



Universidad Nacional Autónoma de México



FACULTAD DE ODONTOLOGÍA

**DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE UN NUEVO
MATERIAL TIPO COMPOMERO A BASE DE BISGMA
TEGDMA Y FLUOR ALUMINO SILICATO DE CALCIO.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS
P R E S E N T A

C.D. MARIANA LATORRE GARCIA

TUTOR: DR. RICARDO VERA GRAZIANO
ASESORES: DR. FEDERICO H. BARCELO SANTANA
DR. MIGUEL ANGEL ARAIZA TELLEZ
DR. CARLOS A. ALVAREZ GAYOSSO

MÉXICO D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
1.0 INTRODUCCIÓN	5
2.0 ANTECEDENTES	8
2.1 FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS	8
2.2 RESINAS COMPUESTAS	13
2.2.1 Propiedades de las resinas compuestas	18
2.3 IONÓMERO DE VIDRIO	23
2.3.1 Procedimiento de sinterizado	26
2.3.1.1 Preparación previa a la sinterización	27
2.3.1.2 Operación de sinterizado	27
2.4 COMPÓMEROS O RESINAS COMPUESTAS MODIFICADAS CON POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)	29
3.0 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	35
4.0 JUSTIFICACIÓN	36
5.0 HIPÓTESIS	37
5.1 Hipótesis de trabajo	37
5.2 Hipótesis nula	37
6.0 OBJETIVOS	37
6.1 Objetivo General	37
6.2 Objetivos particulares	37
7.0 METODOLOGÍA	38
7.1 Tipo de Estudio	38
7.2 Población de estudio	38
7.3 Criterios de Inclusión	38
7.4 Criterios de Exclusión	38
7.5 Tipos de Variables	38
7.5.1 Variables Independientes	38
7.5.2 Variables Dependientes	39
7.6 Técnicas de Análisis	40
7.6.1 Técnicas de superficie	40
7.6.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido	40
7.6.2 Propiedades en la masa	45
7.6.2.1 Espectroscopía Infrarroja	45
7.6.2.2 Resonancia Magnética Nuclear, NMR	47
7.6.2.3 Análisis Térmico	50

7.7 Desarrollo Experimental	53
7.7.1 Síntesis de bis-GMA	53
7.7.2 Obtención del copolímero de bis-GMA / TEGDMA	54
7.7.3 Síntesis del refuerzo de flúoraluminosilicato	54
7.7.3.1 Elaboración del Aluminio Trifluorado	54
7.7.3.2 Elaboración de Fosfato de aluminio y Criolita	55
7.7.4 Sinterizado	56
7.7.5 Silanización	58
7.7.6 Preparación del nuevo material tipo compómero	58
7.7.7. Medición de propiedades	60
7.7.7.1 Propiedades evaluadas conforme a la Norma no. 27 ADA	60
1. Profundidad de curado	61
2. Resistencia a la flexión	64
3. Resistencia a la compresión	68
4. Absorción de agua y Solubilidad	70
7.7.7.2 Preparación de la muestra para medir el encogimiento y rapidez de contracción	75
7.7.7.2.1 Cálculo de encogimiento por polimerización	76
7.7.7.2.2 Cálculo de rapidez de contracción	77
7.7.8 Análisis Estadístico	79
8.0 RESULTADOS	80
8.1 Caracterización del monómero bis-GMA experimental por FTIR	80
8.2 Caracterización del monómero bis-GMA experimental por NMR	84
8.3 Caracterización del refuerzo experimental por SEM y EDS	89
8.4 Caracterización del refuerzo experimental por FTIR	94
8.5 Silanización del refuerzo	95
8.5.1 Análisis por FTIR	95
8.6 Caracterización de refuerzos de compómeros comerciales	97
8.6.1 Caracterización por SEM y EDS	97
8.6.2 Caracterización por FTIR de la matriz orgánica de los compómeros comerciales	103
8.6.3 Caracterización de los compómeros comerciales y del compómero experimental por TGA	109
8.7 Propiedades de compómeros comerciales y compómero experimental	115
8.7.1 Selección del compómero experimental	115
8.7.2 Profundidad de curado	118
8.7.3 Resistencia a la flexión y módulo en flexión	119
8.7.4 Resistencia a la compresión	121
8.7.5 Absorción Acuosa	122
8.7.6 Solubilidad	123
8.7.7 Encogimiento por polimerización	124
8.7.8 Rapidez de contracción	127
9.0 DISCUSIÓN	129
10. CONCLUSIONES	143

11. REFERENCIAS	145
12. APÉNDICE I. Técnicas de Análisis	
A. Difracción de Rayos-X	152
13. APÉNDICE II. Resultados de Caracterización por medio de Difracción de Rayos-X	154
14. APÉNDICE III. ARTÍCULO	167

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Materiales estéticos directos y sus usos	17
Tabla 2. Clasificación de las resinas compuestas	18
Tabla 3. Propiedades de las resinas compuestas	22
Tabla 4. Propiedades de los ionómeros de vidrio	24
Tabla 5. Propiedades de los compómeros	33
Tabla 6. Señales obtenidas del de bis-GMA puro	83
Tablas 7 y 8. Espectro RMN (H^1) del bis-GMA experimental	85, 86
Tablas 9 y 10. Espectro RMN (C^{13}) del bis-GMA experimental	87, 88
Tabla 11. Resumen de SEM y EDS de los refuerzos experimentales sinterizados a tres temperaturas diferentes	93
Tabla 12. Resultados de EDS y SEM de los compómeros comerciales	102
Tabla 13. Resumen de las diferentes formulaciones de compómero experimental	115
Tabla 14. Composición de compómeros comerciales y del nuevo material tipo compómero	117
Tabla 15. Resumen de los resultados de propiedades mecánicas y físicas de compómeros comerciales y compómero experimental	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Equipo de mezclado para la obtención del compómero experimental	59
Figura 2. Condensación del material en el hacedor de muestras	62
Figura 3. Fotopolimerización del material en el hacedor de muestras	62
Figura 4. Eliminación de material no polimerizado	63
Figura 5. Medición de las dimensiones de la muestra	63
Figura 6. Condensación del material en el hacedor de muestras	65
Figura 7. Fotopolimerización del material en el hacedor de muestras	65
Figura 8. Medición de las dimensiones de la muestra	66
Figura 9. Prueba de resistencia a la flexión en la Máquina de Pruebas Universal Instron	66
Figura 10. Condensación del material en el hacedor de muestras	69
Figura 11. Fotopolimerización del material en el hacedor de muestras	69
Figura 12. Prueba de resistencia a la compresión en la Máquina de Pruebas Universal Instron	70
Figura 13. Condensación del material en el hacedor de muestras	72
Figura 14. Fotopolimerización del material en el hacedor de muestras	72
Figura 15. Medición del peso del espécimen	73
Figura 16. Medición de las dimensiones del espécimen	73
Figura 17. Equipo para medir contracción por polimerización	75
Figura 18. Contracción en función del tiempo. Las pendientes representan la velocidad de contracción. Cada pendiente define una región cinética típica durante los primeros cien segundos de la polimerización.	79
Figura 19. Monómero bis-GMA comercial	81
Figura 20. Monómero bis-GMA experimental	82
Figura 21. Determinación de la estructura de bis-GMA	

mediante FTIR	84
Figura 22. Micrografía a 1 Kx del refuerzo del compómero experimental sinterizado a 1200°C	90
Figura 23. Micrografía a 1 Kx de fase inorgánica de compómero experimental sinterizado a 1250°C	91
Figura 24. Micrografía a 1 Kx de fase inorgánica de compómero experimental sinterizado a 1300 °C	92
Figura 25. Espectro FTIR de los refuerzos experimentales sinterizados a 1200°C, 1250°C y 1300°C	94
Figura 26. Espectros FTIR del refuerzo experimental sinterizado a 1250 °C y del silano	96
Figura 27. Microfotografía del refuerzo del compómero Dyract AP	98
Figura 28. Microfotografía del refuerzo del compómero Compoglass F	99
Figura 29. Microfotografía del refuerzo del compómero Compoglass Flow	100
Figura 30. Microfotografía del refuerzo del compómero Compoglass F2000	101
Figura 31. FTIR del compómero Compoglass F	104
Figura 32. FTIR del compómero Dyract AP	105
Figura 33. FTIR del compómero F2000	106
Figura 34. FTIR del compómero Compoglass Flow	107
Figura 35. FTIR de compómero comerciales vs. compómero experimental	108
Figura 36. Termograma del compómero Dyract AP	110
Figura 37. Termograma del compómero Compoglass F	111
Figura 38. Termograma del compómero Compoglass Flow	112
Figura 39. Termograma del compómero F2000	113
Figura 40. Termograma del compómero experimental	114
Figura 41a. Contracción por polimerización en función del tiempo para FL (—) y EX (••••)	125
Figura 41b. Comportamiento de contracción por polimerización en función del tiempo durante los primeros sesenta segundos para EX (—), FL (▲▲▲▲), AP (◆◆◆◆) y F2 (□□□□)	126
Figura 42a. Difractograma obtenido de la criolita	154
Figura 42b. Difractograma de la criolita obtenida	155
Figura 43a. Difractograma de aluminio trifluorado obtenido	156
Figura 43b. Difractograma de aluminio trifluorado obtenido	157
Figura 44a. Difractograma del fosfato de aluminio obtenido	158
Figura 44b. Difractograma del fosfato de aluminio obtenido	159
Figura 45a. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1200°C	160
Figura 45b. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1200°C	161
Figura 46a. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1250°C	162
Figura 46b. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1250°C	163
Figura 47a. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1300°C	164
Figura 47b. Difractograma de la muestra del refuerzo de	

ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1300°C	165
--	------------

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Valores de profundidad de curado de los compómeros comerciales y del compómero experimental	118
Gráfica 2. Valores de RF de los compómeros comerciales y el compómero experimental	119
Gráfica 3. Valores de MF de los compómeros comerciales y el compómero experimental	120
Gráfica 4. Valores de resistencia a la compresión de los materiales evaluados	121
Gráfica 5. Valores de absorción acuosa de los materiales evaluados	122
Gráfica 6. Valores de solubilidad de los materiales evaluados	123
Gráfica 7. Contracción de polimerización después de 10 minutos. El contenido de refuerzo está entre paréntesis	124
Gráfica 8. Velocidades de contracción de los materiales evaluados. El contenido de refuerzo está entre paréntesis	127

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Resumen evolutivo del desarrollo de los cementos dentales	7
Esquema 2. Proceso de obtención del refuerzo del compómero experimental.	57

Agradezco enormemente la ayuda brindada para la realización de este trabajo:

1. Dr. Antonio Martínez Richa. Profesor titular de la Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, especialista en Resonancia Magnética Nuclear de polímeros.
2. Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales Filiberto Rivera Torres, alumno del doctorado en el mismo posgrado
3. Ing. Q. Miguel Ángel Canseco, Técnico Académico Titular en FTIR y DSC, IIM
4. Ing. Q. Leticia Baños López, Técnico Académico Titular en rayos-X, IIM
5. Dr. José Guzmán Mendoza. Técnico Académico Titular en Microscopía Electrónica, IIM.
6. Ing. Jaime Santoyo Salazar, alumno de doctorado en CeIM Rayos x y Microscopía, IIM
7. M.C. Gerardo Cedillo Valverde, Técnico Académico, IIM

RESUMEN

Los aspectos deseados de las restauraciones odontológicas son su calidad y estética. Para restaurar estética y funcionalmente una pieza dentaria es necesaria la colocación de un material de obturación con propiedades óptimas de resistencia mecánica y al desgaste, adhesión y permanencia adhesiva, biocompatibilidad, así como color y cambios dimensionales similares a los del diente, entre otras.

El desarrollo de nuevos materiales se logra mediante la innovación y evaluación de investigadores, clínicos y fabricantes. Entre estos materiales se encuentran los compómeros, que presentan características interesantes y ventajas competitivas. Sin embargo, aún muestran algunas limitaciones que pueden ser superadas.

El objetivo de este estudio es desarrollar y caracterizar un nuevo material odontológico tipo compómero a partir de bis-GMA / TEGDMA y un refuerzo de flúoraluminosilicato con propiedades físicas y mecánicas de alta calidad utilizando tecnología nacional.

El desarrollo del compómero experimental consistió en tres etapas principales. La primera de ellas consiste en la síntesis de la matriz orgánica bis-GMA, la cual se logra calentando glicidil-metacrilato, bisfenol A y N,N-dimetil-p-toludina. Posteriormente, el bis-GMA se lava con 3% w/w de una solución de NaOH y agua desionizada para purificarla. El bis-GMA sinterizado se mezcla con TEGDMA, canforoquinona y dimetil-p-toludina. La segunda etapa consiste en preparar el refuerzo de vidrio de flúor-alumino-silicato de calcio a partir de un método de sinterización. El polvo obtenido se muele y tamiza. Finalmente, con el propósito de obtener una unión íntima entre ambas fases, orgánica e inorgánica, se agrega γ -metacriloiloxipropiltrimetoxisilano. La tercera etapa consiste en realizar la caracterización tanto del compómero experimental como

de los comerciales utilizando técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de rayos-X, Análisis Termogravimétrico y Espectroscopia Infrarroja, entre otras. Además, se evalúan algunas propiedades mecánicas y físicas de acuerdo con los requerimientos de la Especificación no. 27 de la A.D.A.

Las propiedades de los materiales dentales poliméricos dependen de varios factores relacionados con la matriz, las partículas de refuerzo y el agente de unión. En general, los compómeros con un alto porcentaje de pequeñas partículas y un alto grado de polimerización tienden a ser más resistentes. El compómero experimental obtuvo propiedades similares a las obtenidas por el compómero fluido.

ABSTRACT

Restorative dental materials and their application represent a great challenge for material science and engineering. Recognizing that there are no ideal materials, it is necessary to search for materials with optimal functionality, better physical, chemical and biological properties and proper aesthetics.

The development of new materials has been achieved by combining efforts of researchers, clinicians and manufacturers creating innovations in this field. One of these new materials is a compomer, which has interesting characteristics and comparative advantages to current restorative materials. However; this material still has certain disadvantages that may be need to be addressed.

The aim of this experimental research was to develop a new restorative material similar to a compomer. This material, called experimental compomer (EX) is made of bis-GMA / TEGDMA and a fluoralumino-silicate glass filler with excellent physical and mechanical properties using national technology.

The development of the experimental compomer (EX) consisted of three main stages. First, the organic phase (Bis-GMA) was obtained by heating glycidil-methacrylate, bisphenol A and N,N-dimethyl-p-toluidine. Then, Bis-GMA was rinsed with a 3% w/w NaOH solution and deionised water in order to purify it. The prepared BisGMA was mixed with TEGDMA, camphoroquinone and dimethyl p-toluidine. The second stage consisted of preparing the filler aluminofluoro-calcium-silicate glass by a sintering method. The powder obtained was grinded and sieved. Finally, in order to obtain an intimate union between both the organic and the inorganic phases, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane was added. Characterization techniques such as SEM, FTIR, TGA and x-Ray diffraction were used. Mechanical and physical properties such as flexural strength (FS), shrinkage-strain (SS) and contraction rate (CR) of EX were evaluated according to ADA specification no. 27 and compared with those

obtained by commercial compomers: Dyract AP (AP), Compoglass F (FL), Compoglass Flow (CF) and F2000 (F2).

The properties of polymeric dental materials depend on several factors, related to the polymer matrix, the filler particles and the coupling between filler and matrix. In general, composites and compomers with a high volume percent of small fillers and a high degree of cure tend to be the most resistant. The experimental compomer material obtained similar properties to those obtained by a flowable compomer (CF).

1.0 INTRODUCCIÓN

La calidad de las restauraciones y la estética son los dos conceptos más deseados en la práctica odontológica actual. Para restaurar estética y funcionalmente una pieza dentaria es necesario contar con un material de obturación con propiedades mecánicas óptimas, con gran capacidad de adhesión, biocompatible y de color y cambios dimensionales similares a los del diente, entre otras.

La historia del desarrollo moderno de los materiales de obturación es extensa. En 1878, Fletcher introdujo el cemento de silicato de calcio, el cual fue el primer material de restauración con características estéticas y de color semejantes a las del diente, pero presentaba propiedades mecánicas deficientes. Por ello fue necesario desarrollar nuevos materiales, entre los que destacaron los polímeros, ya que brindan nuevas opciones de tratamiento. En esta búsqueda, Bowen desarrolló en los años 60, la molécula de bis-GMA, base de las resinas actuales, y Buonocore mostró que el uso del grabado ácido logra una mayor retención de los materiales dentro de la cavidad dentaria. En el Esquema 1 se muestra un resumen evolutivo del desarrollo de los cementos dentales.

El desarrollo de nuevos materiales ha sido continuo a lo largo del siglo XX y se ha logrado mediante la investigación, la innovación y la valoración por parte de investigadores, clínicos y fabricantes. Entre los materiales de más reciente aparición en el campo de la odontología se encuentran los compómeros, también conocidos como resinas compuestas modificadas con poli(ácido acrílico).

El gran interés por desarrollar y valorar nuevos materiales utilizando conocimientos y tecnología nacionales de alto nivel ha provocado que varias dependencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, entre las que destacan el Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales de la División

de Posgrado e Investigación de la Facultad de Odontología y el Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, colaboren conjuntamente para llevar a cabo investigaciones de acuerdo con las normas internacionales de calidad que existen para estos productos.

El propósito de este estudio fue desarrollar y caracterizar un nuevo material odontológico tipo compómero a partir de bis-GMA / TEGDMA y un refuerzo de flúoraluminosilicato con propiedades físicas y mecánicas de alta calidad, utilizando tecnología nacional.

Los compómeros han tenido una gran aceptación en Europa y en México debido a sus propiedades de manipulación, estética y liberación de flúor (para la formación de flúorapatita). Se utilizan principalmente para restaurar dientes primarios y en cavidades de dientes permanentes sujetos a esfuerzos reducidos. Es un material libre de agua que se presenta en forma de pasta contenidos en una cápsula individual. Estos materiales, desarrollados en 1990, combinan la química del cemento del ionómero de vidrio y la resina fotopolimerizable, intentando mejorar la resistencia del primero y conservando al mismo tiempo las propiedades estéticas de la segunda.

En el Capítulo 2 de este trabajo se exponen los antecedentes y generalidades de polimerización, resinas compuestas, ionómero de vidrio y compómeros. En los Capítulos 5 y 6 se explican los objetivos e hipótesis de esta investigación. En el Capítulo 7 se menciona la metodología y métodos experimentales que se utilizaron para llevar a cabo este trabajo. En el Capítulo 8 se exponen los resultados obtenidos y en el Capítulo 9 la discusión de los mismos. Finalmente, en el Capítulo 10 se mencionan las conclusiones obtenidas.



Esquema 1. Resumen evolutivo del desarrollo de los cementos dentales

2.0 ANTECEDENTES

2.1 FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS

El término polímero denota a una macromolécula constituida por 100 o más unidades repetitivas (poli = muchos; mero = unidad). Un polímero puede tener una, dos o hasta tres tipos diferentes de unidades repetitivas (meros). El término mero representa a la unidad estructural química repetitiva más simple a partir de la cual se forma un polímero. Un oligómero es un prepolímero corto que contiene entre cuatro y 20 unidades repetitivas.

Las moléculas a partir de las cuales se forma un polímero se les conoce como monómeros (mono = uno), y éstos se unen mediante un proceso llamado polimerización. Los homopolímeros se forman a partir de un solo tipo de monómero; mientras que los copolímeros por la unión de dos o más tipos diferentes de monómeros. Los copolímeros pueden ser ya sea al azar (los meros no tienen un orden específico) o en bloque (cierto número de un tipo de mero están ordenados en secuencia). Las unidades repetitivas están unidas por medio de enlaces covalentes. En la gran mayoría de los polímeros las unidades repetitivas son de origen orgánico, pero también hay de origen inorgánico como los silicónes. Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos; engloban a los plásticos, los hules (elastómeros), las fibras, los recubrimientos, los adhesivos y un gran número de sustancias biológicas naturales, como la colágena, la hemoglobina, los polisacáridos, la celulosa, etc¹.

Los polímeros sintéticos, obtenidos a partir de una gran variedad de reacciones químicas, han sustituido en gran parte a los metales y a las cerámicas. Las industrias automovilística y de aviación emplean un elevado número de partes elaboradas con polímeros sintéticos de baja densidad (plásticos y hules) y de gran resistencia mecánica, incluido el impacto. La industria textil también utiliza un elevado número de polímeros en forma de fibras como el acetato de celulosa, nylon, rayones, poliésteres, acrílicos, etc.

En el campo de las películas protectoras, los recubrimientos (primers), los barnices y las pinturas son ampliamente usados en diversos sectores.

El grado de polimerización se define como el número total de meros en una molécula de polímero. El peso molecular de una molécula de polímero es la suma de los pesos moleculares de los meros que la forman. Las moléculas poliméricas típicas pueden estar compuestas de miles de millones de meros. Generalmente, en un material se presenta una amplia distribución de tamaños moleculares y el peso molecular reportado es el peso molecular promedio. La distribución particular es el resultado de las condiciones presentes durante la polimerización. Las variaciones en estas condiciones afectan las propiedades del material final.

Existen tres estructuras espaciales básicas de polímeros: lineales, ramificados y entrecruzados. Las moléculas lineales y ramificadas tienen un tamaño relativamente grande, pero se unen entre ellas por medio de enlaces físicos débiles. Al aplicar calor, estos enlaces débiles se rompen provocando un ablandamiento del material. Por el contrario, al enfriarse, los enlaces se reestructuran y ocurre un endurecimiento. A los materiales que son capaces de someterse a este proceso se les conoce como termoplásticos. Algunos ejemplos son el poliestireno y el polimetilmetacrilato (PMMA).

Por otro lado, el entrecruzamiento da como resultado la formación de una red de átomos unidos por medio de enlaces covalentes; las cadenas se unen mediante enlaces primarios, provocando que el polímero se convierta en una macromolécula gigante. Estos materiales no sufren un ablandamiento al aplicarles calor y se les conoce como termofijos. Algunos ejemplos son las siliconas, el bisfenol-A-diacrilato y el poli(metil metacrilato) entrecruzado.

Las aplicaciones de los polímeros en biomedicina no son recientes. En 1884 Fränkel implantó por primera vez un polímero celuloide (acetato de celulosa) en la cubierta del cráneo². Actualmente, los polímeros sintéticos y naturales

son de extrema importancia en medicina y en el cuidado de la salud, lo cual puede comprenderse si se considera que la vida misma tiene las características de estas macromoléculas especiales. Las adaptaciones del colágeno y la celulosa a las funciones estructurales de los seres vivos, la especificidad y la eficiencia de las enzimas como catalizadores, el sutil mecanismo de unión de desprendimiento de oxígeno realizado por la hemoglobina y mioglobina, además de la codificación y manejo de información genética de los poliacidos nucleicos tienen su origen en la naturaleza polimérica de las moléculas involucradas².

A pesar de que se pueden sintetizar fácilmente cientos de polímeros, únicamente 10 o 20 de ellos pueden emplearse en la fabricación de equipos médicos. Algunos ejemplos son: polivinilcloruro (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno (PS), poliésteres, poliamidas (nylons), polímeros de fluorocarbono, hules, poliuretanos, policarbonato y los polímeros biodegradables.

Algunas ventajas del uso de los polímeros como biomateriales son:

- Son anticarcinogénicos, no pirogénicos, no tóxicos y tienen una respuesta no alérgica.
- Para su esterilización se puede utilizar autoclave, calor seco, gas etileno y radiación
- Sus propiedades físicas son altamente adecuadas; son resistentes, elásticos y duraderos
- Su amplia versatilidad en cuanto a la fabricación, permite la combinación de estructuras con lo que se logran materiales con excelentes propiedades.
- Son altamente biocompatibles, no contienen iones metálicos tóxicos.
- Su estabilidad o degradación en el medio fisiológico puede ser controlada.

- Permiten modificaciones químicas por técnicas conocidas para cambiar las propiedades y/o para unirlos con otros agentes activos.
- Sus propiedades físicas y mecánicas pueden ser aprovechadas para simular las de los tejidos naturales suaves.
- El mismo material puede ser elaborado en masa, espuma, película, fibra, membrana, adhesivo, etc.

En el campo de la Odontología cada día se fabrican más materiales con base en polímeros, tal es el caso de las resinas compuestas, materiales de impresión, adhesivos, ciertos cementos dentales, selladores de foseas y fisuras, construcción de dispositivos protésicos, materiales para base de dentaduras, dientes, cementación de brackets, etc^{3, 4}.

El uso de materiales poliméricos para propósitos dentales comenzó con el proceso de vulcanización del hule, inventado por Goodyear en 1839. La gutapercha (resina natural) fue el primer elastómero de obturación utilizado en 1847. Las resinas acrílicas, como el poli(metil-metacrilato) se introdujeron por primera vez en 1930. En 1962, Bowen introdujo un nuevo monómero acrílico: El bis-fenol-A-diglicidileter dimetacrilato, conocido como bis-GMA y cuyo nombre químico es [2,2´-bis(p-2´-hidroxi-3´metacriloxipropoxifenil)propano]. Esta molécula se emplea con un relleno cerámico tratado con un alcoxiorganosilano, como agente de unión en la preparación de las llamadas resinas compuestas. Todas las resinas compuestas son líquidas y se hacen reaccionar químicamente "*in-situ*" para convertirlas en sólidos poliméricos⁵⁻⁷.

Algunos otros usos de los polímeros en el campo odontológico son: patrones para "inlays" metálicas, portaimpresiones, mantenedores de espacio temporales y planos de mordida, obturadores para paladares hendidos e implantes orales. Algunas consideraciones que deben tomarse en cuenta en el desarrollo de los materiales que se van a colocar dentro de la cavidad bucal, principalmente como materiales de restauración son:

- considerar los cambios térmicos
- minimizar el contacto entre materiales de diferente naturaleza para prevenir microfiltración (mínima interfaz diente-restauración)
- Estabilidad de color
- Propiedades mecánicas y físicas adecuadas
- Biocompatibilidad⁸

El nuevo material tipo compómero, motivo de esta investigación, tiene sus antecedentes en dos materiales de restauración: las resinas compuestas y el ionómero de vidrio. Con el propósito de tener un panorama más amplio de esta nueva propuesta, a continuación se hace una breve introducción de estos dos materiales.

2.2 RESINAS COMPUESTAS

Las resinas compuestas se utilizan para restaurar dientes y para modificar su color y contorno. De los materiales de restauración directa, los cementos de silicato fueron los primeros que se desarrollaron, seguidos por las resinas acrílicas y finalmente por las resinas compuestas. Los cementos de silicato fueron introducidos en 1878, se basaban en un vidrio de silicato y alúmina pulverizado y un líquido de ácido fosfórico. A pesar de que los silicatos tenían características anticariogénicas, presentaban fallas clínicas tempranas generalmente asociadas a la disolución del cemento en los fluidos bucales, a la pérdida de translucidez y a sus bajas propiedades mecánicas. Estas deficiencias dieron como resultado la desaparición de estos cementos en 1960⁹.

Las resinas acrílicas autopolimerizables fueron introducidas en 1945 para sustituir al cemento de silicato. Este tipo de resinas se empleó principalmente como base de dentaduras y restauraciones, sin embargo su poca estabilidad dimensional aumentaba la aparición de pequeñas manchas y la presencia de caries recurrente.

En los años 60, se introdujeron las resinas compuestas por la mezcla de resinas acrílicas llamadas dimetacrilatos y polvos inorgánicos llamados rellenos (polvos de cuarzo). Estos materiales presentaron mejores propiedades mecánicas que las resinas sin relleno, asemejando las propiedades del esmalte y dentina.

Inicialmente, estuvieron indicadas para la restauración de clases III y IV de dientes anteriores, además de clase V debido a que la estética en esas zonas es sumamente importante. Entre los avances que se han presentado en estos tipos de materiales están: el fotopolimerizado, la unión a la estructura dentaria por medio del uso de sistemas adhesivos y la reducción del desgaste. Las

mejoras continuas y las investigaciones han conducido a incrementar su uso en restauraciones posteriores^{1, 10}.

Los composites o resinas compuestas son ampliamente utilizados como materiales biomédicos y al polimerizarlos se obtienen polímeros cuyas cadenas están químicamente entrecruzadas. Entre las principales aplicaciones está su uso para la restauración de piezas dentarias. Los monómeros para este tipo de aplicaciones no deben ser tóxicos y deben ser capaces de polimerizar rápidamente en presencia de oxígeno y agua, debido a que polimerizan *in situ*. Se espera que sus productos tengan propiedades ópticas y mecánicas comparables a las del esmalte y dentina y que presenten un periodo de vida útil de 10 años o más. Las resinas compuestas contienen dos elementos principales: una matriz orgánica y un refuerzo inorgánico en forma de polvo (relleno). Este refuerzo se recubre con un agente de unión para promover la adhesión con la matriz orgánica. A medida que la unión entre la matriz y el relleno es adecuada, y la cantidad de matriz es suficiente para llenar el espacio entre las partículas de relleno, un mayor contenido de relleno tiende a mejorar las propiedades mecánicas y a reducir la contracción de polimerización y el coeficiente de expansión térmica.

Actualmente, el bis-GMA es la matriz orgánica más utilizada debido a sus propiedades mecánicas y a la cantidad de relleno que pueden incorporar (< 75%), es común que las pastas resultantes sean muy viscosas, por lo que se acostumbra diluir el monómero de bis-GMA con monómeros difuncionales más fluidos que tienden, por otra parte, a entrecruzar el bis-GMA y, en consecuencia, afectan las propiedades de la matriz, incrementando la absorción de agua y la contracción de polimerización, tales como el trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA)⁸. En algunas resinas compuestas actuales el bis-GMA se sustituye por el dimetacrilato de uretano, o 1,6-bis(metacriloxi 2-etoxicarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano (UDMA)¹¹⁻¹³.

Las partículas de relleno inorgánico en los sistemas de resinas compuestas contienen además del cuarzo, partículas de tamaño fino de vidrios de aluminio-silicato de bario o litio; vidrio de borosilicato o bario, estroncio, zinc o sílice coloidal. Las resinas compuestas son materiales radiopacos debido a la incorporación de elementos de alto peso atómico, tales como bario, estroncio, zirconio o iterbio. Un menor contenido de relleno inorgánico (mayor proporción volumétrica de polímero) da como resultado un módulo de elasticidad menor, mayores cambios dimensionales térmicos, menor resistencia a la dureza y mayor absorción de agua.

La unión entre las partículas de relleno y la matriz de la resina se logra utilizando un agente de unión (o de acoplamiento) basado en un alcoxiorganosilano que recubre la superficie de las partículas de relleno. En un extremo tiene un grupo reactivo (silano) que reacciona con las moléculas de la superficie del relleno y el otro extremo tiene un doble enlace que reacciona con las moléculas acrílicas. La unión entre el relleno y la matriz permite la distribución de las cargas generadas durante la masticación. La red resultante es un material con propiedades de resistencia mayores a las partículas de relleno o la matriz por separado¹⁴.

Las resinas compuestas se fabrican en dos formas diferentes: autopolimerizables y fotopolimerizables. Las resinas compuestas originales son las autopolimerizables, pero debido a la popularidad de las fotopolimerizables y a sus mejores propiedades, en la actualidad se utilizan con muy poca frecuencia. Las resinas compuestas autopolimerizables son activados químicamente mediante un iniciador (peróxido orgánico), que después de reaccionar con un acelerador (amina terciaria), produce radicales libres que atacan a los dobles enlaces de las moléculas oligoméricas y desencadenan el proceso de polimerización por adición. Estos sistemas se suministran en forma de pasta en dos recipientes: una que contiene al catalizador y otro a la base, para mezclarlos sobre un papel especial con una espátula. Una de las limitaciones principales de estos sistemas es su tiempo de trabajo corto¹⁵.

A principios de lo 70, se desarrollaron resinas compuestas con diferentes catalizadores que tenían la posibilidad de endurecer mediante su exposición a una lámpara ultravioleta; es así como surgen las resinas compuestas fotopolimerizables. En los sistemas fotopolimerizables actuales, la iniciación de la polimerización depende de la incidencia del iniciador, comúnmente canforoquinona, mediante una frecuencia apropiada de luz visible (470 nm). Ante la presencia de un acelerador amino alifático (con dobles enlaces de carbono) se producen radicales libres iniciando la polimerización.

Debido a que los oligómeros de dimetacrilato, así como los monómeros dimetacrilatos diluyentes tienen dobles enlaces reactivos a cada extremo de las moléculas, la polimerización resultante es un polímero altamente entrecruzado. Con el propósito de proporcionar un alto rango de colores estandarizados en las resinas compuestas, se agregan pigmentos en pequeños porcentajes en forma de óxidos orgánicos. Además, los cambios de color provocados por la oxidación se pueden minimizar agregando una sustancia que absorbe rayos ultravioleta.

Por otra parte, se agregan inhibidores de polimerización y estabilizadores para prolongar el tiempo de vida de las resinas compuestas¹⁶⁻¹⁸.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los diferentes materiales estéticos directos y sus usos, mientras que en la Tabla 2 se menciona la clasificación de las resinas compuestas.

Tabla 1. Materiales estéticos directos y sus usos

Material de restauración	Aplicación
Resina compuesta fluida	Restauraciones a colocar después de haber realizado abrasión con aire Restauraciones pequeñas Clase 3 y Clase 5 Base / Recubrimiento debajo de resinas compuestas empacable
Resina compuesta híbrida y microhíbrida	Restauraciones anteriores Restauraciones posteriores
Resina compuesta de microrelleno	Áreas en donde la estética es crítica Restauraciones anteriores
Resina compuesta empacable	Restauraciones Clases 1 y 2
Resina compuesta modificada con poli(ácido acrílico) / Compómero	Restauraciones Clases 3 y 5 Erosiones cervicales o lesiones abrasivas Restauraciones Clases 1 y 2 en pacientes pediátricos Técnica de sándwich para restauraciones Clase 2
Ionómero de vidrio	Pacientes con alto riesgo de caries Lesiones abrasivas o erosiones cervicales Restauraciones Clase 5 en donde la estética no es crítica
Ionómero de vidrio modificado con resina (ionómero híbrido)	Restauraciones Clases 3 y 5 Erosiones cervicales y lesiones abrasivas Restauraciones Clase 1 en pacientes pediátricos Técnica de sándwich o restauraciones Clase 2 Recubrimientos, bases o agentes cementantes

Tabla 2. Clasificación de las resinas compuestas

Clase	Tipo de refuerzo inorgánico	Tamaño de partícula (µm)	Volumen de refuerzo (%)
Convencional	Cuarzo o vidrio	Promedio = 20 Intervalo = 1-100	50 – 60
Microrelleno	Sílice Refuerzos de resina prepolimerizada	Promedio = 0.04 Intervalo = 10-50	30 – 55
Partícula híbrida pequeña	Cuarzo o vidrio Sílice	Promedio = 0.5-1.0 Intervalo = 0.1-3 Promedio = 0.04	50 – 60
Partícula híbrida de tamaño medio	Cuarzo o vidrio Sílice	Promedio = 1.0 – 3.0 Intervalo = 0.1-10.0 Promedio = 0.04	65 – 70

2.2.1 Propiedades de las resinas compuestas

- *Tiempos de trabajo y endurecimiento.*- en las resinas compuestas la iniciación de la polimerización se relaciona directamente con la aplicación del rayo de luz al material; cerca del 75% de la polimerización tiene lugar durante los primeros diez minutos pero continúa por un periodo de 24 horas. No todos los dobles enlaces de carbono disponibles reaccionan, existen estudios que mencionan que del 25 al 30% de éstos permanecen sin reaccionar. Si la superficie de la restauración no se protege del aire con una matriz transparente, la polimerización es inhibida por oxidación. Se sabe que el número de dobles enlaces de carbono sin reaccionar puede alcanzar hasta un 75% en la capa superficial¹⁹.
- *Contracción por polimerización.*- la contracción volumétrica libre por polimerización está en función directa de la cantidad de monómero y diluyente, por lo que las resinas compuestas se contraen entre 0.6 y 3%. Esta contracción crea esfuerzos altos en la interfaz entre la resina compuesta y la estructura dentaria, dando como resultado pequeños

espacios que permiten la microfiltración marginal. Estos esfuerzos pueden exceder la resistencia a la tensión del esmalte y provocar fracturas a lo largo de la interfaz. El efecto neto de la contracción por polimerización puede reducirse aplicando la resina en capas y polimerizando cada una de ellas²⁰⁻²³.

- *Propiedades Térmicas.*- Los polímeros tienen una gran tendencia a la contracción y a la expansión en respuesta a los cambios térmicos. En contraste, los rellenos inorgánicos y la estructura dentaria experimentan cambios térmicos menores. Los cambios dimensionales de las resinas compuestas resultantes de los ciclos térmicos de la boca provocan con el tiempo pigmentación en la interfaz resina compuesta-diente, incrementando la posibilidad de microfiltración marginal. Este efecto ocurre en mayor medida en las resinas compuestas con un alto contenido de microrelleno, en comparación con las resinas de partícula fina o híbridas. La matriz polimérica orgánica tiene una conductividad térmica baja, por lo que las resinas compuestas proporcionan un buen aislamiento térmico adecuado para la pulpa dental. Las conductividades térmicas de todas las resinas son muy similares a las del esmalte ($11.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) y la dentina ($8.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Su coeficiente de expansión térmica lineal varía entre $38 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (resinas compuestas con partículas finas) hasta 55 a $68 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (resinas compuestas con partículas microfinas). Además, los cambios térmicos son cíclicos por naturaleza, y aunque la restauración podría no alcanzar el equilibrio térmico durante la aplicación de estímulos calientes o fríos, el efecto cíclico puede dar como resultado una fatiga del material y la pérdida prematura de adhesión. Los esfuerzos térmicos provocan una deformación adicional sobre la unión a la estructura dentaria. Si se forma un espacio, la diferencia entre el coeficiente térmico de expansión de la resina compuesta y el diente pueden conducir a la microfiltración de los fluidos bucales²⁴.
- *Absorción de agua y solubilidad.*- la matriz polimérica acrílica tiende a ser hidrofílica, por lo que tiene la capacidad de absorber agua, la cual es

acompañada por hinchamiento de la resina compuesta, sin embargo esto no es suficiente para contrarrestar la contracción por polimerización. La absorción acuosa de las resinas compuestas se ha relacionado a la disminución en la dureza de la superficie y al desgaste. Como resultado de un mayor contenido de matriz, las resinas compuestas de microrelleno presentan valores mayores de absorción acuosa, por lo que tienen un gran potencial de decolorarse por la acción de los pigmentos solubles al agua. La solubilidad de las resinas compuestas varía entre 1.5 a 2.0% del peso del material original. Los principales componentes detectados en el agua son los oligómeros o monómeros; lo que sugiere que una polimerización incompleta da como resultado un marcado incremento en la solubilidad del compuesto. Otras moléculas liberadas por solubilización son formaldehído, ácido benzoico y ácido metacrílico. La mayor parte de la disolución ocurre durante las primeras horas después de la colocación del material. La presencia de silicio en la solución puede indicar la degradación de la superficie tratada de relleno²⁵⁻²⁷.

- *Estabilidad de color.*- en algunos estudios⁹ se ha observado que bajo condiciones de envejecimiento acelerado dentro de una cámara humidificadota las resinas compuestas presentan erosión, lo cual podría dar como resultado una decoloración en el material. En general, la erosión que presentan las resinas compuestas de microrelleno es menor, por lo que se presenta un menor grado de decoloración. El cambio de color en una resina compuesta también puede ocurrir por oxidación y como resultado del intercambio de agua dentro de la matriz polimérica y su interacción con sitios de polímero sin reaccionar e iniciadores o aceleradores no utilizados.
- *Propiedades Mecánicas.*- las altas resistencias a la compresión y a la tensión de las resinas compuestas híbridas y de partícula fina, en comparación con las resinas de microrelleno, reflejan la presencia de un alto volumen del componente de refuerzo de alta resistencia. La mayoría de las resinas compuestas con alto contenido de refuerzo tienen resistencia a la tensión

similar a la de la dentina y resistencias a la compresión similares o mayores a la de la dentina. El módulo de elasticidad de Young es una medida de rigidez. Un material con un módulo de elasticidad bajo se flexiona más bajo la acción de una carga. En general, las resinas compuestas tienen un módulo de elasticidad que es sólo una fracción al del esmalte. Sin embargo, los materiales de partícula fina tienen un módulo de elasticidad similar a la dentina. Bajo cargas altas, tales como las que se presentan en los dientes posteriores durante la masticación, la deflexión de la restauración se produce en la unión resina compuesta-diente. La dureza de microindentación de las resinas compuestas está directamente relacionada con la fracción volumétrica del componente inorgánico. De igual forma, la dureza también está relacionada con el grado de polimerización. En general, la dureza de las resinas compuestas es tan sólo una fracción de la del esmalte, pero es similar o mayor a la de la dentina²⁸⁻³¹.

- *Desgaste.*- el desgaste de las resinas compuestas es un fenómeno complejo que depende de varios factores intrínsecos y extrínsecos. La aparición de patrones de desgaste en restauraciones de larga duración se complica por la presencia de erosión. Un mayor contenido de relleno da como resultado menor desgaste. Al disminuir el tamaño de partícula de relleno se incrementa la resistencia al desgaste. Las partículas grandes y duras transmiten una tensión considerable a la matriz, posiblemente dando como resultado microfracturas y una subsecuente pérdida del material. Cuando existe un mayor número de partículas pequeñas por unidad de volumen se reparte la carga ya que hay una reducción en la carga por partícula³².
- *Profundidad de polimerización.*- la polimerización tanto en las resinas autopolimerizables como en las fotopolimerizables, es incompleta. Los grados de conversión se reportan en un rango de 60 a 75%. El número de dobles enlaces sin reaccionar a las 24 horas es mayor en las resinas fotopolimerizables que en los sistemas autopolimerizables, lo que se da por un gran número de factores. El tiempo de exposición y la intensidad en la

superficie son críticos. La punta de la fuente de luz debe mantenerse a 3 o 4 mm de la superficie de la restauración con el propósito de polimerizar una resina de color claro de material a una profundidad de 2.0 a 2.5 mm, utilizando un tiempo de exposición estándar de 40 segundos. Un tiempo de exposición mayor incrementará el grado de polimerización en todas las profundidades y es necesario cuando se utilizan colores oscuros o materiales más opacos. La reducción en el espesor del material a polimerizar es una forma más confiable de fotopolimerizar en vez de incrementar el tiempo de exposición. Es decir, se recomienda aplicar el compuesto y polimerizarlo por capas^{33,34}.

En la Tabla 3 se presenta un resumen de las propiedades de las resinas compuestas.

Tabla 3. Propiedades de las resinas compuestas

Propiedad	Resinas compuestas Multi-propósito	Resinas compuestas de microrelleno	Resinas compuestas empacables	Resinas compuestas fluidas	Resinas compuestas para reconstrucción
Resistencia a la flexión (MPa)	80-160	60-120	85-110	70-120	---
Módulo en flexión (GPa)	8.8-13	4.0-6.9	9.0-12	2.6-5.6	---
Límite de fatiga en flexión (MPa)	60-110	---	---	---	---
Resistencia a la compresión (MPa)	240-290	240-300	220-300	210-300	210-250
Módulo en compresión (GPa)	5.5-8.3	2.6-4.8	5.8-9.0	2.6-5.9	7.5-22
Resistencia a la tensión diametral (MPa)	30-55	25-40	---	33-48	40-50
Contracción por polimerización lineal (%)	0.7-1.4	2-3	0.6-0.9	---	---
Estabilidad de color, envejecimiento acelerado 450 kJ/m ² (ΔE^*)	1.5	---	---	---	---

2.3 IONÓMERO DE VIDRIO

El ionómero de vidrio fue desarrollado por Wilson y Kent a finales de los 70 a partir de los cementos de silicato y de policarboxilato de zinc. Básicamente, el ionómero de vidrio es un sistema de polvo-líquido compuesto de un agente de refuerzo de vidrio y un polímero orgánico. Las partículas de vidrio están compuestas de un vidrio de silicato (alúminofluorosilicato de calcio) con un tamaño de 40 micras o menos (dependiendo del uso). El líquido contiene polímeros iónicos suspendidos en agua, al cual se le agrega una pequeña cantidad de ácido tartárico para regular el tiempo de trabajo y la velocidad de fraguado. Además, se agregan óxidos minerales como pigmentos para producir diferentes colores en el cemento final³⁵.

Debido a que el líquido del ionómero de vidrio se mezcla con el polvo, el líquido ácido ataca a las superficies externas del polvo, provocando que se disuelvan parcialmente. Al hacer esto, los iones metálicos cargados positivamente, tales como el calcio y el aluminio, son liberados. Estos iones interactúan químicamente con los grupos cargados negativamente. Mediante esta reacción ácido-base, los polímeros se entrecruzan formando una red amorfa que mantiene al relleno en su sitio. Los iones de fluoruro liberados de las partículas del vidrio también se incorporan a la matriz. Cuando el ionómero de vidrio se pone en contacto con la saliva, el fluoruro se libera lentamente, proporcionando un efecto anticariogénico^{36, 37}.

El tiempo de fraguado del ionómero de vidrio convencional es de 4 a 5 minutos, a pesar de que su resistencia se incrementa hasta las 24 horas. El fraguado es acompañado por una contracción volumétrica del 3 al 4%.

Las propiedades térmicas de los ionómeros son casi ideales, y posiblemente contribuyen al excelente sellado marginal de estos materiales. Debido a que el agua forma parte esencial de estos cementos, son ligeramente solubles en agua.

La mayor desventaja de los ionómeros de vidrio convencionales es su baja resistencia mecánica. Son mucho más débiles que otros materiales de restauración; su baja resistencia a la tensión y a la fractura provocan que no puedan emplearse en cavidades en donde hay grandes cargas de masticación³⁸⁻⁴². En la Tabla 4 se muestra un resumen de las principales propiedades de los ionómeros de vidrio.

Tabla 4. Propiedades de los ionómeros de vidrio

Propiedad	Ionómero de vidrio convencional	Ionómero de vidrio modificado con resina
Resistencia a la flexión (MPa)	25	35-70
Módulo en flexión (GPa)	8	4
Resistencia a la compresión (MPa)	180-200	170-200
Resistencia a la tensión diametral (MPa)	22-25	35-40
Resistencia al desprendimiento (MPa)	3—5	8-14
Contracción volumétrica (%)	3	3.5
Coefficiente de expansión térmico lineal $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	10-15	30-35

El vidrio del ionómero de vidrio está formado de:

- *Sílice*.- Mineral de composición SiO_2 , dióxido de silicio, que es el material más abundante que existe y en los estados combinado y no combinado se calcula que forma el 60% de la costra terrestre. Se le encuentra en estado cristalino y amorfo en muchas arenas, arcillas y rocas están en gran parte compuestas de pequeños cristales de sílice. Cuando es puro, es incoloro y blanco. En su forma cristalina, tiene una estructura tetragonal, la cual tiene un átomo de silicio enlazado a cuatro átomos de oxígeno; mientras que en la sílice amorfa un átomo de silicio está enlazado a tres átomos de oxígeno. La sílice cristalina tiene un punto de fusión de 1750°C , pero se reblandece ligeramente a 1400°C . Su coeficiente de expansión es muy bajo ($0.00000054/ ^{\circ}\text{C}$) y su resistencia dieléctrica es de 20000 voltios/mm. Cuando las impurezas no pasan de una parte por millón es el más

transparente de los cristales y tiene una alta transmisión de rayos ultravioleta. Soporta un severo choque térmico. La sílice amorfa es un vidrio que funde aproximadamente a 500 °C.

- *Óxido de Aluminio (Al₂O₃).*- También llamado alúmina. El mineral cristalino natural se llama corindón, pero los cristales sintéticos utilizados para abrasivos se designan generalmente como óxido de aluminio. Se considera uno de los minerales más duros después del diamante. Para otros usos, y como polvo, se llama por lo general alúmina. Está ampliamente distribuido en la naturaleza en combinación con la sílice y otros minerales y es un componente importante de los barros para hacer porcelana, ladrillos, loza y refractarios. Su punto de fusión es de 2072 °C.
- *Fluoruro de Calcio (CaF₂).*- También llamado espato de flúor. Es un mineral granular cristalino que se emplea como fundente en la fabricación de acero, para hacer ácido fluorhídrico, cristales opalescentes, esmaltes para cerámica, sintetizar criolita artificial o como aglutinante para ruedas vítreas abrasivas. Su peso específico es de 3.18, su dureza es de 4 y sus colores son verde claro, amarillo, rosa o café. Cuando está molido su color es blanco, su punto de fusión es de 893.99°C. El tamaño de las clases usuales de fundente contienen 85% mínimo de CaF₂, con 5% máximo de SiO₂. El espato flúor de alta calidad para frita cerámica tiene 95 a 98% de CaF₂, 3% máximo de SiO₂, 0.12% máximo de Fe₂O₃ y se conoce como molido No. 1. Tiene una estructura cúbica.
- *Fosfato de Aluminio (AlPO₄).*- También llamado alkophos. Es un polvo blanco empleado como aglutinador para cementos de altas temperaturas y como fundente alcalino de la cerámica. Es manejado cuando se requiere una solución ácida en vez de alcalina. La solubilidad mínima del fosfato de aluminio ocurre a un pH de 4.07-6.93. El producto de la solubilidad es 3.87 x 10⁻¹¹ o 1.64 x 10⁻²⁰.

- *Fluoruro de Aluminio (AlF₃)*.- También llamado trifluoruro de aluminio. Puede estar en combinación con NH₃. Es un polvo blanco, poco soluble en agua, ácidos y bases; resiste incluso la evaporación con ácido sulfúrico concentrado. El vapor de agua lo hidroliza entre 300 y 400°C. Su solubilidad en agua es de 0.559 g/100 ml a 25°C. Su punto de fusión es por arriba de 1260°C, su temperatura de sublimación es de 1260°C y cristaliza en forma hexagonal.
- *Criolita (Na₃AlF₆)*.- Es el fluoruro doble de aluminio y sodio. Existe en la naturaleza formando el mineral criolita, que etimológicamente significa piedra de hielo, cuyo principal yacimiento se encuentra en Groenlandia. Es una sustancia de color blanco cuando es artificial, o ligeramente amarilla cuando es natural, fácilmente fundible. Su temperatura de fusión es de 1027°C. Se emplea en grandes cantidades para la obtención del aluminio en la industria vidriera, en la esmaltes y como fundente en metalurgia.

