



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**CARACTERIZACIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD DE UN  
COMPOMERO EXPERIMENTAL POR MEDIO DE ONDAS  
FOTOACÚSTICAS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA MECÁNICO**

**PRESENTA:  
RODRIGO GUTIERREZ JÁUREGUI**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. RICARDO VERA GRAZIANO**



**MÉXICO D.F.**

**JUNIO 2007**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

Agradezco a

El Dr. Ricardo Vera Graciano por haber propuesto un tema de tesis tan interesante y que me permitiera un primer acercamiento a los biomateriales.

La Dra. Margarita Navarrete Montesinos por su constante seguimiento y asesoría tanto en el uso del láser como en la interpretación de los resultados.

El Dr. Armando Ortiz Prado, al Dr. Jose Reyes Gasga y al Ing. Ubaldo Eduardo Márquez Amador por la lectura crítica de éste trabajo permitiéndome entender mejor sus alcances y consecuencias.

A profesores y compañeros de carrera por sus enseñanzas y compañía durante estos cinco años.

Al Instituto de Investigación en Materiales y al CCADET por permitirme el uso de sus instalaciones.

A Ariadna López Villena por su comprensión y apoyo durante mi tesis.

A mi familia y amigos pero mas que nada a mi madre por impulsarme a llevar ésta tesis a un buen fin.

## INDICE

Resumen	
Introducción	1
I. Materiales	4
I.1. