DE LA SERIE PS)
RESISTENCIA A LA COMPRESION
RELACIÓN P/L 2:1**



Al usar la relación polvo líquido 2:1, el grupo que mostró el valor más alto fue PS12 y el más bajo PS14, siendo la diferencia entre ambos significativa, así como entre PS14 y PS15. El resto de los grupos no mostró diferencias estadísticamente significativas al ser comparados unos contra otros.

Tabla VIII Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Grupo	Promedio	Desviación estándar
PS11	32.362	3.659
PS12	40.058	3.456
PS13	30.198	1.365
PS14	20.836	4.965
PS15	36.700	14.202

P = 0.004	F = 5.301
-----------	-----------

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

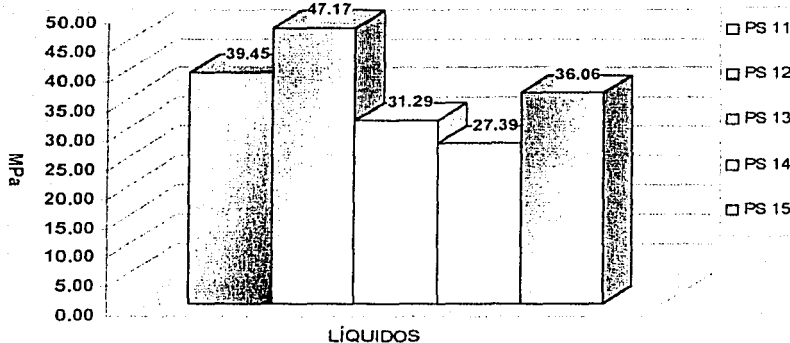
Tabla VIIIA Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
PS11 vs. PS12	7.696	No
PS11 vs. PS13	2.164	No
PS11 vs. PS14	11.526	No
PS11 vs. PS15	4.338	No
PS12 vs. PS13	9.860	No
PS12 vs. PS14	19.222	Si
PS12 vs. PS15	3.358	No
PS13 vs. PS14	9.362	No
PS13 vs. PS15	6.502	No
PS14 vs. PS15	15.864	Si

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráfica 3

**PRUEBAS PRELIMINARES POLICARBOXILATO
EXPERIMENTAL (LÍQUIDOS DE LA SERIE PS)
RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN
RELACIÓN P/L 2.9:1**



Al utilizar la proporción 2.9:1 de polvo líquido, el grupo con valor más alto fue obtenido por PS12 y el más bajo por PS14, seguido por PS13. Entre el valor más alto y estos dos últimos más bajos existieron diferencias significativas. Al comparar el resto de los grupos no se encontraron diferencias estadísticamente significativas.

Tabla IX Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Grupo	Promedio	Desviación estándar
PS11	39.446	2.270
PS12	47.170	6.612
PS13	31.694	8.386
PS14	27.390	6.984
PS15	36.064	12.294
P = 0.010		F = 4.479

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tabla IX A Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
PS11 vs. PS12	7.724	No
PS11 vs. PS13	7.752	No
PS11 vs. PS14	12.056	No
PS11 vs. PS15	3.382	No
PS12 vs. PS13	15.476	Si
PS12 vs. PS14	19.780	Si
PS12 vs. PS15	11.106	No
PS13 vs. PS14	4.304	No
PS13 vs. PS15	4.370	No
PS14 vs. PS15	8.674	No

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

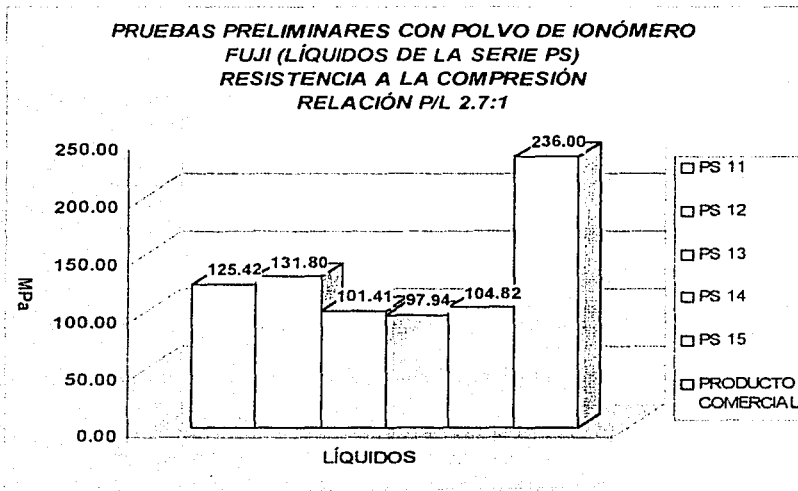
UNIVERSIDAD NACIONAL
DE LA BIBLIOTECAS

Las siguientes tablas muestran pruebas de resistencia a la compresión (MPa) utilizando polvos tanto de ionómeros de vidrio como de policarboxilato de zinc comerciales que se han mezclado con líquidos experimentales y se han comparado con los resultados obtenidos con el producto original (polvo y líquido comercial).

Tabla X Pruebas de resistencia a la compresión (MPa) utilizando polvo de ionómero de vidrio Fuji II con líquidos experimentales, relación polvo: líquido (2.7:1), comparándolo con el producto comercial.

Muestra / líquido	PS 11 + 5% tartárico	PS 12 + 5% tartárico	PS 13 + 5% tartárico	PS 14 + 5% tartárico	PS 15 + 5% tartárico	Comercial
1	140.40	131.00	101.40	96.70	106.10	202.00
2	113.90	131.80	96.75	99.80	99.80	230.00
3	107.60	131.00	106.10	99.80	90.50	237.00
4	124.80	134.20	93.60	96.70	118.50	234.00
5	140.40	131.00	109.20	96.70	109.20	277.00
Promedio	125.42	131.80	101.41	97.94	104.82	236.00

Gráfica 4



El grupo que difirió significativamente de los demás fue el del producto comercial, el cual obtuvo el valor más alto. De acuerdo con el análisis estadístico no hay diferencias

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

significativas entre PS11, PS12 y PS15, es decir, que tienen valores muy cercanos. Y también se encontró que PS15, PS13 y PS14 no presentan diferencias significativas entre ellos, pero sí difieren del resto, obteniendo el valor más bajo PS 14.

Tabla X A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Grupo	Promedio	Desviación estándar
PS11	125.420	14.995
PS12	131.800	1.386
PS13	101.410	6.430
PS14	97.940	1.698
PS15	104.820	10.467
Comercial	236.00	26.823

$P < 0.001$	$F = 74.663$
-------------	--------------

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla X B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
PS11 vs. PS12	6.380	No
PS11 vs. PS13	24.010	No
PS11 vs. PS14	27.480	Si
PS11 vs. PS15	20.600	No
PS11 vs. Comercial	110.580	Si
PS12 vs. PS13	30.390	Si
PS12 vs. PS14	33.860	Si
PS12 vs. PS15	26.980	Si
PS 12 vs. Comercial	104.200	Si
PS13 vs. PS14	3.470	No
PS13 vs. PS15	3.410	No
PS13 vs. Comercial	134.590	Si
PS14 vs. PS15	6.880	No
PS14 vs. Comercial	138.060	Si
PS15 vs. Comercial	131.180	Si

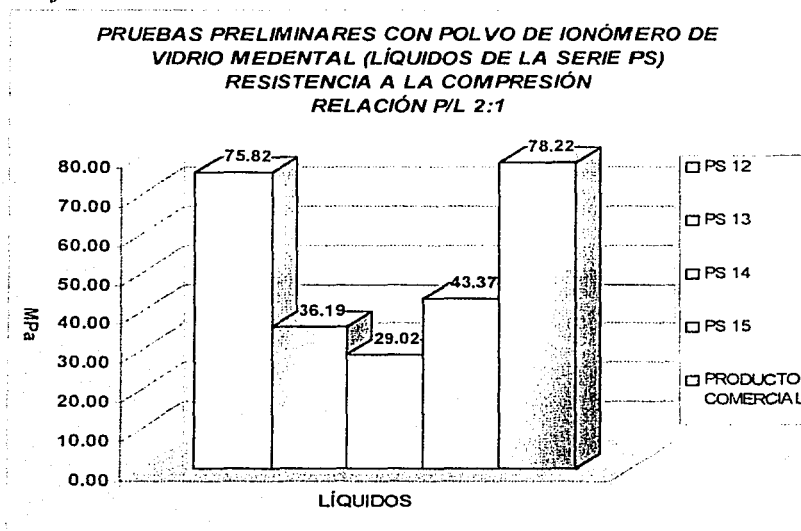
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Nota: Es necesario mencionar que PSII solo se utilizó con el polvo de ionómero Fuji II y no con polvo de ionómero de vidrio Medental ni con polvo de policarboxilato de zinc Durelon, ya que el lote se agotó antes de completar las muestras.

Tabla XI Valores de resistencia a la compresión (MPa). Polvo de ionómero de vidrio Medental con líquidos experimentales, relación polvo: líquido (2:1), comparándolo con el producto comercial.