2.3.1 Procedimiento de sinterizado

Es el método de fabricación de metales y cerámicos más antiguos. Es decir, el proceso de unión de los polvos finos o fibras en cuerpos de mayor o menor densidad. Generalmente, este proceso se acompaña de un aumento en la conductividad, resistencia mecánica, ductilidad y, en muchos casos, la densidad. La sinterización se realiza por medio de un transporte de masa por flujo viscoso, evaporación y condensación o de difusión.

Los metales de punto de fusión muy elevado como el wolframio, tantalio, molibdeno, niobio y la mayoría de los cerámicos, son los minerales que, hasta hoy en día, se preparan únicamente por sinterizado.

La obtención de un material por sinterizado depende de las propiedades de los polvos constituyentes y del modo de fabricación (fusión y temperatura). Las propiedades de los polvos de importancia en este punto son:

- El tamaño, la distribución de tamaños, la forma, la compresibilidad, la pureza y la densidad aparente. Muchas de estas propiedades están ligadas al procedimiento de fabricación de los polvos.
- Tanto los polvos metálicos como los no metálicos pueden obtenerse por fractura mecánica y molienda si el material es suficientemente quebradizo.
- La desintegración líquida, o atomizada, es un método factible cuando se pueden alcanzar temperaturas adecuadas y se dispone de crisoles no reactivos
- El tamaño de partícula que normalmente se emplea en el sinterizado oscila entre 0.5 y 200 micras.

2.3.1.1 Preparación previa a la sinterización

Comprende el prensado y consolidación del polvo con el fin de colocar las partículas adyacentes en contacto íntimo y la ruptura de las capas superficiales. Este método depende de la forma y compresibilidad, que a su vez está relacionado al proceso por el cual se obtuvo el polvo, y a la resistencia del material en sí. Las técnicas de prensado que se utilizan incluyen compresión en frío con dados, extrusión con aglutinantes, el prensado isobárico en una envoltura flexible bajo la presión ejercida en un fluido y el moldeado de deslizamiento, en el cual el lodo de polvo se seca en una forma apropiada mediante un material absorbente seco.

2.3.1.2 Operación de sinterizado

Esta operación se realiza cuando las partículas de polvo previamente prensadas y consolidadas se unen por efecto de una temperatura suficientemente elevada. Para algunos materiales como la amalgama y el hielo, son suficientes una temperatura ambiente o menor. Comúnmente, sin embargo, debe usarse una temperatura mayor, para lo cual se emplea una amplia variedad de técnicas.

La sinterización de un material ordinariamente, produce muchos cambios en la estructura y propiedades; en los cerámicos se incrementa la resistencia, conductividad térmica, densidad y transparencia. Un decremento en la densidad usualmente está relacionado con los gases atrapados en la superficie del polvo o la descomposición de los lubricantes encerrados en el interior de las partículas ⁴³⁻⁴⁵.

A continuación se mencionan las generalidades de los compómeros, material en el cual se basó esta investigación.

2.4 COMPÓMEROS O RESINAS COMPUESTAS MODIFICADAS CON POLI (ÁCIDO ACRÍLICO)

La actividad cariostática en las restauraciones estéticas ha sido una característica deseable en la historia de la odontología moderna. El cemento de silicato, empleado en el pasado, era un material de este tipo. Sin embargo, las resinas actuales, son el material estético más popular, no presenta actividad cariostática. De hecho, debido a sus características de expansión-contracción negativas, las restauraciones podrían estimular la actividad cariosa⁴⁶.

Por el contrario, los cementos de ionómero de vidrio han ganado gran aceptación como materiales dentales de restauración, especialmente en lesiones erosivas/abrasivas cervicales y como restaurador de dientes primarios debido a su liberación de iones fluoruro y por su acción antimicrobiana, especialmente con *Streptococcus mutans*, así como también por su reducida microfiltración⁴⁶. Los cementos de ionómero de vidrio convencionales han sido modificados con la adición de un monómero para reducir su sensibilidad al agua durante el endurecimiento por medio del 2-hidroxietil metacrilato [(2-hidroxietil)-metacrilato] (HEMA). Sin embargo, se ha reportado que las características de endurecimiento iniciales de estos cementos fotoactivados no mejoran significativamente⁴⁶.

En 1990 se desarrolló un nuevo material de restauración en el que se combinó la química del cemento de ionómero de vidrio y de la resina fotopolimerizable con el propósito de mejorar la resistencia del ionómero de vidrio y al mismo tiempo conservar las propiedades estéticas de la resina compuesta. Estos materiales denominados compómeros, también conocidos como resinas compuestas modificadas con poli(ácido acrílico). Estos materiales suelen tener bis-GMA, TEGDMA, poliácido acrílico, partículas de sílice silanizadas, trifluoruro de iterbio, partículas de vidrio de fluorosilicato de bario silanizado, entre otros. En 1994, McLean, Nicholson y Wilson⁴⁷ describieron dos categorías adicionales de materiales de restauración para ayudar a clasificar las similitudes y

diferencias en los productos disponibles en la actualidad. En cuanto a los cementos de ionómero de vidrio convencionales, recomiendan que una categoría se refiera a los ionómeros de vidrio modificados con resina (bis-GMA), los cuales presentan una reacción ácido-base significativa durante el endurecimiento, el que, además, se logra con exposición a luz visible. Mientras que los materiales que no presentan una reacción ácido-base pero para endurecer requieren la presencia de luz visible, se les llama resinas compuestas modificadas con poliácido (compómeros).

Los compómeros han tenido una gran aceptación en Europa y en México debido a sus propiedades de manipulación, estética y liberación de flúor (para la formación de flúorapatita). Se utilizan principalmente para restaurar dientes primarios y en cavidades de dientes permanentes sujetos a esfuerzos reducidos. Es un material que se presenta en forma de pasta contenido en una cápsula individual⁴⁸.

Sin embargo, la eficacia adhesiva de los ionómeros de vidrio convencionales puede reducirse en los compómeros debido a que su contenido de poli(ácido acrílico) es escaso. Por lo tanto, los compómeros comerciales están diseñados para utilizarse con adhesivos dentinarios como HEMA o 4-META^{46, 49 - 50}.

Sus características de manipulación, son excelentes debido a que tienen consistencia de masilla y no son pegajosos. Pueden adaptarse fácilmente a cualquier variedad de necesidades restaurativas sin dificultades técnicas. Sin embargo, Los compómeros no deben colocarse en sitios donde no pueda llegar el haz de luz polimerizante. La polimerización con luz se logra de la manera usual y su terminado es simple, pero en este punto se debe poner especial atención debido a que su resistencia al desgaste es pobre⁵¹.

El compómero podría clasificarse como una resina compuesta modificada, más que como un cemento de ionómero de vidrio mejorado, no sólo por su componente químico, sino también por su desempeño dentro de la cavidad. La

resistencia compresiva de los compómeros después de la radiación es del 71 a 90% mayor respecto a la de los cementos de ionómero de vidrio convencionales. Sin embargo, la adaptación marginal que tienen los compómeros no es muy alta debido a que su componente orgánico presenta una mayor contracción durante el endurecimiento; por lo que es necesario el uso de adhesivos apropiados⁵².

La decoloración marginal, su integridad y el grado de retención están muy relacionados con la calidad del sellado marginal a nivel esmalte y dentina. En particular, la decoloración marginal podría estar relacionada con la microfiltración clínica⁵³.

En cuanto a la resistencia mecánica de los compómeros, ésta puede variar dependiendo del grado en que el material es modificado con componentes de resina o de poliácido. En primera instancia, los fabricantes pueden reemplazar únicamente un pequeño porcentaje de los grupos de ácido carboxílico del poli(ácido acrílico) con grupos metilmetacrilatos, dando como resultado un ligero entrecruzamiento químico durante la polimerización. Un material de este tipo consistiría de una matriz ampliamente entrecruzada a través de adhesión iónica y presentaría propiedades similares al ionómero de vidrio convencional⁵⁴.

Si se sustituye un gran porcentaje de grupos carboxílicos con grupos metil metacrilato, el material polimerizaría como una resina mediante la formación de radicales libres y entrecruzamiento subsecuente a través de la formación de uniones covalentes.

Los compómeros están compuestos predominantemente de un 70% de fase inorgánica y el resto de fase orgánica, lo cual les brinda una mayor resistencia estructural. La fase orgánica tiene fotoiniciador, estabilizador y una resina como el 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) o el bisfenol-A glicidil metacrilato (bis-GMA).

En los compómeros, la reacción ácido-base que caracteriza a los ionómeros de vidrio es sustituida por un proceso de polimerización por medio de luz el cual se inicia por la presencia de un radical libre en los grupos vinilo (doble ligadura).

Una nueva versión de compómeros se desarrolló en 2003 y consta de dos características principales:

1. Polimeriza tanto por activación química como por medio de luz visible.
2. El material tiene colores brillantes debido a que está dirigido a ser utilizado en dientes primarios⁵⁵.

Entre las características principales que presentan los compómeros están:

-- *Adhesión.*- la actividad de adhesión está químicamente asociada con los grupos acrílicos, que utilizados junto con el ácido grabador que se coloca para la adhesión de las resinas, permite que estos materiales se adhieran química y micromecánicamente a la estructura dental.

-- *Liberación de fluoruros.*- el fluoruro contribuye a la anticariogenicidad ya que inhibe la desmineralización dental e incrementa el potencial de remineralización, además de tener un efecto antibacterial. Los compómeros liberan una cantidad de fluoruro mucho menor que los ionómeros de vidrio convencionales. El fluoruro liberado se adhiere a la estructura de la apatita posiblemente en forma de flúorapatita o hidroxifluorapatita. Probablemente, el uso de una resina adhesiva intermedia reduce significativamente el alcance de penetración del fluoruro; su máxima penetración hacia dentina es de 300 micrómetros en 10 semanas. Tanto el compómero como el ionómero de vidrio convencional brindan resistencia a la dentina contra el desarrollo de la caries recurrente.

-- *Resistencia*.- el compómero resiste mejor el esfuerzo compresivo y a la tensión que el ionómero de vidrio convencional, pero es inadecuado para utilizarlo en caras con cargas masticatorias fuertes.

-- *Consistencia*.- los compómeros tienen una consistencia de pasta, lo cual permite una adecuada manipulación y colocación.

En la Tabla 5 se muestra un resumen de las principales propiedades de los compómeros.

Tabla 5. Propiedades de los compómeros

Propiedad	Valor
Resistencia a la flexión (MPa)	65-125
Módulo en flexión (GPa)	4.5-14
Límite de fatiga en flexión (MPa)	70
Resistencia a la compresión (MPa)	180-250
Módulo en compresión (GPa)	6-7
Resistencia a la tensión diametral (MPa)	25-40
Contracción por polimerización lineal (%)	4.5
Estabilidad de color, envejecimiento acelerado 450 kJ/m ² (ΔE^*)	2.1
Resistencia al desprendimiento (MPa)	14

Algunas ventajas que presentan estos materiales son:

- En general, no produce irritación pulpar y es ampliamente tolerado
- Liberación de flúor
- Estética similar a la de una resina compuesta
- Su característica radio opaca les permite ser fácilmente identificables mediante una radiografía
- Presentan una mayor resistencia a la abrasión que los ionómeros de vidrio convencionales.

Sus principales desventajas son:

- Su manipulación es más complicada que la de las resinas convencionales
- Su resistencia mecánica es menor a la que presentan las resina compuestas
- Sus propiedades estéticas son menores a las de la resina compuesta

El compómero está indicado en:

- Obturaciones clase V (caries cervicales, erosiones radiculares y defectos cuneiformes)
- Obturaciones clase III
- Obturaciones en dientes deciduos
- Reconstrucción de muñones para prótesis
- Caries geriátricas de superficies radiculares
- Caries altamente activa en pacientes de todas las edades⁵⁶⁻⁶⁰.

3.0 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el mercado odontológico existen una gran cantidad de productos de reciente aparición con buenas propiedades mecánicas y físicas, entre los cuales se encuentran los compómeros. Sin embargo, hasta el momento no se ha desarrollado un material de restauración que presente todos los requisitos necesarios de un material ideal.

Generalmente, toda esta variedad de materiales de restauración son de origen extranjero, lo que provoca un aumento en los costos de los tratamientos dentales y una dependencia del mercado extranjero.

Desde hace varios años, varios laboratorios de investigación en México, entre los que se encuentran el Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales de la Facultad de Odontología y el Instituto de Investigación en Materiales, ambos de la UNAM, que cuentan con capacidad para estudiar científicamente los materiales de restauración, optimizar sus propiedades y reducir costos, han unido esfuerzos para desarrollar materiales dentales de alta calidad.

La síntesis y caracterización de moléculas como bis-GMA, poli(ácido acrílico) y TEGDMA, entre otras, así como de refuerzos experimentales, motivó el desarrollo de un material de restauración tipo compómero en donde se pudieran utilizar dichas moléculas y materia prima nacional.

Por lo antes mencionado, cabe preguntarse; ¿Es factible el desarrollo y caracterización de un material de restauración con el uso de tecnología nacional? ¿Las propiedades físicas y mecánicas del producto serían competitivas con las existentes en el mercado? ¿Cuáles serían los beneficios del desarrollo de nuevos materiales de restauración con tecnología nacional?

4.0 JUSTIFICACIÓN

El Laboratorio de Investigación en Materiales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación, DEPEI, de la Facultad de Odontología junto con el Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM, han trabajado conjuntamente, desde hace ya varios años, en la elaboración de materiales de uso odontológico que cumplan con las normas internacionales de calidad. Por lo que se ha considerado importante el desarrollo de un material con base en formulaciones experimentales previamente desarrolladas en dichas instalaciones como el ionómero de vidrio (IV) y la resina compuesta, para la fabricación de un nuevo material tipo compómero a base de bis-GMA / TEGDMA y un refuerzo de flúroaluminosilicato, con lo que se pretende lograr una reducción en los costos de tratamientos dentales y una importante disminución de la dependencia extranjera.

El desarrollo de un nuevo material de restauración con tecnología nacional, permitirá contar con una alternativa en el mercado odontológico que cumpla con los requisitos físicos y mecánicos especificados en los estándares internacionales de calidad.

5.0 HIPÓTESIS

5.1 *Hipótesis de Trabajo:*

La formulación del material experimental tipo compómero desarrollado con tecnología nacional que consta de una matriz orgánica de bis-GMA / TEGDMA y un refuerzo de flúor-alumino-silicato de calcio presentará propiedades mecánicas mejores a las de los compómeros comerciales.

5.2 *Hipótesis Nula:*

La formulación del material experimental tipo compómero desarrollado con tecnología nacional que consta de una matriz orgánica de bis-GMA / TEGDMA y un refuerzo de flúor-alumino-silicato de calcio presentará propiedades mecánicas inferiores a las de los compómeros comerciales.

6.0 OBJETIVOS

6.1 *Objetivo General*

Desarrollar y caracterizar un material tipo compómero a base de bis-GMA / TEGDMA y flúoraluminosilicato con propiedades similares a las de los compómeros comerciales que satisfaga los requerimientos de las normas internacionales.

6.2 *Objetivos Particulares*

6.2.1 Sintetizar y caracterizar la molécula de bis-GMA

6.2.2 Sintetizar y caracterizar el refuerzo de flúoraluminosilicato

6.2.3 Lograr un método práctico y seguro de silanización del relleno

6.2.4 Calificar el compómero experimental (propiedades físicas y mecánicas) respecto a los compómeros comerciales.

7.0 METODOLOGÍA

7.1 Tipo de Estudio

Científico / Experimental / Multietápico / Prospectivo / Comparativo

7.2 Población de estudio

- Molécula de bis-GMA / TEGDMA experimental
- Refuerzo inorgánico experimental a base de vidrio de flúoraluminosilicato
- Compómeros comerciales
- Sílice silanizado

7.3 Criterios de Inclusión

- Refuerzo inorgánico experimental a base de vidrio de flúoraluminosilicato
- Molécula de bis-GMA / TEGDMA experimental
- Compómeros comerciales seleccionados
- Agente de unión seleccionado
- Sílice silanizado

7.4 Criterios de Exclusión

- Todos los no mencionados dentro de los criterios de inclusión

7.5 Tipos de Variables

7.5.1 Variables Independientes

- Composición del refuerzo inorgánico experimental a base de vidrio de flúoraluminosilicato

- Composición de la molécula de bis-GMA /TEGDMA experimental
- Composición de los compómeros comerciales
- Composición del nuevo material tipo compómero
- Agente de unión

7.5.2 Variables Dependientes

- Propiedades mecánicas
- Propiedades físicas
- Concentración de matriz orgánica / refuerzo en el compómero experimental
- Agente de acoplamiento resina -refuerzo

7.6 Técnicas de Análisis

Pruebas estandarizadas para materiales de restauración.- En la práctica odontológica se mide la calidad de un material de restauración con base en normas internacionales de calidad. La más importante, en nuestro caso, es la Norma ADA No. 27 (American Dental Association) que tiene un equivalente en normas ISO⁶¹.

Debido a ciertas características semejantes entre las resinas compuestas y los compómeros y a que aún no existe una norma específica que incluya a estos últimos, las pruebas mecánicas de las muestras comerciales y experimentales se realizaron conforme a la norma ADA No. 27.

7.6.1 Técnicas de superficie

7.6.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Es una herramienta con la cual podemos observar y caracterizar superficies. Permite examinar superficies sólidas rugosas con un mínimo de preparación previa. Usando técnicas y condiciones apropiadas es posible obtener imágenes de calidad que muestran la topografía de la superficie del sólido, su composición atómica promedio, defectos cristalinos y características de superficies fracturadas, entre otros. También puede ser complementado con algunas técnicas de análisis químico elemental mediante la técnica de análisis de Dispersión de Energía de rayos-X (EDS), haciendo de este instrumento una herramienta muy poderosa para el análisis elemental de una amplia gama de materiales.

Los microscopios electrónicos de barrido surgieron por primera vez en 1960. Actualmente, la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permite obtener ampliaciones muy altas y con una gran calidad y realizar análisis de

elementos en la superficie del material. Este tipo de microscopios funciona mediante diferentes tipos de interacción, entre las que están:

- Algunos electrones son retro dispersados como consecuencia de la atracción electrostática entre el electrón libre cargado negativamente en el rayo primario incidente y el núcleo cargado positivamente dentro del espécimen (Dispersión de Rutherford)
- Algunos electrones del rayo primario interactúan directamente con los electrones de los átomos del espécimen, dejándolos libres (electrones secundarios).
- Después de haber eliminado al electrón secundario de la capa interna, un electrón cae en esta capa, con la emisión de un fotón ($h\nu$), que generalmente está en el rango de los rayos-X del espectro electromagnético.

En la imagen obtenida por barrido cada punto de un objeto o muestra es presentada serialmente. El mejor ejemplo de este tipo de imagen es la pantalla de televisión, en la cual miles de puntos son desplegados consecutivamente en un proceso que se repite a alta frecuencia, de manera que la imagen aparece de manera normal para el ojo humano⁶²⁻⁶⁴.

La dispersión de Rutherford es un proceso elástico y los electrones retrodispersados cambian de dirección sin perder energía cinética. Si se cambian a un ángulo suficientemente amplio viajan hacia la superficie y pueden escapar, de tal forma que pueden ser detectados y medidos.

Los electrones secundarios tienen una energía mucho menor (usualmente 0-200 eV) pero una proporción de aquellos que viajan hacia la superficie escapan y estos también pueden ser detectados y medidos. El proceso mediante el cual un electrón secundario es producido es conocido como interacción inelástica en la que el electrón primario pierde energía. Este electrón continúa con muy poca energía y puede provocar colisiones similares antes de que su energía caiga

completamente para detectar las interacciones de este tipo. Por lo tanto, el número de electrones secundarios que se escapan de la superficie puede exceder el número de electrones primarios. El número de electrones secundarios producido por electrón primario (campo secundario) depende de las especies atómicas del espécimen y del ángulo que existe entre el ángulo primario y la superficie. De igual forma, la composición elemental y la inclinación de la superficie determinan la fracción de electrones primarios que se dispersan y su distribución angular.

Cada fotón de rayos x tiene una longitud de onda característica (y, por lo tanto, energía) de transición de electrones desarrollada entre los dos estados atómicos y es específica del elemento en el que se produce. Por lo tanto, al medir la longitud de onda o la energía del fotón, el elemento puede ser identificado.

El primer requisito del SEM es un rayo monoenergético de electrones. Para una mejor resolución, el rayo de electrones debe ser lo más paralelo y estrecho posible, por lo que se requiere de una fuente de hexaboruro de lantano, o una fuente de emisión de campo así como colimadores electromagnéticos. Para la mayoría de las aplicaciones en polímeros, la resolución es limitada como consecuencia del daño que el rayo de electrones puede causar en el material y/o por la presencia de una capa conductora que se requiere colocar en la superficie del polímero para hacerla conductora.

El rayo de electrones es acelerado manteniendo el filamento con un potencial negativo amplio y manteniendo el ánodo (y el espécimen) con un potencial a tierra. El rayo pasa a través de un orificio en el ánodo y posteriormente es enfocado hacia el espécimen utilizando un sistema de lentes electromagnéticos. En el momento en que el rayo de electrones hace contacto con la superficie del espécimen, se llevan a cabo las interacciones descritas anteriormente. Varios detectores están dispuestos en la cámara del espécimen para la medición de varias señales características en la región del espécimen

que está siendo bombardeado. El rayo de electrones puede moverse sobre la superficie del espécimen utilizando un campo magnético variable. Cuando el rayo se mueve de un punto a otro de la muestra, la señal característica medida por los detectores puede cambiar, y así forma el contraste de la imagen. La señal medida por cualquiera de los detectores cambia continuamente en relación con las características cambiantes de la superficie que está siendo detectada por el rayo de electrones. Por eso es que el haz de electrones barre la muestra.

La señal, ligeramente amplificada, se utiliza para controlar el brillo de la mancha en un tubo de rayos catódicos (CRT), y esto es controlado por el mismo generador que controla la posición de rayo SEM, de tal forma que la correspondencia espacial entre el espécimen y la imagen (CRT) se mantiene.

Cuando el haz de electrones golpea a la muestra son emitidas diferentes partículas, las cuales permiten analizar la morfología y composición de las muestras debido a la interacción de esta radiación con la muestra.

Aunque todas las señales están presentes en el SEM, no todas ellas son detectadas ni usadas para proporcionar información. Las señales más comúnmente utilizadas son los electrones secundarios, electrones retrodispersados y los rayos-X. Mediante la colección y análisis de las energías de estos rayos-X, se puede formar un espectro de energía. La posición de los picos, a lo largo de la escala de energía, permite identificar a los elementos presentes en la muestra, mientras que las áreas integrales de los picos pueden darnos los porcentajes de concentración de cada uno de los elementos. Después de la aplicación de factores de corrección apropiados, con este método todos los elementos con número atómico por encima del litio pueden ser detectados, además, con una adquisición de datos en un tiempo aproximado de 100 s todos los elementos constituyentes de la muestra, con concentraciones mayores a 0.5% en peso, pueden ser analizadas.

Un equipo analizador de Energía de Dispersión de rayos-X es un accesorio común al Microscopio Electrónico de Barrido, que nos proporciona el análisis Elemental por Discriminación de Energía (EDS).

La energía de los rayos-X producidos en una muestra bombardeada por un haz de electrones se localiza en un rango por encima de cero hasta una energía igual a la máxima de energía de los electrones incidentes. Esta radiación puede dividirse en dos clases de rayos-X: radiación de fondo y radiación característica.

La radiación de fondo surge debido a los electrones que caen lentamente por los campos eléctricos y magnéticos de los átomos de la muestra. La energía cinética perdida por los electrones reaparece como un flujo de energía variable de rayos-X. Estáticamente, una pequeña cantidad de energía es más parecida a una pérdida que a una interacción, de manera que la radiación de fondo tiende finalmente a ser la más baja en la escala de energía ya que debido a la baja energía de los rayos-X generados, no pueden escapar fácilmente de la muestra. Esta radiación proporciona una curva típica de fondos parecida al espectro de dispersión de energía de rayos-X (EDS).

Si en una muestra interactúa el haz de electrones incidentes con un electrón de alguno de los átomos de la muestra, es posible que un electrón de la muestra pueda ser emitido del átomo para ocupar un espacio vacante. El átomo es inestable en este estado, y un electrón de un orbital más alto de la superficie tenderá a caer en la vacancia. La diferencia de energía entre el electrón que sale y el electrón de la superficie genera un rayo-X. Como todos los elementos tienen configuraciones únicas de niveles de energía, el espectro para cualquier elemento en particular será único ⁶²⁻⁶³.

7.6.2 Propiedades en la masa

7.6.2.1 Espectroscopía Infrarroja

Técnica empleada para analizar la estructura y la composición principalmente de materiales orgánicos, incluyendo a los polímeros. Es una técnica relativamente sencilla y no destructiva que maneja sólidos, líquidos y gases con un mínimo de cantidad de muestra.

Cuando las vibraciones moleculares provocan un cambio en la unión del dipolo fluctuante, como consecuencia de un cambio en la distribución de los electrones en la unión, es posible estimular las transiciones entre los niveles de energía mediante la interacción con radiación electromagnética de la frecuencia apropiada. De hecho, cuando el dipolo vibratorio está en fase con el vector eléctrico de la radiación incidente, las vibraciones aumentan y, por lo tanto, hay una transferencia de energía de la radiación incidente a la molécula. La detección de esta absorción de energía es la que constituye la base de la espectroscopia en general.

En la práctica, las transiciones espectrales son detectadas por barrido a través de la frecuencia mediante un monitoreo continuo de la intensidad de luz transmitida. Las energías de las vibraciones moleculares de interés para un trabajo analítico en el rango del infrarrojo corresponden a longitudes de onda electromagnéticas en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} (números de onda).

La mayoría de los espectrómetros IR comerciales operan en el modo de rayo doble, uno que pasa por la muestra y otro es la referencia. La fuente emite radiación sobre toda la región IR y, generalmente, es una lámpara de mercurio. Por las siguientes razones, es necesario utilizar más de un monocromador debido a que:

- la energía fotónica disminuye cuando la longitud de onda se incrementa,
- cuando el rango espectral se extiende, hay interferencia de reflexiones,
- la presencia de absorción extraña por parte de los lentes y vidrios y por el vapor de agua de la atmósfera.

Los detectores típicos incluyen termopilas, bolómetros o celdas Gollay. Cualquier absorción de radiación en la muestra da como resultado una diferencia en intensidad entre el rango incidente y el de referencia. La señal pulsante se amplifica para dar una señal AC que se utiliza para modular un atenuador en la trayectoria del rayo de referencia, con el propósito de equalizar la muestra y las intensidades del rayo de referencia. El movimiento del atenuador se dispone de tal forma que sea directamente proporcional a la absorción de la muestra y, mediante medios electrónicos adecuados, se puede desplegar el porcentaje de transmisión en función de la longitud de onda.

Los polímeros insolubles son examinados en estado sólido y la naturaleza de la técnica tiene ciertas limitaciones por la forma de la muestra. En general, los sólidos tienen fuertes absorciones IR, lo que significa que las muestras deben ser relativamente delgadas, o que las especies absorbentes sólo deben estar presentes en una concentración muy baja. Generalmente, el espesor de la película está en el rango de 0.001 a 0.05 mm. Las películas pueden obtenerse por vaciado directamente de una solución sobre la superficie de un disco de bromuro de potasio o de cloruro de sodio, debido a que estas sales son 100% transparentes en la región IR.

Un análisis cualitativo completo de los materiales poliméricos implica la identificación de todos los constituyentes, incluyendo los aditivos: estabilizadores, rellenos, plastificantes, etc. En la mayoría de los casos, se requiere usar previamente procedimientos de separación que involucran ya sea la extracción, la separación por precipitación selectiva o la cromatografía con

el propósito de eliminar la interferencia de las líneas espectrales que se sobreponen. Aún si no se logra una separación total, la separación parcial es adecuada para permitir la identificación del polímero y/o la sustracción selectiva del espectro^{63, 64}. Una vez concluido el análisis cualitativo, es posible realizar el análisis cuantitativo por medio de técnicas específicas.

La identificación de un polímero desconocido involucra, inevitablemente, la detección de bandas de absorción características de grupos químicos (o funcionales) particulares. Posteriormente, se toman como referencia las tablas de correlación de frecuencia de grupos y el espectro se compara con espectros estándares de referencia. Por lo tanto, el espectro actúa como una huella digital del polímero⁶²⁻⁶⁴.

7.6.2.2 Resonancia Magnética Nuclear, NMR

La NMR es una herramienta analítica poderosa que tiene muchas aplicaciones en todas las áreas de la química analítica y en la ciencia de los materiales. La NMR de alta resolución es una técnica versátil que no sólo proporciona información cualitativa y cuantitativa precisa acerca de la estructura química de un material, sino que también es capaz de proporcionar información acerca de ciertos aspectos de la estructura de cadena en el caso de los polímeros, lo cual no es accesible con las otras técnicas descritas arriba.

El valor de la NMR como herramienta analítica surge debido a que la frecuencia de resonancia del núcleo de cada tipo de átomo es modificada por varios factores que dependen del ambiente molecular que rodea al átomo. De hecho, se ha encontrado que la frecuencia de excitación depende del ambiente químico del núcleo, y por ello varía de acuerdo con tales factores estructurales como la hibridización de la unión, la naturaleza de los átomos vecinos, deslocalización, estereoquímica y las uniones con hidrógeno. Es esta sensibilidad de la estructura la que proporciona al NMR su poder analítico. La frecuencia de excitación depende del ambiente químico debido a que los

electrones circundantes, en respuesta al campo aplicado, generan un pequeño campo inducido opuesto al anterior. De tal forma que para diferentes núcleos químicos se observan diferentes resonancias. Para el examen del espectro de compuestos con estructura conocida, se han desarrollado correlaciones entre el conocimiento de la señal detectada de frecuencia, llamada desplazamiento químico (shift) y la estructura del material.

En NMR, no existe una escala de intensidad absoluta como en FTIR o UV. Las intensidades NMR graficadas son arbitrarias y no están relacionadas directamente con la concentración aunque si influyen. Sin embargo, el número relativo de un núcleo en una muestra dada se obtiene fácilmente debido a que la intensidad total de un grupo de picos es directamente proporcional al número total de núcleos contribuyentes en la muestra.

- *Espectrofotómetro.*- El campo polarizador, B_0 , se proporciona ya sea como un imán permanente o con un electroimán, de referencia, o por un imán superconductor. La muestra, contenida dentro de un portamuestras de precisión se introduce dentro del campo B_0 por una sonda, la cual también tiene un sistema utilizado para aplicar a los campos oscilatorios B_1 . La aplicación de pulsos, la digitalización y el procesamiento de datos se lleva a cabo por medio de una computadora. Para la NMR de alta resolución, es necesario que el campo B_0 sea estable y homogéneo. La estabilidad se provee por medio de un instrumento de cierre de alta frecuencia en el que el B_0 se cierra a la señal ^2H de un solvente deuterado producido por la irradiación CW en una frecuencia ^2H . Cualquier fluctuación en B_0 es automáticamente corregida con el propósito de conservar al solvente en resonancia. Este mecanismo es esencial para espectrofotómetros que emplean electroimanes, debido a que estos son extremadamente susceptibles a pequeñas variaciones en la temperatura, pero no es absolutamente necesario para sistemas con imanes superconductores. Sin embargo, la

señal de cierre proporciona un medio adecuado para optimizar la homogeneidad del B_0 y así minimizar el ancho de la línea.

La NMR permite analizar muestras líquidas, sólidas y geles. En el caso de muestras poliméricas se utiliza NMR de hidrógeno (H^+) y de carbono (C^{13}).

- *La muestra.*- Para lograr una alta resolución la muestra debe estar en forma líquida, generalmente en solución. Para el análisis de los hidrógenos, normalmente se utiliza un solvente deuterado; los solventes deuterados comunes son el cloroformo, la acetona, el benceno, el dimetil sulfóxido, el metanol y el agua deuterada (D_2O). Además de proporcionar una señal 2H NMR para el cierre de frecuencias del campo y el ajuste de la homogeneidad, el uso de un solvente predeuterado también sirve para reducir sustancialmente la señal fuerte del solvente, que de otra forma podría oscurecer los picos de soluto débiles. Esta consideración es particularmente importante en el NMR de protones (hidrógeno, 1H) debido al intervalo limitado de los desplazamientos químicos. La cantidad de muestra requerida, generalmente décimas de gramo, varía en gran medida dependiendo del núcleo que se estudia, la movilidad de la cadena, la complejidad del espectro, el propósito de la investigación y el tiempo experimental disponible.
- *Supresión del solvente.*- Si se utiliza un solvente protonado, existen varias técnicas disponibles para reducir sustancialmente la señal del solvente. El uso principal de estas técnicas es para eliminar la señal del H_2O en soluciones acuosas de biopolímeros.
- *Aplicaciones de la NMR.*- Las aplicaciones del NMR de alta resolución para polímeros son muchas y variadas, reflejando un amplio rango de características estructurales de cadena accesibles con NMR. Muchas aplicaciones no difieren del NMR convencional como una herramienta cualitativa analítica para el análisis estructural orgánico, pero otras

explotan la capacidad del NMR para proporcionar información acerca de aspectos de la arquitectura molecular que es peculiar para polímeros y no puede ser investigada fácilmente por ninguna otra técnica. El ambiente del núcleo bajo observación, proporciona datos acerca de las estructuras químicas presentes en una muestra desconocida. La identificación de los grupos funcionales también puede proporcionar datos útiles acerca de aspectos del proceso de polimerización. Cuantitativamente, el uso básico del NMR es determinar la composición de una mezcla en términos del factor de cada especie presente en las intensidades relativas de picos de cada componente. Los componentes pueden ser cadenas diferentes en una mezcla de polímero, diferentes unidades de monómero en un copolímero, o un polímero y un aditivo^{64,}

⁶⁵.

7.6.2.3 Análisis Térmico

El análisis térmico abarca a todos los métodos en los que se realizan mediciones de una propiedad que cambia con respecto a la temperatura. Las propiedades que se pueden determinar por esta técnica son: transiciones cristalinas y amorfas, cambios de masa o de propiedades mecánicas por efecto de la temperatura, determinación de entalpías, calor específico, etc. El equipo depende de la propiedad a medir pero, en general, consiste en una celda de medición en la que se coloca el espécimen, un sensor para medir el cambio de una propiedad y un sistema para cambiar la temperatura del espécimen controladamente dentro de la celda de medición de una forma controlada. Normalmente, se selecciona una velocidad constante de cambio de temperatura. Algunos métodos, tales como el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) están específicamente diseñados para medir las propiedades térmicas del material (cambios en la entalpía y la entropía), mientras que otros monitorean una propiedad mecánica que cambia con la temperatura y pueden producir datos que se utilizan directamente sin referencia (DMTA). El análisis termogravimétrico (TGA) implica el monitoreo de

la pérdida de peso con respecto al incremento en la temperatura. La pérdida de peso ocurre como resultado de la volatilización y, a temperaturas mayores, la degradación de los productos.

Normalmente, la temperatura de la muestra es monitoreada utilizando un termopar localizado cerca de ésta y, generalmente, existe una pequeña diferencia entre la temperatura del espécimen de estudio y el valor medido. Éste puede minimizarse utilizando experimentos de calibración apropiados.

En todas las técnicas térmicas, la velocidad de calentamiento o enfriamiento es de suma importancia y debe considerarse al evaluar los resultados.

- *DCS.*- (Calorimetría Diferencial de Barrido) es la técnica que registra la energía necesaria para establecer una diferencia de temperatura entre la muestra y una referencia, que no sufre cambios en el rango de temperaturas que se estudia, igual a cero, en función del tiempo o de la temperatura. En esta técnica el espécimen y el material de referencia son sometidos a las mismas condiciones de temperatura en un ambiente calentado o enfriado a una velocidad controlada. Con esta técnica se puede conocer la temperatura de transición vítrea de los polímeros, su entalpía y su calor específico.
- *DTA.*- (Análisis Térmico Diferencial) En esta técnica se registra la diferencia de temperatura que existe entre la muestra y la referencia en función del tiempo o de la temperatura, al igual que el DSC, dos materiales están a las mismas condiciones de temperatura en un ambiente calentado o enfriado a velocidad controlada. La muestra de referencia no debe tener transiciones dentro del rango de temperatura que se está investigando. Su objetivo es proporcionar un comparador directo para la medición de temperatura de la muestra, ayudando a minimizar las imprecisiones. Cuando la muestra pasa a través de un estado de transición, su temperatura es diferente a la del medio

circundante. La magnitud del cambio de temperatura depende de las propiedades térmicas del equipo, particularmente de la capacidad térmica de la celda, así como de la muestra, para lo cual es importante tanto la conductividad térmica como el cambio en la entalpía asociado con la transición. Por esta razón, resulta difícil obtener mediciones cuantitativas de las propiedades térmicas de la muestra utilizando esta técnica.

- *TGA*.- (Termogravimetría) es una técnica dinámica, en la cual la pérdida de peso de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, por medio de una termobalanza, a una velocidad de calentamiento constante o en función del tiempo, a una temperatura constante.

Las ventajas que tienen las técnicas de análisis térmico sobre otras determinaciones analíticas pueden ser resumidas de la siguiente forma:

- La muestra puede ser estudiada bajo un amplio rango de temperatura
- Casi cualquier forma física de una muestra puede ser empleada, utilizando una variedad de contenedores para la muestra
- Se necesita una pequeña cantidad de muestra para su estudio (0.1 μg – 10 mg)
- La atmósfera en la vecindad de la muestra puede ser seleccionada
- El tiempo que se necesita para realizar un experimento puede ser de varios minutos a varias horas
- Los equipos de análisis térmico tienen un costo razonable

Una desventaja de estas técnicas es que el análisis modifica o destruye la muestra⁶⁶.

7.7 Desarrollo Experimental

7.7.1 Síntesis de bis-GMA

La síntesis del monómero de bis-GMA se realizó de la siguiente forma. Primero se calentó el reactivo glicidil-metacrilato (Aldrich) hasta 60°C, después se agregó N,N-dimetil-p-toluidina (Aldrich) para activar el anillo epoxi del glicidil-metacrilato. El bisfenol A (Aldrich) se agregó al reactor de vidrio de 1L (enchaquetado) después de que el catalizador y el glicidil-metacrilato se estabilizaron a 60°C. Cuando se terminó la reacción, se procedió a lavar el producto con una solución al 5% de NaOH y posteriormente con agua desionizada. Ya que las fases se separaron, se tomó una muestra de la fase acuosa para obtener un espectro y posteriormente identificar el compuesto, soluble, que se pudo haber formado debido a la adición del NaOH. La fase orgánica se lavó de nueva cuenta con agua desionizada. Posteriormente se obtuvo una muestra de la fase acuosa para la obtención del espectro. Esto debido a la presencia de residuos de bisfenol-A. Después de lavar el producto con agua, se secó a peso constante en un horno a 80°C a presión atmosférica, durante 20 hr, para eliminar toda el agua absorbida. Las condiciones en las que esta reacción se llevó a cabo fueron las siguientes:

- Temperatura de reacción de 60°C
- Presión: 586 mm Hg
- Tiempo de reacción: 7 hr
- Agitación aprox.: 200 rpm
- 1 mol de bisfenol-A
- 0.5% ww de N,N-dimetil-p-toluidina, en base al glicidil-metacrilato
- 2 moles de glicidil-metacrilato

7.7.2 Obtención del copolímero de bis-GMA / TEGDMA

El TEGDMA (Aldrich) es lavado con una solución de NaOH al 3% w/w con la finalidad de extraer la hidroquinona (80 ppm) usada como inhibidor. Para ello se empleó agua desionizada, el lavado se realizó varias veces hasta que el agua residual presentó un pH neutro⁶⁷⁻⁷². Posteriormente, para preparar el componente orgánico del compómero experimental se agregaron y mezclaron las siguientes proporciones:

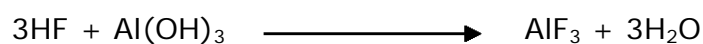
- bis-GMA: 65 %
- TEGDMA: 35 %
- CPQ: 0.05 %
- DMPT: .10 %

7.7.3 Síntesis del refuerzo de flúoraluminosilicato

Para la preparación del refuerzo de flúoraluminosilicato se utilizaron las siguientes materias primas: sílice, alúmina, fluoruro de calcio, alúmina trifluorada, criolita y fosfato de aluminio. Las tres últimas se sintetizaron dentro del Laboratorio de Materiales Dentales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación de la Facultad de Odontología. Con el propósito de caracterizar a cada uno de ellos se realizó un análisis de Difracción de rayos-X (Apéndice I).

7.7.3.1 Elaboración del Trifluoruro de aluminio

Éste se obtiene a partir de hidróxido de aluminio puro (Aldrich) y ácido fluorhídrico (J.T. Baker), en donde se realizó la estequiometría para obtener el porcentaje en peso y cantidad de cada uno de ellos para obtenerlo lo más puro posible de acuerdo a la siguiente reacción:



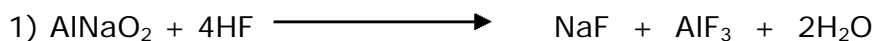
- a) Una vez obtenida la estequiometría, se pesaron el hidróxido de aluminio y se midió el ácido fluorhídrico en la probeta.
- b) El hidróxido de aluminio se colocó en un vaso de precipitado y se procedió a incorporar poco a poco el ácido fluorhídrico, dejando reaccionar y revolviendo cuidadosamente con un agitador de polietileno. Este procedimiento se realizó en la campana extractora con ventilación.
- c) Una vez terminada la mezcla, el vaso de precipitado se cubrió con parafilm y se dejó dentro de la campana hasta que todos los componentes hubieran reaccionado (aproximadamente 2 días)
- d) Transcurrido este tiempo, el líquido presente se extrajo por decantación y el sólido húmedo se colocó dentro de un horno a 100°C con el fin de retirar el agua.
- e) Una vez desecado, con un mortero y un pistilo se pulverizó el sólido que posteriormente se pasó por una malla 200-500.
- f) El polvo se colocó dentro de un frasco bien cerrado

7.7.3.2 Elaboración de Fosfato de Aluminio y Criolita

Se realizó la estequiometría del hidróxido de aluminio (Aldrich) y el ácido fosfórico (J.T. Baker) para la elaboración de fosfato de aluminio de acuerdo con la siguiente reacción:



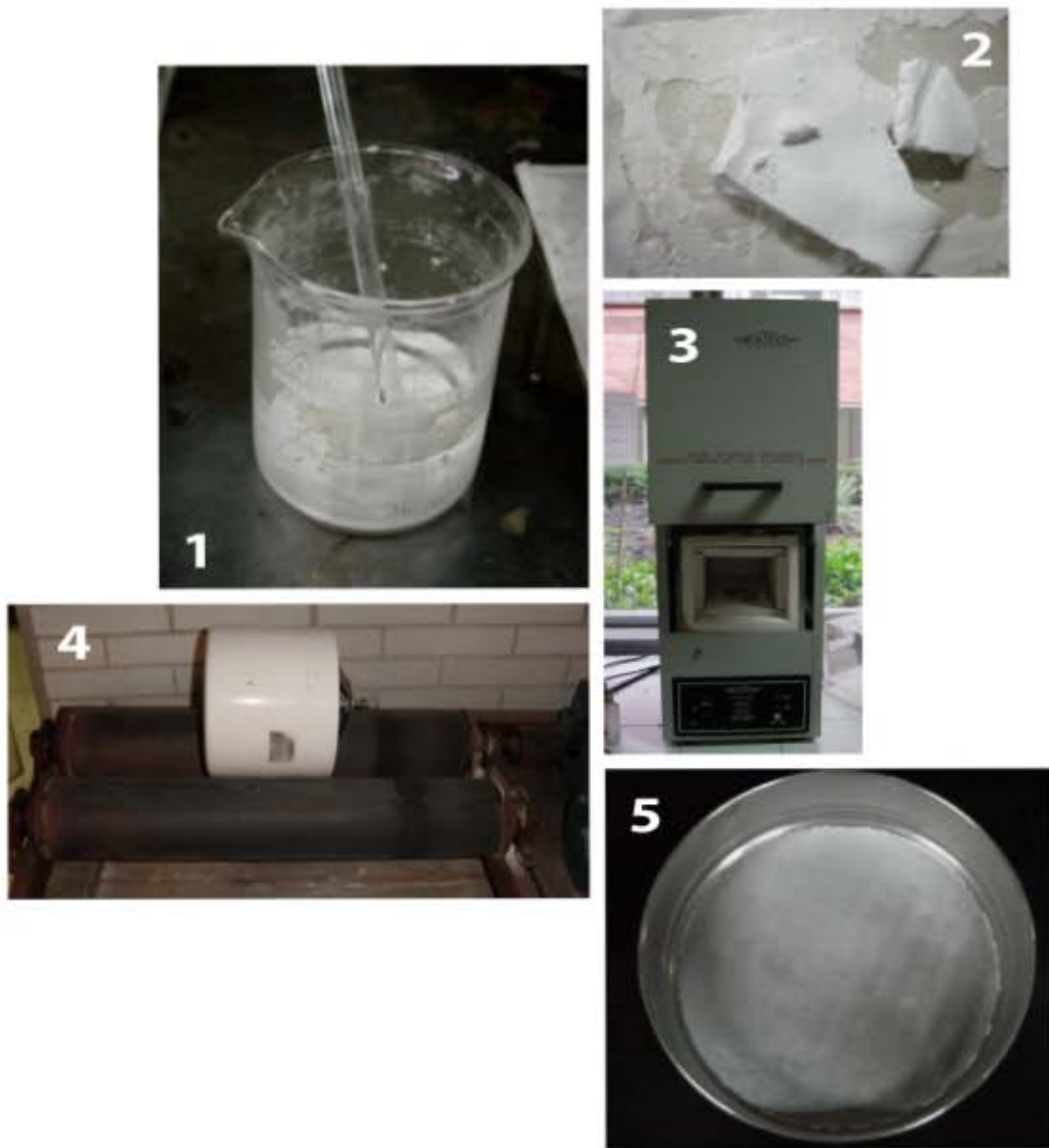
Para la criolita, se partió del aluminato de sodio (Mandupol S.A. de C.V.) y ácido fluorhídrico como se muestran en las siguientes reacciones:



- Para el fosfato de aluminio se pesó hidróxido de aluminio puro y se midió el ácido fosfórico en la probeta
- Para la criolita, se pesó aluminato de sodio y se midió el ácido fluorhídrico en la probeta
- Una vez pesados, se procedió a mezclar con ayuda de una espátula de plástico, los polvos de las fórmulas en un vaso de precipitado.
- Una vez desecado, con un mortero y un pistilo se pulverizó el sólido el polvo que posteriormente se pasó por una malla 200-500.
- El polvo se colocó dentro de un frasco bien cerrado

7.7.4 Sinterizado

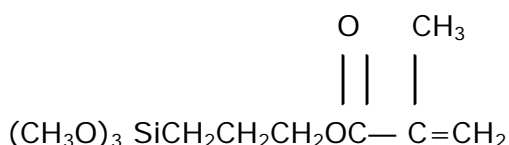
El refuerzo de flúoraluminosilicato de calcio se mezcló con agua desionizada. La pasta obtenida se colocó dentro de un horno a 60°C para eliminar el agua excedente. Posteriormente, para lograr la sinterización, la pasta se colocó dentro de un horno a tres diferentes temperaturas: 1200°C, 1250°C y 1300°C con el propósito de obtener el mejor comportamiento del refuerzo. Los polvos obtenidos a diferentes temperaturas, se colocaron dentro del molino de bolas y se tamizaron con malla 500. En el Esquema 2 se muestra el proceso que se llevó a cabo para la obtención del refuerzo. Con el propósito de caracterizar y seleccionar el refuerzo que sería utilizado como componente del compómero experimental, se realizaron análisis de difracción de rayos-X (Apéndice I) y de microscopía electrónica de barrido, además de análisis elemental ^{73, 74}.



Esquema 2. Proceso de obtención del refuerzo del compómero experimental.

7.7.5 Silanización

El agente de unión utilizado fue el γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (Degussa). Este agente contiene en un extremo un grupo silano, que se une químicamente a la superficie de los polvos del refuerzo; mientras que en el otro extremo presenta un doble enlace carbono-carbono que reacciona con las cadenas poliméricas.



El procedimiento estándar involucra la disolución de este líquido en el disolvente (ácido acético) para producir una disolución al 2% vol. El agente se hidroliza después de estar en reposo durante 5 minutos y posteriormente se forma un silanol. Las partículas secas del refuerzo se mezclaron con la disolución. Así, el silanol reacciona con los grupos Si-O de las partículas produciéndose la silanización. Los polvos se recuperaron por medio de filtración y fueron lavados tres veces utilizando tolueno. El polvo silanizado resultante fue cuidadosamente secado a 75°C y almacenado al vacío en un desecador. Los polvos silanizados se evaluaron mediante FTIR.

7.7.6 Preparación del nuevo material tipo compómero

La última fase de este trabajo experimental consistió en la obtención del compómero experimental, lo cual se realizó utilizando un equipo (Figura 1) que consta de un eje giratorio y un recipiente en donde se colocan los componentes del material que se mezclan hasta obtener una masa homogénea. Con el propósito de obtener la proporción adecuada de compómero, se llevaron a cabo diferentes mezclas para obtener el máximo y el mínimo de refuerzo que se podía agregar.



Figura 1. Equipo de mezclado para la obtención del compómero experimental.

Con base en la caracterización de los diferentes refuerzos, en la experiencia previa y en la bibliografía, las formulaciones experimentales se prepararon utilizando el polvo a base de vidrio flúoraluminosilicato sinterizado y una matriz orgánica de bis-GMA, TEGDMA, DMPT y CPQ, agregando en una segunda fase, óxido de sílice silanizado al refuerzo. Las proporciones utilizadas variaron desde un mínimo de 60% de refuerzo y 40% de matriz orgánica hasta un 70% de refuerzo y 30% de matriz orgánica.

De cada una de estas formulaciones se realizaron cinco especímenes para resistencia a la flexión. La formulación que presentó los valores de resistencia a la flexión más altos fue tomada como referencia para realizar las pruebas restantes de acuerdo a la norma no. 27 de la ADA y posteriormente hacer una comparación con los compómeros comerciales.

