



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO DE LA COPOLIMERIZACIÓN DEL BIS-GMA
CON BIS-GMA SILILADO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS
POLÍMEROS RESULTANTES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

Q.F.B. JOSEFINA GRACIELA ANCONA LEÓN

Tutor: Dr. Ricardo Vera Graziano.





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

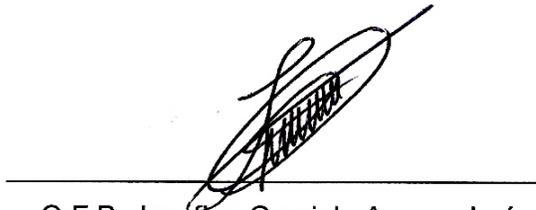
Presidente	Dr. Federico Barceló Santana	Facultad de Odontología
Vocal	Dr. Ricardo Vera Graziano	Instituto de Investigaciones en Materiales
Secretario	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Investigaciones en Materiales
1er. Suplente	Dr. Lioudmila Fomina	Instituto de Investigaciones en Materiales
2do. Suplente	Dr. Carlos Álvarez Gayosso	Facultad de Odontología

Asesor:



Dr. Ricardo Vera Graziano

Sustentante:



Q.F.B. Josefina Graciela Ancona León

COMITÉ TUTORAL:

Dr. Ricardo Vera Graziano (Tutor principal)
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Dr. Carlos Álvarez Gayosso
División de Estudios de Posgrado e Investigación de la Facultad de Odontología, UNAM

Dr. Moukhamed Tlenkopatchev
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.



"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Este trabajo de tesis se realizó en los laboratorios de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales y en el Laboratorio de Materiales Dentales del Posgrado de Odontología, UNAM.

A Dios y a la Virgen de Guadalupe.
a mis padres Rosa y Román,
a mis hermanas Yuri y Rosa,
y al amor de mi vida Luis Alberto,

Gracias por todo el amor y el apoyo que me han brindado.

Los siguientes agradecimientos están dirigidos hacia las instituciones que apoyaron con recursos materiales y económicos para la realización de este trabajo, así como al personal científico, académico, técnico y amistades que hicieron posible la finalización de este trabajo de tesis.

- ✓ Al Dr. Ricardo Vera Graziano (IIM), por la dirección, apoyo y confianza para la realización de este trabajo de tesis.
- ✓ A CONACYT y a la DGEP por otorgarme las becas que me permitieron el desarrollo y finalización de esta tesis.
- ✓ A Filiberto Rivera Torres (IIM), por la asesoría en el trabajo experimental y por sus aportaciones durante el desarrollo de la investigación.
- ✓ A Francisco Díaz Camacho (IIM), por toda su paciencia y asesoría técnica durante el desarrollo de este trabajo experimental.
- ✓ Al Dr. Moukhamed Tlenkopatchev (IIM) y al Dr. Carlos Álvarez Gayosso (F.O.), por sus valiosos comentarios, asesoramiento y revisión de este trabajo de tesis.
- ✓ A la Dra. Larissa Alexandrova (IIM), por su colaboración en el laboratorio y apoyo, que permitieron el desarrollo de la investigación.
- ✓ A Nelson Vargas Alfredo (IIM), por todo su valioso apoyo, paciencia y disposición en la técnica de FT-IR
- ✓ A la Dra. Pilar Carreón (ICN) por sus enseñanzas y apoyo que me han servido como herramienta valiosa en el análisis de resultados.
- ✓ A la Q. Carmen Vázquez (IIM), Q. Miguel A. Canseco (IIM) y I.Q. Esteban Fregoso (IIM), por el apoyo en las técnicas de caracterización de DSC y TGA.
- ✓ A la Q. Araceli Ordoñez (IIM), por las pruebas de tensión superficial y ángulos de contacto.
- ✓ Al I.Q. Gerardo Cedillo (IIM) por su apoyo en la técnica de RMN.

- ✓ A Gabriel Lara (IIM), por su apoyo en las pruebas de Dureza Vickers.
- ✓ A Fausto Calderas (IIM) y Enrique Soto (IIM), por su valiosa colaboración en las pruebas para determinar la viscosidad de nuestras muestras.
- ✓ A la Dra. Tere, Anggie, Karla y Judith, por todo su apoyo en la realización de las pruebas de contracción en el Laboratorio de Materiales Dentales de Posgrado de Odontología.
- ✓ Al Dr. José Guzman (IIM), por su apoyo en la Microscopia Electrónica de Barrido.
- ✓ A Carlos Flores (IIM), por su valioso apoyo en la Microscopia de Fuerza Atómica.
- ✓ A Rafael García (IIM), un agradecimiento muy especial por su paciencia y apoyo en las compras material, reactivos y equipos, empleados en este trabajo de tesis.
- ✓ A Lili y Gris (IIM), un agradecimiento muy sincero por todo el apoyo brindado por lo que respecta a su departamento, así como su amistad.
- ✓ A mis amigos más cercanos e inolvidables con los que pasé los momentos más importantes de mi vida lejos de mi familia y que fueron fundamentales en el tiempo que duró mi estancia en la UNAM: Adriana T, Juan M, Juan A, Estrella, Lissette, Adriana C, Anita, Gus, Claudia, Carla, Jessica, Oscar, Marcela, Melissa, Diana, Carmen, Silvia, Ariana, Gina, Argelia, Raúl, Vanessa, Ortensia, Miguel A, Roberto, Víctor, Jorge, Oswaldo, Francisco, Dra. Elizabeth M, y a todos mis amigos de la Escuela de Pastoral.
- ✓ Al Sr. Baldomero, Eli, Sra. Rosi, Robert, Claudia, Cain, Sra. Sarita, Sra. Reyna, Sr. Pedro, Nacho, Chela y Clemen, gracias por acompañarme durante mi estancia en el IIM y apoyarme incondicionalmente.
- ✓ A mis amigos y maestros de Campeche: Dr. Narciso Acuña, Dr. Javier Reyes, Dr. Victor Moo, Mtra. Mildred Burgos, Q.F.B. Henri Pacheco, Carlitos, Mayra, Socorrito, Doña Mireya, Chachis, Alba, Maricarmen y Don Felipe, gracias por sus enseñanzas y consejos.
- ✓ A la Universidad Autónoma de Campeche y al Gobierno del Estado de Campeche por el apoyo otorgado.

GRACIAS SEÑOR

Gracias Señor, por todo lo que me diste este año:

Gracias por los días de sol y los nublados tristes.

Gracias por las noches tranquilas y las inquietas horas de locura.

Gracias por la salud y la enfermedad.

Gracias por las penas y las alegrías.

Gracias por lo que me diste prestado y después me pediste.

Gracias Señor, por la sonrisa amable y la mano amiga, por el amor y por todo lo hermoso y dulce.

Gracias por las flores y las estrellas y la existencia de los niños y de las almas buenas.

Gracias por la soledad, por el trabajo, por las dificultades y las lágrimas, por todo aquello que me acercó más a ti intimamente.

Gracias por tu presencia en el sagrario y la gracia de tus sacramentos.

GRACIAS POR HABERME DEJADO VIVIR, ¡GRACIAS SEÑOR!

Autor desconocido

Índice	Página
ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
1.1 Introducción.....	2
1.2 Objetivos y metodología general.....	6
CAPÍTULO II. GENERALIDADES.....	7
2.1 Desarrollo histórico de los biomateriales.....	8
2.2 Características de un biomaterial.....	9
2.3 Biomateriales de interés biomédico.....	10
2.4 Biomateriales dentales.....	11
2.5 Resinas compuestas fotopolimerizables.....	12
2.5.1 Matriz orgánica.....	16
2.5.2 Refuerzo inorgánico.....	22
2.5.3 Agente de acoplamiento, sistema promotor fotoquímico y aditivos.....	24
2.6 Fotopolimerización de resinas dentales.....	26
2.6.1 Fotopolimerización: Introducción.....	27
2.6.2 Fotopolimerización: Reacción química.....	28
2.6.3 Fotopolimerización: Propiedades fisicoquímicas.....	31
2.6.5 Fotopolimerización: Cinética de reacción.....	31
2.7 Lámpara de fotopolimerización.....	32
2.8 Fundamento teórico y procedimiento de las técnicas de análisis empleadas.....	36
2.8.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	36
2.8.1.1 Absorción de la radiación infrarroja.....	38
2.8.1.2 Interpretación de los espectros de infrarrojo.....	39
2.8.2 Resonancia magnética nuclear (RMN).....	40
2.8.2.1 Interpretación de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C	43

2.8.3 Métodos de análisis térmico.....	45
2.8.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	45
2.8.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	46
2.8.4 Propiedades superficiales: Trabajo de adhesión, ángulo de contacto e histéresis.....	47
2.8.5 Pruebas de contracción.....	52
2.8.6 Pruebas de viscosidad.....	54
2.8.7 Dureza vickers.....	55
2.8.8 Picnometría.....	57
2.8.9 Microscopia electrónica de barrido.....	58
2.8.10 Microscopia de fuerza atómica.....	58
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	60
3.1 Material, equipo y reactivos.....	61
3.1.1 Material.....	61
3.1.2 Equipo.....	62
3.1.3 Reactivos.....	62
3.1.4 Síntesis del BIS-GMA sililado.....	63
3.1.5 Purificación del BIS-GMA sililado.....	65
3.1.6 Copolimerización de mezclas.....	67
3.1.7 Condiciones empleadas para la caracterización de los materiales.....	68
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
4.1 Sililación del monómero de BIS-GMA.....	72
4.1.1 Proceso y pureza.....	72
4.1.2 Caracterización de los monómeros.....	74
4.1.2.1 Evidencia de la sililación del BIS-GMA.....	74
4.1.2.2 Evidencia de la estructura del Si-(BIS-GMA).....	76
4.1.2.3 Efecto de la sililación en la viscosidad.....	80

4.1.2.4 Propiedades térmicas de los monómeros.....	85
4.1.2.4.1 Temperatura de transición	85
4.1.2.4.2 Degradación térmica de los monómeros.....	87
4.1.2.5 Tensión superficial de los monómeros.....	89
4.1.2.6 Pruebas de solubilidad.....	90
4.1.2.7 Densidad de las mezclas monoméricas.....	90
4.2 Caracterización de los copolímeros BIS-GMA/Si-(BIS-GMA).....	92
4.2.1 Cinética de fotopolimerización por FT-IR.....	92
4.2.2. Encogimiento y rapidez de contracción en polimerización.....	95
4.2.2.1 Encogimiento por polimerización (S,%)......	97
4.2.2.2 Rapidez de contracción por polimerización (V_s , μ m/min).....	102
4.2.3 Propiedades térmicas de los copolímeros.....	105
4.2.3.1 Temperatura de transición vítrea.....	105
4.2.3.2 Degradación térmica de los copolímeros.....	107
4.2.4 Ángulos de contacto de los copolímeros.....	108
4.2.5 Dureza Vickers.....	117
4.2.6 Densidad de los copolímeros y volumen de entrecruzamiento.....	119
4.2.7 Pruebas de solubilidad.....	123
4.2.8. Textura de la superficie de los copolímeros.....	124
4.3 Discusión general.....	133
4.4 Estudios a realizar para continuar el presente trabajo.....	136
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	137
CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA.....	141
ANEXOS.....	150

Figura 1. Estructura del BIS-GMA sililado.....	5
Figura 2. Síntesis del BIS-GMA sililado.....	5
Figura 3. Estructura del glicidil-metacrilato-bisfenol A (BIS-GMA).....	13
Figura 4. Esquema de los procesos de polimerización de las resinas Compuestas.....	14
Figura 5. Esquema de los componentes principales en las resinas Compuestas.....	14
Figura 6. Composición base de cada parte de la resina dental.....	15
Figura 7. Ejemplos de monómeros base en resinas dentales	16
Figura 8. Ejemplos de monómeros diluyentes en formulaciones dentales.....	18
Figura 9. Estructura del trietilen-glicol-dimetacrilato (TEGDMA).....	19
Figura 10. Esquema de la reacción de fotopolimerización de una resina	26
Figura 11. Mecanismo de formación de radicales en el sistema canforquinona/amina (Exciplejo) monómero	30
Figura 12. Diagrama de una lámpara para fotopolimerizar	33
Figura 13. Equipo para monitorear la energía y el calor generado por lámparas de fotopolimerización.....	35
Figura 14. Espectro de la radiación electromagnética.....	37
Figura 15. Algunos tipos de vibraciones permitidas.....	38
Figura 16. Espectrofotómetro de FT-IR, Bruker, Equinox, IIM, UNAM.....	39
Figura 17. Espines en ausencia de un campo magnético externo (a), Espines con orientación paralela y antiparalela respecto al campo externo aplicado.....	41
Figura 18. Equipo de RMN, Bruker Advance, IIM, UNAM.....	42
Figura 19. Calorímetro diferencial de barrido Dupont 2100. IIM.UNAM.....	46
Figura 20. Analizador termogravimétrico, T.A. Instruments Mod. 2950. IIM.UNAM.....	47
Figura 21. . Energía de superficie de un material.....	48
Figura 22. Ángulos de contacto de un material.....	49

Figura 23. Fundamento de la Balanza de Wilhelmy. (a) medición del ángulo de recesión (retiro) y (b) medición del ángulo de avance (inmersión)	50
Figura 24. Equipo para determinación del método de flotación, IIM.UNAM.....	51
Figura 25. Balanza de Wilhelmy KSV Sigma 70, IIM.UNAM.....	51
Figura 26. (a) Equipo de contracción. (b) Transductor con micrómetro digital. Laboratorio Investigación de Materiales Dentales, Posgrado de Odontología, UNAM.....	53
Figura 27. Encogimiento en función del tiempo. Las pendientes representan la rapidez de contracción durante los primeros 100 segundos de polimerización.....	53
Figura 28. Un esfuerzo cortante hace que las cadenas de polímeros se deslicen una sobre la otra por flujo viscoso. El gradiente de velocidad produce un desplazamiento de las cadenas, que depende de la viscosidad del polímero.....	55
Figura 29. Reómetro TA Instruments AR1000-N. IIM. UNAM.....	55
Figura 30. Prueba de dureza vickers e indentador de punta de diamante.....	56
Figura 31. Durómetro Shimadzu. Modelo 4464. IIM. UNAM.....	57
Figura 32. Microscopio electrónico de barrido Cambridge Leica Modelo Stereoscan 440. IIM. UNAM.....	58
Figura 33. Fundamento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).....	59
Figura 34. (a) y (b) Microscopio de fuerza atómica Jeol Modelo JSPM-4210. IIM. UNAM.....	59
Figura 35. Sistema de reacción para el proceso de sililación del BIS-GMA Temperatura del baño de $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, flujo continuo de nitrógeno gaseoso y reflujo con circulación continua de agua a $12\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.	64
Figura 36. Gotas de BIS-GMA (izquierda) y Si-BIS-GMA (derecha), a temperatura ambiente.....	73
Figura 37. Espectro FT-IR del 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano (BIS-GMA).....	75

Figura 38. Señales principales en FT-IR del 2,2-bis[4-(2-dimetil-isopropil-siloxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano [Si-(BIS-GMA)].....	76
Figura 39. Espectro de RMN- ¹ H (400 MHZ) del BIS-GMA.....	77
Figura 40. Espectro de RMN- ¹ H (400 MHZ) del Si-(BIS-GMA).....	77
Figura 41. Espectro RMN- ¹³ C (100 MHZ) del monómero BIS-GMA.....	79
Figura 42. Espectro RMN- ¹³ C (100 MHZ) del monómero Si-(BIS-GMA).....	79
Figura 43. Espectro RMN- ²⁹ Si del monómero Si-(BIS-GMA).....	80
Figura 44. Viscosidad del monómero BIS-GMA: (a) 20°C y (b) 37°C.....	82
Figura 45. Viscosidad del monómero de Si-(BIS-GMA): (a) 20°C y (b) 37°C..	83
Figura 46. Efecto de la temperatura en la viscosidad del BIS-GMA.....	84
Figura 47. Efecto de la temperatura en la viscosidad del Si-(BIS-GMA).....	84
Figura 48. Termograma DSC del monómero de BIS-GMA.....	86
Figura 49. Termograma DSC del monómero de Si-(BIS-GMA).....	87
Figura 50. Comportamiento termogravimétrico del BIS-GMA.....	88
Figura 51. Comportamiento termogravimétrico del BIS-GMA sililado.....	88
Figura 52. Densidad de la mezcla de monómeros [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/ TEGDMA, 70/30 % w/w.....	91
Figura 53. Porcentaje de conversión por FT-IR de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	94
Figura 54. Montaje de la muestra para la prueba de contracción.....	96
Figura 55. Porcentaje de encogimiento en función del tiempo durante los primeros 60 segundos de exposición.....	98
Figura 56. Curvas características de % de encogimiento vs tiempo.....	100
Figura 57. Porcentaje de encogimiento de los copolímeros obtenidos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	100
Figura 58. Rapidez de contracción de los copolímeros de [BIS-GMA/ Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	103
Figura 59. Temperatura de transición vítrea (T _g) de los copolímeros obtenidos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	106
Figura 60. Análisis de ángulos de contacto de copolímeros de [BIS-GMA/ Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w, a 25 °C y 37 °C.....	109

Figura 61. Resultados de densidad de los copolímeros en función del contenido de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w..	61
Figura 62. Volumen de entrecruzamiento de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	122
Figura 63. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [100/0] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	125
Figura 64. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [90/10] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	125
Figura 65. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [80/20] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	126
Figura 66. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [60/40] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	126
Figura 67. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [30/70] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	127
Figura 68. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [20/80] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	127
Figura 69. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [10/90] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	128
Figura 70. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [0/100] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	128
Figura 71. Micrografía de AFM del copolímero [100/0] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	129
Figura 72. Micrografía de AFM del copolímero [90/10] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	129
Figura 73. Micrografía de AFM del copolímero [80/20] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	130
Figura 74. Micrografía de AFM del copolímero [70/30] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	130
Figura 75. Micrografía de AFM del copolímero [60/40] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	130

Figura 76. Micrografía de AFM del copolímero [50/50] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	131
Figura 77. Micrografía de AFM del copolímero [40/60] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	131
Figura 78. Micrografía de AFM del copolímero [30/70] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	131
Figura 79. Micrografía de AFM del copolímero [20/80] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	132
Figura 80. Micrografía de AFM del copolímero [10/90] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	132
Figura 81. Micrografía de AFM del copolímero [0/100] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	132

Tabla 1. Materiales de reparación, aumento y sustitución ósea	11
Tabla 2. Desplazamientos teóricos y experimentales del BIS-GMA y el Si-(BIS-GMA) en RMN- ¹ H.....	78
Tabla 3. Desplazamientos teóricos y experimentales del BIS-GMA y el Si-(BIS-GMA) en RMN- ¹³ C.....	80
Tabla 4. Viscosidad de BIS-GMA y Si-(BIS-GMA) a diferentes temperaturas..	85
Tabla 5. Tensión superficial del Si-(BIS-GMA) a 25 °C y 37 °C.....	89
Tabla 6. Densidades obtenidas en la mezcla de copolímeros antes de ser fotopolimerizados.....	92
Tabla 7. Valores obtenidos de % conversión por FT-IR de los copolímeros estudiados.....	94
Tabla 8. Resultados del % de encogimiento total de cada uno de los copolímeros obtenidos (parte 1).....	97
Tabla 9. Resultados del % de encogimiento total de cada uno de los copolímeros obtenidos (parte 2).....	98
Tabla 10. Tabla 10. Resultados del porcentaje de encogimiento lineal total obtenidos en los copolímeros [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA 70/30% w/w.....	101
Tabla 11. Resultados de la rapidez de contracción obtenidas en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.	104
Tabla 12. Temperaturas de transición vítrea (T _g) de los copolímeros obtenidos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	106
Tabla 13. T ₅ y T ₁₀ de los copolímeros obtenidos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)] /TEGDMA, 70/30% w/w.....	108
Tabla 14. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [100/0] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	110
Tabla 15. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [90/10] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	111

Tabla 16. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [80/20] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	111
Tabla 17. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [70/30] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	112
Tabla 18. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [60/40] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	112
Tabla 19. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [50/50] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	113
Tabla 20. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [40/60] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	113
Tabla 21. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [30/70] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	114
Tabla 22. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [20/80] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	114
Tabla 23. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [10/90] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	115
Tabla 24. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [0/100] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	115
Tabla 25. Valores de histéresis y efecto barrera obtenidos en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.....	116
Tabla 6. Valores de Dureza Vickers.....	118
Tabla 27. Densidades obtenidas de los copolímeros fotopolimerizados.....	120
Tabla 28. Datos obtenidos del volumen de entrecruzamientos de los copolímeros estudiados de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.....	121

CAPITULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son por definición aquellos materiales que asumen las funciones de los tejidos en los órganos naturales, siendo capaces de imitar en lo posible las propiedades del tejido en su ambiente biológico; los cuales poseen características como factibilidad funcional, bioestabilidad, biocompatibilidad y esterilidad ^[1,2].

En Odontología restauradora se emplean diversos biomateriales y el objetivo fundamental es sustituir la estructura dental enferma o perdida por materiales que permitan restablecer la función y el aspecto de los dientes ^[3]. Se emplean diversos materiales entre los que sobresalen las resinas (polímeros) por su aspecto estético ^[4,5].

Las resinas compuestas comerciales de restauración son híbridos que contienen dos componentes fundamentales: una matriz orgánica que contiene un promotor fotoquímico para polimerizar la fracción orgánica y un refuerzo inorgánico en polvo (vidrio y/o cerámico), denominado relleno, que está recubierto con un agente de acoplamiento para unir las fracciones orgánica-inorgánica ^[6].

Las resinas compuestas de mayor éxito en el campo de odontología tienen una matriz orgánica que se deriva del diglicidil-metacrilato-bisfenol A ^[7], BIS-GMA, también llamado molécula de Bowen. Los grupos metacrilatos del BIS-GMA sirven como puntos de polimerización (polimerización vinílica por radicales libres).

El BIS-GMA posee ventajas tales como contracción reducida durante y después de su polimerización, naturaleza termofija debido a que facilita el entrecruzamiento químico durante su polimerización y alta resistencia mecánica. Sin embargo, el BIS-GMA tiene una viscosidad alta (1200 Pa·s) lo que dificulta su aplicación en restauraciones dentales. Un factor que induce su alta viscosidad es la presencia de grupos hidroxilos (-OH) que forman puentes de hidrógenos y otro factor es su estructura molecular semirígida.

Para contrarrestar este efecto en la práctica odontológica se mezcla el BIS-GMA con trietilen-glicol-dimetacrilato (TEGDMA) que funciona como eluyente y agente de entrecruzamiento, de esta manera se reduce la viscosidad y se promueve al mismo tiempo la formación de una red molecular tridimensional durante la polimerización y, por ende, su resistencia mecánica se mejora notablemente ^[8].

Se han propuesto varias modificaciones a la molécula de BIS-GMA para reducir más su contracción al polimerizar, mejorar su adhesión a los dientes, aumentar la resistencia mecánica durante la masticación así como al ataque de diversas sustancias (agua, comida, productos bacterianos) y a cambios bruscos de temperatura.

Tamareselvy K. y Rueggeberg, F.A. ^[9] en 1995, modificaron parcialmente a la molécula de BIS-GMA haciéndola monofuncional y compararla con las propiedades del BIS-GMA bifuncional. Encontraron que los polímeros del BIS-GMA modificado presentaban menos microfiltración que el BIS-GMA, lo que lo hace ser de carácter potencial como resina restaurativa dental.

En 1997 Sandner, B. et al ^[10] modificaron al BIS-GMA a través de tres vías (i) esterificación de los grupos OH con ácidos grasos, (ii) extensión parcial de la molécula con ácidos dicarboxílicos aromáticos y (iii) esterificación de los grupos hidroxílicos con grupos acetilos y metacrílicos. Redujeron la viscosidad con el método (i) y (iii), pero la aumentaron con el método (ii). Los efectos de la polimerización no rebasaron el 50% de conversión del monómero, mejoraron algunas propiedades mecánicas pero se redujo el modulo de Young.

También se han sintetizado monómeros de BIS-GMA monofluorados y totalmente fluorados, con buenas propiedades mecánicas en los polímeros resultantes, con una reducción en la absorción de agua y entrecruzamiento de polimerización ^[11]. Pereira, S.G y colaboradores ^[12] en el 2005, realizaron reemplazamientos del grupo hidroxilo de la molécula de BIS-GMA por grupos metilo (CH₃) y trifluoruro de carbono (CF₃), con esto se mejoraron las propiedades de dureza y a la fractura, aumentando el porcentaje de polimerización, pero con carácter más hidrofóbico que el BIS-GMA.

Kalachandra, S. y colaboradores han incursionado de manera significativa respecto a la modificación del monómero de BIS-GMA. En 1993 ^[13] realizaron modificaciones con grupos CH₃ y CF₃ encontrando que los nuevos monómeros exhibían bajas viscosidades y menor carácter hidrofílico en comparación con el BIS-GMA. Cuando se polimerizaron con el TEGDMA se redujeron los ángulos de contacto en todas las superficies.

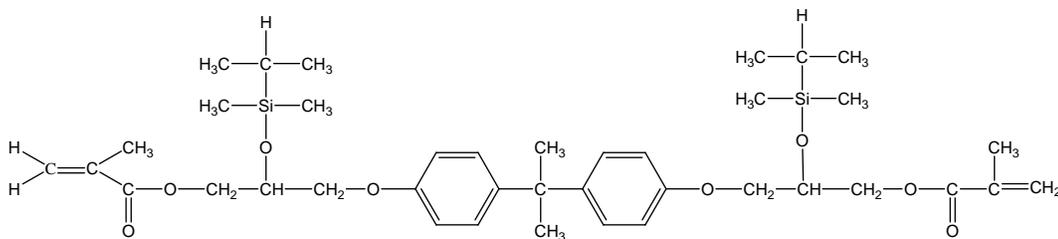
Posteriormente, realizaron modificaciones ^[14] con grupos epoxi, propoxi, trimetilsiloxi y dimetilsopropilsiloxi, con ello se demostró que las modificaciones con grupos silano (sililación) reducen la viscosidad de 1200 a 2.7 Pa·s, que con los grupos epoxi y propoxi; la viscosidad encontrada fue de 3.0 y 0.32 Pa·s y que se incrementó el grado de entrecruzamiento de 6.4 a 8.0% respecto al BIS-GMA.

Para junio de 1996, el grupo de Kalachandra, realizó cinco nuevos experimentos con monómeros dimetacrilatos, con diferentes diseños y formas de sintetizar ^[15]. Y encontraron que las variaciones estructurales de estos monómeros tenían un efecto directo en su viscosidad (tendencia a bajar) y en el entrecruzamiento de curado (alto) en comparación con monómeros análogos. También se encontró que el mojado de estos monómeros fue alto pero era independiente de las variaciones de sus estructuras.

En noviembre de 1996 también realizaron sustituciones de grupos hidroxilo (-OH), hidrógeno (-H) y metil (-CH₃) por grupos bisfenol A (Bis-A), hexafluoruro (-6F), trifluoruro(-3F) y fósforo (P), y encontraron que los sistemas con flúor exhibían bajas propiedades de absorción, baja reducción en la Tg y mayores valores de dureza en comparación con el BIS-GMA ^[16]. Determinaron que los grupos con fósforo eran de carácter hidrofílico y disminuían la dureza de las muestras que habían sido expuestas al agua.

En 2004, Rivera-Torres et. al.^[8] reportaron el efecto de la modificación del BIS-GMA por sililación y realizaron estudios de polimerización del BIS-GMA y del BIS-GMA sililado por separado. (Figura 1).

Figura 1.
Estruc



tura del BIS-GMA sililado [8].

Este proceso de sililación basado en un estudio de Kalachandra [14] consiste en la sustitución de los grupos -OH del BIS-GMA por grupos siloxi provenientes del cloro-dimetil-isopropilsilano, con la finalidad de disminuir el carácter hidrofílico de la resina y mejorar sus propiedades como material de restauración dental. La ruta de síntesis se observa en la Figura 2.

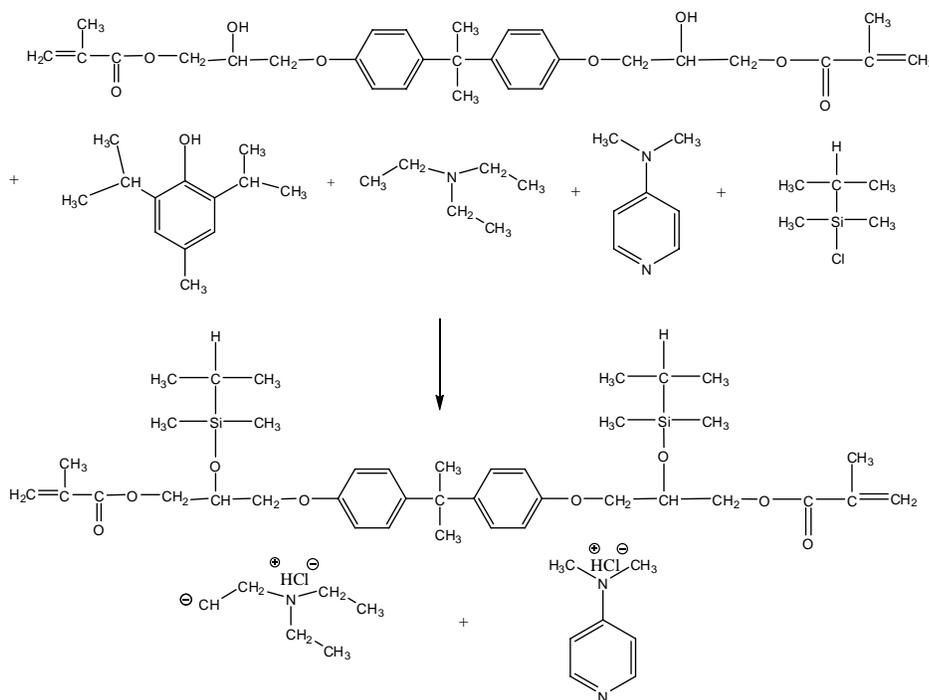


Figura 2. Síntesis del BIS-GMA sililado [8].

Por lo tanto, con base en los estudios anteriores, se plantea el presente trabajo de investigación para optimizar el proceso de sililación de BIS-GMA, estimar la cinética de copolimerización de BIS-GMA y BIS-GMA-sililado y conocer las propiedades de los copolímeros resultantes.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Obtener un material polimérico de BIS-GMA sililado que presente mejores propiedades que el polímero precursor de BIS-GMA.

1.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES

1.2.1.1 Optimizar el proceso de síntesis del monómero BIS-GMA sililado.

1.2.1.2 Estudiar la cinética de copolimerización de mezclas monoméricas de BIS-GMA / BIS-GMA sililado.

1.2.1.3 Estudiar las propiedades del copolímero en función de la proporción de BIS-GMA sililado.

1.2.1.4 Relacionar las propiedades del copolímero con la estructura molecular del material.

1.3 METODOLOGÍA GENERAL

1.3.1 Realizar modificaciones al medio de reacción incluyendo la proporción de amina que interviene en la reacción de sililación del BIS-GMA.

1.3.2 Optimizar el proceso de síntesis del BIS-GMA sililado y purificarlo.

1.3.3 Analizar la estructura y las propiedades fisicoquímicas y térmicas del monómero sililado.

1.3.4. Sintetizar copolímeros BIS-GMA / BIS-GMA sililado con base en mezclas de los comonómeros a diferentes proporciones de BIS-GMA.

1.3.5 Analizar la estructura y las propiedades de los copolímeros para caracterizar el copolímero.

CAPITULO II

GENERALIDADES

2.1 DESARROLLO HISTÓRICO DE LOS BIOMATERIALES

Los biomateriales son materiales de uso médico, dental o de aplicación farmacéutica, que se encuentran en contacto íntimo y sustancial con el cuerpo, y son capaces de imitar en lo posible las propiedades del tejido a sustituir en su ambiente biológico.

Durante siglos, cuando un tejido u órgano humano sufría una dolencia o enfermedad de cierta gravedad, el especialista médico o cirujano disponía de muy pocas alternativas, y frecuentemente se encontraba con la necesidad inevitable de la amputación del miembro o la extirpación del tejido o del órgano dañado. Esta práctica podía salvar vidas en un buen número de casos, pero la calidad de vida del paciente no resultaba satisfactoria ^[17].

La utilización de algunos materiales para ciertas aplicaciones con un grado de adaptación relativamente aceptable en el cuerpo humano y sin la necesidad de extirpar el tejido u órgano dañado, se inició hace más de 2500 años con los egipcios, ya que se encontraron trazas de prótesis implantadas en momias egipcias y se cree que se empezaron a realizar con fines de distinción social; esto también se observó en la culturas griega, romana, maya, inca y azteca. Sin embargo, fue a partir de la Segunda Guerra Mundial cuando se empezó a desarrollar la *Ciencia de los Biomateriales* para realizar implantes en modo masivo para el tratamiento de pacientes ^[4,17].

La Ciencia de los Biomateriales se ha ido desarrollando en forma paralela con la *Ciencia de Materiales Avanzados*, esta última inicialmente realizaba diseños para aplicaciones que tenían poca relación con el organismo humano, pero que han puesto la base del desarrollo de técnicas, metodologías, instrumentación y dispositivos de muy variada naturaleza, diseño y morfología, para desarrollar los mejores implantes en el cuerpo humano

El desarrollo y aplicación de estas dos ciencias interdisciplinarias ha llegado a constituir un área prioritaria de investigación y desarrollo en varios países, con una gran repercusión tanto desde el punto de vista social como económico ^[4,17].

2.2 CARACTERÍSTICAS DE UN BIOMATERIAL

Los biomateriales se distinguen de los demás materiales, en que tienen una serie de propiedades químicas (bioestabilidad), físicas (mecánicas y térmicas), biológicas (biocompatibilidad, esterilidad), y factibilidad funcional, que les permiten mantenerse o interactuar positivamente en el medio implantado que en ocasiones es extremadamente hostil hacia ellos ^[1,2,4].

Es necesario resaltar que a pesar de todo, muchos implantes que se realizan hoy en día presentan problemas de estabilidad en la superficie del material implantado por sus interacciones con los tejidos humanos y los fluidos fisiológicos con los que está en contacto. Existen dos características principalmente importantes que limitan el uso de un biomaterial: Por un lado se observa la incapacidad de estos de autoreparación o autoregeneración en comparación con los tejidos naturales. Por otro lado, la imposibilidad de modular su respuesta biológica de acuerdo con los requerimientos del organismo en cada momento.

Como consecuencia de ello, todo implante tiene una vida limitada que lógicamente se pretende sea la óptima para el fin que se pretende. Para ello se ha recurrido al diseño de sistemas que ofrezcan una garantía de estabilidad, seguridad y anclaje lo más duradero posible.

Los factores más importantes que modulan la respuesta de un biomaterial en el organismo humano son: su naturaleza, composición, morfología y características de su superficie, ya que los fenómenos que se originen en la interfase biomaterial-tejido son los responsables de su aceptación o rechazo por el organismo. Así, la respuesta que provoca una superficie muy hidrofóbica puede ser muy diferente a la originada por una superficie hidrofílica, o la influencia de la rugosidad superficial puede ser de gran trascendencia en prótesis de articulaciones donde la fricción entre componentes rotantes es de vital importancia para establecer la vida media de la prótesis.

La superficie debe promover la adhesión celular del tejido, pero no la de bacterias, ya que de lo contrario dará lugar a un proceso infeccioso y en consecuencia al rechazo del material implantado.

Por todo ello, se presta gran atención al análisis superficial de los dispositivos implantables, recurriendo a técnicas bien establecidas como es la determinación de la energía libre de superficie para saber si la superficie del implante tiene un carácter hidrofóbico o hidrofílico; así como el ángulo de contacto para definir si existe rugosidad en la superficie. Estos análisis se complementan con las técnicas espectroscópicas para determinar la composición química y estructural y morfológica, y las técnicas de microscopía de efecto túnel, electrónica de barrido o de fuerza atómica para estudiar la morfología, o aquellas basadas en propiedades de superficie como es la resonancia de plasmón ^[17].

2.3 BIOMATERIALES DE INTERÉS BIOMÉDICO

La Ciencia de los biomateriales ha experimentado un espectacular desarrollo gracias fundamentalmente a la disponibilidad de materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y materiales compuestos (compositos) que han permitido la preparación de biomateriales con aplicaciones avanzadas en nuevas generaciones de implantes tanto para tejidos duros como blandos, bioestables o biodegradables; los cuales han experimentado un desarrollo espectacular que va desde un marcapasos hasta los biosensores, que ofrecen enormes posibilidades de una mejor calidad de vida en un futuro próximo.

En la Tabla 1, se describen algunos materiales empleados comúnmente en la reparación y sustitución ósea. El área de utilidad de estos biomateriales se ha ido ampliando en relación directa a las necesidades surgidas durante la evolución de las ciencias médicas y a la posibilidad de crear mejores condiciones reconstructivas en las áreas de ortopedia, de reconstrucción craneal, mandibular y maxilar, de reconstrucción ocular y del oído, y en odontología restauradora ^[17].

Tabla 1. Materiales de reparación, aumento y sustitución ósea ^[17].

MATERIALES	APLICACIONES
1. Biomateriales Naturales	
a) Hueso autógeno y heterogéneo	Defectos óseos craneales, maxilofaciales; aumento del reborde alveolar, cirugía ortopédica.
b) Matriz ósea desmineralizada	Defectos óseos craneales y mandibulares.
c) Coral (Biocoral) y algas (Algipore)	Defectos óseos
d) HA coralina (Pro-Osteon 200 y 500)	Dental, Ortopedia
e) Hueso bovino (Kiel Bone, Bios-Oss)	Dental, Ortopedia
2. Vidrios bioactivos y cerámicos (Bioglass, Ceravital, Perioglass)	Implantes óticos y dentales, reconstrucción maxilofacial y cubierta de defectos óseos.
3. Materiales de fosfato de calcio (Osteograf)	Implantes óticos y dentales, reconstrucción maxilofacial y cubierta de defectos óseos.
4. Óxidos cerámicos (Alumina, Zirconio)	Implantes óticos y dentales, reconstrucción maxilofacial y cubierta de defectos óseos.
5. Polímeros reabsorbibles y no reabsorbibles (HTR)	Prótesis ortopédica, reconstrucción maxilofacial, implante ótico, cemento óseo y aplicación dental.
6. Metales y aleaciones (Ti, acero inoxidable, Vitalium)	Prótesis ortopédica e implantes dentales.

2.4 BIOMATERIALES DENTALES

En odontología el objetivo fundamental de una restauración dental consiste en sustituir la estructura dental enferma o perdida por materiales que permitan restablecer la función y el aspecto de los dientes. Para realizar la restauración se cuenta con una gran diversidad de materiales (metálicos, cerámicos, poliméricos), de manera que las propiedades y ventajas que ofrecen cada uno de ellos permiten seleccionar la mejor opción.

En los últimos años se han empleado diversos polímeros en odontología debido a sus propiedades, composición y ventajas comparativas sobre otros materiales de restauración, incluyendo su carácter estético y moldeabilidad *in-situ*.

Así, los polímeros han sido empleados como materiales de restauración dental, como cementos y adhesivos, como recubrimientos y selladores de foseas y fisuras, en bases de dentaduras y dientes artificiales, en placas protectoras, en incrustaciones y carillas estéticas, en coronas y puentes, entre otras [3,5,18,19].

Los materiales poliméricos empleados en odontología deben cumplir con ciertos requerimientos físicos, químicos, biológicos (enzimáticos y bacteriológicos) y estéticos. Estos requerimientos incluyen una adecuada dureza, capacidad de recuperación, resistencia a la abrasión, estabilidad dimensional durante el procesamiento y uso subsiguiente, translucidez o transparencia que se adecue a la apariencia natural del tejido que va a reemplazar, buena estabilidad del color, resistencia y estabilidad frente a los fluidos de la boca (saliva, sangre, agua, comida y otras sustancias), poca actividad como alergénico, con baja toxicidad, baja mutagenicidad y efectos cancerígenos [19].

2.5 RESINAS COMPUESTAS FOTOPOLIMERIZABLES

En odontología se emplean diversos materiales polímeros entre los que sobresalen las resinas compuestas. Este tipo de materiales de restauración son los que más investigación, variantes y usos han tenido en los últimos años en este campo. De hecho, aparecieron con el fin de sustituir a los silicatos y resinas acrílicas, que hasta antes de los sesenta eran los únicos materiales utilizados para la restauración estética de dientes anteriores.

La acidez tan alta de los cementos de silicato y la inestabilidad volumétrica tan grande de las resinas acrílicas fueron la principal razón para buscar materiales sustitutos. Cuando la investigación en polímeros estaba fuertemente apoyada por la industria aeronáutica y militar, el doctor estadounidense Rafael L. Bowen desarrolló en los años sesenta una molécula orgánica polimérica llamada bisfenol A glicidil dimetacrilato (BIS-GMA) para su uso en restauraciones dentales. Y desde entonces el BIS-GMA y sus derivados han sido los de mayor éxito y los más generalizados en las formulaciones actuales [6,18]. (Figura 3).

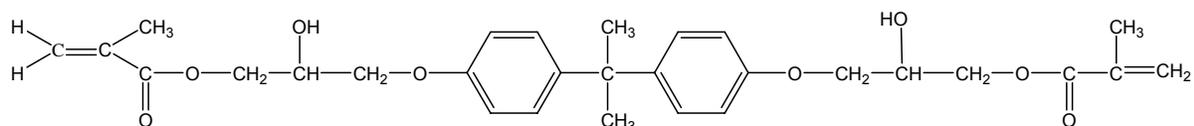


Figura 3. Estructura del Glicidil-metacrilato-Bisfenol A (BIS-GMA) ^[17].

También se observó que cuando a esta resina se le agregaban partículas inorgánicas se reducía su contracción al polimerizarlo, aumentando así su resistencia ^[18].

En la actualidad las resinas comerciales de restauración de este tipo son híbridos que reciben el nombre de *resinas compuestas o compositos*, y que de acuerdo a la norma 27 de la ADA (*American Dental Association*) se clasifican en dos tipos:

- Tipo I. De reacción química o *quimiopolimerizables* (también llamadas *autopolimerizables*).
- Tipo II. De activación por energía luminosa (luz azul) o *fotopolimerizables*. Aquí se incluyen también las que se activan de las dos formas (Tipo I y Tipo II), llamadas de *polimerización dual*. En la práctica odontológica se usa la denominación *curado* para referirse a la polimerización.

En la Figura 4 se muestran los dos procesos de polimerización de estas resinas compuestas. La presente investigación se enfocó a las resinas fotopolimerizables por ser las más empleadas y versátiles.

Una resina compuesta tiene varios componentes: Una matriz orgánica mezclada con un promotor fotoquímico para polimerizarla y partículas inorgánicas (vidrio y/o cerámico), recubiertas con un agente de acoplamiento para unir las fracciones orgánica-inorgánica ^[7,18,20]. (Figuras 5 y 6).

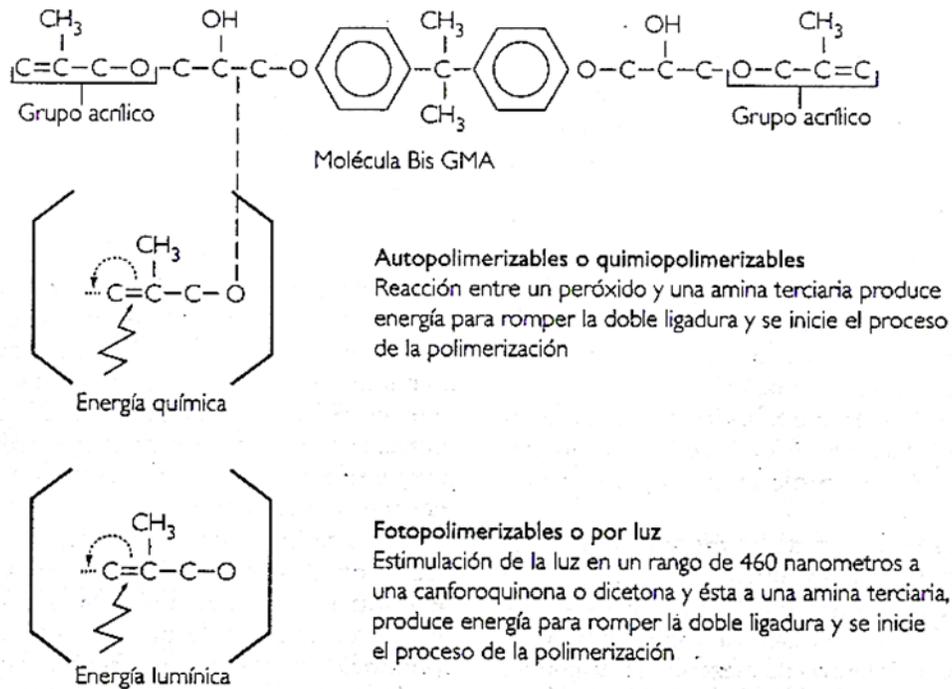


Figura 4. Esquema de los procesos de polimerización de las resinas compuestas ^[18].