Muestra / líquido	PS 12 + 5% tartárico	PS 13 + 5% tartárico	PS 14 + 5% tartárico	PS 15 + 5% tartárico	Comercial
1	81.12	28.08	15.60	45.24	90.00
2	65.52	24.96	21.84	40.56	68.64
3	60.84	42.12	34.32	43.68	73.32
4	92.04	43.68	29.64	42.12	78.00
5	79.56	42.12	43.68	45.24	81.12
Promedio	75.82	36.19	29.02	43.37	78.22

Gráfica 5



Los valores más altos fueron obtenidos por el producto comercial y PS12, no existiendo diferencias significativas entre éstos, con los demás líquidos (PS13, PS14 y PS15) se obtuvieron valores muy bajos no habiendo diferencias significativas entre ellos, pero al ser comparados con los primeros si se aprecian diferencias estadísticamente significativas.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tabla XI A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Grupo	Promedio	Desviación estándar
PS12	75.816	12.606
PS13	36.192	8.921
PS14	29.016	10.898
PS15	43.368	2.034
Comercial	78.216	8.109

$P < 0.001$	$F = 30.812$
-------------	--------------

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XI B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

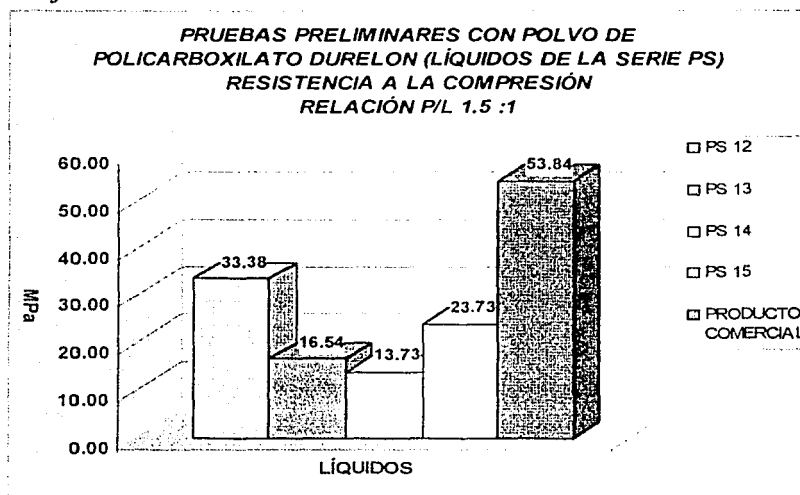
Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
PS12 vs. PS13	39.624	Si
PS12 vs. PS14	46.800	Si
PS12 vs. PS15	32.448	Si
PS 12 vs. Comercial	2.400	No
PS13 vs. PS14	7.176	No
PS13 vs. PS15	7.176	No
PS13 vs. Comercial	42.024	Si
PS14 vs. PS15	14.352	No
PS14 vs. Comercial	49.200	Si
PS15 vs. Comercial	34.848	Si

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tabla XII Valores de resistencia a la compresión (MPa) utilizando polvo de policarboxilato de zinc Durelon con líquidos experimentales, relación polvo: líquido (1.5:1), comparándolo con el producto comercial.

Muestra / líquido	PS 12 + 5% tartárico	PS 13 + 5% tartárico	PS 14 + 5% tartárico	PS 15 + 5% tartárico	Comercial
1	32.76	15.60	10.92	10.92	57.70
2	32.76	24.96	10.14	37.45	54.70
3	37.44	15.60	28.08	4.68	56.10
4	24.96	20.28	11.70	15.66	43.80
5	39.00	6.24	7.80	49.93	56.90
Promedio	33.38	16.54	13.73	23.73	56.35

Gráfica 6



El grupo que obtuvo el valor más alto y que difirió significativamente de los demás fue el producto comercial, seguido de PS 12. De acuerdo al análisis estadístico, a pesar de existir grandes diferencias entre los grupos de líquido experimental, éstos no muestran diferencias significativas.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tabla XII A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía.

Grupo	Promedio	Desviación estándar
PS12	33.384	5.471
PS13	16.536	6.942
PS14	13.728	8.155
PS15	23.728	19.149
Comercial	53.852	5.727

$P < 0.001$	$F = 12.065$
-------------	--------------

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XII B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
PS12 vs. PS13	16.848	No
PS12 vs. PS14	19.656	No
PS12 vs. PS15	9.656	No
PS 12 vs. Comercial	20.468	Si
PS13 vs. PS14	2.808	No
PS13 vs. PS15	7.192	No
PS13 vs. Comercial	37.316	Si
PS14 vs. PS15	10.000	No
PS14 vs. Comercial	40.124	Si
PS15 vs. Comercial	30.124	Si

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**RESULTADOS OBTENIDOS CON CEMENTOS EXPERIMENTALES
(POLICARBOXILATO DE ZINC E IONÓMERO DE VIDRIO)**

Las siguientes tablas muestran los resultados de las *pruebas* físicas finales establecidas por la Norma No 96 de la A.D.A. para cementos con base acuosa (resistencia a la compresión, erosión ácida, tiempo de fraguado y espesor de película), realizadas a cementos experimentales (polvo y líquido experimental) de policarboxilato de zinc e ionómero de vidrio.

Cada uno de los grupos representa la mezcla con un líquido experimental diferente:

Grupo 1: Copolímero de ácido acrílico, ácido itacónico y ácido maléico (AIM)

Grupo 2: Copolímero de ácido acrílico, ácido itacónico y ácido maléico + 5% ácido tartárico (AIM + T)

Grupo 3: Copolímero de ácido acrílico y ácido itacónico (AI)

Grupo 4: Copolímero de ácido acrílico y ácido itacónico + 5% ácido tartárico (AI + T)

Grupo 5: Copolímero de ácido acrílico y ácido maléico (AM)

Grupo 6: Copolímero de ácido acrílico y ácido maléico + 5% ácido tartárico (AM + T)

Grupo 7: Políácido acrílico (A)

Grupo 8: Políácido acrílico + 5% ácido tartárico (A + T)

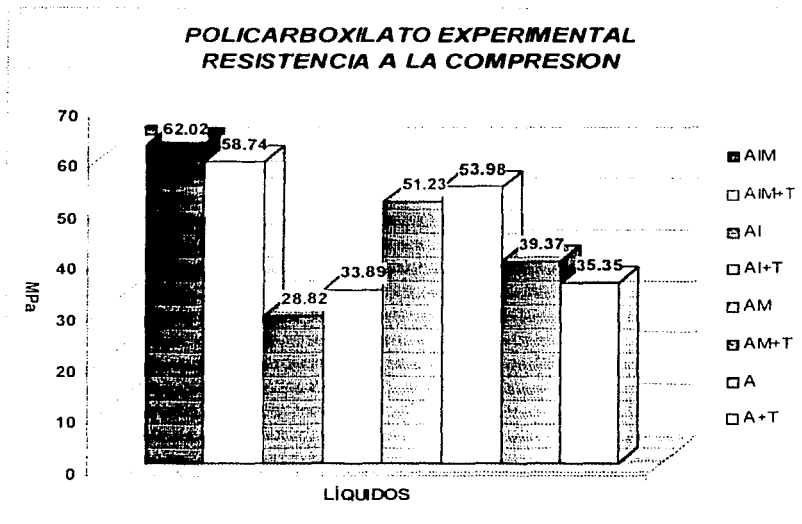
Policarboxilato de zinc experimental

Tabla XIII Valores de resistencia a la compresión (MPa) utilizando polvo de policarboxilato experimental.

Muestra / líquido	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8
1	56.68	59.30	32.30	35.42	49.47	58.91	35.81	34.72
2	64.29	54.62	26.37	27.07	41.74	54.31	41.67	37.14
3	61.17	56.80	26.06	33.47	61.17	54.38	37.92	35.74
4	68.04	62.42	26.06	35.89	51.89	55.16	40.81	35.81
5	59.92	60.55	33.32	37.61	51.89	47.13	40.65	33.32
Promedio	62.02	58.73	28.82	33.89	51.23	53.98	39.37	35.34

TESIS CON
FALLA DE CUBIEN

Gráfica 7



De acuerdo al análisis estadístico no existió diferencia significativa al comparar los cementos que tenían los líquidos a los cuales no se les añadió ácido tartárico con respecto a aquellos que si lo contenían. Dentro de los grupos sin ácido tartárico existieron diferencias, obteniendo el valor más bajo el copolímero de ácido acrílico e itacónico y el valor más alto el copolímero de ácido acrílico, itacónico y maléico. Hubo diferencias significativas entre todos los grupos a los cuales no se les adicionó ácido tartárico. Se presentaron diferencias significativas entre los grupos que si contenían ácido tartárico a excepción de los grupos 2 comparado contra 6 y 8 comparado contra 4.

Tabla XIII A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía

Grupo	Promedio	Desviación estándar
1.-AIM	62.020	4.331
2.-AIM+T	58.738	3.077
3.-AI	28.822	3.661
4.-AI+T	33.892	4.089
5.-AM	51.232	6.943
6.-AM+T	53.978	4.269
7.-A	39.372	2.438
8.-A+T	35.346	1.442

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

P<0.001

F = 47.629

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XIII B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

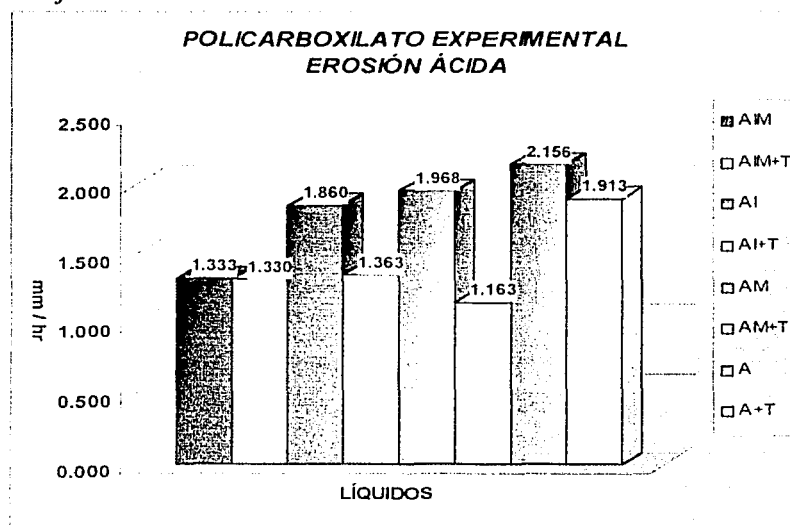
Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) P<0.05
1 vs.2	3.282	No
1 vs.3	33.198	Si
1 vs.4	28.128	Si
1 vs.5	10.788	Si
1 vs.6	8.042	No
1 vs.7	22.648	Si
1 vs.8	26.674	Si
2 vs.3	29.916	Si
2 vs.4	24.846	Si
2 vs.5	7.506	No
2 vs.6	4.760	No
2 vs.7	19.366	Si
2 vs.8	23.392	Si
3 vs.4	5.070	No
3 vs.5	22.410	Si
3 vs.6	25.156	Si
3 vs.7	10.550	Si
3 vs.8	6.524	No
4 vs.5	17.340	Si
4 vs.6	20.086	Si
4 vs.7	5.480	No
4 vs.8	1.454	No
5 vs.6	2.746	No
5 vs.7	11.860	Si
5 vs.8	15.886	Si
6 vs.7	14.606	Si
6 vs.8	18.632	Si
7 vs.8	4.026	No

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XIV Valores de erosión ácida (mm/hr) utilizando polvo de policarboxilato experimental.