7.7.7 Medición de propiedades

El análisis de las propiedades del compómero experimental y de los comerciales se dividió en dos secciones. Dentro de la primera sección se incluyeron los resultados de las pruebas realizadas conforme a los requerimientos de la Norma no. 27 de la ADA, mientras que la segunda sección incluye a los resultados obtenidos de contracción por polimerización y rapidez de contracción.

- Las propiedades que se evaluaron conforme a los requisitos de la Norma no. 27 de la ADA. fueron: resistencia compresiva (RC), resistencia a la flexión (RF), módulo en flexión (MF), profundidad de curado (PC), solubilidad (S) y absorción acuosa (AA)
- Asimismo, se evaluaron el encogimiento por polimerización (EP) y la rapidez de contracción (RC).

7.7.7.1 Propiedades evaluadas conforme a la Norma no. 27 de la ADA

Para la realización de todas las muestras empleadas para el estudio de las propiedades se siguieron las instrucciones del fabricante. Debido a que el compómero no está incluido dentro de una especificación individual en la Asociación Dental Americana, se tomó como referencia la especificación No. 27, en su apartado de materiales tipo 2, los cuales se definen como: materiales activados mediante energía externa, i.e. aquellos materiales en donde el endurecimiento se lleva a cabo por la aplicación de energía, tal como luz azul (430-470 nm), e incluye a aquellos materiales que también contienen iniciador y activador químico (materiales de polimerización dual).

Para polimerizar los productos se utilizó una lámpara Visilux (3M Dental Products, St. Paul MN 55144, Modelo 5526, No. de serie 102893), la que se monitoreó previamente a cada prueba con un radiómetro (Curing Radiometer Demetron Research Corp. E.U.A, Modelo 100, No. de serie 114632) y un

calorímetro (Heat Radiometer Demetron Research Corp. E.U.A. 5 Ye Olde Road Danbury, Modelo 100, No. de serie 201536).

1. Profundidad de curado

La profundidad de curado de los materiales tipo 2 no debe ser menor a 1 mm. y, en cualquier caso, no más de 0.5 mm por debajo del valor establecido por el fabricante.

■ *Procedimiento de la prueba:*

Para la realización de la prueba de profundidad de curado se realizaron tres especímenes de cada uno de los materiales.

Un molde de acero inoxidable (6 mm de alto x 4 mm de diámetro) se colocó sobre una tira de película transparente que a su vez había sido colocada sobre una loseta de vidrio y se obturó con el material de prueba, preparado de acuerdo con las instrucciones del fabricante. A continuación se eliminaron las burbujas de aire condensando el material con instrumentos adecuados y en incrementos pequeños y se sobreobturó ligeramente el molde para posteriormente colocar una segunda tira transparente en la parte superior. El molde fue presionado entre dos vidrios con el propósito de eliminar el exceso de material, se retiró la capa microscópica de material excedente que cubría las tiras de película y se colocó suavemente la ventana de salida de la fuente de energía externa contra la tira transparente (Figura 2). Finalmente, el material se fotopolimerizó durante el tiempo recomendado por el fabricante esperando lograr una profundidad de curado de al menos 2 mm (Figura 3). Toda esta prueba se llevó a cabo a una temperatura ambiente de aproximadamente $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

El espécimen se retiró del molde a los 180 ± 20 segundos después del término de la exposición a la luz y posteriormente se eliminó suavemente el material no polimerizado con una espátula de plástico (Figura 4). La altura del cilindro de material polimerizado se midió con el micrómetro a una precisión de ± 0.1

mm y se dividió entre dos (Figura 5). Este valor se registró como la profundidad de curado.

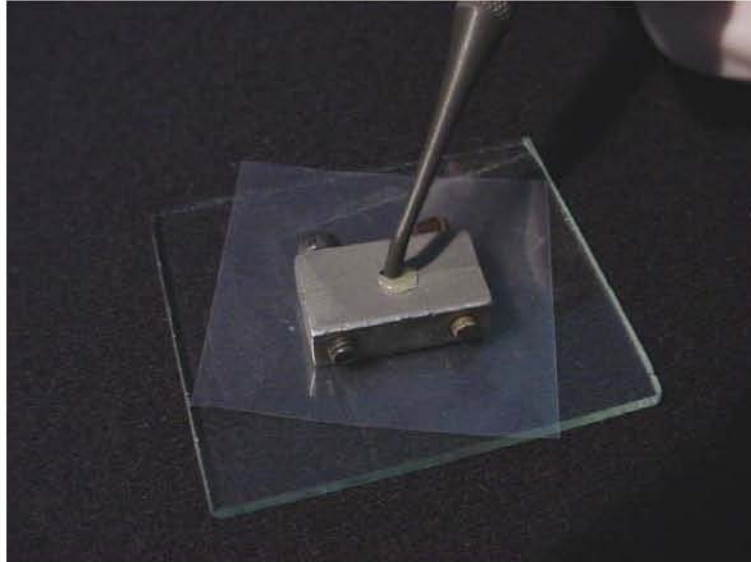


Figura 2. Condensación del material en el molde

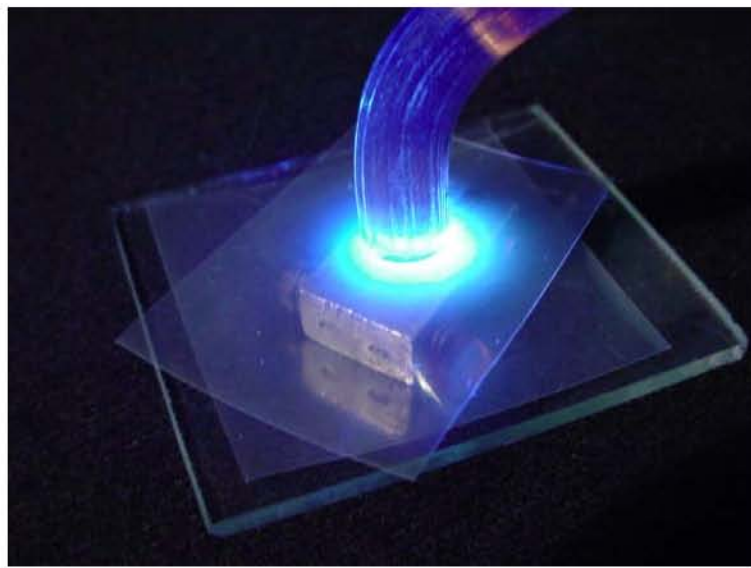


Figura 3. Fotopolimerización del material en el molde

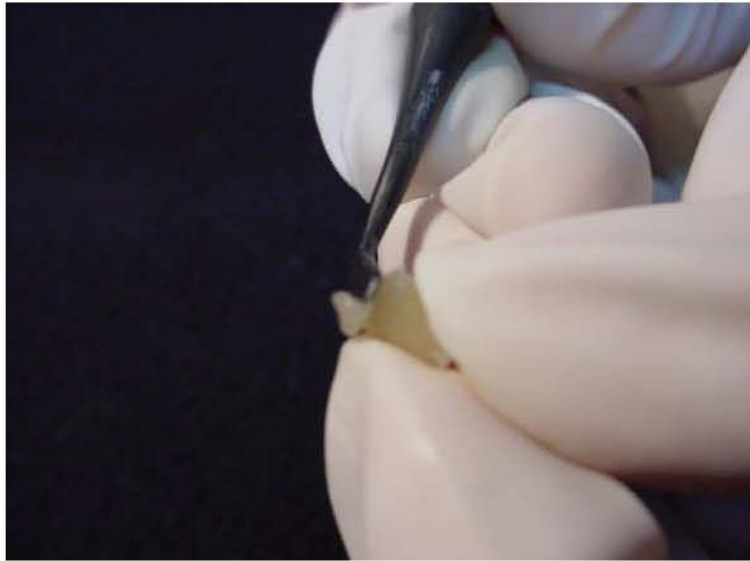


Figura 4. Eliminación de material no polimerizado



Figura 5. Medición de las dimensiones de la muestra

2. Resistencia a la flexión

- *Requerimiento de la prueba de resistencia a la flexión según la Norma No. 27 de la ADA.*

En ningún caso la resistencia a la flexión de los materiales tipo 2 debe ser menor a 50 MPa.

- *Preparación de los especímenes de prueba:*

El material se preparó de acuerdo con las instrucciones del fabricante para posteriormente obturar inmediatamente el molde de acero inoxidable (25 mm de largo x 2 mm de alto x 2 mm de ancho) previamente colocado sobre un vidrio, eliminando burbujas mediante el uso de una técnica de obturación adecuada. A continuación se colocó un segundo vidrio en la parte superior del molde y se aplicó una ligera presión con la ayuda de pinzas, eliminando así el exceso de material (Figura 6). Posteriormente, la ventana de salida de la fuente de energía externa se colocó contra el vidrio en el centro del espécimen y se irradió dicha sección del espécimen durante el tiempo de exposición recomendado por el fabricante. La ventana de salida se movió hacia la sección lateral al centro y se irradió de nuevo durante el tiempo apropiado. Posteriormente, la sección contraria se irradió en la misma forma. Este procedimiento de irradiación se realizó de igual forma en la parte posterior del espécimen (Figura 7). Todo el dispositivo se colocó dentro de un baño de agua a $37 \pm 1^\circ \text{C}$ durante 15 mins. para posteriormente retirar el espécimen del molde y almacenarlo dentro de agua destilada a $37 \pm 1^\circ \text{C}$. Una vez transcurridas 23 horas y 45 minutos después de la irradiación, el espécimen fue sacado del agua con el propósito de medir sus dimensiones a una precisión de $\pm 0.01 \text{ mm}$ (Figura 8) y, finalmente 24 horas después del comienzo de la irradiación, el espécimen fue colocado en la máquina de pruebas Universal Instron para aplicarle la carga a una velocidad de $0.75 \pm 0.25 \text{ mm/min}$. O a una proporción de carga de $50 \pm 16 \text{ N/min}$ hasta su fractura (Figura 9).

Esta prueba se llevó a cabo en cinco especímenes de cada uno de los materiales de estudio, de acuerdo con lo especificado en la norma.

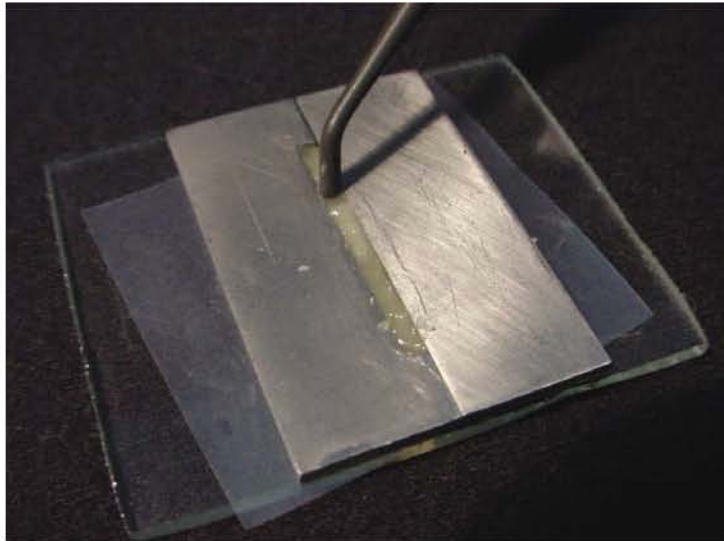


Figura 6. Condensación del material en el molde

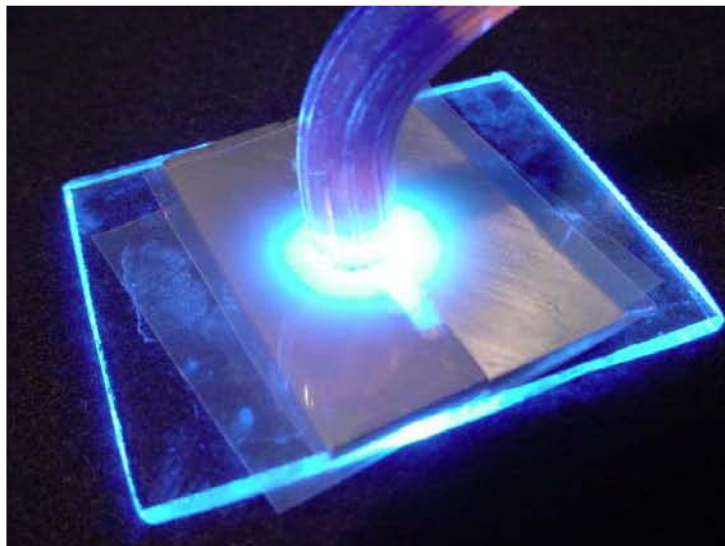


Figura 7. Fotopolimerización del material en el molde



Figura 8. Medición de las dimensiones de la muestra

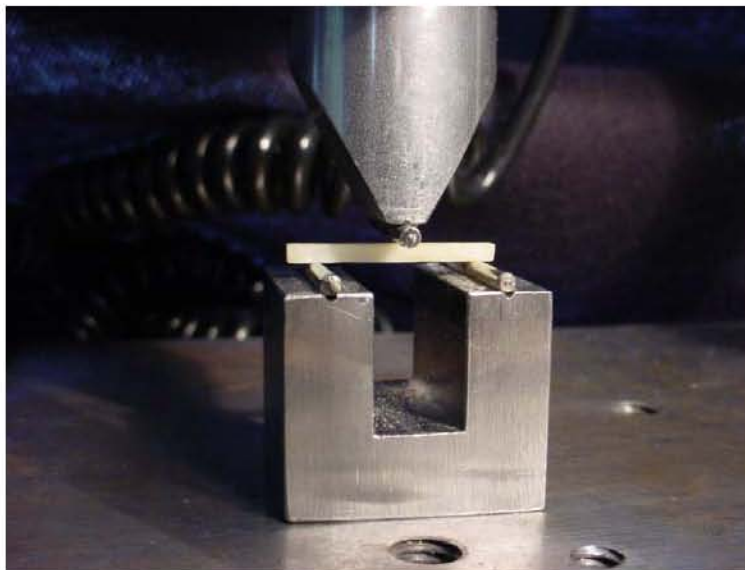


Figura 9. Prueba de resistencia a la flexión en la Máquina de Pruebas Universal Instron

■ *Interpretación de resultados:*

Se calcula la resistencia a la flexión, σ , en megapascales, a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = 3 Fl / 2 bh^2$$

en donde:

F es la carga máxima, en newtons, aplicada al espécimen.

l es la distancia, en milímetros, entre los soportes, precisión de ± 0.01 mm.

b es el espesor, en milímetros, del espécimen medido justo antes de la prueba.

h es la altura, en milímetros, del espécimen medido justo antes de la prueba.

Si cuatro o cinco de los resultados anteriores están por encima de 50 MPa, el material cumplió con los requerimientos de la norma.

Si cuatro o cinco de los resultados están por debajo de 50 MPa, el material fracasó.

Si sólo tres resultados son mayores de 50 MPa, se repite toda la prueba. Si en la segunda ocasión sólo 4 resultados están por encima de 50 MPa, el material fracasó.

Si cuatro o cinco de 5 especímenes o, cuando se requirió una segunda serie, ocho o nueve de 10 especímenes estuvieron por encima de 50 MPa, descarte los resultados fallidos, calcule la resistencia a la flexión media, σ , de los especímenes exitosos a tres cifras significativas.

3. Resistencia a la compresión

■ *Preparación del espécimen de prueba:*

Para la realización de la prueba de resistencia a la compresión se prepararon cinco especímenes de cada uno de los materiales.

Un molde de acero inoxidable se colocó sobre una tira de la película transparente que a su vez había sido colocada sobre una loseta de vidrio y se obturó con el material de prueba, preparado de acuerdo con las instrucciones del fabricante. A continuación se eliminaron las burbujas de aire y se sobreobturó ligeramente el molde para posteriormente colocar una segunda tira transparente en la parte superior. El molde fue presionado entre los dos vidrios con el propósito de eliminar el exceso de material, se retiró la capa microscópica que cubría las tiras de película transparente y se colocó suavemente la ventana de salida de la fuente de energía externa contra la tira de película (Figura 10). Finalmente, el material se fotopolimerizó por ambos lados durante el tiempo recomendado por el fabricante (Figura 11).

Todo el dispositivo se colocó dentro de un baño de agua mantenido a $37 \pm 1^\circ \text{C}$ durante 15 mins. para posteriormente retirar el espécimen del molde y almacenarlo dentro de agua destilada a $37 \pm 1^\circ \text{C}$. Una vez transcurridas 23 horas y 15 minutos después de la irradiación, el espécimen fue sacado del agua para colocarlo en la máquina Universal de pruebas mecánicas Instron para aplicarle la carga a una velocidad de $\pm 0.25 \text{ mm/min}$ (Figura 12).

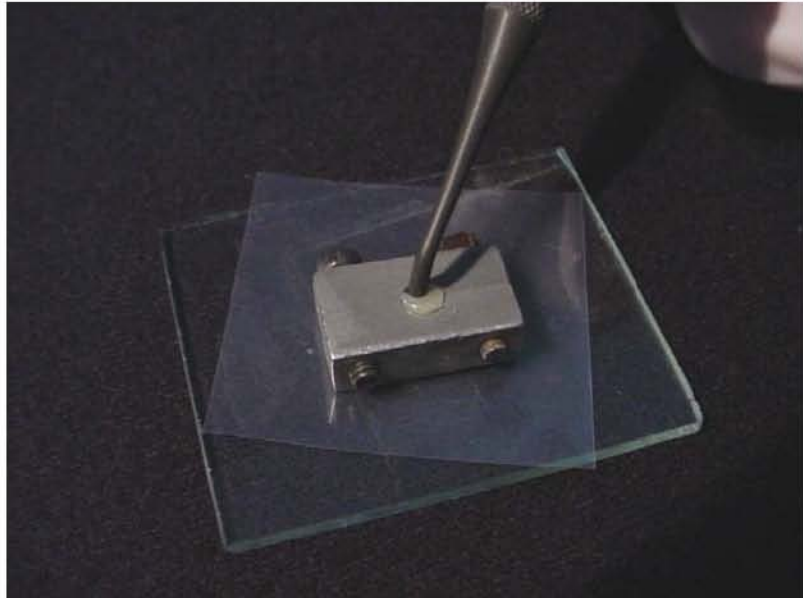


Figura 10. Condensación del material en el molde

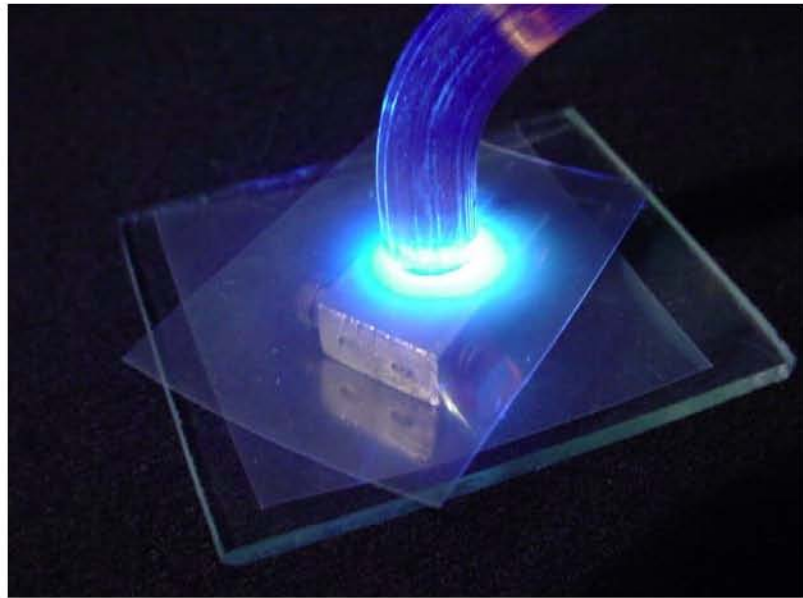


Figura 11. Fotopolimerización del material en el molde

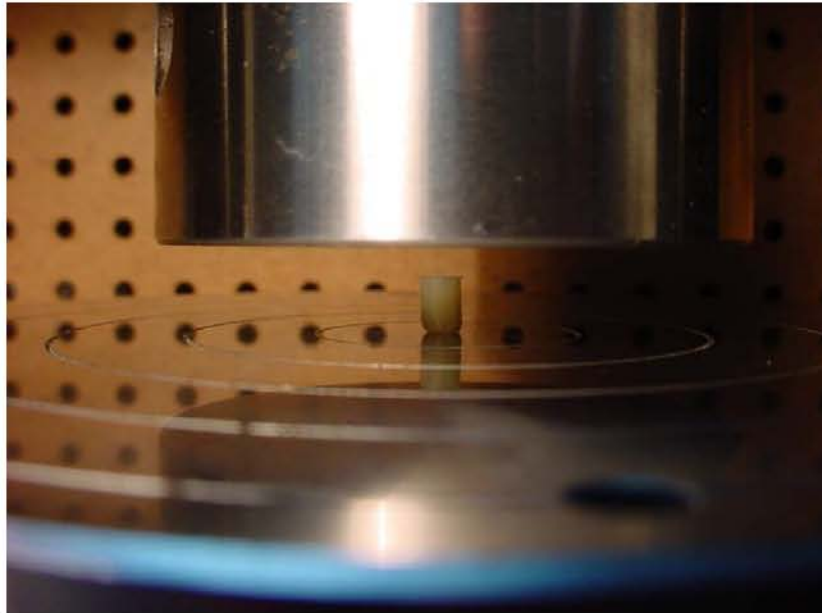


Figura 12. Prueba de resistencia a la compresión en la Máquina de Pruebas Universal Instron

Requerimientos de la prueba:

Si dos o más valores caen un 15% alejado de la media, toda la prueba debe repetirse.

4. Absorción de agua y Solubilidad

Requerimientos de absorción de agua y solubilidad según la Norma No. 27 de la ADA.:

La absorción de agua no debe ser mayor de $50 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ y la solubilidad no debe ser mayor de $5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Procedimiento de la prueba

Para la preparación de los especímenes de solubilidad y absorción de agua se prepararon cinco muestras de cada una de las marcas comerciales aplicando la siguiente metodología.

El material se preparó de acuerdo con las instrucciones del fabricante y el molde se obturó perfectamente, posteriormente se colocó una cinta mylar sobre de él y se cubrió con un vidrio de 2 mm de espesor para eliminar el

exceso de material (Figura 13). La ventana de salida de la fuente de energía externa se colocó contra el vidrio, se irradió la sección central del espécimen durante el tiempo de exposición recomendado por el fabricante hasta que todo el espécimen fue irradiado (Figura 14).

Después de haber retirado los especímenes del molde, se transfirieron al desecador mantenido a $37 \pm 1^\circ \text{C}$ y transcurridas 24 horas se retiraron para colocarlos dentro de un desecador mantenido a $23 \pm 1^\circ \text{C}$ durante una hora para posteriormente pesarlos a una precisión de $\pm 0.2 \text{ mg}$. Este ciclo se repitió hasta que se obtuvo una masa constante, m_1 , i.e. hasta que la pérdida de masa de cada espécimen no fuera mayor de 0.2 mg en cualquier intervalo dentro de un periodo de 24 horas.

Posteriormente, los especímenes se sumergieron en agua, manteniéndolos a $37 \pm 1^\circ \text{C}$ durante 7 días. Después de este tiempo, los especímenes se retiraron del agua y se procedió a eliminarla hasta que estuvieran libres de humedad visible. Esta masa se registró como m_2 . Después de pesarlos, los especímenes se reacondicionaron a una masa constante en los desecadores utilizando el ciclo descrito anteriormente. La masa constante se registró como m_3 (Figura 15).

Se midió el diámetro y el espesor del espécimen en su centro y en cuatro puntos a la misma distancia; calculó el volumen, V , en milímetros cúbicos (Figura 16).

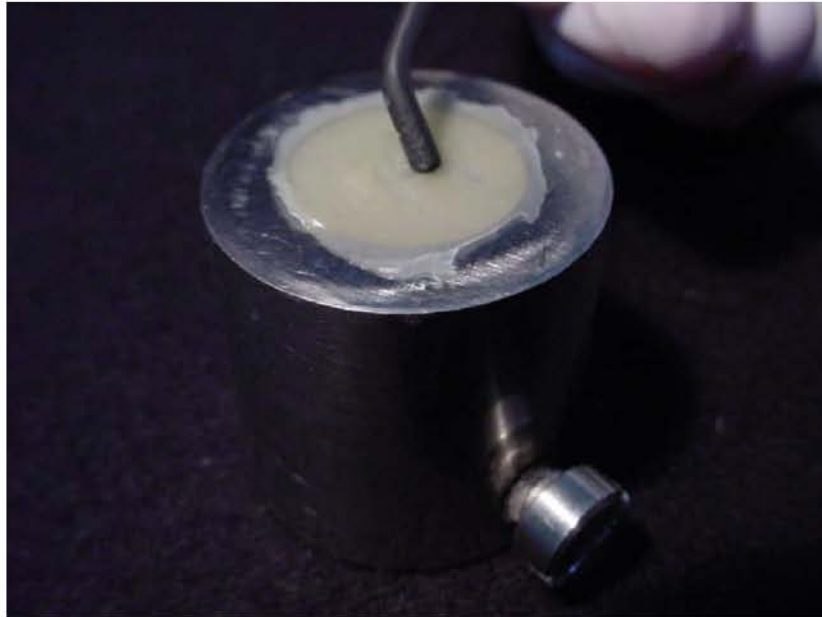


Figura 13. Condensación del material en el molde

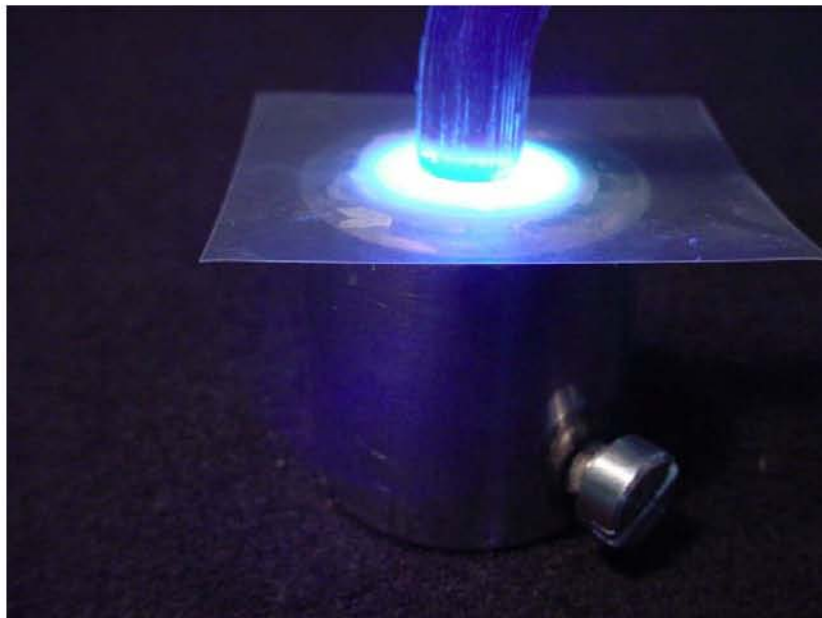


Figura 14. Fotopolimerización del material en el molde



Figura 15. Medición del peso del espécimen



Figura 16. Medición de las dimensiones del espécimen

■ *Cálculo e interpretación de resultados:*

Absorción de agua

Se calcularon los valores de absorción de agua, w_{sp} , en microgramos por milímetro cúbico, para cada uno de los cinco especímenes, utilizando la siguiente ecuación:

$$w_{sp} = m_2 - m_3 / V$$

en donde,

m_2 es la masa del espécimen, en microgramos, después de su inmersión en agua durante 7 días.

m_3 es la masa reacondicionada del espécimen, en microgramos

V es el volumen del espécimen, en mm^3

Solubilidad

Se calcularon los valores para solubilidad, w_{sl} , en microgramos por milímetro cúbico, para cada uno de los cinco especímenes, utilizando la siguiente ecuación:

$$w_{sl} = m_1 - m_3 / V$$

en donde,

m_1 es la masa condicionada, en microgramos, antes de su inmersión en agua.

m_3 y V ya fueron definidos en el cálculo de solubilidad.

7.7.7.2 Preparación de la muestra para medir el encogimiento y la rapidez de contracción

El equipo utilizado para realizar las determinaciones de contracción ha sido descrito con anterioridad^{21, 78} y se muestra en la Figura 17. La pasta de compómero no-polimerizado se colocó dentro de un anillo de bronce (16 mm de diámetro interno) que a su vez se colocó sobre un portaobjetos (75 x 25 x 1 mm). Las dimensiones del anillo aseguran que la punta de la lámpara de fotopolimerización abarque completamente a la muestra. Un cubreobjetos se colocó sobre la muestra y posteriormente se ejerció una ligera presión con la ayuda de otro portaobjetos. El espesor de la muestra es igual a la altura del anillo (1.24 mm). El transductor fue cuidadosamente “bajado” hasta hacer contacto con la superficie del cubreobjetos.

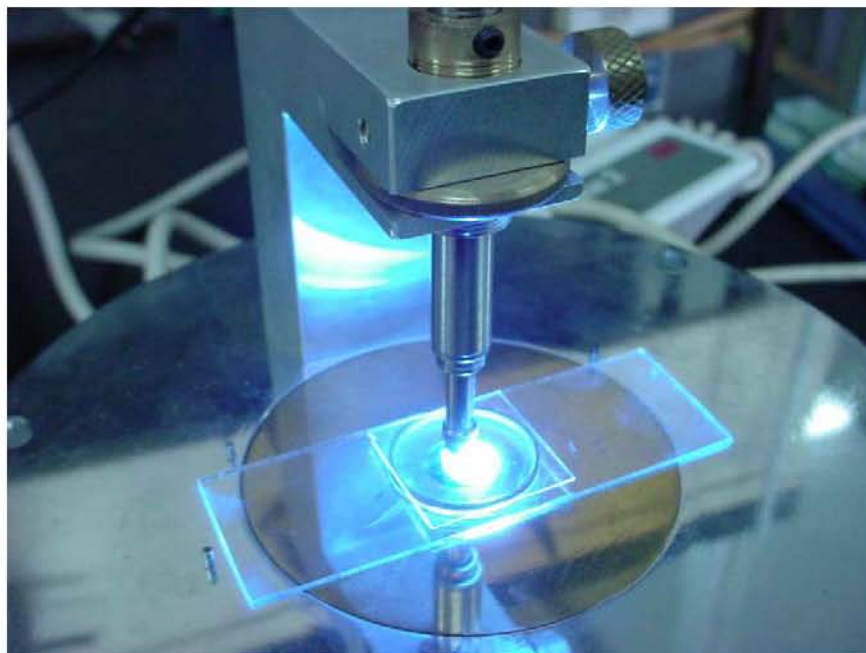


Figura 17. Equipo para medir contracción por polimerización

Posteriormente, la muestra fue irradiada desde la parte inferior del portaobjetos durante el tiempo de exposición recomendado por cada fabricante, utilizando una lámpara de fotopolimerización calibrada.

7.7.7.2.1 Cálculo de encogimiento por polimerización

Para obtener el factor de calibración K se realizó lo siguiente: La deflexión durante el encogimiento se monitoreó durante el tiempo de prueba (600 s) mediante el transductor LVDT. A su vez, éste se conectó a una unidad de adquisición de datos y de señales.

Para cada material, se realizaron diez mediciones de encogimiento por polimerización a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $70 \pm 10\%$ HR. La deflexión del encogimiento por contracción se define como:

$$\Delta L = L_o - L_t \quad (1)$$

en donde L_o es el espesor inicial (1.24 mm) y L_t es el espesor al tiempo t. L_t se relaciona con la medición del voltaje de salida y un factor de calibración, K, voltaje-desplazamiento por medio de:

$$L_t = (V_t - V_{t=0})/K \quad (2)$$

en donde, V_t es el voltaje de salida al tiempo t y $V_{t=0}$ es el voltaje de salida en el tiempo cero. El porcentaje de encogimiento de polimerización (EP) se calculó en función del tiempo de la siguiente forma^{74, 75}:

$$S = 100\Delta L/L_o \quad (3)$$

Se reporta el valor final (t = 600 s).

El dispositivo del transductor de desplazamiento LVDT se desplazó sobre un micrómetro digital con una sensibilidad mayor a $0.1 \mu\text{m}$ (Mitutoyo, Tokio,

Japón) en incrementos conocidos, en μm , mientras que el voltaje de salida del transductor (mV) se registró en la unidad de almacenamiento de memoria del software de adquisición de datos (PICO ADC-16, Pico Technology Ltd, Hardwick, Cambridge, RU). El factor de calibración voltaje-desplazamiento se calculó mediante una regresión lineal y se obtuvo el valor K.

7.7.7.2.2 Cálculo de la rapidez de contracción

La contracción se observa inmediatamente después de la activación de la luz. La pendiente después del periodo de activación representa la rapidez de contracción, V_p . Este parámetro se obtuvo de la pendiente ΔL vs. tiempo ⁷⁵.

$$V_p = \Delta L / \Delta t \quad (4)$$

Para obtener el valor de la pendiente ΔL -tiempo se partió de la siguiente ecuación:

$$S = \Delta L / \Delta t \quad (5)$$

en donde S es el porcentaje de encogimiento, ΔL es el cambio de longitud y Δt es el cambio en el tiempo.

Se sabe que:

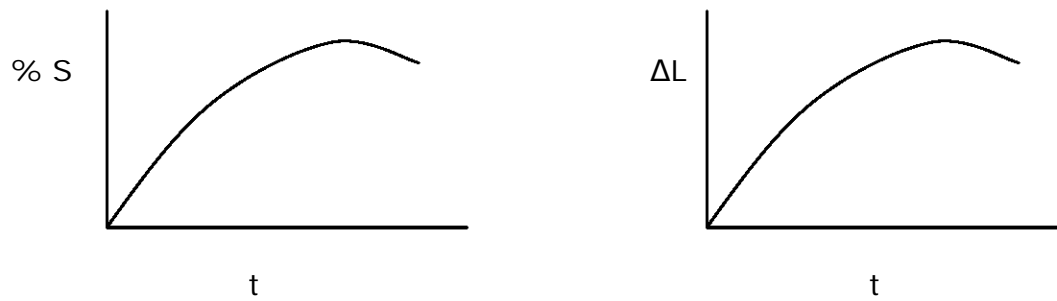
$$V = d / t \quad (6)$$

Por lo tanto:

$$V = \Delta L / t \quad (7)$$

en donde V es la velocidad de contracción y ΔL representa a la contracción en mm.

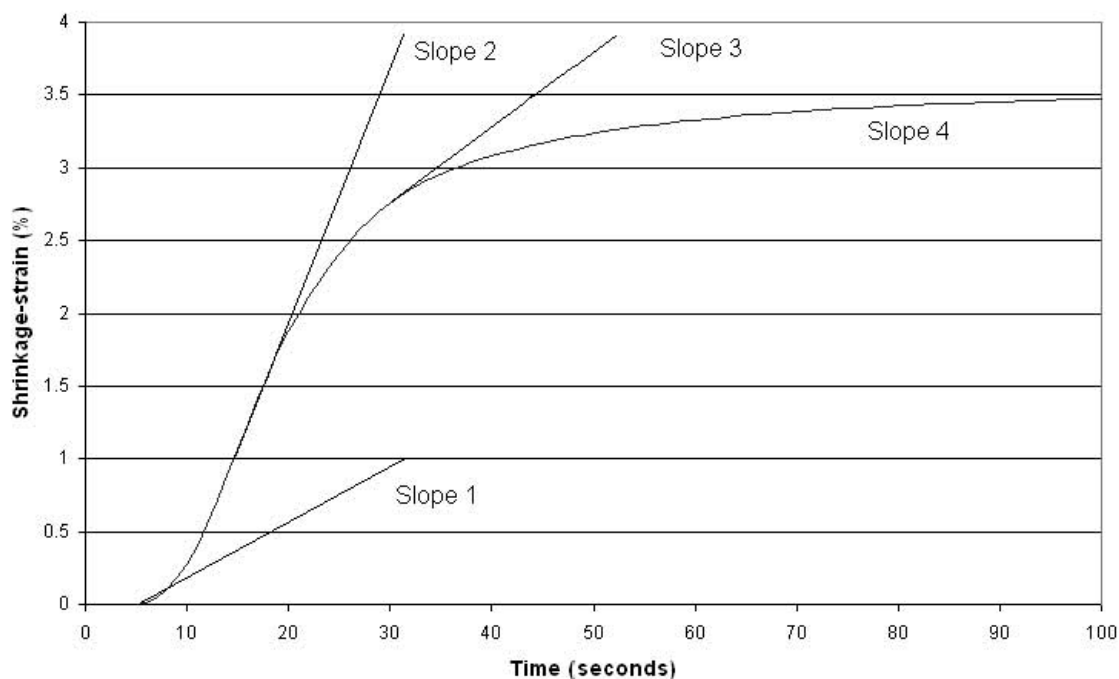
Entonces:



La rapidez de contracción (RC) es la pendiente $\Delta L-t$ y representa la velocidad de contracción a la cual se contrae el material.

El encogimiento por polimerización de la Figura 18 muestra cuatro regiones principales. En la primera región (0 a 4 s), CP y RC tienen un valor cercano a cero (pendiente 1). Posteriormente, la CP aumenta rápidamente y durante los siguientes 15 s, la RC es alta pero constante (segunda región). En la tercera región, la CP y RC disminuyen gradualmente (pendiente 3) hasta que se hacen constantes (cuarta región). Cabe resaltar que estos cambios se observan debido a la alta sensibilidad del equipo.

Figura 18. Contracción en función del tiempo. Las pendientes representan la rapidez de contracción. Cada pendiente define una región cinética típica durante los primeros cien segundos de la polimerización.



7.7.8 Análisis Estadístico

El análisis estadístico de los datos se realizó utilizando el programa Sigma-Stat 2.03 (SPSS Science). Para las comparaciones entre grupos se utilizó el análisis ANOVA de una vía y las pruebas de Tukey y Dunnett para comparaciones múltiples. A menos que se establezca otra cosa, las diferencias fueron significativas a un intervalo de confianza del 99.9 % y un nivel de significancia de $p < 0.05$ y 0.01 .

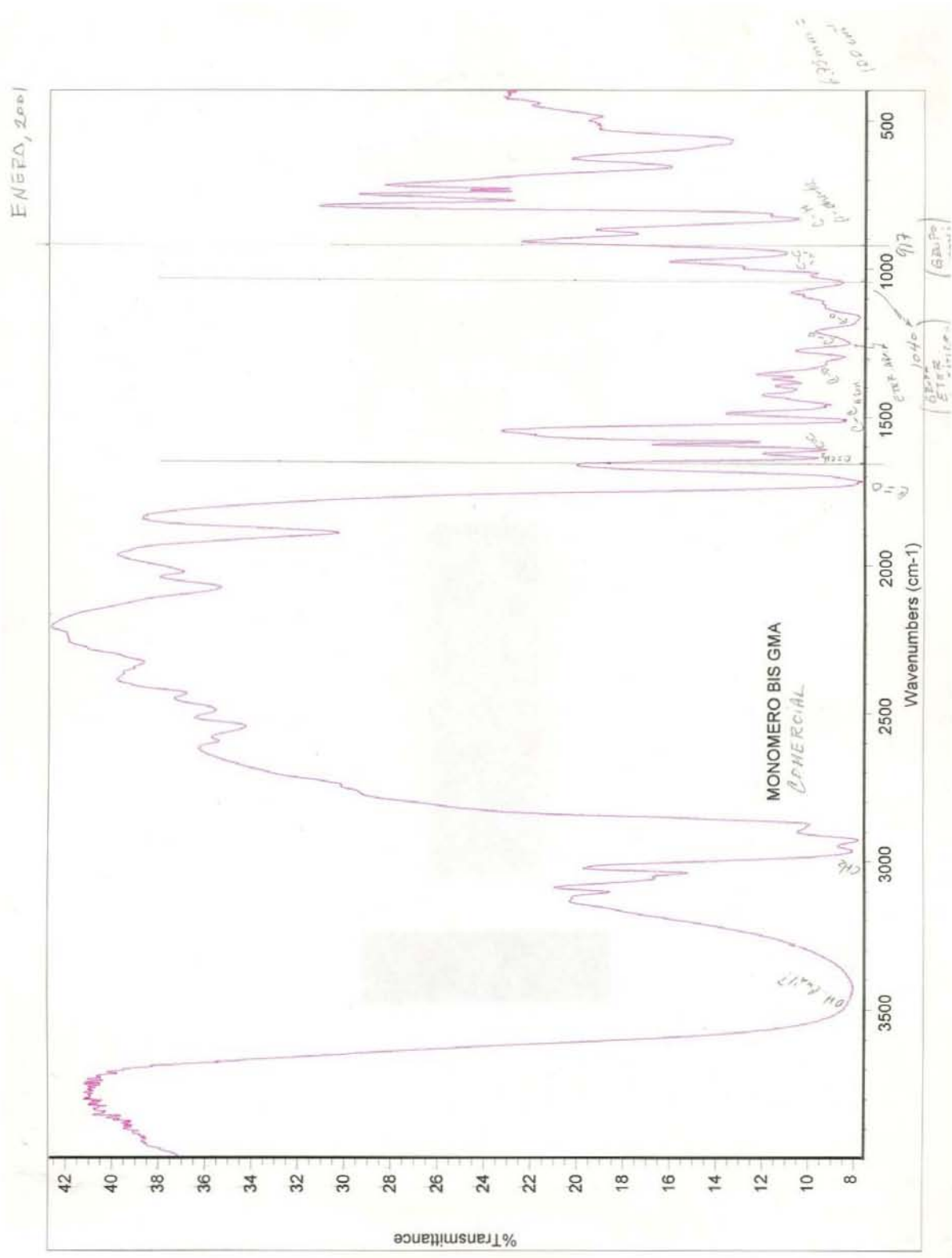
8.0 RESULTADOS

La estructura química y los grupos funcionales de la parte orgánica se obtuvieron mediante FTIR y NMR. Por otro lado, la microestructura se analizó por medio de SEM y EDS; mientras que la estructura cristalina de la fase inorgánica y su composición básica se obtuvieron mediante difracción de rayos-X.

8.1 Caracterización del monómero bis-GMA experimental por FTIR

Los espectros de FTIR se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet, modelo 510P que opera en modo de transmitancia con un promedio mínimo de 32 barridos por corrida. Las muestras fueron colocadas en ventanas de CsI. En la Figura 19 se muestra el Espectro de FTIR del monómero bis-GMA comercial. La Figura 20 muestra el espectro de FTIR del monómero de bis-GMA obtenido en el laboratorio. La Tabla 6 muestra las señales IR del bis-GMA puro obtenidas experimentalmente. Las señales obtenidas están numeradas para su identificación en la estructura química del bis-GMA. Nótese que solamente se muestra la mitad de la estructura del bis-GMA debido a que es una molécula simétrica.

Figura 19. Monómero bis-GMA comercial



20. Monómero bis-GMA experimental

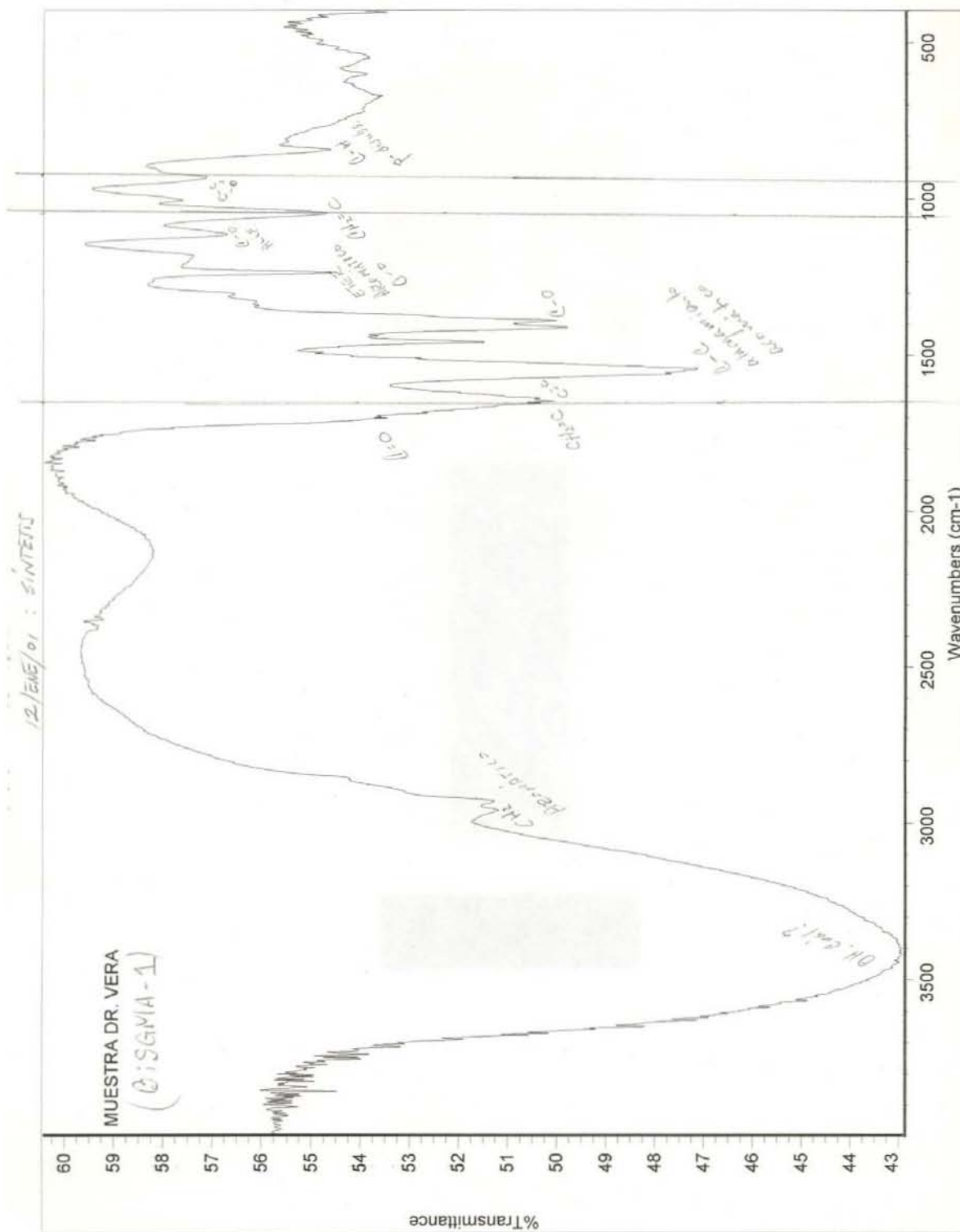
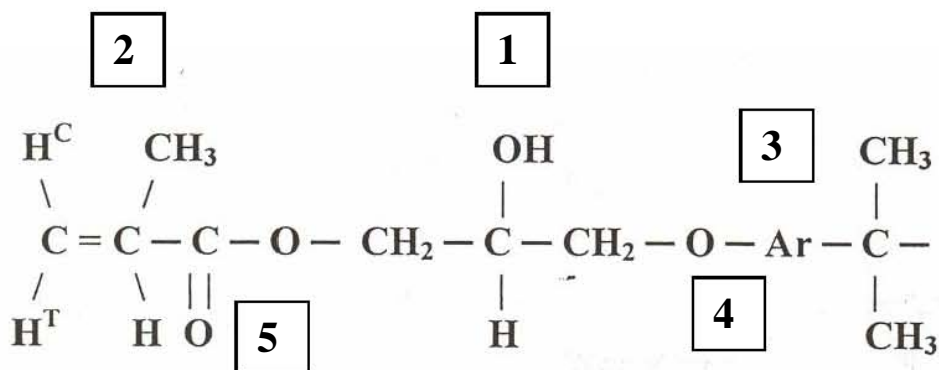


Tabla 6. Señales obtenidas del bis-GMA puro

Nombre del Grupo	Grupo	Pico (cm ⁻¹)	Número
Hidroxilo	– OH	3461	1
Doble enlace vinilo	– CH ₂ = CH(CH ₃) –	1634	2
Doble enlace aromático	– CH = CH –	1582	3
Éter aromático	CH ₂ – O – Ar –	1180 - 1300	4
Carbonilo de glicidil-metacrilato	O = C – O –	1000- 1075	5

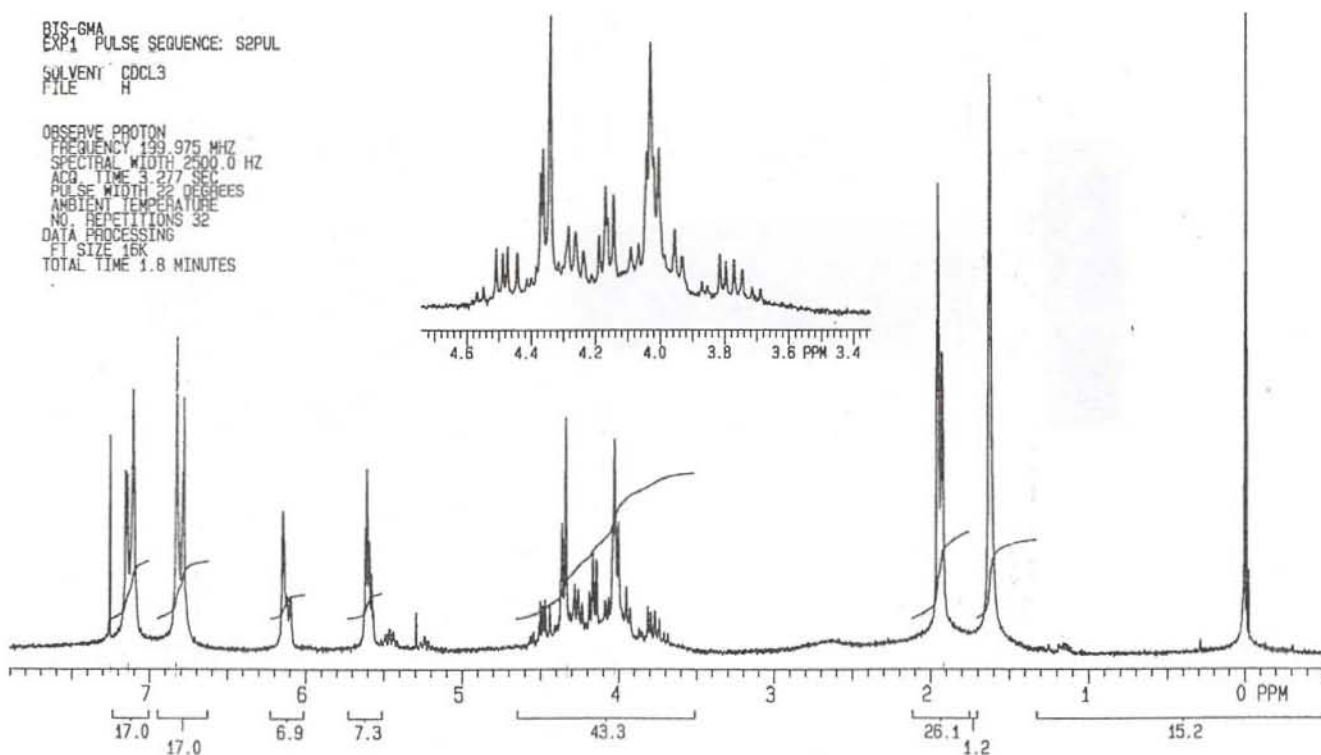


Las señales obtenidas por FTIR corresponden a las reportadas en la literatura⁷⁶.