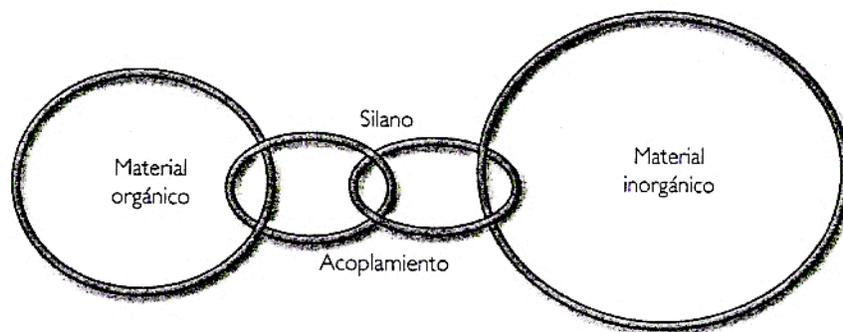


Figura 5. Esquema de los componentes principales en las resinas compuestas ^[18].

En la Figura 6 se muestra en forma esquemática la composición básica de las resinas dentales.

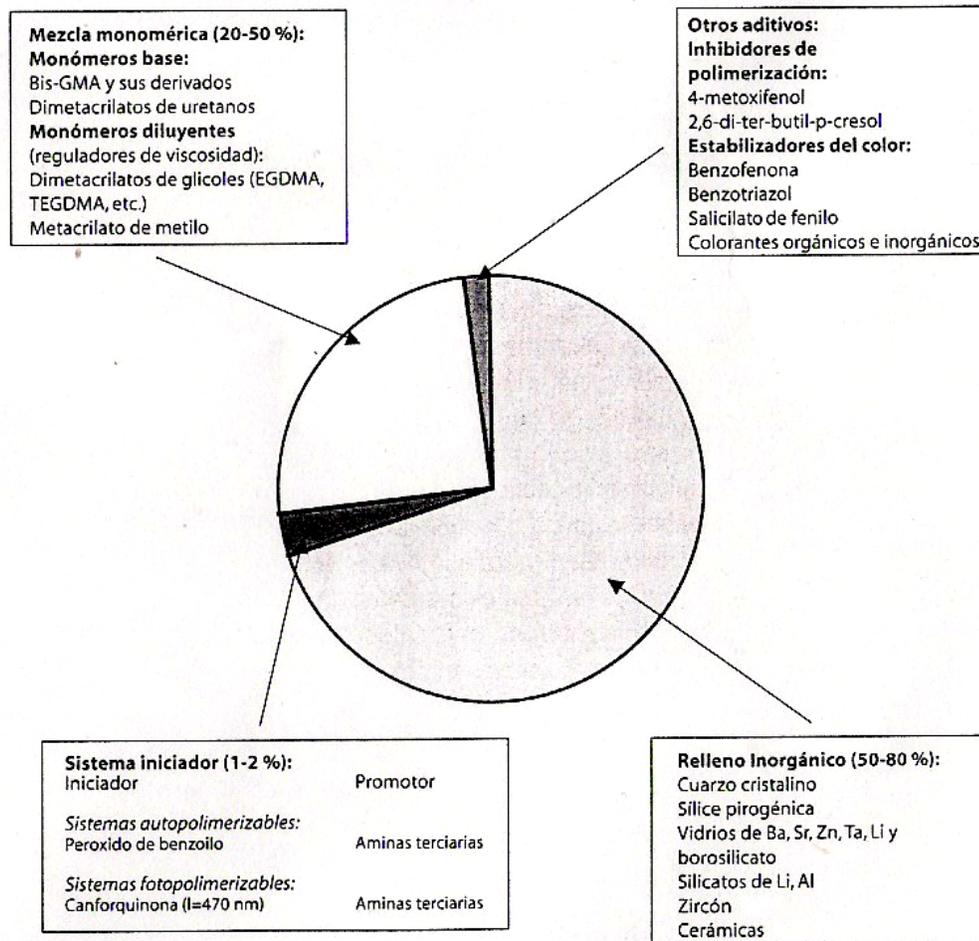


Figura 6. Composición base de cada parte de la resina dental ^[17].

Desde su aparición hasta la fecha las resinas compuestas han sufrido muchos cambios en su formulación, con el fin de ofrecer mejores propiedades físicas, sobre todo en lo que se refiere a reducir la contracción durante y después de su polimerización, así como aumentar la resistencia mecánica a través del entrecruzamiento químico ^[18]. En la actualidad las resinas compuestas continúan atrayendo la mayor atención como restauradores estéticos de dientes anteriores y como la alternativa dominante a la amalgama para realizar restauraciones directas en dientes posteriores ^[21].

2.5.1 MATRIZ ORGÁNICA

La naturaleza de la matriz orgánica se basa en monómeros que son principalmente dimetacrilatos, como el BIS-GMA cuyo peso molecular es mayor que el de otros monómeros, lo mismo el dimetacrilato de uretano (UDMA) en tanto que el dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), es un diluyente de menor peso molecular. En la Figura 7 se muestra la fórmula de algunos monómeros base en resinas dentales.

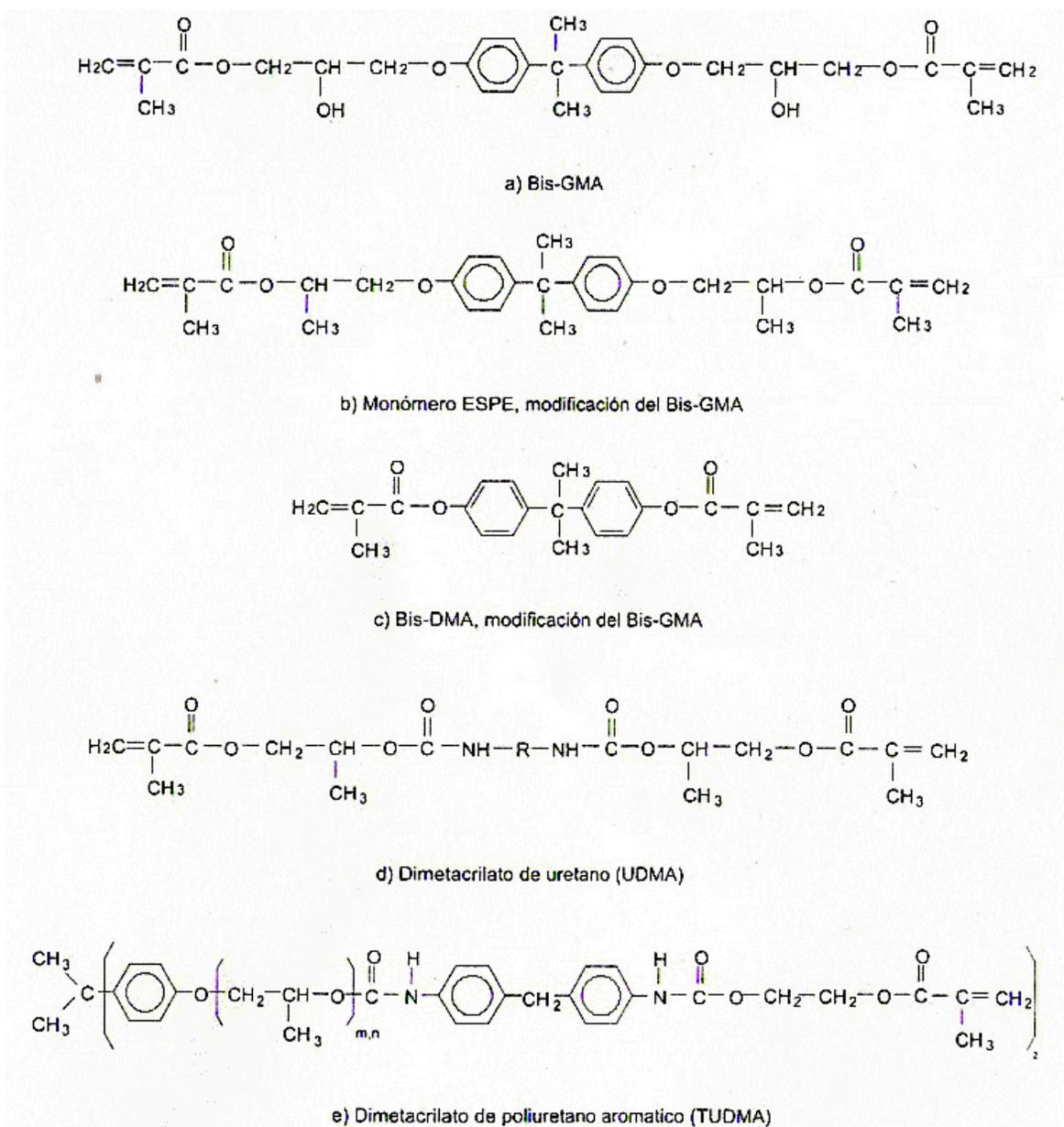


Figura 7. Ejemplos de monómeros base en resinas dentales ^[17].

El monómero base más utilizado es el BIS-GMA (2,2-bis-(p-[2-hidroxi,3-metacriloxipropoxi]fenil)propano), la cual es una molécula híbrida, producto de la sustitución de los grupos epoxi por grupos metacrilatos. Esta molécula combina la baja contracción al polimerizar de las resinas epoxi con el excelente comportamiento de curado de los monómeros acrílicos, a partir de los cuales se forman polímeros altamente reticulados. Adicionalmente, la naturaleza voluminosa de esta molécula le confiere una gran resistencia y rigidez a su polímero. Este monómero es prácticamente no tóxico y no volátil y posee una buena adaptabilidad marginal. Algunos monómeros base presentados en la Figura 7 son modificaciones del BIS-GMA, los cuales generalmente se obtienen por reacción selectiva de los grupos hidroxílicos secundarios con ésteres, uretanos, etc ^[17].

Los monómeros de dimetacrilato permiten que ocurra el enlace cruzado entre cadenas, esto da como resultado una matriz más resistente a la degradación en presencia de disolventes ^[18,20]. La principal desventaja del BIS-GMA, al igual que otros dimetacrilatos base, es su alta viscosidad, razón por la cual resulta imprescindible el uso de los monómeros diluyentes, cuya principal función es lograr una adecuada fluidez del material para cada aplicación en concreta. Algunas de estas estructuras se presentan en la Figura 8.

Inicialmente, para estos fines se utilizaba el metacrilato de metilo, pero debido a su elevada volatilidad, toxicidad y alto porcentaje de contracción, ha sido sustituido por dimetacrilatos de glicoles, que no poseen estas desventajas y que además garantizan un alto grado de entrecruzamiento. Estos monómeros además deben ser capaces de polimerizar rápidamente en presencia de oxígeno y agua presentes en el ambiente bucal, ya que el fraguado de la mayoría de las resinas dentales es *in situ* ^[22].

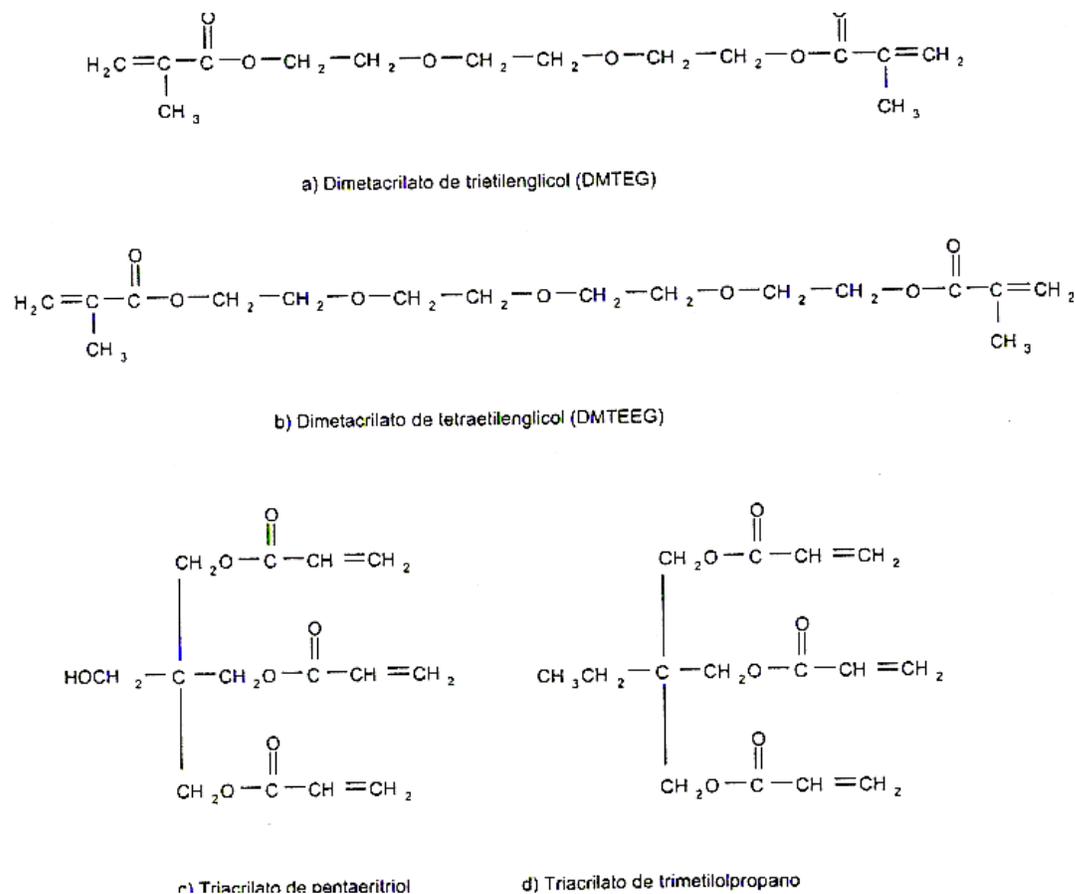


Figura 8. Ejemplos de monómeros diluyentes en formulaciones dentales ^[17].

Asmussen ^[23] y otros investigadores han hecho diferentes estudios que demuestran que tanto la naturaleza del monómero diluyente, como las proporciones entre éste y el monómero base influyen en las propiedades químico-físicas y físico-mecánicas del polímero resultante (absorción de agua, módulo de elasticidad, resistencia a la compresión y a la tensión entre otras) ^[24,25] por lo que es necesario optimizar la composición monomérica del material odontológico ^[17].

Sin embargo, entre los diluyentes que más sobresalen en la práctica odontológica está el trietilen-glicol-dimetacrilato (TEGDMA), que se mezcla con el BIS-GMA para contrarrestar su alta viscosidad y además promueve el entrecruzamiento químico durante la polimerización y por ende su resistencia mecánica se mejora notablemente.

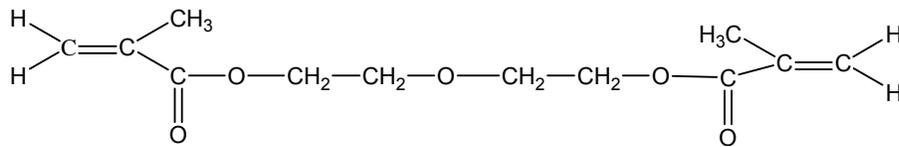


Figura 9. Estructura del Trietilen-Glicol-Dimetacrilato (TEGDMA) ^[17].

Por la presencia de los grupos hidroxilo en la molécula del BIS-GMA, y también el TEGDMA, tienen un comportamiento hidrofílico después de polimerizarse.

Es importante tomar en cuenta que este carácter hidrofílico de estos monómeros induce la penetración de agua y fluidos orales en el implante (microfiltración) y, como consecuencia, las propiedades químicas y mecánicas de la restauración dental se deterioran después de algún tiempo de exposición en el medio bucal, hasta llegar a promover la ruptura de las interfases en la incrustación.

Como se mencionó arriba, el BIS-GMA es por lo tanto el componente más generalizado en las formulaciones actuales de resinas compuestas ^[18,26].

Este monómero posee las siguientes características ^[26]:

- Grupos terminales metacrílicos los cuales son polimerizables.
- Grupos hidroxílicos que inducen la unión por medio de puentes de hidrógeno, impartiendo alta viscosidad al material.
- Núcleo de bisfenol-A que le da alta resistencia observada en varios termoplásticos como son los policarbonatos y polisulfonas, así como termofijos, tales como las resinas epóxicas.

Las ventajas del BIS-GMA son ^[26]:

- Su calor de reacción de polimerización es bajo, tomando como referencia el grupo funcional metilmetacrilato.
- La contracción de polimerización es mucho menor que la experimentada por las resinas de metilmetacrilato, ya que en la molécula híbrida el grupo acrílico es sólo una pequeña parte de la gran molécula.
- No es volátil.
- El tamaño de la molécula y su poca movilidad disminuyen la posibilidad de penetración, en las fisuras dentales, siendo así menos irritantes.

De los tres componentes principales de una resina compuesta, la fase orgánica es la que sufre contracción y cambios dimensionales; se sabe que cuanto mayor cantidad de relleno inorgánico se adicione menor será la contracción detectada durante el proceso de polimerización ^[18].

El grado de contracción de una resina es una variable crítica que dicta su uso como material de restauración dental ^[27-30]. Los cambios que se puedan tener en la resina en el proceso de contracción en un diente restaurado causa grandes problemas en la restauración, ya que ocasiona al paciente males postoperatorios que pueden llevar a la fractura del diente, y por ende en esta imperfección ocasionada puede haber filtración de caries y al final ocasionar una respuesta inflamatoria por infección y rechazo de la restauración ^[31-34].

La contracción por polimerización se presenta por varias causas: El principal factor es que los monómeros están unidos por fuerzas de Van der Waals, y cuando son convertidos en polímeros estos se unen ahora por enlaces covalentes, reduciendo las distancias interatómicas.

En átomos pequeños el radio covalente es aproximadamente un tercio del radio de Van der Waals. Por lo tanto, la contracción por polimerización está dada por el número de unidades de monómero por unidad de volumen los cuales son convertidos en polímero, siendo este el motivo por el que se presenta la contracción en la resina ^[35].

Otro de los factores que influyen en la contracción durante la polimerización son el cambio de entropía y el volumen relativo libre en el monómero y el polímero. Mediciones de polimerización *in-vitro* muestran que la contracción de compositos dentales se encuentran en un intervalo lineal de 0.2% a 2% ^[27,36,38-42] y de 1.7% a 5.7% de en volumen ^[27,31,43-48] comparado con el 21% obtenido en resinas con relleno ^[36]. Esfuerzos mecánicos de 2 a 6 MPa causados por contracción de polimerización han sido medidos en sistemas modelados ^[28,39,46,49].

El proceso exotérmico de reacción no es clínicamente significativo porque la duración del aumento de temperatura es razonablemente corta y por esta razón se ha recomendado como material de recubrimiento ^[50]. La contracción por polimerización es compensada por el flujo de la resina compuesta en el estado inicial de polimerización ^[28]. Se ha observado que cuando la resina a fotopolimerizar es poco viscosa presenta una mayor contracción que aquellas de mayor viscosidad.

Se debe tomar en cuenta que la contracción por polimerización puede continuar por 3 o 4 semanas en un espécimen seco, pero inmerso en agua se provoca que el material se expanda (difusión de agua dentro de la matriz polimérica), de esta manera se compensa el proceso de contracción y la reducción de la interfase ^[27,51-57].

Varios factores tienen un efecto directo en el entrecruzamiento de polimerización de la resina compuesta como son: tamaño de la restauración, configuración de la cavidad, técnica aplicada y método de curado (autopolimerización o fotopolimerización) ^[40,58,59].

Para obtener bajas contracciones de polimerización en resinas dentales, se debe tener en cuenta que la cantidad de grupos metacrilatos polimerizables debe ser limitada ^[60,61]. Otro medio para minimizar la contracción puede ser limitar la conversión. Sin embargo, una alta conversión es importante para tener buenas propiedades mecánicas ^[62] y mejor compatibilidad ^[63].

2.5.2 REFUERZO INORGÁNICO

La incorporación de partículas inorgánicas de vidrio o cerámica a la matriz orgánica mejora significativamente sus propiedades, tales como la resistencia a la compresión y a la tensión, la dureza, la resistencia a la abrasión, la disminución en el coeficiente de expansión térmica y la reducción en la contracción por polimerización de la resina (curado). Todos estos cambios ocurren conforme se aumenta la fracción de volumen de relleno. Cabe aclarar que estas partículas de refuerzo se conocen en el medio odontológico como relleno.

Las partículas de relleno se producen generalmente por pulido o trituración de cuarzo o vidrio, a tamaños que oscilan entre 0.1 y 25 μm . Estos rellenos se clasifican sobre la base del tamaño promedio de la partícula: microrellenos, macrorellenos e híbridos ^[64].

Para incorporar la máxima cantidad de relleno en la matriz de resina se necesita una distribución adecuada de tamaños de partícula, además, de esta manera se pueden distribuir mejor las cargas mecánicas. Las partículas inorgánicas de relleno representan del 30 al 70% en volumen o del 50 al 85% en peso del compuesto.

El cuarzo se ha usado mucho como relleno, tiene la ventaja de ser químicamente inerte pero también es demasiado duro, lo que dificulta la trituración para obtener partículas finas. Los compuestos que contienen cuarzo son más difíciles de pulir y pueden causar mayor abrasión entre dientes antagonistas ^[20,26].

El tamaño de las partículas determina la selección de la zona bucal donde se colocarán las resinas compuestas. Las resinas con partículas grandes o convencionales (1 a 25 micras), tienen buena resistencia ante cargas mecánicas, pero la superficie que forman, aunque tersa en un principio, con el uso pronto se vuelve áspera, por lo que no son las idóneas para dientes anteriores.

Las resinas con partículas pequeñas o de microrrelleno (0.04 a 1 micras), logran una mejor tersura y se mantienen por más tiempo, aunque su resistencia a las cargas no es ideal para dientes posteriores. Aquellas resinas con partículas pequeñas y grandes, o híbridas (0.1 a 3 micras), permiten obtener y mantener tersuras por un tiempo aceptable, y alta resistencia y baja abrasión, por lo que su uso tanto para dientes anteriores como posteriores esta justificado ^[18].

Las partículas de microrrelleno, al ofrecer mucha superficie por cubrir, nunca pueden estar en alta proporción en una resina (promedio máximo 60%). Por lo que los cambios dimensionales por polimerización en estas resinas no son tan bajos. Las partículas macro e híbridas de relleno pueden ser hasta del 80% de la resina, por lo que los cambios dimensionales y la contracción en esas resinas serán bajos. Sin embargo, recientemente han aparecido en el mercado nuevas resinas híbridas con un porcentaje de partículas nanométricas en su composición que ofrecen, además de buenas propiedades físicas y de acabado de superficie, una mejor consistencia para su manipulación y, presumiblemente, menor contracción. Esta variante permite adelantar mejores propiedades físicas en otros materiales de uso odontológico, como son algunos cementos dentales y materiales de impresión ^[18].

Hay que tomar en cuenta que cuando se polimeriza una resina compuesta pueden formarse poros. Estos poros se forman al quedar atrapado aire en la resina. Esto lleva a que el material tenga características inferiores ^[65,66] debido a que la porosidad reduce la resistencia a la abrasión y a las cargas ^[67], hay inestabilidad superficial, acumulación de placa bacteriana y colonización bacteriana en las superficies irregulares ^[68,69].

Durante la preparación de la resina, burbujas de aire pueden ser incorporadas en la resina sin polimerizar, éstas se pueden disolver gradualmente en el monómero de tal manera que no generen poros. Para evitar burbujas durante el implante, se emplea una jeringa para introducir la resina en la cavidad dentaria. A pesar de que el relleno inorgánico aumenta la resistencia de la resina, se presentan dos limitantes: una es que la resistencia mecánica máxima de la resina es menor a la del relleno y la otra es que la resistencia a la degradación química y biológica de la resina compuesta implantada es baja ^[19].

2.5.3 AGENTE DE ACOPLAMIENTO, SISTEMA PROMOTOR Y ADITIVOS

AGENTES DE ACOPLAMIENTO.

Se llama agente de acoplamiento a una molécula que tiene la capacidad de unirse químicamente por un extremo a la superficie de la partícula de refuerzo y por el otro a una molécula de resina. Para que las partículas del refuerzo se enlacen de manera química (estable) a la matriz orgánica y actúen óptimamente por largos periodos de tiempo, es necesario recubrirlas con un agente de acoplamiento que permita unir las dos fases íntimamente durante la polimerización de la resina.

La función de los agentes de acoplamiento es: permitir que la matriz orgánica (polímero) que es más flexible transfiera los esfuerzos a las partículas de relleno que son más rígidas. De esta manera ayudan a mejorar las propiedades físicas y mecánicas, proporcionando así estabilidad hidrolítica para prevenir el desprendimiento de las partículas de relleno y la penetración de agua a través de la interfase relleno-resina. Se emplean como agentes de acoplamiento principalmente los silanos orgánicos como el Ψ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, sin embargo, también se usan los titanatos y circonatos ^[64].

SISTEMA PROMOTOR Y ADITIVOS

Las resinas compuestas fotopolimerizables tienen promotores fotoquímicos y otros aditivos:

- El promotor es un iniciador-activador que comúnmente es una canforquinona o una diacetona.
- Un inhibidor que minimiza o evita la polimerización prematura de los monómeros.
- Un absorbente de luz ultravioleta para que el sistema tenga la energía necesaria para la ruptura de dobles ligaduras.
- Un pigmento para dar una coloración similar a la del diente a restaurar.
- Un opacificador que proporcione un brillo similar al del diente. Se emplea dióxido de titanio y óxido de aluminio en pequeñas cantidades.
- Un modificador óptico para lograr el tono adecuado. Se logra adicionando diferentes pigmentos de óxidos metálicos.

Los implantes son expuestos a menudo a cambios térmicos muy bruscos (-7 a 70 °C). Los daños por choque térmico frecuentemente reportados en estos materiales están relacionados con la formación de microfracturas, cavidades y una superficie áspera y corrugada. Esto es el resultado de la presión osmótica construida entre la interfase de la matriz orgánica y el relleno inorgánico, que trae como consecuencia la degradación hidrolítica del relleno^[70].

La saliva y los alimentos pueden causar daños hidrodinámicos a la superficie del implante y remover el material de relleno. También causan daños a la superficie restos de comida, placa bacteriana y decolorantes, que cambian el pH en la cavidad bucal (ácidos y bases presentes en los alimentos), provocan procesos de oxidación y fermentación^[19].

Estudios de resinas compuestas in-vivo han demostrado que cuando son expuestas a estos agentes, primero se pierde gradualmente la matriz polimérica seguido de un desplazamiento de las partículas de relleno ^[65,71-73]. De acuerdo a estudios sobre este mecanismo ^[74] muestran que primero ocurre la disolución química de la matriz de la resina, esto es causado por la ruptura de la interfase relleno-resina.

El incremento de la temperatura de curado mejora el grado de polimerización en la resina dental ^[75-78], por lo tanto se disminuye la velocidad de difusión a la misma. El tratamiento térmico de post-curado incrementa la resistencia al ablandamiento ^[79].

Por todo lo anteriormente expuesto los materiales de restauración dental polimérica para dientes anteriores tienen un tiempo de vida de aproximadamente 8 años, pero para los de restauración posterior a menudo se encuentran en un tiempo de vida entre 2 y 4 años ^[80].

2.6 FOTOPOLIMERIZACIÓN DE RESINAS DENTALES

La fotopolimerización es un proceso a través del cual un monómero, generalmente líquido, se transforma por acción de la luz en un polímero de alto peso molecular. (Figura 10).

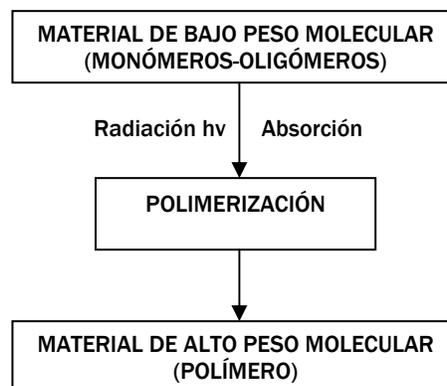


Figura 10. Esquema de la reacción de Fotopolimerización de una resina ^[17].

Las reacciones de fotopolimerización son clasificables en dos tipos, atendiendo al mecanismo de formación del polímero:

- Fotopolimerización en cadena o polimerización fotoiniciada: es aquella que transcurre por un proceso en cadena a partir de especies iniciadoras (radicales o iones) activadas fotoquímicamente tras la absorción de luz por un fotoiniciador presente en el medio.
- Fotopolimerización por etapas o fotocondensación: aquella en la que la incorporación de cada unidad de monómero al polímero constituye en sí misma una reacción fotoquímica aislada, lo cual conlleva, como mínimo, la absorción de un fotón por unidad monomérica para lograr que polimerice.

Una vez establecidas estas diferencias, hay que señalar que todos estos procesos presentan una característica común y que es la base de sus aplicaciones: la selectividad, de forma que solamente en las zonas o áreas irradiadas tiene lugar la reacción fotoquímica, mientras que las áreas o zonas contiguas no irradiadas permanecen inalteradas.

Otras características inherentes a cualquier reacción fotoquímica son: el cese de la misma al interrumpir la irradiación, la rapidez en la conversión total del monómero en polímero, el poder llevar a cabo dicho proceso a baja temperatura ^[17].

2.6.1 FOTOPOLIMERIZACIÓN: INTRODUCCIÓN

A partir del momento en que incide la luz sobre el material dental, éste debe polimerizar (fraguar) lo más rápidamente posible, o lo que es lo mismo, en tiempo clínico, debido a que este proceso se realiza directamente en la cavidad dental del paciente. Este proceso depende de la composición de la resina y de la concentración y estructura química de monómeros (base y eluyente), fotoiniciadores, inhibidores y otros aditivos. También es un proceso que depende de la intensidad de la luz y de la longitud de onda de irradiación ^[17,19,81-86].

Las redes poliméricas formadas y sus propiedades vienen determinadas por el grado de polimerización y entrecruzamiento, y por la heterogeneidad de la red. Los efectos clínicos de estos aspectos se observan en términos de propiedades físicas y mecánicas, degradación, resistencia y durabilidad [82,87,88].

El uso de resinas fotopolimerizables, requiere saber que fuente de energía externa se necesita (usualmente luminosa, del intervalo del azul, con longitud de onda de 460 nm), la profundidad de polimerización (profundidad de curado) que se logra (1-1.5 mm) y el tiempo de exposición de luz. Así se sabe que cavidades profundas y grandes requieren varias capas de espesor máximo indicado por el fabricante (normalmente 2-4 mm). Para lograrlo se deberá tener calibrado y en buen estado el equipo de fotopolimerización [18,19].

El proceso de fotopolimerización de la resina dental por lo general es de 20 a 40 segundos y no debe exceder a 1 minuto de exposición. La temperatura se ve incrementada durante la polimerización en las resinas activas con luz visible [89], sin embargo esta no debe ser menor a 50 mW/cm^2 de acuerdo a la ADA. Siguiendo las recomendaciones para el terminado, se lograrán superficies tersas y lisas, que disminuirán la posibilidad de atrapar contaminantes y se verán más estéticas y naturales [18].

2.6.2 FOTOPOLIMERIZACIÓN: REACCIÓN QUÍMICA

La molécula de BIS-GMA tiene en cada extremo un grupo acrílico y por ende, una doble ligadura ($\text{C}=\text{C}$), la ruptura de éstas por un iniciador da paso a la polimerización y al endurecimiento de la resina [18]. La conversión de dobles enlaces, durante el proceso de fotopolimerización nunca alcanza el 100% [90,91], esto depende del tipo de monómero empleado (mono-, di-, y tri-funcional) y en muchos casos no excede del 70-80%, sin embargo, en algunos casos es la conversión es muy baja (10-30%) [19].

Una baja conversión se debe, fundamentalmente, a la rápida formación de una red molecular tridimensional (entrecruzamiento químico), que es muy viscosa durante la etapa de propagación, y al solidificar deja atrapadas moléculas del monómero que no reaccionan, impidiendo de esta manera su incorporación a las cadenas poliméricas en crecimiento. Por ello, en la matriz fotocurada queda ocluido el monómero residual y segmentos moleculares “colgantes” o terminal, posibles causantes de la potencial toxicidad de ciertas resinas dentales ^[19,92,93].

Hay que tomar en cuenta que en el proceso de fotopolimerización el grado de conversión del monómero es proporcional a la intensidad de luz aplicada y al espesor de la capa de resina ^[18,19,94-103]. Aunque en la actualidad se dispone comercialmente de un gran número de fotoiniciadores de elevada eficacia, sensibles tanto a la luz ultravioleta como a la luz visible, en la práctica, para el caso de los materiales dentales fotopolimerizables se emplea comúnmente casi de forma exclusiva, el sistema canforquinona-amina terciaria.

A pesar de que la eficacia de la canforquinona como fotoiniciador dista mucho de las eficiencias de los fotoiniciadores de última generación, su empleo viene impuesto por dos razones fundamentalmente. La primera es consecuencia de su sensibilidad frente a la luz visible, ya que el empleo de luz ultravioleta está prohibido en estas aplicaciones, debido al riesgo que durante la irradiación en el entorno bucal puede causar en la mucosa del paciente, incluido también el riesgo accidental que puede causar en los ojos, dada su proximidad con la boca. La segunda razón viene determinada por su tolerable toxicidad por el paciente, ya que es el único fotoiniciador, hasta el momento, aprobado por las normas internacionales al respecto (FDA) ^[104].

La canforquinona o diacetona es estimulada por el haz de luz azul en un intervalo de 430 a 500 nm de longitud de onda, que actúa sobre los iniciadores atacando las dobles ligaduras para que se de la polimerización y el endurecimiento ^[18].

El fotoiniciador es adicionado en promedio al sistema de polimerización en un 0.5 a 2.0% en peso con la finalidad de tener la concentración de radicales libres que inicien el proceso de fotopolimerización y no puedan ser inhibidos por las condiciones del medio y el oxígeno disuelto en la mezcla [105,106].

La absorción de luz por la canforquinona (CQ) conduce a la formación de un complejo excitado (exciplejo) con la amina terciaria, presente en el medio como coiniador. A través de dicho complejo tiene lugar una rápida transferencia electrón-protón desde la amina a la canforquinona, con formación de los respectivos radicales libres A y B. Mientras el radical derivado de la canforquinona (A) se consume en reacciones de dimerización y abstracción de hidrógeno, para dar la correspondiente cetona-alcohol, el amino-radical (B) interacciona con el monómero dando lugar a la iniciación del proceso de polimerización en cadena [17,19] (Figura 11).

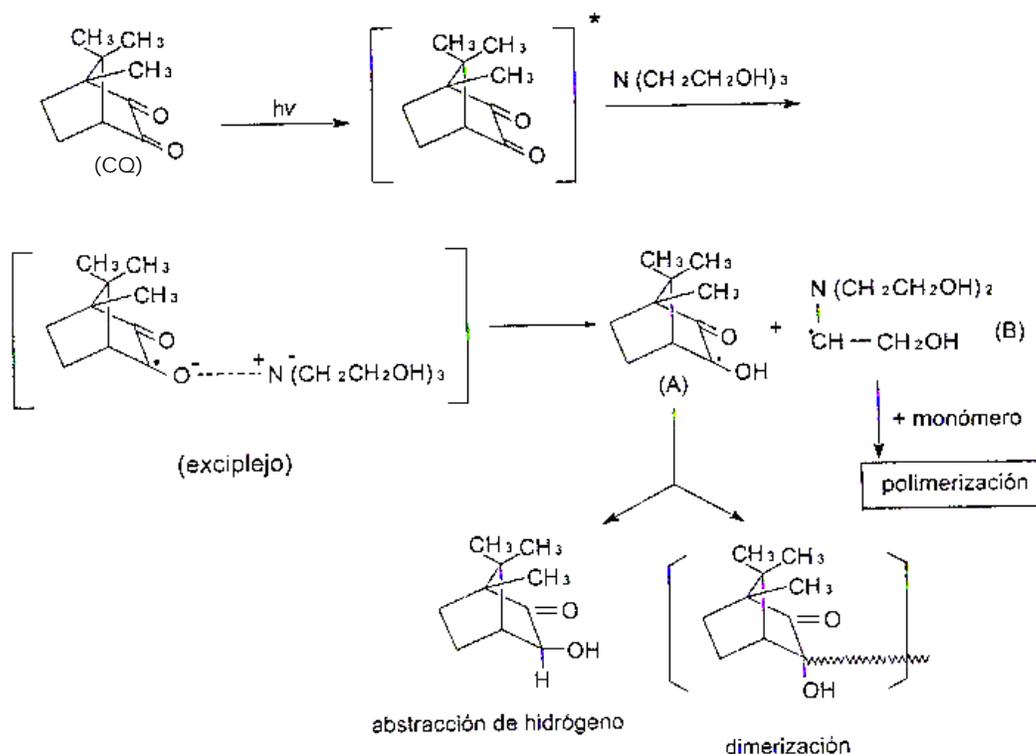


Figura 11. Mecanismo de formación de radicales en el sistema Canforquinona/amina (Exciplejo) Monómero [17,19].

Cabe señalar, que todo el proceso completo transcurre en segundos, al hacer incidir la luz sobre la mezcla monómero-iniciador pero depende de las características del equipo de irradiación empleado ^[17].

2.6.3 FOTOPOLIMERIZACIÓN: RESPUESTA FISICOQUÍMICA

Las resinas dentales se contraen, como todo compuesto plástico en una reacción de polimerización. Al formarse un sólido amorfo, generalmente presenta cambios de volumen al variar la temperatura y al absorber líquidos (fenómeno de porción) ^[18]. La presencia del material de relleno aumenta la resistencia a cargas mecánicas y a la abrasión, disminuye la contracción de polimerización y los cambios de volumen por temperatura y absorción de líquidos. Igualan aceptablemente los colores de los dientes con base en los materiales de relleno y pigmentos hechos de óxidos metálicos, por lo que las hacen adecuadas para fines estéticos.

Es conveniente tener presente que el cambio dimensional es directamente proporcional al volumen del material empleado: restauraciones de cavidades pequeñas tendrán menos cambios que las de cavidades grandes. Por otro lado, el oxígeno es un elemento que actúa como inhibidor de la polimerización, por lo que en el estrato expuesto de la resina al ambiente produce una capa muy fina inhibida o sin polimerizar, esta capa inhibida permite que se unan capas de resinas una sobre la otra en restauraciones hechas en capas ^[18].

2.6.4 FOTOPOLIMERIZACIÓN: RESPUESTA BIOLÓGICA

Se puede decir que una resina compuesta después de una correcta y total polimerización, es un material sin problemas de biocompatibilidad. Deficiencias en este proceso hacen que las moléculas orgánicas reactivas (monómeros), aquellas que quedan sin polimerizar, produzcan una reacción de irritación, que dependerá de la zona y profundidad donde se coloque; el daño puede ir desde sensibilidad dental, hasta muerte pulpar.

Esta reacción tóxica es incrementada por las aminas activadoras residuales que no se usaron en el proceso de fotopolimerización y que son de carácter tóxico y mutagénico. Por esta razón los mecanismos de polimerización y la conversión desempeñan una función muy importante en la respuesta biológica.

Por estas razones un paso obligatorio y previo al empleo y aplicación de las resinas dentales consiste en la confirmación de su biocompatibilidad, es decir, su capacidad de ser toleradas en el organismo o aceptadas por el medio biológico que lo va a rodear. En la mayoría de los casos, la evaluación bio-toxicológica consistente en una fase inicial, que comprende los ensayos de citotoxicidad, genotoxicidad, hemocompatibilidad, irritación, inmunotoxicidad, toxicidad sistémica (aguda y subcrónica) e implantación.

De acuerdo a estudios previos, los monómeros de menor peso molecular como el metil metacrilato poseen una toxicidad pulpar relativamente alta, pero los monómeros de alto peso molecular como el BIS-GMA no son tóxicos, ni tampoco irritan la piel o la mucosa (LD_{50} 14.15 mg/Kg) ^[18]. En el caso de los materiales compuestos o composites, se considera que sus componentes individuales, generalmente, no provocan reacciones tóxicas pulpares ^[46]. Sin embargo, el procedimiento de su aplicación y, sobre todo, el uso de los grabadores de carácter ácido, pueden causar reacciones inflamatorias. También pueden causar reacciones tóxicas las bacterias en la interfase diente-composite ^[107,108] y traumas durante la aplicación del material ^[17],

2.7 LÁMPARA DE FOTOPOLIMERIZACIÓN

Se trata de un equipo eléctrico manual que genera luz azul del rango de 460 nm para fotopolimerizar las resinas. La condición principal en la selección de una lámpara de fotopolimerización está impuesta por las características de absorción del fotoiniciador empleado (p. e., canforquinona: máximo a 470 nm).

La luz se genera comúnmente por medio de un foco de halógeno (como los de los proyectores de diapositivas), se la hace pasar por un filtro óptico azul, se transmite a través de una punta rígida o manguera transductora a base de fibras o gel de vidrio que la guían a la zona donde está el material que se va a fotopolimerizar ^[17,18] (Figura 12).

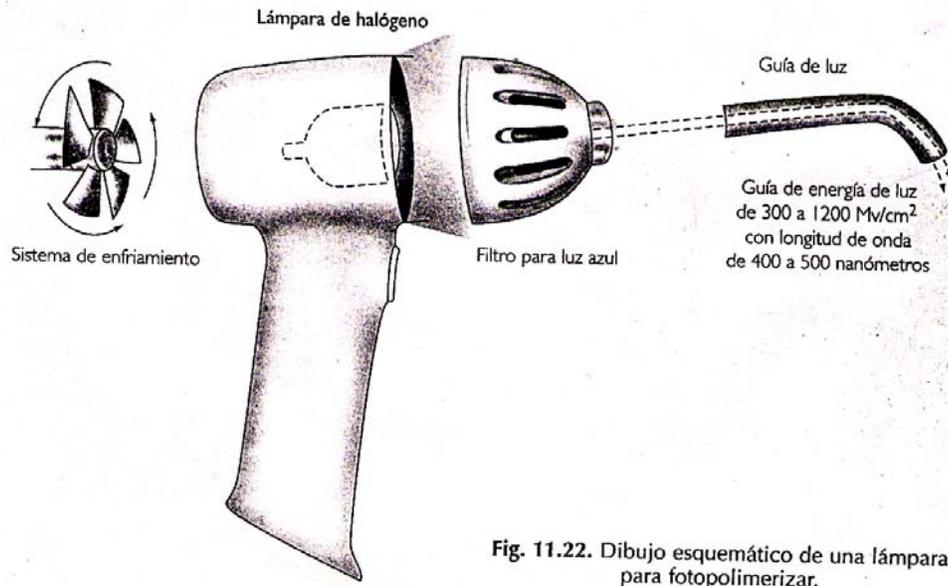


Fig. 11.22. Dibujo esquemático de una lámpara para fotopolimerizar.

Figura 12. Diagrama de una lámpara para fotopolimerizar ^[18].

Es importante siempre tener en cuenta que para tener una buena fotopolimerización, hay que calibrar y dar mantenimiento a las lámparas de fotopolimerización para asegurar la intensidad adecuada de irradiación. A continuación se explicarán brevemente cada uno de los cuidados que se deben considerar ^[17,18].

CUIDADOS: FOCO. Ya que tiene vida útil limitada es conveniente llevar un registro del tiempo de uso. Su superficie interna no debe tocarse con los dedos en el momento del cambio, ya que la grasa que dejan los dedos, al quemarse por el calor del foco, puede fundir el filamento. Es importante destacar que el tiempo de vida efectiva de estas lámparas es de aproximadamente 100 horas.

CUIDADOS: FILTRO. Para verificar que está en buenas condiciones, hay que verlo a transluz; si está deteriorado no filtrará sólo luz azul, sino que dejará pasar otros colores, lo que reducirá su intensidad. Cuando suceda esto, es necesario cambiarlo.

CUIDADOS: TRANSDUCTOR. No golpear las puntas rígidas, ni mover bruscamente las mangueras transductoras, ya que están hechas de fibras de vidrio que se pueden romper por el constante movimiento y no transmitir toda la luz, lo que disminuirá su poder de conducción.

CUIDADOS: PUNTA DEL TRANSDUCTOR. Evitar contaminarla con material de resina no poniéndola en contacto con ésta en el momento de la fotopolimerización y no golpearla, ya que se puede fracturar, reduciendo su poder de conducción.

CUIDADOS: SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. La lámpara para fotopolimerizar, como toda lámpara, genera calor, y éste puede ser transmitido al diente donde se trabaja e irritarlo. Por esta razón, hay que revisar periódicamente el sistema de enfriamiento de la lámpara para evitar que se caliente.

CUIDADOS: LUZ AZUL. Aunque está dentro del rango de la luz visible (460 nm), el ojo humano no tiene filtros para este tipo de luz azul, por lo que una exposición, aunque sea ligera o por reflejo, produce lesiones irreversibles en los conos y bastoncillos de la retina, provocando degeneración macular senil. En los niños este daño es mayor. Por lo antes dicho, no debe verse directamente esta luz, sino con filtros y lentes especiales.

Existen equipos para medir la intensidad y el calor generados por las lámparas, los cuales se deben usar periódicamente para verificar el estado de las mismas. El equipo para medir la energía generada (intensidad) por la lámpara recibe el nombre de Radiómetro de Curado y el valor adecuado de trabajo es de 400-600 mV/cm² (Figura 13a).

El equipo para monitorear el calor generado por la lámpara se conoce con el nombre de Radiómetro Térmico y los valores que se deben encontrar deben ser menores a 50 mV/cm^2 (Figura 13b).



Figura 13. Equipo para monitorear la energía y el calor generado por lámparas para fotopolimerización.

En la actualidad en el mercado hay lámparas con medidores integrados de energía y calor. Existen, además de este tipo de lámparas para fotopolimerizar resinas, sistemas como la luz láser y el arco de plasmas que se usan con el mismo fin; sin embargo, hasta ahora estos métodos no han ofrecido ventajas suficientes para anteponerlos a las de halógeno.