Muestra / líquido	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8
1	1.650	1.372	1.824	1.320	1.726	1.106	2.314	2.010
2	0.624	1.524	2.224	1.556	2.386	1.284	2.468	1.974
3	1.570	1.250	1.716	1.156	1.854	1.138	1.882	1.742
4	1.488	1.174	1.676	1.420	1.906	1.124	1.958	1.926
Promedio	1.333	1.330	1.860	1.363	1.968	1.163	2.155	1.913

Gráfica 8



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Al llevar a cabo el análisis estadístico al comparar aquellos grupos con ácido tartárico contra los que no lo contenían, solo en el caso del copolímero de ácido acrílico-maléico hubo una diferencia significativa, disminuyéndose el grado de erosión al incorporar ácido tartárico; en los demás casos a pesar de que en todos los grupos existió una disminución en el grado de erosión, esto no fue estadísticamente significativo.

En cuanto a los grupos con ácido tartárico, los grupos 3, 5 y 7 fueron más o menos similares, ya que entre ellos no hay diferencias significativas, el grupo 3 no difiere

significativamente del grupo 1, pero esta último si difiere de los grupos 5 y 7. Siendo el grupo del copolímero de ácido acrílico-itacónico-maléico el que mostró valores más bajos de erosión.

Los grupos con ácido tartárico también mostraron ser similares, ya que no existieron diferencias significativas entre ellos, a excepción del grupo 6 comparado con el grupo 8.

Tabla XIV A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía

Grupo	Promedio	Desviación estándar
1.-AIM	1.333	0.477
2.-AIM+T	1.330	0.153
3.-AI	1.860	0.251
4.-AI+T	1.363	0.169
5.-AM	1.968	0.289
6.-AM+T	1.163	0.082
7.-A	2.156	0.281
8.-A+T	1.913	0.119

$P < 0.001$

$F = 8.619$

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XIV B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
1 vs. 2	0.003	No
1 vs. 3	0.527	No
1 vs. 4	0.030	No
1 vs. 5	0.635	Si
1 vs. 6	0.170	No
1 vs. 7	0.822	Si
1 vs. 8	0.580	No
2 vs. 3	0.530	No
2 vs. 4	0.033	No
2 vs. 5	0.638	Si
2 vs. 6	0.167	No
2 vs. 7	0.825	Si
2 vs. 8	0.583	No
3 vs. 4	0.497	No
3 vs. 5	0.108	No
3 vs. 6	0.697	Si
3 vs. 7	0.295	No
3 vs. 8	0.053	No
4 vs. 5	0.605	Si
4 vs. 6	0.200	No

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

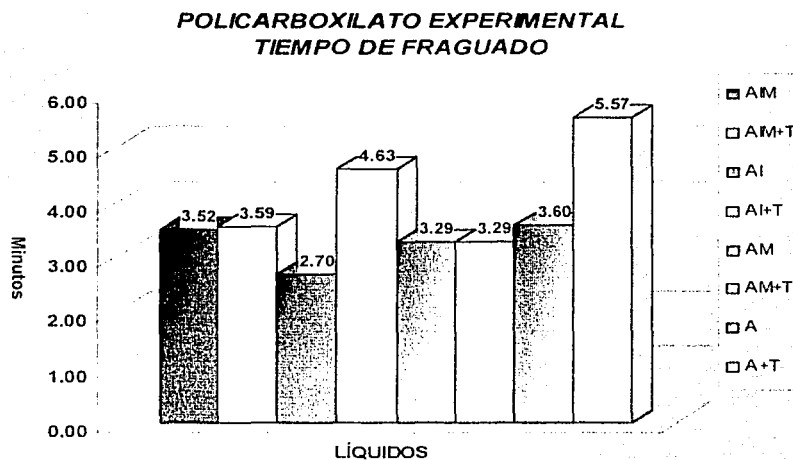
Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
4 vs. 7	0.792	Si
4 vs. 8	0.550	No
5 vs. 6	0.805	Si
5 vs. 7	0.188	No
5 vs. 8	0.055	No
6 vs. 7	0.992	Si
6 vs. 8	0.750	Si
7 vs. 8	0.242	No

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XV Valores de tiempo de fraguado (minutos) utilizando polvo de policarboxilato experimental.

Muestra / liquido	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8
1	3.41	3.70	2.45	4.42	3.42	3.32	3.57	5.38
2	3.60	3.61	2.85	4.91	3.25	3.27	3.63	5.65
3	3.56	3.45	2.80	4.55	3.20	3.27	3.60	5.67
Promedio	3.52	3.58	2.70	4.62	3.29	3.28	3.60	5.56

Gráfica 9



Al añadir ácido tartárico a las formulaciones, se prolongó en todos los casos el tiempo de fraguado, observándose diferencias significativas entre los grupos 3 y 4 y entre los grupos 7 y 8.

Tabla XV A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía

Grupo	Promedio	Desviación estándar
1.-AIM	3.523	0.100
2.-AIM+T	3.587	0.127
3.-AI	2.700	0.218
4.-AI+T	4.627	0.254
5.-AM	3.290	0.115
6.-AM+T	3.287	0.028
7.-A	3.600	0.030
8.-A+T	5.567	0.162

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

P<0.001

F = 108.903

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XV B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

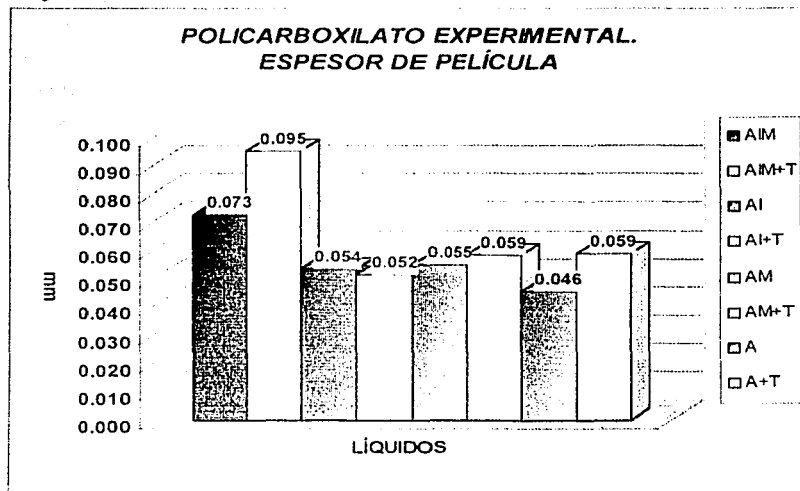
Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) P<0.05
1 vs.2	0.063	No
1 vs.3	0.823	Si
1 vs.4	1.103	Si
1 vs.5	0.233	No
1 vs.6	0.237	No
1 vs.7	0.076	No
1 vs.8	2.043	Si
2 vs.3	0.887	Si
2 vs.4	1.040	Si
2 vs.5	0.297	No
2 vs.6	0.300	No
2 vs.7	0.013	No
2 vs.8	1.980	Si
3 vs.4	1.927	Si
3 vs.5	0.590	Si
3 vs.6	0.587	Si
3 vs.7	0.900	Si
3 vs.8	2.867	Si
4 vs.5	1.337	Si
4 vs.6	1.340	Si
4 vs.7	1.027	Si
4 vs.8	0.940	Si
5 vs.6	0.003	No
5 vs.7	0.310	No
5 vs.8	2.277	Si
6 vs.7	0.313	No
6 vs.8	2.280	Si
7 vs.8	1.967	Si

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XVI Valores de espesor de película (mm) utilizando polvo de policarboxilato experimental.

Muestra / líquido	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8
1	0.083	0.100	0.054	0.049	0.058	0.054	0.055	0.049
2	0.068	0.096	0.061	0.045	0.054	0.083	0.049	0.048
3	0.073	0.088	0.049	0.057	0.051	0.048	0.042	0.096
4	0.077	0.093	0.057	0.050	0.056	0.052	0.047	0.053
5	0.062	0.099	0.047	0.057	0.056	0.056	0.035	0.049
Promedio	0.072	0.095	0.053	0.051	0.055	0.058	0.045	0.059

Gráfica 10



Es muy notable que en cuanto al espesor de película el grupo 2 muestra valores muy grandes y que al hacer el análisis estadístico existe una diferencia significativa con respecto a todos los otros grupos. A excepción del grupo 1 comparado con el grupo 2 y con el 7 que también presentan diferencias significativas, el resto de los grupos puede decirse que son similares, ya que no presentan diferencias significativas entre ellos.