8.2 Caracterización del monómero bis-GMA experimental por NMR

La estructura del bis-GMA se determinó por NMR de ^1H y ^{13}C en solución de CDCl_3 , usando como referencia externa TMS (tetrametilsilano). El equipo usado fue un espectrómetro Bruker, Avance 400 (400 MHz). Los grupos característicos del bis-GMA se muestran en la Figura 21 y en las Tablas 7 a 10.

Figura 21. Determinación de la estructura del bis-GMA mediante NMR



Tablas 7 y 8. Espectro NMR (H¹) del bis-GMA experimental

**NMR
BIS-GMA**

ESPECTRO DE PROTON
EN SOLUCIÓN (CDCl₃) CON REFERENCIA TMS

PROTON EN	ASOCIADO A	DESPLAZAMIENTO ppm
Metilo - CH ₃	Carbón cuaternario: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ar} - \text{C} - \text{Ar} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.62
Metilo - CH ₃	Grupo vinilo $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{C} = \text{C} \\ \backslash \quad / \end{array}$	1.92
Metileno - CH ₂ -	Carbonilo $\begin{array}{c} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{O} \end{array}$	4.02
Metino - CH - 	Hidroxilo $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	4.16
Metileno - CH ₂ -	Grupo aromático - CH ₂ - O - Ar	4.32
Protón CIS H ^C	Grupo vinilo $\begin{array}{c} \text{H}^{\text{C}} \quad \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$	5.59

**NMR
BIS-GMA**

ESPECTRO DE PROTON
EN SOLUCIÓN (CDCl₃) CON REFERENCIA TMS

PROTON EN	ASOCIADO A	DESPLAZAMIENTO ppm
Metilo - CH ₃	Carbón cuaternario: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ar} - \text{C} - \text{Ar} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.62
Metilo - CH ₃	Grupo vinilo $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \\ \text{C} = \text{C} \\ \backslash \end{array}$	1.92
Metileno - CH ₂ -	Carbonilo $\begin{array}{c} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{O} \end{array}$	4.02
Metino - CH - 	Hidroxilo $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	4.16
Metileno - CH ₂ -	Grupo aromático - CH ₂ - O - Ar	4.32
Protón CIS H ^C	Grupo vinilo $\begin{array}{c} \text{H}^{\text{C}} \quad \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$	5.59

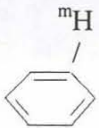
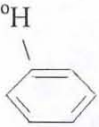
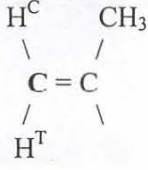
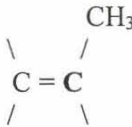
Tablas 9 y 10. Espectro NMR (C^{13}) del bis-GMA experimental. Eliminar al final

NMR
BIS-GMA

ESPECTRO DE CARBONO $13, ^{13}C$
EN SOLUCIÓN ($CDCl_3$) CON REFERENCIA TMS

CARBON EN	ASOCIADO A	DESPLAZAMIENTO ppm
Metilo - CH ₃	Grupo vinilo $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$	18.26 18.32
Metilo - CH ₃	Carbón cuaternario: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ar} - \text{C} - \text{Ar} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	30.99
Metileno - CH ₂ -	Carbonilo $\begin{array}{c} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{O} \end{array}$	41.73 (Checar con la siguiente asignación)
Metileno - CH ₂ -	Grupo aromático - CH ₂ - O - Ar	65.58
Metino - CH - 	Hidroxilo $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	68.62
Del Cloroformo deuterado CD	(Bandas del solvente)	76.37 a 77.64

ESPECTRO DE CARBONO-13, CON'T.

De protón META $C - {}^mH$	Grupo aromático 	113.90
	Carbono de aromático sustituido	126.16
De protón ORTO $C - {}^oH$	Grupo aromático 	127.80
Carbono de protones CIS y TRANS $\begin{array}{c} \backslash \\ C = \\ / \end{array}$	Grupo vinilo 	135.81 135.85
Carbono de vinilo $\begin{array}{c} CH_3 \\ / \\ = C \\ \backslash \end{array}$	Grupo vinilo 	143.77
		156.14

Los espectros de NMR de H^1 y C^{13} muestran las señales características del bis-GMA, las que se muestran en las Tablas 9 y 10.

8.3 Caracterización del refuerzo experimental por SEM y EDS

Para la caracterización por SEM y EDS se utilizó un microscopio SEM Leica Steroscan 440 con una amplitud de difracción de 16 mm, una corriente de 220 pA, un voltaje de 20 kV con un detector de electrones retrodispersados. Se alcanzaron aumentos de 1.0 a 2.5 x. En las Figuras 22 a 24 se muestran las microfotografías a 1.0 Kx de los refuerzos experimentales obtenidos a una temperatura de sinterización de 1200, 1250 y 1300 °C. En la Tabla 11 se muestra un resumen de los resultados obtenidos a partir de las observaciones realizadas en las microfotografías y del análisis mediante EDS de los refuerzos sinterizados a las tres diferentes temperaturas.

Figura 22. Micrografía a 1 Kx del refuerzo del compómero experimental sinterizado a 1200°C

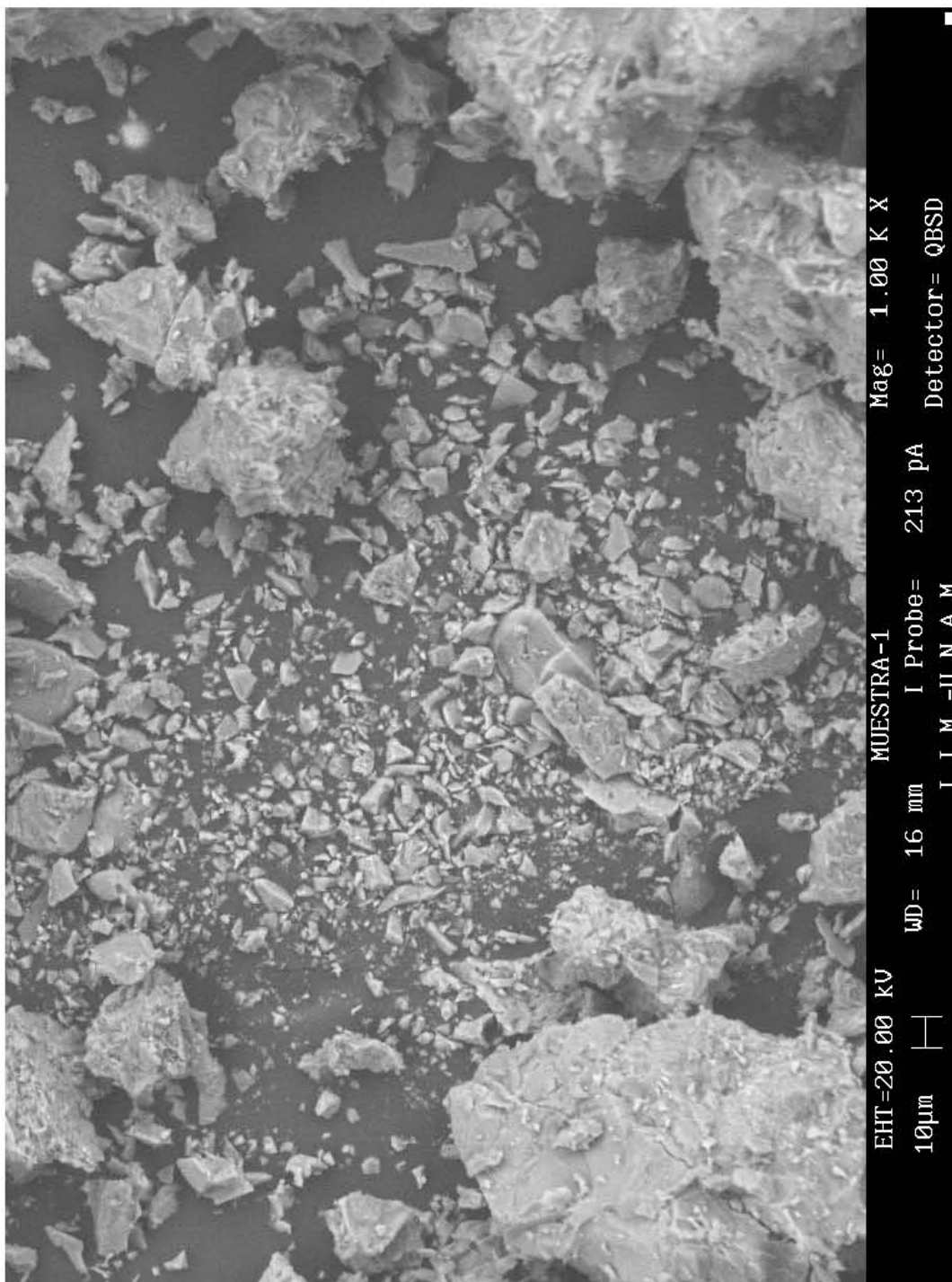


Figura 23. Micrografía a 1 Kx de fase inorgánica de compómero experimental sinterizado a 1250°C

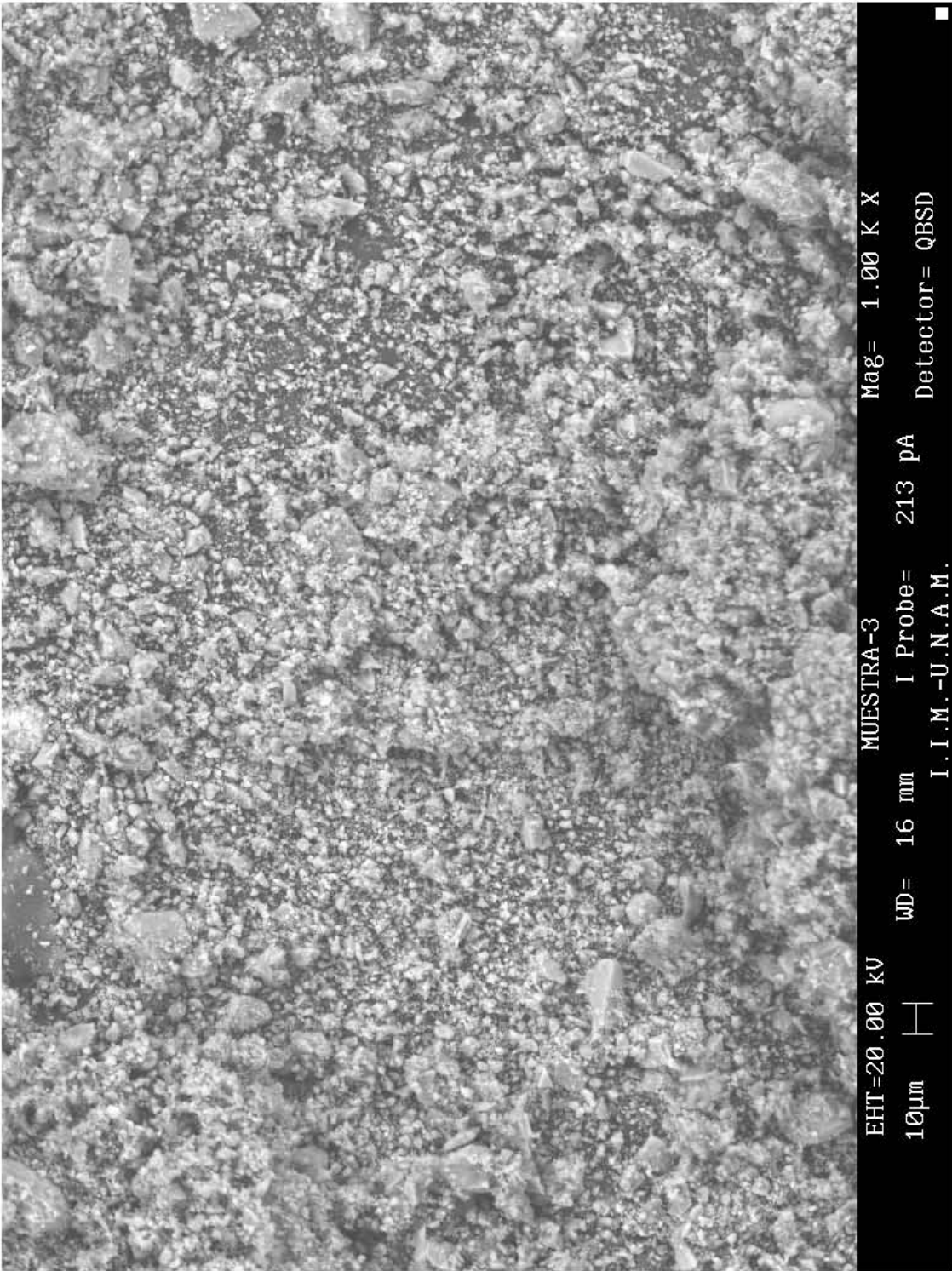


Figura 24. Micrografía a 1 Kx de fase inorgánica de compómero experimental sinterizado a 1300 °C

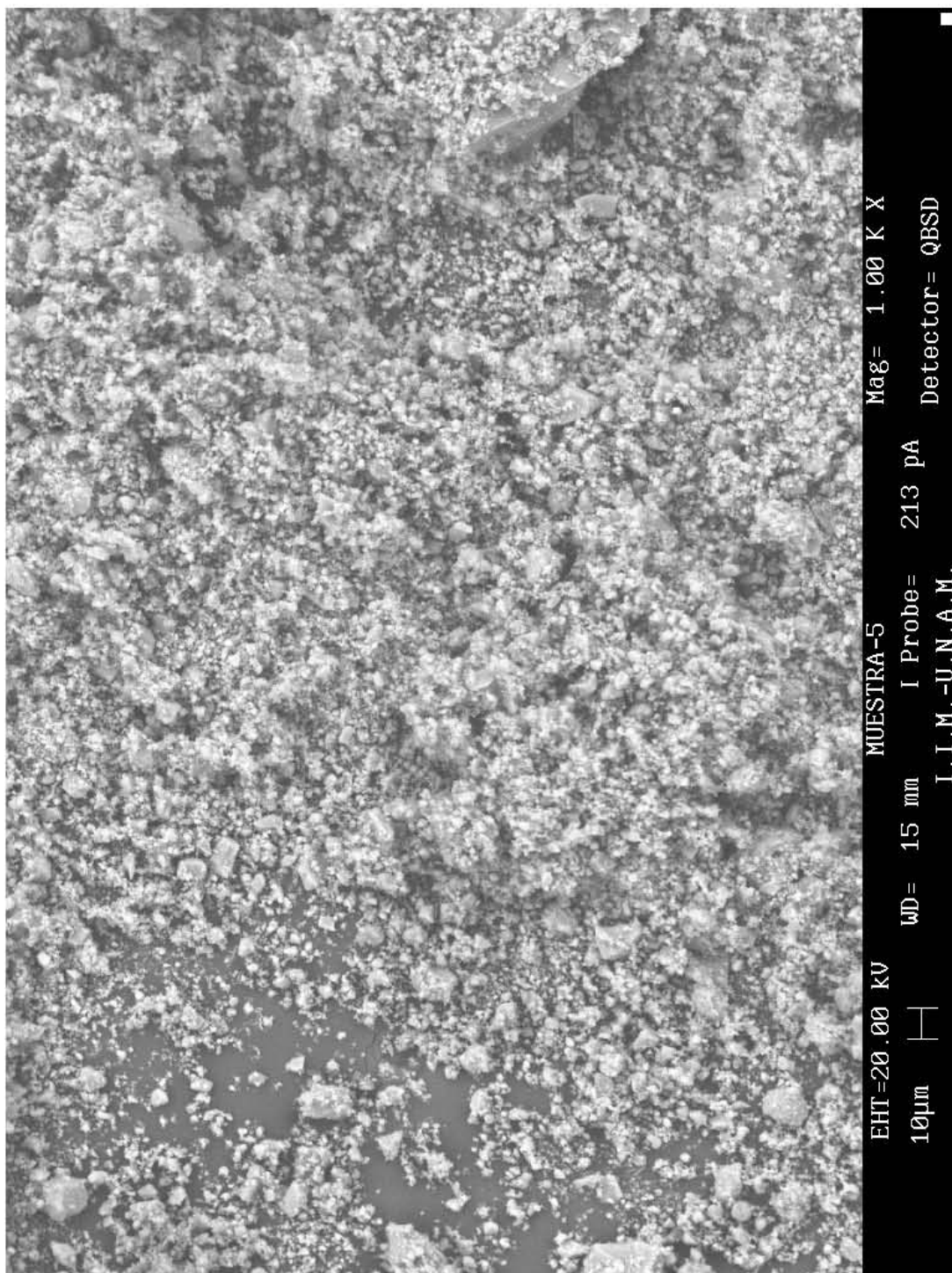


Tabla 11. Resumen de SEM y EDS de los refuerzos experimentales sinterizados a tres temperaturas diferentes.

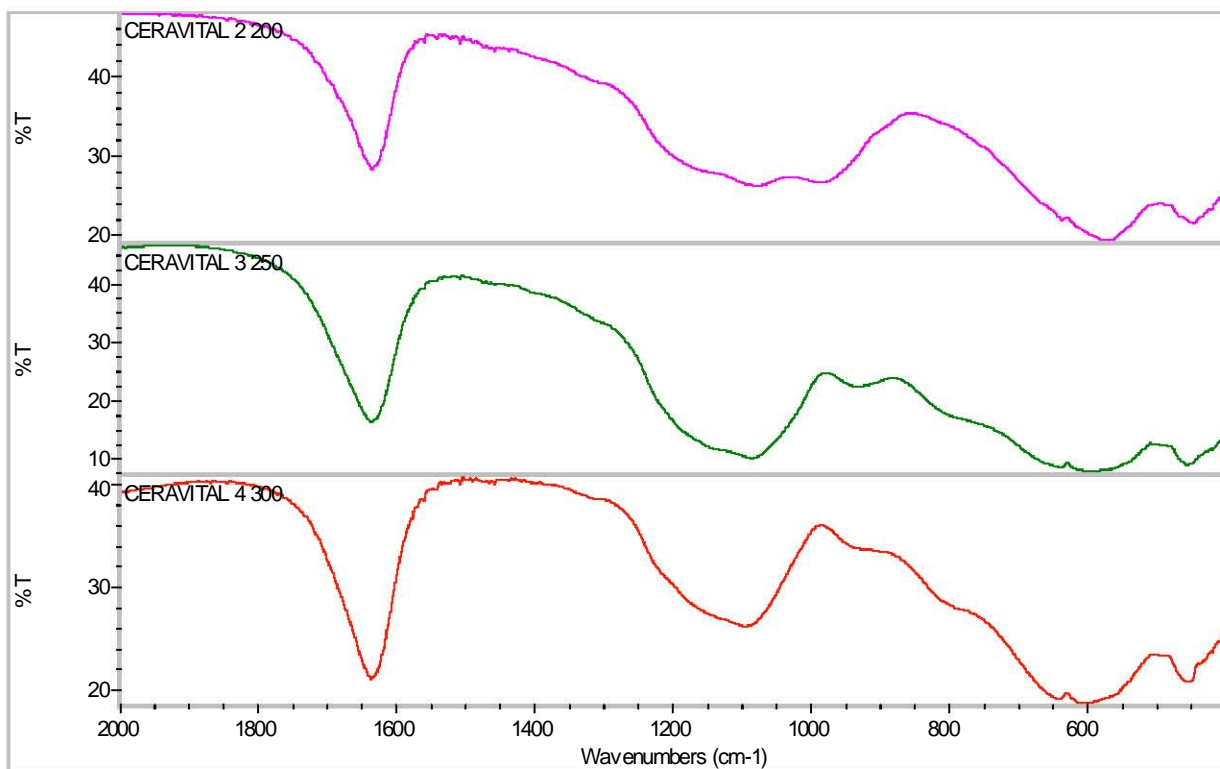
Temperatura de sinterización	Observaciones SEM 1 Kx	Observaciones EDS	
		Elemento (%)	Atómico (%)
1200 °C	Polvos con partículas altamente irregulares con aristas y bordes bien definidos y superficies lisas. El tamaño de las partículas va de 3 a 8 micras. Se observa una densidad similar en todas las partículas.	O = 49.13 F = 5.23 Na = 4.04 Al = 19.21 Si = 14.03 Ca = 8.36	O = 62.14 F = 5.57 Na = 3.55 Al = 14.41 Si = 10.11 Ca = 4.22
1250 °C	Polvo en el que en general, se observan partículas de forma regular cuasiesférica cuyo tamaño varía de 1 a 3 micras. En general, se observa que las partículas tienen una densidad muy similar.	O = 46.87 F = 8.22 Na = 2.77 Al = 20.96 Si = 12.09 Ca = 9.09	O = 59.5 F = 8.8 Na = 2.4 Al = 15.8 Si = 8.7 Ca = 4.61
1300 °C	Polvo en el que se observan dos tipos de partículas. Las que se encuentran en mayor cantidad son las partículas cuasiesféricas de menor tamaño. Las partículas de mayor tamaño tienen forma irregular con aristas y bordes bien definidos y superficie lisa. El tamaño de las partículas va de 1 a 3 micras. Las densidades varían de acuerdo al tamaño de las partículas. En general, las de mayor superficie presentan un color más oscuro	O = 46.98 F = 7.92 Na = 3.21 Al = 21.94 Si = 12.10 Ca = 7.84	O = 59.53 F = 8.45 Na = 2.83 Al = 16.49 Si = 8.74 Ca = 3.97

A partir de las microfotografías se observó que a 1250 °C, la estructura es más adecuada para un refuerzo debido a que las partículas son cuasiesféricas y tienen una densidad similar.

8.4 Caracterización del refuerzo experimental por FTIR

Para la caracterización por FTIR se utilizó un espectrofotómetro Nicolet, modelo 510P que opera en modo de transmitancia con un promedio mínimo de 32 barridos por corrida. Las muestras fueron colocadas en ventanas de CsI. En la Figura 25 se muestran los espectros de los refuerzos experimentales obtenidos a una temperatura de sinterización de 1200, 1250 y 1300 °C.

Figura 25. Espectro FTIR de los refuerzos experimentales sinterizados a 1200°C, 1250°C y 1300°C.



Se observa que los espectros son muy similares, lo que indica que esta técnica no permite diferenciar las características de los polvos.

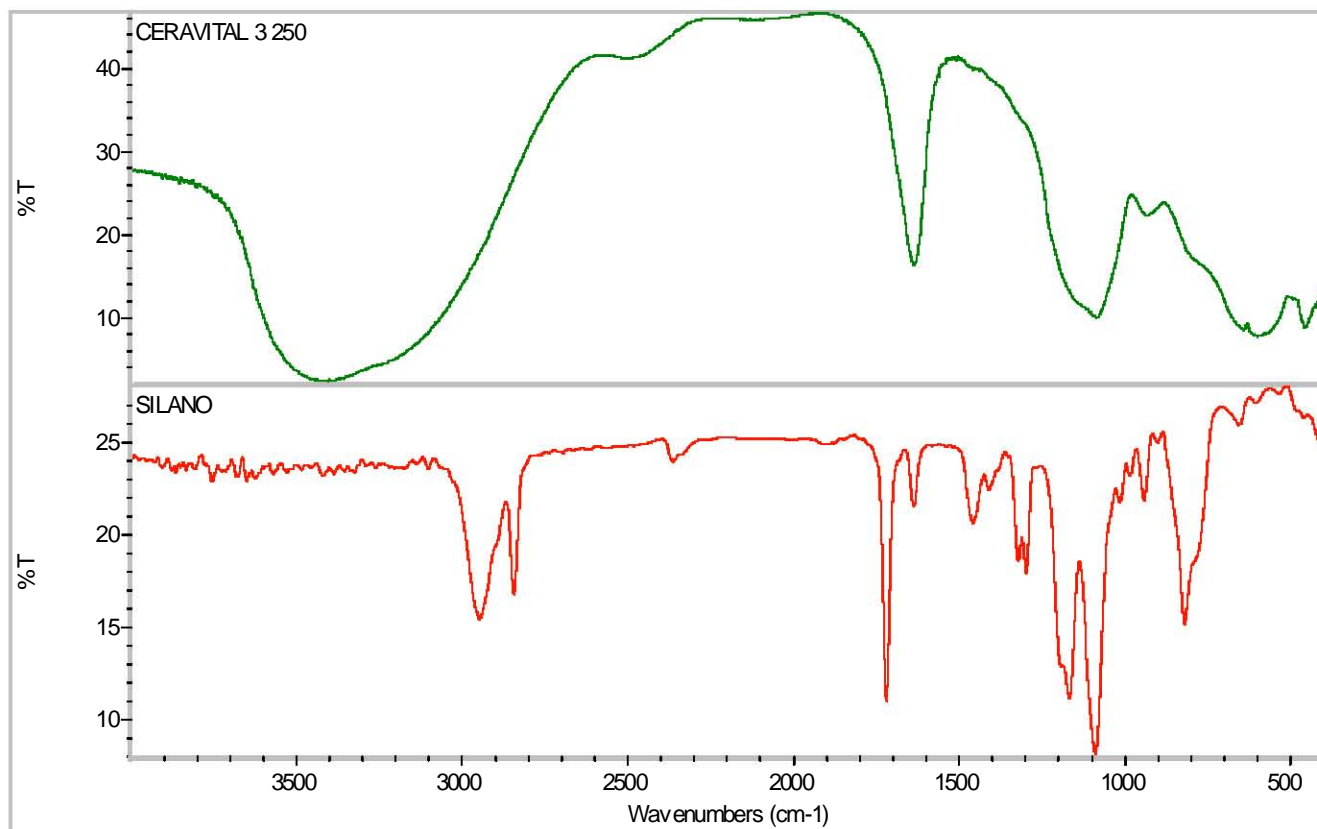
Mediante el análisis SEM se observó que el menor tamaño de partícula ($\approx 1 \mu\text{m}$) se obtuvo con el refuerzo sinterizado a 1250°C , a diferencia de los refuerzos sinterizados a 1200°C y 1300°C en los que se observaron tamaños de partícula mayores (≈ 2 a $10 \mu\text{m}$).

8.5 Silanización del refuerzo

8.5.1 Análisis por FTIR

Con el propósito de conocer si el refuerzo experimental había sido efectivamente silanizado se realizó un análisis por FTIR. En la Figura 26 se muestran los espectros FTIR del refuerzo experimental sinterizado a 1250°C y del silano. A partir de este análisis se deduce que el refuerzo fue efectivamente silanizado, lo cual se indica por la presencia del pico en $\approx 550 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 26. Espectros FTIR del refuerzo experimental sinterizado a 1250 °C y del silano



8.6 Caracterización de refuerzos de compómeros comerciales

8.6.1 Caracterización por SEM y EDS

Para la caracterización por SEM y EDS de los refuerzos de los compómeros comerciales se utilizó un microscopio SEM Leica Stereoscan 440 con una amplitud de difracción de 16 mm, una corriente de 220 pA, un voltaje de 20 kV con un detector de electrones retrodispersados. Se alcanzaron aumentos de 1.0 a 2.5 x. Las micrografías de los refuerzos de los compómeros comerciales a 1.0 x se muestran en las Figuras 27 a 30. En la Tabla 12 se presenta un resumen de las observaciones realizadas en SEM y EDS de los compómeros comerciales.

Figura 27. Microfotografía del refuerzo del compómero Dyract AP (AP)

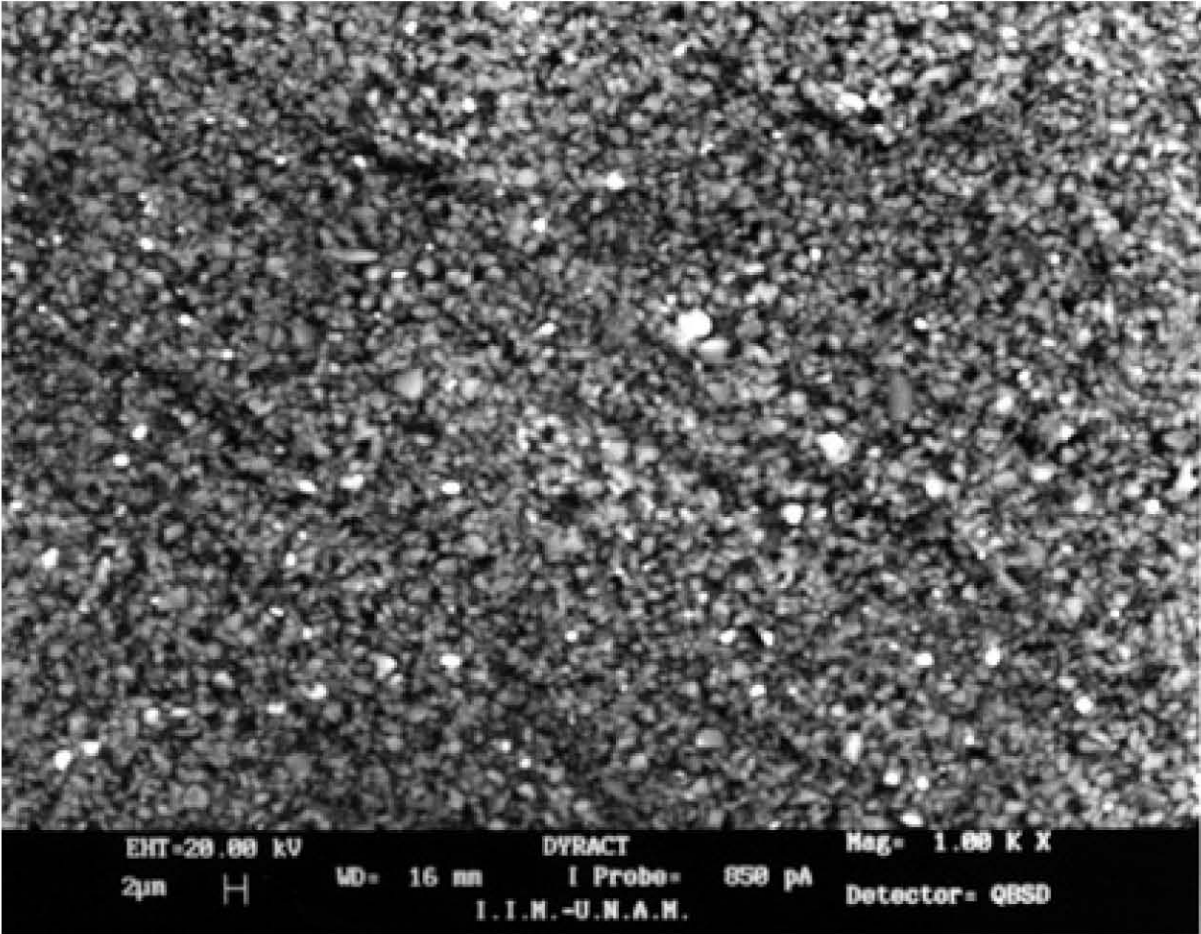


Figura 28. Microfotografía del refuerzo del compómero Compoglass F (CF)

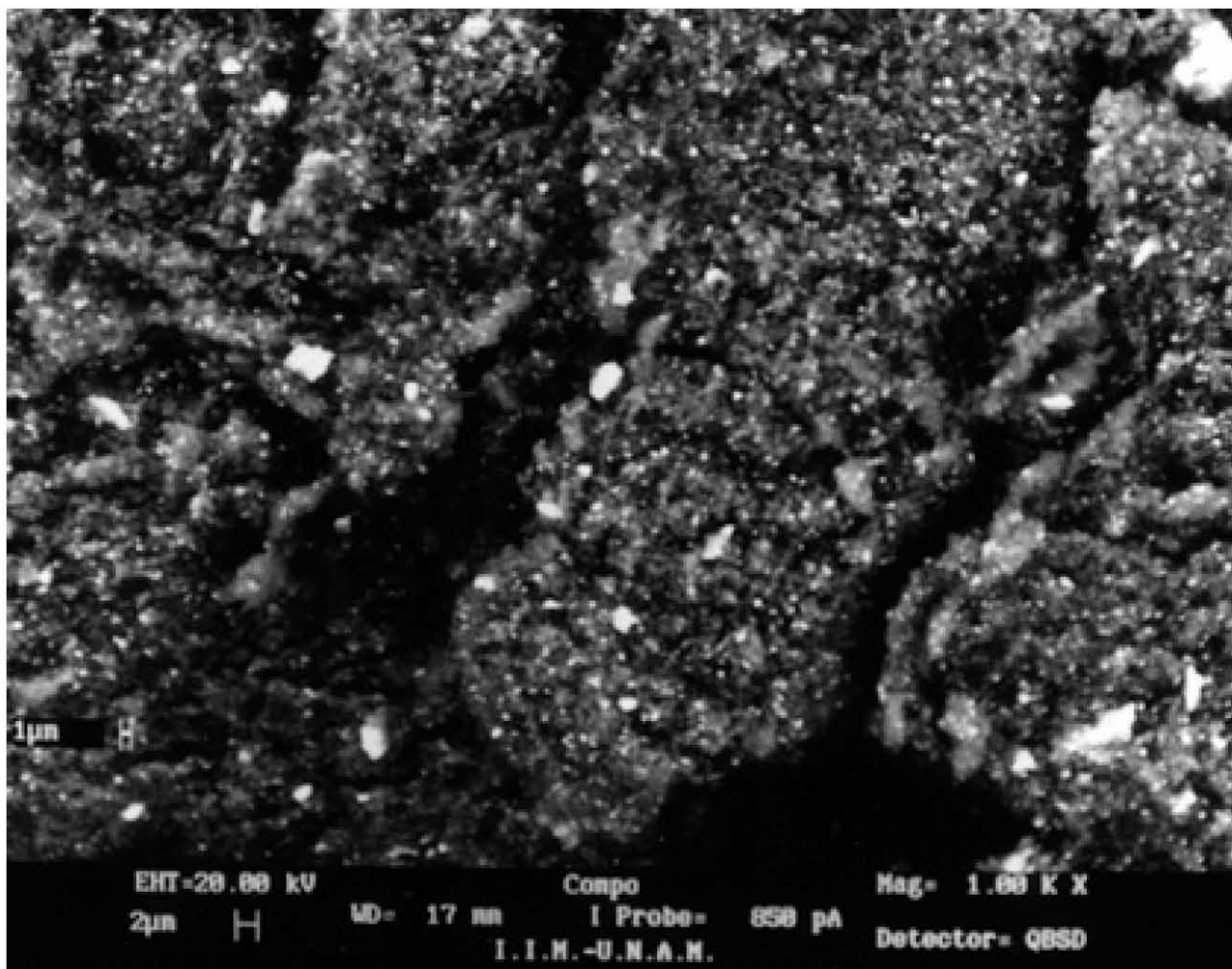


Figura 29. Microfotografía del refuerzo del compómero Compoglass Flow (FL)

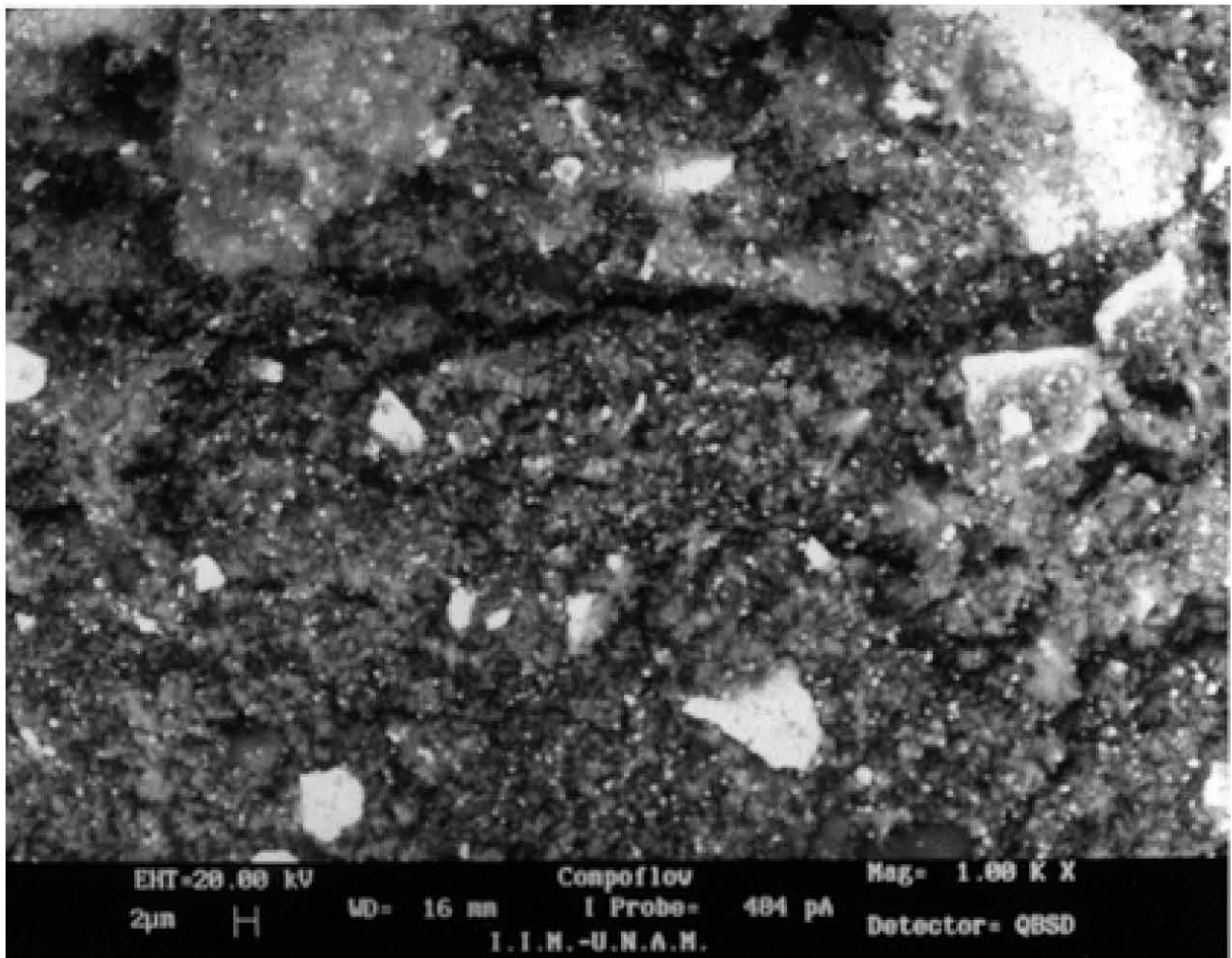


Figura 30. Microfotografía del refuerzo del compómero Compoglass F2000 (F2)

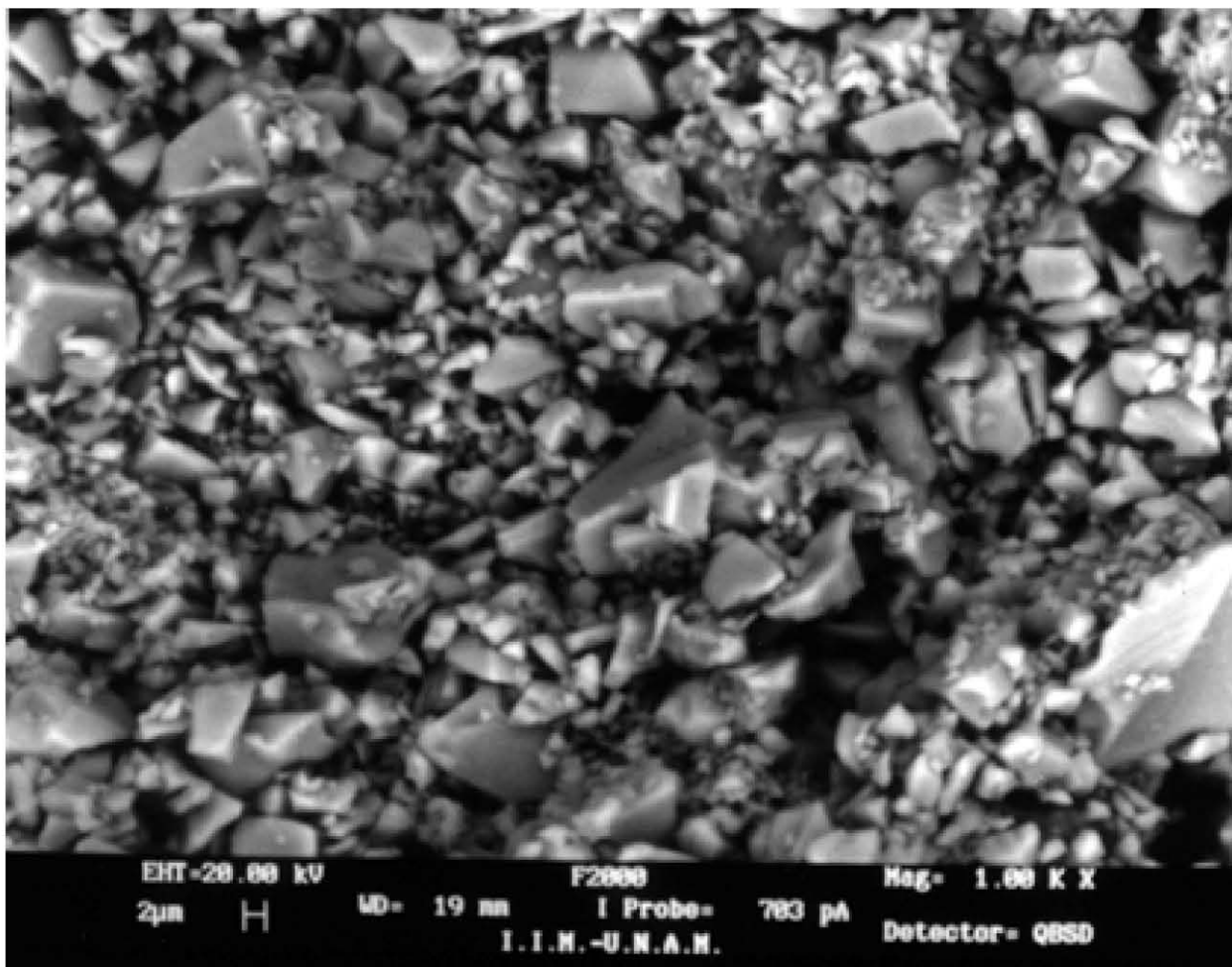


Tabla 12. Resultados de EDS y SEM de los compómeros comerciales

Compómero comercial	Observaciones SEM 1 Kx	Observaciones EDS	
		Elemento (%)	Atómico (%)
Dytract AP	Polvos uniformes de tamaño con diámetros aproximados de 1 micra (intervalo de 0.5 a 2 micras). Su morfología es cuasiesférica con bordes redondeados. Algunas partículas se ven mucho más densas que otras, especialmente las de menor tamaño. Se observan algunas partículas blancas que suponemos son las responsables de la radiopacidad del producto.	O = 34.73 F = 17.90 Al = 10.64 Si = 11.56 P = 1.95 Sr = 23.23	O = 51.12 F = 22.19 Al = 9.28 Si = 9.69 P = 1.48 Sr = 6.24
Compoglass F	Polvos irregulares en tamaño con una gran proporción de partículas de 0.05 micras y en el rango de 1 micra a 0.01 micra. Morfología de partículas pequeñas cuasiesféricas.	O = 21.77 Na = 2.19 Al = 14.53 Si = 27.07 Ca = 9.50 Yb = 14.90 Ba = 10.04	O = 36.49 Na = 3.03 Al = 17.15 Si = 30.70 Ca = 7.55 Yb = 2.74 Ba = 2.33
Compoglass Flow	Similar al Compoglass F en tamaño de partículas de 0.05 micras pero con partículas de hasta 2 micras. Las partículas más pequeñas son las más densas, mientras que las menos densas tienen un tamaño mayor. Estas partículas menos densas se observan distribuidas en toda la muestra.	O = 33.84 F = 23.36 Na = 2.45 Al = 9.32 Si = 10.34 Ca = 9.41 Yb = 11.29	O = 47.66 F = 27.71 Na = 1.78 Al = 7.79 Si = 8.30 Ca = 5.29 Yb = 1.47
F2000	Polvos muy irregulares en tamaños, en el rango de 1 micra a 8 micras aproximadamente, de forma muy irregular con bordes y aristas grandes, bien definidas y superficie lisa.	O = 35.10 F = 18.10 Na = 1.82 Al = 13.28 Si = 15.61 Sr = 16.10	O = 49.22 F = 21.38 Na = 1.77 Al = 11.04 Si = 12.47 Sr = 4.12

Al comparar el contenido de los diferentes refuerzos de los compómeros comerciales se puede observar que todos presentan en su composición Al y Si. El único compómero que no presenta F es el Compoglass F. F2000 y Dytract AP no contienen Ca y éste último tampoco contiene Na, a diferencia de los demás compómeros.

Por otro lado, al comparar el compómero experimental con los compómeros comerciales, se puede observar que éste presenta una composición muy similar a Compoglass F, Compoglass Flow y F2000, excepto que el compómero

experimental no contiene Yb y Ba (CF), Yb (FL) ni Sr (F2), elementos que le confieren la característica de radiopacidad al material.

8.6.2 Caracterización por FTIR de la matriz orgánica de los compómeros comerciales

En las Figuras 31 a 34 se muestran los espectros FTIR de los compómeros comerciales y como se puede observar, todos son similares. En la Figura 31 se presenta el espectro FTIR del compómero comercial Compoglass F, en donde se aprecia la banda de los grupos de los ácidos carboxílicos ($\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$) característicos de los compómeros, ya que en su fase orgánica existen monómeros de UDMA, TEGDMA y metacrilato en una proporción aproximada de 33% con respecto al contenido total del compómero. La banda entre 2900 y 3000 cm^{-1} representa a los grupos OH de los ácidos carboxílicos. Similar comportamiento tienen los restantes compómeros como se puede observar en las Figuras 32 a 34. El análisis de FTIR comprueba de forma general la información proporcionada por los diferentes fabricantes. En la Figura 35 se presenta el análisis FTIR de todos los compómeros comerciales y el del compómero experimental.

Los espectros de Compoglass F, Compoglass Flow y Dyract AP, arriba de 1200 cm^{-1} , son casi idénticos, lo que sugiere que los monómeros principales en su contenido son similares en estructura química en los tres materiales. Además de los picos presentes en todos los metacrilatos, estos espectros muestran transmitancia en 1525 y 1240 cm^{-1} . Lo anterior se observa en espectros del grupo N-H que contienen monómeros como UDMA. Ninguno de los materiales, a excepción del F2000, muestra un pico aromático significativo a 1600 cm^{-1} , el cual es representativo de monómeros aromáticos como el bis-GMA.

Figura 31. FTIR del compómero Compoglass F

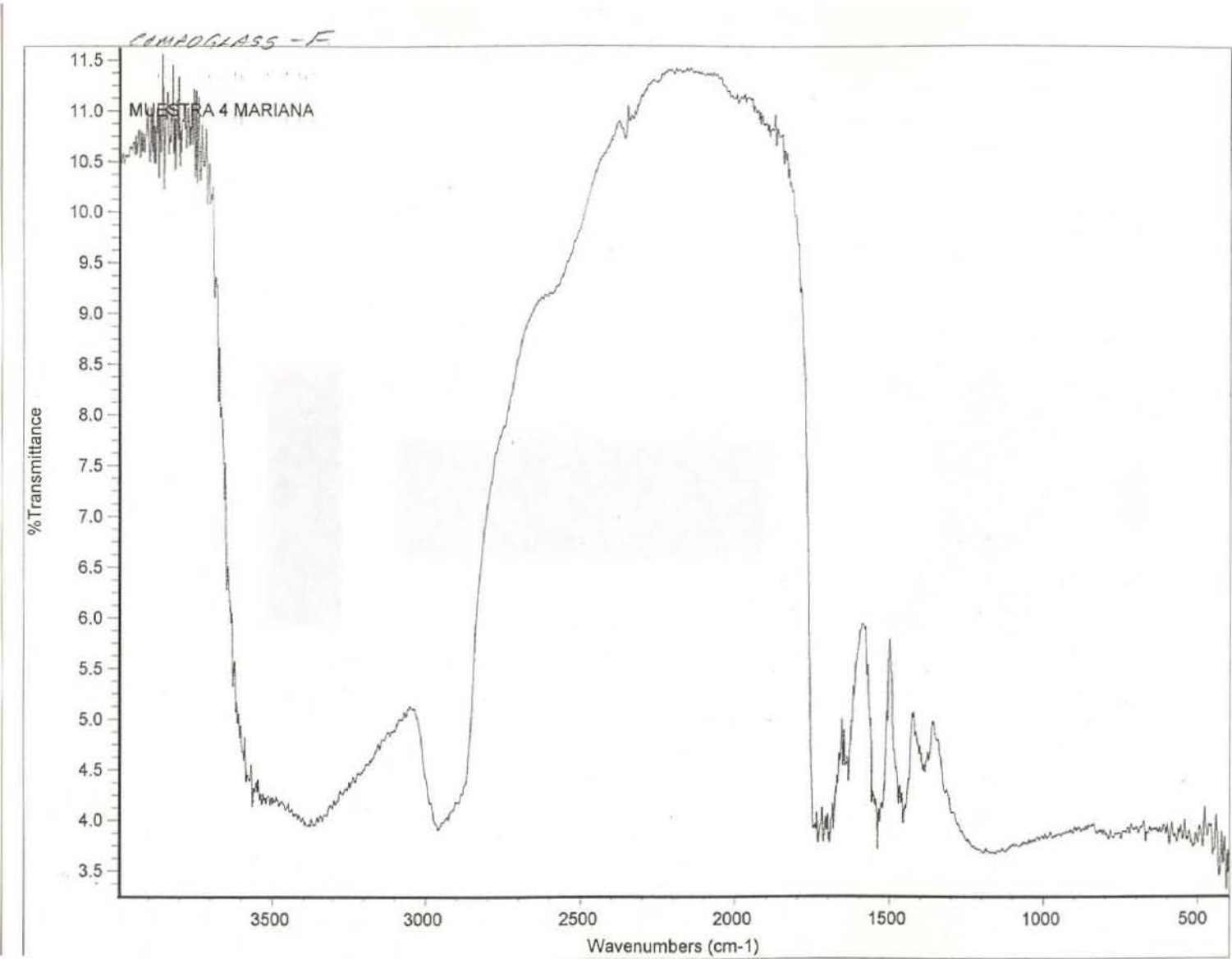
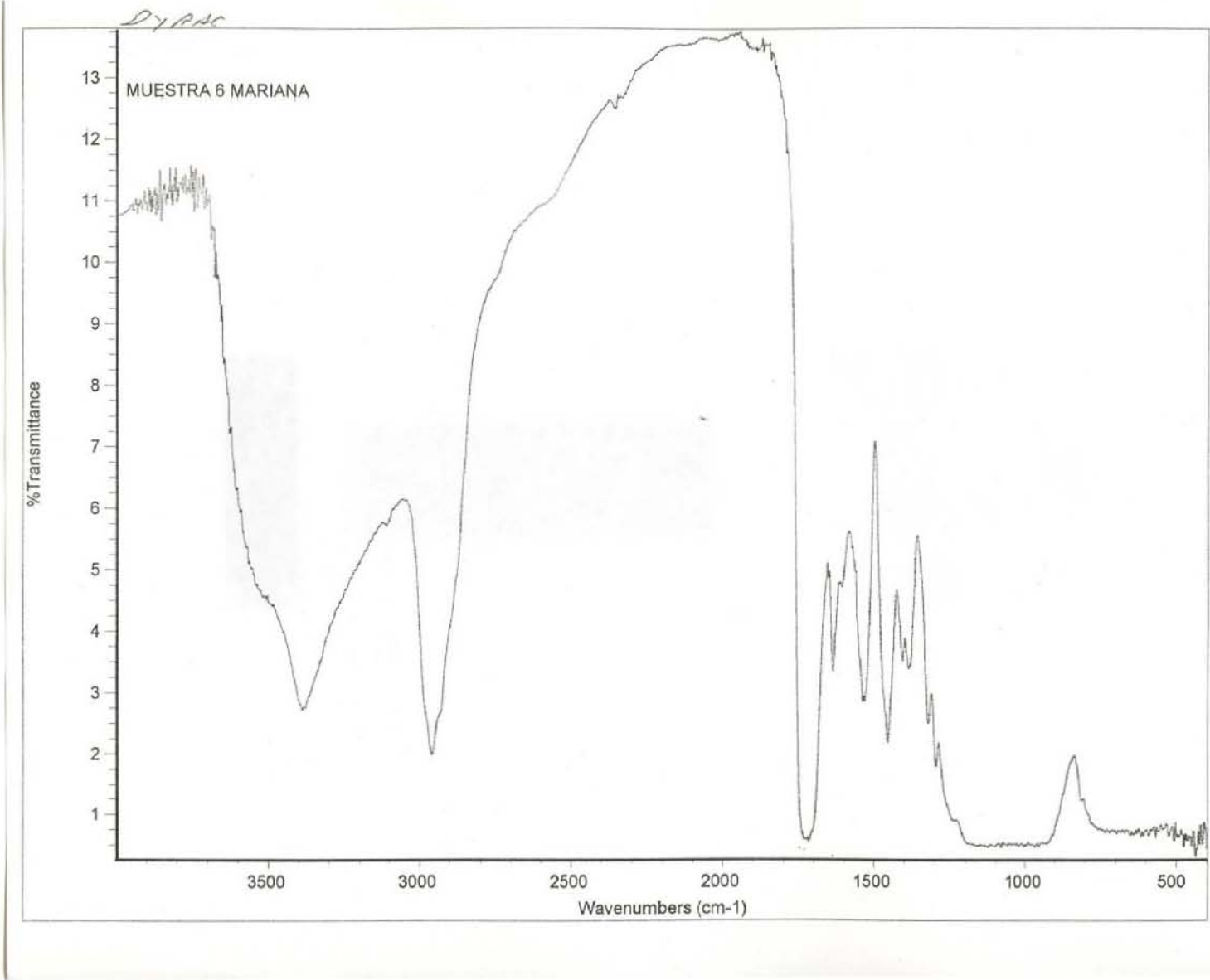


Figura 32. FTIR del compómero Dytract AP



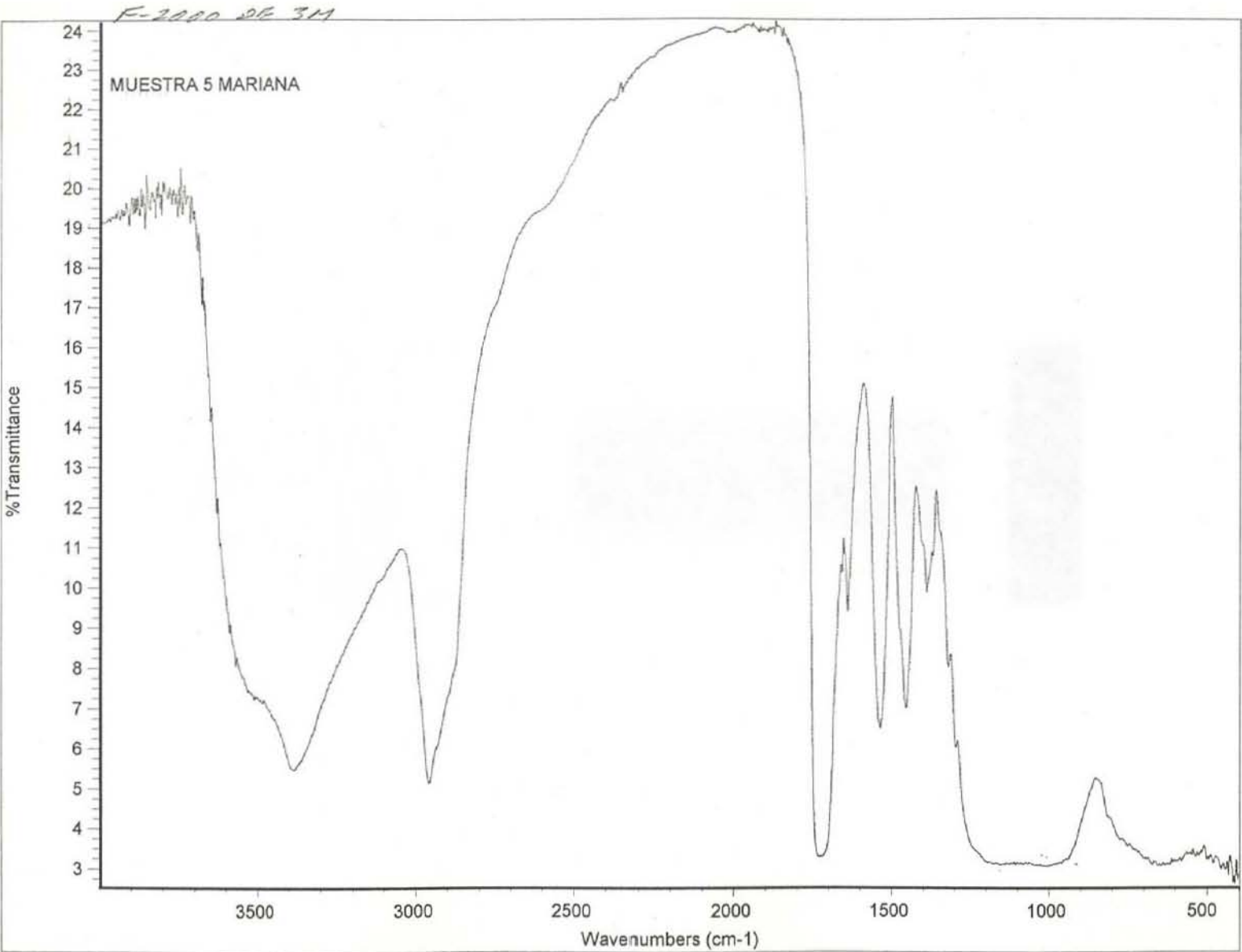


Figura 33. FTIR del compómero F2000

Figura 34. FTIR del compómero Compoglass Flow

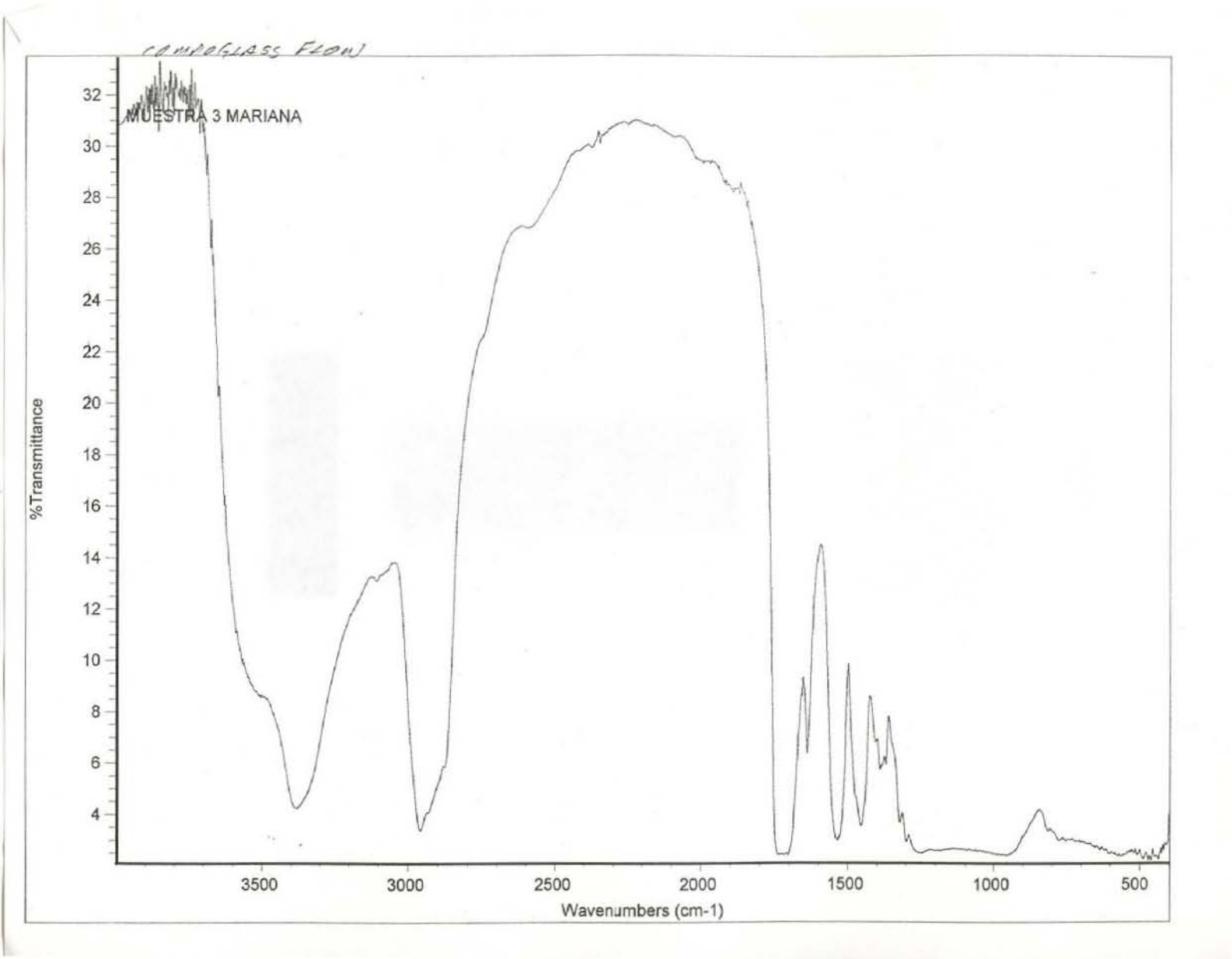
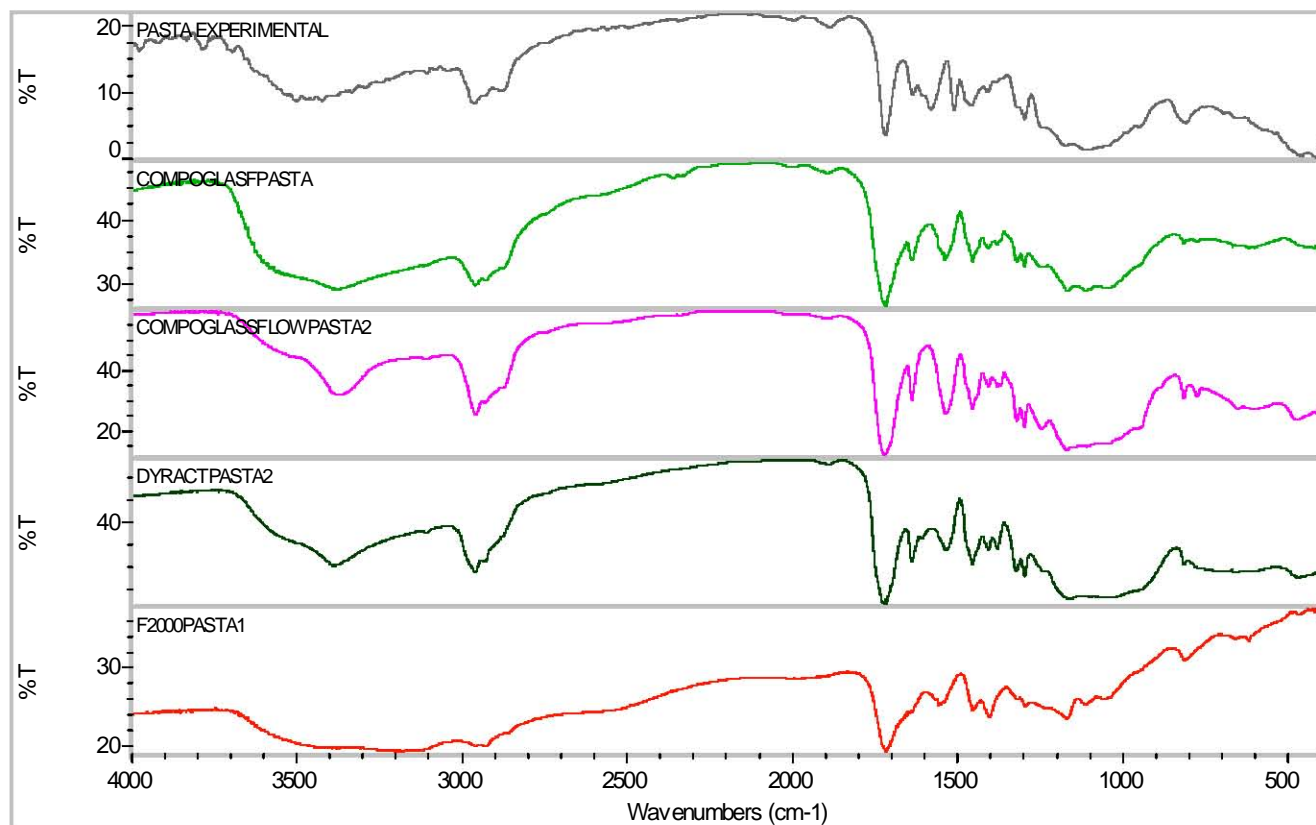


Figura 35. FTIR de compómero comerciales vs. compómero experimental

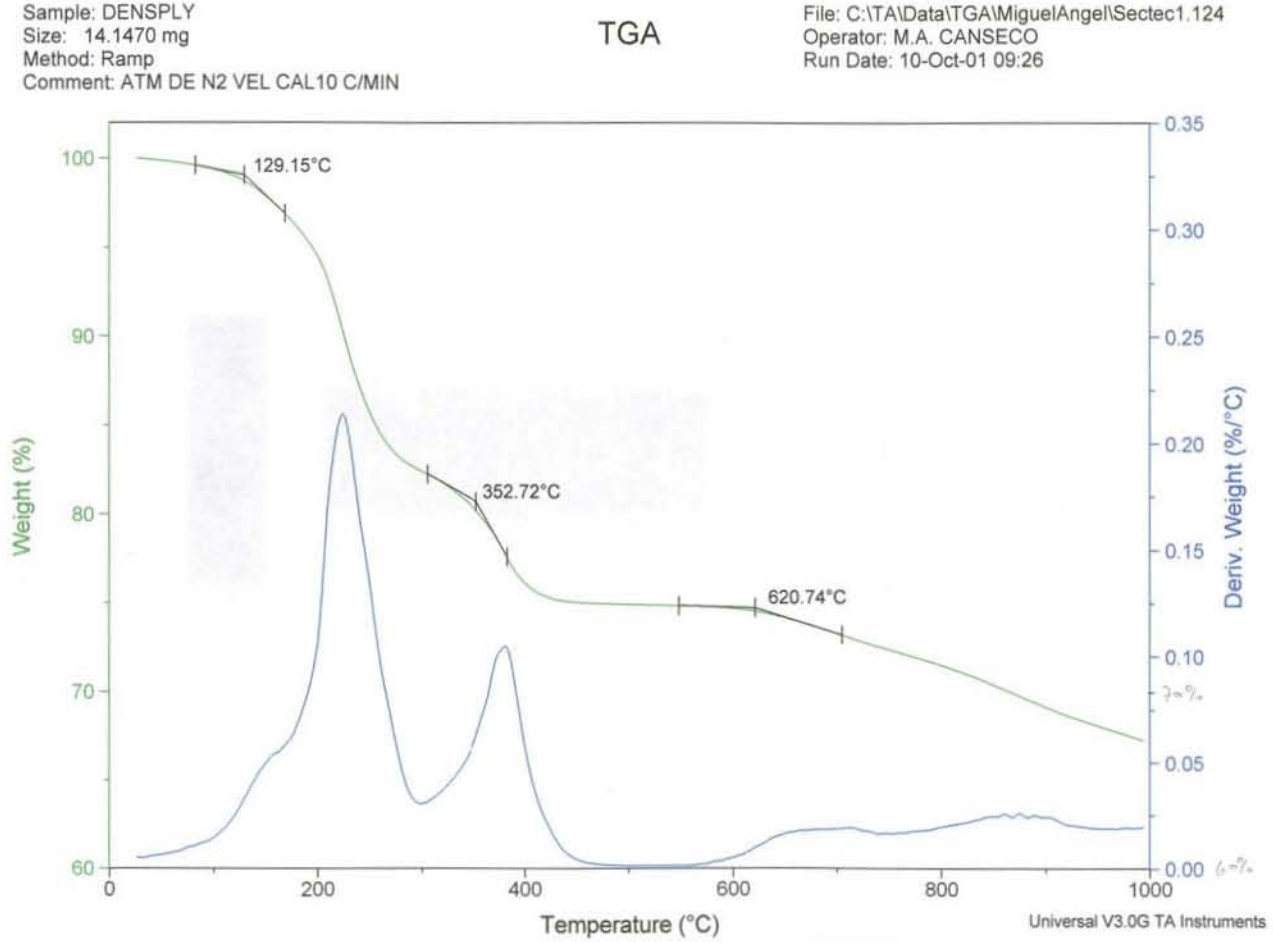
Se observa que todas las muestras, tanto de los compómeros comerciales como del experimental contienen los mismos grupos funcionales.



8.6.3 Caracterización por TGA de los compómeros comerciales y el compómero experimental

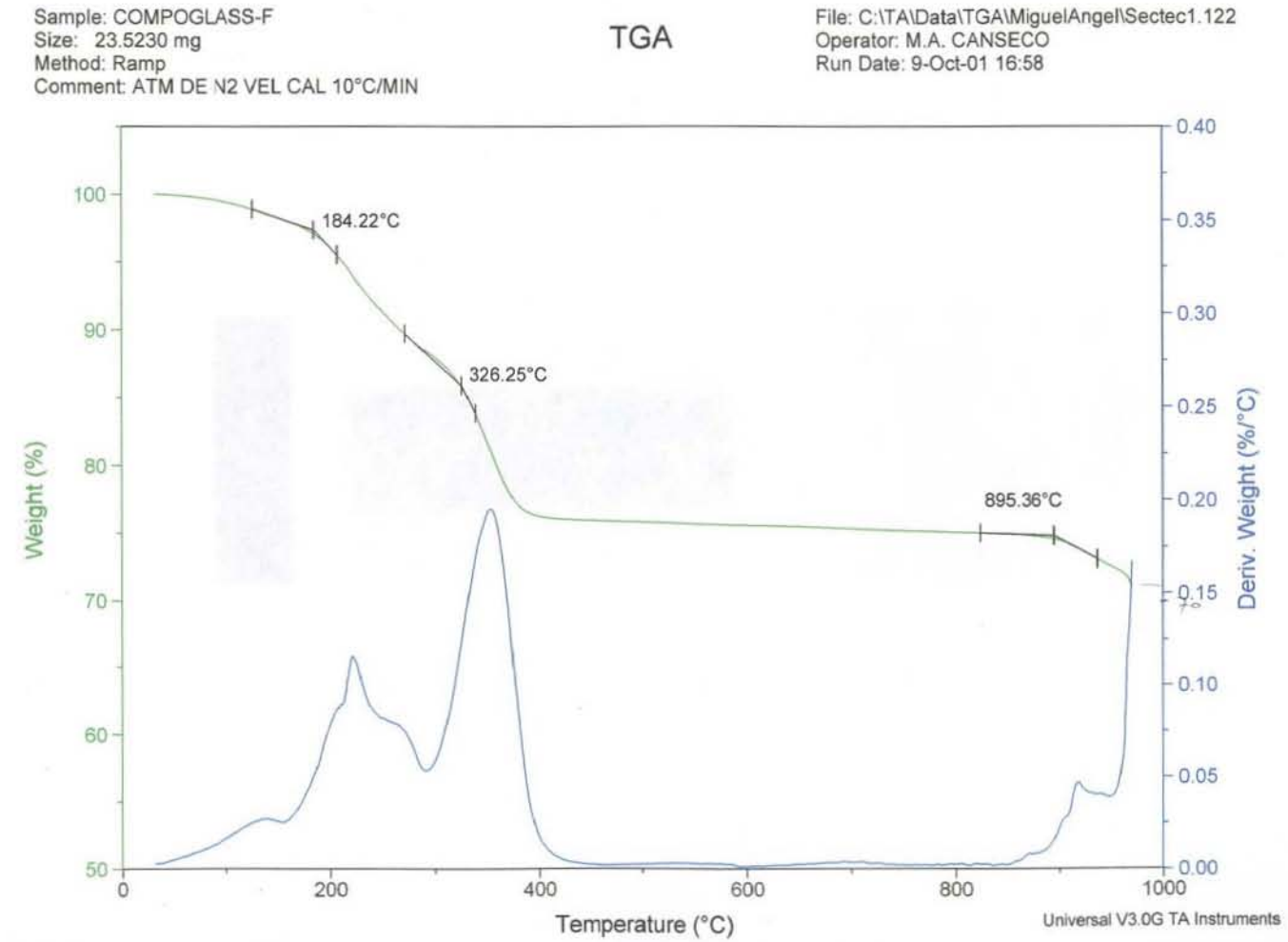
En las Figuras 36 a 39 se muestran los termogramas de los compómeros comerciales. En la Figura 40 se muestra el TGA del compómero experimental. La muestra se corrió con una atmósfera de N₂ a una rapidez de calentamiento de 10°C/min. Los valores obtenidos a partir de estos termogramas se mencionan en la Tabla 14 (página 117).

Figura 36. Termograma del compómero Dyract AP



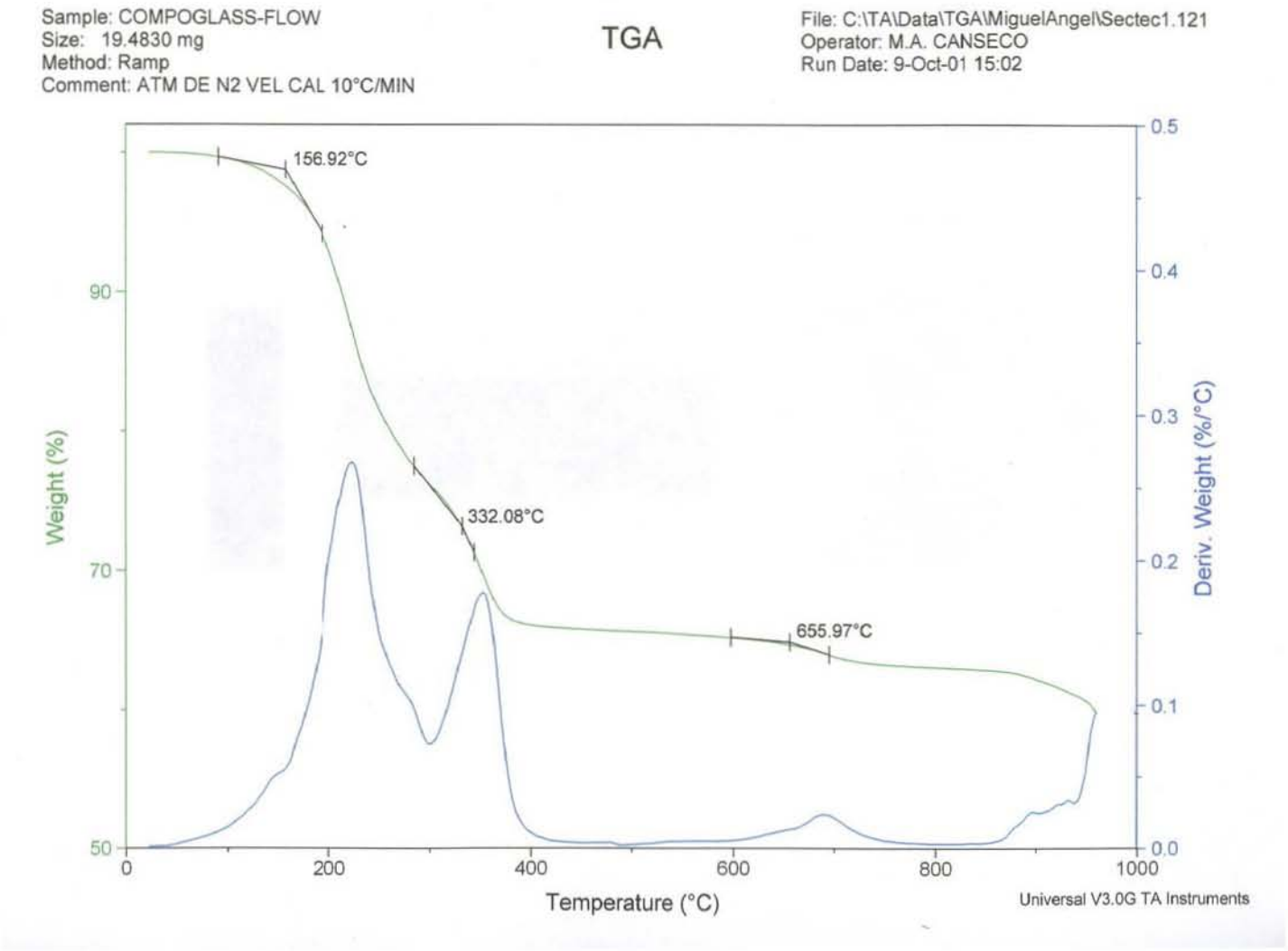
Al alcanzar los 1000 °C, se observa que al 67 % se tiene un residuo (refuerzo).

Figura 37. Termograma del Compómero Compoglass F



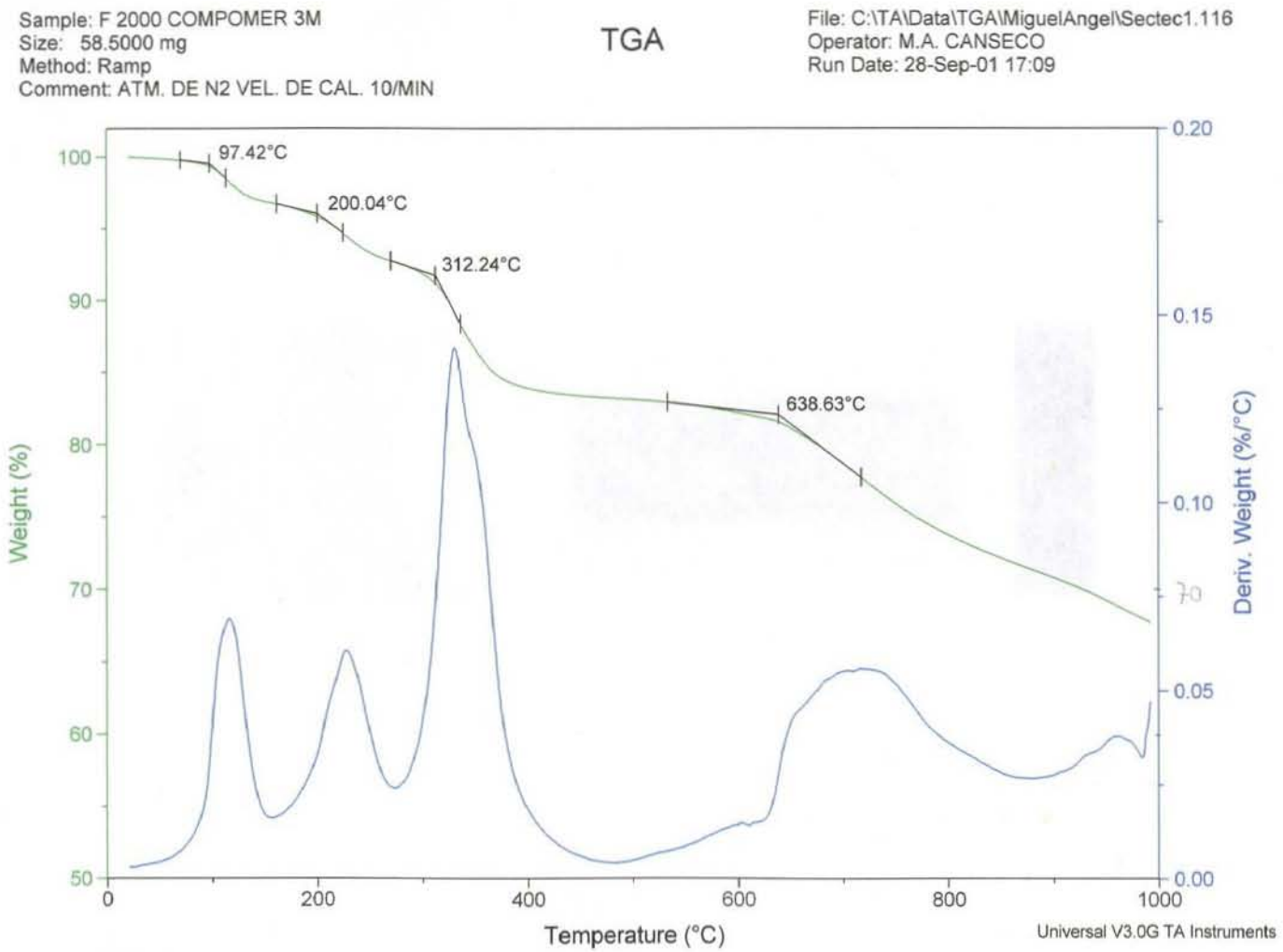
Al alcanzar los 1000 °C, se observa que al 71 % se tiene un residuo (refuerzo).

Figura 38. Termograma del compómero Compoglass Flow



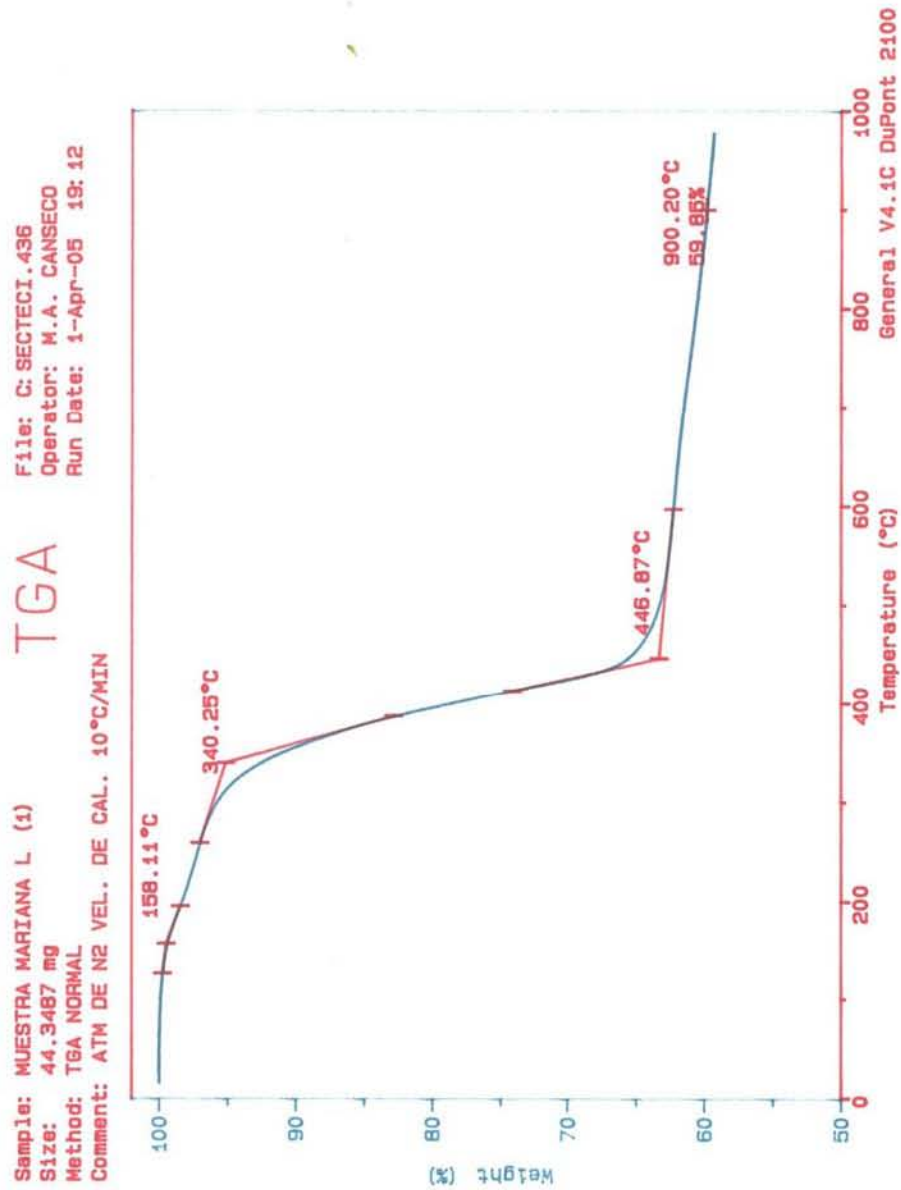
Al alcanzar los 1000 °C, se observa que al 60 % se tiene un residuo (refuerzo).

Figura 39. Termograma del compómero F2000



Al alcanzar los 1000 °C, se observa que al 67 % se tiene un residuo (refuerzo).

Figura 40. Termograma del compómero experimental



Al alcanzar los 1000 °C, se observa que al 60 % se tiene un residuo (refuerzo).

8.7 Propiedades de compómeros comerciales y compómero experimental

8.7.1 Selección del compómero experimental

Con el propósito de seleccionar la proporción refuerzo silanizado-matriz orgánica adecuada para el compómero experimental, se mezclaron las proporciones que se mencionan en la Tabla 13, que además muestra un resumen de la consistencia y valores de resistencia a la flexión.

Tabla 13. Resumen de las diferentes formulaciones de compómero experimental.

Grupo	Formulación	Refuerzo (%)	Matriz	Observaciones
1 refuerzo: flúoraluminosilicato de calcio (FASC) matriz: bis-GMA TEGDMA CPQ DMPT	1	FASC: 60	40	Valores de resistencia a la flexión: 25.3 a 52.7 MPa Consistencia no pegajosa y adecuada para la manipulación
	2	FASC: 62	38	Valores de resistencia a la flexión: 4.4 a 7.2 MPa Consistencia adecuada para la manipulación.
	3	FASC: 65	35	Valores de resistencia a la flexión: 5.5 a 8.8 MPa Consistencia adecuada para la manipulación.
	4	FASC: 68	32	Valores de resistencia a la flexión: 8.4 a 10.2 MPa Consistencia fluida, pegajosa que dificultaba la manipulación.
	5	FASC: 70	30	Valores de resistencia a la flexión: 5.1 a 7.0 MPa Consistencia muy fluida, pegajosa que dificultó la manipulación.
2 refuerzo: FASC + SiO ₂ silanizado matriz: bis-GMA TEGDMA CPQ DMPT	6	FASC: 70 SiO ₂ : 30 (40)	60	Valores de resistencia a la flexión: 20.9 a 36.2 MPa Consistencia no pegajosa y adecuada para la manipulación.
	7	FASC: 70 SiO ₂ : 30 (38)	62	Valores de resistencia a la flexión: 23.6 a 26.5 MPa Consistencia adecuada para la manipulación.
	8	FASC: 70 SiO ₂ : 30 (35)	65	Valores de resistencia a la flexión: 21.0 a 39.5 MPa Consistencia adecuada para la manipulación.
	9	FASC: 70 SiO ₂ : 30 (32)	68	Valores de resistencia a la flexión: 19.3 a 40.8 MPa Consistencia fluida, pegajosa que dificultaba la manipulación.
	10	FASC: 70 SiO ₂ : 30	70	Valores de resistencia a la flexión: 8.0 a 52.8 MPa

		(30)		Consistencia muy fluida, pegajosa que dificultó la manipulación.
3 refuerzo: FASC + SiO ₂ silanizado matriz: bis-GMA TEGDMA CPO DMPT	11	FASC: 60 SiO ₂ : 40 (40)	60	Valores de resistencia a la flexión: 8.7 a 36.7 MPa Consistencia no pegajosa y muy adecuada para la manipulación.
	12	FASC: 60 SiO ₂ : 40 (38)	62	Valores de resistencia a la flexión: 27.0 a 37.4 MPa Consistencia adecuada para la manipulación.
	13	FASC: 60 SiO ₂ : 40 (35)	65	Valores de resistencia a la flexión: 18.9 a 32.9 MPa Consistencia fluida, pegajosa que dificultaba la manipulación.
	14	FASC: 60 SiO ₂ : 40 (32)	68	Valores de resistencia a la flexión: 9.1 a 30.4 MPa Consistencia muy fluida, pegajosa que dificultó la manipulación.
	15	FASC: 60 SiO ₂ : 40 (30)	70	Valores de resistencia a la flexión: 7.9 a 31.8 MPa Consistencia muy fluida, pegajosa que dificultó la manipulación.
4 refuerzo: FASC + SiO ₂ silanizado matriz: bis-GMA TEGDMA CPO DMPT	16	FASC: 50 SiO ₂ : 50 (40)	60	Valores de resistencia a la flexión: 27.6 a 52.8 MPa Consistencia no pegajosa y adecuada para la manipulación.
	17	FASC: 50 SiO ₂ : 50 (38)	62	Valores de resistencia a la flexión: 15.1 a 46.3 MPa Consistencia adecuada para la manipulación.
	18	FASC: 50 SiO ₂ : 50 (35)	65	Valores de resistencia a la flexión: 24.9 a 37.0 MPa Consistencia adecuada para la manipulación.
	19	FASC: 50 SiO ₂ : 50 (32)	68	Valores de resistencia a la flexión: 13.2 a 40.3 MPa Consistencia fluida, pegajosa que dificultaba la manipulación.
	20	FASC: 50 SiO ₂ : 50 (30)	70	Valores de resistencia a la flexión: 2.2 a 41.3 MPa Consistencia muy fluida, pegajosa que dificultó la manipulación.

A partir de estos resultados se decidió que las formulaciones del grupo 4, especialmente la de 40% de refuerzo y 60% de matriz, tuvieron el comportamiento más adecuado en cuanto a resistencia a la flexión y consistencia, por lo que fue seleccionada como el compómero experimental al cual se le realizó la evaluación macroscópica. Como ya se mencionó anteriormente, las pruebas mecánicas se realizaron de acuerdo con los requerimientos establecidos en la especificación No. 27 de la ADA.

En la Tabla 14 se muestra un resumen de los materiales que fueron comparados, incluyendo al compómero experimental. La información tanto de la fase orgánica como de la inorgánica de los compómeros comerciales se obtuvo a partir del fabricante. La información del nuevo material tipo compómero se obtuvo a partir de técnicas de caracterización. Los cuatro compómeros comerciales que se analizaron son: Dyract AP (DA), F2000 (F2), Compoglass F (CF) y Compoglass Flow (FL).

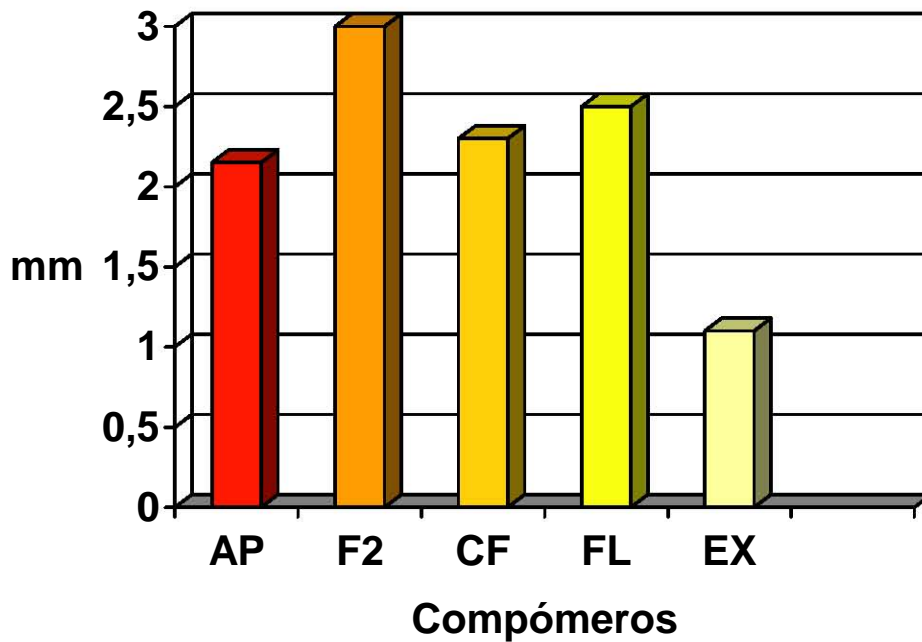
Tabla 14. Composición de compómeros comerciales y del nuevo material tipo compómero

Producto (fabricante)	Código	Fase orgánica (de acuerdo con el fabricante)	Fase inorgánica (de acuerdo con el fabricante)	Contenido de relleno % w/w	
				Observado	Fabricante
Dyract AP (Dentsply/Caulk, Milford, DE 19963, USA)	AP	Ácido fosfórico modificado Monómeros polimerizables Ácido carboxílico modificado con macromonómeros	Vidrio de estroncio-aluminio-fluoruro y silicato	67	83
Compoglass F (Ivoclar-Vivadent, Amherst, NY 14228, USA)	CF	Dimetacrilato de uretano, tetraetilenglicol dimetacrilato y ácido dimetacrilato dicarboxílico cicloalifático	Fluoruro de yterbio, vidrio de Ba-Al-fluorosilicato y óxidos mixtos esféricos	71	77
Compoglass Flow (Ivoclar-Vivadent, Amherst, NY 14228, USA)	FL	Dimetacrilato de uretano, tetraetilenglicol dimetacrilato y ácido dimetacrilato dicarboxílico cicloalifático	Fluoruro de yterbio, vidrio de Ba-Al-fluorosilicato y óxidos mixtos esféricos	60	66
F2000 (3M Dental Products, St. Paul, MN, USA)	F2	Oligómero CDMA (oligómero dimetacrilato funcional derivado del ácido cítrico) Dimetacrilato hidropileno GDMA y un polímero de alto peso molecular	Vidrio FAS, sílice coloidal	67	84
Compómero experimental	EX	bis-GMA, TEGDMA	Vidrio de aluminio-fluoruro-fósforo y silicato	60	60

8.7.2 Profundidad de Curado

Los resultados de la prueba de profundidad de curado se muestran en la Gráfica 1. En ella se puede observar que el compómero F2 obtuvo la mayor PC (3.00 mm), mientras que EX el valor más bajo (1.1 mm) ($p < 0.05$). El compómero F2 mostró valores estadísticamente diferentes a los compómeros comerciales y experimental, así como al grupo control. No se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los compómeros AP (2.15 mm) y CF (2.30 mm). El compómero experimental muestra diferencias estadísticamente significativas con todos los productos comerciales.

Gráfica 1. Valores de profundidad de curado de los compómeros comerciales y del compómero experimental

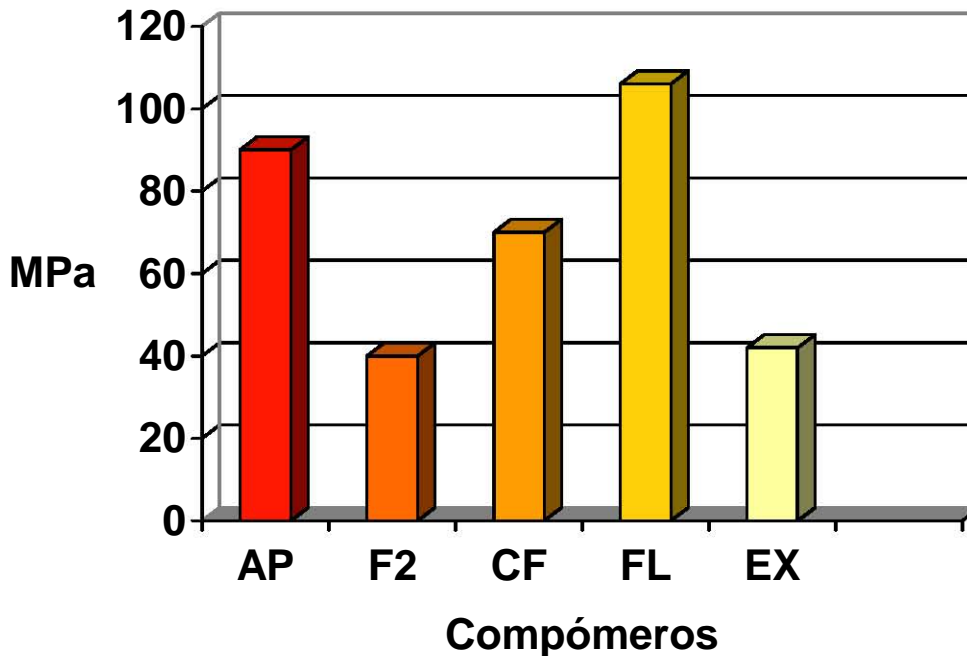


8.7.3 Resistencia a la flexión y módulo en flexión

Los resultados de resistencia a la flexión se muestran en la Gráfica 2, mientras que los de módulo en flexión en la Gráfica 3.

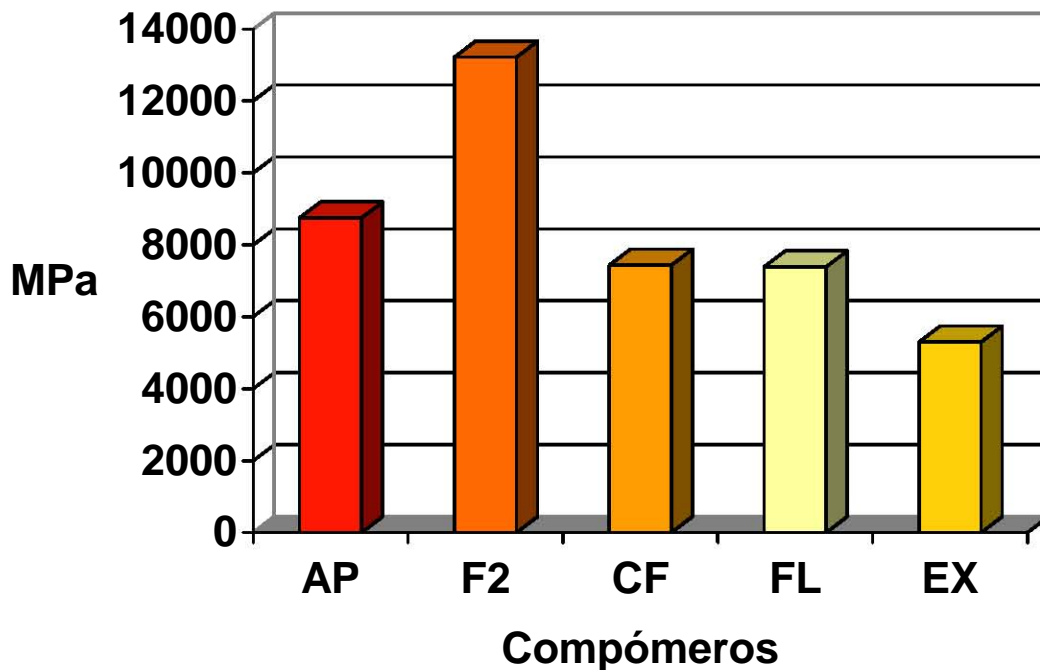
En cuanto a resistencia a la flexión, FL muestra el valor más alto (106 MPa), mientras que F2 (40 MPa) presenta el valor más bajo. El compómero F2 presenta valores estadísticamente menores en comparación con AP y FL. De igual forma, se observan diferencias estadísticamente significativas entre FL y CF ($p < 0.05$). El compómero experimental presenta diferencias estadísticamente significativas con los compómeros FL y AP.

Gráfica 2. Valores de RF de los compómeros comerciales y el compómero experimental.