Últimamente han aparecido lámparas donde se genera la luz azul por medio de una LED (Diodo Emisor de Luz), que sí ofrecen ciertas ventajas sobre las de halógeno, como: mayor vida útil de los sistemas generadores de la luz (LED), generan menos calor, su longitud de onda está más circunscrita a los 460 nm y algunas no requieren cables transductores de energía, pues funcionan con pilas recargables.

De acuerdo con estas ventajas se puede esperar que se vuelvan en un futuro también de uso rutinario como las de halógeno ^[18]. Por último, con independencia de que nuevos sistemas de irradiación sustituyan a los actualmente vigentes, resulta oportuno señalar que en la elección de una lámpara debe tenerse en cuenta, además de la distribución espectral de la misma, su potencia efectiva, de forma que dicha distribución coincida con el espectro de absorción del material dental y, por último, su estabilidad temporal, que obliga a su calibración en intervalos de tiempo razonables.

La experiencia demuestra que el objetivo principal que se debe perseguir en la elección de un sistema de irradiación, no es únicamente alcanzar tiempos de irradiación más cortos, sino más bien conseguir el mayor grado de conversión de monómero y la máxima profundidad de curado ^[17].

2.8 FUNDAMENTOS Y PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS

En esta sección se describen los fundamentos, técnicas y procedimientos seguidos para analizar las muestras. Gracias a estas técnicas de análisis se pueden conocer la estructura de cada composición química y las propiedades que posee la muestra.

2.8.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR) ^[109-111]

En general, la espectroscopia es el estudio de las interacciones entre la energía o radiación electromagnética y la materia. En química orgánica es de particular interés el hecho de que las longitudes de onda a las cuales un compuesto orgánico absorbe energía radiante dependen de la estructura del compuesto y de esta manera se puede determinar las estructuras de compuestos conocidos y para estudiar las características de los enlaces en compuestos conocidos.

La radiación electromagnética es energía transmitida a través del espacio en forma de ondas: Cada tipo de radiación electromagnética (ondas de radio, ultravioleta, infrarroja, visible, etc), se caracteriza por su longitud de onda, que es la distancia entre la cresta de una onda y la cresta de la onda más próxima.

En la Figura 14 se representa el espectro completo de la radiación electromagnética. Las longitudes de onda que producen efectos visuales se extienden entre 400 y 750 nm ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ó $1 \times 10^{-7} \text{ cm}$). Sin embargo, la región visible constituye una pequeña fracción del espectro total de radiación electromagnética. Las longitudes de onda algo más cortas que las de la zona visible dan lugar a la llamada región ultravioleta, mientras que las longitudes de onda más largas constituyen la región infrarroja.

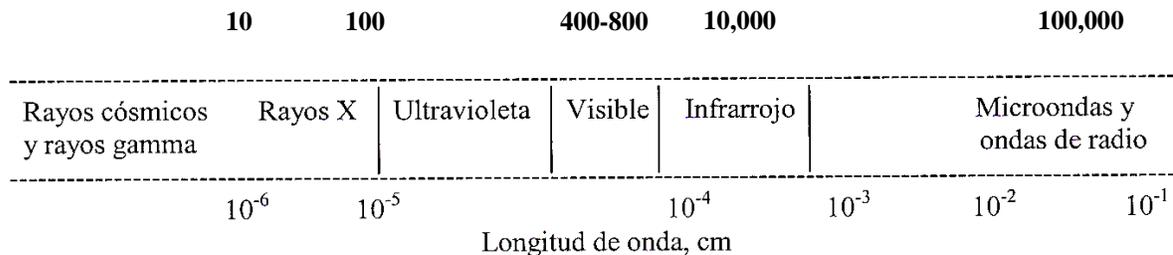


Figura 14. Esquema de la radiación electromagnética ^[121].

Además de caracterizarse por su longitud de onda, las radiaciones pueden caracterizarse también por su frecuencia (ν), que se define como el número de ciclos completos por segundo, también llamados Hertz (Hz). La radiación de mayor frecuencia tiene un número más elevado de ondas por segundo, por lo cual su longitud de onda será menor. Por sus definiciones, longitud de onda y frecuencia son inversamente proporcionales.

En espectroscopia infrarroja, la frecuencia se expresa mediante números de onda, es decir, el número de ciclos completos por centímetro. El número de onda es el inverso de centímetros ($1/\text{cm}$ ó cm^{-1}). La unidad infrarroja es el micrómetro o micra, donde $1 \text{ micra} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$ ó $1 \times 10^{-4} \text{ cm}$.

2.8.1.1 ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN INFRARROJA

Los núcleos de los átomos enlazados por uniones covalentes, experimentan vibraciones de deformación u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida aumenta la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados: la molécula se sitúa en estado vibracional excitado (esta energía absorbida se disipa posteriormente en forma de calor, al regresar la molécula al estado basal).

La longitud de onda exacta a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende de la frecuencia de vibración de ese enlace. Por lo tanto, diferentes tipos de enlace absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda.

Las moléculas absorben longitudes de radiación infrarroja selectivamente. Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, lo cual causa que todos los enlaces se estiren, tengan torsión, o que los átomos oscilen y, por tanto, que ocurran diferentes tipos de vibraciones. Algunos de los tipos de vibraciones permitidas se observan en la Figura 15.

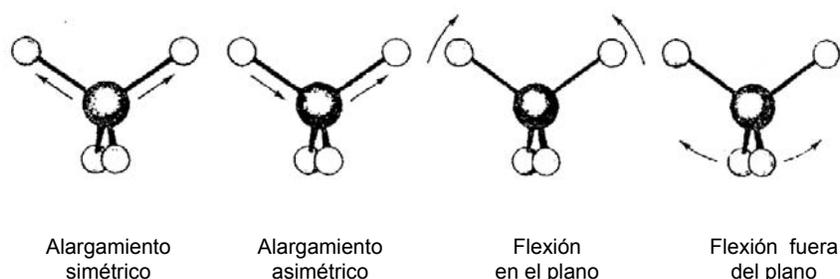


Figura 15. Algunos tipos de vibraciones permitidas ^[120].

Las cantidades relativas de energía absorbida por las moléculas varían también de enlace a enlace. Ello se debe, en parte, a cambios en el momento de enlace cuando se absorbe la radiación. Los enlaces no polares (tales como C-H o C-C), dan lugar a absorciones débiles, mientras que los enlaces polares (por ejemplo C=O, OH), originan absorciones mucho más intensas.

El instrumento utilizado para medir la absorción de radiación infrarroja se conoce con el nombre de espectrofotómetro de infrarrojo (Figura 16).



Figura 16. Espectrofotómetro de FT-IR, Bruker Mod. Equinox, IIM, UNAM.

2.8.1.2 INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO

La interpretación completa de un espectro de infrarrojo es difícil, en virtud de que la mayoría de las moléculas son tan grandes que existen docenas o cientos de posibles movimientos de estiramiento y de flexión de enlaces. Sin embargo, a través del examen de miles de espectros de infrarrojo, se ha llegado a determinar las longitudes de onda de absorción para cada grupo funcional. Tal información se resume en las cartas de correlación.

Una carta de correlación típica representa las frecuencias de deformación (alargamiento) y tensión (flexión) de varios grupos o tipos de enlaces. Cuando el espectro de infrarrojo de un compuesto desconocido muestra absorción en determinada zona, al comparar las señales obtenidas en el espectro con la carta de correlación podemos estimar que contiene en su estructura dicho grupo determinado por la señal que presenta. Si por el contrario, no se observa ninguna banda de absorción en determinada posición del espectro, se puede concluir que el compuesto muy probablemente no contiene dichos grupos.

La región situada entre 1400 y 4000 cm^{-1} , en la parte izquierda del espectro, es de especial utilidad para la identificación de los grupos funcionales. Las absorciones que aparecen en esta zona, proceden fundamentalmente de las vibraciones de deformación (alargamiento).

La zona situada a la derecha de 1400 cm^{-1} es, por lo general, notablemente compleja, debido a que en ella aparecen bandas de vibraciones tanto de deformación como de tensión. A causa de ello, no pueden efectuarse correlaciones seguras entre bandas de absorción y grupos funcionales determinados. Sin embargo, cada compuesto orgánico tiene una absorción característica en esta región. Por lo tanto, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares. Aunque la parte izquierda del espectro pueda parecer igual en compuestos similares, solamente la coincidencia exacta de la parte dactiloscópica en dos espectros distintos permite concluir que ambos representan el mismo compuesto.

2.8.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) ^[110,111,112]

El espectro de infrarrojo de un compuesto da una imagen de los diversos grupos funcionales que contiene una molécula pero muy escasa información acerca de la situación relativa de los átomos en dicha molécula. La RMN llena precisamente este vacío, al proporcionar dicha información y se basa en la absorción de ondas de radio por parte de ciertos núcleos de las moléculas, cuando están dentro de un campo magnético intenso. Para los núcleos de espines, la diferencia entre la RMN de sólidos y líquidos depende del tipo de movimiento molecular y de la intensidad de las interacciones moleculares de las muestras analizadas.

Los núcleos de los átomos de todos los elementos pueden ser clasificados en núcleos con espín y núcleos sin espín. Un núcleo con espín da lugar a un pequeño campo magnético que se representa por un vector denominado momento magnético nuclear. Los núcleos con espín que son más estudiados en RMN son los de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si y ^{31}P . Cada uno de estos isótopos absorbe energía a diferente radiofrecuencia. En química orgánica la mayoría de los estudios de RMN se han centrado sobre el protón ^1H y ^{13}C .

En la espectroscopia de RMN, se genera un campo magnético externo mediante un imán permanente o bien mediante un electroimán superconductor. La intensidad de este campo magnético se representa mediante el símbolo H_0 y su dirección mediante una flecha.

Un protón con espín es similar en varios aspectos, a una diminuta barra imantada. Cuando las moléculas que contienen átomos de hidrógeno se colocan en un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los núcleos de hidrógeno o protones, tienden a alinearse de dos modos con respecto al campo externo. Estas dos posibles orientaciones se denominan paralela y antiparalela.

En la Figura 17, se observan los giros o espines nucleares, los cuales en (a) están orientados al azar en ausencia de un campo magnético externo intenso, pero en presencia de un campo exterior, (b), tienen una orientación específica H_0 , en (b) se observan que algunos de los campos están alineados paralelos al campo externo, mientras que otros están orientados antiparalelamente.

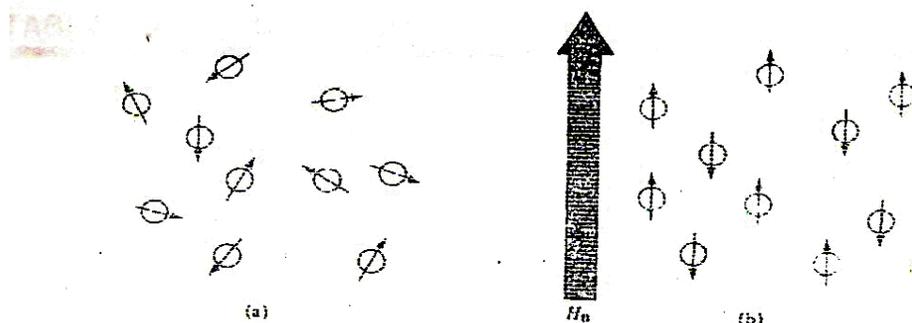


Figura 17. Espines en ausencia de un campo magnético externo (a), Espines con orientación paralela y antiparalela respecto al campo aplicado (b) ^[122].

La orientación paralela de un protón es ligeramente más estable (menor energía) que la orientación antiparalela. Al ser irradiado con ondas de radio de frecuencia apropiada, un protón con momento magnético paralelo al campo absorbe energía y experimenta una inversión de espín, pasando al estado antiparalelo de mayor energía.



Figura 18. Equipo de RMN, Bruker Advance, IIM, UNAM

Los protones cuyos espín se invierten con más facilidad, absorben energía a H_0 menor. Se dice que dan absorción a campo bajo (hacia la parte izquierda del espectro). Los protones cuyo espín se invierte con más dificultad, absorben energía a H_0 mayor, originando señales a campo alto (en la parte derecha del espectro).

Para obtener mediciones cuantitativas necesitamos una referencia. El compuesto de referencia más conocido es el tetrametilsilano (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, cuyos protones absorben muy a la derecha del espectro, a campo más alto que la mayoría de los protones de las moléculas orgánicas. En la práctica, se añade una pequeña cantidad de TMS a las muestras por analizar, obteniéndose entonces un espectro en el que se observan las señales del compuesto por analizar y la del TMS de referencia.

La diferencia entre la posición de la señal de un protón particular y la señal de TMS, se denomina desplazamiento químico. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm) de la radiofrecuencia aplicada. A 60 MHz, 1.0 ppm corresponde a 60 Hz, por lo tanto, significa que la señal correspondiente se encuentra 60 Hz a campo más bajo que la señal de TMS, situada por convención a 0 ppm.

2.8.2.1 INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS DE RMN DE ^1H Y ^{13}C

En la espectroscopia de RMN- ^1H se estudia al isótopo natural más común del hidrógeno, cuya abundancia en la naturaleza es de 99.985% del hidrógeno total. Sin embargo, el 98.9% del total de átomos de carbono existentes en la naturaleza con ^{12}C (isótopo con núcleos carentes de espín) y sólo el resto, 1.1% son ^{13}C . Por otro lado, la transición de un núcleo de ^{13}C del estado de espín paralelo al antiparalelo es de baja energía. Un espectrofotómetro de RMN- ^{13}C debe ser extremadamente sensible (alrededor de 6000 veces más sensible que un instrumento estándar de ^1H , para poder detectar las inversiones de espín, que son pocas en número y de baja absorción de energía. Aunque la poca abundancia de los núcleos de ^{13}C complica el diseño instrumental, los espectros de ^{13}C son mucho menos complejos que los de protón. Esto se debe a que, a pesar de que dos núcleos vecinos de ^{13}C pueden desdoblar sus señales entre si, las probabilidades de encontrar núcleos de ^{13}C son muy escasas. Por ello, no se observan, en los espectros de ^{13}C desdoblamientos del tipo $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$.

Una desventaja es que la baja abundancia de los núcleos de ^{13}C obliga a usar técnicas especiales, que hacen que en el espectro, las áreas de los picos no sean necesariamente proporcionales al número real de carbono en la muestra. Por esta razón, el análisis de áreas se practica poco en la RMN de ^{13}C .

Existen dos tipos principales de espectros de ^{13}C : en unos se observan los acoplamientos espín-espín $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ y en los otros no. Con frecuencia se usan ambos en combinación. En estos espectros, también se emplea el TMS como referencia interna y también los desplazamientos químicos se miden hacia campos menores del pico del TMS. Los desplazamientos químicos en la RMN de ^{13}C son mucho mayores que los observados en la RMN- ^1H .

La mayoría de los protones que se detectan en la RMN- ^1H muestran absorción entre 0-10 ppm hacia campos menores respecto a la señal del TMS y sólo algunos protones, como los aldehídicos a los carboxílicos, muestran picos fuera de este intervalo. Con ^{13}C , la zona de absorción se extiende en el intervalo de 0 a 200 ppm, o sea hacia campos menores. Esto permite que los espectros de ^{13}C sean más sencillos que los de protón, ya que en un espectro de ^{13}C es poco probable que se observen señales superpuestas. Actualmente, la RMN de ^{13}C es una herramienta de uso común y con frecuencia puede obtenerse un espectro de RMN- ^{13}C con 10 mg de muestra en pocas horas.

En su forma más simple, la RMN- ^{13}C no solo permite identificar el número de carbonos en una molécula de estructura desconocida, sino que además es posible obtener información sobre el entorno químico (magnético) de cada carbono observando su desplazamiento químico. Una tendencia muy clara es que el desplazamiento químico de un carbono es afectado por la electronegatividad de los átomos que están unidos. Los carbonos unidos a átomos electronegativos como los de oxígeno, nitrógeno o halógeno absorben a campos más bajos que los carbonos de un alcano normal. Esta tendencia es de fácil explicación, puesto que los átomos electronegativos atraen electrones, los alejan de los átomos vecinos causando la desprotección de éstos y su entrada en resonancia en un campo menor que los carbonos de alcanos.

Como se ha visto en la RMN- ^{13}C las diferencias en el desplazamiento químico son causadas por pequeños campos magnéticos locales debidos a los electrones que rodean con los núcleos. Los desplazamientos químicos de protones proporcionan mucha información acerca del entorno químico (magnético) de una molécula; y se expresan en unidades de ppm, al igual que los desplazamientos de ^{13}C . Sin embargo, en contraste con estos últimos, aquellos que se encuentran en un intervalo estrecho de 0 a 14 ppm.

2.8.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICO

Los métodos de análisis térmico basan su operación en los cambios de propiedades que sufre una muestra al variar la temperatura. Los resultados obtenidos son graficados para dar espectros térmicos llamados termogramas

2.8.3.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) ^[111]

Este método de análisis se basa en la diferencia de absorción de calor de la muestra respecto a una referencia. El material se registra en un diagrama el cual da diferentes señales, las que indican transiciones (la temperatura de transición vítrea, la de cristalización, la de fusión, de oxidación y descomposición del material); permite también estudiar la cinética de una reacción química, ya sea endotérmica o exotérmica. No sólo se pueden estudiar los cambios de entalpía asociados con el calentamiento, enfriamiento, templado, o diferentes tratamientos térmicos, sino que se pueden estudiar una amplia gama de respuestas de los materiales a la temperatura, que incluyen polimerización, degradación y otros cambios químicos. En este método se utilizan muestras muy pequeñas del orden de 5 a 10 mg.

De todas las técnicas de análisis térmico, DSC es la más utilizada principalmente para caracterizar polímeros y otros materiales orgánicos, pero también puede aplicarse en metales, cerámicos y otros materiales inorgánicos. Una de las determinaciones más importantes en DSC es conocer la Temperatura de Transición Vítrea (T_g).

Se sabe que debajo de cierta temperatura conocida como temperatura de transición vítrea los segmentos de los polímeros no tienen la suficiente movilidad para relajarse o rotar sobre ellos mismos, es decir, se encuentran en estado vítreo. Cuando se calienta el material hay un incremento en el volumen y la energía, hasta que en la T_g las cadenas son más móviles y el polímero pasa al estado líquido viscoelástico. Así, la temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual un sólido amorfo (fase amorfa) de un polímero semi-cristalino cambia del estado vítreo al líquido.

En consecuencia, al pasar la T_g , la capacidad calorífica de la muestra se incrementa ya que las cadenas adquieren libertad de movimiento. Se debe reconocer que la T_g es un fenómeno dependiente del tiempo pero es similar a una transición termodinámica de segundo orden, que ocurre en un intervalo de temperatura, Es decir, el valor de la T_g depende de la velocidad de calentamiento o enfriamiento durante un barrido de DSC.



Figura 19. Calorímetro Diferencial de Barrido T.A. Instruments Mod. 2910. IIM.UNAM

2.8.3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) ^[107]

En el análisis termogravimétrico se utiliza una termobalanza para seguir el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. La medición se lleva a cabo en una atmósfera definida, normalmente se hace en condiciones inertes (usando nitrógeno) o en condiciones oxidantes (en la presencia de aire u oxígeno).

Estos instrumentos son muy sensibles, y se utilizan principalmente para detectar pequeñas pérdidas de peso por humedad u otros volátiles. El análisis termogravimétrico provee información acerca de: contenido de materia altamente volátil (humedad, disolventes, etc.); contenido de polímero, contenido de fibras de carbono, impurezas y contenido de relleno, la estabilidad térmica y temperaturas de degradación (T_5 y T_{10}), composición y alguna información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros.



Figura 20. Analizador Termogravimétrico, T.A. Instruments Mod. 2950. IIM.UNAM

2.8.4 PROPIEDADES SUPERFICIALES: TRABAJO DE ADHESIÓN, ÁNGULO DE CONTACTO E HISTÉRESIS

La adhesión de la resina al diente (dentina y esmalte) es un factor vital en las restauraciones odontológicas. Se habla de adhesión cuando las moléculas de una sustancia son atraídas por las moléculas de otra.

En la superficie de todos los materiales siempre hay un exceso de energía, denominada energía libre de superficie. Esto se explica al revisar el ambiente que rodea a los átomos, los átomos que están ubicados en el interior del material, están prácticamente sujetos a las mismas fuerzas de atracción en todas las direcciones.

En cambio, los átomos que se encuentran en la superficie no están sujetos a las mismas fuerzas de atracción en todas las direcciones por lo que su energía es mayor. (Figura 21). Cuando una sustancia tiene alta energía superficial se dice que tiene alta capacidad adhesiva, es decir, de atraer a otras moléculas.

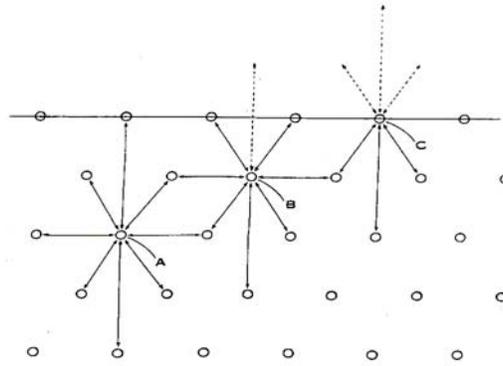


Figura 21. Fuerzas de atracción en la superficie y en el interior de un líquido ^[113].

La energía libre de superficie está íntimamente relacionada con el humedecimiento de un líquido sobre un sólido, al poner una gota de líquido al estar en contacto con un sólido, forma un ángulo de contacto, que puede ser medido en grados. A menor ángulo de contacto hay mayor humedecimiento y, por lo mismo, se trata de un sólido de alta energía superficial ^[114]. Así tenemos que un ángulo de contacto de 0° significa que el líquido moja espontáneamente la superficie del sólido puesto que el segundo tiene alta energía libre de superficie. En contraste, a medida que el ángulo de contacto aumenta, se sabe que la energía libre de superficie del sólido va siendo menor y, por lo tanto, irá disminuyendo su capacidad adhesiva ^[114] (Figura 22).

La energía de superficie también se relaciona con el carácter hidrofóbico o hidrofílico de la superficie de un material. Se dice que una superficie es hidrofóbica si tiene en su estructura grupos no polares como metileno, fenil, entre otros, pero principalmente porque el valor de la energía de superficie se encuentra entre 19-24 dinas/cm y el ángulo de avance es mayor a 80° .

Para superficies hidrofílicas la energía de superficie es ≥ 35 dinas/cm y el ángulo de avance por lo general se encuentra entre 40° y 80° , esto se debe a la presencia de grupos altamente polares en la superficie.

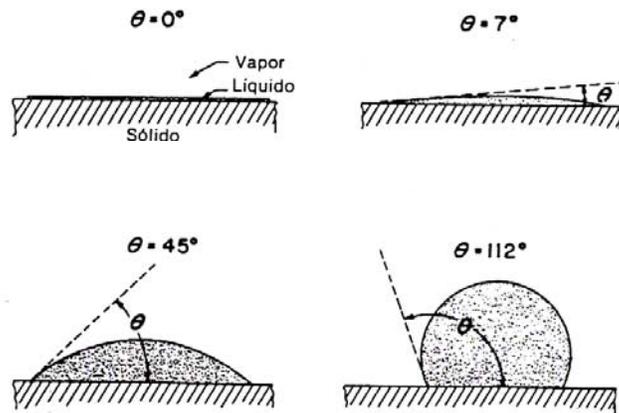


Figura 22. Ángulos de contacto de un líquido sobre un material ^[113].

La adhesión que se busca en los materiales restauradores en odontología tienen una problemática muy especial puesto que los materiales adhesivos que se usan no pueden funcionar de igual manera en el esmalte y en la dentina, esto porque por un lado ambas estructuras tienen distinta energía superficial y por otro tienen muy distinta estructura química y física. Por estos motivos es que un material puede ser un magnífico adhesivo para esmalte y no así para la dentina ^[113].

Considerando que el medio bucal es húmedo, se puede inferir la acción que este medio tendrá en una restauración dental, en particular, en las interfaces esmalte – implante, por medio del valor del ángulo de contacto del agua sobre el polímero.

Hay 2 tipos de ángulo de contacto, el mayor que es llamado ángulo de avance o ascendente y el menor se le conoce como el ángulo de recesión o descendente. La diferencia numérica entre estos dos ángulos se conoce como histéresis del ángulo del contacto. La histéresis de ángulo de contacto es causada por la existencia de varios estados termodinámicos metaestables presentes en interfases sólido-líquido. Cada uno de estos estados es caracterizado por su ángulo de contacto.

Los estados termodinámicos metaestables se producen principalmente por la heterogeneidad química de la superficie, su aspereza (rugosidad) o su tendencia a ser deformada. La heterogeneidad de la superficie es la fuente principal de la histéresis, ya que pequeñas cantidades de heterogeneidad producen histéresis muy altas. En algunos polímeros la histéresis puede cambiar debido a la orientación que pueda presentar la molécula o los grupos funcionales del polímero en la superficie durante la medición. Los cambios en la orientación pueden proporcionar la apariencia de histéresis, sólo si el orden en la escala de tiempo de los cambios de orientación es la misma que la escala de tiempo de los movimientos de las tres fases (sólido-líquido-gas). Si los cambios son rápidos o demasiados lentos no habrá diferencia entre los ángulos de avance y recesión.

Existen dos técnicas para medir el ángulo de contacto. En una, se deposita una gota de líquido en una superficie sólida y plana, el ángulo de contacto se determina con un goniómetro. En la otra se usa el principio de cambio de peso por flotación y utiliza una balanza de Wilhelmy. En este estudio se usó el método de Wilhelmy: un sólido en forma de placa o cilindro se cuelga verticalmente de la balanza por arriba de un recipiente que contiene al líquido. Se mueve verticalmente el recipiente hasta que el sólido toque el líquido y quede parcialmente sumergido en él. En esta posición se tiene una fuerza de tensión interfacial de cero (posición cero).

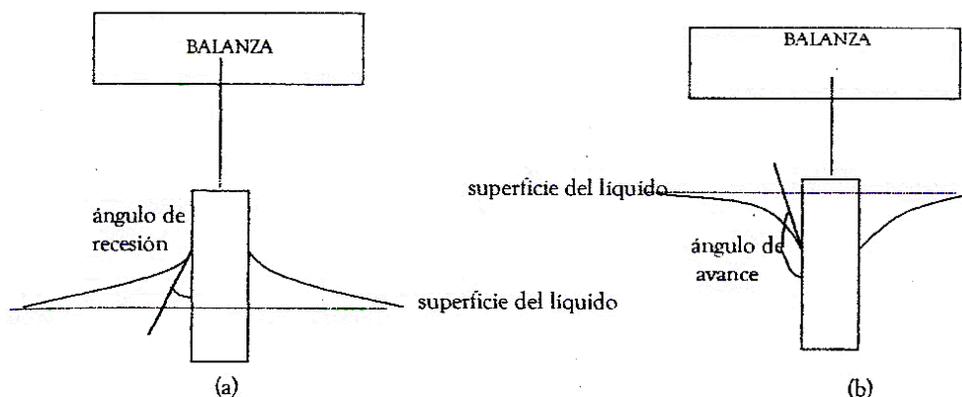


Figura 23. Fundamento del método de Wilhelmy. (a) medición de la fuerza durante la extracción de la placa del líquido y (b) medición de durante la (inmersión) ^[115].

La determinación de la fuerza interfacial que existe en el sistema sólido-líquido-gas se hace midiendo la fuerza que ejerce el líquido sobre el sólido, durante ciclos de inmersión. La Figura 23 esquematiza el ángulo de contacto cuando se saca y cuando se sumerge una placa. El ángulo de contacto se calcula con la ecuación del balance de fuerzas conocida como ecuación de Wilhelmy, la cual es la siguiente: ^[115]

$$F = mg = p\gamma_{lv} \cos \theta. V\rho g = p\tau.V\rho g$$

donde:

v = volumen del líquido desplazado.

ρ = densidad del líquido.

g = aceleración de la gravedad.

τ = tensión superficial.

p = perímetro del sólido.



Figura 24. Equipo para determinación del método de flotación, IIM.UNAM.



Figura 25. Balanza de Wilhelmy KSV Sigma 70, IIM.UNAM.

2.8.5 PRUEBAS DE CONTRACCIÓN ^[19,116-119]

Las resinas al polimerizar se contraen inevitablemente porque en el estado inicial las moléculas de monómero están unidas entre sí por fuerzas de atracción de Van der Waals, mientras que en el polímero final las unidades monoméricas (que ya están formando el polímero), están a una distancia que es la del enlace covalente, el cual es menor que en el caso del monómero. Esto hace que la matriz, finalmente tenga un volumen menor del que tenían sus componentes al principio. Esta diferencia entre volumen inicial y el final es uno de los problemas de estudio en odontología restauradora.

En este estudio se determinaron el porcentaje de encogimiento y la rapidez de contracción de cada una de las muestras de polímeros obtenidas. Estas pruebas se realizaron en el Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales de la División de Estudios de Posgrado e Investigación, Facultad de Odontología, UNAM.

El equipo empleado para la realización de las pruebas de contracción es un transductor de desplazamiento LVDT y un armazón de un micrómetro digital con una sensibilidad de $0.1 \mu\text{m}$ (Mitutoyo, Tokio, Japón). A través del micrómetro digital se calcula el desplazamiento en μm , por medio de la caída del voltaje del transductor (mV) que se almacena por medio de un software de adquisición de datos (PICO ADC-16, Pico Technology Ltd., Hardwick, Cambridge, UK).

Para fotopolimerizar la resina dental se adapta al transductor una lámpara de fotocurado (Visilux 2, mod. 5520AA, Dental Products 3M, St Paul, MN 55144 USA), que irradia a la muestra con una intensidad de luz azul de 400 mW/cm^2 . (Radiómetro de curado Mod. 100 Demetron Research Corp, Danbury, CT, USA). (Figura 26).

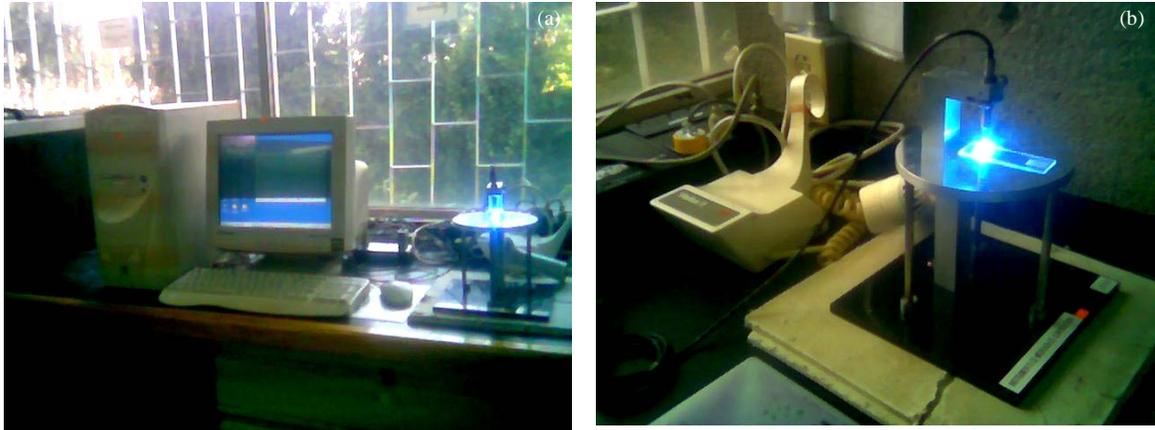


Figura 26. (a) Equipo de Contracción. (b) Transductor con micrómetro digital. Laboratorio de Materiales Dentales, Posgrado de Odontología, UNAM.

La curva típica obtenida de encogimiento contra tiempo de una resina se muestra en la Figura 27, en la cual se observan cuatro distintas regiones.

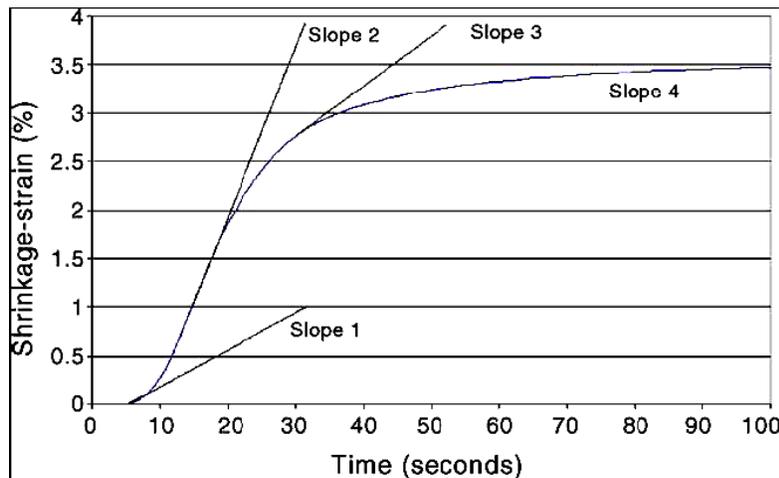


Figura 27. Encogimiento en función del tiempo. Las pendientes representan la rapidez de contracción durante los primeros 100 segundos de polimerización ^[128].

La primera región se detecta entre 0 y 4 segundos, y tiene una pendiente baja (Slope 1). La velocidad de contracción (V_p) es prácticamente cero y corresponde a la etapa de iniciación de la reacción de fotopolimerización de una resina dental, en la cual los iniciadores (canforquinona y tetrametilnilina), se disocian.

En la segunda región (Slope 2), la curva sube rápidamente y durante los 15 segundos siguientes, el valor de V_p es alto pero constante, lo cual corresponde al proceso de propagación de la polimerización por radicales libres.

La tercera región (Slope 3), representa un decremento gradual de V_p y corresponde al proceso de terminación de la polimerización. Este decremento continuo hasta que se hace constante y es lo que se conoce como la cuarta región (Slope 4), la cual corresponde al proceso de poscurado y depende de la temperatura ambiente local.

2.8.6 PRUEBAS DE VISCOSIDAD

La viscosidad del polímero describe la facilidad con la cual las cadenas se mueven, causando deformación. La viscosidad (η) es la relación del esfuerzo cortante (τ) entre el gradiente de velocidad (dv/dz).

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dz}$$

El esfuerzo cortante esta relacionado con el deslizamiento de las cadenas adyacentes y el gradiente de deslizamiento se relaciona con la rapidez de desplazamiento de las cadenas. (Figura 28).

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad se expresa como:

$$\eta_o \exp\left(\frac{Q_\eta}{RT}\right)$$

Donde (η_o) es una constante y (Q_η) es la energía de activación que está relacionada con la facilidad con la cual las cadenas se deslizan una al lado de la otra. Conforme se incrementa la temperatura, el polímero es menos viscoso y se deforma con mayor facilidad ^[120].

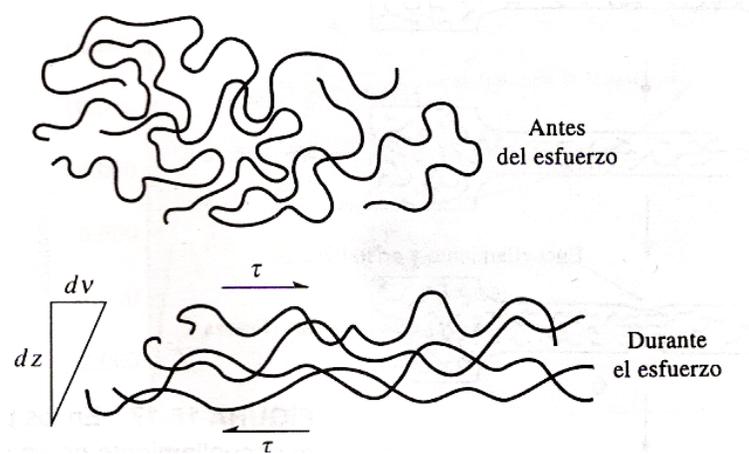


Figura 28. Un esfuerzo cortante hace que las cadenas de polímero se deslicen una sobre la otra por flujo viscoso. El gradiente de velocidad produce un desplazamiento de las cadenas, que depende de la viscosidad del polímero ^[120].



Figura 29. Reómetro TA Instruments AR1000-N. IIM. UNAM.

2.8.7 DUREZA VICKERS

El ensayo de dureza mide la resistencia de la superficie de un material a la penetración por un objeto duro. Se han inventado una diversidad de pruebas de dureza, pero las de uso común son los ensayos de Rockwell, Brinell y Vickers.

Los ensayos Vickers (HV) están clasificados dentro de las prueba de microdureza, producen penetraciones tan pequeñas que se requiere de un microscopio para obtener su medición.

Los índices de dureza se utilizan principalmente como base de comparación de materiales; de sus especificaciones para la manufactura y tratamiento térmico, para el control de calidad y para efectuar correlaciones con otras propiedades de los mismos. Generalmente, se encuentra que los materiales poliméricos son excepcionalmente blandos, los metales son de una dureza intermedia y los cerámicos son excepcionalmente duros ^[120].

En este tipo de ensayo se utiliza una pirámide de base cuadrada con punta de diamante como indentador. El ángulo incluido entre las caras opuestas de la pirámide mide 136° . Por lo tanto la dureza Vickers es definida como la carga aplicada dividida entre la superficie del área de la indentación. (Figura 30).

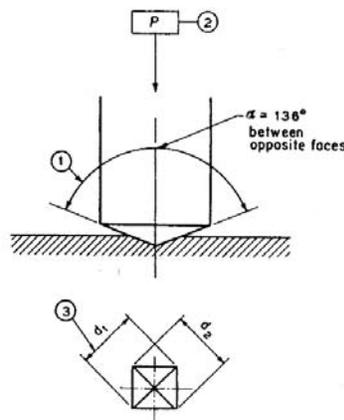


Figura 30. Prueba de Dureza Vickers e Identador de punta de diamante ^[121].

En la práctica, la dureza Vickers es calculada a través de mediciones microscópicas de la longitud de la diagonal que la impresión que deja el indentador de punta de diamante. En la Figura 31, se observa el equipo empleado en las pruebas de microdureza realizadas a las muestras de este trabajo de tesis.



Figura 31. Durómetro Shimadzu. Modelo 4464. IIM. UNAM.

2.8.8 PICNOMETRÍA ^[121,122]

La densidad es la relación de la masa por unidad de volumen. Las determinaciones de densidad se realizan en este caso en un picnómetro que es un recipiente perfectamente calibrado en su volumen a una cierta temperatura.

Un picnómetro es un frasco de vidrio calibrado volumétricamente y hay de diferentes capacidades (5, 10, 25, 50, 100 ml). Su fondo es plano para que se apoye fácilmente, su boca es esmerilada y se cierra con un tapón también esmerilado, de forma alargada, que tiene un orificio capilar que lo atraviesa, de 1.0 a 2.0 mm de diámetro. El volumen del picnómetro viene calibrado de fábrica a una determinada temperatura. Por medio de gravimetría se determina la densidad tanto de un sólido como la de un líquido. La determinación de la densidad por picnometría ofrece una precisión de $\pm 0.004 \text{ g/cm}^3$.

2.8.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO ^[123]

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite observar detalladamente, por medio de la interacción de electrones con la materia, superficies no regulares a niveles microscópicos, lo que se usa para determinar la morfología de un material, características de una superficie (textura, tamaño y forma de partículas). En odontología son muchas las caracterizaciones morfológicas de estructuras dentales que se pueden realizar con el SEM.

Las principales ventajas del SEM son su alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.



Figura 32. Microscopio Electrónico de Barrido Cambridge Leica
Modelo Stereoscan 440IIM. UNAM

2.8.10 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA ^[124]

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de la punta de la aguja muy sensible terminado en una punta (longitud de 200um), con un cristal de forma piramidal, usualmente duro. La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

La fuerza atómica se hace evidente cuando la punta de la aguja está muy próximo a la superficie de la muestra y se detecta a través de la torsión de aquél. La dirección de un haz láser reflejado en la parte posterior de la punta de la aguja cambia con la torsión del mismo. (Figura 33).

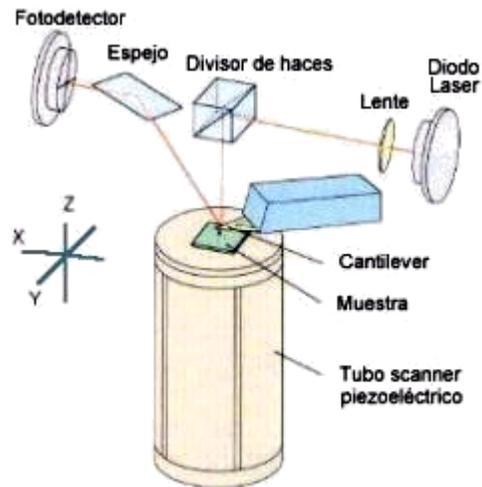


Figura 33. Fundamento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) ^[134].

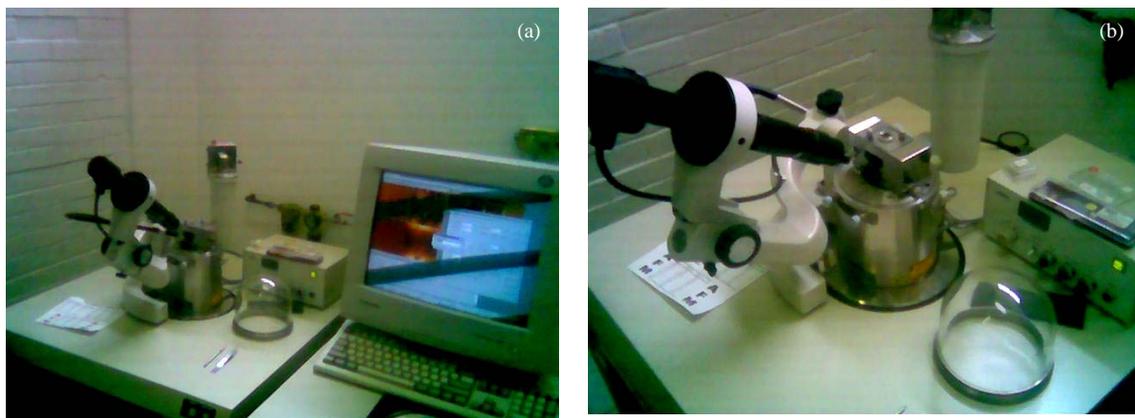


Figura 34. (a) y (b) Microscopio de Fuerza Atómica Jeol Modelo JSPM-4210.

IIM. UNAM.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL, EQUIPOS Y REACTIVOS

Los reactivos que se emplearon fueron grado reactivo (g.r.), grado pesticida (g.p.) o para Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC), de diferentes marcas y grados.

3.1.1 MATERIAL

- Trampa de vacío de vidrio de 500 mL.
- Embudo de separación de 500 mL.
- Bureta de 50 mL
- Columna de cromatografía de 50 mL.
- Vasos de precipitado de 5 mL, 10 mL, 50 mL y 125 mL.
- Matraces aforados de 100 mL y 250 mL.
- Matraces Erlenmeyer de 50 mL y 250 mL
- Matraces de fondo de balón de 50 mL, 100 mL 250 mL y 500 mL.
- Probetas de 10 mL, 25 mL y 100 mL.
- Picnómetro
- Frascos ámbar de 1 mL y 50 mL
- Portaobjetos
- Cubreobjetos
- Espátulas de acero inoxidable
- Pinzas de disección
- Jeringas de vidrio marca Hamilton de 10 μ L, 25 μ L, 500 μ L.
- Jeringas de plástico 1 mL, 5 mL y 10 mL
- Picetas
- Manguera de alto vacío.
- Desecador con aditamentos para vacío.

3.1.2 EQUIPOS

- Equipo de destilación Marca Aldrich.
- Balanza analítica Explorer Olhaus.
- Bomba de vacío (10^{-5} mm.Hg).
- Equipo de recirculación de agua de enfriamiento marca Techne con controlador de temperatura modelo TU-16D.
- Parrillas de calentamiento.
- Lámpara de fotocurado Elipar Modelo 2500 3M.
- Lámpara de fotocurado Visilux 2, Modelo 5520AA, 3M.
- Espectrofotómetro de FT-IR, Bruker, Equinox.
- Equipo de RMN, Bruker Avance 400 MHz.
- Calorímetro Diferencial de Barrido Dupont Modelo 2100.
- Analizador Termogravimétrico, T.A. Instruments Modelo 2950.
- Balanza de Wilhelmy KSV Sigma 70.
- Goniómetro Ramé-hart, Inc. Modelo 100-0700.
- Equipo de medición de contracción.
- Reómetro TA Instruments Modelo AR1000-N
- Durómetro Shimadzu. Modelo 4464
- Microscopio Electrónico de Barrido Cambridge Leica Modelo Stereoscan 440
- Microscopio de Fuerza Atómica Jeol Modelo JSPM-4210. IIM. UNAM

3.1.3 REACTIVOS

- 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano (Polysciences, g.r.)
- Cloro(dimetil)isopropilsilano (Aldrich Chemical Corporation, g.r. 97%).
- 2,[6]-diterbutil-p-cresol (Sigma, g.r. 99%).
- 4-dimetil-aminopiridina (Aldrich Chemical Corporation, gr. 99%)
- Trietilamina 99.5% (Aldrich Chemical Corporation, g.r. 99.5%)
- Trietilenglicoldimetacrilato (Aldrich Chemical Corporation, g.r. 97%)
- (1s)-(+)-canforquinona (Aldrich Chemical Corporation, g.r)

- N,N,3,5-Tetrametilaniolina (Aldrich Chemical Corporation, g.r. 97%)
- Benceno (Tecsiquim, g.p.).
- Tolueno (J. T. Baker, HPLC Clarificado, 97%).
- Hexano (Sigma-Aldrich, HPLC, 95%).
- Acetato de etilo (Sigma-Aldrich, HPLC, 99.7%).
- Sílica gel malla de 60-200 (J.T. Baker,g.r.).
- Cloruro de sodio (J.T. Baker, g.r. 97%).
- Ácido clorhídrico (J.T. Baker, g.r. 36.5-38%).
- Sulfato de magnesio anhidro (J.T. Baker, g.r.100%)
- Aceite de Silicón (Química San Diego, g.r.).
- Agua desionizada.
- Acetona (J.T. Baker, g.r. 99.5%).
- Etanol absolute (J.T. Baker, g.r.).
- Cilindro de nitrógeno gaseoso grado HPLC.
- Nitrógeno líquido.