Tabla XVI A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía

Grupo	Promedio	Desviación estándar
1.-AIM	0.0726	0.0080
2.-AIM+T	0.0952	0.0048
3.-AI	0.0536	0.0057
4.-AI+T	0.0516	0.0052
5.-AM	0.0550	0.0026
6.-AM+T	0.0586	0.0140
7.-A	0.0456	0.0075
8.-A+T	0.0590	0.0208
P<0.001		F = 11.766

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XVI B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) P<0.05
1 vs.2	0.0226	Si
1 vs.3	0.0190	No
1 vs.4	0.0210	Si
1 vs.5	0.0176	No
1 vs.6	0.0140	No
1 vs.7	0.0270	Si
1 vs.8	0.0136	No
2 vs.3	0.0416	Si
2 vs.4	0.0436	Si
2 vs.5	0.0402	Si
2 vs.6	0.0366	Si
2 vs.7	0.0496	Si
2 vs.8	0.0362	Si
3 vs.4	0.0020	No
3 vs.5	0.0014	No
3 vs.6	0.0050	No
3 vs.7	0.0080	No
3 vs.8	0.0054	No
4 vs.5	0.0034	No
4 vs.6	0.0070	No
4 vs.7	0.0060	No
4 vs.8	0.0074	No
5 vs.6	0.0036	No
5 vs.7	0.0094	No
5 vs.8	0.0040	No
6 vs.7	0.0130	No
6 vs.8	0.0004	No
7 vs.8	0.0134	No

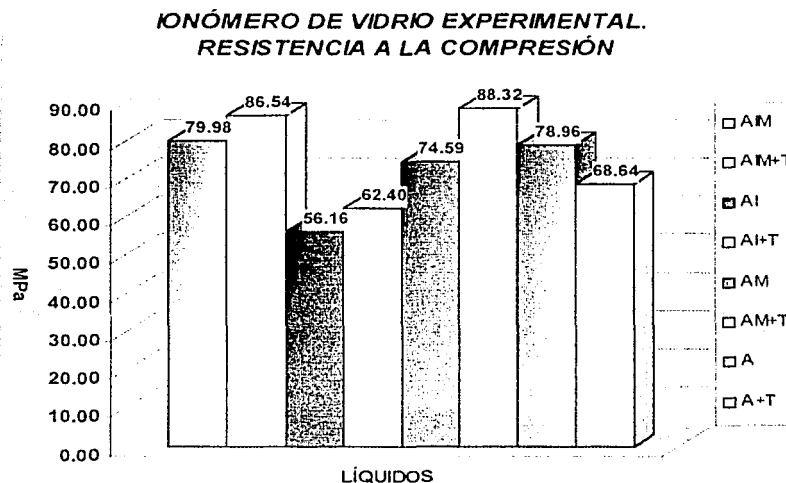
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ionómero de vidrio experimental

Tabla XVII Valores de resistencia a la compresión (MPa) utilizando polvo de ionómero de vidrio experimental.

Muestra / líquido	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8
1	85.91	92.16	60.84	68.64	67.10	88.95	85.83	78.00
2	84.35	84.35	53.04	34.32	68.66	79.58	71.78	60.84
3	82.79	90.60	49.92	63.96	82.70	87.38	71.78	76.44
4	76.54	81.22	60.84	73.32	82.70	93.63	84.27	65.52
5	70.29	84.35	56.16	71.76	71.78	92.07	81.14	62.40
Promedio	79.97	86.53	56.16	62.40	74.58	88.32	78.96	68.64

Gráfica 11



Al hacer el análisis estadístico nos encontramos con que los grupos no difirieron significativamente al añadir ácido tartárico, aunque se observó una tendencia a incrementar la resistencia a la compresión. Los grupos sin ácido tartárico fueron similares, excepto el grupo 3, el cual varió significativamente con respecto a los grupos 1, 5 y 7. El grupo 3 obtuvo valores de resistencia a la compresión muy bajos. En cuanto a los grupos con ácido tartárico, aquellos que mostraron valores similares fueron el grupo 2 con

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

respecto al grupo 6 y el grupo 4 con respecto al grupo 8, los demás si variaron significativamente.

Tabla XVII A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía

Grupo	Promedio	Desviación estándar
1.-AIM	79.976	6.479
2.-AIM+T	86.536	4.636
3.-AI	56.160	4.808
4.-AI+T	62.400	16.099
5.-AM	74.588	7.594
6.-AM+T	88.322	5.476
7.-A	78.960	6.768
8.-A+T	68.640	8.031

P<0.001

F = 9.489

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XVII B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) P<0.05
1 vs.2	6.560	No
1 vs.3	23.816	Si
1 vs.4	17.576	Si
1 vs.5	5.388	No
1 vs.6	8.346	No
1 vs.7	1.016	No
1 vs.8	11.336	No
2 vs.3	30.376	Si
2 vs.4	24.136	Si
2 vs.5	11.948	No
2 vs.6	1.786	No
2 vs.7	7.576	No
2 vs.8	17.896	Si
3 vs.4	6.240	No
3 vs.5	18.428	Si
3 vs.6	32.162	Si
3 vs.7	22.800	Si
3 vs.8	12.480	No
4 vs.5	12.188	No
4 vs.6	25.922	Si

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

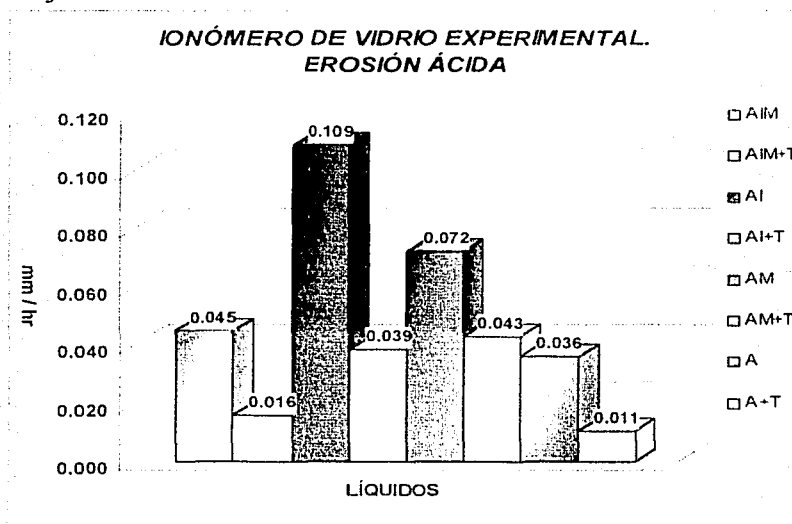
Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
4 vs. 7	16.560	No
4 vs. 8	6.240	No
5 vs. 6	13.734	No
5 vs. 7	4.372	No
5 vs. 8	5.948	No
6 vs. 7	9.362	No
6 vs. 8	19.682	Si
7 vs. 8	10.320	No

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XVIII Valores de erosión ácida (mm/hr) utilizando polvo de ionómero de vidrio experimental.

Muestra / líquido	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8
1	0.0369	0.00583	0.0929	0.0399	0.0725	0.046	0.0356	0.0113
2	0.076	0.00858	0.0928	0.0380	0.0877	0.047	0.0406	0.0100
3	0.0335	0.00016	0.1430	0.0397	0.0625	0.039	0.0342	0.0105
4	0.0336	0.04875	0.1073	0.0372	0.0667	0.040	0.0340	0.0111
Promedio	0.0329	0.0158	0.1090	0.0387	0.0723	0.043	0.0361	0.0107

Gráfica 12



Los valores de erosión ácida disminuyeron al incorporar ácido tartárico a las formulaciones, sin embargo, solo fue significativa esta disminución al comparar el grupo 3 con el grupo 4 y el grupo 5 con el grupo 6. Todos los grupos sin ácido tartárico tuvieron una diferencia significativa en cuanto a valores de erosión, a excepción de los grupos 1 y 7, los cuales fueron similares. Los grupos con ácido tartárico fueron todos similares, presentándose la única diferencia significativa entre los grupos 6 y 8.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tabla XVIII A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía

Grupo	Promedio	Desviación estándar
1.-AIM	0.0329	0.0038
2.-AIM+T	0.0158	0.0222
3.-AI	0.1090	0.0237
4.-AI+T	0.0387	0.0013
5.-AM	0.0723	0.0110
6.-AM+T	0.0430	0.0040
7.-A	0.0361	0.0030
8.-A+T	0.0107	0.0005

P<0.001	F = 26.774
---------	------------

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XVIII B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) P<0.05
1 vs. 2	0.0171	No
1 vs. 3	0.0761	Si
1 vs. 4	0.0058	No
1 vs. 5	0.0394	Si
1 vs. 6	0.0101	No
1 vs. 7	0.0032	No
1 vs. 8	0.0222	No
2 vs. 3	0.0932	Si
2 vs. 4	0.0229	No
2 vs. 5	0.0565	Si
2 vs. 6	0.0272	No
2 vs. 7	0.0203	No
2 vs. 8	0.0051	No
3 vs. 4	0.0703	Si
3 vs. 5	0.0367	Si
3 vs. 6	0.0660	Si
3 vs. 7	0.0729	Si
3 vs. 8	0.0983	Si
4 vs. 5	0.0336	Si

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

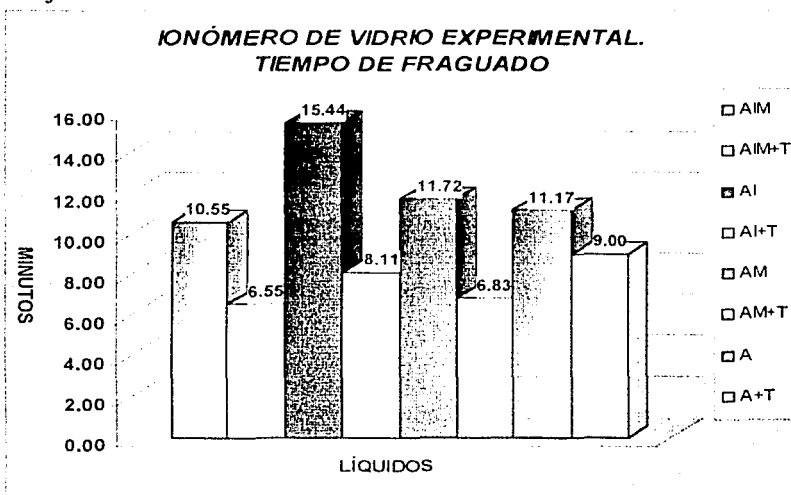
Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
4 vs. 6	0.0043	No
4 vs. 7	0.0026	No
4 vs. 8	0.0280	No
5 vs. 6	0.0293	Si
5 vs. 7	0.0362	Si
5 vs. 8	0.0616	Si
6 vs. 7	0.0069	No
6 vs. 8	0.0323	Si
7 vs. 8	0.0254	No

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XIX Valores de tiempo de fraguado (minutos) utilizando polvo de ionómero de vidrio experimental.