En cuanto a módulo en flexión, F2 muestra el valor más alto (13226.0 MPa), mientras que EX (5301.4 MPa) presenta el valor más bajo. El compómero F2 presenta valores estadísticamente mayores en comparación con AP, FL y CF; así como también con el compómero experimental EX. De igual forma, se observan diferencias estadísticamente significativas entre AP, FL y CF en comparación con EX ($p < 0.05$).

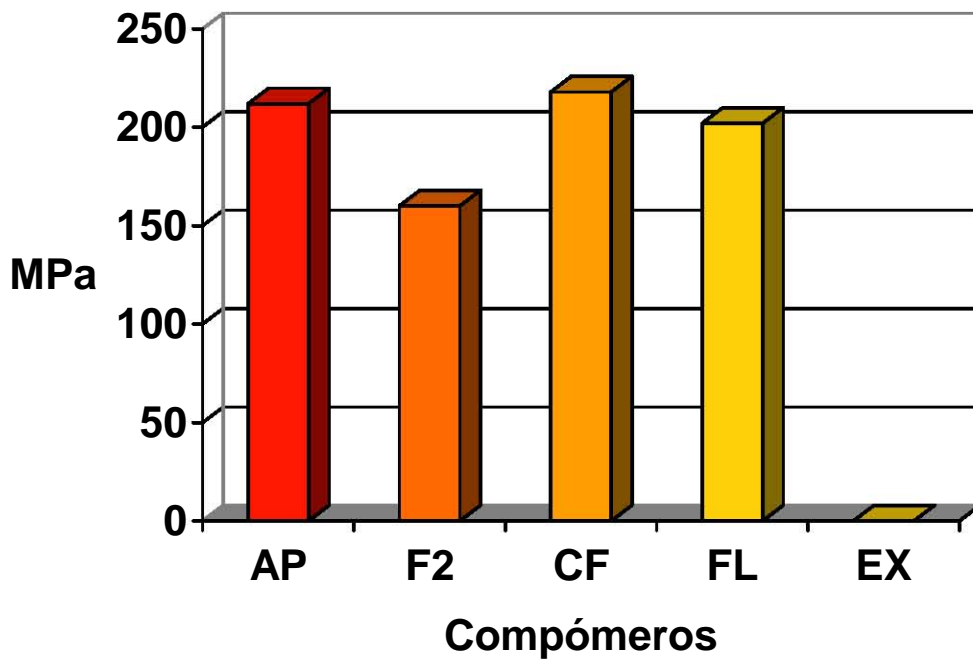
Gráfica 3. Valores de MF de los compómeros comerciales y el compómero experimental



8.7.4 Resistencia a la compresión

Los resultados de resistencia a la compresión se muestran en la Gráfica 4. CF obtuvo el valor mayor (218 MPa) de todos los materiales evaluados, mientras que F2 el más bajo (160 MPa). Al comparar las medias de los sistemas de compómeros, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$). No se lograron obtener valores de resistencia a la compresión del compómero experimental debido a que el material no tiene la profundidad de curado adecuada para poder conformar un espécimen para llevar a cabo la prueba.

Gráfica 4. Valores de resistencia a la compresión de los materiales evaluados

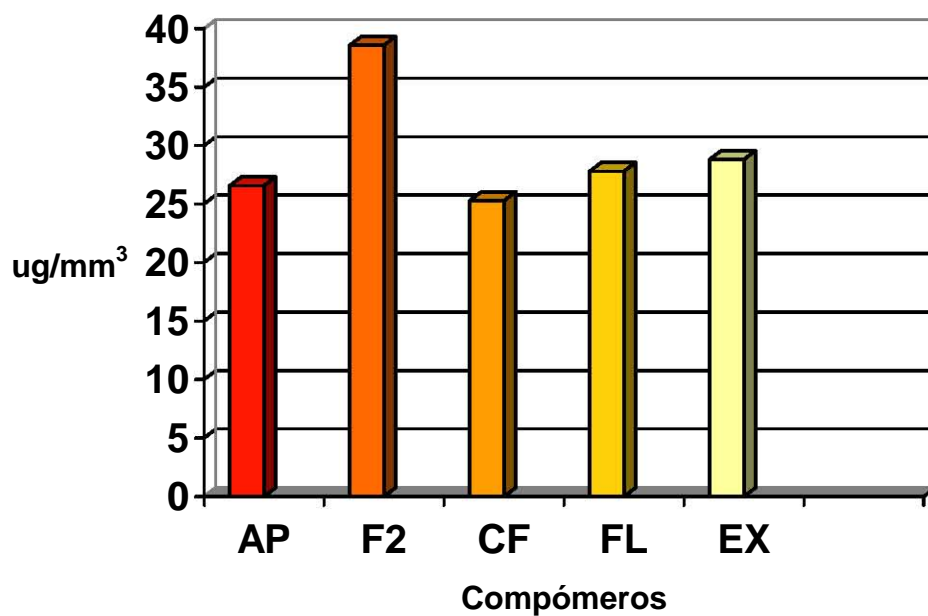


8.7.5 Absorción Acuosa

Como se observa en la Gráfica 5, el valor más alto de AA lo presentó F2 (38.57 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) en tanto que los demás presentaron valores entre 25 y 27 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$.

El compómero F2 presenta valores estadísticamente mayores en comparación con los otros sistemas de compómeros. Se observaron diferencias entre el compómero experimental EX y los compómeros FL y F2.

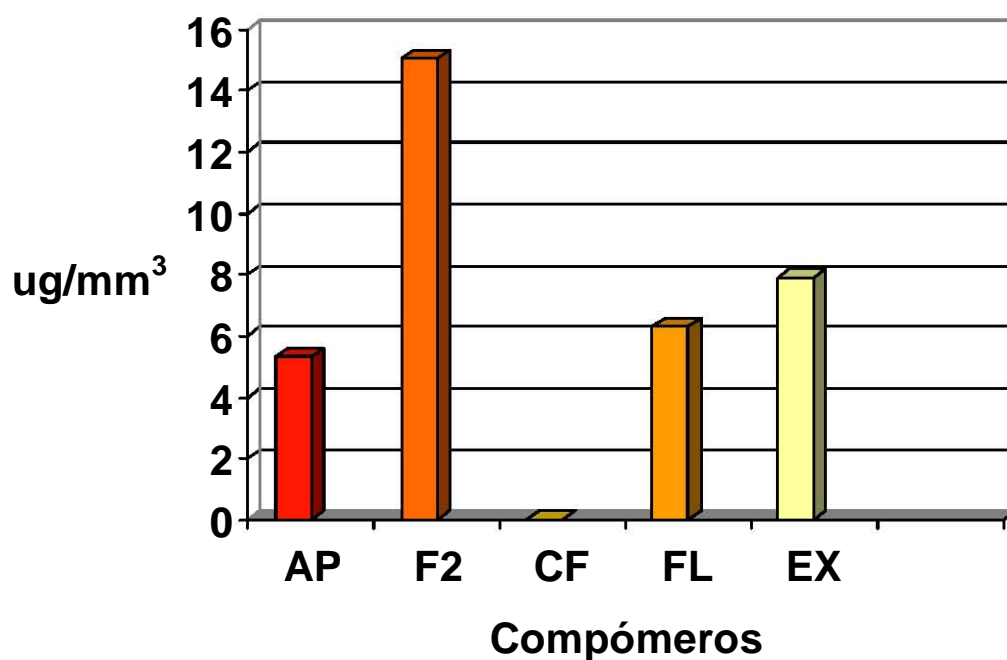
Gráfica 5. Valores de absorción acuosa de los materiales evaluados



8.7.6 Solubilidad

En la Gráfica 6 se observa que CF muestra la menor solubilidad ($0.00 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) y F2 la mayor ($15.04 \mu\text{g}/\text{mm}^3$). Se observó una diferencia estadísticamente significativa entre F2 y todos los demás sistemas de compómeros. El compómero experimental presenta diferencias estadísticamente significativas en comparación con los compómeros comerciales CF y AP.

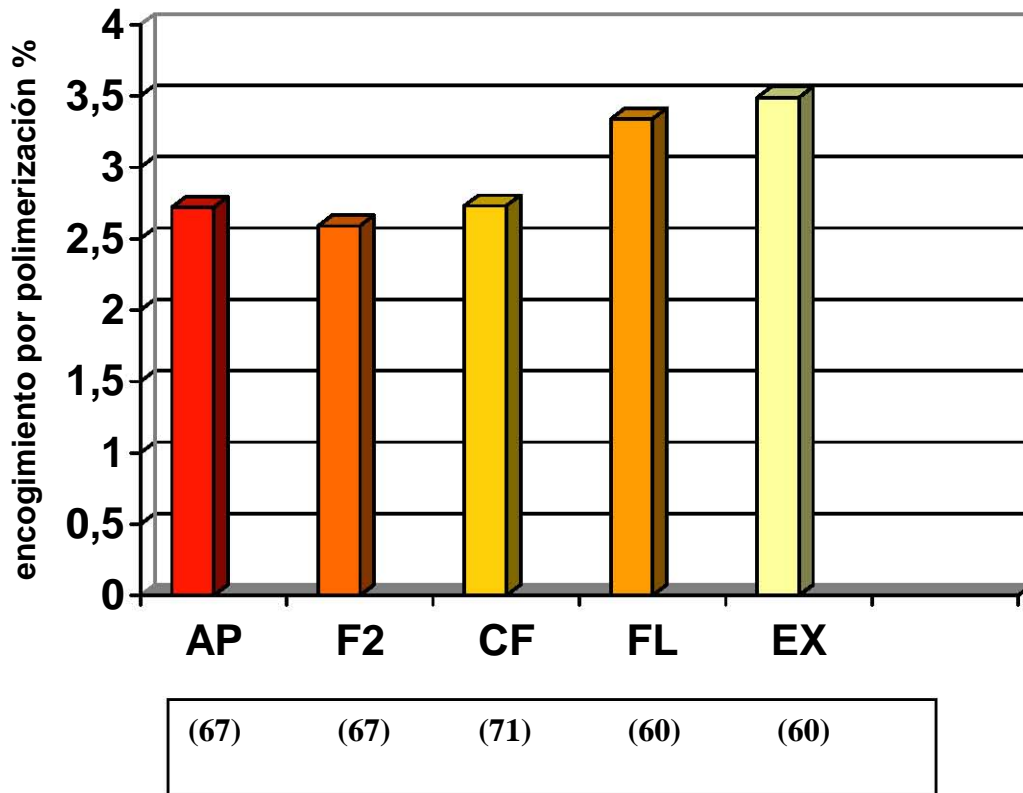
Gráfica 6. Valores de solubilidad de los materiales evaluados



8.7.7 Encogimiento por polimerización

El encogimiento por polimerización total se muestra en la Gráfica 7. FL mostró el valor más alto entre todos los compómeros comerciales (3.34%), mientras que F2 mostró el valor menor (2.59%). El compómero experimental, EX, mostró valores cercanos a 3.49%, sin observarse diferencias estadísticamente significativas en comparación con FL y CF. Al comparar los compómeros comerciales no se observaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

Gráfica 7. Encogimiento por polimerización después de 10 minutos. El contenido de refuerzo está entre paréntesis.



En la Figura 41a se muestra el comportamiento de la contracción por polimerización en función del tiempo para FL y EX. Por otro lado, el comportamiento de polimerización de los materiales evaluados durante los primeros sesenta segundos después de la exposición con la luz se muestra en la Figura 41b.

Figura 41a. Contracción por polimerización en función del tiempo para FL (—) y EX (• • • •).

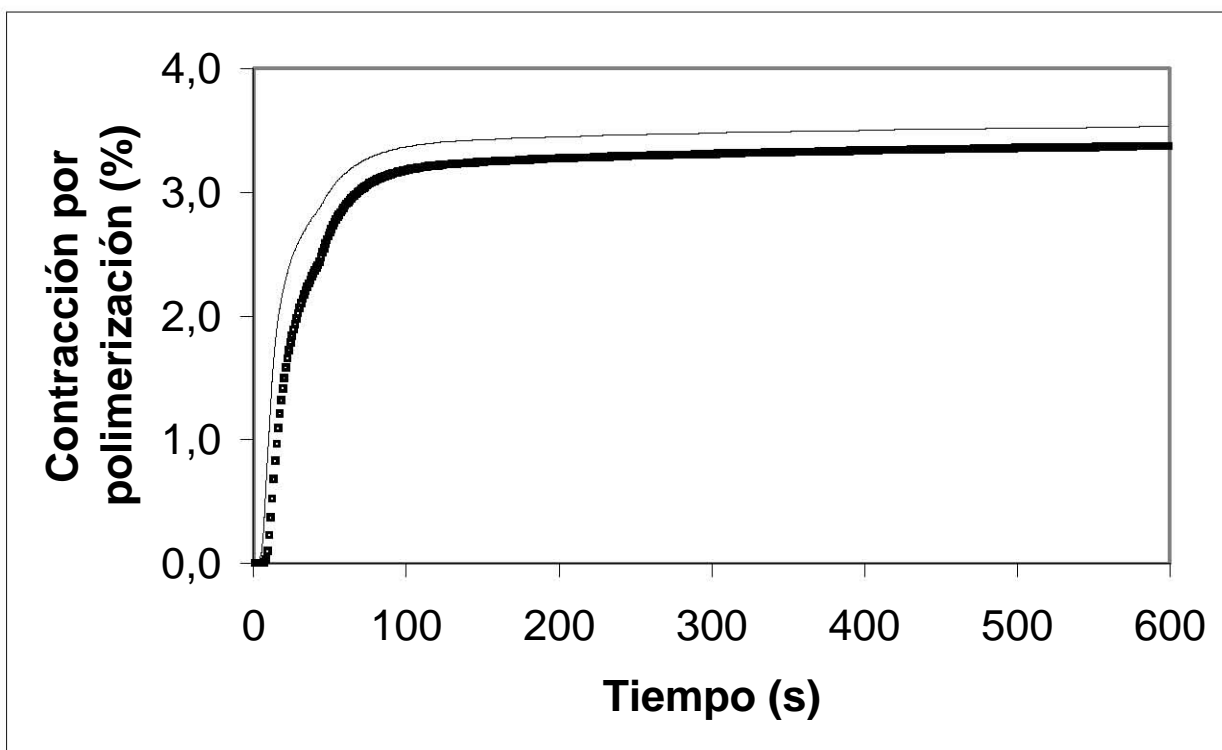
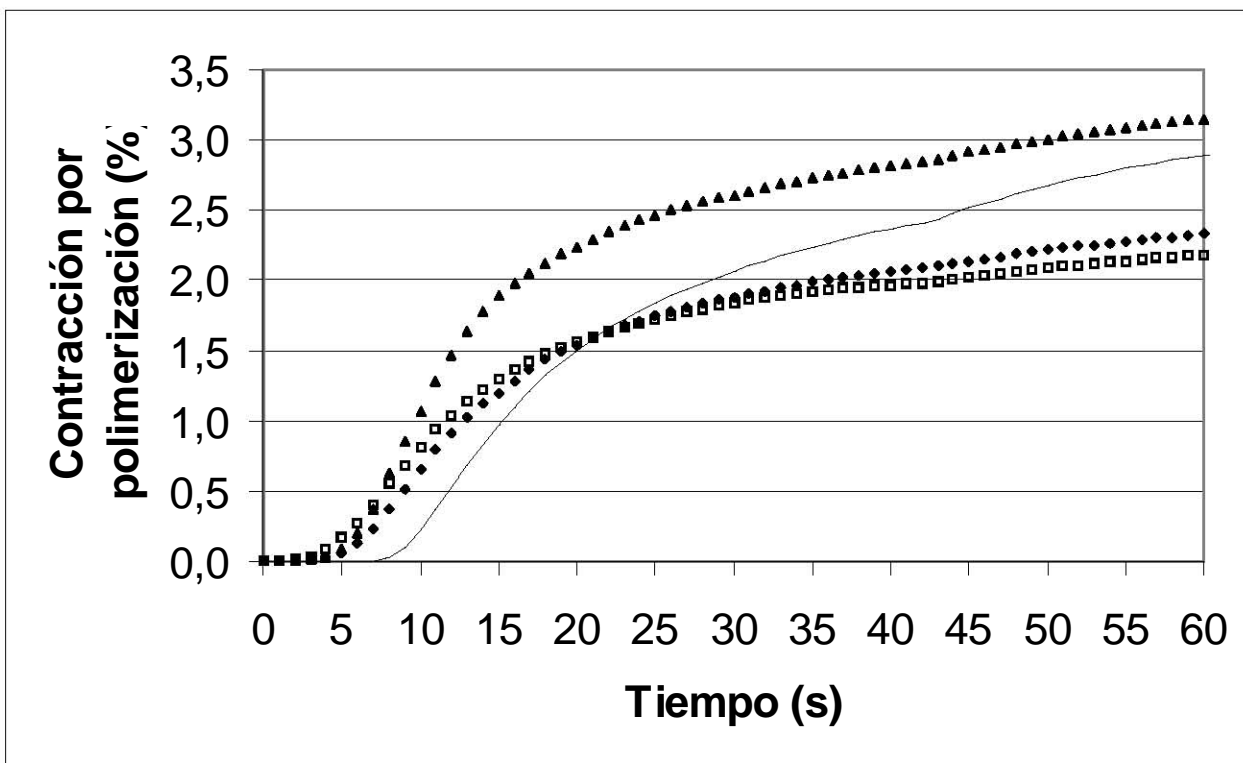


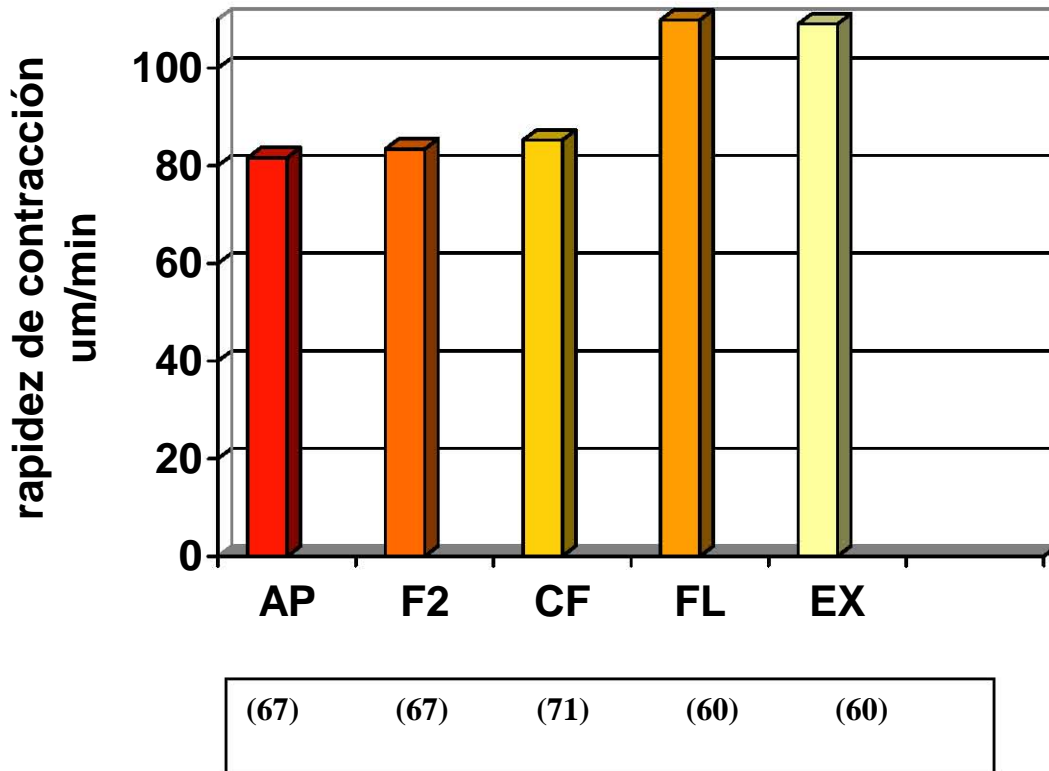
Figura 41b. Comportamiento de contracción por polimerización en función del tiempo durante los primeros sesenta segundos para EX (—), FL (▲▲▲▲), AP (◆◆◆◆), y F2 (□□□□).



8.7.8 Rapidez de contracción

La Gráfica 8 muestra los valores de rapidez de contracción de los materiales evaluados. Entre los cuatro compómeros comerciales evaluados, FL mostró el valor mayor, mientras que AP, F2 y CF obtuvieron un valor similar. El compómero experimental (EX) tiene un comportamiento similar a FL. Al comparar los compómeros comerciales, no se observaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$). Únicamente se observaron diferencias estadísticamente significativas entre EX y AP.

Gráfica 8. Rapidez de contracción de los materiales evaluados. El contenido de refuerzo está entre paréntesis.



Los resultados de encogimiento por polimerización y rapidez de contracción fueron aceptados para su publicación en el Journal of Dental Materials⁷⁷.

El resumen general de los resultados de las propiedades evaluadas de los cuatro compómeros comerciales y del compómero experimental se muestran en la Tabla 15 (media y desviación estándar).

Tabla 15. Resumen de los resultados de propiedades mecánicas y físicas de compómeros comerciales y compómero experimental. Valores de la media y la desviación estándar

Producto	Profundidad de curado (PC)	Resistencia a la flexión (RF)	Módulo en flexión (MF)	Resistencia a la compresión (RC)	Absorción acuosa (AA)	Solubilidad (S)	Encogimiento por polimerización (EP)	Rapidez de contracción (RC)
	mm	MPa	MPa	MPa	$\mu\text{g}/\text{mm}^3$	$\mu\text{g}/\text{mm}^3$	%	($\mu\text{m}/\text{min}$)
AP	2.15 (0.14)	90 (15)	8756.7 (0.23)	211.9 (0.26)	26.56 (2.40)	5.33 (1.13)	2.72 (0.25)	81.60 (10.62)
F2	3.00 (0.02)	40 (13)	13226 (0.17)	160.4 (0.18)	38.57 (3.40)	15.04 (1.72)	2.59 (0.26)	83.40 (6.60)
CF	2.30 (0.16)	70 (16)	7436.1 (0.44)	218.3 (0.25)	25.27 (7.80)	0.00 (0.00)	2.73 (0.34)	85.20 (10.20)
FL	2.53 (0.02)	106 (19)	7393.4 (0.55)	202.0 (0.31)	27.80 (0.98)	6.30 (2.30)	3.34 (0.15)	109.80 (12.00)
EX	1.1 (0.00)	42.07 (12)	5301.4 (0.62)	-----	28.8 (4.51)	7.9 (2.01)	3.49 (0.18)	109.00 (4.30)
ADA 27	No < a 1 mm	50 MPa	---	---	No > 50 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	No > 5 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	---	---

9.0 DISCUSIÓN

Las propiedades de los materiales dentales poliméricos dependen de varios factores relacionados con su matriz, refuerzo y con el agente de unión utilizado para unir ambas partes. Los compómeros y las resinas compuestas han sido utilizados en restauraciones estéticas de dientes permanentes y primarios.

La fase orgánica de los compómeros se estudió mediante FTIR y NMR. Los compuestos puros utilizados como compuestos modelo, también fueron analizados mediante estas técnicas con el propósito de analizar los espectros.

Los espectros de FTIR de los compómeros proporcionaron cierta evidencia acerca de las características de la fase orgánica. Los grupos funcionales atribuidos al grupo hidroxilo aparecen cerca de los 3460 cm^{-1} , una doble ligadura vinil cerca de los 1630 cm^{-1} , y una doble ligadura aromática cerca de los 1580 cm^{-1} . Estas señales son similares a las observadas en los monómeros acrílicos típicos.

El análisis mediante NMR ^1H y ^{13}C brindó una evidencia más contundente. Se encontraron las señales características del bis- GMA.

Los espectros ^1H -NMR de los compómeros CF, FL y F2 muestran señales características del bis-GMA, tales como el CH_3 del grupo vinilo cerca de 1.9 ppm, la porción alifática de CH_2 del grupo $\text{CH}_2\text{-O-Ar}$ en 4.4 ppm, el ^cH (cis) y el ^tH del grupo vinilo en 5.6 y 6.1 ppm.

Además, el espectro ^{13}C -NMR muestra también señales características del monómero bis-GMA, tal como el C alifático del grupo $\text{CH}_2\text{-O-Ar}$ en 65 ppm, del C del metino (CH_2) unido al grupo $-\text{OH}$ en 75 ppm, el C en la posición orto del anillo aromático (Ar) a 126 ppm, el C con protones CIS y TRANS del grupo vinilo a 135.1 y 135.5 ppm y el C del grupo carbonilo cerca de los 168 ppm⁷⁸.

La cristalinidad de la fase inorgánica podría estar relacionada con el desempeño del material, al menos con respecto a sus propiedades mecánicas y a su absorción acuosa y solubilidad. Los datos obtenidos mediante difracción de rayos-x muestran que las partículas inorgánicas en F2 son amorfas y este material mostró los menores valores tanto en su resistencia a la flexión como a la compresión. En contraste, los otros compómeros analizados muestran partículas inorgánicas altamente cristalinas. En general, las partículas cristalinas tienen una densidad mayor que las amorfas y este efecto promueve la obtención de valores mayores en las propiedades mecánicas. Además, en los materiales cristalinos la resistencia al agua es mayor que en los materiales amorfos debido a que los átomos están mejor empacados. Los resultados de este estudio muestran esta tendencia. De igual forma se observó que la absorción acuosa disminuye cuando el contenido de refuerzo inorgánico aumenta. La naturaleza de la matriz de resina es un parámetro fundamental que podría controlar no sólo la velocidad de difusión de agua, sino también el grado de absorción acuosa dentro de la estructura del material. Los monómeros hidrofílicos tales como el glicerildimetacrilato (F2000) y los metacrilatos que contienen ácidos (Dyract AP) se espera incrementen su absorción acuosa más allá de lo que se esperaría en una matriz de dimetacrilato hidrofóbica. A pesar de que la presencia de monómeros hidrofílicos podría influir en la velocidad y en el grado de absorción acuosa, no es el único factor. Puede haber también diferencias importantes en el mecanismo de absorción de agua⁷⁹.

Entre los compómeros con partículas cristalinas, FL presenta la proporción menor de fase inorgánica y los valores mayores de profundidad de curado. Estos resultados sugieren que la profundidad de curado está relacionada con el contenido de fase inorgánica cristalina⁸⁰. La fase inorgánica no es transparente a la luz de fotopolimerización. Entre más fase inorgánica presente un material, menor penetración de la luz. Es importante observar que la profundidad de curado fue mayor para F2, sin embargo, de acuerdo con la información obtenida, la fase inorgánica de este compómero es amorfa y está compuesto

de sílice coloidal. Podría inferirse que la sílice es transparente a la radiación UV. Sin embargo, todos los compómeros cumplen con la especificación de profundidad de curado y, bajo esta condición, una mayor profundidad de curado es irrelevante en el desempeño general del material. Los materiales fotopolimerizables tienen una desventaja importante. El grado al cual estos materiales polimerizan es proporcional a la cantidad de luz a la cual están expuestos. En la superficie externa de la restauración, en donde no hay ninguna capa de resina que interfiera con la transmisión de la luz, se ha encontrado que aún las fuentes de polimerización con una intensidad relativamente baja, pueden polimerizar a la matriz de resina compuesta en un grado casi igual que cuando se utilizan lámparas con intensidades de luz altas. Sin embargo, cuando la luz pasa a través de la masa del material de restauración, su intensidad disminuye de forma importante, disminuyendo así el potencial de curado. Este decremento da como resultado un escalonamiento del curado, de tal forma que disminuye desde la superficie hacia la parte interna. Este decremento en el curado se le conoce como "profundidad de curado" y tiene una influencia significativa tanto en las propiedades físicas como en las biológicas de la restauración. También se sabe que un ligero cambio en la intensidad de la luz de fotopolimerización provoca un cambio significativo en el grado de conversión de los materiales de restauración poliméricos.

Además de la matriz, el refuerzo y el agente de unión, existen otros factores que pueden alterar la profundidad de curado de los materiales poliméricos, entre los que se encuentran: intensidad de luz baja, modificaciones químicas en la composición del material, agentes retardadores de la polimerización, concentración del fotoiniciador, distribución espectral y el tiempo de exposición, entre otros. Los valores de profundidad de curado observados en esta investigación estuvieron en un intervalo de 1.1 a 3.00 mm (Tabla 15), lo cual puede ser atribuido a diferentes factores tales como la composición del refuerzo, la concentración y el tamaño de las partículas de refuerzo, así como a la composición de la matriz orgánica. La diferencia estadísticamente

significativa que se observó con F2 en comparación con los demás compómeros comerciales y con el experimental podría atribuirse, en parte, a las diferencias en concentraciones de refuerzo y de fase orgánica (Tabla 14). F2 obtuvo los valores de profundidad de curado mayores (3.00 mm), sin embargo sus valores de módulo en flexión son altos en comparación con los compómeros comerciales (13226 MPa) lo cual indica que el material es más rígido. Las observaciones mediante SEM (Figura 30) de F2 muestran que el tamaño de partícula del material es de 1 a 8 micras y corroboran estos resultados. Los materiales de restauración aquí evaluados tienen una composición similar a base de monómero de bis-GMA. Los materiales con partículas más pequeñas, AP, CF y FL (Figuras 27, 28 y 29) tienen un coeficiente de transmisión menor de luz y una menor profundidad de curado que los materiales con partículas de refuerzo mayores (F2), lo cual aparentemente se debe a una dispersión de la luz de activación en el material. La dispersión de la luz está relacionada con el tamaño de partícula del refuerzo y se sugiere que esta dispersión aumenta cuando el tamaño de partícula del refuerzo es la mitad de la longitud de onda de la luz de activación. Las fuentes de luz de activación comercialmente disponibles tienen un rango de longitud de onda pico de 450 a 500 nm; por lo tanto el tamaño de partícula que corresponde a una mitad de la longitud de onda es de aproximadamente 0.25 micras^{33, 81–84}.

Las propiedades mecánicas de los materiales están relacionadas con la morfología de las partículas inorgánicas. La resistencia a la flexión es una propiedad importante debido a que estos materiales son colocados dentro de la cavidad bucal, por lo que deben soportar cargas mecánicas complejas, las cuales pueden ser simuladas en condiciones in-vitro dentro de un laboratorio con el propósito de obtener una aproximación del comportamiento del material bajo diferentes cargas. En general, los compómeros con partículas cuasiesféricas, AP, CF, y FL (Figuras 27, 28 y 29) presentaron valores de módulo en flexión menores (Tabla 15) a las de los compómeros con partículas de forma irregular, F2 y EX (Figuras 30 y 23, respectivamente). Los

compómeros con partículas regulares, aquellos en los que las partículas tenían diferentes tamaños mostraron valores menores de módulo en flexión en comparación con los compómeros con partículas de mayor tamaño, en particular CF (7436.1 MPa). Los compómeros F2 y EX no reunieron los requerimientos establecidos en los estándares internacionales para la prueba de resistencia a la flexión, al contrario de AP, CF y FL (Tabla 15). Por otro lado, el compómero experimental, a pesar de tener partículas de forma homogénea cuasiesférica, presenta cierta falla en la unión matriz orgánica-refuerzo lo que provoca fallas en el material y bajos valores de resistencia a la flexión (42.07 MPa).

De igual forma, las propiedades de los materiales de restauración poliméricos como los compómeros y las resinas compuestas dependen de varios factores, relacionados con la matriz del polímero, las partículas de refuerzo y el agente de unión entre el refuerzo y la matriz. Asmussen et. al.¹² sugieren que propiedades como la resistencia a la tensión diametral, la resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad son influenciadas, en gran medida, por la composición del monómero. Los valores de resistencia a la flexión obtenidos en este estudio (Tabla 15) en algunos compómeros son similares a los obtenidos por Manhart et al.⁸⁵ quienes obtuvieron valores de resistencia a la flexión de 84 MPa para AP y de 31.1 MPa para F2. Las diferencias estadísticamente significativas observadas entre CF y FL, a pesar de tener la misma composición, podrían atribuirse a un mayor contenido de fase orgánica en FL. Las diferencias observadas entre FL y F2 podrían atribuirse a que, como es bien sabido, la resistencia a la flexión aumenta cuando el Bis-GMA o TEGDMA son reemplazados por UDMA; mientras que cuando el Bis-GMA es reemplazado por TEGDMA, la resistencia a la flexión disminuye, lo cual podría ser explicado por el grado de conversión de la matriz y debido a que el UDMA es un poliuretano. Además, FL presenta un mayor contenido de matriz orgánica que los otros tres sistemas, lo que provoca una menor rigidez en el material^{11, 86}. De igual forma, se sabe que la resistencia a la flexión es predominantemente

afectada por el volumen del refuerzo y, en segundo lugar, por el grado de polimerización⁸⁷.

La Odontología actual, pretende que las restauraciones a base de polímero funcionen dentro de un ambiente complejo de fluidos bucales y alimentos, temperatura variable y esfuerzos mecánicos. Algunos estudios^{25, 27, 88} han sugerido que la presencia de fluido bucal afecta en la sensibilidad dentaria debido a una reducción en el módulo de elasticidad. Por otro lado, otros estudios realizados en resinas compuestas encontraron que la absorción acuosa tiene un efecto negativo en las propiedades mecánicas, disminuyendo los esfuerzos y la resistencia a la fractura en casi 30 %. Kalachandra et al.²⁶, encontraron que la absorción acuosa de los materiales de restauración a base de polímeros depende de un mecanismo de difusión interfacial gradual, así como también que la absorción acuosa disminuye con el uso de un agente de unión, como los alcoxiorganosilanos, adecuado. De igual forma, se ha observado que las variaciones en la absorción acuosa dentro de la interfaz matriz-refuerzo, probablemente dependan de la naturaleza de las partículas de refuerzo, del uso de agentes de acoplamiento y del método de polimerización.

Bertacchini et al⁸⁹ indican que la variación en la absorción acuosa en la interfaz depende de varios factores como: a) naturaleza de las partículas de vidrio, las cuales tienen la capacidad de mojarse con el agua, absorbiendo más agua que las resinas compuestas, b) el uso de agentes de acoplamiento efectivos entre el refuerzo y la matriz, como en el caso de las resinas compuestas y los compómeros, brinda una resistencia a la hidrólisis que evita la absorción acuosa a través de la interfase. La reacción de polimerización en los ionómeros de vidrio modificados con resina (compómeros) produce una estabilidad aún mayor y un material que es más resistente a la desintegración en agua. Sin embargo, otros autores⁸⁸ mencionan que el agua tiene dos efectos principales en estos materiales. En primer lugar, el agua se difunde a través de los especímenes y actúa principalmente como un plastificante, reduciendo su resistencia a la flexión y su dureza. Este efecto, sin embargo, es

reversible y una vez que el exceso de agua es eliminado, los valores de resistencia a la flexión y dureza aumentan. En segundo lugar, el agua también disuelve parcialmente los componentes de los cementos y en consecuencia, la red de los ionómeros de vidrio modificados con resina (compómeros) se altera, lo cual podría inferirse que da como resultado una ligera disminución en la resistencia a la flexión y en la dureza. Sin embargo, los cambios observados en agua destilada (como es el caso de este estudio) no necesariamente se llevan en un modo similar dentro de la cavidad bucal. Probablemente los efectos del agua en las restauraciones dentales se minimiza por la presencia de sales y proteínas en la saliva.

Los efectos clínicos de la contracción por polimerización pueden disminuirse utilizando una técnica de colocación adecuada. Sin embargo, el uso de técnicas para reducir la contracción por polimerización no puede ser comparado con el desgaste y la degradación que sufren estos materiales. Cuando los materiales polimerizan tienen varias interacciones con la atmósfera bucal. La principal interacción ocurre cuando el agua que se extiende dentro de la matriz, da como resultado dos fenómenos. En algunos polímeros, el agua disolverá los monómeros hidrofílicos sin reaccionar, los cuales contribuirán a lograr una mayor contracción del material y a que a su vez pierda peso. El segundo fenómeno se produce debido a que la sorción acuosa da como resultado una expansión del material y un aumento de peso. Este fenómeno puede permitir cierta relajación en las fuerzas presentes dentro de la matriz durante el fenómeno de contracción por polimerización. Martin et al.²⁵, determinaron que las resinas hidrofílicas como el HEMA absorben más agua y presentan una mayor expansión que las resinas compuestas hidrofóbicas, las cuales presentan una menor expansión higroscópica y relajación. Por lo tanto, el volumen de agua absorbido por un material se basa en el contenido de grupos hidrofílicos. De igual forma, se observó que el volumen de refuerzo que ocupa el volumen total del material determinará la cantidad de resina en la matriz y la capacidad resultante del material polimérico para absorber agua. Los materiales utilizados como restauración tienen una mayor área expuesta a los

fluidos bucales, por lo que absorberán más agua que los materiales empleados como recubrimientos o bases. A partir de los termogramas obtenidos en este estudio (Figuras 36 a 40), se sabe que AP tiene 67% v/v de refuerzo, CF tiene 71% v/v, FL presenta 60% v/v, F2 tiene 67% v/v y el compómero experimental presenta 60% v/v. El hecho de que F2 haya obtenido valores de absorción y sorción acuosa mayores que los demás compómeros podría atribuirse al tipo, tamaño y homogeneidad del refuerzo. El compómero experimental obtuvo valores de absorción acuosa similares a los compómeros comerciales, que entran en los requerimientos de las especificaciones internacionales (Tabla 15).

De igual forma, los valores de solubilidad muestran diferencias estadísticamente significativas entre FL y CF (6.30 y 0.0 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, respectivamente), debido a que a pesar de que tienen una composición similar, FL presenta un mayor contenido de matriz, lo cual estimula la generación de una mayor solubilidad de las partículas inorgánicas. Por otro lado, AP, FL, EX y F2 obtuvieron valores de solubilidad mayores en comparación con los requerimientos internacionales (< a 5 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$), lo cual podría atribuirse a la capacidad de la matriz de la resina para absorber a las moléculas de agua, así como a la naturaleza de ciertos compómeros de presentar una reacción de endurecimiento en dos etapas. Es bien sabido⁸⁹ que las terminaciones metacrilato permiten a la molécula polimerizar tanto con dichas moléculas como con otras cadenas poliméricas presentes en la matriz.

Chen et. al.⁹⁰ estudiaron el comportamiento del encogimiento por polimerización en compómeros. A partir de este estudio, se observa que para AP (2.40%) y CF (2.60%) estos valores son similares a los obtenidos en este estudio (2.72% y 2.73%, respectivamente).

La contracción por polimerización y la velocidad de contracción afectan el desempeño de los materiales a base de polímeros, incluyendo a las resinas dentales. La reacción de polimerización, el tamaño de las moléculas de

monómero y su impedimento estérico afectan la contracción por polimerización. En general, la contracción normal provocada por la reacción de polimerización de los monómeros acrílicos se reduce con la presencia del refuerzo en el material, su tamaño de partícula y la distribución de las partículas de refuerzo en la fase orgánica. Sin embargo, la contracción de la matriz provoca esfuerzos permanentes en la interfaz partícula-matriz (conocidos como esfuerzos interfaciales residuales) debido a que el refuerzo es rígido y no se contrae como resultado de la contracción por polimerización. Eventualmente, estos esfuerzos debilitan la interfase creando fisuras y microfiltración después de aplicar el material de restauración polimérico. Además, la falta de mojado de las partículas de refuerzo por la resina también promueve la formación de sitios de concentración de esfuerzos en la interfaz matriz-partícula, debilitando el material y acelerando la presencia de microfiltración⁹¹.

Es bien sabido que las fallas interfaciales resina/diente están directamente relacionadas con la contracción por polimerización⁹². Este efecto puede ser principalmente explicado en términos de los esfuerzos interfaciales provocados por la contracción de la resina en las superficies dentales con geometrías planas. Sin embargo, en ausencia de superficies dentales, como es el caso de este estudio, las interfaces principales fueron aquellas formadas entre las partículas de refuerzo y la matriz orgánica. Bajo estas condiciones, el encogimiento por polimerización produce una fuerza compresiva sobre las partículas inorgánicas que se oponen a los esfuerzos de desprendimiento en la interfase.

Lovestead et. al.⁹³ mencionaron que la terminación controlada mediante la difusión de la reacción se caracteriza por eventos de terminación que dependen de la frecuencia de la propagación. Eventualmente, durante la conversión de los dobles enlaces, el mecanismo de propagación también es controlado mediante difusión, y se observa una autodesaceleración denotada por una rápida disminución de la rapidez de polimerización. Como se observa

en la Figura 18, el perfil de la contracción por polimerización se asemeja a un perfil de conversión vs. tiempo (de los dobles enlaces) en la polimerización de radicales libres de la mayoría de los monómeros acrílicos. Existen cuatro regiones distintivas. Inicialmente, existe un tiempo de activación (iniciación de la reacción), en este caso aproximadamente 4 s, en donde la contracción y la velocidad de contracción son cero. La contracción comienza con la polimerización (pendiente 1). Posteriormente, la contracción por polimerización aumenta (cambio de pendiente 1 a 2). Este codo corresponde a la formación de microgeles. Durante los siguientes 15 s, la contracción de polimerización es constante (pendiente 2) y representa la etapa de propagación de la reacción. El siguiente codo (cambio de pendiente 2 a 3) corresponde al punto gel (solidificación del material). Después de la gelificación, la reacción entra en la etapa de terminación (35 – 90 s), en donde la contracción de polimerización es baja pero constante. Finalmente, ocurre un post-curado después de 110 s (pendiente 4).

La Figura 41a representa el comportamiento cinético de FL y EX y se puede observar que la polimerización de EX inició 4s después que F2. Este comportamiento se observa más claramente en la Figura 41b, en donde se muestra que la polimerización de los compómeros comerciales inició casi al mismo tiempo (5 s), mientras que el compómero experimental comenzó a los 8s.

Cuando la reacción se lleva a cabo por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero final, la autodesaceleración da como resultado una conversión limitada de dobles enlaces que depende de la química y la funcionalidad del polímero. El incremento en la viscosidad y la disminución posterior de la difusión de las especies reaccionantes durante la polimerización del monómero multivinílico provoca efectos de transferencia de masa y una cinética dependiente de la longitud de la cadena. Además de que la movilidad es un fenómeno dependiente, la formación del ciclo y la transferencia de cadena, también afectan la cinética de polimerización. Muchos de estos

fenómenos dan como resultado velocidades de polimerización, conversión de dobles enlaces y temperatura que varían dentro de una muestra, así como en función de la conversión. La contracción de los monómeros de dimetacrilato durante la polimerización está directamente relacionada con el número de dobles enlaces presentes por peso molecular. Los pesos moleculares de los dimetacrilatos estudiados son bis-GMA > UDMA > TEGDMA y, por lo tanto, el bis-GMA tiene el número menor de dobles enlaces por unidad de peso, dando como resultado la menor contracción por polimerización. En otras palabras, el número de dobles enlaces utilizado por unidad de peso durante la polimerización determina la magnitud de la contracción por polimerización ⁹⁴.

Berchtold et. al.⁹⁵ mencionaron que debido a la naturaleza de entrecruzamiento de los monómeros (meta)acrilato multifuncionales, la cinética muestra limitaciones en cuanto a la difusión, aún durante las primeras etapas de la reacción. Inicialmente, la rapidez aumenta drásticamente debido al proceso de terminación de difusión controlado, que provoca una autoaceleración. Al progresar la reacción, la reacción de propagación también es limitada por la difusión y la rapidez de polimerización disminuye sustancialmente en un fenómeno comúnmente referido como autodesaceleración. Además, la terminación provocada por el movimiento segmental de los macroradicales, eventualmente se suprimen, y el proceso de terminación frecuentemente se convierte en un proceso de difusión de reacción controlado. En el momento en que domina una terminación por reacción de difusión controlada, los radicales libres se unen, por medio de propagación, mediante dobles enlaces sin reaccionar para facilitar la terminación. Durante las primeras etapas de la polimerización, la resina fluye reduciendo los esfuerzos interfaciales residuales por medio de un mecanismo de relajación de esfuerzos. Las propiedades de flujo dependen de la viscosidad, que en este caso, depende de la flexibilidad molecular. La viscosidad del bis-GMA es mucho mayor que la del TEGDMA debido a que tiene mucha menor flexibilidad molecular por la presencia de un anillo aromático. Por lo tanto, requiere de una mezcla previa con un monómero diluyente dimetacrilato para reducir la

viscosidad con el propósito de incorporar al refuerzo y convertirlo en una resina compuesta de restauración útil en Odontología. El TEGDMA, y más recientemente el UDMA, se utilizan como diluyentes del bis-GMA. Se ha reportado que la viscosidad del UDMA es menor y que muestra mayor flexibilidad de unión. Las resinas compuestas comerciales a base de bis-GMA también contienen TEGDMA o UDMA¹¹. En general, los resultados de contracción por polimerización obtenidos en este estudio son consistentes con los hallazgos de otros estudios. Los valores de contracción por polimerización de los compómeros valorados en este estudio estuvieron en un intervalo de 3.40% para EX y 2.59% para F2.

Como mencionó Andrzejewska⁹⁶, la cinética de la formación de la red muestra características especiales que surgen de la participación de un monómero multi-insaturado (bis-GMA, UDMA, etc.) y se complica por otros factores no observados en las polimerizaciones lineales. De igual manera, la forma en que ocurre la terminación en el sistema de entrecruzamiento de polimerización, dependerá principalmente del grado de conversión de los dobles enlaces y de las condiciones de la reacción, incluyendo la estructura del monómero, la temperatura, etc. Debe resaltarse, sin embargo, que debido a que la terminación bimolecular es irreversible, los radicales eliminados por el proceso monomolecular pueden reactivarse por un incremento en la movilidad de la red, e.g., incremento en la temperatura. Una vía alterna para la terminación, cuando la terminación bimolecular está fuertemente suprimida, es cuando la transferencia de cadena está involucrada. El coeficiente de la rapidez de propagación permanece relativamente constante hasta que se alcanza una conversión mayor y la difusión del monómero disminuye significativamente.

El encogimiento por polimerización en los materiales evaluados se midió *in vitro*, o en ausencia del medio bucal (humedad). Es bien sabido que los monómeros ácidos son neutralizados por el agua en las últimas etapas de la reacción de polimerización. Por lo tanto, la rapidez de contracción fue determinada sin la reacción de neutralización realizada por el agua²⁵. En

comparación con las resinas compuestas híbridas convencionales, el monómero bifuncional de los compómeros es capaz de reaccionar simultáneamente con los metacrilatos mediante la polimerización de radicales libres y por la reacción de neutralización ácido-base con cationes liberados de las partículas de vidrio por la acción del agua. Se ha reportado^{97, 98} que debido a que los compómeros sufren más absorción acuosa que las resinas compuestas híbridas, podría presentarse una compensación de la contracción por polimerización mediante expansión higroscópica de los compómeros^{99, 100}. Sin embargo, como en todo material activado por medio de luz, una gran proporción de la contracción ocurre durante los primeros 25 segundos después de haber activado la luz, aunque el ambiente es casi seco, como se muestra en las Figuras 41a y 41b. Los problemas asociados con la pérdida de adhesión generalmente comienzan durante esta etapa temprana de polimerización^{85, 101}. Por otro lado, se infiere que el nivel de los esfuerzos interfaciales es dependiente de la conversión de la reacción, la rigidez de la resina y su habilidad para fluir previa a la gelación^{20, 22, 102}.

Los estudios termogravimétricos (Figuras 36 a 40) indican que AP Y F2 tienen aproximadamente la misma cantidad de matriz orgánica (33%), mientras que CF presenta el valor menor (29%) entre los materiales evaluados y FL el mayor (40%). La contracción por polimerización disminuye cuando el contenido de refuerzo aumenta, e.g., el compómero CF con 71% de contenido de refuerzo muestra una contracción por polimerización de 2.73%. FL presenta el menor contenido de refuerzo (60%) con una contracción por polimerización de 3.34%, mientras que AP y F2 tienen un contenido de refuerzo del 67% y su velocidad de contracción es aproximadamente la misma ~2.6%. Este mismo fenómeno sucede con EX.

La rapidez de contracción (RC), definida en la ecuación 4 de la sección 7.7.7.2.2 disminuye cuando el contenido de refuerzo aumenta, (Gráfica 8). AP, F2 y CF tienen aproximadamente la misma velocidad de contracción y casi la misma cantidad de matriz (33, 33 y 29 %, respectivamente) (Tabla 14).

Estos compómeros mostraron una menor velocidad de contracción que FL, y EX, sin embargo, FL y EX tienen un contenido menor de refuerzo.

10. CONCLUSIONES

Las propiedades de los materiales dentales poliméricos dependen de varios factores relacionados con la matriz polimérica, las partículas de refuerzo y el agente de unión entre ellos. El desarrollo de nuevos materiales con tecnología nacional es un paso indispensable en las ciencias odontológicas, así como también el trabajo interdisciplinario.

Considerando los objetivos e hipótesis de esta investigación, se puede concluir que en primer lugar, se logró sintetizar y caracterizar la molécula de bis-GMA, y su posterior mezcla con el monómero TEGDMA, un iniciador y un agente de transferencia de cadena que fue utilizada como matriz orgánica del material tipo compómero. En segundo lugar se logró sintetizar y caracterizar un refuerzo a base de flúor-alúmino-silicato de calcio a partir de algunas bases experimentales utilizando tecnología nacional en ambos casos. En cuanto a la etapa de silanización, se logró silanizar a las partículas de refuerzo; sin embargo, este método no aseguró la obtención de una unión íntima entre las partículas de refuerzo y la matriz orgánica del material tipo compómero. De igual forma, se logró obtener un material tipo compómero (experimental) con características adecuadas en cuanto a consistencia y manipulación con una proporción de 60% de matriz y 40% de refuerzo.

La tercera etapa de este trabajo experimental, caracterización y evaluación de compómeros comerciales, así como la comparación de los valores de propiedades mecánicas y físicas de éstos con el compómero experimental

arrojó resultados importantes. El compómero experimental no cumple en su totalidad con los requerimientos establecidos por la norma internacional A.D.A no. 27. Sin embargo, con algunas modificaciones en la técnica de silanización las propiedades de este material experimental podrían mejorarse significativamente.