3.1.4 SÍNTESIS DEL BIS-GMA SILILADO

La sililación del 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano (BIS-GMA) con el cloruro de dimetil-isopropilsilano (DMIPS-Cl), en presencia de 4-dimetil-amino-piridina (4-DAP), 2,[6]-di-terbutil-p-cresol (DTBPC), trietilamina (TEA) y benceno en una atmósfera de nitrógeno. Esta modificación química se basó en los estudios de Kalachandra et. al ^[125] y Rivera-Torres et. al ^[8]. (ver ANEXO I)

EXPERIMENTO 1.

En un matraz de tres bocas se deposita 1 mol (3g) BIS-GMA, se le agrega 150 ppm/mol (0.00045 g) de DTBPC, luego se añade 1mol (0.7150 g) de 4-DAP y el sistema se pone a reflujo con 80 mL de benceno, en un baño de temperatura constante, a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, con agitación constante y burbujeo continuo de nitrógeno seco para crear una atmósfera inerte. (Figura 35).

Después de 10 minutos de agitación, la mezcla se ha homogenizado, se procedió a inyectar al sistema 1 mol (0.9 mL) de TEA con una jeringa. Cinco minutos después se inyectan 3 moles (2.7 mL) de DMIPS-Cl por cada mol de BIS-GMA. La reacción se lleva a cabo durante 15 horas.



Figura 35. Sistema de reacción para el proceso de sililación del BIS-GMA. Temperatura del baño de $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, flujo continuo de nitrógeno gaseoso y reflujo con circulación continua de agua a $12\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

EXPERIMENTO 2.

Consiste en una modificación respecto a los moles empleados de TEA, ya que en este experimento se emplearon 1.5 moles (1.3 mL) de TEA. Por lo demás, el procedimiento y las proporciones de reactivos son iguales a las del experimento 1, descrito anteriormente.

EXPERIMENTO 3.

Este experimento es una modificación al experimento 1, en el que solamente se duplica la cantidad de moles de TEA (2 moles, 1.7mL). Por lo demás, el procedimiento y las proporciones de reactivos son iguales a las del experimento 1.

EXPERIMENTO 4.

Consiste en una modificación del experimento 1 respecto al disolvente empleado como medio de reacción, en este experimento se usa tolueno en vez de benceno. Por lo demás, el procedimiento y las proporciones de reactivos son iguales a las del experimento 1.

EXPERIMENTO 5.

Consiste en una modificación del experimento 2 respecto al disolvente empleado como medio de reacción, en este experimento se usa tolueno en vez de benceno. Por lo demás, el procedimiento y las proporciones de reactivos son iguales a las del experimento 2.

EXPERIMENTO 6.

Consiste en una modificación del experimento 3 respecto al disolvente empleado como medio de reacción, en este experimento se usa tolueno en vez de benceno. Por lo demás, el procedimiento y las proporciones de reactivos son iguales a las del experimento 3.

3.1.5 PURIFICACIÓN DEL BIS-GMA SILILADO [Si-(BIS-GMA)]

Después de la reacción de sililación del BIS-GMA se procede a la purificación del Si-(BIS-GMA) para eliminar los reactivos residuales y los productos secundarios de reacción.

El producto de reacción, se deposita en un embudo de separación. Primero se promueve la precipitación de las aminas 4-DAP y TEA presentes en el medio orgánico en forma de sales, ello se logra con una solución de cloruro de sodio saturada y ácido clorhídrico al 5%, los cuales se agregan a la fase orgánica en una proporción de mezcla de 80:20 respectivamente. Luego se agita la mezcla vigorosamente durante 10 minutos con espacios de 1 minuto para liberar los gases producidos, finalmente el embudo de separación se cubre de la luz con papel aluminio para evitar procesos de fotopolimerización y se deja reposar durante 12 horas.

La fase acuosa contiene las sales precipitadas de 4-DAP y TEA y restos del monómero de BIS-GMA que no reaccionaron, dicha fase es separada de la fase orgánica [benceno o tolueno, y Si-(BIS-GMA)] después del tiempo de reposo. Este procedimiento de lavado se repite por lo menos 3 veces a excepción de los productos obtenidos en los Experimentos 3 y 6, los cuales necesitan de 5 lavados consecutivos para eliminar el exceso de amina agregado y el BIS-GMA que no reaccionó.

Los residuos de la fase acuosa fueron separados de la fase orgánica con la adición de sulfato de magnesio anhidro, luego se agitó vigorosamente durante 5 minutos con espacios de 1 minuto para liberar los gases producidos en el embudo de separación. Luego se procedió a filtrar los sólidos empleando Papel Watman del No. 542.

El Si-(BIS-GMA) disuelto en la fase orgánica (benceno o tolueno) se recupera por destilación a 30 °C y presión reducida. El destilado se desecha y el producto concentrado se disuelve en una mezcla de hexano/acetato de etilo (90/10% v/v) para asegurar una buena separación del Si-(BIS-GMA), restos de BIS-GMA o sales de amina residuales.

Luego se hace pasar a través de una columna cromatográfica (dimensiones: 3 cm de diámetro y 10 cm de altura), empacada con silica gel de malla 60-200. Por medio del sistema de cromatografía de columna se lograron atrapar los restos de impurezas de aminas y trazas de BIS-GMA residual.

Finalmente, la mezcla obtenida al final de la columna cromatográfica es destilada a 30 °C bajo presión reducida, para evaporar el disolvente empleado y así recuperar el Si-(BIS-GMA) purificado.

La purificación del Si-BIS-GMA es importante no solo para la determinación de la conversión y rendimiento de la reacción, sino también para interpretar correctamente los análisis de FT-IR y NMR.

3.1.6. COPOLIMERIZACIÓN DE MEZCLAS

Se prepararon 10 muestras circulares de cada copolímero, con un diámetro aproximado de 7 mm y 1.24 mm de espesor, así como 2 placas rectangulares de 1.5x1.0x1 mm de cada copolímero a las cuales se les realizaron pruebas de caracterización. Para polimerizar las muestras de esas dimensiones se usaron 2 moldes: un anillo de cera dental con un grosor de 1.24 mm para las muestras circulares y cristales en forma de rectángulo con las dimensiones antes mencionadas para las otras muestras.

El trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) se purifica previamente para quitar el inhibidor que contiene. Inicialmente este se disuelve en una solución de NaOH al 3% y se agita vigorosamente durante 5 minutos con espacios de 1 minuto para liberar los gases producidos en el embudo de separación, después se cubre de la luz el embudo de separación con papel aluminio para evitar procesos de fotopolimerización y se deja reposar durante 6 horas y posteriormente se desecha la fase acuosa (este proceso se repite 3 veces).

Luego se le agrega sulfato de magnesio anhidro para eliminar restos de humedad y finalmente se filtra con papel Watman No. 542. El TEGDMA purificado se mezcla con 0.3% w/w de N,N,3,5-tetra-metil-anilina (TMA) y se guarda herméticamente.

En estudios realizados anteriormente de fotopolimerización ^[126-128], se reporta que la mejor proporción para mezclar un monómero con el TEGDMA es 70/30 % w/w. En este trabajo se prepararon mezclas de 4 gramos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w; donde el 30% corresponde al TEGDMA y se mantiene constante durante toda la experimentación y el 70% (2.80 g) restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100]), a cada una de estas mezclas se le agregaron 0.2% (0.0056 g) de canforquinona (CQ). Posteriormente, se le adiciona al 30% (1.20 g) de TEGDMA purificado, 0.3% (0.00399 g) de tetrametilnilina (TMA). Cada mezcla de copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w se preparaba fresca, se protegía de la luz y se mantenía en un baño de hielo hasta el momento en que se procedía a su fotopolimerización a temperatura ambiente. (ver ANEXO II)

La lámpara de fotocurado empleada es una Visilux 2, mod. 5520AA, Dental Products 3M, St Paul, MN 55144 USA, con longitud de onda $\lambda=460$ nm. El tiempo de irradiación es de 60 segundos. Después de la fotoactivación de la resina, se deja reposar por 24 horas (proceso de curado), y después de este tiempo se analiza.

3.1.7 CONDICIONES EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las pruebas que se realizaron solo a los monómeros (BIS-GMA y Si-(BIS-GMA)) fueron:

- Viscosimetría. Para determinar la viscosidad de los monómeros [BIS-GMA y Si-(BIS-GMA)], se usó un Reómetro TA Instruments AR1000-N. Se emplearon dos tamaños de conos de acero inoxidable: a) cono de 2 cm de diámetro (1° de inclinación); y b) cono de 4 cm de diámetro (1.6° de inclinación).

- Densidad de la mezcla de monómeros. Se calculó mediante la relación de densidad = masa / volumen. Se procedió a pesar un determinado volumen de la mezcla de monómeros y se peso en balanza analítica previamente calibrada.

Las pruebas que solo se realizaron a los copolímeros obtenidos fueron:

- Pruebas de Contracción. Estas pruebas se realizaron en el Laboratorio de Investigaciones de Materiales Dentales del Posgrado de la Facultad de Odontología de la UNAM. El equipo empleado para la realización de estas pruebas fue un transductor de desplazamiento LVDT y un armazón de un micrómetro digital con una sensibilidad de $0.1 \mu\text{m}$ (Mitutoyo, Tokio, Japón).
- Densidad de copolímeros. Se determinó por picnometría bajo la norma ASTM E 92-82 ^[115].
- Microdureza Vickers. Se realizó siguiendo la norma ASTM E 92-82 y usando 25 g de carga por 15 segundos de indentación. El equipo empleado fue un Durómetro Shimadzu. Modelo 4464 ^[121].

Las técnicas que se emplearon para caracterizar tanto a los monómeros [BIS-GMA y Si-(BIS-GMA)], como a los copolímeros fueron:

- Espectroscopia FT-IR. Para determinar los grupos funcionales del BIS-GMA y del BIS-GMA sililado, se utilizó un espectrómetro FT-IR, Bruker, Equinox.
- Resonancia Magnética Nuclear de protón, carbono-13 y silicio-29. Para determinar la estructura química de los monómeros de BIS-GMA y BIS-GMA sililado, se empleó un Espectrómetro Bruker Avance a 400 MHz, utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente.

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Técnica utilizada para evaluar las propiedades térmicas (T_g) de los monómeros BIS-GMA y Si-(BIS-GMA), bajo condiciones experimentales de atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en un intervalo de temperatura de -40 °C hasta 60°C. Los análisis se realizaron en un Calorímetro Diferencial de Barrido Dupont 2100.
- Análisis termogravimétricos (TGA). Técnica empleada para medir la temperatura a la cual los monómeros BIS-GMA y BIS-GMA sililado pierden el 5% de su peso y comienzan los procesos de descomposición térmica. Se usaron las mismas condiciones experimentales establecidas para la técnica DSC pero a un intervalo de temperatura de 0 °C hasta 600 °C. Para dichas pruebas se utilizó un Analizador Termogravimétrico, T.A. Instruments Modelo 2950.
- Energía libre de superficie y ángulos de contacto. Prueba realizada para conocer la tensión superficial, el grado de mojado espontáneo que tiene el monómero sililado y su carácter hidrofílico o hidrofóbico. Se realizaron en una Balanza de Wilhelmy KSV Sigma 70, a 25 y 37 °C
- Pruebas de solubilidad se aplicará al BIS-GMA, Si-(BIS-GMA) y copolímeros obtenidos. Los disolventes empleados son: N-metilpirrolidona, cloroformo, N-metilformamida, Dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, hexano, acetona y acetato de etilo.
- Volumen de entrecruzamiento. Se calcula a partir de los datos obtenidos de densidad de la mezcla de monómeros y la densidad de copolímeros ^[129].

Los valores de T_g , T_5 y T_{10} siguieron un comportamiento polinomial de segundo orden por lo que son congruentes con los resultados obtenidos en el porcentaje de encogimiento, rapidez de contracción, volumen de entrecruzamiento y grado de conversión.

Se encontró que el monómero Si-(BIS-GMA), posee propiedades altamente hidrofóbicas, y que cuando se mezcla con BIS-GMA en diferentes proporciones, la superficie de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, tienen poca heterogeneidad y la rugosidad presentada es del orden de los 45 nm en promedio, y se va reduciendo conforme aumenta la concentración del Si-(BIS-GMA) en la mezcla de copolímeros; además se observó que aunque las superficies tienen buenas propiedades de mojado con los líquidos, estos no se absorberán fácilmente debido al carácter hidrofóbico que presentaron también los copolímeros. Estos resultados se corroboraron con las microscopias de SEM y AFM.

4.4 ESTUDIOS A REALIZAR PARA CONTINUAR EL PRESENTE TRABAJO

Para profundizar la caracterización del Si-(BIS-GMA), se tiene contemplado para un futuro próximo, realizar estudios sobre la estructura molecular de los copolímeros usando RMN, así como ampliar los estudios de cinética de copolimerización.

Se pretende también un estudio por la técnica de señales fotoacústicas para determinar la capacidad calorífica y el módulo elástico de los copolímeros. Adicionalmente, se tiene contemplado un estudio de la cinética de sililación del BIS-GMA para establecer mejores condiciones del proceso a las encontradas.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SILILACIÓN DEL MONOMERO DE BIS-GMA

4.1.1 PROCESO Y PUREZA

En la reacción de sililación del BIS-GMA, se observó que después de agregar el dimetilisopropilclorosilano (DMIPS-Cl), se enturbió el medio de reacción y se formaron vapores muy densos, lo que indica que el DMIPS-Cl reaccionó inicialmente con las aminas 4-dimetilaminopiridina (4-DAP) y trietilamina (TEA) para que posteriormente reaccionará con el monómero base, que es el BIS-GMA, de acuerdo al esquema de reacción mostrado en la Figura 13, sección 2.6.2.

Al emplear 1 mol y 1.5 moles de cada una de las aminas, se observó una coloración blanca en el medio de reacción (Figura 52) durante las 15 horas restantes que duró en el proceso de sililación lo que nos indica que la reacción se lleva a cabo inicialmente entre las aminas y el DMIPS-Cl y posteriormente con el BIS-GMA, en el cual el grupo hidroxilo ($-OH$) es sustituido por el grupo dimetil-isopropilsilano ($-Si(CH_3)_2CH(CH_3)_2$) y durante las últimas horas de reacción esta coloración se mantuvo debido a que no hubo exceso de amina.

Sin embargo, cuando se usaron 2 moles de TEA, la reacción se tornó de color rosa conforme se añadía el TEA, lo que nos indica la presencia de un exceso de esta amina terciaria, pero conforme fueron pasando los siguientes 10 minutos la coloración gradualmente cambió a blanca, esto indica que el exceso de amina fue reaccionando con el DMIPS-Cl. Sin embargo al final de la reacción se observó un color café debido a un exceso de sales de aminas que no intervinieron en el proceso y que posiblemente se oxidaron en el medio de reacción.

Como se esperaba, cuando se sustituyó el benceno por tolueno la síntesis no se vio alterada, ya que ambos disolventes son inertes frente al proceso de sililación del monómero base, BIS-GMA. La conversión obtenida fue del 99% tanto en benceno como en tolueno.

Los beneficios de usar tolueno es que tiene un punto de ebullición mayor al del benceno (111°C y 80.1°C, respectivamente), lo que ayuda trabajar a la temperatura de reacción, que es de 80°C, y la evaporación es menor en tolueno.

El rendimiento de Si-(BIS-GMA) producido cuando se usó 1 mol de 4-DAP y 1 mol de TEA fue del 70.6% y de 66%, para benceno y tolueno respectivamente como medio de reacción. Cuando se empleó 1 mol de 4-DAP y 1.5 moles de TEA; y el rendimiento del producto sililado fue del 86% y 83%, para benceno y tolueno respectivamente.

Mientras que cuando se emplean 1 mol de 4-DAP y 2 moles de TEA, se obtuvo un rendimiento menor, de 37% y 34%, para benceno y tolueno respectivamente como medio de reacción. Por lo tanto es evidente que no es necesario ni conveniente agregar un exceso de TEA, ya que en el momento de la purificación se requiere de un lavado más drástico para eliminar la presencia de todas las sales de aminas presentes en exceso y por ende se tiene pérdida del producto y bajo rendimiento.

Por lo tanto las mejores condiciones encontradas para el proceso de sililación del BIS-GMA es empleando 1 mol de 4-DAP y 1.5 moles de TEA, usando benceno como disolvente. Bajo estas condiciones adecuadas se sintetizaron aproximadamente 45 gramos de Si-(BIS-GMA), los cuales se emplearon para preparar las mezclas de copolímeros.

Al final del proceso se observó de manera muy evidente que el monómero BIS-GMA sí había sido sililado. La primera evidencia fue el significativo cambio de aspecto y la reducción de la viscosidad. En la Figura 36 se observa la materia prima (BIS-GMA) y el producto de la reacción (BIS-GMA sililado). El BIS-GMA es de color blanco transparente y con brillo y altamente viscoso, mientras que el BIS-GMA sililado tiene un aspecto líquido de color miel claro y sin brillo. En la sección 4.1.2 se muestran evidencias conclusivas de la sililación.



Figura 36. Gotas de BIS-GMA (izquierda) y Si-BIS-GMA (derecha), a temperatura ambiente.

4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MONÓMEROS

Se determinaron las propiedades de los monómeros por medio de espectroscopias de FT-IR y RMN para confirmar su estructura química y pureza; por reometría para estudiar el efecto de la sililación en la viscosidad; por picnometría para estudiar el efecto de la sililación en la densidad; por DSC y TGA para analizar sus propiedades térmicas. También se determinó la tensión superficial del monómero sililado para estimar sus propiedades de superficie. La evaluación estadística de los datos obtenidos se realizó aplicando el modelo de t-student con $P=0.05$ como umbral significativo.

4.1.2.1 EVIDENCIA DE LA SILILACIÓN DEL BIS-GMA.

Los espectros de FT-IR confirmaron que el proceso de sililación del BIS-GMA se realizó satisfactoriamente, ya que en el producto de reacción se detectó la presencia del BIS-GMA sililado (Si-(BIS-GMA)) y la ausencia de BIS-GMA.

La banda de absorción más representativa corresponde al grupo OH⁻ del BIS-GMA y se encuentra en 3449 cm⁻¹. Esta señal desapareció después del proceso de sililación, es decir, se sustituyó el hidrógeno del grupo hidroxilo (OH) del BIS-GMA por el grupo dimetil-isopropilsilano (-Si(CH₃)₂CH(CH₃)₂).

El análisis de los espectros también revela la presencia de grupos carbonilo y dobles ligaduras vinílicas, como lo muestran las bandas de absorción en el intervalo de frecuencias de 1718 cm⁻¹ y 1638 cm⁻¹, respectivamente (Figura 37). Los grupos carbonilo y las dobles ligaduras indican que los grupos acrílicos no fueron alterados por la reacción de sililación.

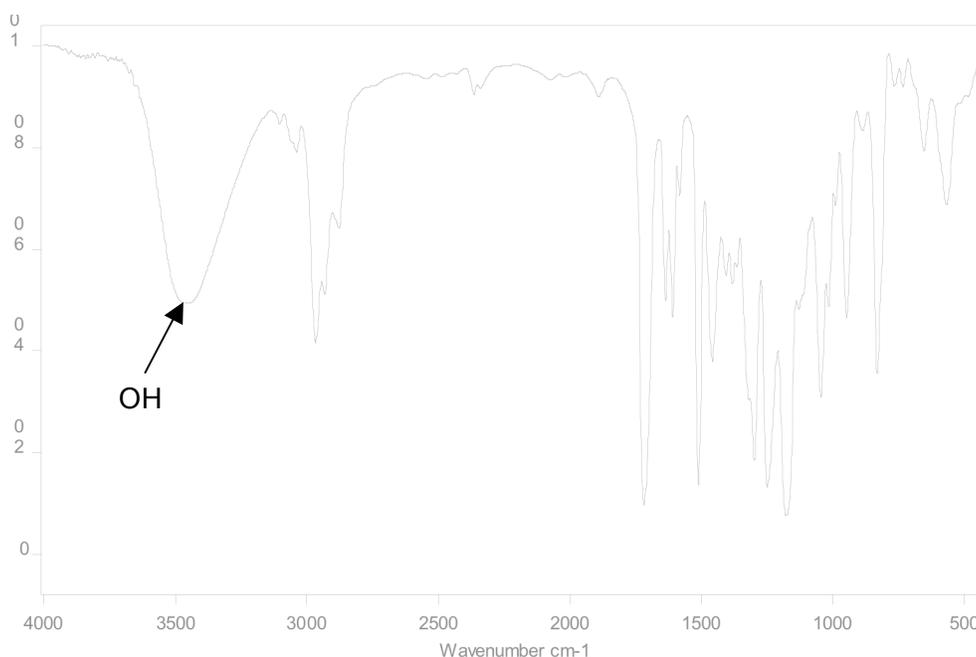


Figura 37. Espectro FT-IR del 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano (BIS-GMA).

En el Si-BIS-GMA se observan también dos bandas características, correspondientes a los enlaces Si-O-C y Si-CH₃, a 883 cm⁻¹ y 780 cm⁻¹ respectivamente, que confirman el proceso de sililación (Figura 38).

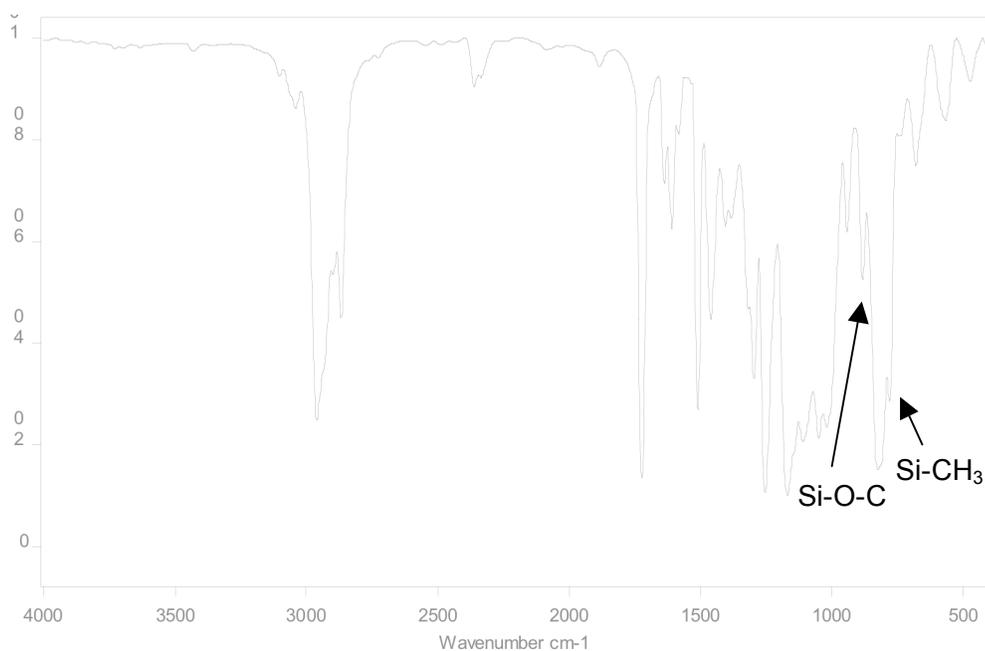


Figura 38. Señales principales en FT-IR del 2,2-bis[4-(2-dimetil-isopropil-siloxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano (Si-BIS-GMA).

4.1.2.2 EVIDENCIA DE LA ESTRUCTURA DEL Si-(BIS-GMA)

Los espectros de RMN-¹H, RMN-¹³C y RMN-²⁹Si, se obtuvieron de un equipo Bruker Avance (400 MHz). El disolvente utilizado fue cloroformo deuterado (CDCl₃) y tetrametilsilano (TMS) como referencia.

La señal mas importante en RMN-¹H para el BIS-GMA se localiza a 2.8 ppm y se asigna al hidrógeno del grupo hidroxilo (-OH), los desplazamientos a 7.14 y 6.82 ppm corresponden a los protones de los grupos aromáticos; el resto de las señales coinciden con las reportadas en publicaciones previas ^[8,129,130] (Figura 39).

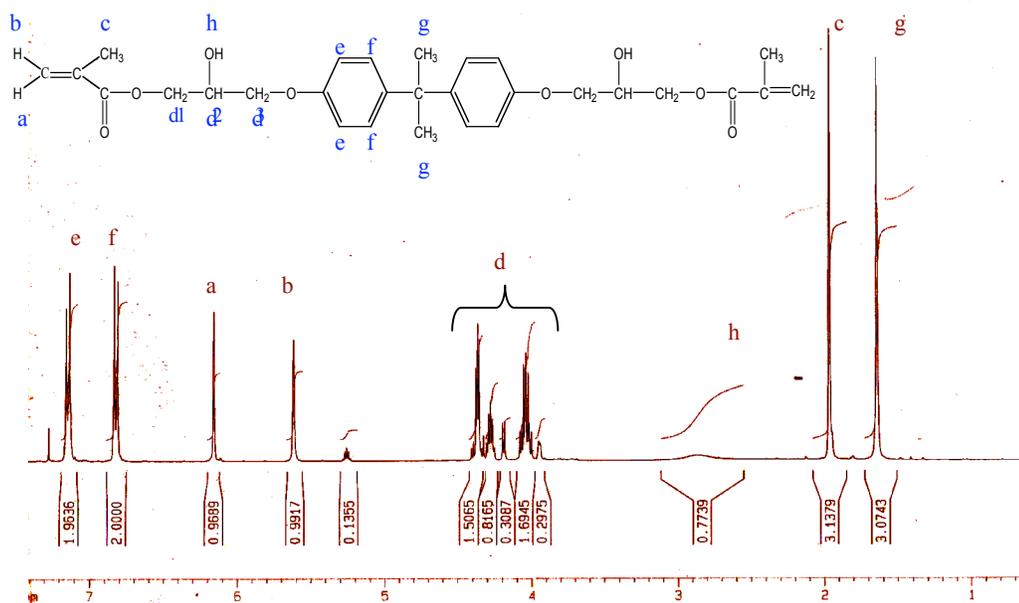


Figura 39. Espectro de RMN-¹H (400 MHz) del BIS-GMA.

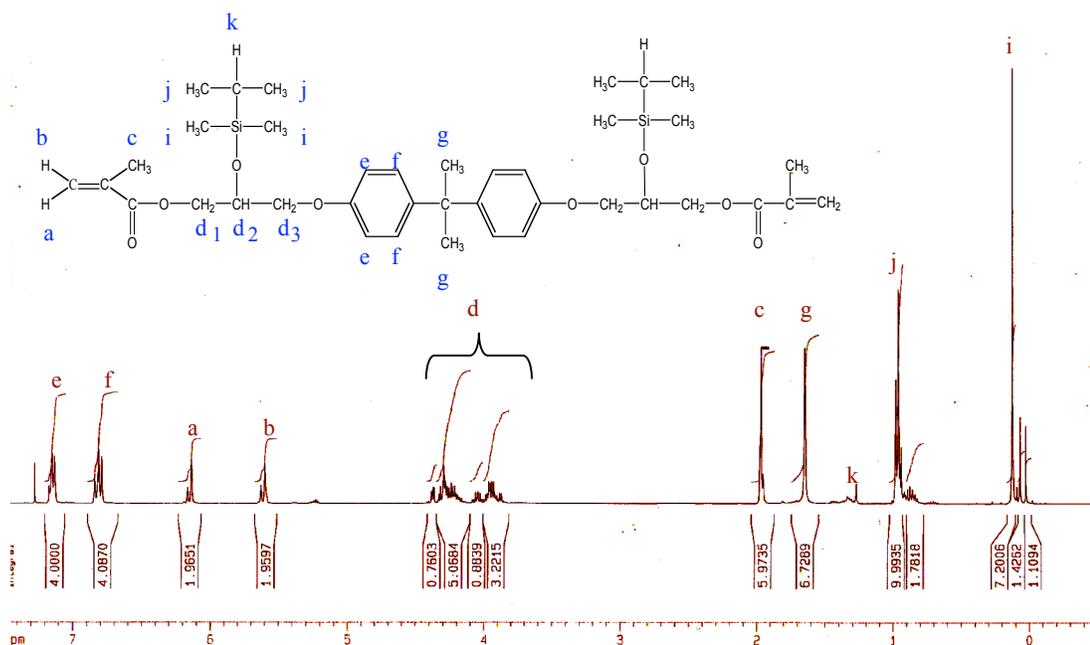


Figura 40. Espectro de RMN-¹H (400 MHz) del Si-(BIS-GMA).

El espectro RMN-¹H del Si-(BIS-GMA) muestra la ausencia de la señal 2.8 ppm del hidrógeno del grupo hidroxilo (-OH), pero muestra una señal 0.94 ppm que corresponde a los protones de los grupos CH₃ del dimetil-isopropilsiloxi (-OSi(CH₃)₂CH(CH₃)₂), el resto de las señales coinciden con las observadas en el espectro de RMN-¹H del BIS-GMA descrito anteriormente (Figura 40).

Tabla 2. Desplazamientos teóricos y experimentales del BIS-GMA y el Si-(BIS-GMA) en RMN-¹H.

Numeración	Desplazamiento	Desplazamiento	Desplazamiento	Desplazamiento
	Teórico (ppm)	Experimental	Teórico (ppm)	Experimental (ppm)
	BIS-GMA	(ppm)	Si-(BIS-GMA)	Si-(BIS-GMA)
		BIS-GMA		
a	6.15	6.1611	6.15	6.1387
b	5.58	5.6183	5.58	5.5907
c	1.93	1.9491	1.93	1.9534
d1	4.30	4.2913	4.30	4.2947
d2	4.32	4.3551	4.32	4.3170
d3	4.09	4.0805	4.09	4.2175
e	7.02	7.1449	7.02	7.1314
f	6.69	6.8179	6.69	6.7931
g	1.67	1.6470	1.67	1.6491
h	2.00	2.8500	-	-
i	-	-	0.08	0.0924
j	-	-	0.90	0.9498
k	-	-	1.80	1.2739

En los espectros RMN-¹³C, las señales que identifican el BIS-GMA son 23.95 ppm y 14.63 ppm, que corresponden a los grupos CH₃, las señales a 126.54 ppm y 114 ppm indican la presencia de grupos aromáticos, así como las bandas a 143.91 ppm y 136 ppm de los grupos C=C, el -CH donde se localiza el OH aparece a 41.89 ppm (Figura 41).

En los espectros de RMN- ^{13}C del Si-(BIS-GMA), las señales más importantes aparecen a 17 ppm y 14.63 ppm que corresponden a los grupos CH_3 y a 30.57 ppm que corresponde al $-\text{CH}$ de dimetil-isopropilsiloxi que sustituyó al hidrógeno del hidroxilo ($-\text{OH}$) del BIS-GMA (Figura 42).

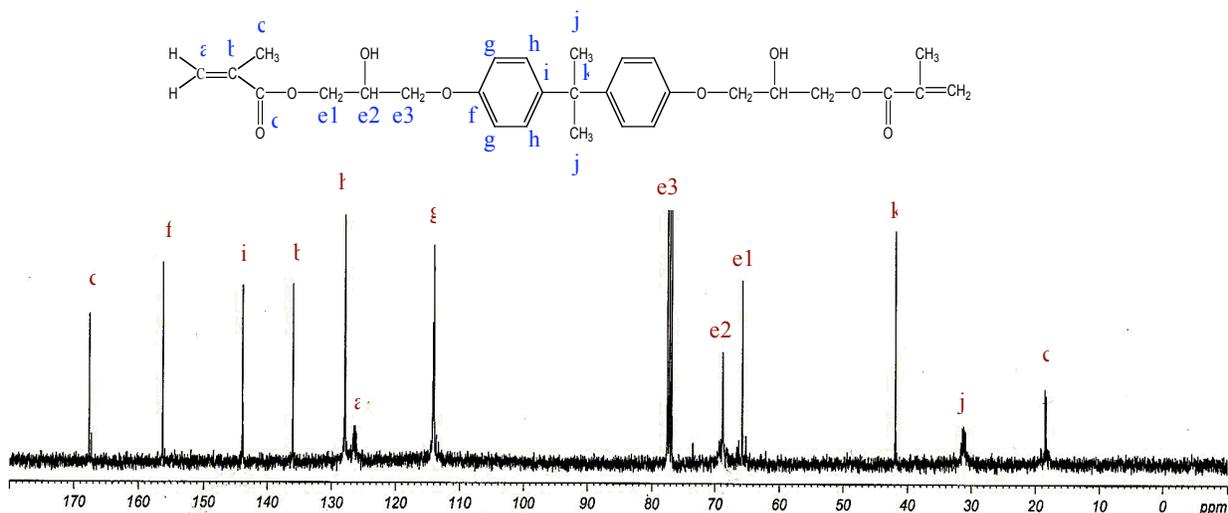


Figura 41. Espectro RMN- ^{13}C (100 MHz) del monómero BIS-GMA.

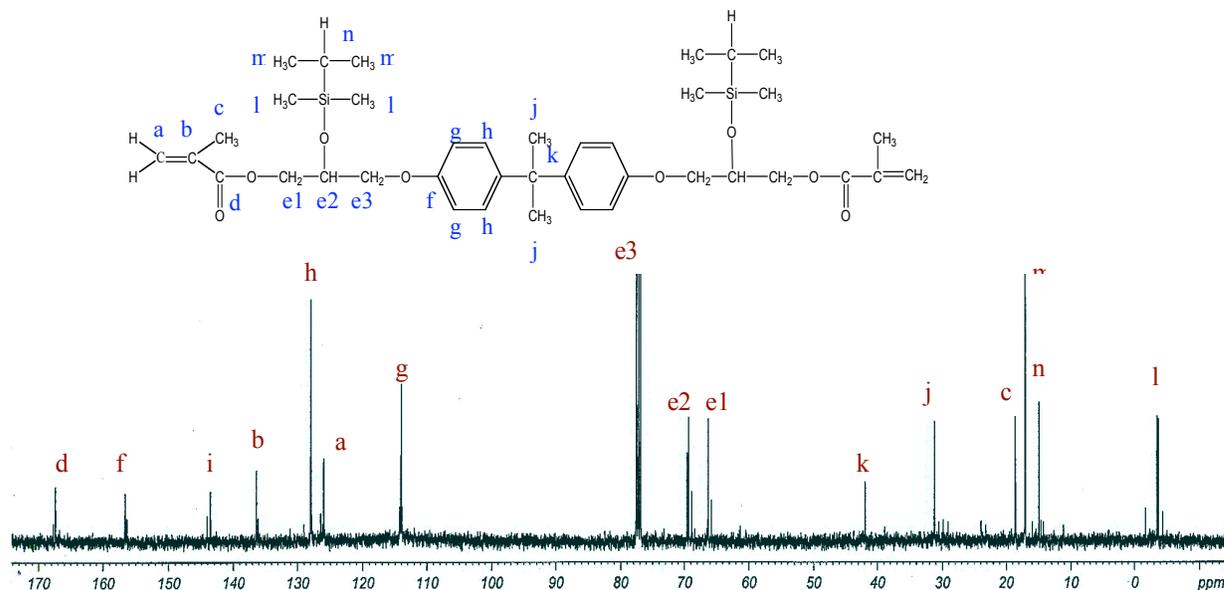


Figura 42. Espectro RMN- ^{13}C (100 MHz) del monómero Si-(BIS-GMA).

Tabla 3. Desplazamientos teóricos y experimentales del BIS-GMA y el Si-(BIS-GMA) en RMN-¹³C.

Numeración	Desplazamiento Teórico (ppm) BIS-GMA	Desplazamiento Experimental (ppm) BIS-GMA	Desplazamiento Teórico (ppm) Si-(BIS-GMA)	Desplazamiento Experimental (ppm) Si-(BIS-GMA)
a	122.90	126.21	122.90	126.02
b	138.00	136.02	138.00	136.34
c	18.40	18.42	18.40	18.53
d	165.00	167.32	165.00	167.41
e1	71.00	66.61	72.00	69.57
e2	71.90	69.34	70.70	66.32
e3	76.10	76.91	77.10	77.23
f	156.30	156.40	156.30	156.34
g	114.70	114.17	114.70	114.26
h	129.00	127.99	129.00	128.04
i	134.60	143.91	134.60	143.49
j	31.40	31.40	31.40	31.24
k	41.50	41.89	41.50	41.90
l	-	-	-3.70	-3.70
m	-	-	13.60	17.01
n	-	-	12.90	14.27

El espectro de RMN-²⁹Si confirma la reacción de sililación del BIS-GMA, ya que la señal a 8.05 ppm que corresponde al silicio del grupo dimetil-isopropilsiloxi ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, que sustituyó el hidrógeno de el grupo OH⁻ (Figura 43).

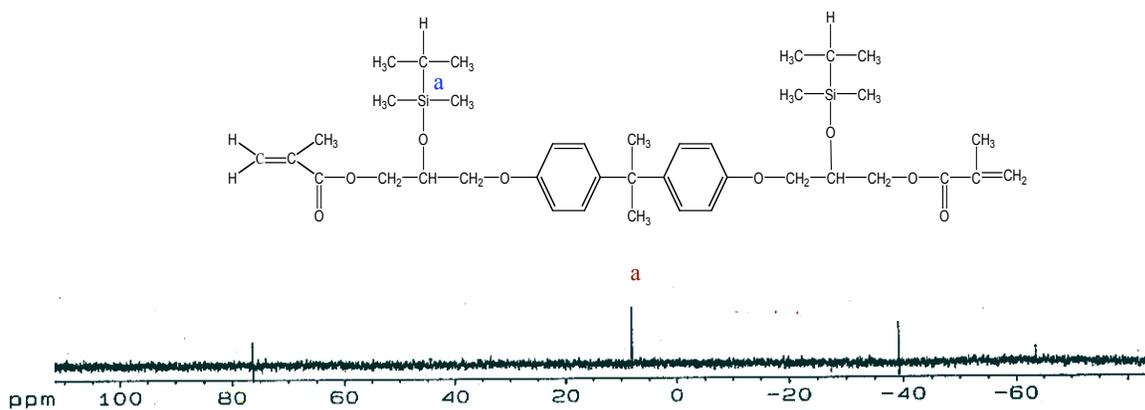


Figura 43. Espectro RMN-²⁹Si del monómero Si-(BIS-GMA).

4.1.2.3 EFECTO DE LA SILILACIÓN EN LA VISCOSIDAD.

Una de las razones por las que se decidió modificar el BIS-GMA por medio de la sililación es su alta viscosidad, la que se atribuye a los puentes de hidrógenos originados por los grupos –OH y que ha sido reportada por varios autores [8,9,13-16] en 1200 Pa·s, cabe aclarar que sólo un autor [15] reportó la temperatura de medición de 23°C. Una viscosidad alta dificulta el uso del monómero en las restauraciones dentales. Tradicionalmente, para reducir la viscosidad de la resina se emplean reactivos diluyentes o se realiza una modificación química del monómero, como se llevó a cabo en este trabajo.

La viscosidad de los monómeros (BIS-GMA y BIS-GMA sililado) se determinó usando un reómetro TA Instruments AR1000-N y dos tamaños de conos de acero inoxidable: a) cono de 2 cm de diámetro (1° de inclinación); y b) cono de 4 cm de diámetro (1.6° de inclinación). En la Figura 44, se muestra el comportamiento de la viscosidad en Pa·s del BIS-GMA a 20°C y a 37°C en función de la velocidad de corte. Se midió a 20°C porque es la temperatura de manipulación de la resina y a 37°C porque es la temperatura corporal a la cual sería implantada una restauración estética proveniente de una resina. A 20°C la viscosidad del BIS-GMA fue de 1232.5 Pa·s, dato generalmente reportado por otros autores [8,13,14,15]. A 37°C se obtuvo un valor de 47.41 Pa·s, cabe aclarar que no hay datos reportados a 37°C. Además, no hay variación de viscosidad con la velocidad de corte ya que el BIS-GMA no es un líquido viscoelástico.

En la Figura 45, se muestra que la viscosidad del Si-(BIS-GMA) fue de 2.39 Pa·s a 20°C y a 37°C fue de 0.38 Pa·s. Evidentemente la sililación redujo la viscosidad drásticamente, al ser reemplazado el hidrógeno del grupo hidroxilo (–OH) en el BIS-GMA por el grupo dimetil-isopropilsilano (–Si(CH₃)₂CH(CH₃)₂), esto se debe a que estos grupos no forman puentes de hidrógeno con otras moléculas como lo hacen los

grupos $-OH$. Nuevamente se observa que no hay variación de viscosidad con la velocidad de corte ya que el Si-(BIS-GMA) no es un líquido viscoelástico.

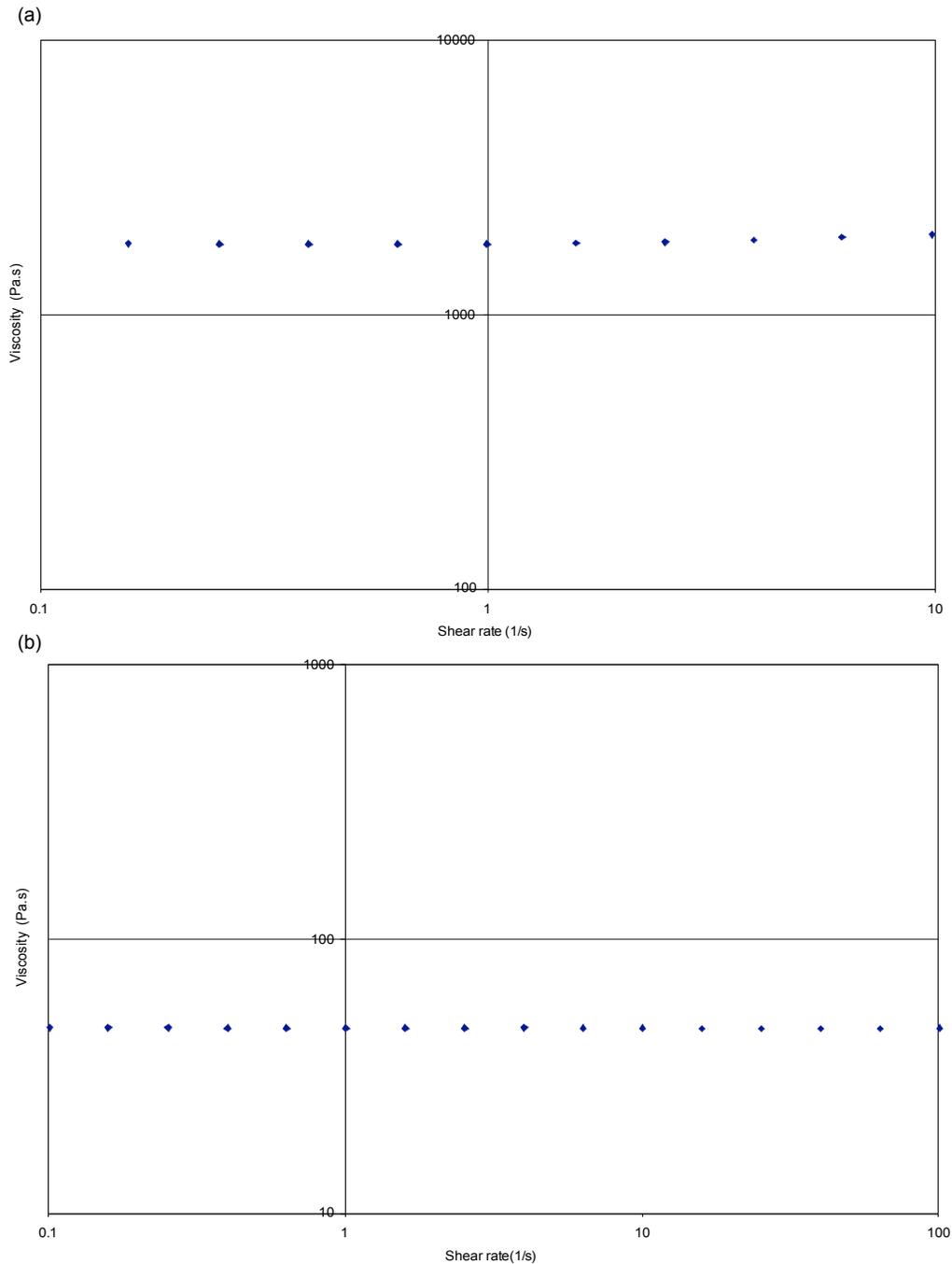


Figura 44. Viscosidad del monómero BIS-GMA: (a) 20°C y (b) 37°C.