Muestra / líquido	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8
1	10.50	6.16	15.50	7.50	11.66	6.83	11.50	9.50
2	10.66	7.16	15.33	8.50	11.66	6.83	11.00	9.00
3	10.50	6.33	15.50	8.33	11.83	6.83	11.00	8.50
Promedio	10.55	6.55	15.43	8.10	11.71	6.83	11.16	9.00

Gráfica 13



El tiempo de fraguado se disminuyó en todos los casos al añadir ácido tartárico, siendo esta diferencia significativa. Los valores de tiempo de fraguado fueron similares, la principal diferencia significativa se dio con el grupo 3 el cual tuvo un tiempo más prolongado.

Tabla XIX A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía

Grupo	Promedio	Desviación estándar
1.-AIM	10.553	0.092
2.-AIM+T	6.550	0.535
3.-AI	15.443	0.098
4.-AI+T	8.110	0.535
5.-AM	11.167	0.098
6.-AM+T	6.830	0.000
7.-A	11.167	0.289
8.-A+T	9.000	0.500

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

P<0.001

F = 222.95

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XIX B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

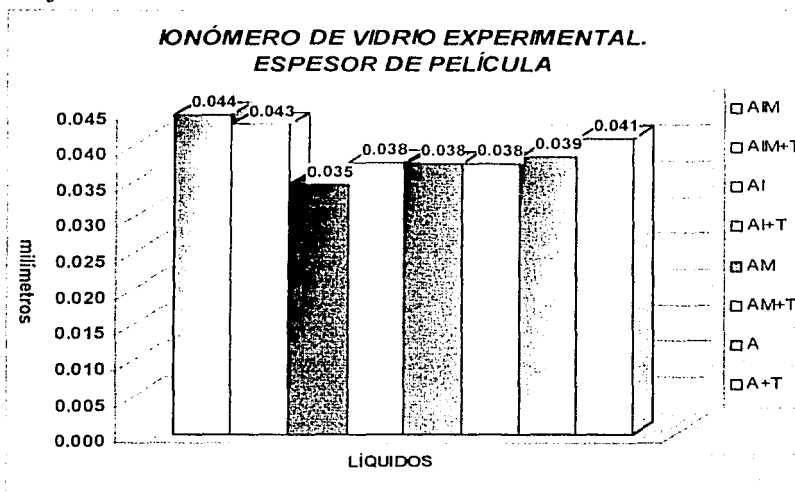
Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) P<0.05
1 vs.2	4.003	Si
1 vs.3	4.890	Si
1 vs.4	2.443	Si
1 vs.5	1.163	Si
1 vs.6	3.723	Si
1 vs.7	0.613	No
1 vs.8	1.553	Si
2 vs.3	8.893	Si
2 vs.4	1.560	Si
2 vs.5	5.167	Si
2 vs.6	0.280	No
2 vs.7	4.617	Si
2 vs.8	2.450	Si
3 vs.4	7.333	Si
3 vs.5	3.727	Si
3 vs.6	8.613	Si
3 vs.7	4.277	Si
3 vs.8	6.443	Si
4 vs.5	3.607	Si
4 vs.6	1.280	Si
4 vs.7	3.057	Si
4 vs.8	0.890	No
5 vs.6	4.887	Si
5 vs.7	0.550	No
5 vs.8	2.717	Si
6 vs.7	4.337	Si
6 vs.8	2.170	Si
7 vs.8	2.167	Si

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XX Valores de espesor de película (mm) utilizando polvo de ionómero de vidrio experimental.

Muestra / líquido	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8
1	0.043	0.047	0.034	0.045	0.035	0.036	0.036	0.042
2	0.047	0.043	0.036	0.036	0.037	0.039	0.044	0.039
3	0.047	0.042	0.033	0.037	0.035	0.038	0.040	0.041
4	0.042	0.047	0.036	0.037	0.038	0.043	0.040	0.039
5	0.043	0.037	0.035	0.034	0.043	0.032	0.033	0.045
Promedio	0.044	0.043	0.034	0.037	0.037	0.037	0.043	0.0412

Gráfica 14



El espesor de película al añadir ácido tartárico en todos los grupos se observó sin cambios significativos. No hubo diferencias en grupos con o sin ácido tartárico en cuanto al espesor de película.

Tabla XX A Datos obtenidos al realizar el análisis de varianza de una vía

Grupo	Promedio	Desviación estándar
1.-AIM	0.0444	0.0024
2.-AIM+T	0.0432	0.0041
3.-AI	0.0348	0.0013
4.-AI+T	0.0378	0.0042
5.-AM	0.0376	0.0032
6.-AM+T	0.0386	0.0042
7.-A	0.0386	0.0042
8.-A+T	0.0412	0.00249

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$P < 0.001$	$F = 4.258$
-------------	-------------

De acuerdo al resultado obtenido existió una diferencia estadísticamente significativa entre los grupos

Tabla XX B Resultados obtenidos en la prueba de comparaciones múltiples de Tukey

Comparación de grupos	Diferencia de promedios	(Existe diferencia significativa) $P < 0.05$
1 vs.2	0.0012	No
1 vs.3	0.0096	Si
1 vs.4	0.0066	No
1 vs.5	0.0068	No
1 vs.6	0.0058	No
1 vs.7	0.0058	No
1 vs.8	0.0032	No
2 vs.3	0.0084	Si
2 vs.4	0.0054	No
2 vs.5	0.0056	No
2 vs.6	0.0046	No
2 vs.7	0.0046	No
2 vs.8	0.0020	No
3 vs.4	0.00300	No
3 vs.5	0.0028	No
3 vs.6	0.0038	No
3 vs.7	0.0038	No
3 vs.8	0.0064	No
4 vs.5	0.0020	No
4 vs.6	0.0008	No
4 vs.7	0.0008	No
4 vs.8	0.0034	No
5 vs.6	0.0010	No
5 vs.7	0.0010	No
5 vs.8	0.0036	No
6 vs.7	0.0000	No
6 vs.8	0.0026	No
7 vs.8	0.0026	No

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La siguiente tabla nos muestra los valores de pH obtenidos de líquidos experimentales y algunos líquidos comerciales, lo cual puede indicar la similitud que existe entre estos productos.

Tabla XXI

Líquido	pH
Copolímero de ácido acrílico, itacónico y maléico	1.76
Copolímero de ácido acrílico, itacónico y maléico + 5 % de ácido tartárico	1.64
Copolímero de ácido acrílico e itacónico	1.83
Copolímero de ácido acrílico e itacónico + 5% de ácido tartárico	1.81
Copolímero de ácido acrílico y maléico	1.61
Copolímero de ácido acrílico y maléico + 5% de ácido tartárico	1.61
Poliácido acrílico	1.74
Poliácido acrílico + 5% de ácido tartárico	1.76
Ionómero Medental	0.96
Ionómero Fuji (GC)	0.73

TECN. DE
FALLA DE CEMENTO

9.- DISCUSIÓN

Después de haber obtenido los resultados y haber observado el comportamiento de los líquidos elaborados experimentalmente al ser combinados tanto con los polvos experimentales como con polvos comerciales se encontraron muchas coincidencias con lo indicado en la literatura.

En cuanto a la síntesis del poliácido, de acuerdo a la técnica reportada por Crisp y cols.⁵⁰, se obtuvieron polímeros de diferentes pesos moleculares (serie PS), de los cuales PS12 estuvo dentro de los parámetros establecidos (23,300) para los ionómeros de vidrio que va de 20,000 a 40,000⁶, siendo utilizado como modelo en cuanto a tiempos, temperaturas y proporciones para obtener los polímeros y copolímeros utilizados dentro de este estudio. Dentro de los copolímeros se menciona la utilización de comonómeros como son el ácido maléico e itacónico^{6,53} con la finalidad de evitar que el líquido gelifique incrementando su viscosidad, dichos copolímeros incluyen: a) copolímero de ácido acrílico-ácido maléico o bien b) copolímero de ácido acrílico- ácido itacónico, sin embargo, la literatura no menciona la formación de un compuesto que tenga estos tres elementos: ácido acrílico-ácido itacónico-ácido maléico, en el presente trabajo se llevó a cabo la incorporación de estos tres elementos con la finalidad de determinar que efecto podrían tener en los cementos ya fraguados y sus propiedades físicas. De acuerdo con los resultados obtenidos, los valores que se alcanzaron con este nuevo compuesto fueron en algunos casos superiores a los alcanzados por los cementos elaborados con los líquidos que contenían únicamente ácido itacónico o ácido maléico o simplemente comparado con el poliácido acrílico.

Como lo indican estudios previos, la incorporación de un modificador de fraguado, como lo es el ácido tartárico tiene influencia en las propiedades del cemento, como el hecho de que haga que la reacción sea "más definida", incrementando el grado de endurecimiento, sin afectar el tiempo de fraguado y aumentando la resistencia del material^{23,67-69}. Los resultados encontrados indicaron de acuerdo a lo expuesto anteriormente que en la mayoría de los casos en cuanto a la resistencia a la compresión se incrementaron los valores al adicionar ácido (+) tartárico, tanto con los cementos de policarboxilato de zinc como con los cementos de ionómero de vidrio, invariablemente el grado de erosión ácida con ambos cementos fue disminuido, en el caso del tiempo de fraguado éste disminuyó en los cementos de ionómero de vidrio de manera notable y de forma contraria se incrementó en

los cementos de policarboxilato de zinc. Probablemente esto último debido a que, Nicholson y cols.⁶⁹ afirman en un trabajo sobre un estudio de espectroscopia infrarroja del papel que tiene el ácido tartárico en los cementos de ionómero de vidrio, que este ácido es un ácido más fuerte que el poliácido acrílico y que inhibe la reacción inicial (gelación), es decir, la formación de poliacrilato de calcio y posteriormente acelera la formación de poliacrilato de aluminio, así el cemento de ionómero de vidrio se mantiene fluido por un tiempo largo (tiempo de trabajo) y después “afina” el fraguado, acelerando la formación de una matriz “más sólida” de poliacrilato de aluminio. De ahí que el tiempo de fraguado en el cemento de policarboxilato de zinc se vea alterado en forma opuesta, dado que en este cemento solo existen iones Ca^{2+} para formar la matriz y están ausentes los iones de Al^{3+} . El espesor de película no se ve afectado ante la adición de ácido tartárico a los líquidos.

La literatura refiere un incremento en la resistencia de los cementos al incorporar ácido tartárico a la formulación, sin embargo, no hay reportes de la influencia que tiene la presencia de este modificador en las pruebas de erosión ácida, cuyos valores se ven disminuidos con su incorporación en ambos cementos, así como el incremento en la resistencia a la compresión.

El hecho de que el espesor de película se mantenga con pocos cambios se atribuye básicamente al tamaño de partícula de los polvos utilizados, así, los reportes indican un tamaño de partícula de 20 μm para usarse como medio cementante y hasta de 50 μm para uso como material de obturación⁶. El espesor de película obtenido en este trabajo es superior a los 25 μm establecidos en la norma no 96 de la A.D.A.⁸⁵, debido a que la malla utilizada para tamizar los polvos (malla 400) nos da un tamaño de partícula de 36 μm , lo cual es mayor a lo recomendado. Cabe mencionar el hecho de que solamente se requiere realizar la prueba de espesor de película a aquellos materiales que serán usados como materiales para cementar.

En cuanto a otras características de manipulación como lo son la proporción polvo-líquido adecuada, es un proceso difícil, ya que es necesario tomar en cuenta que la propiedades físicas del cemento se ven alteradas si se varía esta proporción y que además pudiera ser diferente para cada uno de los líquidos obtenidos. Lo anterior se vio reflejado en los resultados obtenidos para los líquidos de la serie PS, que fueron mezclados a diferentes proporciones: 1..5:1, 2:1 y 2.9:1, la cantidad de polvo que se podía añadir al líquido fue

determinada por el grado de facilidad de manipulación del material, siendo 2.9:1 el límite máximo para poder manipular el material adecuadamente. De forma evidente la resistencia a la compresión se vio incrementada al aumentar la cantidad de polvo, al mismo tiempo que disminuye la fluidez del material y el tiempo de trabajo y fraguado, estos factores son muy importantes debido a que el cirujano dentista tiene la tendencia a utilizar una proporción más baja de polvo en sus mezclas para obtener una "mejor" manipulación del material, sin considerar que esto origina un detrimento en propiedades físicas como lo son la resistencia mecánica y solubilidad en los fluidos bucales³⁹. Con relación a este punto la cantidad de agua presente en los cementos tiene un papel relevante, dadas su múltiples funciones, pero también una cantidad excesiva de este componente puede contribuir en forma adversa a que se desarrollen las propiedades del material, los reportes indican que una concentración adecuada va del 40 % al 50 % en peso⁶, sin embargo, no se establece una proporción "ideal", ni se menciona de manera muy clara cuánta es la cantidad de agua contenida en el líquido desarrollado por medio de la técnica de polimerización en solución acuosa, por lo que la determinación aproximada se estimó en un 70 % aproximadamente. para después evaporar el excedente hasta lograr un 50 %. Probablemente la técnica para evaporar el excedente de agua pueda tener variantes para alterar lo menos posible la estructura interna del líquido obtenido.

Al hacer valoraciones de los líquidos experimentales con polvos comerciales es posible estimar de alguna manera que tan "cercana" está la formulación experimental con relación a la comercial, de acuerdo a los resultados obtenidos, la mezcla de los polvos comerciales con los líquidos experimentales arrojó resultados similares en el caso de ionómero Medental y resultados muy diferentes en el caso de ionómero Fuji II y policarboxilato de zinc Durelon. Finalmente los fabricantes tienen "formulaciones propias" las cuales no son dadas a conocer en su totalidad y es probable la existencia de una cierta compatibilidad entre productos del mismo fabricante, ya que las formulaciones fueron desarrolladas expresamente para este fin. En este caso es válido hacer mención de un trabajo elaborado previamente en el laboratorio de Investigación en Materiales Dentales de la UNAM, en donde se probó un polvo desarrollado experimentalmente (para usarse en cementos de policarboxilato de zinc) con líquidos comerciales. encontrándose que en algunos casos los valores obtenidos fueron similares a los de los productos en donde la mezcla se llevó a cabo

con el polvo comercial (Prothoplast, Harvard y SS White) y muy diferentes en el caso de Durelon y Medental, en cuanto a resistencia a la compresión⁸⁷. De forma que un mismo líquido podría tener efectos diferentes en formulaciones de polvo diferentes, y los polvos desarrollados experimentalmente tanto de ionómero de vidrio como de policarboxilato de zinc deben ser considerados como una formulación más.

Hay otros parámetros que podrían indicar que tan similares son los líquidos, como por ejemplo el pH. No existen reportes previos en donde se mencione este parámetro como algo importante, aunque es probable que el grado de acidez del líquido tenga influencia sobre el grado de “ataque” hacia el polvo para “disolverlo” y liberar los cationes que formarán la matriz del cemento. Así los líquidos desarrollados experimentalmente podrían atacar menos a los polvos, ya que tienen un pH que está en el orden de 1.61 a 1.81 y los comerciales tienen valores incluso de 0.96 y hasta 0.73.

Todo lo anterior nos lleva a decir que los líquidos desarrollados son ligeramente diferentes a los que se encuentran en el mercado, y por consiguiente las propiedades de los cementos también deben serlo; por lo cual es necesario realizar diversos estudios adicionales para caracterizar el material obtenido. dichos estudios podrían ir desde el análisis para determinar cuál es la estructura química de lo que se obtuvo al unir ácido acrílico, itacónico y maléico mediante un análisis por espectroscopia infrarroja; determinar los pesos moleculares mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel, analizar si el pH tiene un efecto sobre el grado de reacción del polvo, realizar más estudios sobre la influencia que tiene la adición de ácido tartárico en la mejora de las propiedades físicas como lo es la disminución del grado de erosión en medio ácido y el incremento de la resistencia a la compresión y ante todo, realizar pruebas biológicas para determinar si el producto obtenido es biocompatible. Se puede decir que se cumplieron ampliamente los objetivos planteados al inicio del trabajo y surgieron nuevas inquietudes que incluso pueden llevar al desarrollo de un material no solo de fabricación nacional, sino también, realizar modificaciones que hagan que sea un material novedoso en cuanto a formulación o bien en cuanto a uso, ya que por ejemplo existen reportes del uso del ionómero de vidrio como cemento quirúrgico^{88, 89}, sin embargo en odontología este hecho por lo menos en el país ha sido poco estudiado.

10.- CONCLUSION

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede decir que fue posible obtener con tecnología propia del laboratorio de investigación de materiales dentales varias formulaciones (ocho) de líquidos a base de poliácido acrílico, cada una de ellas con diferentes propiedades, las cuales fueron mezcladas tanto con polvos comerciales como con polvos experimentales para llevar a cabo las pruebas físicas establecidas por la norma no. 96 de la A.D.A. .

Dentro del grupo de los líquidos experimentales de la serie PS, uno de los líquidos con el que se obtuvieron mejores resultados fue PS12, por lo que fue tomado como modelo en cuanto a parámetros para obtener el resto de los copolímeros usados en las pruebas físicas finales establecidas por la norma. El peso molecular resultó ser un factor determinante en el comportamiento del cemento, ya que existieron formulaciones previas cuyo peso molecular era demasiado alto convirtiéndose en líquidos muy viscosos y muy difíciles de manipular. De igual manera la concentración de la solución afecta a las propiedades físicas del cemento, una solución muy diluida produce un material con propiedades físicas bajas, en tanto que una solución muy concentrada hace que el cemento no se pueda manipular.

En cuanto a formulaciones elaboradas con la mezcla de los diferentes comonómeros, se puede decir que la formulación del copolímero con ácido acrílico-itacónico-maléico fue la que dio mejores resultados en cuanto a pruebas físicas, en el caso del ionómero de vidrio los valores de fuerza compresiva, erosión ácida y tiempo de fraguado se encuentran dentro de los parámetros establecidos por la norma no. 96 de la A.D.A. En el caso del policarboxilato de zinc no se cumplen con estos parámetros, sin embargo, los resultados llegan a ser similares o superiores en algunos casos a los de los productos comerciales.