Entre los resultados más importantes que se obtuvieron a partir de este trabajo son los resultados de encogimiento por polimerización y rapidez de contracción. El compómero experimental y el compómero comercial Compoglass Flow reaccionan muy rápido y muestran los valores mayores tanto de contracción por polimerización como de rapidez de contracción entre los compómeros. En este sentido, se considera que el compómero experimental es un sistema adecuado debido a que sus valores son similares a los de un material comercial. Se podría inferir que si se incrementa el contenido de refuerzo en el material experimental, su valor de encogimiento por polimerización disminuirá, haciéndolo un mejor sistema.

Finalmente, puede agregarse que la realización de este trabajo forma parte de los primeros intentos dentro del campo de los materiales dentales por desarrollar materiales de alta calidad con tecnología nacional que cuenten con datos fidedignos obtenidos a partir de técnicas de caracterización.

11. REFERENCIAS

1. O'Brien. Dental Materials and their Selection. Quintessence Books. Tercera edición, E.U.A., 2002.
2. Min W. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. *Biomaterials*, 2003;24:13:2133-51.
3. Smith B, Wright P, Brown D. An Introduction to the general properties of dental materials. *The Clinical Handling of Dental Materials*. McGraw-Hill Interamericana. Segunda edición, EUA, 1996:1-12.
4. Frederick H. Silver. *Biomaterials, Medical Devices and Tissue Engineering. An Integrated Approach*. Chapman and Hall. Primera edición, Londres, 1994.
5. Guzmán H. *Biomateriales Odontológicos de Uso Clínico*. CAT Editores Ltda. Colombia, 1990:170-178
6. Kalachandra S, Taylor D. Polymeric materials for composite matrices in biological environments. *Polymer*, 1993; 34:778-81.
7. Bowen R.L. Effect of particle shape and size distribution in a reinforced polymer. *The Journal of the American Dental Association*, 1964; 69:481-495.
8. Bronzino JD. *Biomaterials: Principles and Applications*. Editado por Joon B. Park. CRC Press. E.U.A., 2003.
9. Craig RG, Powers J M. *Restorative Dental Materials*. Editorial Mosby. Décimo primera edición. E.U.A., 2002.
10. Bowen R.L. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *The Journal of the American Dental Association*, 1963; 66:71-78.
11. Kalachandra S. et al. Influence of Hydrogen Bonding on Properties of BIS-GMA Analogues. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1997; 8:283-86.
12. Asmussen E, Peutzfeldt. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dental Materials*, 1998; 14:51-56.
13. Nakabayashi N. Dental biomaterials and the healing of dental tissue. *Biomaterials*, 2003; 24-13:2437-39.
14. González-Benito J., Aznar B. Microstructural and wettability study of surface pretreated glass fibers. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999; 92-93: 129-134.
15. Park Y, Chae K, Rawls H. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dental Materials*, 1999; 15:120-127.

16. St-Georges AJ, Swift EJ, Thompson JY, Heymann HO. Irradiance effects on the mechanical properties of universal hybrid and flowable hybrid resin composites. *Dental Materials* 19; 2003:406-416.
17. Matsumara H. Dental Adhesives (for alloys and ceramics). *Polymeric Materials Encyclopedia*. J. Salomone. CRS Press, 1993.
18. Arikawa H, Fuji K, Kanie T, Inoue K. Light transmittance characteristics of light cured composite resins. *Dental Materials*, 1998; 14:405-411.
19. Lovell LL, Elliott J, Stansbury J, Bowman C. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dental Materials*, 2001;17:504-511.
20. Chen H, Manhart R, Kunzelmann K. Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins. *Dental Materials*, 2001;17:253-259.
21. Watts D, Cash A. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light cured materials: method development. *Dental Materials*, 1991:39-45.
22. Davidson C, Feilzer A. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restorations. *Journal of Dentistry*, 1997; 25:6:435-440.
23. Santos C., Santos GC, Nagem H, Mondelli R, El-Mowafy O. Effect of light curing method on volumetric polymerization shrinkage of resin composites. *Operative Dentistry*, 2004; 29-2:157-161.
24. Dhabi K, Braden M. Thermal expansion of glassy polymers. *Biomaterials*, 1992; 13:14:1043-46.
25. Martin N, Jedyakiewicz N. Measurement of water sorption in dental composites". *Biomaterials*, 1998; 19:77-83.
26. Kalachandra S, Wilson T. Water sorption and mechanical properties of light cured proprietary composite tooth restorative materials. *Biomaterials*, 1992; 13:2:105-109.
27. Musanje L, Darvell B. Aspects of water sorption from the air, water and artificial saliva in resin composite restorative materials. *Dental Materials*, 2003; 19:414-422.
28. Bros T, Ganor Y, Belov I, Pilo R. Analysis of strength properties of light-cured composites. *Dental Materials*, 1999; 15:174-79.
29. Miyazaki M, Oshida Y, Moore B, Onose H. Effect of light exposure on fracture toughness and flexural strength of light-cured composites. *Dental Materials*, 1996; 12:328-332.
30. Lohbauer U, Von der Horst T, Frankenberger R, Krämer R, Petschelt A. Flexural fatigue behavior of resin composite dental restoratives. *Dental Materials*, 2003; 19:435-440.

31. Cadwick R. Thermocycling – the effects upon the compressive strength and abrasion resistance of three composite resins. *Journal of Oral Rehabilitation*, 1994; 21:533-543.
32. Peutzfeldt A, Asmussen E. Modulus of resilience as predictor for clinical wear of restorative resins. *Dental Materials*, 1992; 8:146-148.
33. Kawaguchi M, Fukushima T, Miyazaki M. The Relationship between cure depth and transmission Coefficient of Visible-light-activated Resin Composite. *Dental Research*, 1994; 73:2:516-521.
34. Lloyd C, Scrimgeour S, Chudek J, Mackay R, Hunter G, Pananakis D, Abel E. Determination of the depth of cure for VLC composites by nuclear magnetic resonance microimaging. *Dental Materials*, 1994; 10:128-133.
35. Lohbauer U, Walker J, Nikolaenko S, Werner J, Clare A, Petschelt A, Greil P. Reactive fibre reinforced glass ionomer cements. *Biomaterials*, 2003; 24:17:2901-2907.
36. Forsten L. Fluoride Release and uptake by glass-ionomers and related materials and its clinical effect. *Biomaterials*, 1998; 19:503-508.
37. Ferracane JL. *Materials in Dentistry. Principles and Applications*”. Ed. Lippincott Williams and Wilkins. Segunda edición, E.U.A., 2001.
38. Wilson AD, Kent BD, Clinton D, Miller RP. The formation and microstructure of dental silicate cements. *Journal of Material Science*, 1972; 7:220-238.
39. Andaló L, Costa C, De Valor N. et. al. The short-term in situ model to evaluate the anticariogenic potencial of ionomeric materials. *Journal of Dentistry*, 2005:1-7.
40. Wilson AD, McLean JW. *Glass Ionomer cement*”. Quintessence Books. Berlín, 1998.
41. Cefaly D, Seabra B, Tapete C, Taga E, Valera F et. al. Effectiveness of surface protection of resin modified glass ionomer cements evaluated spectrophotometrically. *Operative Dentistry*, 2001; 26:401-405.
42. Bertacchini S, Abate F, Blank ., Baglieto M, Macchi R. Solubility and fluoride release in ionomers and compomers. *Dental Materials*, 1999; 30:3.
43. Blesa M, Morondo P, Regazzoni A. *Chemical Dissolution of Metal Oxides*. CRC Press, 1994.
44. De Maeyer E, Verbeeck R, Vercruyse C. Reactivity of Fluoride-containing calcium aluminosilicate Glasses Used in Dental Glass-Ionomer cements. *Journal of Dental Research*, 1998; 77:12:2005-2001.
45. Cook W. et al. Structure and Properties of Methacrylate based dental restorative materials. *Biomaterials*, 1985;5:357-361.

46. El-Kalla, García-Godoy F, Mechanical Properties of Compomer Restorative Materials, *Operative Dentistry*, 1999; 24:2-8.
47. Yap A, Chung S, Chow W, Tsai K, Lim C. Fracture resistance of compomer and composite restoratives. *Operative Dentistry*, 2004; 29:1:29-34.
48. Kusunoki M, Kazuo I, Hisashi H. Marginal adaption of commercial compomers in dentin cavity, *Dental Materials Journal*, 1998; 17:4:321-327.
49. Eliades G, Kakaboura A, Palaghias G. Acid-base reaction and fluoride release profiles in visible light-cured polyacid-modified composite restoratives (compomers). *Dental Materials*, 1998; 14:57-63.
50. Kusunoki M, Kazuo I, Hisashi H. Marginal adaption of commercial compomers in dentin cavity. *Dental Materials Journal*, 1998; 17:4:321-327.
51. Glasspoole E, Erickson R, Davidson C. Effect of enamel pretreatments on bond strength of compomer. *Dental Materials*, 2001; 17:402-408.
52. Christensen GJ. Compomers vs. Resin-Reinforced Glass Ionomers. *Journal of the American Dental Association*, 1997; 128:4:479-80.
53. Gladys S, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Marginal adaption and retention of glass-ionomer, resin-modified glass-ionomers and a polyacid-modified resin composite in cervical Class V lesions. *Dental Materials*, 1998; 14:294-306.
54. Prati C, S. Chersoni, L. Cretti, G. Montanari. Retention and marginal adaption of a Compomer placed in non-stress-bearing areas used with the total etch technique: A 3 year retrospective Study. *Clinical Oral Investigation*, 1998; 2:168-173.
55. Croll T, Helpin M, Donly K. Multi-colored dual-cured compomer. *Pediatric Dentistry*, 2004;26:3.
56. Abate P, Polack M, Macchi R. Barcoll hardness of resin-modified glass-ionomer cements and a compomer. *Quintessence International*, 1997; 28:5:345-348.
57. Ferrari, Vichi A, Mannocci F, Davidson C. Sealing ability of two compomers applied with and without phosphoric acid treatment for Class V restorations in vivo. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 1998; 79:2:131-135.
58. Cortés O, García C, Pérez L, Bravo L. A comparison of the bond strength to enamel and dentin of two compomers: An in vitro study. *Journal of Dentistry for Children*, 1998; 29-31.
59. Geurtsen W, Leyhausen G, García-Godoy F. Effect of storage media on the fluoride release and surface microhardness of four polyacid-modified composite resins (compomers). *Dental Materials*, 1999; 15:196-201.

60. Levallois B, Fovet Y, Lapeyre L, Yves Gal J. In vitro fluoride release from restorative materials in water versus artificial saliva medium (SAGF). *Dental Materials*, 1998; 14:441-47.
61. American Dental Association. Specification No. 27.
62. Walshaw PR, McComb D. SEM Evaluation of the Resin-Dentin Interface with Proprietary Bonding Agents in Human Subjects. *Journal of Dental Research*, 1994; 73:5:1079-87.
63. Yacamán MS, Reyes J. "Microscopía Electrónica, Una visión del Microcosmos. Fondo de Cultura Económica. México, 1995.
64. Abraham RJ, Fisher J, Loftus P. Introduction to NMR Spectroscopy. Wiley, Chichester, 1998.
65. Akkitt JW. NMR and Chemistry. An Introduction to Modern NMR Spectroscopy. Chapman & Hall, tercera edición. Londres, 1992
66. Imazato S, McCabe J, Tarumi H, Ehara A, Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dental Materials*, 2001; 17:178-183.
67. Shella MS, et. al. Studies on the Synthesis of a Methacrylate Based Dental Restorative Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987; 2.
68. Sandner B, Schreiber R. Catalysis and Kinetics of the Addition Reaction of Methacrylic Acid and 2,2-bis 4-(2,3-epoxypropoxy)phenylpropane. *Makromol Chem*, 1992; 193:2763-70.
69. Lee H, Neviel K. Handbook of Epoxy Resins. Editorial Mc Graw-Hill. EUA, 1967.
70. Levenspiel. El minilibro de los reactores químicos. Editorial Reverté, España. 1987.
71. Sandner B, Baudach S, Davy KWM, Braden M, Clarke RL. Synthesis of BISGMA derivatives, properties of their polymers and composites. *J Mater Sci* 1997; 8:39-44.
72. Ahn KD, Chung CM, Kim YH. Synthesis and Photopolymerization of Multifunctional Methacrylates Derived from Bis-GMA for Dental Applications. *J Appl Polym Sci* 1999; 71:2033-7.
73. Kent BE, Lewis BG. Glass-ionomer Cement Formulation I: The preparation of novel fluoroaluminosilicate glasses high in fluorine. *J. Dent Res*, 1979; 58:1607-19.
74. Crisp S, Kent BE. Glass-ionomer Cement Formulation II: The synthesis of novel polycarboxylic acids. *J. Dent Res*, 1980;59:1055-63.
75. Alvarez-Gayosso C, Barceló-Santana F, Guerrero-Ibarra J, Sáez-Espínola G, Canseco-Martínez MA. Calculation of contraction rates due to shrinkage in light-cured composites. *Dent Mat*, 2004;20:228-35.

76. Pouchert Ch J. The Aldrich Library of FTIR Espectra. Aldrich Chemical Company. Primera edición, Volumen 2, 119.
77. Latorre-García M, Álvarez-Gayosso C, Barceló-Santana F, Vera-Graziano R. Study of shrinkage-strain and contraction rates of commercial and experimental compomers. Dent Mat. En prensa
78. Hansen EK. Visible light-cured composite resins: polymerization contraction, contraction pattern and hygroscopic expansion. Scandinavian Journal of Dental Research, 1982; 90:329-335.
79. Water absorption, dimensional changes and radial pressure in resin matrix dental restorative materials. McCabe JF. Biomaterials 25 issue 18 (2004):4001-4007.
80. Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW Jr. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. Operative Dentistry, 1994; 19:26-32.
81. Caughman WF, Caughman GB, Siflett RA, Rueggeberg FA, Schuster GS. Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites. Biomaterials, 1991; 12: 737-740.
82. Ferracane JL, Aday P, Matsumoto H, Marker V. Relationship between shade and depth of cure light for light-activated dental resin composites. Dent Mat, 1986; 2:80-84.
83. McCabe JF, Carrick TE. Output from visible-light activation units and depth of cure of light-activated composites. J Dent Res, 1989; 68:1534-39.
84. Venhoven BAM, De Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. Biomaterials 17 (1996) 2313-2318, 1996.
85. Manhart J, Ilie N, Dullin P, Draegert U, Chem HY, Kunzelmann KH, Hickel R. Flexure mechanical properties of compomer materials. J Dent Res, 2001; 80.
86. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. J. Biomed Mater Res, 1986; 20:121-131.
87. Miyazaki M, Oshida Y, Moore B, Onose H. Effect of light exposure on fracture toughness and flexural strength of light-cured composites. Dental Materials, 1996; 12:328-332.
88. Cattani-Lorente MA, Dupuis V, Payan J, Moya F, Meyer JM. Effect of water on the physical properties of resin-modified glass ionomer cements. Dent Mat, 1999; 15:71-78.
89. Kalachandra S, Kusy RP. Comparison of water sorption by methacrylates and dimethacrylates monomers and their corresponding polymers. Polymer, 1991; 32:2428-2434.

90. Chen HY, Manhart J, Kunzelmann KH, Hickel R. Polymerization contraction stress in light-cured compomer restorative materials. *Dent Mater* 2003; 19:597–602.
91. Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY, Hickel R. Mechanical properties and wear behaviour of light-cured packable composite resins. *Dent Mater* 2000;16:33–40.
92. Abdalla A, Alhadainy H, Garcia-Godoy F. Clinical evaluation of glass ionomers and compomers in Class V carious lesions. *Am J Dent* 1997;10:18-20.
93. Lovestead TM, O'Brien AK, Bowman CN. Models of multivinyl free radical photopolymerization kinetics. *J Photochem Photobio* 2003;159:135-43.
94. Tilbrook DA, Clarke RL, Howle NE, Braden M. Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I. *Biomaterials*, 2000; 21:1743–53
95. Berchtold KA, Lovell LG, Nie J, Hacıoglu B, Bowman CN. The significance of chain length dependent termination in cross-linking polymerizations. *Polymer* 2001; 42:4925-29.
96. Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog Polym Sci* 2001;26:605-65.
97. Young AM, Rafeeka SA, Howlett JA. FTIR investigation of monomer polymerisation and polyacid neutralisation kinetics and mechanisms in various aesthetic dental restorative materials. *Biomaterials* 2004;25:823-3
98. Meyer JM, Cattani-Lorente MA, Dupuis V. Compomers: between glass-ionomer cements and composites. *Biomaterials* 1998;19:529–39.
99. Attin T, Buchalla W, Kielbassa AM, Hellwig E. Curing shrinkage and volumetric changes of resin-modified glass ionomer restorative materials. *Dent Mater* 1995;11:1–4.
100. Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Relaxation of polymerization contraction shear stress by hygroscopic expansion. *J Dent Res* 1990;69:36–9.
101. Dauvillier BS, Aarnts MP, Feilzer AJ. Developments in shrinkage control of adhesive restoratives. *J Esthet Dent* 2000;12:291–9.
102. Dauvillier BS, Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Visco-elastic parameters of dental restorative materials during setting. *J Dent Res* 2000;79:818-23.
103. Campbell D, White JR. "Polymer Characterization, Physical Techniques". Ed. Chapman and Hall. Londres, 1998.
104. Crompton TR. *Practical Polymer Analysis*". Editorial Plenum Press, E.U.A., 1993.
105. Mitchell J. *Applied Polymer Analysis and Characterization Recent Developments in Techniques, Instruments, Problem Solving*. Hanser Publishers. Alemania, 1987.

APÉNDICE I. Técnicas de Análisis

A. Difracción de Rayos-X

Existen dos tipos de difracción de rayos-X. La difracción de rayos-X y la difracción en ángulo pequeño, SAXD. La difracción de rayos-X, WAXD, es el método tradicional para la determinación de la estructura cristalina, el grado de orientación principal de los cristales en las muestras policristalinas y, en algunos casos la orientación de las cadenas en los polímeros.

La otra técnica de rayos-X, SAXD, permite estimar el tamaño de grano o de partícula y el ancho de los cristales lamelares de polímeros.

Hay varias técnicas de WAXD que aprovechan la manera en las que la fuente de rayos-X, la muestra y el sistema de detección de los rayos-X pueden ordenarse. Su elección depende de las características estructurales de la muestra seleccionada y de la información que se desea obtener.

Los rayos-X son producidos mediante el bombardeo de un blanco metálico con electrones de alta energía. Los electrones son emitidos por un filamento caliente mantenido a un potencial negativo alto (generalmente 20-60 kV). Los electrones emitidos son acelerados hacia el blanco mantenido a potencial a tierra. Estos componentes son montados dentro de un tubo al vacío para evitar la dispersión de los electrones por los átomos de gas en su camino del filamento al blanco. Cuando un electrón de alta energía impacta el blanco, es dispersado muchas veces y se producen fotones. Una amplia fracción de ellos tiene energías dentro del rango de los rayos-X, y forman una distribución continua de energías (y por lo tanto, longitudes de onda).

Sin embargo, un segundo proceso, que es más importante para el propósito de generar rayos x con propósitos analíticos, ocurre cuando el electrón bombardeante emite un electrón de una capa interna del átomo blanco. El

resultado es que una porción sustancial del espectro total de rayos-X emitido por el blanco tendrá energías particulares ligeras que son características de los elementos presentes en el objetivo.

Idealmente, la fuente de rayos x debe contener sólo una longitud de onda (monoenergética), de tal forma que los blancos estén fabricados de un solo elemento, siendo los más populares de cobre, hierro, cobalto y cromo. Los rayos-X generados salen del tubo a través de una ventana transparente al componente deseado.

Los rayos-X se dirigen hacia la muestra y al entrar en ella se difractan. La difracción producida depende del tipo de red cristalina y de la composición elemental. Los rayos-X difractados se detectan por medio de dispositivos que permiten medir la intensidad y el ángulo de difracción. Otras técnicas utilizan películas fotográficas que al revelarlas solamente permiten medir el ángulo de difracción¹⁰³⁻¹⁰⁵.

APÉNDICE II. Resultados de Caracterización por medio de Difracción de Rayos-X

Para su análisis, todas las muestras fueron colocadas en un difractómetro D8 Bruker ABX Advance con un ángulo theta de 2 a 70°, con un paso de 0.10 cada 0.6 s a temperatura ambiente. En las Figuras 42a-b a 44a-b se muestran los difractogramas de la criolita, aluminio trifluorado y fosfato de aluminio obtenidos experimentalmente. De las Figuras 45a-b a 47a-b se muestran los difractogramas del refuerzo experimental obtenido a diferentes temperaturas de sinterización, 1200, 1250 y 1330 °C.

Figura 42a. Difractograma de la criolita obtenida experimentalmente.

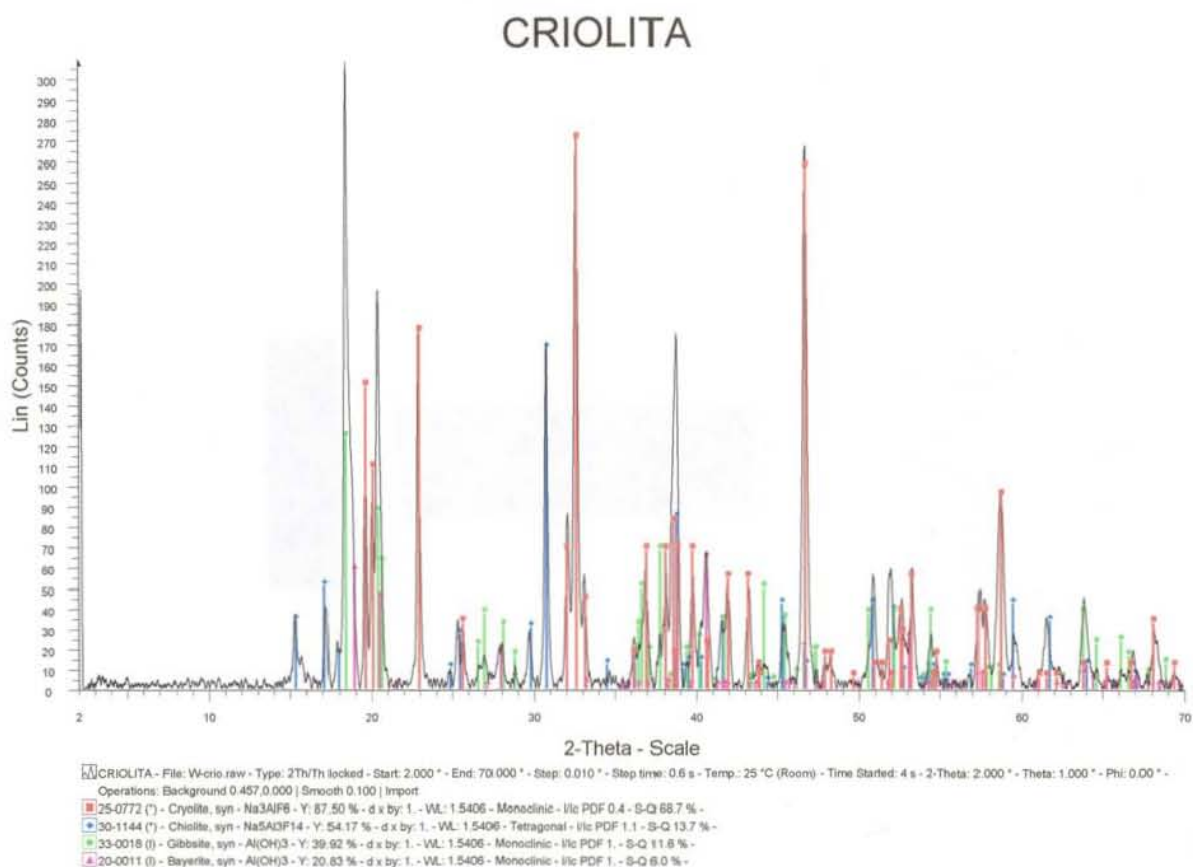
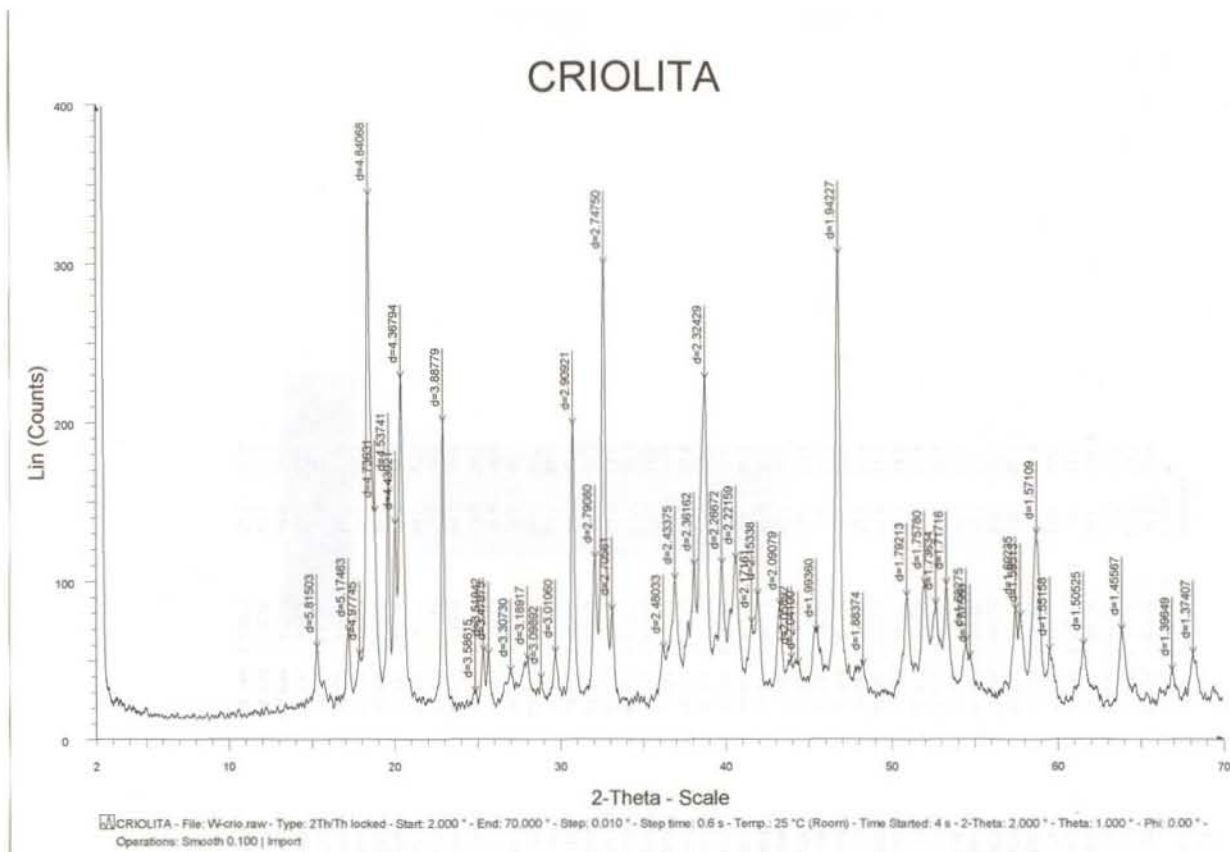


Figura 42b. Difractograma de la criolita obtenida



En el difractograma de la muestra de criolita sinterizada experimentalmente se pueden identificar:

- La fase Na_3AlF_6 con una estructura monoclinica se observa con mayor intensidad, lo que indica la presencia de una mayor cantidad de este compuesto.
- De igual forma, se observa la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ con una estructura tetragonal con menor intensidad. Por último, se observa con menor intensidad la presencia de la fase $\text{Al}(\text{OH})_3$ con estructura monoclinica.

Figura 43a. Difractograma de trifluoruro de aluminio obtenido

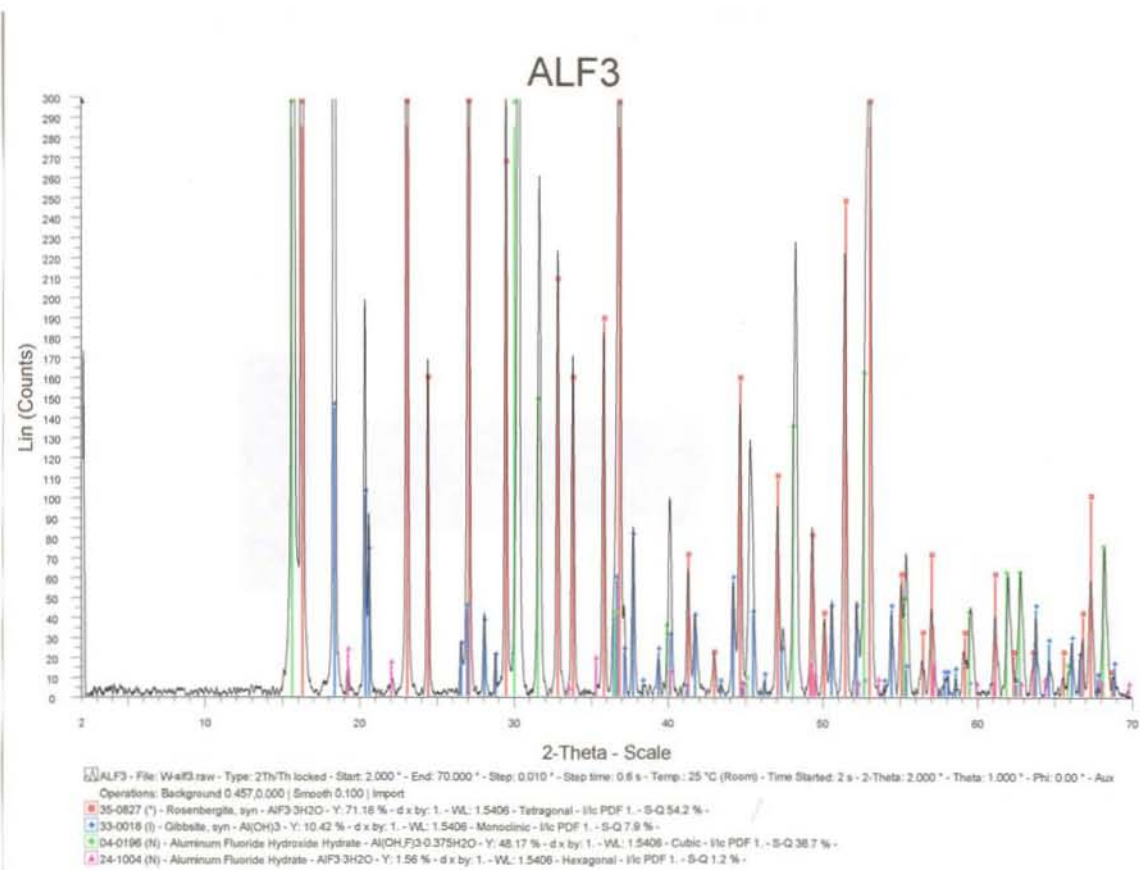
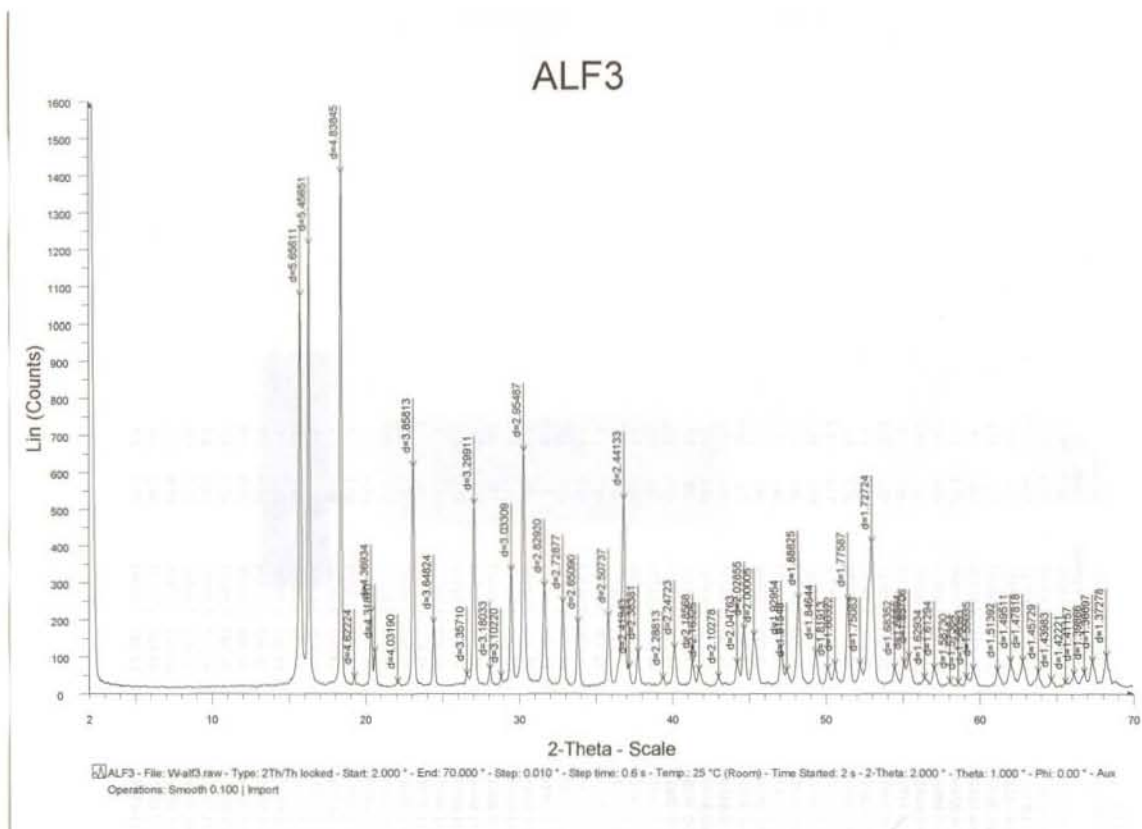


Figura 43b. Difractograma de trifluoruro de aluminio obtenido



En el difractograma de la muestra de trifluoruro de aluminio sinterizado experimentalmente se pueden identificar:

- La fase $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con una estructura tetragonal se observa con mayor intensidad, lo que indica la presencia de una mayor cantidad de este compuesto.
- De igual forma, se observa la fase $\text{Al}(\text{OH})_3$ con una estructura monoclinica con menor intensidad. Por último, se observa con menor intensidad la presencia de las fases $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con estructura hexagonal y $\text{Al}(\text{OH} \cdot \text{F})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con estructura cúbica.

Figura 44a. Difractograma del fosfato de aluminio obtenido

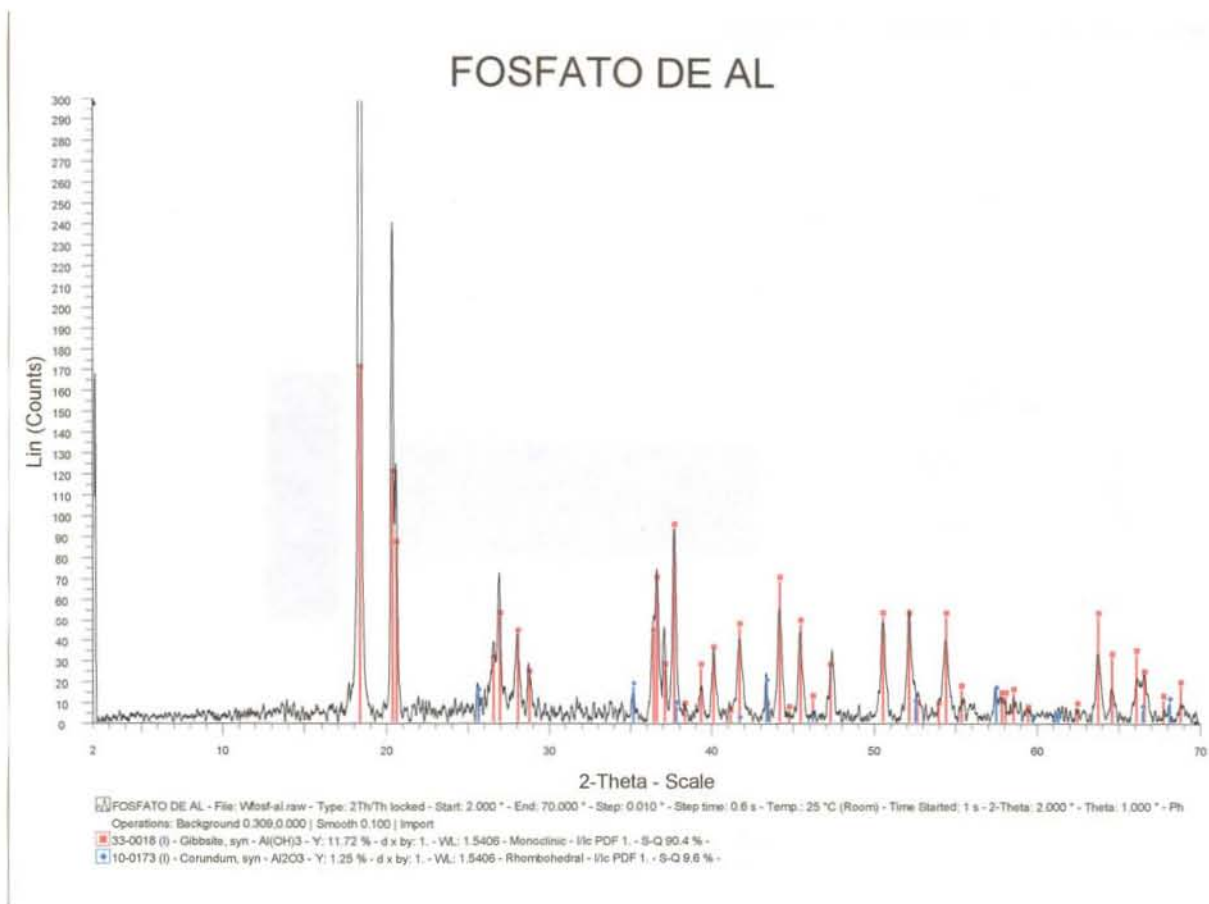
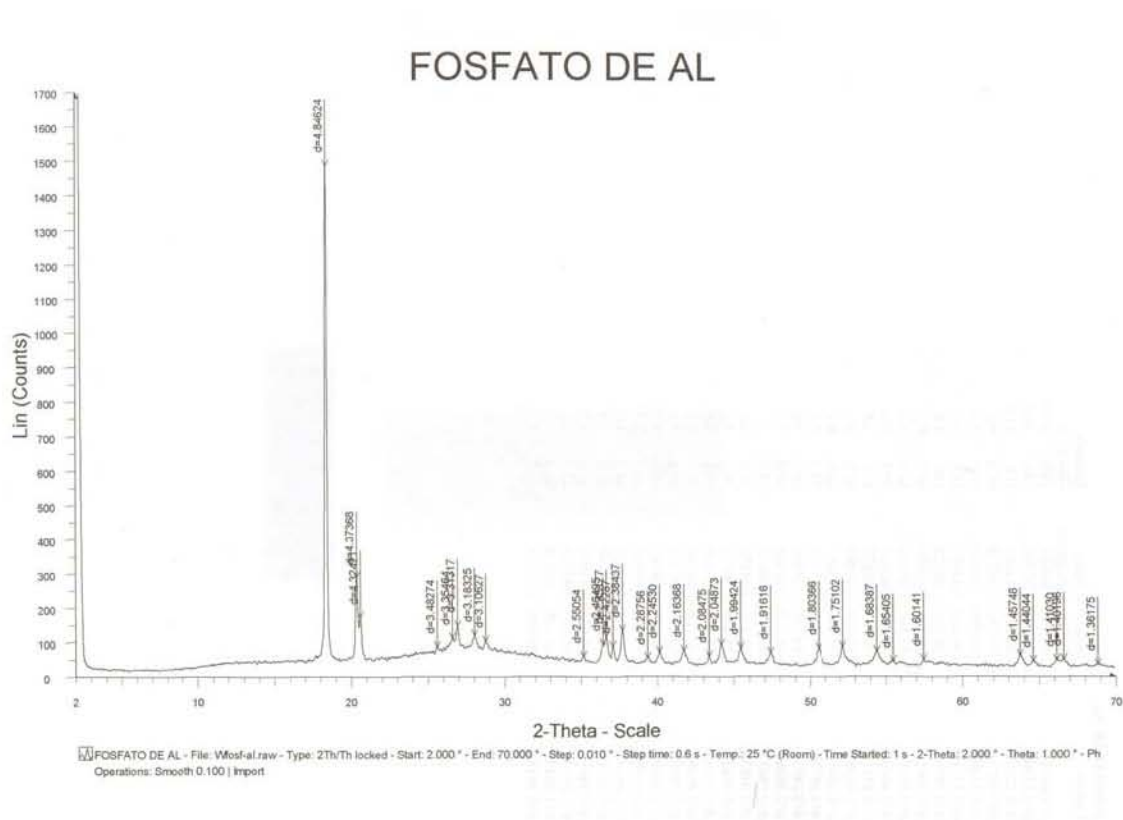


Figura 44b. Difractograma del fosfato de aluminio obtenido



En el difractograma de la muestra de fosfato de aluminio sinterizado experimentalmente se pueden identificar:

- La fase $\text{Al}(\text{OH})_3$ con una estructura monoclinica se observa con mayor intensidad, lo que indica la presencia de una mayor cantidad de este compuesto.
- De igual forma, se observa la fase Al_2O_3 con una estructura rombohédrica con menor intensidad

Figura 45a. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1200°C

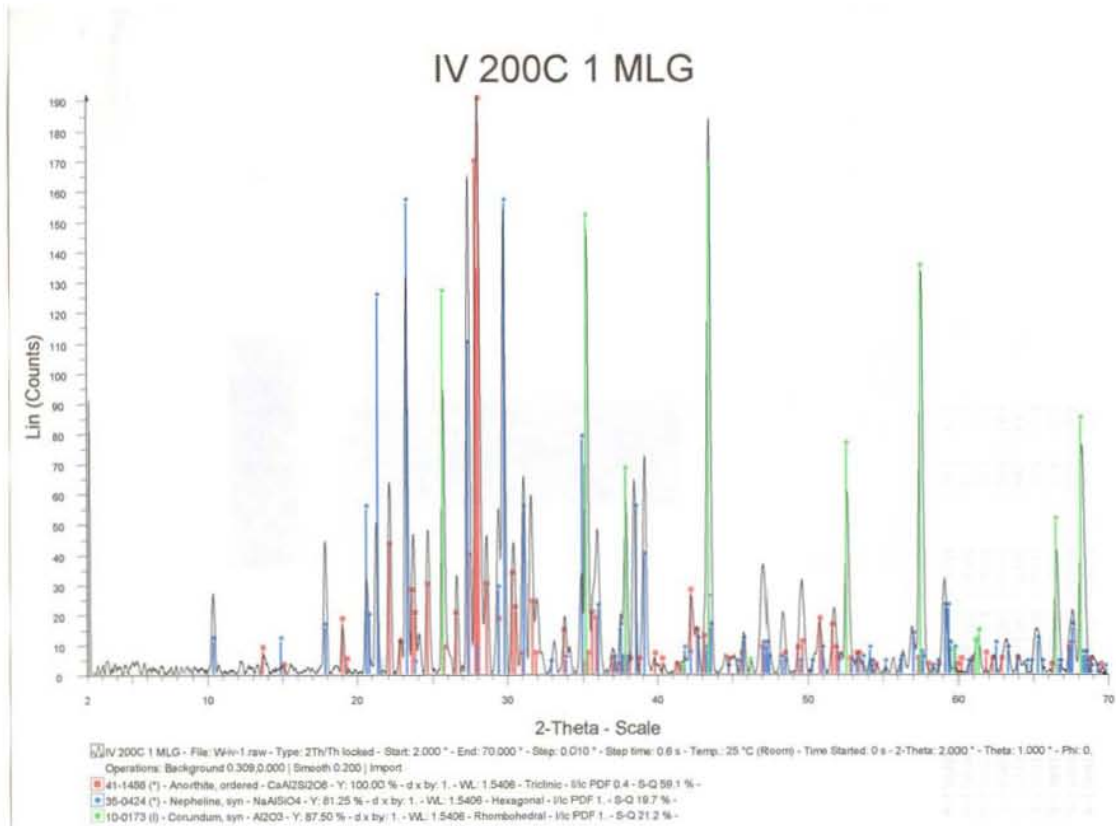
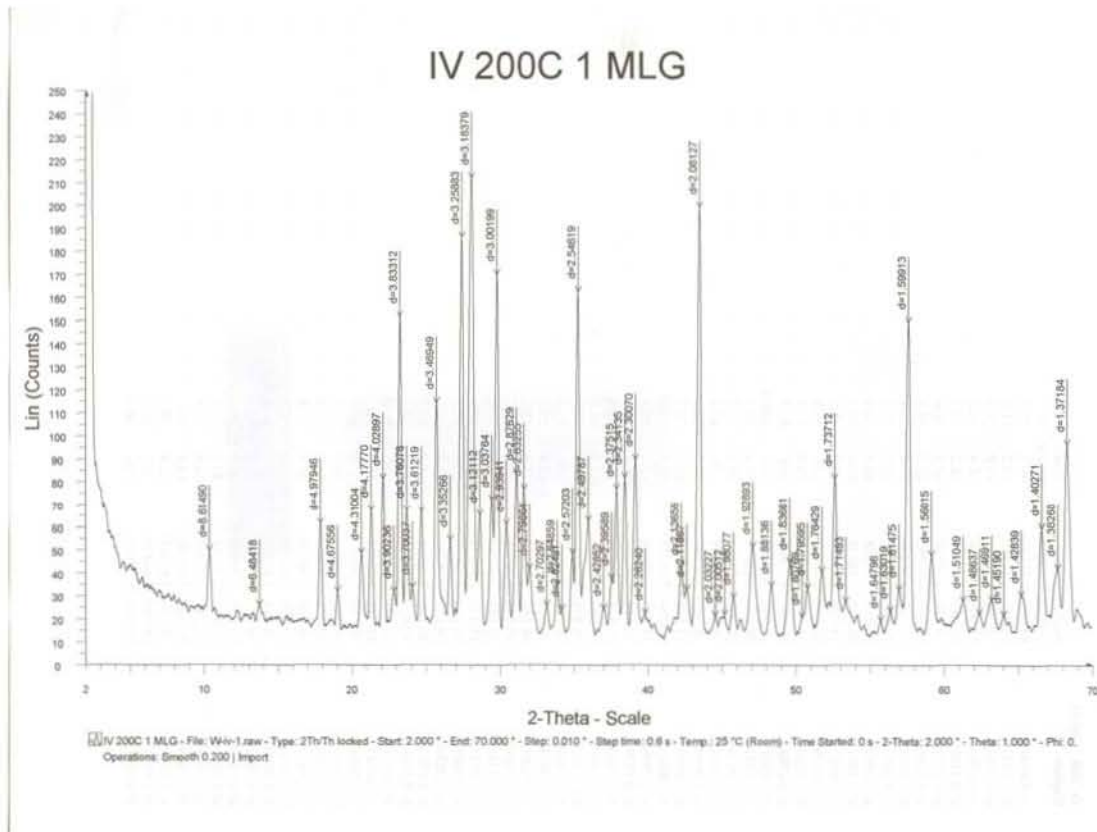


Figura 45b. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1200°C



En el difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1200°C se puede identificar:

- La fase $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ con una estructura triclinica se observa con mayor intensidad, lo que indica la presencia de una mayor cantidad de este compuesto.
- De igual forma, se observa la fase $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ con una estructura hexagonal, así como la fase Al_2O_3 con estructura rombohédrica

En general, los picos que se observan en este difractograma no son muy intensos, lo cual podría estar relacionado con un tamaño de partícula en el orden de micras.

Figura 46a. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1250°C.