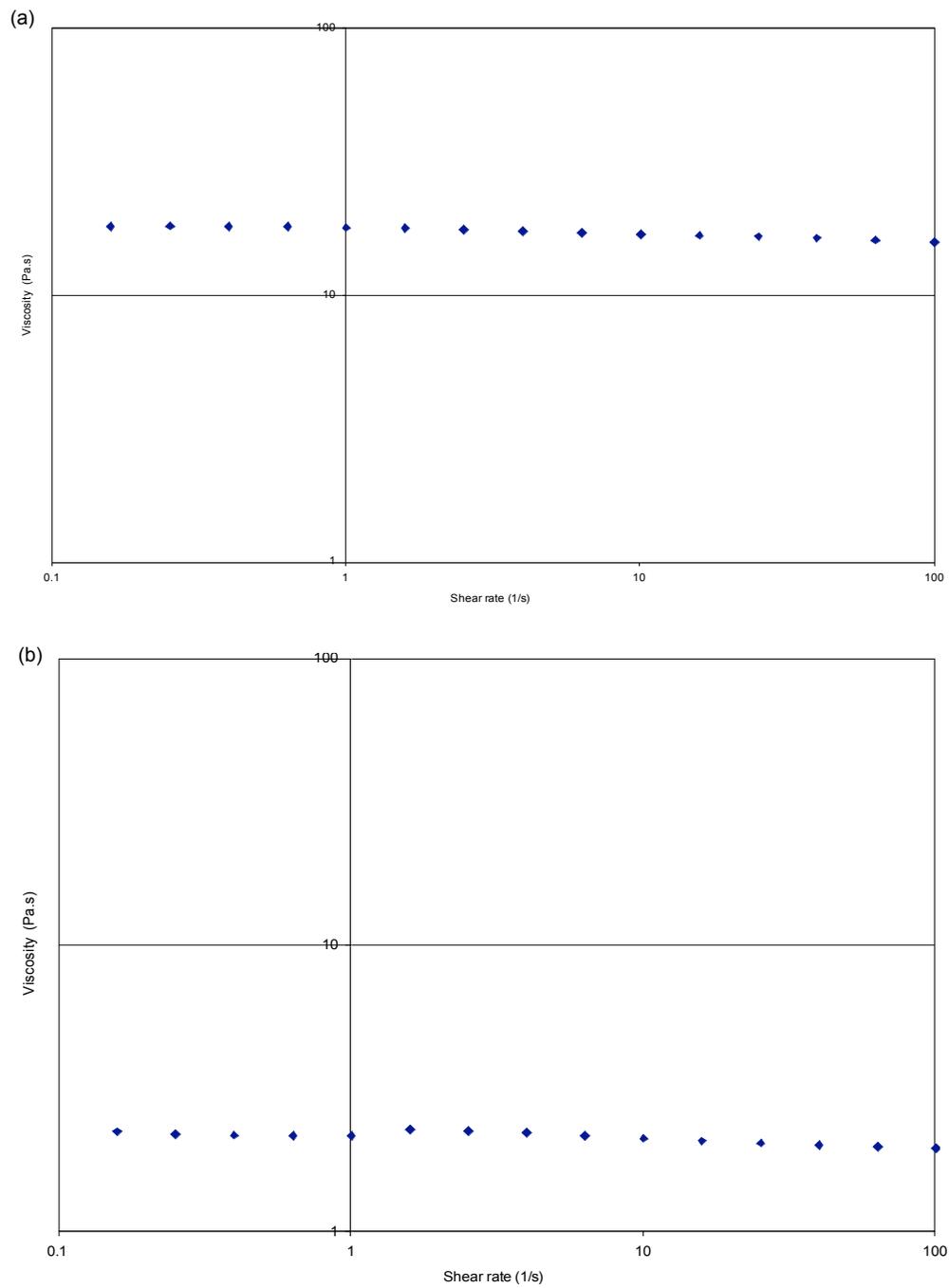


Figura 45. Viscosidad del monómero de Si-(BIS-GMA): (a) 20°C y (b) 37°C.

En las Figuras 46 y 47, se observan los valores obtenidos de viscosidad en función de la temperatura para BIS-GMA y Si-(BIS-GMA) respectivamente. En la Tabla 4 se tienen los datos obtenidos experimentalmente.

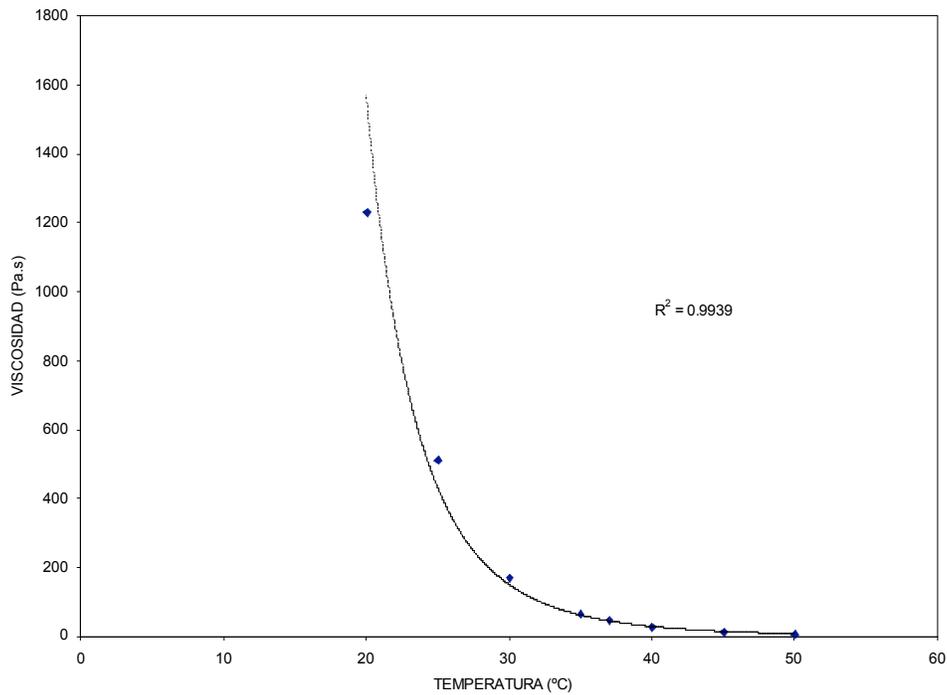


Figura 46. Efecto de la temperatura en la viscosidad del BIS-GMA.

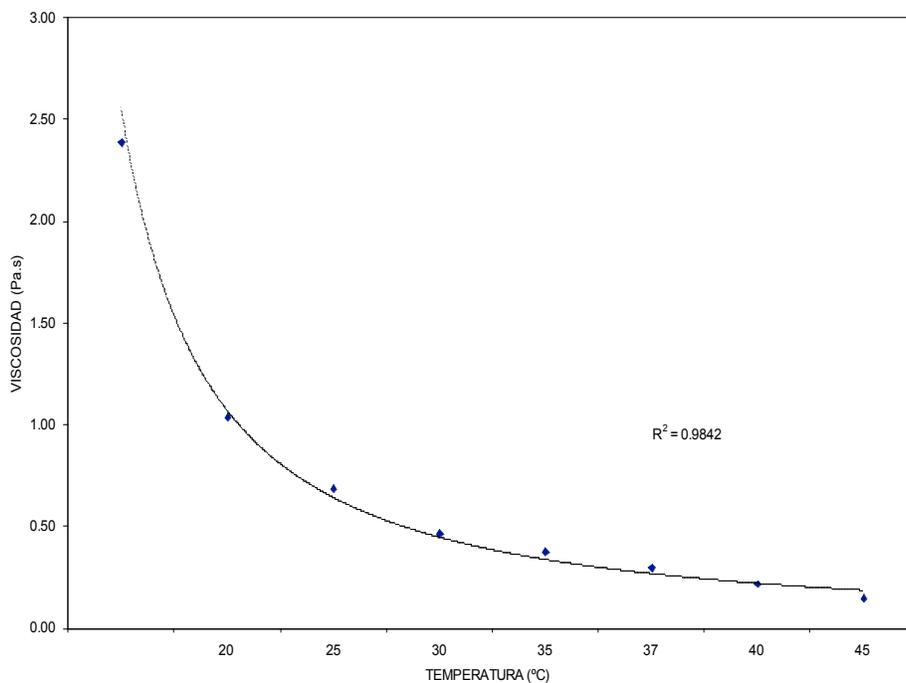


Figura 47. Efecto de la temperatura en la viscosidad del Si-(BIS-GMA).

Tabla 4. Viscosidad de BIS-GMA y Si-(BIS-GMA) a diferentes temperaturas.

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDAD (Pa·s)	
	BIS-GMA	Si- (BIS-GMA)
20	1232.5	2.39
25	513.60	1.04
30	171.60	0.69
35	66.75	0.47
37	47.41	0.38
40	28.48	0.30
45	13.56	0.22
50	6.92	0.15

Estas pruebas se realizaron entre 20 °C y 50 °C a intervalos de 5 °C. Se encontró que el valor de viscosidad para el BIS-GMA se redujo drásticamente de 20 °C a 35 °C. De 40 °C a 50 °C la reducción fue mucho menor. Para el Si-(BIS-GMA) se encontró un comportamiento similar ya que disminuyó drásticamente de 20 °C a 30 °C y de 35 °C a 50 °C hubo poco cambio.

4.1.2.4 PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS MONÓMEROS

4.1.2.4.1 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

De acuerdo a lo reportado por varios autores ^[11,14,131,132], se ha demostrado recientemente que los monómeros metacrilatos aromáticos con bajos valores de temperatura de transición vítrea (T_g) exhiben altas conversiones de grupos C=C a polímero, esto se debe a que mientras menor sea el valor de T_g en el monómero mayor será su movilidad durante el proceso de fotopolimerización.

La temperatura de transición vítrea presentadas en los monómeros de BIS-GMA y Si-(BIS-GMA) se midió en condiciones de atmósfera inerte (N_2), a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y en un intervalo de temperatura de -40°C hasta 60°C .

De acuerdo a reportes anteriores ^[14,131], el valor reportado de la Tg para el BIS-GMA es de -6.6°C en tanto que en este trabajo el valor obtenido fue de -9.61°C . Para el Si-(BiS-GMA) el valor reportado ^[8] es -44°C , en este trabajo se observó un valor de -34.11°C (Figuras 48 y 49). Lo que se puede decir que el monómero de Si-(BIS-GMA) tiene mayor movilidad en comparación con el BIS-GMA.

El valor de Tg reportado ^[14] para el monómero de trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) es de -81.7°C , evidentemente esta Tg esta por debajo de las encontradas para BIS-GMA y Si-(BIS-GMA) anteriormente mencionadas; por lo que se puede suponer que al ser mezclado el TEGDMA con el BIS-GMA y Si-(BIS-GMA) se pueden encontrar niveles altos de conversión de monómero a polímero.

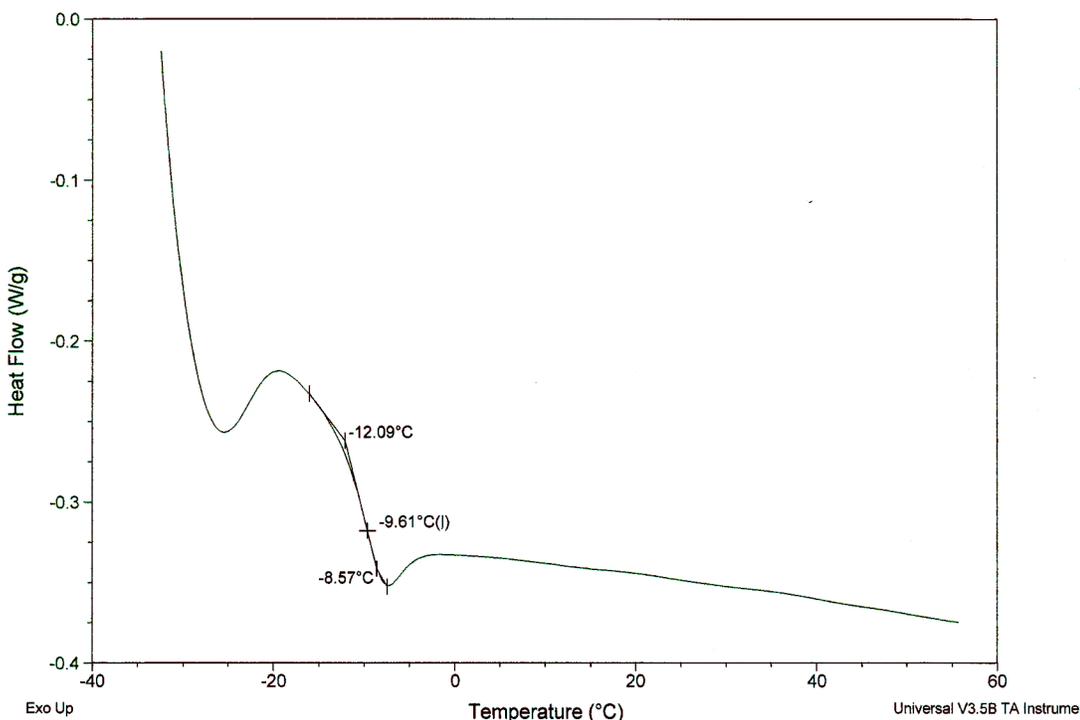


Figura 48. Termograma DSC del monómero de BIS-GMA.

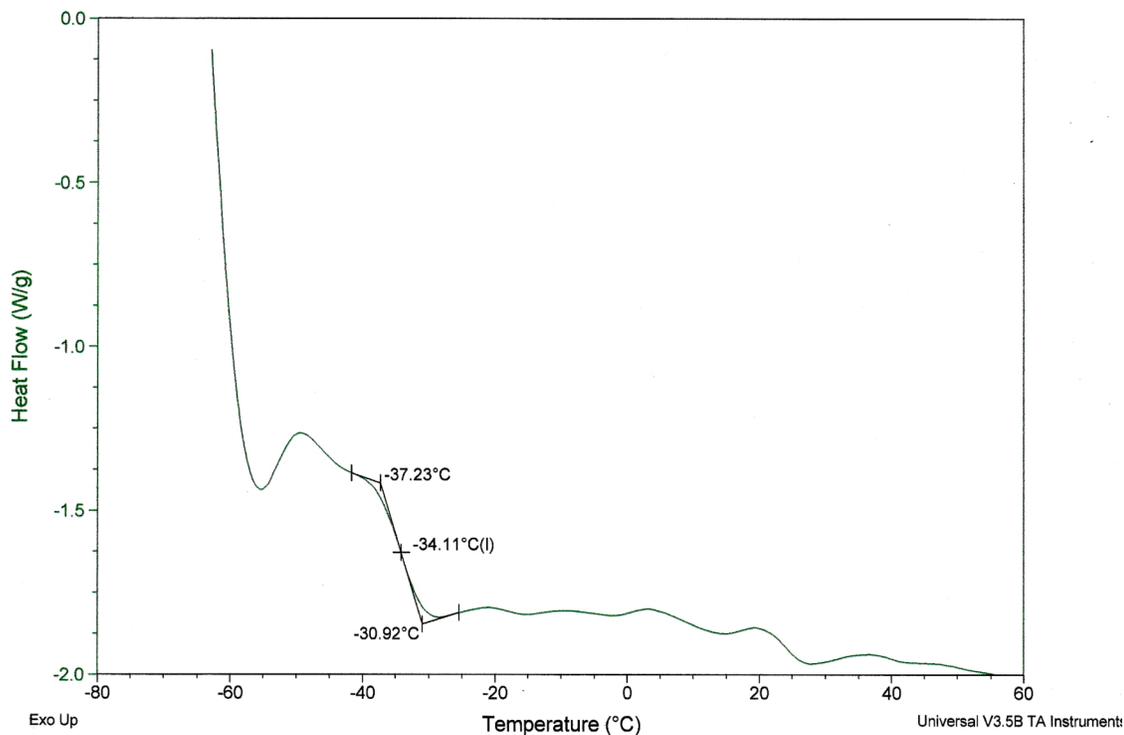


Figura 49. Termograma DSC del monómero de Si-(BIS-GMA).

4.1.2.4.2 DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LOS MONÓMEROS

La temperatura de degradación térmica en los monómeros al perder 5% y 10% de su peso inicial (T_5 y T_{10}), se analizó por termogravimetría. La Figura 50 muestra que la T_5 para el BIS-GMA es de 347.73 °C y la T_{10} es de 381.69 °C. Para el Si-(BIS-GMA) se muestra que la T_5 es de 283.72 °C y la T_{10} es de 330.74 °C (Figura 51). De acuerdo a lo anterior se observa que los monómeros tienen una temperatura de degradación mucho más alta que la temperatura máxima de operación (≈ 70 °C).

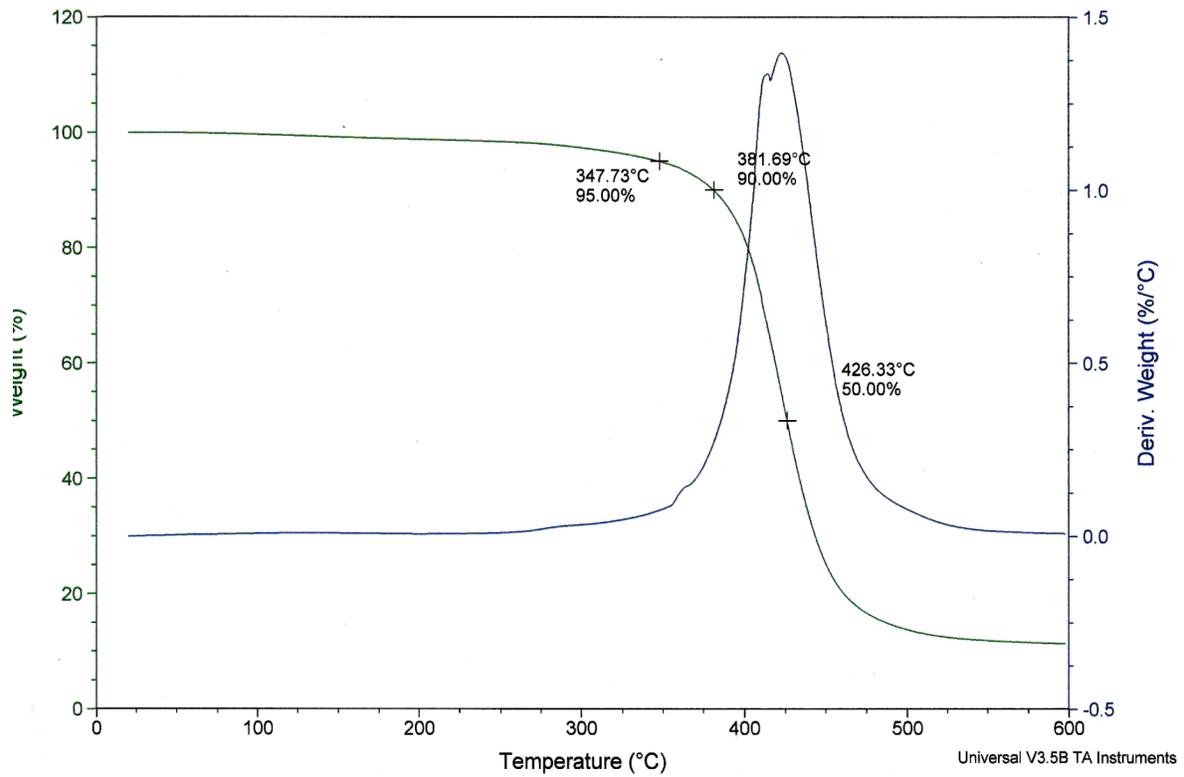


Figura 50. Comportamiento termogravimétrico del BIS-GMA.

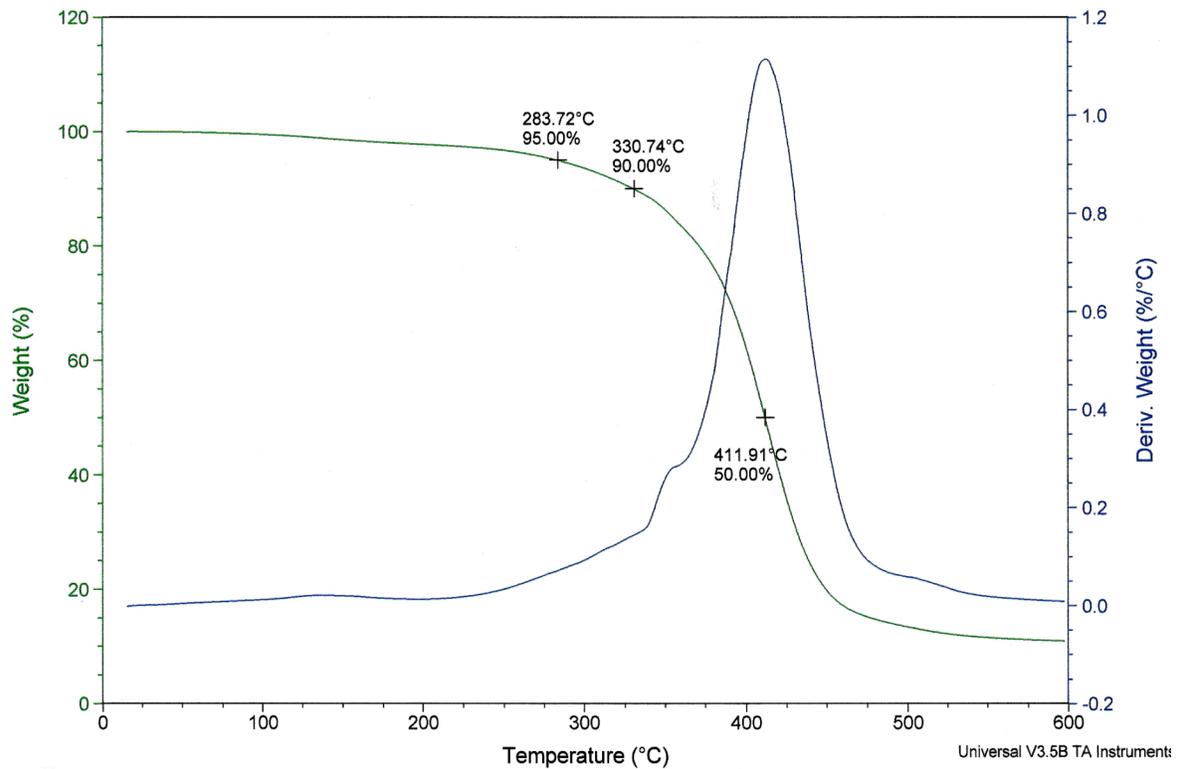


Figura 51. Comportamiento termogravimétrico del BIS-GMA sililado.

4.1.2.5 TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS MONÓMEROS

La tensión superficial de un líquido permite estimar su comportamiento frente a una superficie sólida como es su capacidad de “mojado”, es decir, la capacidad del líquido para difundirse espontáneamente en la superficie del sólido.

La tensión superficial del Si-(BIS-GMA) puro, determinada por el método de Wilhelmy, fue 18.768 dinas/cm a 25 °C y 12.72 dinas/cm a temperatura corporal de 37 °C. La tensión superficial reportada del BIS-GMA puro es 35 dinas/cm A 25 °C, es decir, casi el doble. Los líquidos de baja tensión superficial presentan valores menores a 24 dinas/cm. Un líquido de baja tensión superficial tiende a “mojar” más fácilmente una superficie sólida compatible.

Los resultados en este trabajo muestran que la sililación tiene un efecto drástico en la reducción de la tensión superficial del monómero y que, por tanto, tiende a “mojar” más fácilmente la superficie del diente.

Tabla 5. Tensión superficial del Si-(BIS-GMA) a 25 °C y 37 °C.

Si-(BIS-GMA) a 25 °C	Si-(BIS-GMA) a 37 °C
18.62	12.76
19.17	14.08
19.64	13.90
18.95	10.10
17.46	12.76
Promedio = 18.768 (0.733)	Promedio = 12.72 (1.422)

4.1.2.6 PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

Respecto a estas pruebas se observó que el BIS-GMA tiene solubilidad elevada en disolventes como: N-metilpirrolidona, acetona y acetato de etilo que tienen carácter polar. Una solubilidad media se observó en cloroformo, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano y dimetilformamida. Y en hexano fue insoluble, ya que este disolvente es altamente no polar.

Para el monómero sililado [Si-(BISGMA)], se observó una solubilidad elevada en tetrahidrofurano, dimetilformamida, hexano, acetona y acetato de etilo. Mediana solubilidad en N-metilpirrolidona, cloroformo y acetato de etilo. Y una solubilidad muy pobre en dimetilsulfóxido.

Por lo tanto, se puede observar que el BIS-GMA tiene una tendencia a solubilizarse en disolventes polares debido a que en su estructura contiene sustituyentes polares como el grupo hidroxilo. Mientras que el Si-(BIS-GMA), debido a que en su estructura posee grupos no polares predominantes (dimetilsisopropilsiloxi) y una parte polar (carbonilos), se disuelve preferentemente en hexano y acetato de etilo, por dichas características estos disolventes se emplean en el proceso de purificación del BIS-GMA sililado.

4.1.2.7 DENSIDAD DE LAS MEZCLAS MONOMÉRICAS.

En este trabajo las mezclas [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w). La evaluación

estadística de los datos obtenidos se realizó aplicando el modelo de t-student con $P=0.05$ como umbral significativo.

Las densidades de las mezclas se calcularon mediante la relación de densidad = masa / volumen La densidad del BIS-GMA con TEGDMA en una proporción de 70/30 % w/w es 1.156 g/cm^3 y la del Si-(BIS-GMA) con TEGDMA en una proporción de 70/30 % w/w es de 1.042 g/cm^3 . En las mezclas monoméricas, la densidad comienza a reducirse gradualmente conforme se va agregando Si-(BIS-GMA) obedeciendo un comportamiento polinomial de tercer orden, cuyo coeficiente de correlación lineal es de 0.9768 (Figura 52). Esta reducción de densidad se puede relacionar con la proporción que aumenta del Si-(BIS-GMA) cuya densidad es más baja en comparación con la obtenido en BIS-GMA

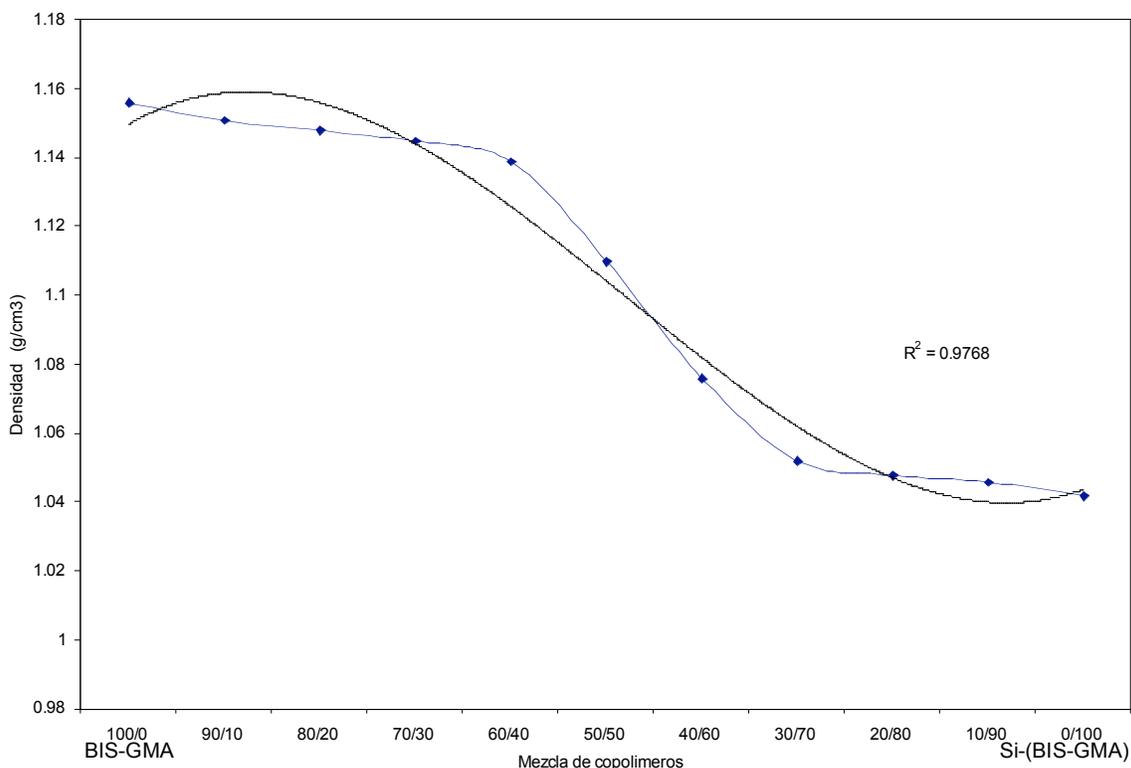


Figura 52. Densidad de la mezcla de monómeros [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

A continuación se presentan los valores obtenidos en la mezcla de monómeros antes de ser polimerizados.

Tabla 6. Densidades obtenidas en la mezcla de copolímeros antes de ser fotopolimerizados.

MEZCLA: [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)] /TEGDMA 70/30% w/w	DENSIDAD g/cm ³
[100/0]	1.156
[90/10]	1.151
[80/20]	1.148
[70/30]	1.145
[60/40]	1.139
[50/50]	1.110
[40/60]	1.076
[30/70]	1.052
[20/80]	1.048
[10/90]	1.046
[0/100]	1.042

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLIMEROS BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)

4.2.1 CINÉTICA DE FOTOPOLIMERIZACIÓN POR FT-IR

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w). La

evaluación estadística de los datos obtenidos se realizó aplicando el modelo de t-student con $P=0.05$ como umbral significativo.

Se empleó Espectroscopia de Infrarrojo con Transformadas de Fourier para estudiar la cinética de polimerización de las mezclas de copolímeros de BIS-GMA/Si-(BIS-GMA). Se realizaron las pruebas por duplicado y se aplicaron 60 segundos de irradiación con una lámpara de fotocurado Elipar 2500 3M con 600mW/cm^2 (Radiómetro de curado) y 20mW/cm^2 (radiómetro térmico).

Los espectros de FT-IR se reportaron en absorbancia durante el monitoreo de irradiación a los 00s, 10s, 20s, 30s, 40s, 50s y 60s. Después de correr el Background se corrieron los espectros. Inicialmente se preparó una pastilla de KBr, y sobre esta base se depositaron 5 gotas de la mezcla respectiva a analizar pero sin fotocurado. A los espectros obtenidos se le aplicó el método de la base línea y se determinó el área bajo la curva de los picos que corresponden a los dobles enlaces C=C de los grupos aromáticos 1,4-disustituídos (1582 cm^{-1}) y a los dobles enlaces C=C de los grupos metacrilatos ($1640\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$). Se tomaron como base estudios realizados por B.A.M. Venhoven^[133] y de Rivera-Torres, F.^[8].

Con la finalidad de monitorear la conversión del doble enlace C=C por FT-IR, primero se calculó el factor R a través de la siguiente ecuación.

$$R = \frac{\left[\frac{A_{\text{metil}}}{A_{\text{fenil}}} \right]_{\text{polimero}}}{\left[\frac{A_{\text{metil}}}{A_{\text{fenil}}} \right]_{\text{monómero}}}$$

donde:

Ametil = absorbancia del C=C del metacrilato.

Afenil = absorbancia del C=C aromáticos 1,4-disustituídos.

Después el valor de R se empleo para determinar el % de conversión de la fotopolimerización, ya que $\% \text{conversión} = 100 - R$. Se asume que los coeficientes

de extensión no son afectados por el proceso de polimerización. Los valores encontrados en este monitoreo se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores obtenidos de % conversión por FT-IR de los copolímeros estudiados.

Tiempo de exposición (s)	MEZCLA: [BISGMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA 70/30% w/w, %C										
	[100/0]	[90/10]	[80/20]	[70/30]	[60/40]	[50/50]	[40/60]	[30/70]	[20/80]	[10/90]	[0/100]
	10	14.69	9.30	15.66	11.59	16.18	17.05	13.24	10.39	13.24	15.18
20	21.81	10.28	19.46	22.43	29.75	28.97	25.31	14.87	19.43	21.81	8.54
30	35.40	12.36	28.20	40.27	32.98	44.43	36.06	19.08	27.14	25.60	11.35
40	51.67	21.42	36.31	55.77	40.70	52.91	44.54	27.24	36.12	33.19	19.57
50	53.66	30.41	47.95	61.32	61.33	74.36	53.00	41.33	43.49	47.71	24.82
60	54.67	45.62	59.56	74.03	79.08	81.27	68.79	63.52	57.58	51.49	31.56

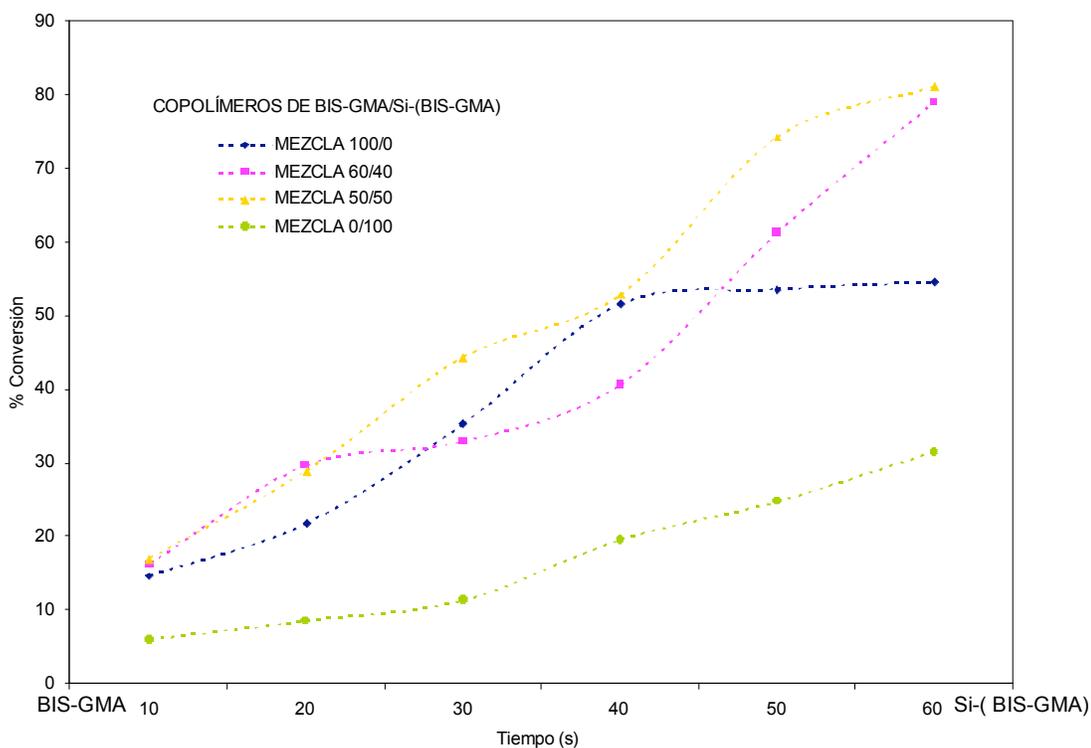


Figura 53. Porcentaje de conversión por FT-IR de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

De acuerdo a la Figura 53, que tiene los 4 copolímeros más sobresalientes en importancia, se puede decir que el copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30%, w/w, en la proporción [50/50], tiene el porcentaje de conversión más elevado (81.27%), de ahí le sigue el copolímero en la proporción [60/40] con 79.08%, luego el copolímero en la proporción [100/0] tiene una conversión de 54.67% y el porcentaje de conversión más bajo observado (31.56%), corresponde al copolímero en la proporción [0/100] .

Este comportamiento se observa en los valores obtenidos en las pruebas de contracción y de volumen de entrecruzamiento, ya que los datos obtenidos siguen un comportamiento polinomial de segundo orden en el cual se observa un punto máximo se puede relacionar con la mayor conversión de grupos C=C de los monómeros a polímeros ^[134], pero aquí también se tendrá uno de los valores más elevados en encogimiento de los copolímeros.

4.2.2. ENCOGIMIENTO Y RAPIDEZ DE CONTRACCIÓN EN POLIMERIZACIÓN

El porcentaje de encogimiento y la rapidez de contracción se realizaron en un transductor de desplazamiento LVDT y un micrómetro digital con una sensibilidad de $0.1 \mu\text{m}$. El factor de calibración voltaje-desplazamiento, K, para el equipo fue calculado por regresión lineal ($r^2 = 0.9996$) y dio un valor de $17.46 \text{ mV}/\mu\text{m}$. La contracción fue monitoreada durante 600 segundos (tiempo de prueba), mediante el transductor LVDT. El transductor está conectado por una interfaz a la unidad de adquisición de datos. El equipo se encuentra en un cuarto con condiciones controladas: temperatura $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \pm 10 \%$ de humedad relativa.

La muestra se monto sobre un portaobjeto y dentro de un anillo de cobre de 1.24 mm de grosor en la parte superior se le pone un cubreobjeto, y se presionan ambos

cristales; este montaje se coloca sobre una base que se encuentra ubicada entre el transductor y la punta de la lámpara de fotocurado (Figura 54).



Figura 54. Montaje de la muestra para la prueba de contracción.

El cálculo de la contracción fue definido como:

$$\Delta L = L_o - L_t$$

Donde L_o es el grosor inicial (1.24 mm) y L_f es el grosor detectado en el tiempo t .

L_f es relacionado con la medición de voltaje de salida y el factor de calibración voltaje-desplazamiento por:

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

Donde V_t es el voltaje de salida en el tiempo t y $V_{t=0}$ es el voltaje de salida en el tiempo cero. El porcentaje de encogimiento (S) está calculado en función del tiempo como:

$$S = 100\Delta L / L_o$$

La rapidez de contracción fue observada inmediatamente después de la activación de la luz. La pendiente después del periodo de activación representa la rapidez de contracción, V_p . Este parámetro es obtenido de la gráfica ΔL contra tiempo como:

$$V_p = \Delta L / \Delta t$$

4.2.2.1 ENCOGIMIENTO POR POLIMERIZACIÓN (S,%).

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w). La evaluación estadística de los datos obtenidos se realizó aplicando el modelo de t-student con $P=0.05$ como umbral significativo.

Se emplearon 10 muestras por cada copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w, se reporta un promedio con su respectiva desviación estándar en paréntesis. Las muestras fueron irradiadas con luz monocromática azul ($\lambda = 460$ nm) durante 60 segundos; luego sin radiación se monitoreó la contracción de las resinas hasta reunir 600 segundos de prueba. En las Tablas 8 y 9, se observan los valores obtenidos durante los primeros 60 segundos de irradiación.

Tabla 8. Resultados del % de encogimiento total de cada uno de los copolímeros obtenidos (parte 1).

Tiempo (s)	MEZCLA [BISGMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA 70/30% w/w, %					
	[100/0]	[90/10]	[80/20]	[70/30]	[60/40]	[50/50]
50	4.82 (0.22)	4.74 (0.05)	4.97 (0.27)	5.16 (0.17)	5.08 (0.14)	5.02 (0.17)
60	4.87 (0.22)	4.80 (0.04)	5.03 (0.28)	5.22 (0.17)	5.14 (0.13)	5.13 (0.18)
10	1.57 (0.14)	1.39 (0.16)	1.51 (0.21)	1.61 (0.05)	1.40 (0.01)	0.97 (0.29)
20	4.00 (0.18)	3.89 (0.08)	4.15 (0.25)	4.28 (0.15)	4.16 (0.09)	3.92 (0.14)
30	4.53 (0.20)	4.43 (0.06)	4.69 (0.26)	4.85 (0.16)	4.77 (0.12)	4.6 (0.16)
40	4.72 (0.21)	4.64 (0.05)	4.88 (0.27)	5.05 (0.16)	4.98 (0.13)	4.87 (0.17)

Tabla 9. Resultados del % de encogimiento total de cada uno de los copolímeros obtenidos (parte 2).

Tiempo (s)	MEZCLA				
	[BISGMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA 70/30% w/w , %				
	[40/60]	[30/70]	[20/80]	[10/90]	[0/100]
10	1.02 (0.10)	0.73 (0.02)	0.39 (0.30)	0.29 (0.04)	0.14 (0.04)
20	3.86 (0.12)	3.72 (0.05)	3.22 (0.46)	2.85 (0.04)	1.15 (0.17)
30	4.58 (0.14)	4.55 (0.08)	4.30 (0.20)	3.98 (0.06)	2.57 (0.18)
40	4.86 (0.15)	4.84 (0.10)	4.66 (0.20)	4.40 (0.07)	3.42 (0.19)
50	5.00 (0.15)	4.97 (0.10)	4.83 (0.21)	4.62 (0.07)	3.88 (0.20)
60	5.09 (0.16)	5.05 (0.10)	4.94 (0.22)	4.76 (0.08)	4.18 (0.21)

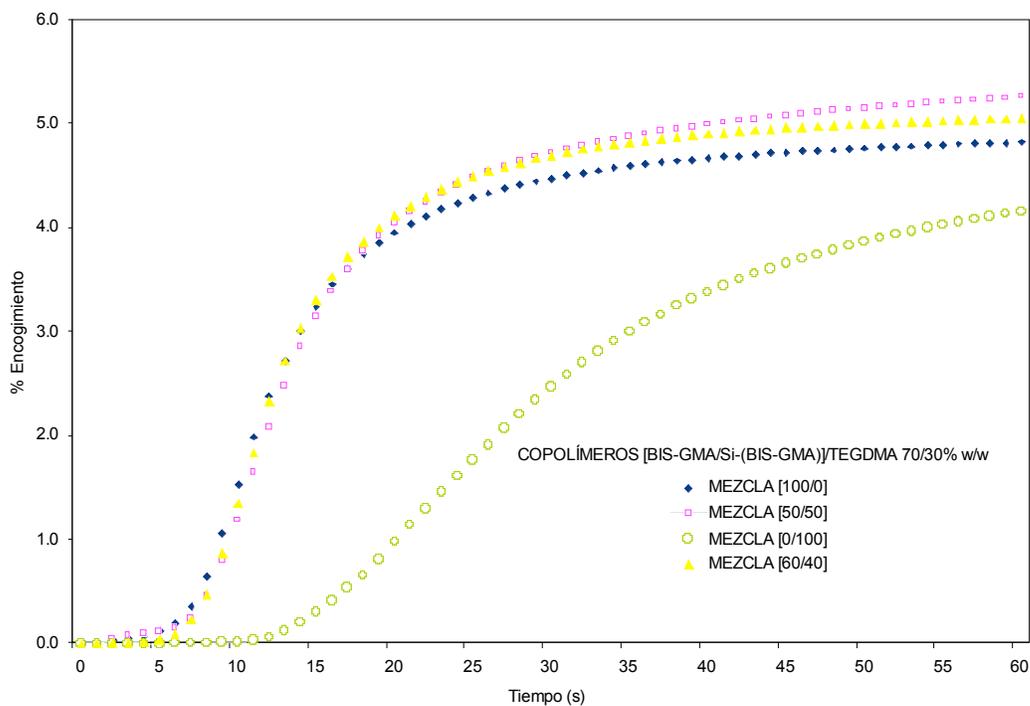


Figura 55. Porcentaje de encogimiento en función del tiempo durante

los primeros 60 segundos de exposición.

En la Figura 55, se puede observar el comportamiento respecto al porcentaje de encogimiento de las resinas durante los primeros 60 segundos de exposición a la luz monocromática azul ($\lambda = 400 \text{ nm}$). El copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, en la proporción [100/0], presenta una etapa de iniciación durante 5 segundos aproximadamente de exposición a la luz de fotocurado, a los 6 segundos se observa la etapa de propagación que dura hasta los 16 segundos, para luego dar lugar a la etapa de terminación y postcurado.

Los copolímeros en las proporciones [60/40] y [50/50] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, (Figura 55), presentan una etapa de iniciación que dura hasta los 6 segundos de exposición aproximadamente; la etapa de propagación se prolonga hasta los 18 segundos para luego dar lugar a la etapa de terminación y postcurado. El copolímero en la proporción [0/100] es el de menor porcentaje de encogimiento en comparación con los copolímeros en las proporciones anteriores ([100/0], [60/40] y [50/50]), debido a que su etapa de iniciación es más prolongada y dura hasta los 10 segundos de exposición, para luego dar lugar a la etapa de propagación que dura aproximadamente hasta los 35 segundos de exposición y de ahí se presenta la etapa de terminación y luego la de postcurado.

En la Figura 56 se observa el comportamiento asintótico característico presentado en las pruebas de contracción, donde se observa la etapa de iniciación con una pendiente casi horizontal entre los 0 y 10 segundos; luego la etapa de propagación donde la pendiente crece rápidamente entre los 6 y 35 segundos; posteriormente la etapa de terminación donde la pendiente decrece gradualmente entre los 25 y 40 segundos; y por último la etapa de postcurado donde la pendiente se mantiene constante hasta el final de la prueba de contracción y se observa entre los 30 y 50 segundos. Todos los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, presentaron este comportamiento asintótico

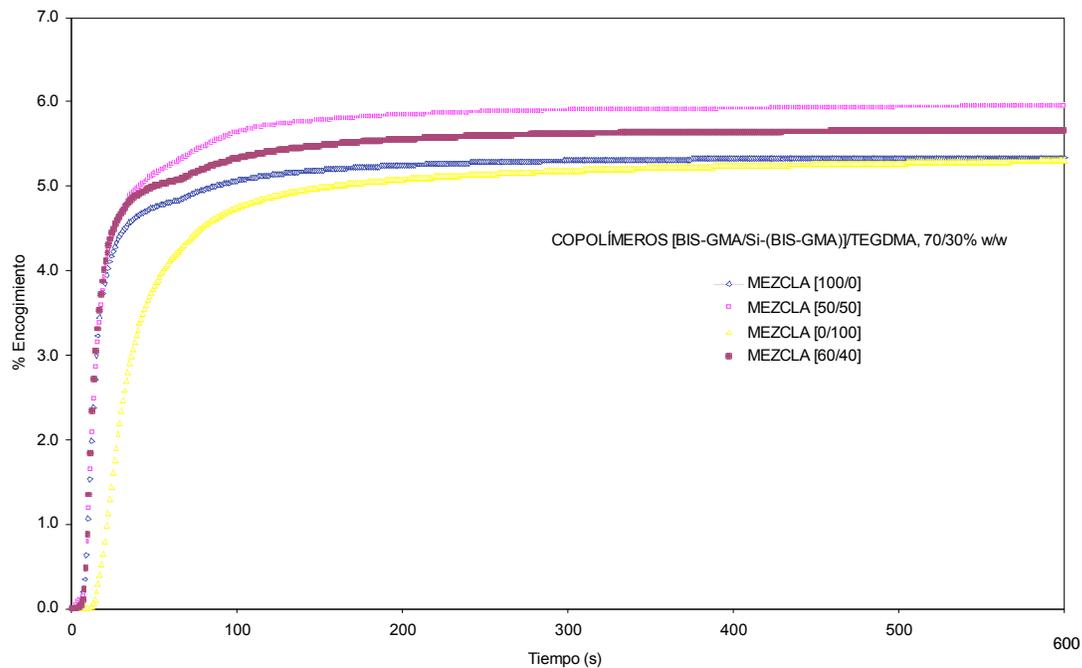


Figura 56. Curvas características de % de encogimiento vs tiempo.

El valor del porcentaje de encogimiento lineal total reportado ^[117,118,135] por lo general es el encontrado en 600 segundos (% de encogimiento), y los datos obtenidos para los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, se observan en la gráfica 57 y la Tabla 10.

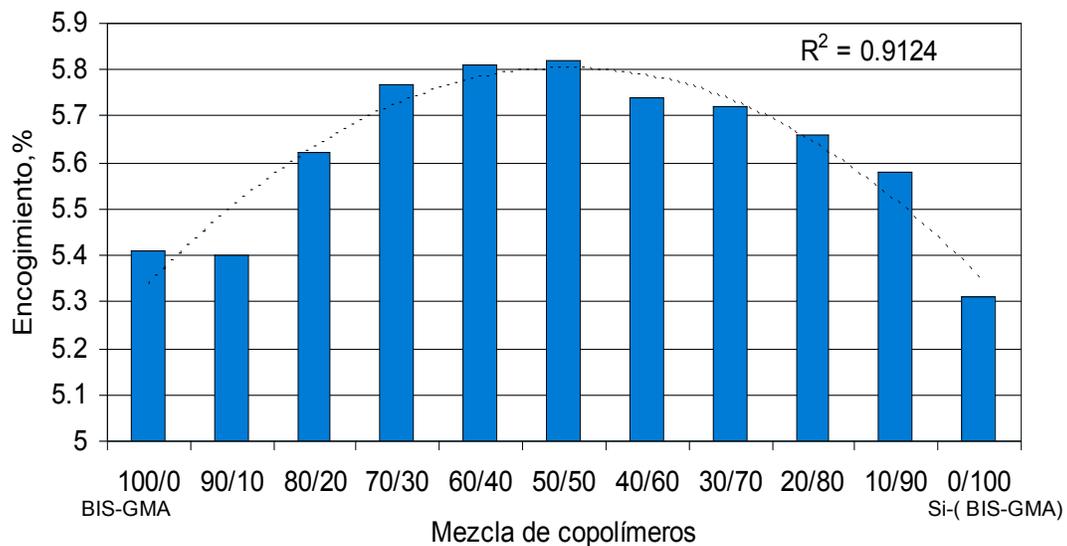


Figura 57. Porcentaje de encogimiento de los copolímeros obtenidos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

Tabla 10. Resultados del porcentaje de encogimiento lineal total obtenidos en los copolímeros [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

MEZCLA:	
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/ TEGDMA, 70/30 % w/w	% de encogimiento
[100/0]	5.41 (0.23)
[90/10]	5.40 (0.80)
[80/20]	5.62 (0.28)
[70/30]	5.77 (0.20)
[60/40]	5.81 (0.19)
[50/50]	5.82 (0.18)
[40/60]	5.74 (0.12)
[30/70]	5.72 (0.19)
[20/80]	5.66 (0.15)
[10/90]	5.58 (0.11)
[0/100]	5.31 (0.31)

En la Figura 57, El porcentaje de encogimiento lineal total en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, presentan un comportamiento de tipo polinomial de segundo orden y un coeficiente de correlación lineal de 0.9124. En los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, el monómero de BIS-GMA presenta una desventaja que es su alta viscosidad (1232.5 Pa·s) debido a que en su estructura se encuentran presentes grupos hidroxilos (-OH) y que forman puentes de hidrógeno con otras moléculas; y también es rígido debido a la presencia de grupos aromáticos en su estructura. Por lo general, el trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) es empleado en conjunto con el BIS-GMA, con función diluyente y de agente de entrecruzamiento. El monómero Si-(BIS-GMA) tiene una baja viscosidad (2.39 Pa·s) y es muy flexible debido a la presencia en su estructura de grupos dimetilisopropilsiloxi (-OSi(CH₃)₂CH(CH₃)₂).

De acuerdo a lo descrito anteriormente y a la Figura 57, se tiene que inicialmente se observa un aumento del porcentaje de encogimiento en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, esto se debe probablemente al aumento en la concentración de los grupos dimetil-isopropilsiloxi ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) del monómero Si-(BIS-GMA) y se reduce la concentración de los grupos hidroxilo (-OH) del BIS-GMA, y de acuerdo a estas concentraciones y a la presencia del TEGDMA en la mezcla, los monómeros presentan una mayor movilidad y esto permite por ende una mayor conversión de dobles enlaces C=C presentes en los monómeros para formar polímeros, y se refleja en el porcentaje de encogimiento, el cual se va aumentando hasta llegar a un máximo de encogimiento (5.82%) el cual pertenece al copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, en la proporción [50/50]; este comportamiento es similar al reportado por otros autores ^[10,134]. Posteriormente, se observa que los porcentajes de encogimiento a partir del copolímero en la proporción [50/50] empiezan a reducirse, esto se puede explicar debido a que sigue aumentando la presencia de los grupos dimetilisopropilsiloxi ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) en los copolímeros, a tal grado que la concentración de estos empiezan a ocupar un mayor volumen libre durante la fotopolimerización, actuando como impedimento estérico sobre los grupos C=C de los monómeros responsables de la polimerización, este comportamiento es reportado por Kalachandra y colaboradores ^[14].

4.2.3.2 RAPIDEZ DE CONTRACCIÓN POR POLIMERIZACIÓN (V_s , $\mu\text{ m/min}$)

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w). La

evaluación estadística de los datos obtenidos se realizó aplicando el modelo de t-student con $P=0.05$ como umbral significativo.

Se emplearon 10 muestras para determinar la rapidez de contracción por cada copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)/TEGDMA], 70/30 % w/w, se reporta un promedio con su respectiva desviación estándar en paréntesis. La rapidez de contracción por polimerización es un fenómeno cinético relacionado con la reacción química, debido a que determina con qué rapidez se van a copolimerizar los monómeros.

A las graficas obtenidas del porcentaje de encogimiento se les calculó la pendiente ubicada entre los 6 y 35 segundos (fase de propagación) para obtener la rapidez de contracción; el valor obtenido de la pendiente en % de encogimiento/s se multiplicó por el factor de conversión de $744 \mu\text{m}/\text{min}$ para reportarlas finalmente en las unidades comúnmente reportadas de $\mu\text{m}/\text{min}$.

Los valores de rapidez de contracción obtenidos a los 600 segundos en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, se observan en la Figura 58 y en la Tabla 11.

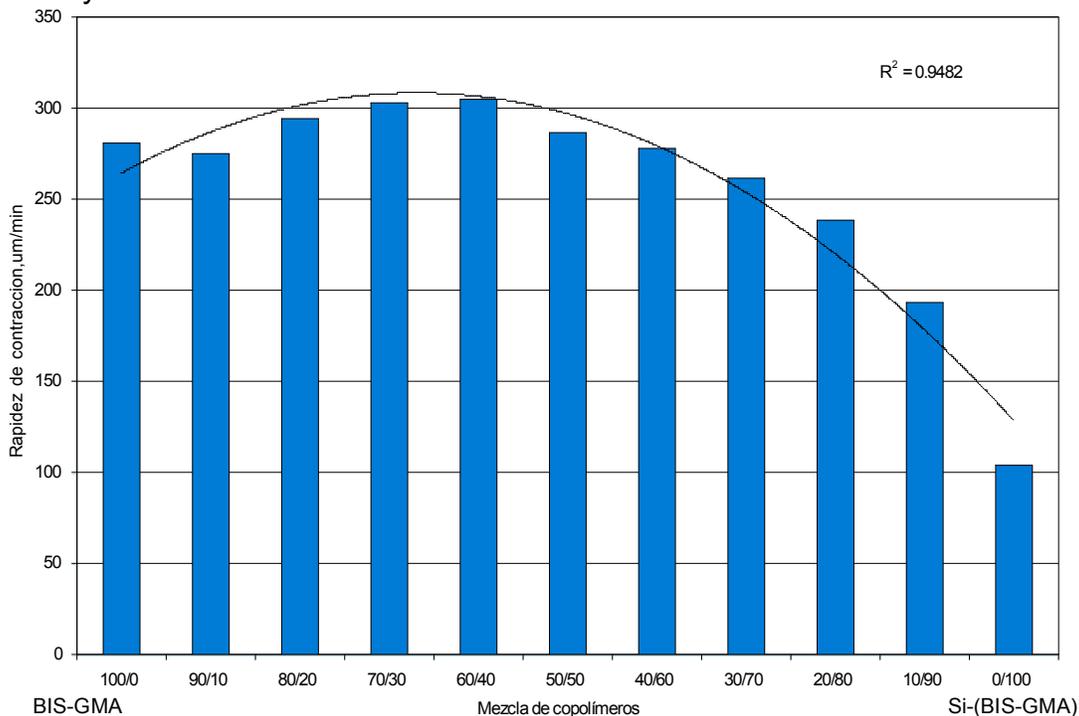


Figura 58. Rapidez de contracción de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

Tabla 11. Resultados de la rapidez de contracción obtenidas en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

MEZCLA: [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/ TEGDMA, 70/30 % w/w	Rapidez de contracción (V_s , μ m/min)
[100/0]	281.00 (13.87)
[90/10]	275.40 (3.89)
[80/20]	294.92 (13.57)
[70/30]	303.11 (8.29)
[60/40]	304.96 (16.60)
[50/50]	286.88 (12.30)
[40/60]	277.81 (5.80)
[30/70]	262.04 (15.06)
[20/80]	239.04 (5.92)
[10/90]	193.81 (8.40)
[0/100]	104.01 (6.03)

La rapidez de contracción del copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w, en la proporción [100/0], fue de 281 μ m/min, luego se empezó a aumentar la rapidez de contracción conforme la concentración de Si-(BIS-GMA) hasta alcanzar un máximo observado de 304.96 μ m/min correspondiente al copolímero de la proporción [60/40], posteriormente se empezó a reducir el valor de la rapidez de contracción hasta 104.01 μ m/min para el copolímero de la proporción [0/100]. De acuerdo al comportamiento presentado respecto a la rapidez de contracción de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w, se puede afirmar que es similar al descrito en la sección 4.2.2.1.

4.2.3 PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS COPOLÍMEROS.

4.2.3.1 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w).

La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los experimentos se realizaron en un intervalo de temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y en atmósfera de nitrógeno.

En los datos experimentales se encontró que la T_g del copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, en la proporción [100/0] es $41.82\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que la T_g del copolímero en la proporción [0/100] es de $44.06\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las T_g 's de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w, se muestran una tendencia polinomial de segundo orden con un coeficiente de correlación lineal de 0.9084. Dichos valores se reportan en la Tabla 12 y su tendencia se observa en la Figura 59. De acuerdo a estos valores se observa un patrón que no se esperaba, ya que se suponía que la T_g disminuiría al aumentar el contenido de Si-(BIS-GMA) en el copolímero.

Los valores de T_g observados en todos los casos están por lo menos $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por arriba de la temperatura del cuerpo humano ($37\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que representa un buen valor ya que el intervalo de temperatura a la cual operarían estas resinas en promedio sería de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ como máximo durante periodos cortos de exposición

Tabla 12. Temperaturas de transición vítrea (T_g) de los copolímeros obtenidos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

MEZCLA: [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/ TEGDMA, 70/30 % w/w	T_g (°C):
[100/0]	41.82
[90/10]	47.98
[80/20]	50.62
[70/30]	52.69
[60/40]	55.46
[50/50]	54.90
[40/60]	55.38
[30/70]	55.72
[20/80]	47.31
[10/90]	47.52
[0/100]	44.06

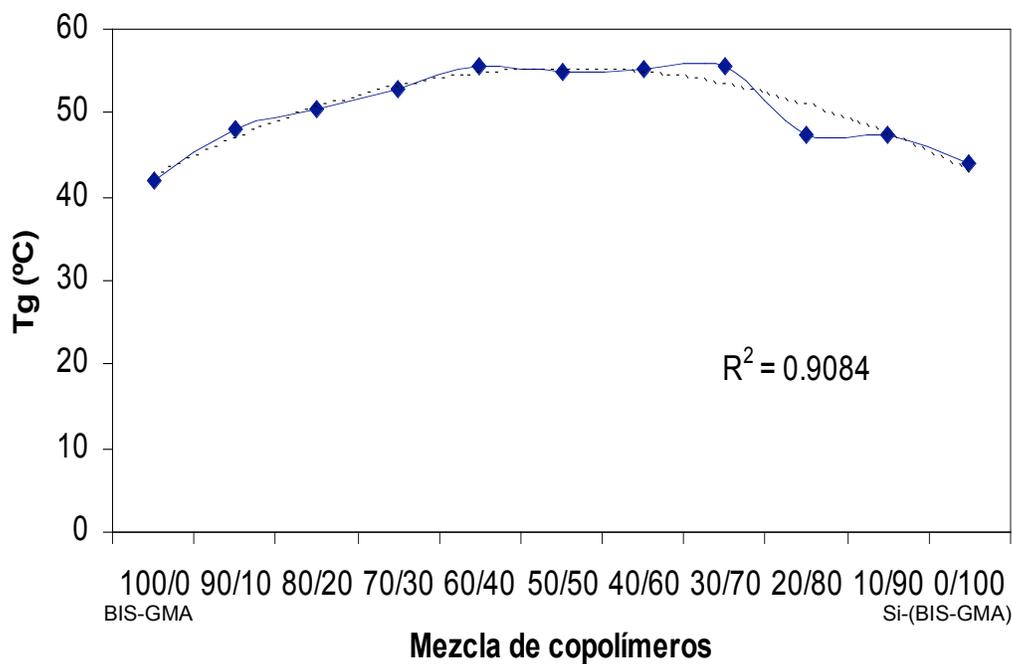


Figura 59. Temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros obtenidos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

Es conocido que los copolímeros al azar presentan una sola T_g en tanto que en los copolímeros en bloque se observan dos T_g 's. En este trabajo experimental se encontró sólo un valor de T_g en cada copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w. Este dato es importante porque se revela que la distribución de las unidades repetitivas BIS-GMA y Si-(BIS-GMA) en las cadenas poliméricas es al azar y no en bloque.

4.2.3.2 DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LOS COPOLÍMEROS

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w).

Se realizaron estudios de degradación térmica por termogravimetría a los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, para determinar la temperatura a la cual el copolímero ha perdido el 5% y 10% de su peso inicial (T_5 y T_{10}). En la Tabla 13 se muestran los valores de T_5 y T_{10} de cada uno de los polímeros obtenidos. Aquí se puede observar que conforme aumenta la presencia de Si-(BIS-GMA) en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30%, w/w, T_5 decrece desde 294°C hasta 212 °C y de manera muy similar la T_{10} desde 324.23 °C hasta 268.82°C. Con estos datos obtenidos se observa que la termoestabilidad de los polímeros disminuye conforme aumenta la temperatura.

Tabla 13. T_5 y T_{10} de los copolímeros obtenidos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

MEZCLA:		
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/ TEGDMA, 70/30% w/w	T_5 (°C)	T_{10} (°C)
[100/0]	294.30	324.23
[90/10]	280.24	307.22
[80/20]	259.04	289.88
][70/30]	267.90	294.05
[60/40]	265.83	291.21
[50/50]	266.23	289.45
[40/60]	227.66	266.42
[30/70]	263.72	292.33
[20/80]	244.40	283.49
[10/90]	230.97	280.92
[0/100]	212.24	268.82

4.2.4 ÁNGULOS DE CONTACTO DE LOS COPOLÍMEROS

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w). La evaluación estadística de los datos obtenidos se realizó aplicando el modelo de t-student con $P=0.05$ como umbral significativo.

Para determinar los ángulos de contacto se emplearon 2 muestras de cada uno de los copolímeros obtenidos y se usó como medio de referencia agua tridestilada cuyo valor de tensión superficial es 72.8 mN/m.

Los datos obtenidos son el ángulo de contacto de avance (θ_{Adv}) y el ángulo de contacto de recesión (θ_{Rec}), y la diferencia de ambos ángulos se conoce como histéresis. En la Figura 60 se observan los datos obtenidos para los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 w/w.

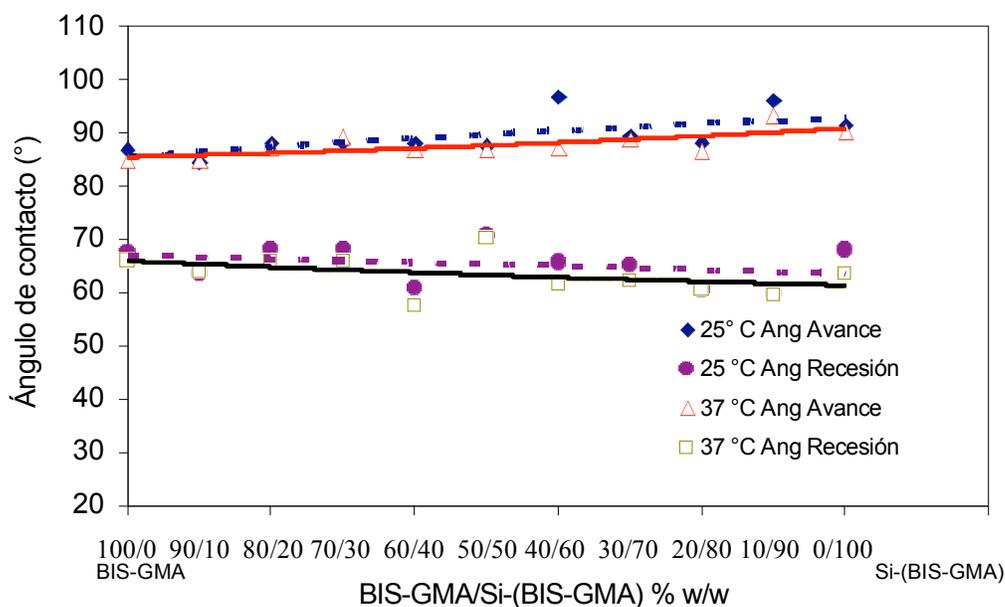


Figura 60. Análisis de ángulos de contacto de copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w, a 25 °C y 37 °C.

En la Figura 60, se puede observar que el θ_{Adv} , por efecto de la temperatura prácticamente no cambia. Hay una ligera disminución cuando se incrementa la temperatura de 25 °C a 37 °C. En el θ_{Rec} , se encuentra el mismo comportamiento.

El ángulo de contacto de avance al ser mayores a 60° nos indican que las superficies estudiadas son de carácter hidrofóbico; y aquí se muestra que la hidrofobicidad de la superficie se incrementa en la medida en que aumenta la

porción de Si-(BIS-GMA) en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w, lo que se explica debido a la disminución de grupos hidrofílicos (-OH) del BIS-GMA y al aumento de los grupos hidrofóbicos dimetil-isopropilsiloxi (-OSi(CH₃)₂CH(CH₃)₂) presentes en el Si-(BIS-GMA).

A parte de la determinación del ángulo de contacto de avance y el ángulo de contacto de recesión e histéresis, se calculó el efecto barrera (θ_e), el cual se relaciona con el tamaño de las asperezas presentes en el material (rugosidad); y puede ser calculado por medio del promedio aritmético siguiente ^[115]:

$$\theta_e = 0.5(\theta_{Adv} + \theta_{Rec})$$

Si $\theta_e < 90^\circ$, los líquidos presentes en el medio bucal humectarán la superficie del sólido dado; mientras que si el $\theta_e > 90^\circ$, la humectación de los líquidos sobre la superficie no será buena.

Las Tablas 14-24 presentan los ángulos de contacto y de recesión obtenidos en la balanza de Wilhelmy a 25 °C y 37 °C. Los ángulos de avance y de recesión se emplearon para calcular la histéresis y el ángulo de efecto barrera de cada uno de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

Tabla 14. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [100/0] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

Promedio (SD)	θ_{Adv} °C 87.02 (0.69)		θ_{Adv} °C 84.88 (0.51)	
DIRECCIÓN	COS θ_{Rec}	67.62 (0.92)	COS θ_{Rec}	66.12 (0.32)
Adv	0.074	85.4	0.087	85.0
Rec	θ Efecto Barrera	76.32	θ Efecto Barrera	76.50
Adv	0.042	87.6	0.075	85.7
Rec	0.369	68.3	0.402	66.3
Adv	0.043	87.5	0.089	84.9
Rec	0.380	67.7	0.402	66.3
Adv	0.047	87.3	0.092	84.7
Rec	0.394	66.8	0.407	65.9
Adv	0.053	87.0	0.101	84.1
Rec	0.400	66.4	0.412	65.6

Tabla 15. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [90/10] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Adv	0.109	83.7	0.105	84.0
Rec	0.412	65.7	0.431	64.4
Adv	0.076	85.6	0.078	85.5
Rec	0.433	64.3	0.430	64.5
Adv	0.085	85.1	0.083	85.2
Rec	0.449	63.3	0.435	64.2
Adv	0.094	84.6	0.090	84.8
Rec	0.457	62.8	0.439	63.9
Adv	0.101	84.2	0.096	84.5
Rec	0.466	62.2	0.445	63.6
Promedio (SD)	θ Adv	84.64 (0.66)	θ Adv	84.8 (0.52)
	θ Rec	63.66 (1.23)	θ Rec	64.12 (0.33)
	Histéresis	20.98	Histéresis	20.68
	θ Efecto Barrera	74.15	θ Efecto Barrera	74.46

Tabla 16. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [80/20] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Promedio (SD)	θ Adv	88.12 (0.40)	θ Adv	87.36 (0.22)
	θ Rec	68.38 (0.41)	θ Rec	65.96 (0.35)
Adv	Histéresis	19.74	Histéresis	21.4
Rec	θ Efecto Barrera	76.25	θ Efecto Barrera	76.66
Adv	0.023	88.7	0.038	87.8
Rec	0.363	68.7	0.403	66.2
Adv	0.028	88.3	0.046	87.3
Rec	0.372	68.2	0.408	65.9
Adv	0.032	88.2	0.046	87.3
Rec	0.373	68.1	0.411	65.7
Adv	0.036	87.9	0.047	87.2
Rec	0.375	67.9	0.414	65.5
Promedio (SD)	θ Adv	88.12 (0.40)	θ Adv	87.36 (0.22)
	θ Rec	68.38 (0.41)	θ Rec	65.96 (0.35)
	Histéresis	19.74	Histéresis	21.4

Tabla 17. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [70/30] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Adv	0.044	87.4	0.037	87.8
Rec	0.343	69.9	0.371	68.2
Adv	0.010	89.4	-0.016	90.9
Rec	0.362	68.8	0.398	66.5
Adv	0.022	88.7	0.000	89.9
Rec	0.377	67.8	0.412	65.7
Adv	0.033	88.1	0.005	89.7
Rec	0.380	67.7	0.420	65.1
Adv	0.036	87.9	0.017	89.0
Rec	0.390	67.0	0.427	64.7
Promedio (SD)	θ Adv	88.3 (0.68)	θ Adv	89.46 (1.02)
	θ Rec	68.24(1.00)	θ Rec	66.04 (1.23)
	Histéresis	20.06	Histéresis	23.42
	θ Efecto Barrera	78.27	θ Efecto Barrera	77.75

Tabla 18. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [60/40] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Adv	0.031	88.2	0.059	86.6
Rec	0.430	64.5	0.527	58.1
Adv	0.015	89.1	0.050	87.1
Rec	0.458	62.7	0.534	57.7
Adv	0.031	88.2	0.054	86.9
Rec	0.497	60.2	0.534	57.7
Adv	0.038	87.8	0.054	86.9
Rec	0.508	59.4	0.536	57.6
Adv	0.048	87.2	0.062	86.4
Rec	0.522	58.5	0.537	57.5
Promedio (SD)	θ Adv	88.1 (0.61)	θ Adv	86.78 (0.24)
	θ Rec	61.1 (2.21)	θ Rec	57.72 (0.20)
	Histéresis	27.0	Histéresis	29.06
	θ Efecto Barrera	74.6	θ Efecto Barrera	72.25

Tabla 19. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [50/50] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Adv	0.037	87.9	0.070	85.9
Rec	0.338	70.2	0.325	71.0
Adv	0.043	87.5	0.057	86.7
Rec	0.326	71.0	0.330	70.7
Adv	0.044	87.5	0.046	87.4
Rec	0.322	71.2	0.339	70.2
Adv	0.040	87.7	0.042	87.6
Rec	0.326	70.9	0.344	69.9
Adv	0.039	87.7	0.040	87.7
Rec	0.327	70.9	0.347	69.7
Promedio (SD)	θ Adv	87.66 (0.14)	θ Adv	87.06 (0.67)
	θ Rec	70.84 (0.33)	θ Rec	70.3 (0.48)
	Histéresis	16.82	Histéresis	16.76
	θ Efecto Barrera	79.25	θ Efecto Barrera	78.68

Tabla 20. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [40/60] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Adv	-0.133	97.6	0.034	88.0
Rec	0.377	67.8	0.413	65.6
Adv	-0.146	98.4	0.027	88.4
Rec	0.399	66.5	0.455	62.9
Adv	-0.121	96.9	0.046	87.3
Rec	0.407	66.0	0.480	61.3
Adv	-0.110	96.3	0.063	86.4
Rec	0.431	64.5	0.497	60.2
Adv	-0.090	95.1	0.079	85.5
Rec	0.433	64.3	0.513	59.1
Promedio (SD)	θ Adv	96.86 (1.12)	θ Adv	87.12 (1.05)
	θ Rec	65.82 (1.30)	θ Rec	61.82 (2.26)
	Histéresis	31.04	Histéresis	25.30
	θ Efecto Barrera	81.34	θ Efecto Barrera	74.47

Tabla 21. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [30/70] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Adv	-0.092	95.2	-0.065	93.7
Rec	0.401	66.3	0.466	62.2
Adv	0.018	88.9	0.026	88.4
Rec	0.406	66.0	0.459	62.7
Adv	0.035	87.9	0.032	88.1
Rec	0.412	65.6	0.463	62.4
Adv	0.038	87.8	0.036	87.9
Rec	0.422	65.0	0.470	61.9
Adv	0.039	87.7	0.057	86.7
Rec	0.436	64.1	0.469	62.0
Promedio (SD)	θ Adv	89.5 (2.88)	θ Adv	88.96(2.43)
	θ Rec	65.4 (0.78)	θ Rec	62.24 (0.28)
	Histéresis	24.10	Histéresis	26.72
	θ Efecto Barrera	77.45	θ Efecto Barrera	75.6

Tabla 22. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [20/80] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Adv	0.015	89.1	0.016	89.1
Rec	0.472	61.8	0.471	61.9
Adv	0.023	88.7	0.030	88.2
Rec	0.484	61.0	0.484	61.0
Adv	0.030	88.2	0.038	87.8
Rec	0.491	60.6	0.489	60.7
Adv	0.034	88.0	0.045	87.4
Rec	0.497	60.2	0.495	60.3
Adv	0.037	87.8	0.051	87.0
Rec	0.503	59.8	0.505	59.6
Promedio (SD)	θ Adv	88.36 (0.47)	θ Adv	87.9 (0.72)
	θ Rec	60.68 (0.68)	θ Rec	60.7 (0.76)
	Histéresis	27.68	Histéresis	27.20
	θ Efecto Barrera	74.52	θ Efecto Barrera	74.30

Tabla 23. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [10/90] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Adv	-0.040	92.3	-0.023	91.3
Rec	0.484	61.0	0.485	60.9
Adv	-0.134	97.6	-0.078	94.4
Rec	0.507	59.5	0.498	60.1
Adv	-0.108	96.2	-0.072	94.1
Rec	0.511	59.3	0.507	59.5
Adv	-0.132	97.6	-0.065	93.7
Rec	0.501	59.9	0.516	58.9
Adv	-0.126	97.2	-0.055	93.1
Rec	0.504	59.7	0.521	58.6
Promedio (SD)	θ Adv	96.18 (2.00)	θ Adv	93.32 (1.09)
	θ Rec	59.88 (0.59)	θ Rec	59.60 (0.82)
	Histéresis	36.30	Histéresis	33.72
	θ Efecto Barrera	78.03	θ Efecto Barrera	76.46

Tabla 24. Dirección y ángulos de avance y recesión del copolímero en la proporción [0/100] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

DIRECCIÓN	25 °C		37 °C	
	COS θ	θ	COS θ	θ
Adv	-0.026	91.5	-0.020	91.1
Rec	0.322	71.2	0.427	64.7
Adv	-0.039	92.2	-0.018	91.0
Rec	0.359	68.9	0.441	63.8
Adv	-0.032	91.8	-0.007	90.4
Rec	0.379	67.7	0.447	63.4
Adv	-0.020	91.1	0.001	89.9
Rec	0.394	66.7	0.452	63.1
Adv	-0.013	90.7	0.009	89.5
Rec	0.405	66.1	0.456	62.8
Promedio (SD)	θ Adv	91.46 (0.52)	θ Adv	90.38 (0.61)
	θ Rec	68.12 (1.80)	θ Rec	63.56 (0.65)
	Histéresis	23.34	Histéresis	26.82
	θ Efecto Barrera	79.79	θ Efecto Barrera	76.97

Tabla 25. Valores de histéresis y efecto barrera obtenidos en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.

MEZCLA BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)	Histéresis		Efecto Barrera (°)	
	25 °C	37 °C	25 °C	37 ° C
100/0	19.40	18.76	77.32	75.50
90/10	20.98	20.68	74.15	74.46
80/20	19.74	21.4	78.25	76.66
70/30	20.06	23.42	78.27	77.75
60/40	27.0	29.06	74.6	72.25
50/50	16.82	16.76	79.25	78.68
40/60	31.04	25.30	81.34	74.47
30/70	24.10	26.72	77.45	75.6
20/80	27.68	27.20	74.52	74.30
10/90	36.30	33.72	78.03	76.46
0/100	23.34	26.82	79.79	76.97

En la Tabla 27, se tienen los valores de histéresis y de efecto barrera de cada uno de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w medidos a 25 °C y 37 °C. . Los ángulos del efecto barrera son menores de 90°, por lo que, los copolímeros serán humectados en su superficie por los líquidos del ambiente bucal. Sin embargo, estos no serán tan fácilmente absorbidos por la superficie de los copolímeros debido a que estas son de carácter hidrofóbico. Los valores de histéresis obtenidos los cuales no rebasan los 50°, nos indican que las superficies tienen poca heterogeneidad y su rugosidad es poca o casi nula. Estas rugosidades se pueden confirmar con la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

4.2.5. DUREZA VICKERS

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de copolímeros de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w). La evaluación estadística de los datos obtenidos se realizó aplicando el modelo de t-student con $P=0.05$ como umbral significativo.

El número de Dureza Vicker (VHN) de los copolímeros se midió siguiendo la norma ASTM E 92-82 ^[121], y se determinó a través de la siguiente ecuación:

$$VHN = \frac{2P \sin(\theta / 2)}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2}$$

donde:

P = es la fuerza en Kg.

d = es la longitud de la diagonal impresa en mm.

θ = es el ángulo entre las caras opuestas del diamante = 136°

Los resultados se muestran en la Tabla 26 en donde las desviaciones estándar están en paréntesis. En estos resultados se puede observar que el copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA 70/30% w/w, en la proporción [100/0], presenta la mayor dureza encontrada, la cual fue de 17.5 VHN, y conforme se añadió el monómero Si-(BIS-GMA), la dureza disminuyó hasta 1.14 VHN la cual pertenece a la proporción [0/100].

Tabla 6. Valores de Dureza Vickers.

MEZCLA: [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/ TEGDMA, 70/30% w/w	DUREZA VICKER VHN
[100/0]	17.48 (0.22)
[90/10]	13.59 (0.27)
[80/20]	11.91 (0.48)
[70/30]	11.26 (0.24)
[60/40]	10.49 (0.31)
[50/50]	8.86 (0.16)
[40/60]	8.23 (0.22)
[30/70]	7.75 (0.15)
[20/80]	7.54 (0.17)
[10/90]	5.48(0.10)
[0/100]	1.14 (0.04)

Este comportamiento se explica debido a que el copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA 70/30% w/w, en la proporción [100/0], es muy rígido, mientras que el copolímero en la proporción [0/100], es muy flexible debido a la presencia de sus grupos dimetil-isopropilsiloxi ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) en su estructura. Por dicha razón, cuando se va añadiendo Si-(BIS-GMA) a la mezcla de copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30%, la composición de estos son de carácter más flexible y por esta razón cuando se aplica una carga (5g) durante un tiempo determinado (15 s) se observan bajas durezas y por ende el material es más suave.

4.2.6 DENSIDAD DE LOS COPOLÍMEROS Y VOLUMEN DE ENTRECruzAMIENTO

En este trabajo los copolímeros los [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w).

En este trabajo la densidad de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, se determinó por picnometría a través de la norma ASTM E 92-82 ^[121], usando la siguiente ecuación:

$$d = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_4 - m_3 + m_2 - m_1)} \rho$$

donde:

m1 = es el peso (g) del picnómetro vacío.

m2 = es el peso (g) del picnómetro + polímero.

m3 = es el peso (g) del picnómetro + polímero + agua.

m4 = es el peso (g) del picnómetro + agua

ρ = densidad del agua = 0.9970 g/cm³.

La densidad de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, presentan un comportamiento polinomial de tercer orden con un coeficiente correlación lineal de 0.9681, y nos muestra que conforme se agrega Si-(BIS-GMA) a la mezcla de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 %, la densidad se va reduciendo. Este mismo comportamiento también se observó en las mezclas copoliméricas antes de ser fotopolimerizadas. Los datos se reportan en la Tabla 27 y la Figura 61 el comportamiento observado.

Tabla 27. Densidades obtenidas de los copolímeros fotopolimerizados.

MEZCLA: [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/ TEGDMA, 70/30% w/w	DENSIDAD g/cm ³
[100/0]	1.219
[90/10]	1.216
[80/20]	1.221
[70/30]	1.231
[60/40]	1.226
[50/50]	1.195
[40/60]	1.156
[30/70]	1.128
[20/80]	1.119
[10/90]	1.107
[0/100]	1.084

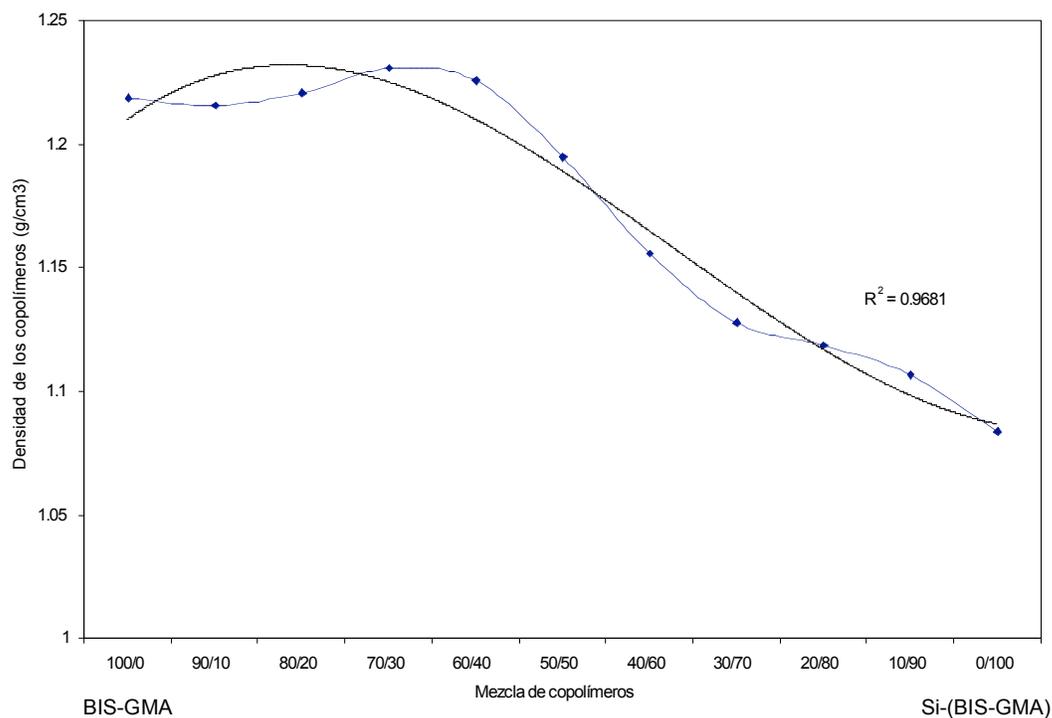


Figura 61. Resultados de densidad de los copolímeros en función del contenido de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

El volumen de entrecruzamiento nos indica si el grado de entrecruzamiento de los monómeros es adecuado y así formar un polímero. Se puede calcular al determinar previamente la densidad del monómero como del polímero ^[129]:

$$\%Vol.Entrecruzamiento = \left(\frac{\text{densidadpolímero} - \text{densidadmonómero}}{\text{densidadpolímero}} \right) \times 100$$

En la Tabla 28 se reportan los valores obtenidos de volumen de entrecruzamiento y en la Figura 62 su comportamiento observado en el presente trabajo.

Tabla 28. Datos obtenidos del volumen de entrecruzamientos de los copolímeros estudiados de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

MEZCLA: [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/ TEGDMA, 70/30% w/w	Volumen de entrecruzamiento %
[100/0]	5.17
[90/10]	5.18
[80/20]	5.98
[70/30]	6.97
[60/40]	7.09
[50/50]	7.11
[40/60]	6.92
[30/70]	6.74
[20/80]	6.34
[10/90]	5.51
[0/100]	3.87

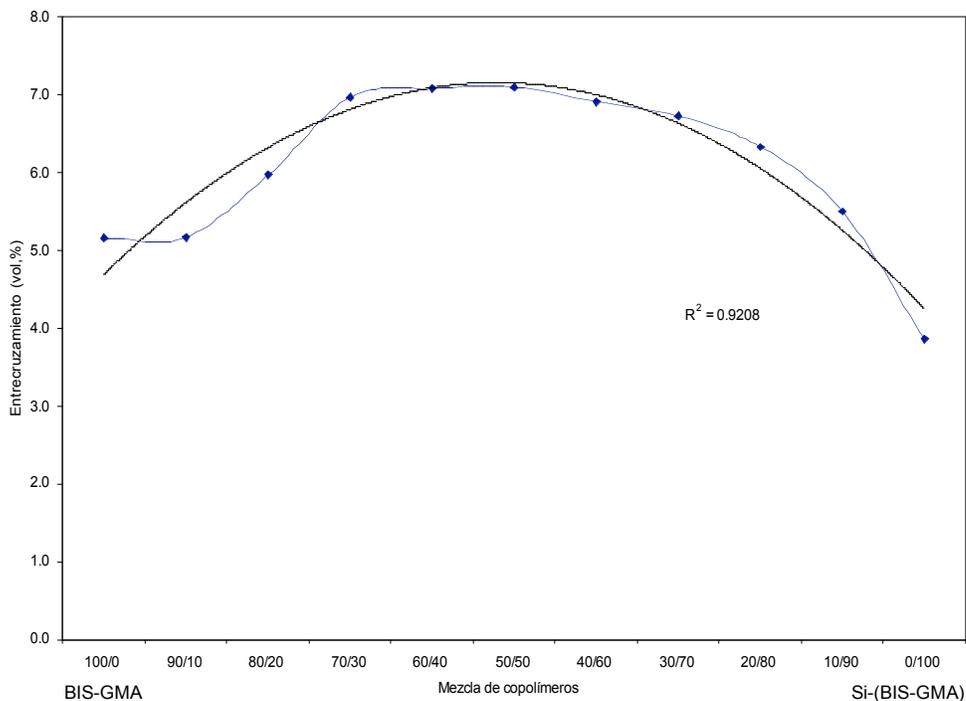


Figura 62. Volumen de entrecruzamiento de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

Sandner B, et al ^[10], sintetizaron monómeros derivados del BIS-GMA, a los cuales por reacciones de esterificación se les varió la cantidad de grupos hidroxilos (-OH) presentes en la mezcla del monómero. Cuando se fotopolimerizaron estos monómeros y el BIS-GMA como referencia. El poli-(BIS-GMA) presentó un volumen de entrecruzamiento de 4.58%, mientras que en aquellas mezclas donde la concentración de grupos -OH era mayor al de la mezcla de BIS-GMA, el volumen de entrecruzamiento en el polímero fue menor (2.22 %), debido a que los monómeros presentan menos movilidad por la formación de puentes de hidrógeno y la rigidez de las unidades de bisfenol A. Sin embargo, en aquellas mezclas donde la concentración de -OH era menor, el volumen de entrecruzamiento en el polímero fue mayor (6.05 %), esto se debió a la movilidad de los monómero y a la flexibilidad de los derivados del BIS-GMA.

El volumen de entrecruzamiento obtenido de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w, (Figura 62), sigue un comportamiento polinomial de segundo orden con un coeficiente de correlación de 0.9208. Observándose un máximo de volumen de entrecruzamiento (7.11%) del copolímero en la proporción [60/40] de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA 70/30% w/w; y los mínimos encontrados de volumen de entrecruzamiento fueron 5.17 % y 3.87 %, correspondientes a los copolímeros en las proporciones [100/0] y [0/100], respectivamente. Este comportamiento se puede explicar de acuerdo a los resultados encontrados por Sandner B, et al ^[10], anteriormente descritos, ya que mientras aumenta la concentración del monómero flexible y de mayor movilidad, Si-(BIS-GMA) se reduce la del BIS-GMA que es un monómero rígido y de menor movilidad. Sin embargo, se observó que a partir del copolímero en la proporción [50/50], el valor de volumen de entrecruzamiento se empezó a reducir, esto se puede deber a que al haber mayor concentración de Si-(BIS-GMA) en las mezclas hay mayor concentración de grupos dimetilisopropilsiloxi, los cuales ocupan mayor volumen libre y ejercen un impedimento estérico sobre los grupos de polimerización C=C ^[14], y de ahí que se observen valores tan bajos de entrecruzamiento.

4.2.7 PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w).

Respecto a las pruebas de solubilidad se observó que los copolímeros se hincharon y no se disolvieron en un período de 72 horas. Entre todos los disolventes empleados, se observó que en cloroformo (disolvente no polar) los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, presentaron el mayor hinchamiento, el cual varía en comparación con las diferentes proporciones de los copolímeros, ya que las proporciones [100/0], [90/10] y [80/20], presentaron menor hinchamiento en comparación con el resto de las proporciones, por lo que se puede observar el carácter polar de la presencia de los grupos dimetil-isopropilsiloxi (-OH). Un comportamiento inverso se observó con N-metilpirrolidona (disolvente polar), donde los copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, desde la proporción de [100/0] hasta la [60/40], presentaron mejor hinchamiento que el resto de los copolímeros, lo que se puede observar el carácter polar de la presencia de los grupos hidroxilos (-OSi(CH₃)₂CH(CH₃)₂H). En el resto de los disolventes empleados como son: dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformiamida, hexano, acetona y acetato de etilo, no se observó hinchamiento notable.

4.2.4. TEXTURA DE LA SUPERFICIE DE LOS COPOLÍMEROS

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA se encuentran en una proporción 70/30 w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w).

Los análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), revelan que las superficies de los copolímeros tienen poca heterogeneidad y presentan poca o casi nula rugosidad. En las Figuras 63 a 70, se muestran microfotografías de SEM de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, en las cuales se observan la regularidad de las superficies y que no son tan notables las diferencias en función del contenido de Si-BIS-GMA. Los aumentos empleados fueron: 500X, 1000X, 2500X y 5000X .

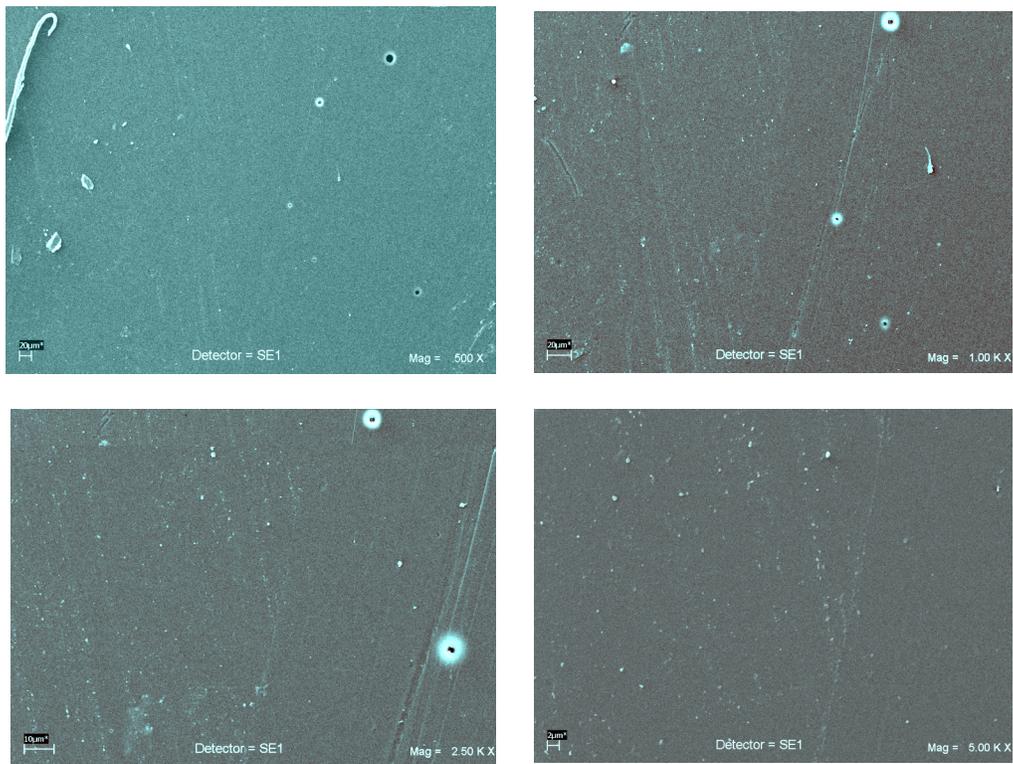


Figura 63. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [100/0]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w

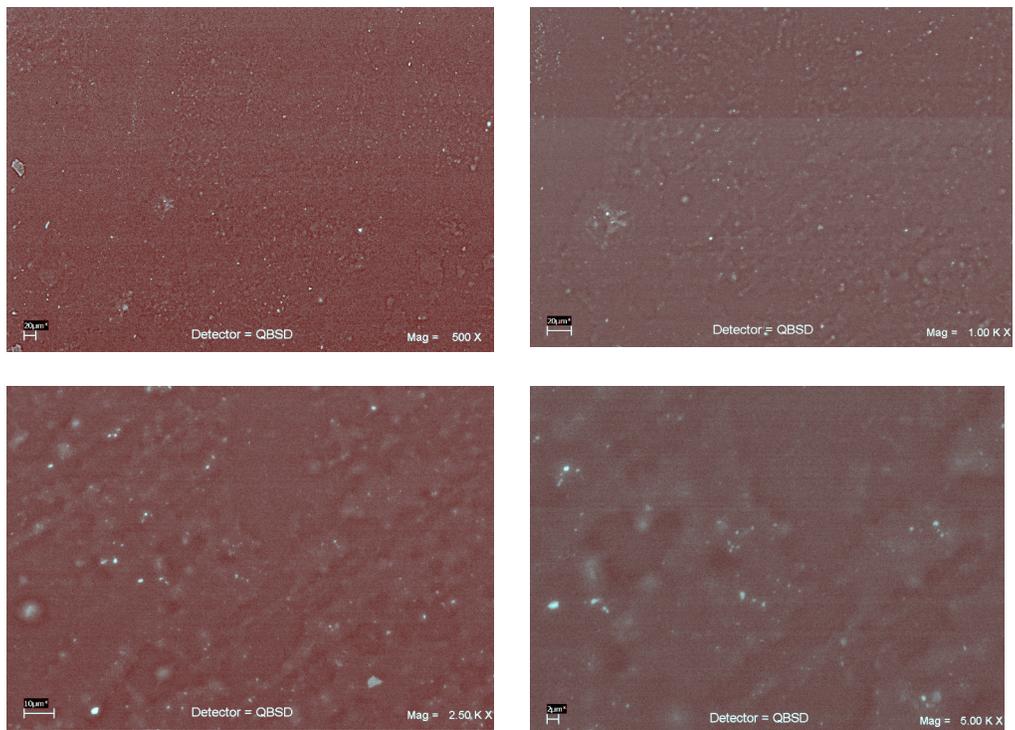


Figura 64. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [90/10]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w

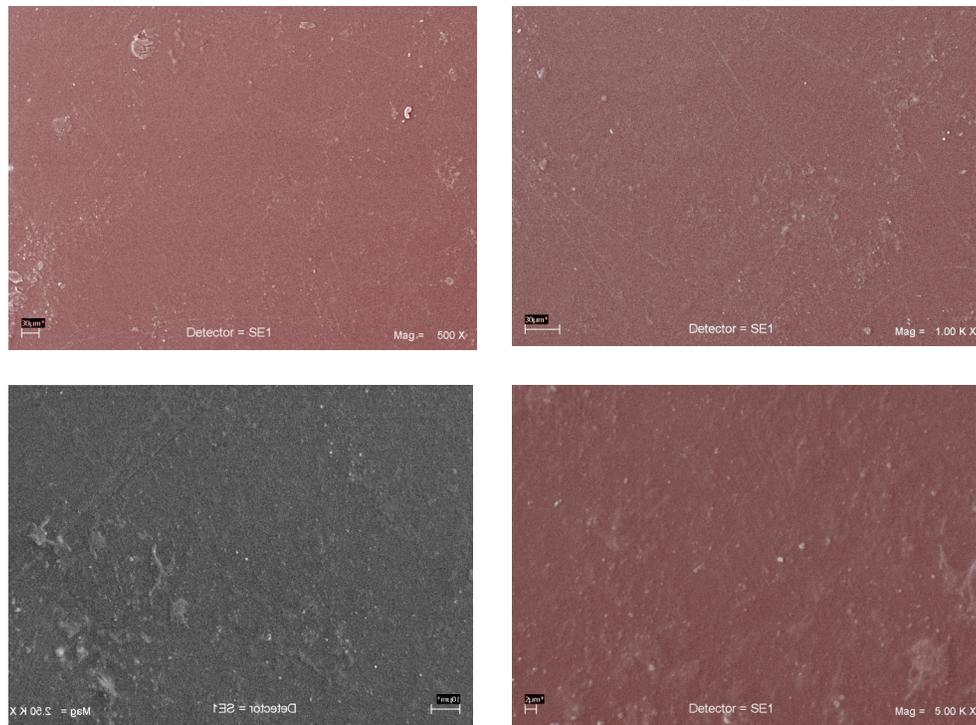


Figura 65. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [80/20]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w

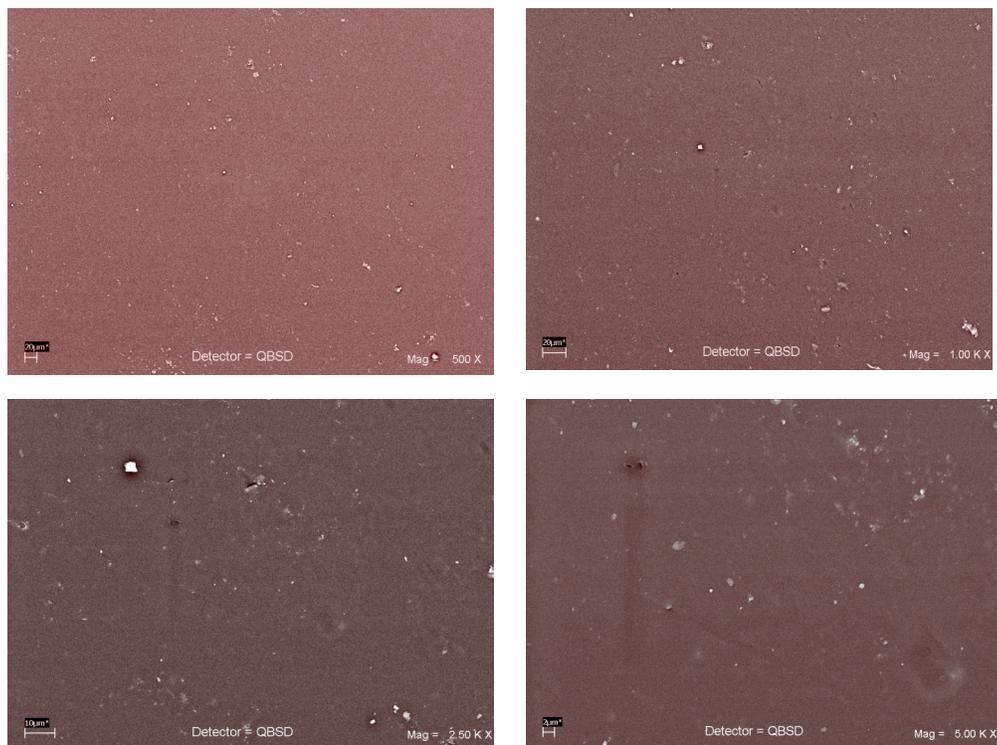


Figura 66. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [60/40]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

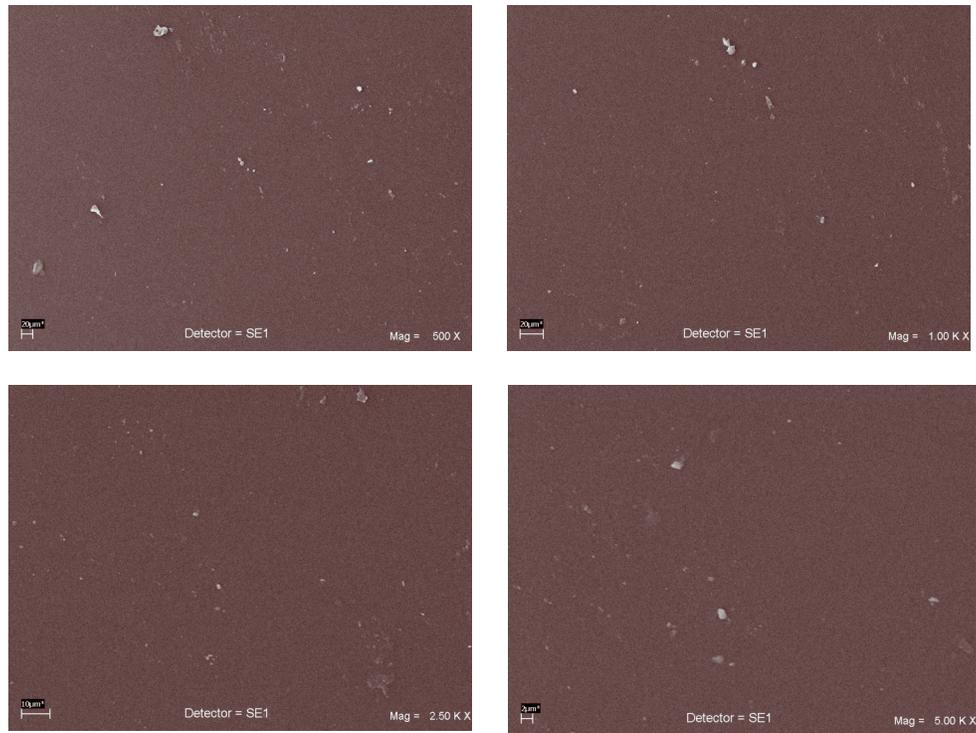


Figura 67. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [30/70] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

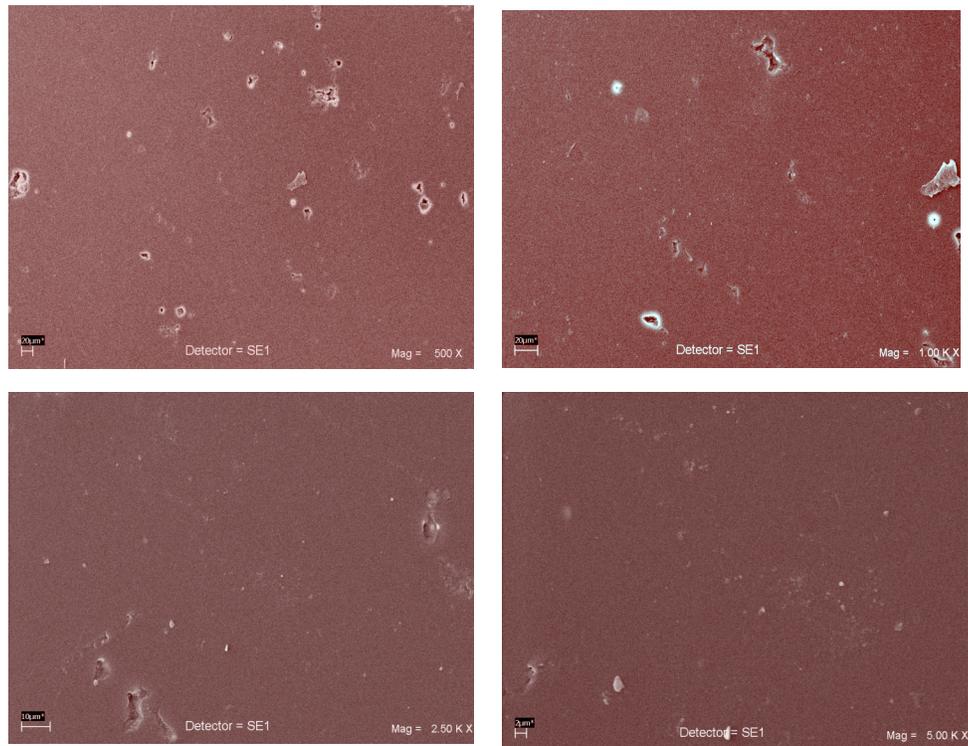


Figura 68. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [20/80] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

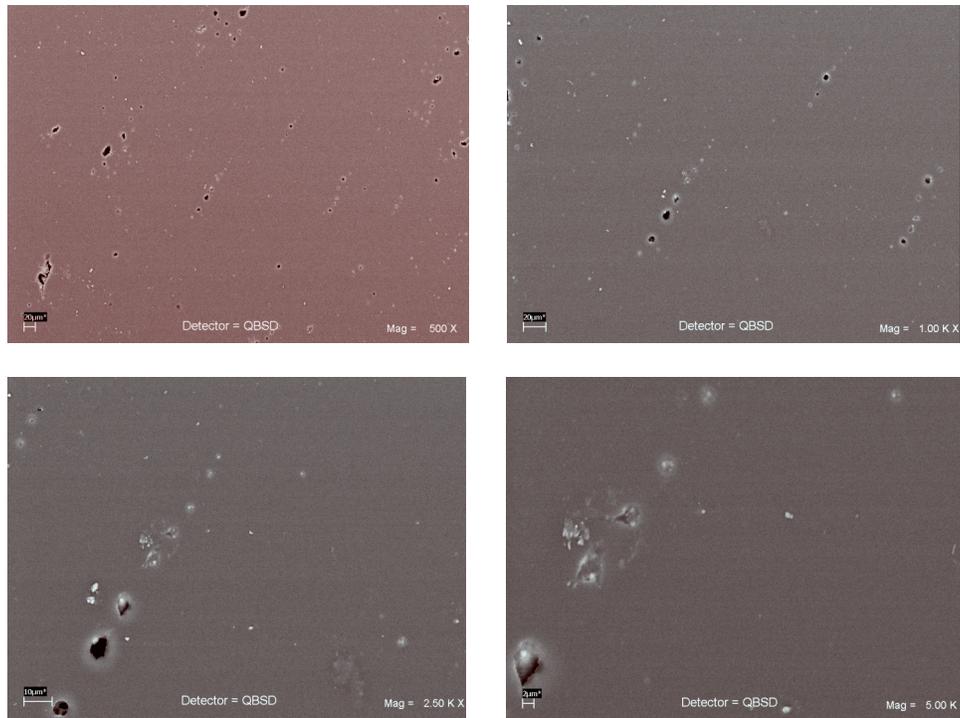


Figura 69. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [10/90]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

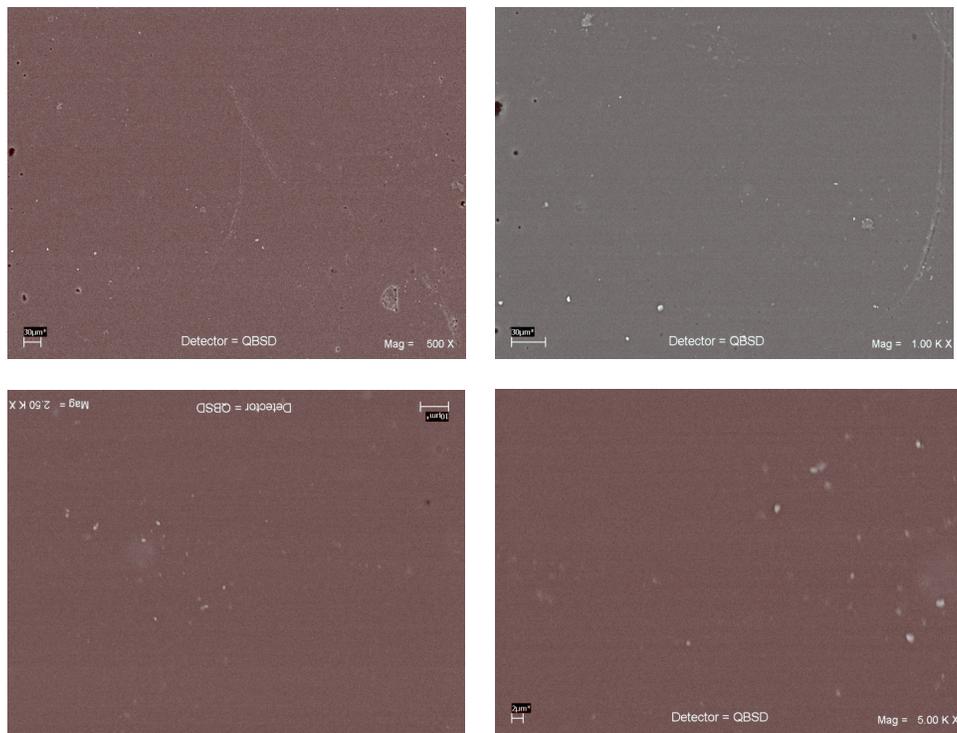


Figura 70. Micrografía electrónica de barrido del copolímero [0/100]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

Respecto a la Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) se revela que la rugosidad es del orden de 45 nanómetros en promedio y que ésta es homogénea en la mayor parte de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30%, w/w; también se observa que conforme va aumentando la concentración del Si-(BIS-GMA), en la mezcla de copolímeros, la rugosidad es más fina y en menor proporción.

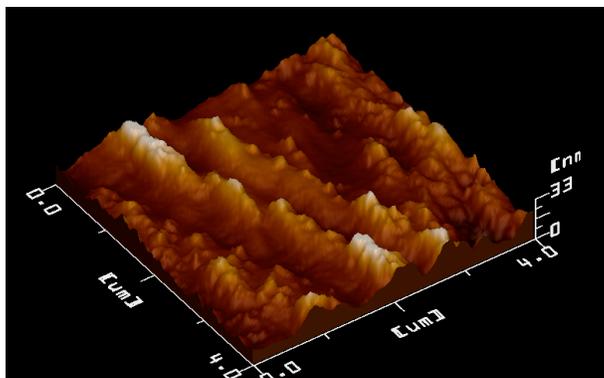


Figura 71. Micrografía de AFM del copolímero [100/0]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

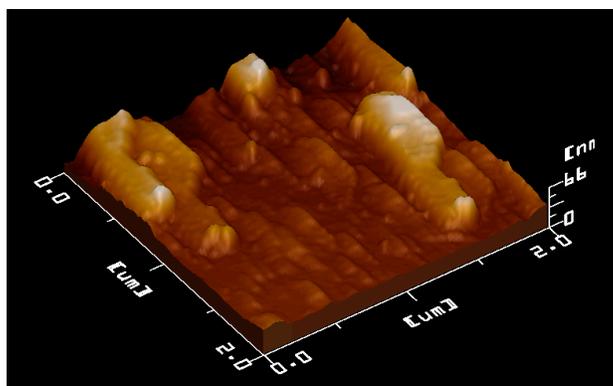


Figura 72. Micrografía de AFM del copolímero [90/10]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

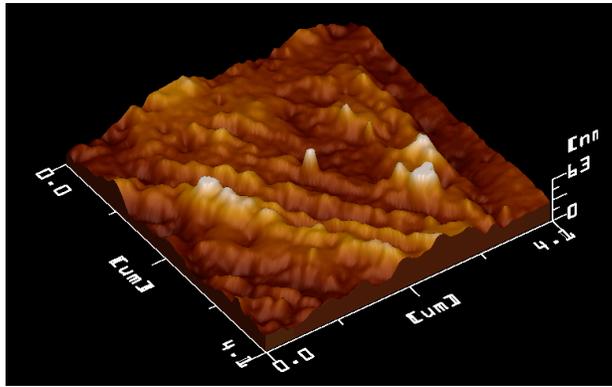


Figura 73. Micrografía de AFM del copolímero [80/20] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

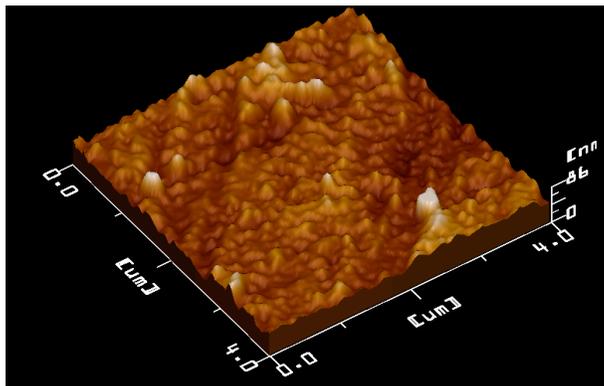


Figura 74. Micrografía de AFM del copolímero [70/30] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

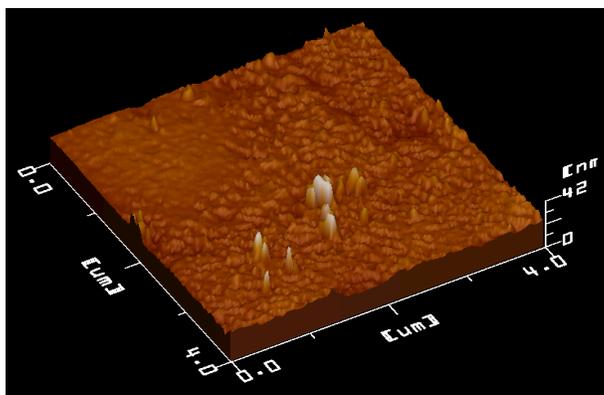


Figura 75. Micrografía de AFM del copolímero [60/40] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

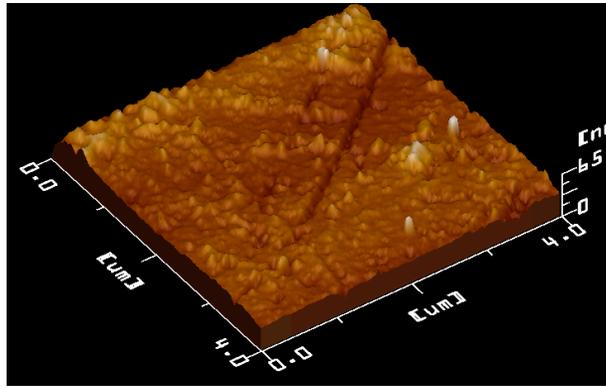


Figura 76. Micrografía de AFM del copolímero [50/50] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

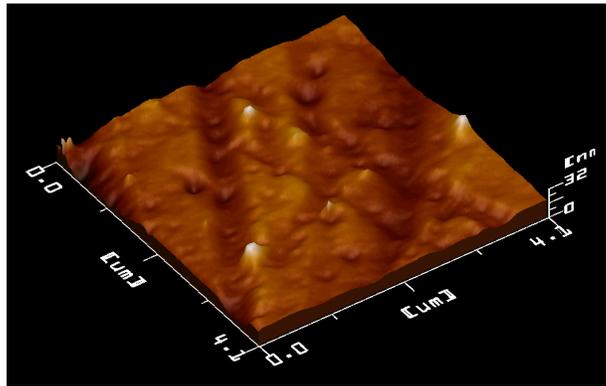


Figura 77. Micrografía de AFM del copolímero [40/60] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

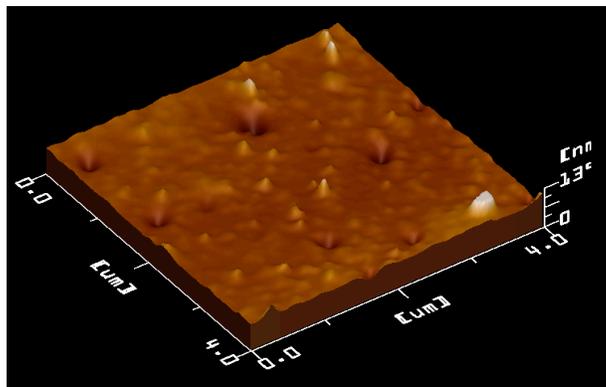


Figura 78. Micrografía de AFM del copolímero [30/70] [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

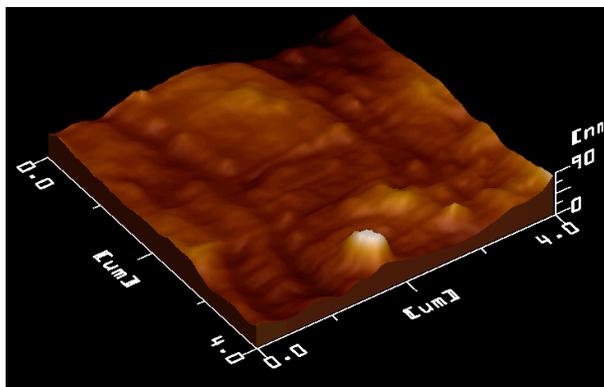


Figura 79. Micrografía de AFM del copolímero [20/80]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

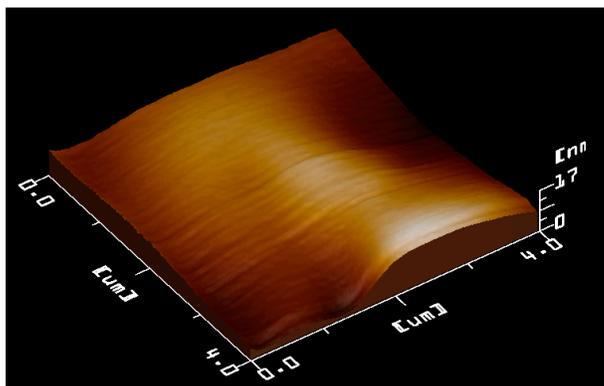


Figura 80. Micrografía de AFM del copolímero [10/90]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30 % w/w.

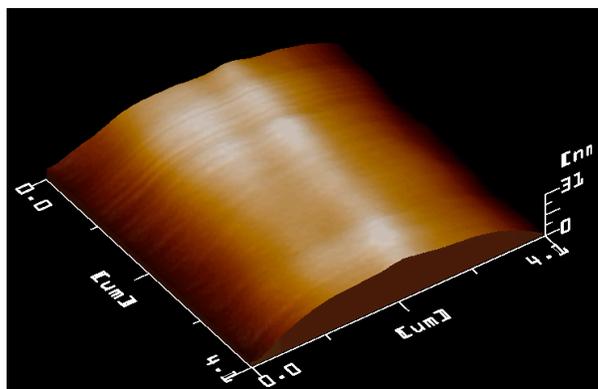


Figura 81. Micrografía de AFM del copolímero [0/100]
[BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, 70/30 % w/w.

De acuerdo a las micrografías observadas se pueden corroborar los datos obtenidos en los ángulos de contacto descritos con anterioridad. Se observa poca rugosidad que oscila en un intervalo de 13 a 90 nanómetros de altura. Dicha rugosidad disminuye conforme de va aumentando la cantidad de Si-(BIS-GMA) en la mezcla de copolímeros.

4.3 DISCUSIÓN GENERAL

En este trabajo los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w se encuentran en una proporción 70/30w/w, donde el 30% corresponde al trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA) y el 70% restante corresponde a la mezcla de BIS-GMA con Si-(BIS-GMA) en diferentes proporciones ([100/0], [90/10], [80/20], [70/30], [60/40], [50/50], [40/60], [30/70], [20/80], [10/90] y [0/100] w/w). La evaluación estadística de los datos obtenidos se realizó aplicando el modelo de t-student con $P=0.05$ como umbral significativo.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, la reacción de sililación del BIS-GMA se puede llevar acabo usando como medio de reacción o disolvente tanto benceno como tolueno; sólo que este último ofrece la ventaja de tener un punto de ebullición mayor al empleado para llevar acabo la reacción. Las mejores condiciones encontradas fueron: 1.5 mol de trietilamina, 1 mol de 4-dimetilaminopiridina, 3 moles de dimetilisopropilsiloxi, 150 ppm/mol de 2,[6]-di-terbutil-p-cresol y benceno como medio de reacción en una atmósfera de N_2 y a 80 °C. Bajo estas condiciones se lleva acabo el 99% de conversión del proceso de sililación (tanto en benceno como en tolueno), que consistió en sustituir el hidrógeno del grupo hidroxilo (-OH) en el BIS-GMA por el grupo dimetilisopropilsilano ($-Si(CH_3)_2CH(CH_3)_2$). El rendimiento obtenido del Si-(BIS-GMA) fue del 83% en tolueno y del 86% en benceno.

La estructura del monómero modificado fue confirmada usando FT-IR al observar la desaparición de la señal del grupo OH (3449 cm^{-1}) y aparecer señales correspondientes al grupo silicio Si-O-C (883 cm^{-1}) y Si-CH₃ (780 cm^{-1}). Dichas señales se confirmaron al emplear RMN-¹H, RMN-¹³C y RMN-²⁹Si.

Fue notable observar que la modificación del monómero de BIS-GMA a Si-(BIS-GMA), redujo su viscosidad de 1232.5 Pa·s a 2.39 Pa·s a 20 °C, y de a 47.41 Pa·s a 0.38 Pa·s a temperatura corporal (37 °C); tomando en cuenta que no hay variación de viscosidad con la velocidad de corte ya que ni el BIS-GMA como el Si-(BIS-GMA) no son líquidos viscoelásticos.

Se sabe que cuando un monómero presenta baja viscosidad y una T_g baja, esto puede beneficiar al momento de la fotopolimerización, ya que no habría necesidad de agregar concentraciones tan altas de diluyente como es en este caso el trietilenglicol de dimetacrilato (TEGDMA), y se esperaría tener una mayor conversión y volumen de entrecruzamiento, con los monómeros base. Sin embargo, cuando se observaron los datos obtenidos en este trabajo experimental, se encontró que cuando se iba agregando Si-(BIS-GMA) a la mezcla de copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, los copolímeros empezaron a disminuir su densidad, pero aumentaron su volumen de entrecruzamiento, grado de conversión, porcentaje de encogimiento y rapidez de contracción; pero a una determinada concentración de Si-(BIS-GMA), empezaron a reducirse estos parámetros.

De acuerdo a estudios realizados por Kalachandra, et al ^[15] y de Sandner, et al ^[10], se pudo explicar el comportamiento anteriormente expuesto. Inicialmente se observa un aumento en los parámetros de grado de conversión, porcentaje de encogimiento, rapidez de contracción y volumen de entrecruzamiento en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, esto se debe probablemente al aumento de la concentración de los grupos dimetil-isopropilsiloxi (-OSi(CH₃)₂CH(CH₃)₂) presentes en el monómero Si-(BIS-GMA) y se reduce la

concentración de los grupos hidroxilo (-OH) del BIS-GMA, y de acuerdo a estas concentraciones y a la presencia del TEGDMA en la mezcla, los monómeros presentan una mayor movilidad y esto permite por ende una mayor conversión de dobles enlaces C=C presentes en los monómeros para formar polímeros, y por ende se refleja y se puede relacionar con el porcentaje de encogimiento, rapidez de contracción y volumen de entrecruzamiento, los cuales se van aumentando hasta llegar a un punto máximo: 81.27 % de grado de conversión, 5.82 % de encogimiento, 286.88 μ m/min de rapidez de contracción y 7.11% de volumen de contracción, el cual pertenece al copolímero de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, en la proporción [50/50]. Este comportamiento es similar al reportado por otros autores ^[10,143]. Posteriormente, se observa que los porcentajes de encogimiento a partir del copolímero en la proporción [50/50] empiezan a reducirse, esto se puede explicar debido a que sigue aumentando la presencia de los grupos dimetilisopropilsiloxi ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) en las mezclas de copolímeros, a tal grado que la concentración de estos empiezan a ocupar un mayor volumen libre durante la fotopolimerización, actuando como impedimento estérico sobre los grupos C=C de los monómeros y por ende retardan o impiden el proceso de fotopolimerización, este comportamiento es reportado por Kalachandra y colaboradores ^[14].

Respecto a la dureza de estos copolímeros, se encontró que conforme se iba añadiendo el monómero Si-(BIS-GMA) a la mezcla de copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, la dureza se redujo, esto se debe probablemente a que el monómero sililado posee una estructura muy flexible y cuando se aplica una carga (5g) por un tiempo determinado (15 s), se obtenga las bajas durezas que indican que el material es muy suave.

En las solubilidades, el monómero de BIS-GMA se disolvió preferentemente en disolventes polares y de manera contraria el monómero BIS-GMA sililado, los copolímeros presentaron fenómenos de hinchamiento pero siguiendo la tendencia respecto a la polaridad presentada en los monómeros.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

1. La reacción de sililación se puede llevar a cabo usando como medio de reacción o disolvente tanto benceno como tolueno; sólo que este último ofrece la ventaja de tener un punto de ebullición mayor al empleado para llevar a cabo la reacción.
2. Las mejores condiciones de reacción para llevar a cabo la reacción de sililación de 1 mol de BIS-GMA son: 1.5 mol de trietilamina, 1 mol de 4-dimetilaminopiridina, 3 moles de dimetilisopropilsiloxi, 150 ppm/mol de 2,[6]-di-terbutil-p-cresol y benceno como medio de reacción en una atmósfera de N₂ y a 80 °C.
3. Los análisis de los espectros de FT-IR confirman que el proceso de sililación se lleva al cabo cuando el hidrógeno del grupo hidroxilo (-OH) de la molécula de BIS-GMA es cambiado por el grupo dimetil-isopropilsilano (-Si(CH₃)₂CH(CH₃)₂); La reacción se lleva a cabo satisfactoriamente con una conversión del 99% tanto en benceno como en tolueno. El rendimiento obtenido del Si-(BIS-GMA) fue del 83% en tolueno y del 86% en benceno.
4. Se confirmó que al reemplazar el hidrógeno del grupo -OH del BIS-GMA por el grupo -Si(CH₃)₂CH(CH₃)₂ se reduce drásticamente los valores de viscosidad desde 1232.5 Pa.s hasta 2.39 Pa.s a 20°C y de de a 47.41 Pa.s a 0.38 Pa.s a temperatura corporal (37 °C); tomando en cuenta que no hay variación de viscosidad con la velocidad de corte ya que ni el BIS-GMA como el Si-(BIS-GMA) no son líquidos viscoelásticos.
5. El porcentaje de encogimiento para los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, se encontró entre el 4-5%, lo cual es alto para una resina de restauración odontológica. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que estos copolímeros no contienen refuerzo inorgánico (relleno), por lo que están en un intervalo aceptable.

6. Los valores de densidad y dureza son proporcionales al contenido de BIS-GMA sililado debido a que el BIS-GMA sililado tiene una menor densidad y mayor flexibilidad en su estructura química que el BIS-GMA.
7. El grado de conversión máximo encontrado por espectroscopia de FT-IR en los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, fue de 81.27% y 79.08% que corresponden a las proporciones [60/40] y [50/50], respectivamente. También se encontró que estas mezclas presentan el mayor porcentaje de encogimiento (5.81% y 5.82%, respectivamente) y la mayor rapidez de contracción encontrada (304.96 μ m/min y 286.88 μ m/min, respectivamente).
8. Los valores de ángulo de avance y de ángulo de recesión, demuestran que las superficies de los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, poseen un carácter altamente hidrofóbico, tienen poca heterogeneidad y la rugosidad presentada es del orden de los 45 nm en promedio; y aunque las superficies tienen buenas propiedades de mojado con los líquidos, estos no se absorberán fácilmente debido al carácter hidrofóbico que tienen.
9. Los copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w. tienen una Tg entre 41.82 °C y 55.72 °C, lo cual no resulta muy adecuado en restauraciones odontológicas, sin embargo se sabe que al agregar el refuerzo inorgánico la Tg aumenta. Las temperaturas de degradación de estos copolímeros, T₅ y T₁₀, son muy elevadas; la T₅ más alta observada fue de 294.30 °C y la más baja de 212.24 °C, y para T₁₀ la más alta fue de 324.23 °C y la más baja fue de 266.42 °C.
10. Los porcentajes de encogimiento, conversión y volumen de entrecruzamiento en los copolímeros [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w, presentan valores bajos en las primeras y en las últimas mezclas, encontrándose un máximo en las proporciones [60/40] y [50/50].

Esto se debe probablemente a que el Si-(BIS-GMA) es un monómero flexible y de baja viscosidad, y conforme se aumenta su concentración en las mezclas permite en conjunto con el TEGDMA una mayor movilidad de todos los monómeros presentes en la mezcla y por ende en estos porcentajes hasta alcanzar el máximo encontrado. Sin embargo, al seguir aumentando la concentración de Si-(BIS-GMA) se observa una baja en estos porcentajes debido probablemente a que los grupos dimetilisopropilsiloxi provenientes del Si-(BIS-GMA) ejercen un impedimento estérico sobre los grupos C=C de los monómeros responsables de la polimerización.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFÍA

1. Suh H., Recent adv. *Biomaterials*, 39,(2), 87-96, **1998**.
2. Vera R., Martínez A., Barceló F., Palacios J., *J. Macromolecular*, 148, 463-481, **1999**.
3. Proubasta I., Gil-Mur J., Planell J., *Fundamentos de Biomecánica y Biomateriales*, Ed. Ergon, S.A., Madrid, **1997**.
4. Robert L, Ibsen-Neville K., *Odontología Restauradora Adhesiva*, Ed. Panamericana, Argentina, **1977**.
5. Guzmán-Báez H., *Biomateriales Odontológicos de uso Clínico*, Ed. CAT, Colombia, **1990**.
6. Bogdal D., Pielichowski J., Boron A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 2333-2337, **1997**.
7. Skinner H., Eugene W., *La Ciencia de los Materiales Dentales*, Ed. Mundi, Buenos Aires, **2001**.
8. Rivera-Torres F., *Tesis de Doctorado*, IIM, UNAM, **2006**.
9. Tamareselvy K., Rueggeberg F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 705-716, **1995**.
10. Sandner B., Baudach S., Davy K., Braden M., *J. Mater. Sci. Med.*, 8, 39-44. **1997**.
11. Moszner N., Salz U., *Progress in Polym. Sci.*, 26, (4), 535-576, **2001**.
12. Pereira S., Osorio R., Toledano M., Nunes T., *Dent. Mater.*, 21, 823-830, **2005**.
13. Kalachandra S., Taylor D., *Polymer*, 34, (4), 778-782, **1993**.
14. Kalachandra S., Sankarapandian M., Shobha H., Taylor D., McGrath J., *J. Mater Sci: Mater Med.*, 8, 283-286, **1997**.
15. Shoha H., Sankarapandian M., Kalachandra S., Taylor D., MacGrath J., *J. of Mater. Sci. Mater. Med.*, 8, 385-389, **1997**.
16. Sankarapandian M., Shobha H., Kalachandra S., McGrath J., *J. Mater. Sci.*, 8, 465-468. **1997**.

-
17. Sastre R., De Aza S., San Román J., *J. Biomateriales*, Ed. Científicas, España, **2004**.
 18. Barceló-Santana F., Palma J., *Materiales dentales: Conceptos básicos aplicados*, Ed. Trillas, México, D.F., **2004**.
 19. Salamote J., *Polym. Mater*, Encyclopedia, 3, EE.UU. **1996**.
 20. Anusavice K., *Ciencia de los materiales dentales*, Ed. McGraw-Hill Interamericana, México, D.F., **1996**.
 21. Brow D., *Dent. Mater.*, 27, 401-435, **1997**.
 22. Wise D., Trantolo D., Altobelli D., Gresser J., Schwartz E., *Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering: Applications*, 2, **1995**.
 23. Asumussen E., *J. Dent. Res.*, 90, 490-494, **1982**.
 24. Assmussen E., *Acta Odontol. Scand.*, 33, 337, **1975**.
 25. Ferracane J., Greener E., *J. Dent. Res.*, 78, (8), 1231, **1988**.
 26. Shella M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 561-573, **1991**.
 27. Bowen R., Rapson J., Dickson G., *J. Dent. Res.*, 61, 654, **1982**.
 28. Davidson C., De Gee A., *J. Res. Dent.*, 146, **1984**.
 29. Fusayama T., *Quint Int.*, 24, 225, **1993**.
 30. Abdul-Hag S., Boyer D., Lakes R., *Dent. Mater.*, 7, 71, **1994**.
 31. Bausch J., De Lange K., *J. Prosthet. Dent.*, 48, 59, **1982**.
 32. Eick J., Welch F., *Quint. Int.*, 17, 103, **1986**.
 33. Kemp-Scholte C., Davidson C., *J. Dent. Res.*, 67, 841, **1988**.
 34. Tortenson B., Oden A., *Dent. Mater.*, 5, 218, **1989**.

-
35. Tobolsky A., Leonard F., Roser G., *J. Polym. Sci.*, 3, 609, **1948**.
 36. Talib R., Nihon J., *Univ. Sch. Dent.*, 35, 161, **1993**.
 37. Dennison J., Craig R., *J. Oral Rehabil.*, 7, 369, **1972**.
 38. Asmussen. E., *Acta Odont. Scand.*, 3, 337, **1975**.
 39. Hegdahl T., Gerdet N., *R. Acta Odont. Scand.*, 35, 185, **1977**.
 40. Hansen E., *Scand. J. Dent. Res.*, 90, 329, **1982**.
 41. Goldman M., *Aust. Dent. J.*, 28, 156, **1983**.
 42. De Gee A., Feilzer A., Davidson C., *Dent. Mater.*, 9, 11, **1993**.
 43. Dennison J., Craig R., *J. Oral Rehabil.*, 7, 369, **1972**.
 44. Bandyopadhyay S., *Biomed. Mater. Res.*, 16, 135, **1982**.
 45. Goldman A., *Aust. Dent. J*, 29, 156, **1993**.
 46. Bowen R., Nemoto K., Rapson J., *J. Am. Dent. Assoc.*, 106, 475, **1983**.
 47. Watts D., Cash A., *J. Dent. Mater.*, 7, 281, **1991**.
 48. Pucket A., Smith R., *J Prosthet. Dent.*, 68, 56, **1992**.
 49. Feilzer A., De Gee A., Davidson C., *J. Dent. Res.*, 66, 1636, **1987**.
 50. Lindén L., Källskog Ö., Wolgast M., *Arch. Oral Biol.*, 40, 991, **1995**.
 51. Smith D., Schonover I., *J. Am. Dent. Assoc.*, 46, 540, **1953**.
 52. Jacobsen P., *Br. Dent. J.*, 139, 276, **1975**.
 53. Hirasawa T., Irano S., *J. Dent. Res.*, 62, 28, **1983**.

-
54. Soltesz U., Bath O., Klaiber B., *In Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials*, Ed. Elsevier., London , **1986**.
 55. Hansen E., Asmussen E., *Dent. Mater.*, 5, 122, **1989**.
 56. Koike T., Hasegawa T., *Dent. Mater.*, 6, 178, **1990**.
 57. Feilzer A., De Gee A., Davidson C., *J. Dent. Res.*, 69, 36, **1990**.
 58. Feilzer A., De Gee A, Davidson C., *J. Dent. Res.*, 66, 1636, **1987**.
 59. Suliman A., Boyer D., Lake R., *Dent. Mater.*, 9, 6, **1993**.
 60. Loshaek S., Fox T., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3544, **1953**.
 61. Patel M., Braden M., Davy K., M. *Biomaterials*, 8, 54, **1987**.
 62. Eliades G., Vougiouklaiks G., Caputo A. *Dent. Mater.*, 3, 19, **1987**.
 63. Rathbun M., Craig R., *J. Biomed. Mater. Res.*, 25, 443, **1991**.
 64. Cervantes-Pérez G., *Tesis de Maestría*, Fac. de Odontología, UNAM, **2006**.
 65. O'Brien W., Yee J., *Oper Dent.*, 5, 90, **1980**.
 66. Gotfredsen P., Hörsted P., Kragstrup J., *J. Dent. Res.*, 91, 312, **1988**.
 67. Jörgensen K., *J. Dent. Res.*, 88, 557, **1980**.
 68. Weitman R., Eames W., *J. Am. Dent. Assoc.*, 91, 101, **1975**.
 69. Skjörland K, Hentsen-Pettersen A., *Acta Odont. Scand.*, 40, 113, **1982**.
 70. Söderholm K., Zigan M., *J. Dent. Res.*, 63, 1248, **1984**.
 71. Kusy R., Leinfelder K., *J. Dent. Res.*, 56, 554, **1977**.
 72. Abell,A., Leinfelder K., Turner D., *J. Biomed. Mater. Res.*, 17, 501, **1983**.

-
73. Okamoto A., Sekiya K., *Dent. Mater.*, 12, 225, **1993**.
 74. Roulet J., Walt C. *Prosthet. Dent.*, 52, 182, **1984**.
 75. Cook W., Johansson M., *Biomed. Mater. Res.*, 21, 979, **1987**.
 76. Ferracene J., Condon J., *Dent. Mater.* 8, 290, **1992**.
 77. Covey D., Tahanney S., Davenport J., *J. Prosthet. Dent.*, 68, 458, **1992**.
 78. Gregory W., Berry S., Duke E., *J. Prosthet. Dent.*, 68, 406, **1992**.
 79. Mante F., Saleh N., Mante M., *Dent. Mater.*, 9, 325, **1993**.
 80. Qvist V., Qvist J., Mjör I., *Acta Odont. Scand.*, 48, 305, **1990**.
 81. Mateo J., Bosch P., Lozano A.E., *Macromolecules*, 27, 7794, **1988**.
 82. Hutchinson J., Ledwith A., *Adv. Polym. Sci.* 14, 49, **1984**.
 83. Mateo J.L., Bosch P., Catalina F., Sastre R., *J. Polymer Sci.*, Part. A, 29, 1955, **1991**.
 84. Anseth K., Kline M., Walter A., Anderson J., *Macromolecules*, 28, 7, **1995**.
 85. Kloosteberg J., *Adv. Polym. Sci.*, 84, 1, **1988**.
 86. Ruyter I., *Posterior Composite Resins and Dental Restorative Materials*, Eds. Vanherle G. & Smith D., Peter Szule Publishing Co., The Netherlands, **1985**.
 87. Davidenko N., Cohen M., Díaz, J., Sastre R., *Revista Plásticos Modernos.*, 482, 155, **1996**.
 88. Davidenko N., Cohen M., Díaz J., Sastre R., *Biomat. Sci. Polymer.*, 9, 891, **1998**.
 89. Matsutani S., Setcos J., *Dent. Mater.*, 4, 174, **1988**.
 90. Chung K., Greener E., *J. Oral Rehab.* 15, 555-560, **1988**.

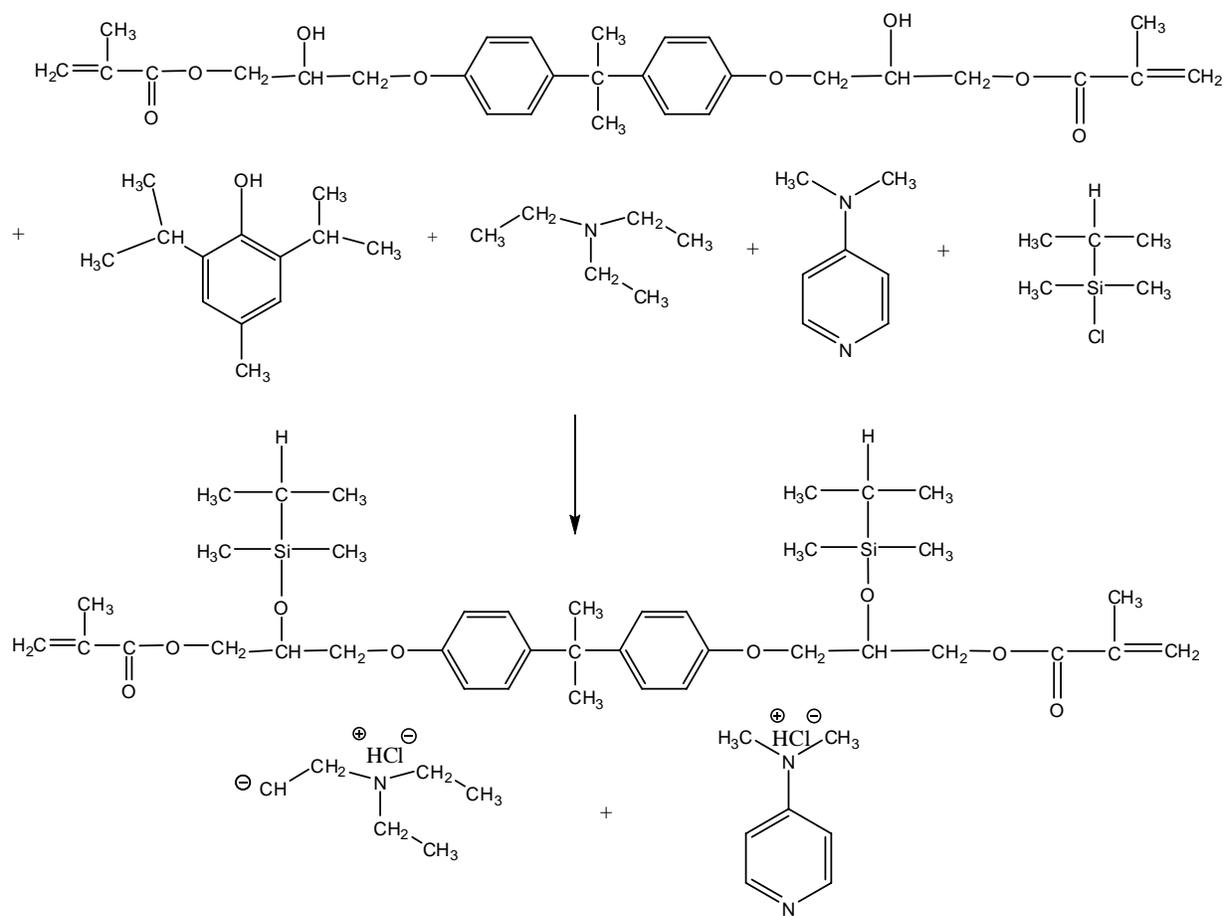
-
91. Bowman C., Perras N., *Macromolecules.*, 24, 1914-1920, **1991**.
 92. Lindén L., *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, 4, Ed. Foussier. J. & Rabek, London, **1990**.
 93. Díaz J., *Tesis de Maestría*, Universidad de la Habana, **1997**.
 94. Yearn J., *Int. Dent. J.*, 35, 218, **1985**.
 95. Ruyter I., Stelen K., *Nor Tannlegeforen Tid.* 96, 633, **1986**.
 96. Strang R., MacDonald I., *Br. Dent. J.*, 162, 63, **1987**.
 97. Ruyter I., Oysaed H., *Acta Odont. Scand.*, 40, 179, **1992**.
 98. Hansen E., Asmussen E., *J. Dent. Res.*, 101, 62, **1993**.
 99. Peutzfeld A., *Scand. J. Dent. Res.*, 102, 73, **1994**.
 100. Rueggeberg F., Caughman W., *Oper. Dent.*, 18, 48, **1993**.
 101. Rueggeberg J., Caughman W., Curtis J., *Oper. Dent.*, 19, 26, **1994**.
 102. Rueggeberg F., Caughman W., *Int. J. Prosthodont.*, 7, 159, **1994**.
 103. De Backer J., Demaut L., Bruynooghe W., *Quint. Int.*, 10, 693, **1985**.
 104. Lovell L., Stansbury J., Syrpes D., Bowman C., *Macromolecules*, 32, 3913-3921, **1999**.
 105. Oldring P., *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating. Inks and Paints, I-IV*, Ed. Sita Technology, London, **1991**.
 106. Fouassier J., Rabek J., *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, I-IV, Ed. Elsevier, London, **1993**.
 107. Macko D., Rutberg M., Langeland K., *Oral Surg.*, 45, 930, **1978**.
 108. Retif D., Austin J., Falti L., *J. Oral Pathol.*, 3, 114, **1974**.

-
109. Conley R., *Espectroscopía Infrarroja*, Ed. Alhambra, Madrid, **1979**.
110. Wingrove A., Caret R., *Química Orgánica*, Ed. Harla, México, D.F., **1981**.
111. Díaz-Camacho F., *Tesis de Maestría*, Fac. de Química, UNAM, **2002**.
112. Martínez-Castro A., *Tesis de Licenciatura*, Fac. de Química, Universidad de Guanajuato. **2001**.
113. Escalante-Robleda V., *Tesis de Maestría*, Fac. de Odontología, UNAM, **2001**.
114. Baier R., *Principles of adhesion. Operative Dentistry. Suppl. 5*. **1997**.
115. Ortega-Arreguín E., *Tesis de Licenciatura*, Fac. de Química, UNAM, **2002**.
116. De la Machorra- García J., *Odontología Conservadora*, 2, 1, 24-35, **1999**.
117. Alvarez-Gayosso C., Barceló-Santana F., Guerrero-Ibarra J., Sáez-Espínola G., Canseco-Martínez M., *Dent. Mater.*, 20, 228-235, **2004**.
118. Latorre-García M., Alvarez-Gayosso C., Barceló-Santana F., Vera-Graziano R., *Dent. Mater.*, 866, 1-8, **2005**.
119. Watts D., Cash A., *Dent.Mater.*, 7, 281-287, **1991**.
120. Askeland D., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed. Internacional Thomson Editores, México, D.F., **1998**.
121. *Annual Book of ASTM Standards*, E 2320-98, E 92-82. **2000**.
122. *Picnometría-Determinación de la densidad de un polímero*. Available from URL: http://www.usuarios.lycos.es/henrycht/carateri.htm#_1.123, **2006**.
123. Grágeda-Zegarra M., Montesinos S., *Tesis de Maestría*, Fac. de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, **2006**.
124. *Microscopio de Fuerza Atómica. JENCK SHIMADZU*. Available from URL: http://www.JENCK_SHIMADZU_Teoría_de_AFM.htm, República Argentina, **2006**.
125. Davy K., Braden M., *Biomaterials*, 12, 406, **1991**.

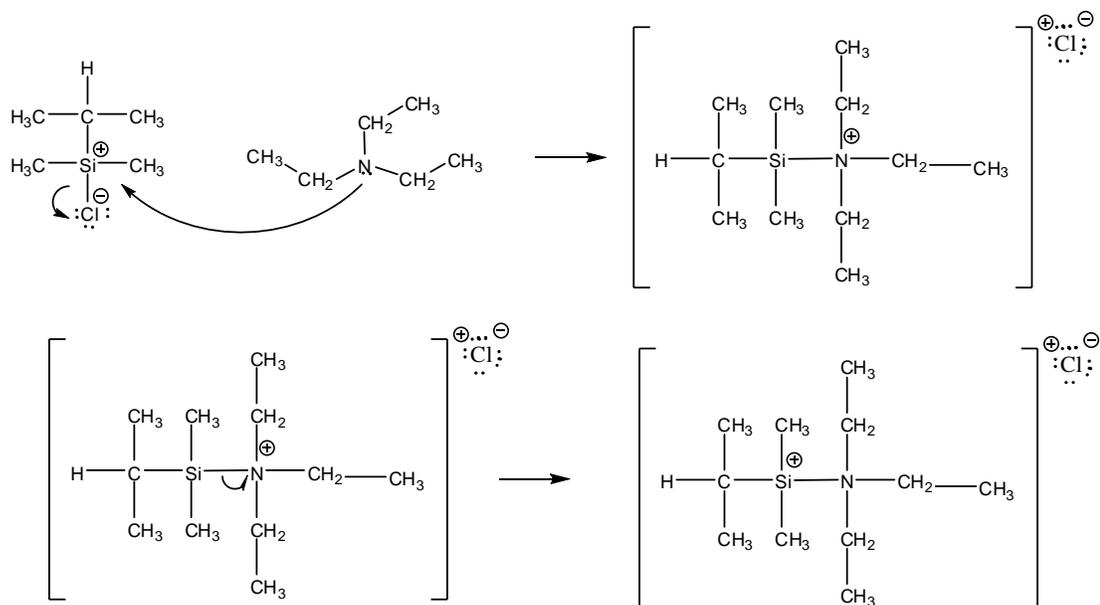
-
126. Navarrete M., Rivera-Torres F., Vera-Graziano R., Villagrán-Muniz M., *Memorias de congreso, 13-P-07, 13th ICPPP, Rio de Janeiro-Brazil, 2004.*
127. Rivera-Torres F., Vera-Graziano R., Sobral H., *Memorias de congreso, 13th ICPPP, Rio de Janeiro-Brazil, 2004.*
128. Wayne D., *Polymer, 33, (3), 600-609, 1992.*
129. Labella R., Branden M., Davy K., *Biomaterials, 13, (13), 937-943, 1992.*
130. Vallo C., Schroeder W., *Appl. Biomater., 74B, (2), 676-684, 2005.*
131. Lovell L., Stansbury J., Syrpes D., Bowman C., *Macromolecules, 32, 3913-3921, 1999.*
132. Shobha H., Skarapandian A., Shultz J., McGrath S., Kalachandra S., Taylor A., *Macromol. Chem. Symp., 111, 73, 1996.*
133. Venhoven B., De Gee A., Davidson C., *Biomaterials, 17, (24), 2313-2318, 1996.*
134. Andrzejewska E., *Prog. Polym. Sci., 26, 605-665, 2001.*
135. Atai M., Watts D., *Dent. Mater., 935, 1-7, 2006.*

ANEXOS

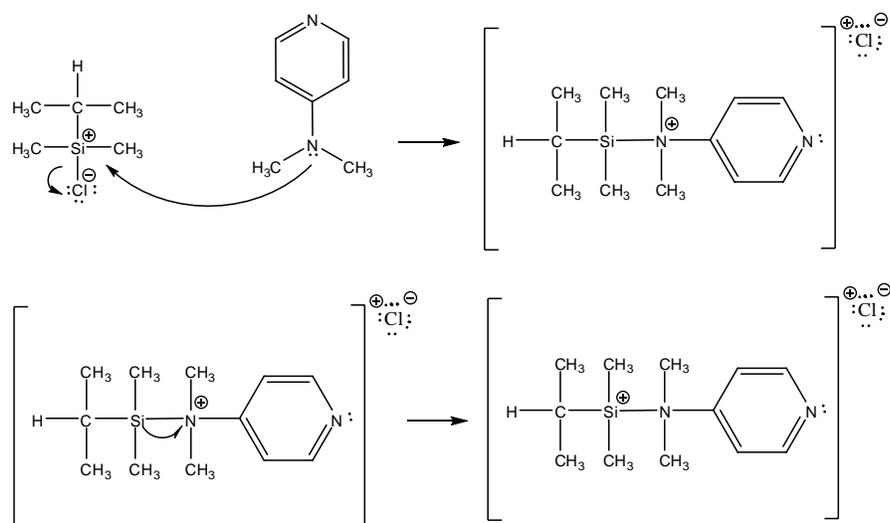
REACCIÓN GENERAL DE SILILACIÓN



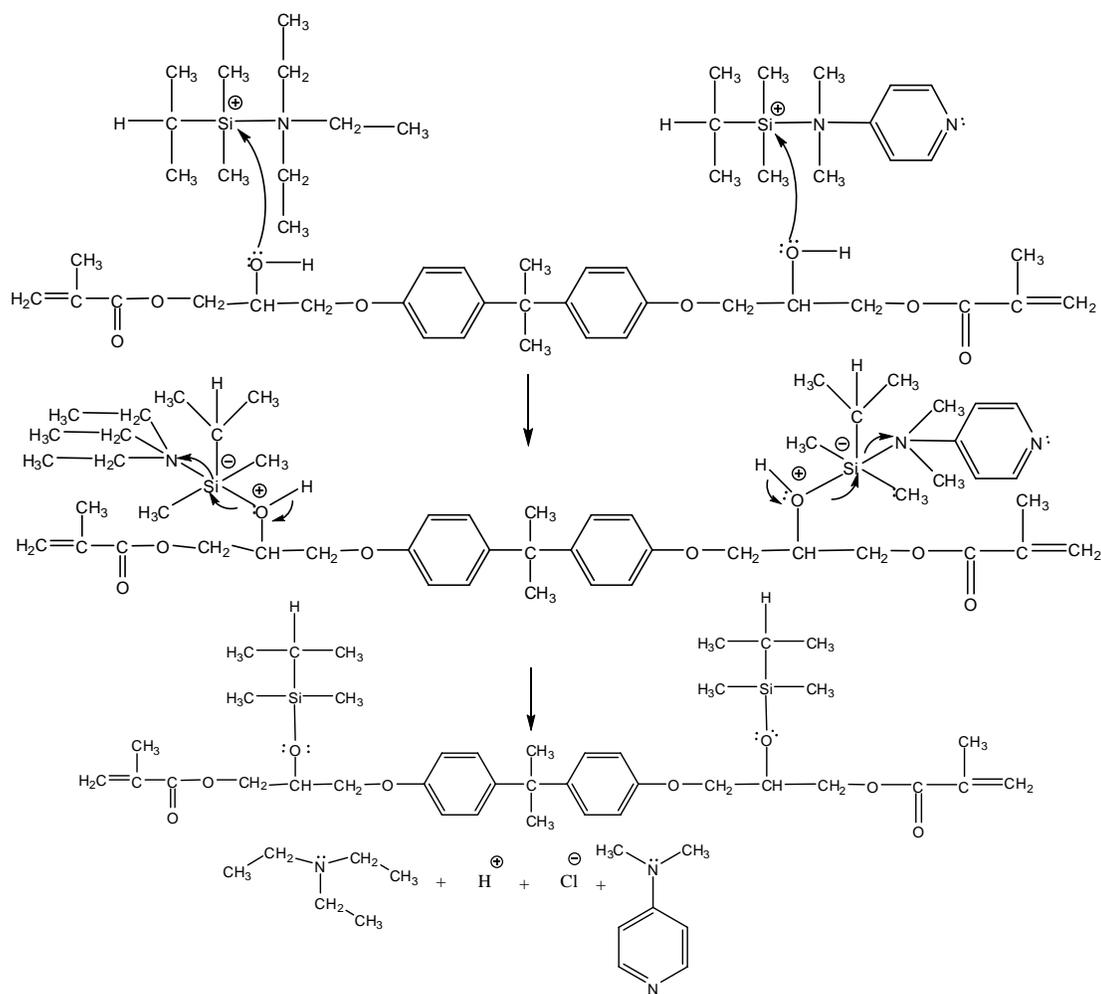
PASO I. REACCIÓN DE LAS AMINAS CON EL DMIPS-Cl (TEA).



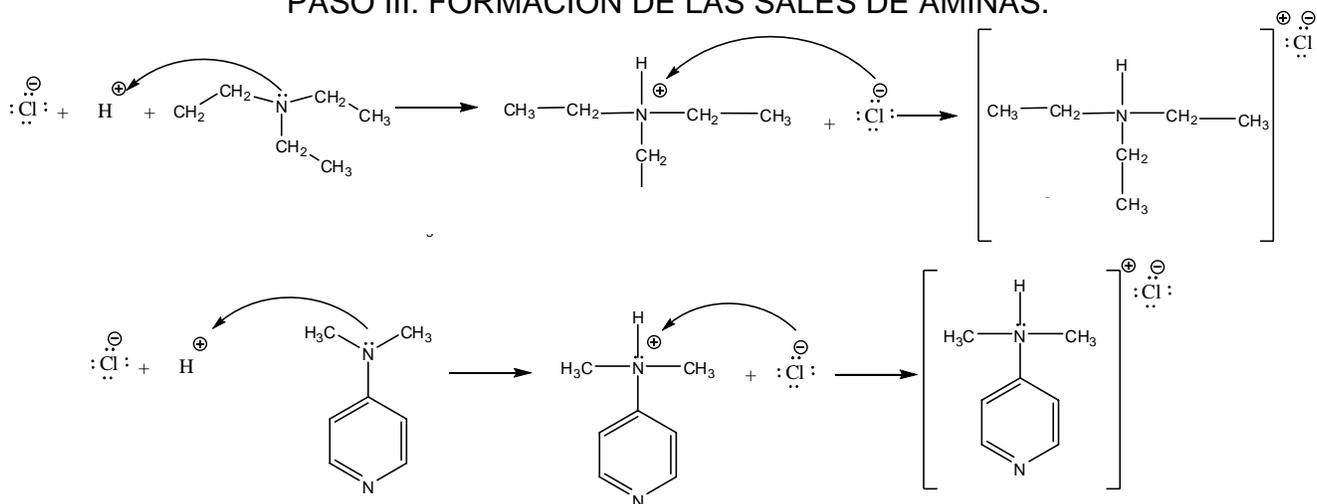
PASO I. REACCIÓN DE LAS AMINAS CON EL DMIPS-Cl (4-DAP).



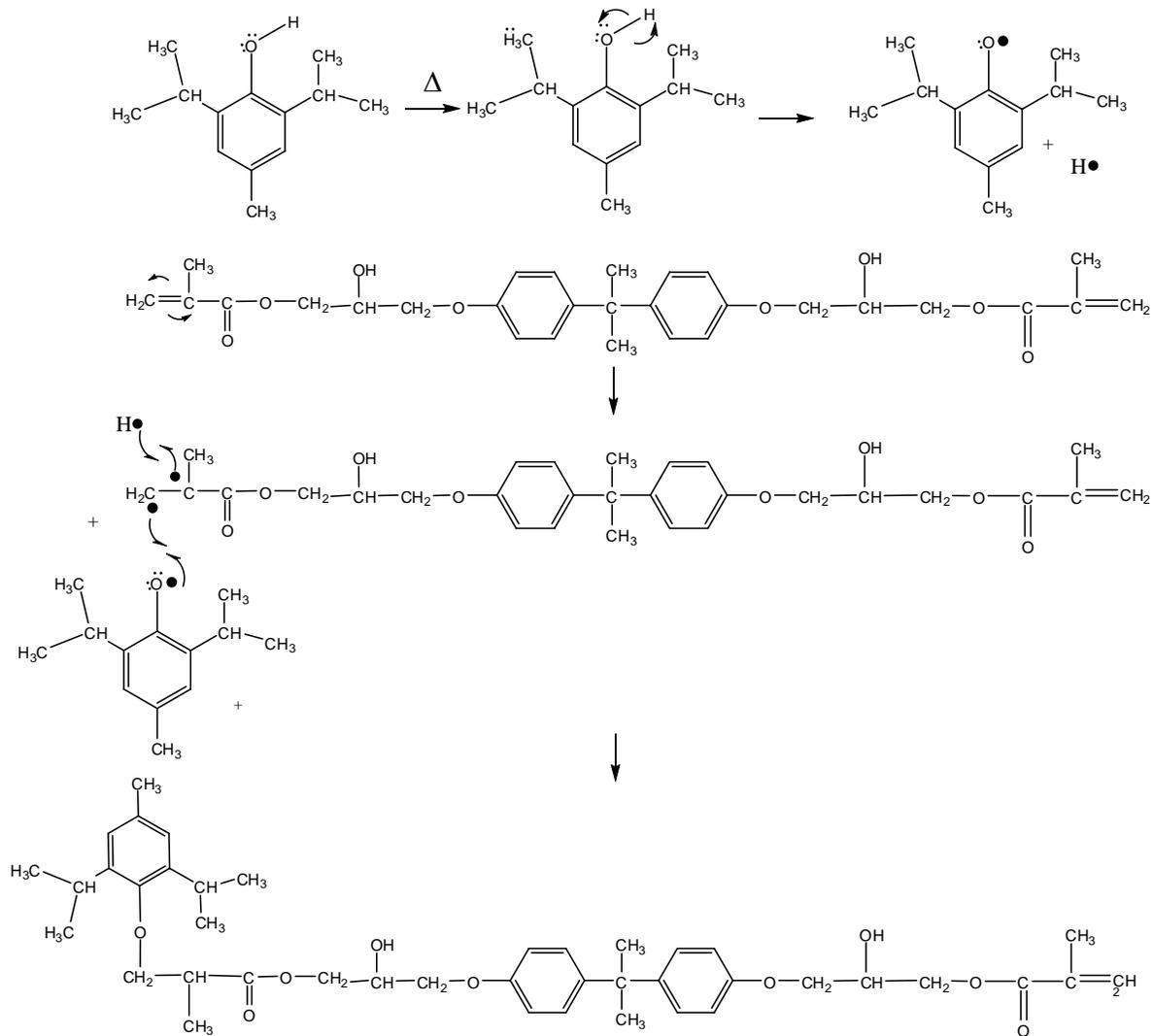
PASO II. ATAQUE AL GRUPO -OH POR EL INTERMEDIARIO [AMINA-DMIPS] Y FORMACIÓN DE Si-(BIS-GMA).



PASO III. FORMACIÓN DE LAS SALES DE AMINAS.

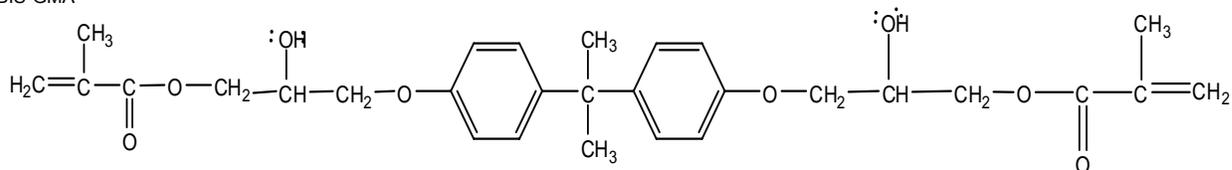


PASO IV. ATAQUE DEL DTBPC PARA EVITAR LA POLIMERIZACIÓN

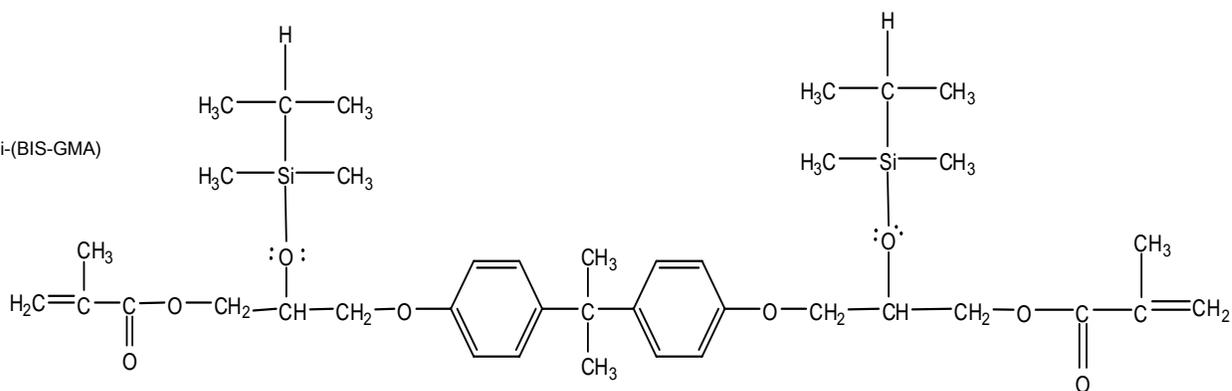


REACCIÓN DE FOTOPOLIMERIZACIÓN

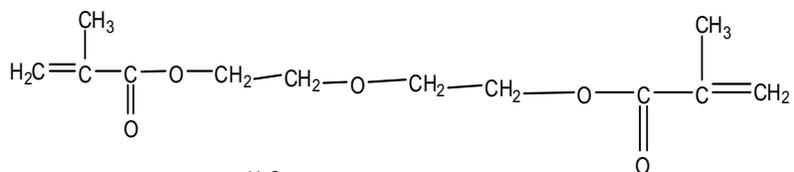
BIS-GMA



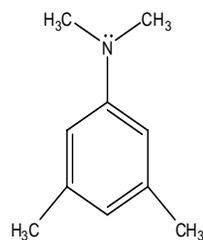
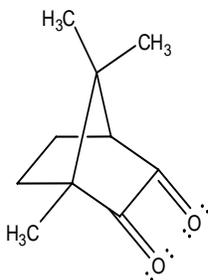
Si-(BIS-GMA)



TEGDMA

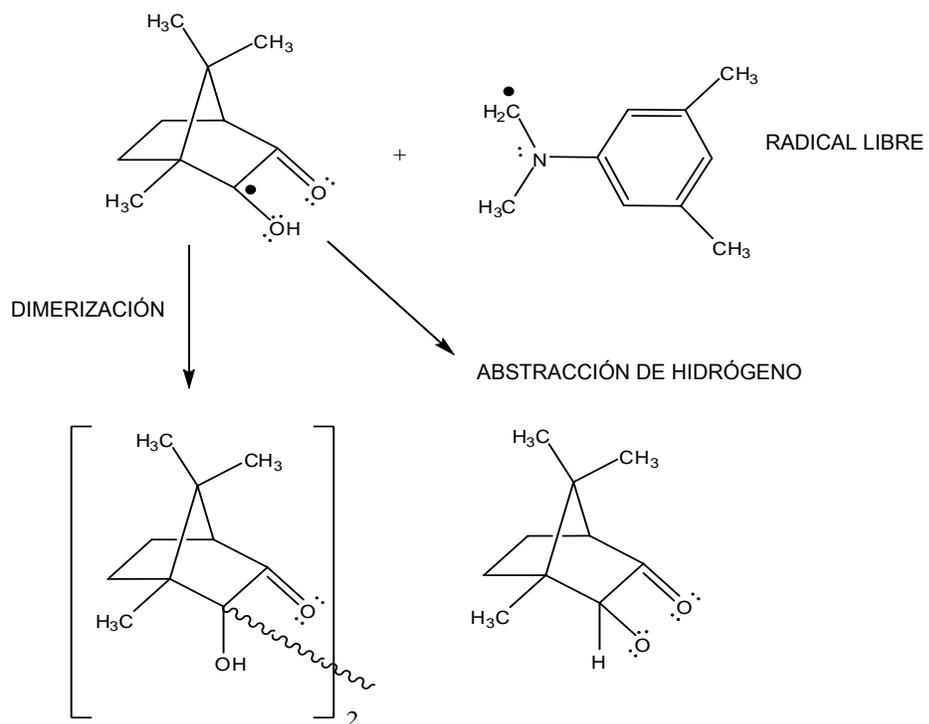
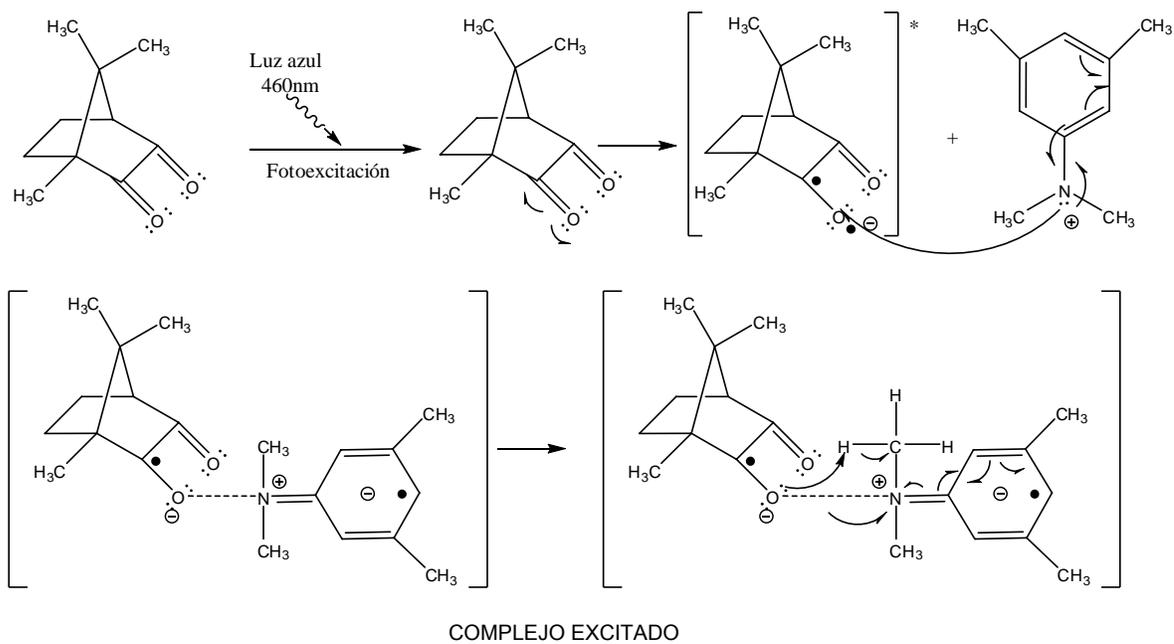


CQ

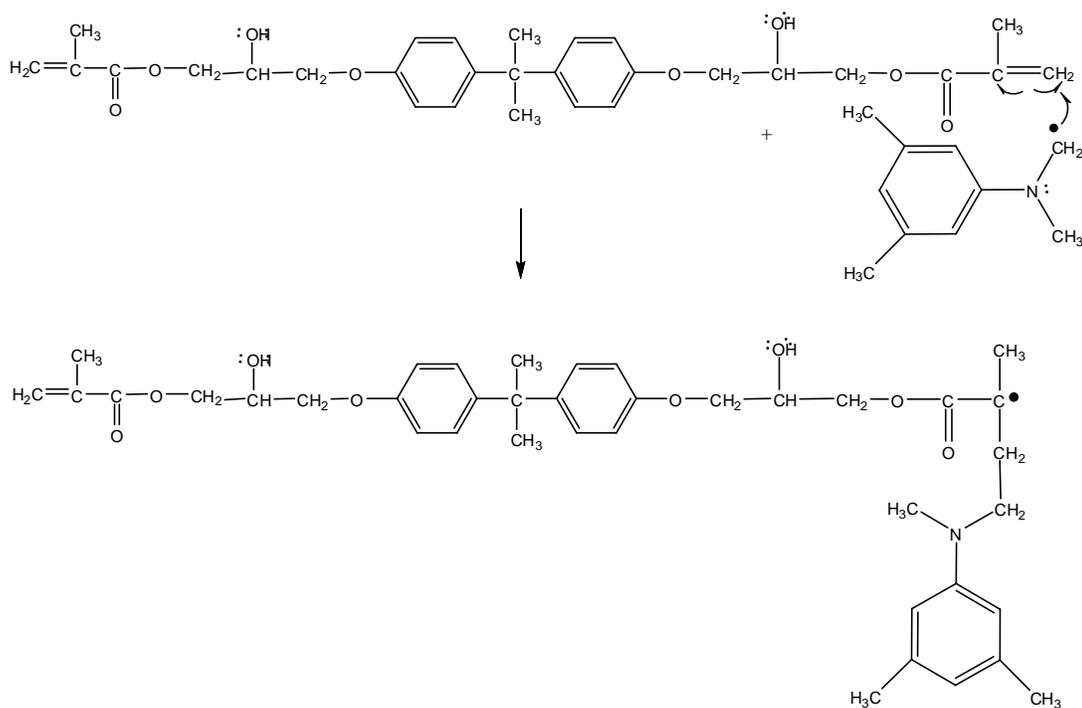


TMA

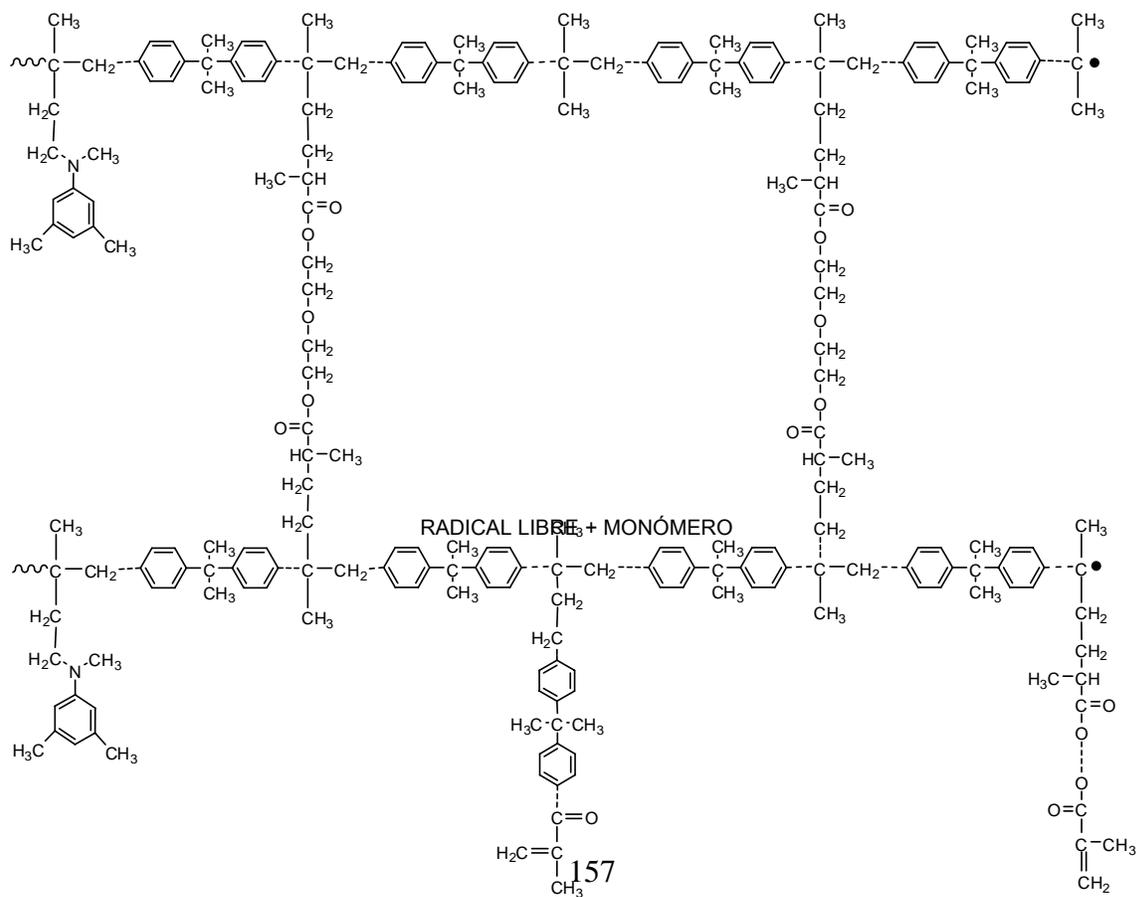
PASO I. FASE DE INICIACIÓN.



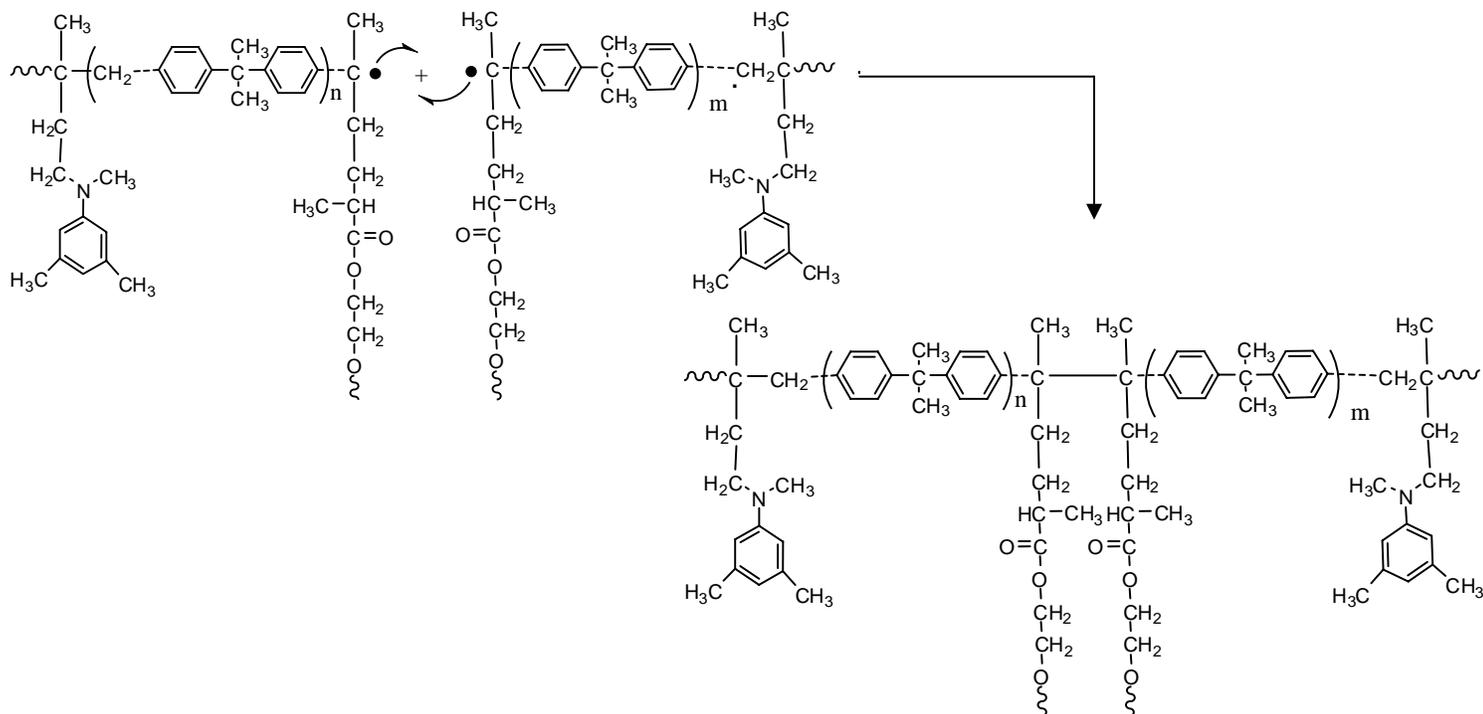
PASO II. FASE DE PROPAGACIÓN.



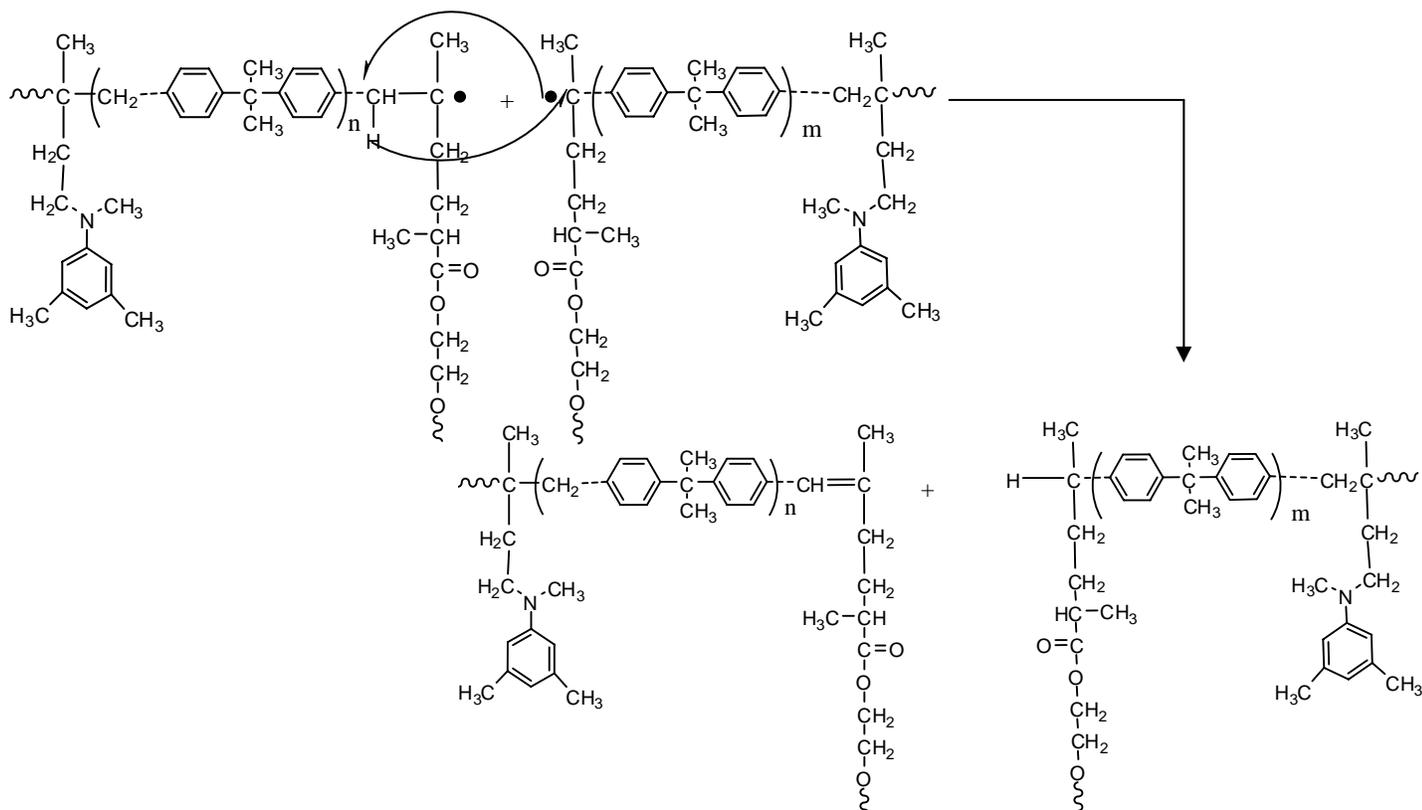
PASO II. FASE DE PROPAGACIÓN Y ENTRECruzAMIENTO.



PASO III. FASE DE TERMINACIÓN POR COMBINACIÓN.



PASO III. FASE DE TERMINACIÓN POR DESPROPORCIÓN.



PASO III. FASE DE TERMINACIÓN POR TRANSFERENCIA DE CADENA.