En cuanto a la adición de ácido tartárico a las formulaciones y del análisis realizado a los datos obtenidos es posible concluir que el ácido tartárico incrementa la resistencia a la compresión, disminuye el grado de erosión ácida y acelera el tiempo de fraguado en los ionómeros de vidrio, en tanto que, "retarda" el fraguado, no tiene efecto significativo sobre los valores de resistencia a la compresión y disminuye ligeramente los valores de erosión ácida en los cementos de policarboxilato de zinc. Este aditivo no tiene ningún efecto sobre el espesor de película tanto de ionómeros de vidrio como policarboxilatos de zinc.

La única prueba que queda alejada en cuanto al cumplimiento de los parámetros establecidos por la norma es el espesor de película, el cual en gran parte está dado por el tamaño de partícula del polvo, que fue mayor ($36\ \mu\text{m}$) al recomendado en la literatura ($20\ \mu\text{m}$) para obtener un material que será usado como medio cementante (hasta el momento no se ha identificado en el laboratorio de materiales dentales el tamaño exacto de las partículas de los polvos comerciales, sin embargo, estos polvos pasan a través de la malla 500 que da un tamaño de partícula de $25\ \mu\text{m}$) Lo anterior puede mejorarse disminuyendo el tamaño de partícula de los polvos utilizados.

El pH obtenido por los líquidos experimentales fue superior al pH de los líquidos comerciales, esta variación de pH puede afectar el grado de ataque hacia las partículas de los polvos, y en específico a las partículas del vidrio de fluoraluminosilicato de calcio, haciendo que un pH menor “ataque” de manera favorable a estas partículas formando un cemento con mejores propiedades físicas.

Los resultados indican que en algunos casos estas formulaciones se encuentran dentro de los parámetros establecidos por una norma internacional, lo cual es alentador. sin embargo, en otros casos no es así.

Así los líquidos obtenidos cumplieron con la mayoría de los requisitos al ser mezclados con los polvos de los cementos tanto experimentales como comerciales al otorgarles adecuadas propiedades de manipulación y físicas. Es evidente que la formulación de los polvos influirá notablemente en las propiedades finales del cemento, sin embargo, es necesario llevar a cabo una caracterización de los productos comerciales para identificar su composición exacta, ya que la fórmula es un secreto comercial.

11.- INFRAESTRUCTURA

1.-Recursos Humanos:

Tesista

Tutor: Dr. Federico Barceló Santana.

2.- Recursos Físicos:

Laboratorio de Investigación en Materiales Dentales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación de la Facultad de Odontología.

3.- Recursos Financieros:

Este proyecto fue financiado por DGAPA, con número de folio IN500996 F.O.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Wilson, A.D; Nicholson, J.W. Acid- base cements. Their biomedical and industrial applications. Cambridge University Press. Estados Unidos de Norteamérica, 1993.
- 2.- Vega del Barrio, J.M. Materiales en odontología. Fundamentos biológicos, clínicos, biofísicos y fisicoquímicos. Ediciones avances medico-dentales. Madrid, 1996.
- 3.- Smith, D.C. A new dental cement. British Dental Journal, 1968. Vol. 125, 381-384.
- 4.-Wilson, A.D; Kent, B.E. A new translucent cement for dentistry. British Dental Journal. 1972. Vol.132, 133-135.
- 5.- Wilson, A.D. Dental silicate cements: VII. Alternative liquid cement formers. Journal of Dental Research . 1968. Vol.47, 1133-1136.
- 6.- Van Noort, R. Introduction to dental materials. Mosby. España, 1994.
- 7.- Oñilo, G; Ruyter, I.E. The influence of various admixes on the physical properties of a polycarboxylate cement. Journal of Dental Research. 1983. Vol.62 No.8, 937-939.
- 8.-Smith, D.C. Composition and characteristics of dental cements. En Smith, D.C.; Williams, D.F. Biocompatibility of dental materials. Volumen II. Biocompatibility of preventive dental materials and bonding agents. Capítulo 8. CRC Press. Estados Unidos de Norteamérica, 1982.
- 9.- Mortimer, K.V; Tranter , J.C. A preliminary laboratory evaluation of polycarboxylate cements. British Dental Journal, 1969. Vol. 127, 365-369.
- 10.- Braden, M. Polymeric dental materials. Capítulo 1 Nicholson, J. Polyelectrolyte restorative materials. Springer. Estados Unidos de Norteamérica, 1997.
- 11.- Nicholson, J.W; Brookman,P.J; Lacy, O.M; Sayers, G.S; Wilson, A.D. A study of the nature and formation of the zinc polycarboxylate matrix using FTIR spectroscopy. Journal of Biomedical Materials Research, 1988. Vol. 22, 623-631.
- 12.- Hill,RG; Labok,S. The influence of polyacrylic acid molecular weight on the fracture of zinc polycarboxylate cements. Journal of Materials Science, 1991. 67-74.
- 13.- Paddon,J.M; Wilson,A.D. Stress relaxation studies on dental cements. Journal of dentistry, 1976. Vol. 4, 183-189.
- 14.- Nicholson,J.W; Hawkin, S.J; Wasson,E.A. A study of the structure of zinc polycarboxylate dental cements. Journal of Material Science; Materials in Medicine, 1993. Vol. 4, 32-36.
- 15.- Wilson,A.D; Kent,B.E; Clinton,D; Miller,R.P. The formation and microstructure of dental silicate cement. Journal of Materials Science, 1972. Vol.7, 220-238.
- 16.- Wilson,A.D. Dental silicate cements. Alternative liquid acid cement formers. Journal of Dental Research, 1968. Vol. 47, 1133-1136.
- 17.- Wilson,A.D; Mc Lean,J.W. Glass ionomer cement. Quintessence, Estados Unidos de Norteamérica, 1988.
- 18.- Mc Lean,J.W. Glass-ionomer cements. British Dental Journal. 1988. Vol.164, 293-299.
- 19.- Wilson,A.D. A hard decade's work: steps in the invention of the glass ionomer cement. Journal of Dental Research, 1996. Vol.75 No.10, 1723-1727.
- 20.- Davidson,C.A; Mjor,I.A. Advances in glass ionomer cements. Quintessence. Alemania, 1999.
- 21.- Anusavice, K. Ciencia de los materiales dentales de Phillips. Mc Graw-Hill Interamericana. 10ª ed. México, 1988.

- 22.- Wilson,A.D; Crisp,S; Ferner,A.J. Reactions in glass ionomer cements IV. Effect of chelating comonomers on setting behavior. *Journal of Dental Research*, 1976. Vol. 55. No. 3, 489-495.
- 23.- Crisp,S; Wilson,A.D. Reactions in glass ionomer cements V. Effect of incorporating tartaric acid in the cement liquid. *Journal of Dental Research*, 1976. Vol. 55. No. 6, 1023-1031.
- 24.- Wu,H.S; Jone,H.C; Hwang,J.W. Reaction of polyacrylic acid and metal oxides: Infrared spectroscopic kinetic study and solvent effect. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982. Vol. 63., 89-101.
- 25.- Brune,D; Smith,D. Microstructure and strength properties of silicate and glass ionomer cements. *Acta Odontologica Scandinava*, 1982. Vol.40, 389-396.
- 26.- Milne,K.A et al. Glass ionomer dental restorative. Part I: a structural study. *Journal of Material Science, Materials in Medicine*, 1997. Vol.8, 349-356.
- 27.- Crisp,S; Pringuer, M.A; Wardleworth,D; Wilson,A.D. reactions in glass ionomer cements: II. An infrared spectroscopy study. *Journal of Dental Research*, 1974. Vol.33. No.6, 1414-1419.
- 28.- Crisp,S; Wilson,A.D. Reactions in glass ionomer cements III. The precipitation reaction. *Journal of Dental Research*, 1974. Vol.53. No.6, 1420-1424.
- 29.- Wasson, E.A; Nicholson, J.W. New aspects of the setting of glass ionomer cements. *Journal of Dental Research*, 1993. Vol.72 No.2, 481-483.
- 30.- Mc Lean, J.W; Wilson,A.D. Fisure sealing and filling with a glass ionomer cement. *British Dental Journal*, 1974. Vol.136, 269-276.
- 31.- Mc Lean, J.W; Wilson,A.D. The clinical development of glass ionomers I, formulation and properties. *Australian Dental Journal*, 1977. Vol.22, 31-36.
- 32.- Mc Lean, J.W; Wilson,A.D. The clinical development of glass ionomers III: the erosion lesion. *Australian dental Journal*, 1977. Vol.22, 120-127.
- 33.- Mc Lean, J.W. Limitations of posterior composite resins and extending their clinical use with glass ionomer cements. *Quintessence International*, 1987. Vol. 18, 517-529.
- 34.- Crisp,S; Jennings,M.A; Wilson,A.D. A study of temperature changes occurring in setting dental cements. *Journal of Oral Rehabilitation*, 1978. Vol.5, 139-144.
- 35.- Williams, J; Billington, R.W. Increase in compressive strength of glass ionomer cements with respect to time: a guide to their use in the posterior deciduous dentition. *Journal of Oral Rehabilitation*, 1989. Vol.16, 475-479.
- 36.- Pearson,G.J; Atkinson,A.S. Long-term flexural strength of glass ionomer cements. *Biomaterials*, 1991. Vol. 12, 658-660.
- 37.- Pearson,G.J. Physical properties of glass ionomer cements influencing clinical behaviour. *Clinical Materials*, 1991. Vol.7, 325-332.
- 38.- Wilson, A.D; Paddon,J.M; Crisp, S. The Hydration of dental cements. *Journal of Dental Research*, 1979. Vol.58, 1065-1071.
- 39.- Billington,R.W; Williams,J.A; Pearson,G.J. Variation in powder/liquid ratio of a restorative glass ionomer cement used in dental practice. *British Dental Journal*, 1990. Vol.169, 164-167.
- 40.- BS EN 29917; 1994 (ISO 9917:1991) Specification for dental water based cements.
- 41.- Crisp,S; Lewis, B.G; Wilson,A.D. Characterization of glass ionomer cements VI. A study of erosion and water absorption in both neutral and acidic media. *Journal of Dentistry*, 1980. Vol. 8, 68-74.