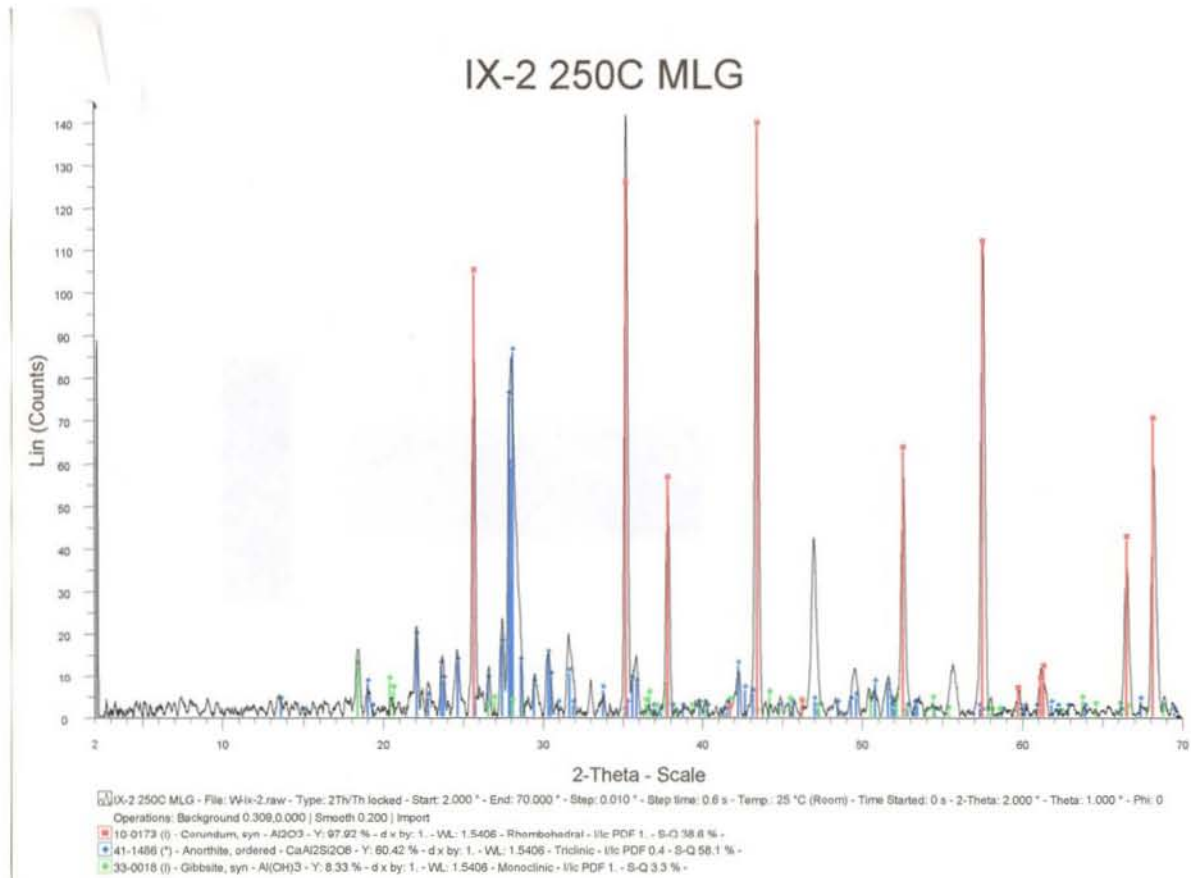
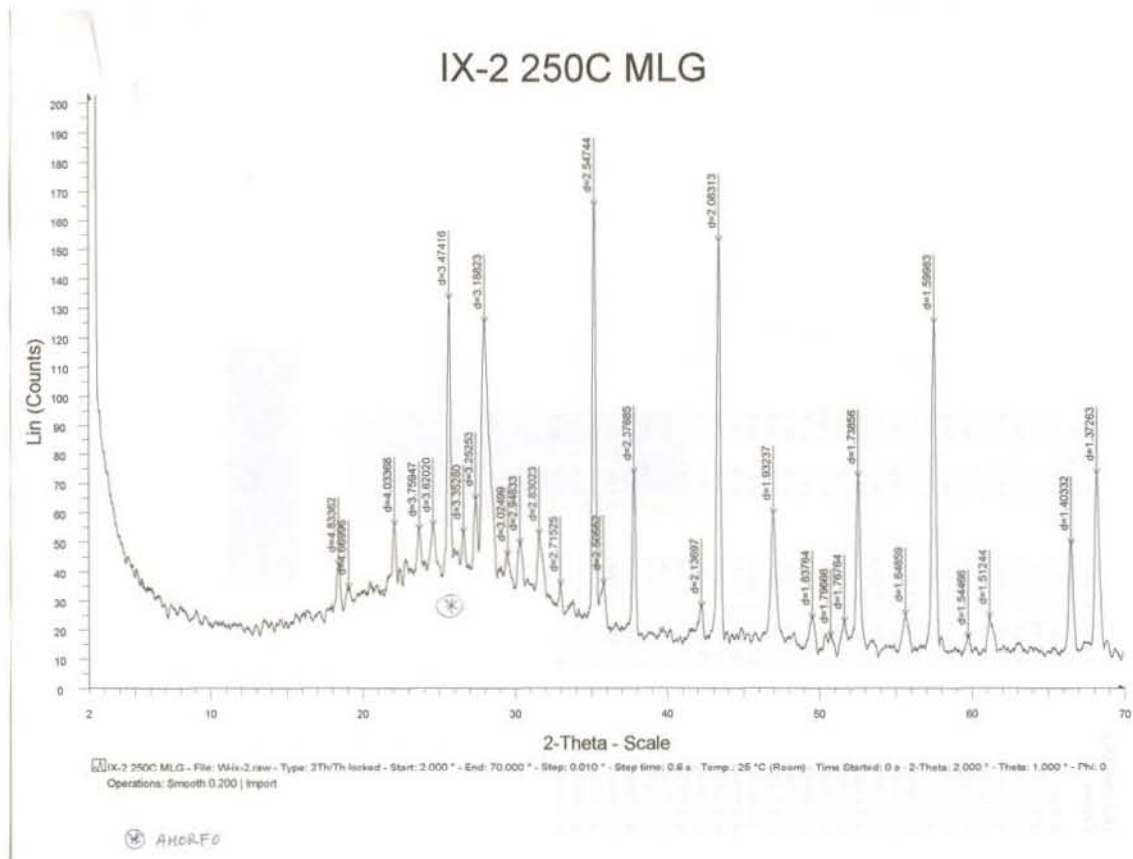


Figura 46b. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1250°C



En el difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1250°C se puede identificar:

- La fase Al_2O_3 con una estructura rombohédrica se observa con mayor intensidad, lo que indica la presencia de una mayor cantidad de este compuesto.
- De igual forma, se observa la fase $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ con una estructura triclinica, así como la fase $\text{Al}(\text{OH})_3$ con una estructura monoclinica

En general, los picos que se observan en este difractograma no son muy intensos, lo cual podría estar relacionado con un tamaño de partícula en el orden de micras.

Figura 47a. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1300°C.

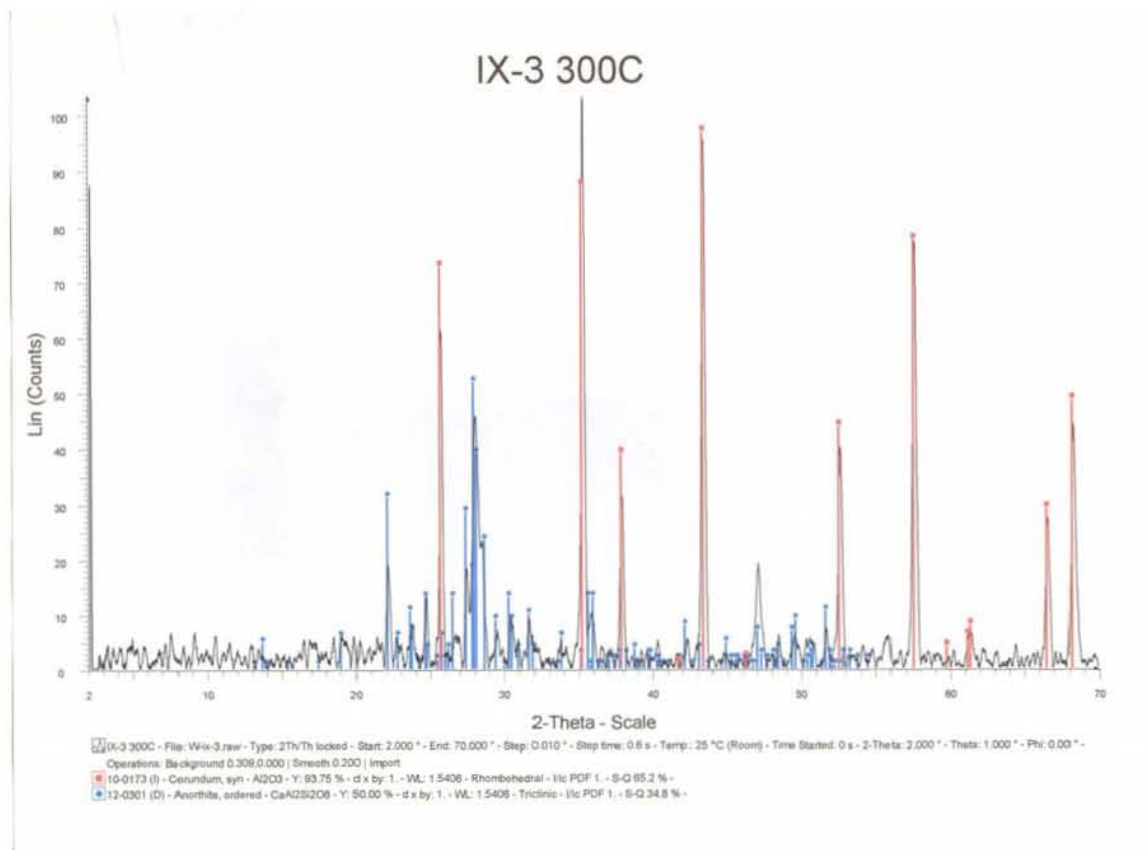
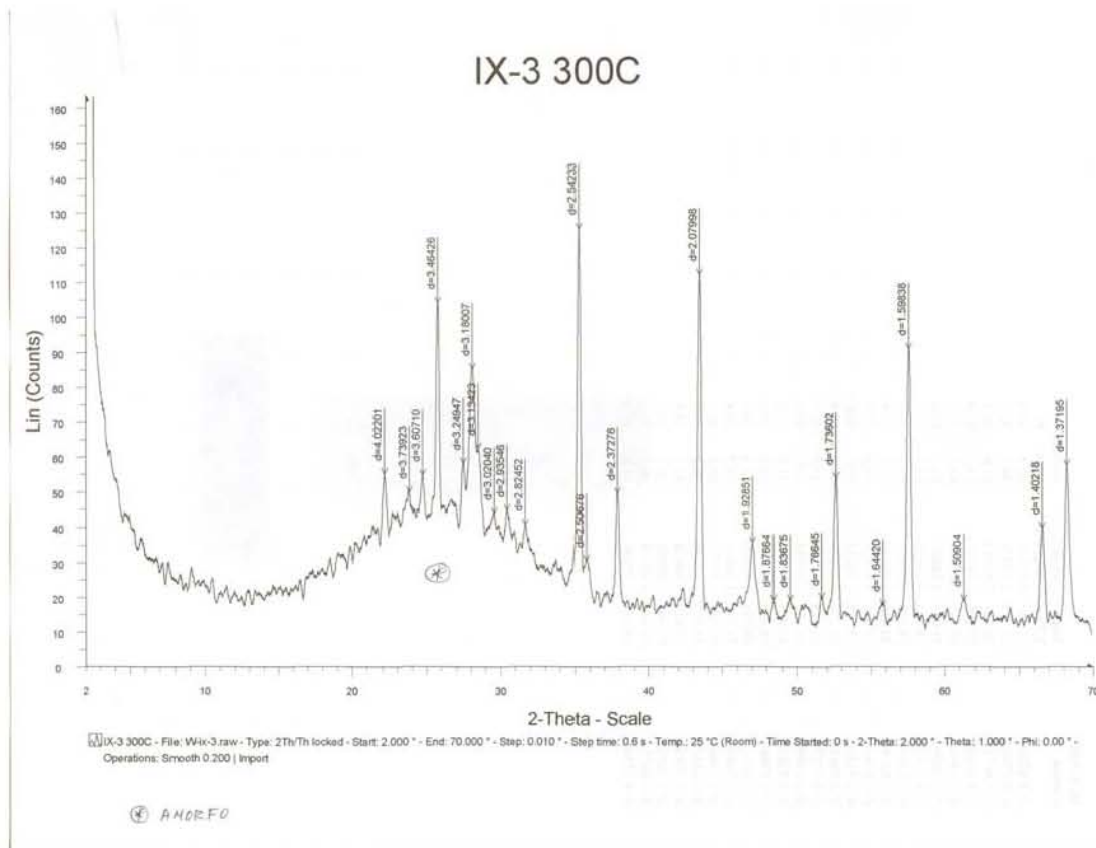


Figura 47b. Difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1300°C.



En el difractograma de la muestra del refuerzo de ionómero de vidrio experimental sinterizado a 1300°C se puede identificar:

- La fase Al_2O_3 con una estructura rombohédrica se observa con mayor intensidad, lo que indica la presencia de una mayor cantidad de este compuesto.
- De igual forma, se observa la fase $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ con una estructura triclinica.

Los espectros a 1250°C y 1300 °C son muy similares y se diferencian del espectro a 1200°C en que presentan menos señales. Esto es indicativo de estructuras cristalinas mejor diferenciadas.

A pesar de que esta técnica de análisis es de gran utilidad, en el caso de esta investigación no se obtuvieron datos concluyentes que requieran de un análisis más extenso.

available at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

journal homepage: www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema

Study of shrinkage–strain and contraction rates of commercial and experimental compomers

Mariana Latorre-García^{a,*}, Carlos Alvarez-Gayosso^a, Federico Barceló-Santana^a,
Ricardo Vera-Graziano^b

^a Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Facultad de Odontología, UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Delegación Coyoacán, Ciudad Universitaria, 04510, México DF, México

^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Departamento de Polímeros, UNAM, México DF, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 October 2004

Received in revised form 8 June 2005

Accepted 10 August 2005

Keywords:

Compomers

Contraction rate

Flowable resin

Polymerization rate

Shrinkage–strain

ABSTRACT

Objective. To assess the contraction rate and shrinkage–strain of a new experimental compomer in comparison with four commercial compomers and a flowable composite resin.

Method. Shrinkage–strain and contraction rate were calculated by measuring the deflection of a disc in a developed instrument using “bonded disk” method.

Results. Both shrinkage–strain and contraction rate are reported. Total shrinkage–strain for compomer systems varies from 2.59 to 3.34%, whereas the flowable composite resin showed a value of 3.50%. The contraction rate for compomers varies from 81.60 to 109.80 $\mu\text{m}/\text{min}$, whereas the flowable composite resin obtained 141.6 $\mu\text{m}/\text{min}$. Commercial compomers show a lower contraction rate than the control group, whereas the experimental group only shows statistical differences with a commercial compomer (Dyract AP).

Significance. The shrinkage–strain and contraction rate results for the experimental compomer are as good as those obtained for a commercial flowable compomer and a flowable composite resin. The contraction rates of all compomers could be directly related to polymerization rates. The method used to measure shrinkage–strain and contraction rate is adequate because it simulates conditions in situ. It can be inferred that the contraction rate is directly related to shrinkage–strain.

© 2005 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In 1962, Bowen developed an acrylic monomer [2,2'-bis(p-2'-hydroxi-3'-methacryloxypropoxiphenyl)propane], which was called Bis-GMA [1,2]. It has been used for polymeric matrices in restorative dental resins. This development was the first step in the development of dental composite resins, which nowadays have great acceptance due to their excellent properties and esthetics [3]. Composite resins consist of glass particles

dispersed in hydrophobic methacrylate monomers that polymerize with light exposure. They also shrink by 1–3% during cure. Glass ionomer cements (GIC) developed by Wilson and Kent in 1973, are also well accepted as restorative materials and are used in a variety of dental applications due to their fluoride release over a prolonged period, adhesion to enamel and dentin, and lack of volume change during set. GIC is set by a neutralization reaction between fluoro-alumino-silicate glasses and a poly (acrylic acid) solution [4].

* Corresponding author. Facultad de Odontología, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Circuito Escolar s/n. Edificio C, Planta Baja, Colonia Copilco el Bajo, Delegación Coyoacán, Ciudad Universitaria C.P. 04510, México DF, México.

Tel.: +52 56232207; fax: +52 52434020.

E-mail address: amalteaom@hotmail.com (M. Latorre-García).

URL: <http://www.marianalo.odonto.unam.mx>.

0109-5641/\$ – see front matter © 2005 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.dental.2005.08.011

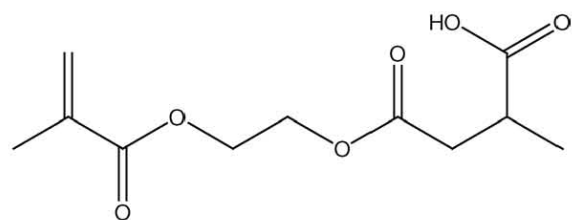


Fig. 1 – Chemical structure of the methacrylate functional group in the compomers studied.

In order to combine and enhance the characteristics of these restorative materials, compomers were developed in 1993. These new materials combine the properties and chemistry of glass ionomers and composite resins, such as resistance and esthetics. The term compomer is derived from the words “composite” and “ionomer”. In general, compomers are based on photopolymerizable composite resins that present acid-base reactions. The organic matrix differs from conventional composite resins in that they present two carboxylic groups and two double bonds between carboxylic carbons of the methacrylate groups, as shown in Fig. 1 [5–7]. Compomers contain Bis-GMA or urethane dimethacrylate (UDMA), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), dicarboxylic acids of cycloaliphatic dimethacrylates, poly(acrylic acid), silanized silica particles, ytterbium trifluoride, and silanized barium-aluminum-fluoro-silicate glass particles [8,9].

Compomers contain glass filling particles, whose surfaces are partially silanized to promote a strong bond with the resin organic matrix. Therefore, in this sense compomers are also similar to composite resins. These materials can be visualized as a combination of composite resins and glass ionomer cements [10–13]. The experimental com-

pomer used in this study consisted basically of an organic matrix based on Bis-GMA and TEGDMA and an inorganic filler of fluoro-alumino-silicate glass mixed with a coupling agent.

All known dental restorative resins have contraction due to the structural changes associated with polymerization. The stresses created at the dental surface-polymerized material interface frequently create postoperative problems, such as dental fissures and microfiltrations. Some studies have shown polymerization shrinkage ranges between 0.2 and 2% for restorative dental resins, including compomers. Alvarez-Gayosso et al. found that restoration resins do present different contraction rates [14]. Because shrinkage is associated with polymerization, the aim of this study was to investigate the kinetics of the reaction in compomers by using contraction rate measurements [15–18]. After preliminary studies, the hypothesis of this work is that compomers, including the experimental compomer, will yield higher or similar shrinkage-strain and contraction rate values than flowable composite resin.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Four commercial compomers, an experimental compomer and a flowable composite resin (control group) were studied. The commercial compomers were: Dyract AP (Dentsply/Caulk, Milford, DE 19963, USA); Compoglass F and Compoglass Flow (Ivoclar-Vivadent, Amherst, NY 14228, USA); F2000 (3M Dental Products, St. Paul, MN, USA); and Filtek Flow (3M Dental Products, St. Paul, MN, USA). Partial composition of these systems is obtained from the manufacturers as shown in Table 1 [19].

Table 1 – General composition of the studied compomers and the composite resin

Product	Code	Organic phase	Inorganic phase	Filler content, % (w/w)	
				Observed	Manufacturer
Dyract AP	AP	Phosphoric acid modified polymerizable monomers and carboxylic acid modified macromonomers	Strontium-alumino-fluoro-silicate-glass	67	83
Compoglass F	CF	Urethane dimethacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate and cycloaliphatic dicarboxylic acid dimethacrylate	Ytterbium trifluoride, Ba-Al-fluoro-silicate glass and spheroid mixed oxide	71	77
Compoglass Flow	FL	Urethane dimethacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate and cycloaliphatic dicarboxylic acid dimethacrylate	Ytterbium trifluoride, Ba-Al-fluoro-silicate glass and spheroid mixed oxide	60	66
F2000	F2	CDMA oligomer (dimethacrylate functional oligomer derived from citric acid), GDMA hydropropylene dimethacrylate and high molecular weight hydrophilic polymer	FAS glass and colloidal silica	67	84
Experimental compomer	EX	Bis-GMA and TEGDMA	Strontium-alumino-fluoro-phosphoro-silicate glass	60	60
Filtek Flow	FF	TEGDMA, UDMA and Bis-GMA	Zircon-silicate	68	68

The development of the experimental compomer consisted of three main stages. First, the organic phase was obtained by heating glycidyl-methacrylate (Aldrich) to 60 °C, after which *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine (DMPT) (Aldrich) was added in order to activate the glycidyl-methacrylate epoxy ring. Bisphenol-A (Aldrich) was then added to the reactor after the catalyst and the glycidyl-methacrylate were stabilized. Then, Bis-GMA was rinsed with a 3% (w/w) NaOH solution and deionised water in order to purify it. The prepared Bis-GMA was mixed with TEGDMA (Aldrich), camphoroquinone (Aldrich) and DMPT [20,21].

The second stage consisted of preparing the filler fluoroaluminum-silicate glass by a sintering method. The components were mixed with deionised water and placed inside an oven at 60 °C to eliminate water. The paste was then placed inside another oven at 1250 °C. The powder was then ground and sieved [22–24].

Finally, in order to obtain a homogeneous paste where the organic and the inorganic phases were in close contact, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane was added and all the components were thoroughly mixed [25,26].

2.2. Methods

The amount of inorganic material was obtained by thermogravimetric analysis in the non-polymerized samples, under nitrogen atmosphere, by using a TA Instruments apparatus (model TGA2950, New Castle, Delaware, USA). The temperature range was 25–1000 °C, and the heating rate 10 °C/min.

The evaluated properties were: polymerization shrinkage (*S*) and polymerization contraction rate (V_p). To polymerize the products a Visilux curing lamp (3M Dental Products, St. Paul, MN 55144, USA) was used.

2.3. Sample preparation

The equipment used for the contraction determinations is described elsewhere [14,27]. The non-cured resin paste was poured into a brass ring (16 mm inner diameter) set onto a glass slide (75 mm × 25 mm × 1 mm). The ring dimensions ensured that the curing light tip completely covered the sample. A microscope slide was placed over the sample and pressed slightly with the aid of another glass slide. The sample thickness equals the height of the outer brass ring, in this case 1.24 mm. The displacement transducer armature was carefully lowered until it contacted the glass slide surface.

The sample was then irradiated from beneath the supporting glass microscope slide, for the exposure time recommended by each manufacturer, using a calibrated dental light-curing unit. After each test the lamp was monitored by using a radiometer (Model 100, Curing Radiometer, Demetron Research Corp., Danbury, CT, USA).

2.4. Shrinkage-strain calculation

The transducer armature of a LVDT displacement transducer was displaced by the micrometer armature of a digital micrometer at a greater sensitivity than 0.1 μ m (Mitutoyo, Tokyo, Japan) through known increments, in μ m,

while the transducer output voltage (mV) was recorded in the memory storage unit of data acquisition software (PICO ADC-16, Pico Technology Ltd., Hardwick, Cambridge, UK). The voltage-displacement calibration factor was calculated by linear regression ($r^2 = 0.9996$) and the obtained *K* value was 17.46 mV/ μ m. Shrinkage deflection was monitored within the testing time (600 s) by the LVDT transducer. The transducer was connected to a signal conditioning and data acquisition unit. The materials were handled according to each manufacturer's instructions. Ten polymerization shrinkage calculations were made on each material at 20 ± 2 °C and 70 ± 10% RH. The shrinkage-strain deflection is defined as:

$$\Delta L = L_0 - L_t \quad (1)$$

where L_0 is the initial thickness (1.24 mm) and L_t is the thickness at time *t*.

L_t is related to output voltage measurement and the voltage-displacement calibration factor by:

$$L_t = (V_t - V_{t=0})/K \quad (2)$$

where V_t is the output voltage at time *t* and $V_{t=0}$ is the output voltage at time zero. The percentage shrinkage-strain (*S*) was calculated as a function of time as:

$$S = 100\Delta L/L_0 \quad (3)$$

as described elsewhere [14,27].

2.5. Contraction rate calculation

Contraction was observed immediately after light activation. The slope after the activation period represents the contraction rate, V_p . This parameter was obtained from the ΔL versus time plot [14] as:

$$V_p = \Delta L/\Delta t. \quad (4)$$

2.6. Statistical analyses

The calculations of *S* and V_p were subjected to statistical analysis using Sigma-Stat 2.03 (SPSS Science). For comparisons among groups, which met the normal requirements and equal variance, one-way ANOVA analysis, using Tukey test followed by pair wise comparisons was performed. Unless otherwise stated differences referred to as significant were tested at the 99.9% confidence level ($p < 0.001$).

3. Results

The general composition of each resin given by the manufacturer, including filler content as obtained by thermogravimetric analysis, is listed in Table 1. The obtained filler content is very close to that provided by the manufacturers, except for Dyract AP (AP) and F2000 (F2). The results of the determination shrinkage-strain percentage (*S*) and contraction rate (V_p)

Table 2 – Mean values of shrinkage–strain and contraction rate

Code	Shrinkage–strain, S (%)	Contraction rate, V_p ($\mu\text{m}/\text{min}$)
AP	2.72 (0.25)	81.60 (10.62)
F2	2.59 (0.26)	83.40 (6.60)
CF	2.73 (0.34)	85.20 (10.20)
FL	3.34 (0.15)	109.80 (12.00)
EX	3.49 (0.18)	109.00 (4.30)
FF	3.50 (0.10)	141.60 (5.70)

Standard deviation in parentheses.

168 of the five compomers and the flowable resin are shown in
169 Table 2.

170 3.1. Shrinkage–strain

171 Total shrinkage–strain is shown in Fig. 2. FL shows the high-
172 est value obtained from all the compomers (3.34%) whereas
173 F2 shows the smallest value (2.59%). The experimental com-
174 pomer EX, shows values close to 3.49%, with no statistical
175 differences when compared to FL, CF and the control group
176 FF. FF showed statistical differences with AP and F2. When
177 comparing all the commercial compomers, no statistical dif-
178 ferences were observed ($p < 0.05$).

179 In order to compare and discuss the results obtained, filler
180 content is shown in parentheses below the corresponding
181 codes in Fig. 2.

182 The polymerization shrinkage profile shown in Fig. 3 has
183 four distinctive regions. In the first region (0 to 4 s) S and
184 V_p are almost zero (slope 1). Then, S rises rapidly and dur-
185 ing the next 15 s, V_p is high but constant (second region). In
186 the third region S and V_p present a gradual decrease (slope 3)
187 until they become constant (fourth region). It is worth noticing
188 that these changes are observed because of the equipment's
189 high sensibility. The observed behavior is discussed in the next
190 section.

191 The shrinkage–strain behavior as a function of time for FL
192 and EX is shown in Fig. 4a. The polymerization behavior of the
193 evaluated materials during the first 60 s after light exposure is
194 shown in Fig. 4b.

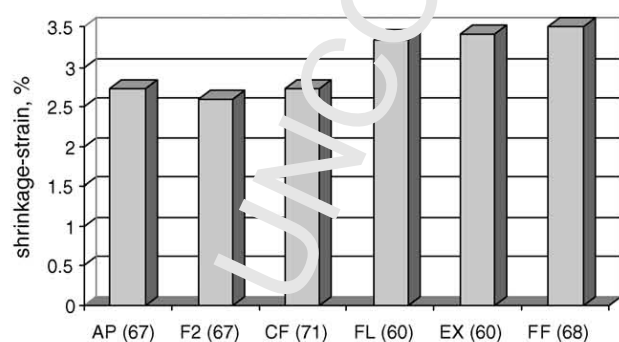


Fig. 2 – Materials final shrinkage–strain values after 10 min. Filler content percentage in parentheses.

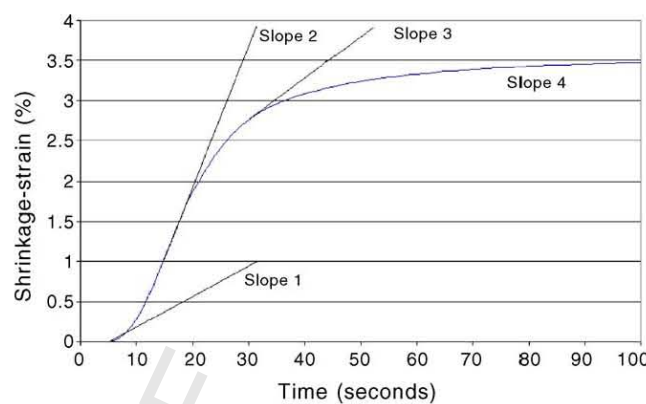


Fig. 3 – Shrinkage as a function of time. The slopes shown represent the contraction rate. Each slope defines a typical kinetic region during the first 100 s of polymerization.

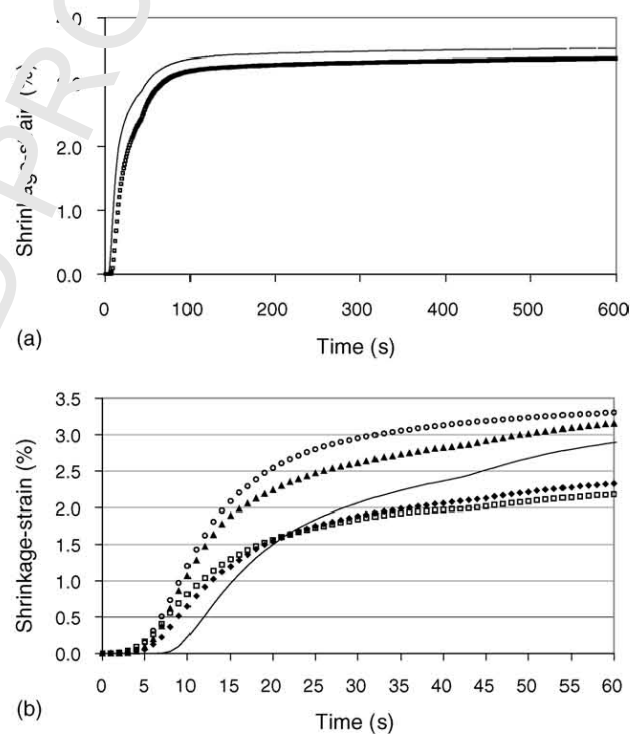


Fig. 4 – (a) Shrinkage–strain as a function of time for FL (—) and EX (---). (b) Shrinkage–strain behavior as a function of time during the first 60 s for EX (—), FF (○), FL (▲), AP (◆) and F2 (□).

195 3.2. Contraction rate

196 Fig. 5 shows contraction rate values of the tested materi-
197 als. Among the four commercial compomers evaluated, FL
198 showed the highest value, whereas AP, F2 and CF had about
199 the same value. The experimental resin (EX) is similar to
200 FL. The composite resin FF presents the highest value of all
201 the materials evaluated. When comparing the commercial
202 compomer systems, no statistical differences were observed,
203 neither between the commercial compomers nor the con-
204 trol group FF ($p < 0.05$). Statistical differences were observed

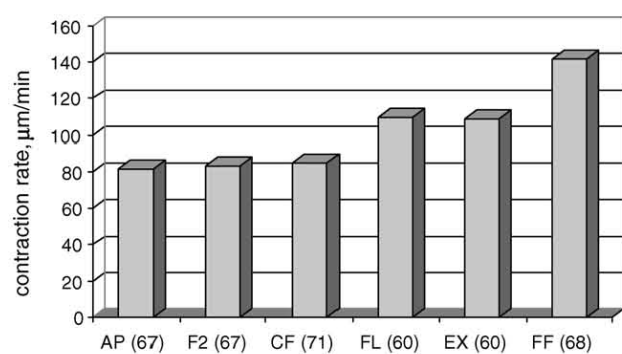


Fig. 5 – Contraction rates of tested materials during the propagation step (5–15 s). Filler content percentage in parentheses.

205 between EX and AP, whereas no statistical differences were
206 observed between EX and the control group FF.

207 In order to compare and discuss the results obtained, filler
208 content is shown in parentheses below the corresponding
209 codes.

4. Discussion

210 To the authors' knowledge, no studies of contraction rate in
211 compomers have been published. Chen et al. had studied force
212 rate behavior in composite resins [28]. From these it is inferred
213 that the S and V_p values obtained in this study are similar to
214 those of Chen, in particular with AP and CF compomers.

215 Curing shrinkage and contraction rate affect the perfor-
216 mance of composite materials, including dental resins. The
217 polymerization reaction, the size of the monomer molecules
218 and its steric hindrance affect the shrinkage-strain. In general,
219 the normal shrinkage caused by the polymerization reaction
220 of acrylic monomers is reduced by the filler content, filler size,
221 and the distribution of the filler particles in the organic matrix.
222 However, matrix shrinkage creates permanent stresses at the
223 particle-matrix interface (called interfacial residual stresses)
224 because the filler is rigid and does not shrink as a result of the
225 polymerization reaction. Consequently, the filler highly influ-
226 ences the physical properties of composite resins [29].

227 These stresses weaken the interface, eventually creating
228 fissures and microfiltration after the dental resin is applied. In
229 addition, incomplete wetting of the surface of the filler parti-
230 cles by the resin also creates stress concentration sites at the
231 particle-matrix interface, weakening the material and speed-
232 ing microfiltration.

233 It is known that resin/teeth interfacial failure is directly
234 related to curing shrinkage. This effect is mainly explained in
235 terms of the interfacial shear stresses developed by the resin
236 shrinkage on teeth surfaces of flat geometry. However, in the
237 absence of teeth surfaces, as in this study, the main interfaces
238 were those formed between the round-like filler particles and
239 the organic matrix. Under these conditions, polymerization
240 shrinkage produces a compressive force on the inorganic parti-
241 cles that oppose the shear stresses at the interface [30].

242 Lovestead et al. [31] mentioned that the reaction diffusion
243 controlled termination is characterized by the termination

244 events depending on the propagation frequency. Eventually,
245 at greater double bond conversion, the propagation mecha-
246 nism also becomes diffusion controlled, and autodeceleration
247 is observed as denoted by the rapid decrease in the poly-
248 merization rate. When the reaction is carried out below the
249 glass transition temperature of the final polymer, autodecel-
250 eration leads to a limiting double bond conversion that depends
251 on monomer chemistry and functionality. Increased viscosi-
252 ty and the subsequently decreased diffusion of the reacting
253 species during multivinyl monomer polymerization leads to
254 mass transfer effects and chain length dependent kinetics. In
255 addition to mobility dependent phenomena, cycle formation
256 and chain transfer to polymer also affect the polymerization
257 kinetics. Many of these phenomena lead to polymerization
258 rate, double bond conversion, temperature and species con-
259 centrations that vary spatially within a sample and as a func-
260 tion of conversion.

261 Berchtold et al. [32] mentioned that due to the crosslink-
262 ing nature of multifunctional (meth)acrylate monomers, the
263 kinetics exhibit diffusion limitations even during the initial
264 stages of the reaction. Initially, the rate increases dramatically
265 due to the diffusion-controlled termination process, which
266 leads to autoacceleration. As the reaction progresses, the
267 propagation reaction also becomes diffusion limited and the
268 polymerization rate decreases substantially in a phenomenon
269 typically referred to as autodeceleration. In addition, termina-
270 tion by segmental movement of the macroradicals eventually
271 becomes suppressed, and the termination process frequently
272 becomes reaction diffusion controlled. When reaction diffu-
273 sion controlled termination dominates, the free radicals are
274 joined via propagation through unreacted double bonds to
275 facilitate termination.

276 As Andrzejewska mentioned [33], the kinetics of network
277 formation shows special features arising from the participa-
278 tion of a multi-unsaturated monomer and is complicated by
279 other factors not observed in linear polymerizations. And the
280 way by which the termination in the polymerizing crosslink-
281 ing system occurs will depend mainly on the degree of dou-
282 ble bond conversion and the reaction conditions, including
283 monomer structure (crosslink density), temperature, etc. It
284 should be noted, however, that whereas bimolecular termina-
285 tion is irreversible, the radicals eliminated by the monomolec-
286 ular process can be reactivated by an increase in network
287 mobility, e.g. increase of temperature. An alternative path for
288 termination, when bimolecular termination is strongly sup-
289 pressed, involves chain transfer. This reaction provides addi-
290 tional mobility to the radical sites on the network, reducing
291 the lifetime of the radicals and hence reducing the rate of
292 polymerization. At high initiation rates, volume shrinkage
293 occurs at a much slower rate than the chemical reaction. This
294 generates a temporary excess of free volume that enhances
295 the mobility of the system. The enhanced mobility allows
296 the system to reach higher degrees of conversion than in
297 volume-equilibrated systems. That means that at high light
298 intensities, most of the reaction will occur in the unrelaxed
299 state, characterized by high segmental mobility whereas at
300 low intensities the sample is susceptible to relaxing during
301 polymerization, thus reducing internal mobility and thereby
302 final conversion. This explains the apparent dependence of
303 the final conversion on the polymerization rate; the higher

the polymerization rate, the higher the double bond conversion. The propagation rate coefficient remains relatively constant until a higher conversion is reached and diffusion of the monomer decreases significantly. The changes occurring with conversion increase depend not only on the type but also on the number of functional groups in the monomer molecule and on the nature of the polymerization conditions.

The curing shrinkage in the materials evaluated was measured *in vitro* and therefore in the absence of water. It is also well known that acidic monomers are neutralized by water in the late stages of the polymerization reaction. Therefore, the contraction rate has been determined without neutralization reaction by water.

Compared to conventional hybrid composites, the bifunctional monomer of compomers are able to react simultaneously with the methacrylates by free radical polymerization and by an acid–base neutralization reaction with liberated cations from glass particles by the action of water. Since compomers have been reported to undergo more water sorption than hybrid composites [5,34,35], compensation for polymerization shrinkage by hygroscopic expansion may be possible for compomer materials [36,37].

Nevertheless, as a light-activated material, a large proportion of the shrinkage occurs in the first 60 s after light curing, while the environment is mostly dry, as shown in Fig. 4a and b. After polymerization, only a limited neutralization reaction could eventually occur because of limiting water penetration through the polymeric covalent network. Although such expansion may lead to a substantial relaxation of polymerization contraction stresses, water sorption normally comes later. Problems associated with adhesion loss often start during this early curing stage [28,38]. The shrinkage behavior of compomers observed in a dry environment should be, to a great extent, clinically relevant.

The level of interfacial residual stresses has also been determined to be dependent on the reaction conversion, the stiffness of the composite and its ability to flow previous to gelation [15,39,40].

During the early stages of polymerization, the resin flow reduces the interfacial residual stresses in composite materials by a stress relaxation mechanism. Flow properties depend upon the viscosity, which in turn, depends on molecular flexibility [41]. The viscosity of Bis-GMA is higher to that of TEGDMA because it has much less molecular flexibility due to the aromatic ring. Therefore, it needs previous admixture with a dimethacrylate diluent monomer to reduce the viscosity in order to incorporate the filler and to become a restorative resin useful in dentistry. TEGDMA, and more recently UDMA, are used as diluents for Bis-GMA. It has been reported that viscosity of UDMA is lower and that it shows greater linkage flexibility. Bis-GMA based commercial composite resins include TEGDMA or UDMA [42].

Shrinkage–strain results obtained in this study were, in general, consistent with previous findings where FF showed total shrinkage values of 3.50% and 143.44 $\mu\text{m}/\text{min}$ for contraction rate in comparison with 3.50% and 141.00 $\mu\text{m}/\text{min}$, respectively found in this study [14]. The FF resin exhibited the highest maximum shrinkage–stresses of all the reported materials. The stresses developed by shrinkage–strain are now under study and the results will be reported. Shrinkage–strain

values of compomers ranged from 3.40% for EX and 2.59% for F2, whereas that of composite resin FF is 3.50%, as shown in Fig. 2.

Shrinkage of dimethacrylate monomers during polymerization is directly related to the number of double bonds present per molecular weight. The molecular weights of the dimethacrylates studied are Bis-GMA > UDMA > TEGDMA and therefore Bis-GMA has the fewest double bonds per unit of weight and results in the lowest shrinkage–strain. In other words, the number of double bonds used per unit weight during polymerization determines the magnitude of the shrinkage–strain [43].

Thermogravimetric studies indicate that AP, F2 and FF have approximately the same amount of organic matrix (67%), whereas CF presents the highest value (71%) among the five materials evaluated and FL the lowest. Curing shrinkage decreases as the filler content increases, e.g. CF compomer with 71% of filler content showed a shrinkage–strain of 2.73%. FL has the lowest filler content (60%) with a shrinkage–strain of 3.34%, while AP and F2 have a filler content of 67% and their contraction rate is about the same $\sim 2.6\%$. The same phenomenon is shown with FL and EX.

The contraction rate (V_p), as defined by Eq. (4), apparently decreased as the filler content increased (Fig. 5). AP, F2 and CF have about the same V_p and almost the same level of filler content (Table 1). These compomers showed lower V_p than FL and EX, however, FL and EX have lower filler content. In addition to filler content, the contraction rate could be directly related to the polymerization rate, as shown below.

As it can be observed in Fig. 3, the polymerization shrinkage profile resembles that of conversion versus time (of double bonds) in free radical polymerization of most acrylic monomers. There are four distinctive regions. Initially, there is an activation time (initiation of the reaction), in this case about 4 s, where the shrinkage, S , and the contraction rate, V_p , are zero. Shrinkage starts with polymerization (slope 1). Then V_p suddenly rises (change from slope 1 to slope 2). This elbow corresponds to the formation of microgels. During the next 15 s V_p is constant (slope 2) and represents the propagation step of the reaction. The next elbow (change from slope 2 to slope 3) corresponds to the gel point (material solidification). After gelling the reaction enters into the termination step (35–90 s), where V_p is low but constant. Finally, post-curing occurs after 110 s (slope 4).

Fig. 4a represents the kinetics behavior of FL and EX and it can be observed that polymerization of EX initiated 4 s after FL. This behavior is better observed in Fig. 4b, where it is shown that polymerization of commercial compomers and flowable composite resin initiated at about the same time (5 s), whereas the experimental compomer did so at 8 s.

It can be inferred from the above results (Fig. 4a and b) that the differences in the kinetics behavior among experimental and commercial compomers and the flowable composite resin may be due to the type or concentration of the activator. The experimental resin had a lower content of activator (DMPT) in comparison to the commercial materials.

Polymerization reaction rates of dimethacrylate monomers indicate that the contraction rate increases with the type of monomer as well as the number of double bonds per unit weight. Therefore, the contraction rate will also be dependent

424 on these factors. The faster the polymerization, the higher the
425 contraction rate.

426 The experimental compomer and FL react very fast and
427 showed the highest values for both shrinkage-strain and con-
428 traction rate among the compomers. In this sense, the experi-
429 mental compomer is considered an adequate system because
430 it has values of S and V_p similar to those of FL. It could be
431 inferred that by increasing the filler content in EX, its S value
432 will be reduced, making this compomer a better system than
433 FL.

5. Conclusions

434 Contraction rate behavior of the tested materials is directly
435 related to polymerization rate. The shrinkage-strain and con-
436 traction rate of the experimental compomer were similar
437 to those of FL (compomer) and FF (flowable composite). It
438 can be inferred that the polymerization initiation step may
439 be directly related to the content and type of activator sys-
440 tem. The method used to analyse kinetics behavior is also
441 valuable to optimize experimental formulations by varying
442 or modifying the activator amount or type. Both properties,
443 shrinkage-strain and contraction rate of the experimental
444 compomer were similar to those of the flowable compomer
445 and the flowable composite resin.

446 Further studies are required in order to optimize mechan-
447 ical and physical properties of the experimental material.

Acknowledgments

448 "Based on a thesis submitted to the graduate faculty, Univer-
449 sidad Nacional Autónoma de México, in partial fulfilment of
450 the requirements for the PhD degree".

451 This investigation was supported by DGEP Scholarship
452 from UNAM, México D.F 04510.

453 Authors are very grateful with MS Miguel Ángel Canseco-
454 Martínez for his technical support in thermogravimetric anal-
455 ysis.

REFERENCES

- 457
- 458 [1] Bowen RL, Marjenhoff WA. Dental composites/glass
459 ionomers: the materials. *Adv Dent Res* 1992;6:44-9.
- 460 [2] Bowen RL, Barton JA, Mullineaux AL. Composite
461 restorative materials. Dental Materials Research, National
462 Bureau Standards Special Publications 354. Gaithersburg,
463 MD: National Bureau of Standards 1992;p. 93-100.
- 464 [3] Van Dijken JW. 3-year clinical evaluation of a compomer, a
465 resin-modified glass ionomer and a resin composite in
466 Class III restorations. *J Am Dent Assoc* 1996;9:195-8.
- 467 [4] Croll TP. Glass ionomers and aesthetic dentistry: what the
468 new properties mean to dentistry. *J Am Dent Assoc*
469 1992;123:51-4.
- 470 [5] Meyer JM, Cattani-Lorente MA, Dupuis V. Compomers:
471 between glass-ionomer cements and composites.
472 *Biomaterials* 1998;19:529-39.
- 473 [6] Hickel R, Kremers L, Haffner C. Compomer. *Quintessence*
474 1996;47:1581-9.
- 475 [7] Schulze KA, Zahan AA, Söderholm KJM. Effect of filler
476 fraction on strength-viscosity and porosity of
477 experimental compomer materials. *J Dent* 2003;31:373-
478 82.
- [8] García-Godoy F, Chan DC. Long term fluoride release from
479 glass ionomer-lined amalgam restorations. *Am J Dent*
480 1991;4:223-5.
- [9] Peutzfeldt A, García-Godoy F, Asmussen E. Surface
481 hardness and wear of glass ionomers and compomers. *Am*
482 *J Dent* 1997;10:15-7.
- [10] Van Noort R. Introduction to dental materials. 2nd ed.
483 London: Mosby; 1998.
- [11] O'Brien WJ. Dental materials and their selection. 2nd ed.
484 Illinois: Quintessence; 1997.
- [12] Wilson AD, McClean JW. Glass-ionomer cement. Chicago:
485 Quintessence; 1988.
- [13] McCabe JF. Resin-modified glass-ionomers. *Biomaterials*
486 1998;19:521-7.
- [14] Alvarez-Gayosso C, Barceló-Santana F, Guerrero-Ibarra J,
487 Sáez-Espínola G, Canseco-Martínez MA. Calculation of
488 contraction rates due to shrinkage in light-cured
489 composites. *Dent Mater* 2004;20:228-35.
- [15] Davidson CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and
490 polymerization shrinkage stress in polymer-based
491 restoratives. *J Dent* 1997;25:435-40.
- [16] Lai JH, Johnson AE. Measuring polymerization shrinkage of
492 photo-activated restorative materials by a water-filled
493 dilatometer. *Dent Mater* 1993;16:172-6.
- [17] Heddal T, Gjerdet NR. Contraction stresses of composite
494 resin-filling materials. *Scand J Dent Res* 1997;35:191-5.
- [18] Hansen EK. Visible light-cured composite resin:
495 polymerization contraction, contraction patterns and
496 hygroscopic expansion. *Scand J Dent Res* 1982;90:329.
- [19] Zantner C, Kielbassa A, Martus P, Kunzelmann P-H. Sliding
497 wear of 19 commercially available composites and
498 compomers. *Dent Mater* 2004;20:277-85.
- [20] Sandner B, Baudach S, Davy KWM, Braden M, Clarke RL.
499 Synthesis of BISGMA derivatives, properties of their
500 polymers and composites. *J Mater Sci* 1997;8:39-44.
- [21] Ahn KD, Chung CM, Kim YH. Synthesis and
501 photopolymerization of multifunctional methacrylates
502 derived from Bis-GMA for dental applications. *J Appl*
503 *Polym Sci* 1999;71:2033-7.
- [22] Kent BE, Lewis BG. Glass-ionomer cement formulation. I:
504 the preparation of novel fluoroaluminosilicate glasses high
505 in fluorine. *J Dent Res* 1979;58:1607-19.
- [23] Crisp S, Kent BE. Glass-ionomer cement formulation. II:
506 the synthesis of novel polycarboxylic acids. *J Dent Res*
507 1980;59:1055-63.
- [24] De Maeyer EAP, Verbeeck RMH, Verduyck CMJ. Reactivity
508 of fluoride-containing calcium aluminosilicate glasses
509 used in dental glass-ionomer cements. *J Dent Res*
510 1998;77:2005-11.
- [25] Luo J, Seghi R, Lannutti J. Effect of silane coupling agents
511 on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel
512 dental composites. *J Mater Sci Eng* 1997;15-22.
- [26] Wu HF, Dwight DW, Huff NT. Effects of silane coupling
513 agents on the interphase and performance of
514 glass-fiber-reinforced polymer composites. *J Compos Sci*
515 *Technol* 1997;57:975-83.
- [27] Watts DC, Cash AJ. Determination of polymerization
516 kinetics in visible light cured materials: methods
517 development. *Dent Mater* 1991;7:281-7.
- [28] Chen HY, Manhart J, Kunzelmann KH, Hickel R.
518 Polymerization contraction stress in light-cured
519 compomer restorative materials. *Dent Mater*
520 2003;19:597-602.
- [29] Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY, Hickel R.
521 Mechanical properties and wear behaviour of light-cured
522 packable composite resins. *Dent Mater* 2000;16:33-40.

- 545 [30] Abdalla A, Alhadainy H, Garcia-Godoy F. Clinical
546 evaluation of glass ionomers and compomers in Class V
547 carious lesions. *Am J Dent* 1997;10:18-20. 564
- 548 [31] Lovestead TM, O'Brien AK, Bowman CN. Models of
549 multivinyl free radical photopolymerization kinetics. *J*
550 *Photochem Photobiol* 2003;159:135-43. 565
- 551 [32] Berchtold KA, Lovell LG, Nie J, Hacıoglu B, Bowman CN.
552 The significance of chain length dependent termination in
553 crosslinking polymerizations. *Polymer* 2001;42:4925-9. 566
- 554 [33] Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of
555 multifunctional monomers. *Prog Polym Sci* 2001;26:605-65. 567
- 556 [34] Martin N, Jedynakiewicz N. Measurement of water
557 sorption in dental composites. *Biomaterials* 1998;19:73-7. 568
- 558 [35] Young AM, Rafeeka SA, Howlett JA. FTIR investigation of
559 monomer polymerization and polyacid neutralization
560 kinetics and mechanisms in various aesthetic dental
561 restorative materials. *Biomaterials* 2004;25:823-33. 569
- 562 [36] Attin T, Buchalla W, Kielbassa AM, Hellwig E. Curing
563 shrinkage and volumetric changes of resin-modified glass
ionomer restorative materials. *Dent Mater* 1995;11:1-4. 570
- [37] Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Relaxation of
polymerization contraction shear stress by hygroscopic
expansion. *J Dent Res* 1990;69:36-9. 571
- [38] Dauvillier BS, Aarnts MP, Feilzer AJ. Developments in
shrinkage control of adhesive restoratives. *J Esthet Dent*
2000;12:291-9. 572
- [39] Chen HY, Manhart J, Hickel R, Kunzelmann KH.
Polymerization contraction stress in light-cured packable
composite resins. *Dent Mater* 2001;17:253-9. 573
- [40] Dauvillier BS, Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL.
Visco-elastic parameters of dental restorative materials
during setting. *J Dent Res* 2000;79:818-23. 574
- [41] Flory PJ. Principles of polymer chemistry. Itaca: Cornell
University Press; 1978. 575
- [42] Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA Bis-GMA
and TEGDMA on selected mechanical properties of
experimental resin composites. *Dent Mater* 1998;14:51-6. 576
- [43] Tilbrook DA, Clarke RL, Howle NE, Braden M. Photocurable
epoxy-polyol matrices for use in dental composites I.
Biomaterials 2000;21:1743-53. 577

UNCORRECTED PROOF

Agradezco enormemente la ayuda brindada para la realización de este trabajo:

1. Dr. Antonio Martínez Richa. Profesor titular de la Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, especialista en Resonancia Magnética Nuclear de polímeros.
2. Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales Filiberto Rivera Torres, alumno del doctorado en el mismo posgrado
3. Ing. Q. Miguel Ángel Canseco, Técnico Académico Titular en FTIR y DSC, IIM
4. Ing. Q. Leticia Baños López, Técnico Académico Titular en rayos-X, IIM
5. Dr. José Guzmán Mendoza. Técnico Académico Titular en Microscopía Electrónica, IIM.
6. Ing. Jaime Santoyo Salazar, alumno de doctorado en CeIM Rayos x y Microscopía, IIM
7. M.C. Gerardo Cedillo Valverde, Técnico Académico, IIM