- 42.- Wilson,A.D; Groffman,D.M; Kuhn,A.T. The release of fluoride and other chemical species from a glass ionomer cement. *Biomaterials*, 1985. Vol.6, 431-433.
- 43.- Cranfield,M; Kuhn,A.T; Winter,G. Factors relating to the rate of fluoride-ion release from glass ionomer cement. *Journal of Dentistry*, 1982. Vol.10, 333-341.
- 44.- Maldonado,A; Swartz,M.L; Phillips, R.W. An in vitro study of certain properties of glass ionomer cement. *Journal of the American Association*, 1978. Vol.96, 785-791.
- 45.- Wasenberg,G; Hals,E. The in vitro effect of a glass ionomer cement on dentin and enamel wall. *Journal of Oral Rehabilitation*, 1980. Vol. 7, 35-42.
- 46.- Kidd,E.A. Cavity sealing ability of composite and glass ionomer restoration, an assessment in vitro. *British Dental Journal*, 1978. Vol.144. 139-142.
- 47.- Rolla,G. Effects of fluoride on initiation of plaque formation. *Caries Research*,1977. Vol.11,243-261.
- 48.- Kitano,T; Taguchi,A; Noda,I; Nagasawa, M. Conformation of polyelectrolytes in aqueous solution. *Macromolecules*, 1980. Vol. 13, 57-63.
- 49.- Kent,B.E; Lewis,B.G; Wilson,A.D. Glass ionomer cement formulations: I The preparation of novel fluoroaluminosilicate glasses high in fluorine. *Journal of Dental Research*, 1979. Vol.58. No.8, 1607-1619.
- 50.- Crisp,S; Kent,B.E; Lewis,B.G; Ferner,A.J. Glass ionomer cement formulations II. The synthesis of Novel Polycarboxylic acids. *Journal of Dental Research*, 1980. Vol. 59. No.6, 1055-1063.
- 51.- Hill, R.G; Wilson, A.D; Warrens,C.P. The influence of poly (acrylic acid) molecular weight on the fracture toughness of glass ionomer cements. *Journal of Material Science*, 1989. Vol.24, 363-371.
- 52.-Wilson,A.D; Hill,R.G; Warrens,C.P; Lewis,B.G. The influence of molecular weight on some properties of glass ionomer cements. *Journal of Dental Research*, 1989. Vol.68. No.2, 89-94.
- 53.- Crisp,S; Lewis,B.G; Wwilson,A.D. Gelation of polyacrylic acid aqueous solution and the measurement of viscosity. *Journal of Dental Research*, 1975. Vol.54. No.6, 1173-1175.
- 54.- Mc Lean,J.W; Wilson,A.D; Prosser,H.J. Development and use of water hardening glass ionomer luting cements. *Journal of Prosthetic Dentistry*,1984. Vol.52, 175-181.
- 55.- Wilson,A.D; crisp,S; Abel,G. Characterization of glass ionomer cements IV; effects of molecular weight on physical properties. *Journal of Dentistry*,1977. Vol.5, 117-120.
- 56.- Yokoyama,t; Hiraoko,K. Hydration and thermal transition of poly(acrylic acid) salts. *Polymer Preprints of the American Chemical Society*, 1979. Vol.20. 511-513.
- 57.- Molyneux,P. *Synthetic polymers*. Plenum press. Londres, 1975.
- 58.- Barry,T.I; Clinton,D.J; Wilson A.D. The structure of a glass ionomer cement and its relationship to the setting process. *Journal of Dental Research*, 1979.Vol.58. No.3, 1072-1079.
- 59.- Hatton,P.V; Brook,I.M. Characterization of the ultrastructure of glass ionomer (poly-alkenoate) cement. *British Dental Journal*. 1992. 275-277.
- 60.- Prosser, H.J; Wilson,A.D. Litho-ionomer cements and their technological applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1979. Vol. 29. 69-87.
- 61.- Ikegami,A. Hydration of polyacids. *Biopolymers*, 1968. Vol.6, 431-440.
- 62.- Wilson,A.D; Crisp,S; Paddon,J.M. The Hydration of glass ionomer (ASPA) cement. *British polymer Journal*, 1981. Vol. 13, 66-70.
- 63.- Hornsby,P.R. Dimensional stability of glass ionomer cements. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1980. Vol.30, 595-601.

- 64.- Wison,A.D; Crisp,S. Ionomer cements. British Polymer Journal, 1975. Vol.7, 279-296.
- 65.- Wison,A.D; Crisp,S. Poly(carboxylate) cements. British Patent, 1976. 1,422,337.
- 66.- Wison,A.D; Crisp,S. Dental cement containing Poly(carboxylic acid), Chelatin agent and glass ionomer powder. US Patent. 4,209,434.
- 67.- Crisp,S; Lewis, B.G; Wilson A.D. Characterization of glass ionomer cement V. Effect of tartaric acid concentration in the liquid component. Journal of Dentistry, 1979. Vol.7, 304-305.
- 68.- Prosser,H.J; Jerome,S.M; Wilson,A.D. The effect of additives on the setting properties of a glass ionomer cement. Journal of Dental Research. 1982. Vol.61. No 10, 1195-1198.
- 69.- Nicholson,J.W; Brookman, P.J; Lacy, O.M; Wilson,A.D. Fourier transform Infrared Spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass ionomer dental cements. Journal of Dental Research, 1988. Vol.67. No.12,1451-1454.
- 70.- Crisp,S; Merson,S.A; Wilson,A.D. Modification of ionomer cements by the addition of simple metal salts. Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development, 1980. Vol.19, 403-408.
- 71.- Crisp,S; Wilson,A.D. Reactions in glass ionomer cements.I. Decomposition of the powder. Journal of Dental Research, 1974. Vol.53, 1408-1414.
- 72.- Cook,W.D. Degradative analysis of glass ionomer polyelectrolyte cements. Journal of Biomedical Materials Research, 1983. Vol.17, 1015-1027.
- 73.- Crisp,S; Lewis,B.G; Wilson,A.D. Glass ionomer cements: Chemistry of erosion. Journal of Dental Research, 1976. Vol.55, 1032-1041.
- 74.- Wasson,E.A; Nicholson,J.W. A study of the relationship between setting chemistry and properties of modified glass poly(alkenoate) cements. British Polymer Journal, 1990. Vol.23, 179-183.
- 75.- Crisp,S; Lewis,B.G; Wilson,A.D.Characterization of glass ionomer cements I. Long term hardness and compressive strength. Journal of Dentistry, 1976. Vol.4, 162-166.
- 76.- Cook, W.D. Dental polyelectrolyte cements III. Effect of additives on their rheology. Biomaterials, 1983. Vol.4, 85-88.
- 77.- Cook, W.D. Dental polyelectrolyte cements II. Effect of powder/liquid ratio on their rheology. Biomaterials, 1983. Vol.4, 21-24.
- 78.- Hill,R.G; Wilson,A.D. A rheological study of the role of additives on the setting of glass ionomer cement. Journal of Dental Research, 1988. Vol.68, 89-94.
- 79.- Urceta, E.Polímeros. ANUIES. México, 1975.
- 80.- Wilson. A.D. The nature of the zinc polycarboxylate matrix. Journal of Biomedical Materials Research, 1982. Vol.16, 549-557.
- 81.- Crisp,S; Prosser, H.J; Wilson,A.D. An infrared spectroscopic study of cement formation between metal oxides and aqueous solution of Poly (acrylic acid). Journal of Materials Science., 1976. Vo. 11, 36-48.
- 82.- Nicholson, J.W; Brookman, P.J; Lacy,O.M; Sayers,g.S; Wilson,A.D. A study of the nature and the formation of the zinc polycarboxylate matrix using FTIR spectroscopy. Journal of Biomedical Materials Research, 1988. Vol. 22, 623-631.
- 83.- Gillmore,Q.A. Practical Treatise on Limes, Hidraulic Cements and Mortars. Estados Unidos de Norteamérica, 1864.
- 84.- Wilson,A.D; Groffman, D.M; Powis,D.R; Scott,R.P. An evaluation of the significance of the impinging jet metod for measuring the acid erosion of dental cements. Biomaterials, 1986. Vol.7. 55-60.

- 85.- ANSI/ADA Specification No.96. Council on Dental Materials, Instrument and Equipment. American Dental Association. Estados Unidos de Norteamérica, 1995.
- 86.-ASTM-D2857-87: Standard practica for diluted solution viscosity of polymers, Philadelphia, 1993.
- 87.- Guerrero, J. Tesis de maestría (Valoración física en base a la norma de cementos de carboxilato de zinc, estudio comparativo con polvo experimental).Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Odontología. México, 1997.
- 88.-Carter, D.H; Sloan,I.M; Brook, Hatton,P.V. Role of exchanged ions in the integration of ionomeric (glass Polyalkenoate) bone substitutes. *Biomaterials*, 1997. Vol.18. No.6. 459-466.
- 89.-Tartaro,G.P; D'Amato,S; Ito,A; Carotenuto,A; Gallo,A; Nicolais,L. Characterization of glass ionomers for surgical applications. *Journal of Materials Science, Materials in Medicine*, 1996. 431-438.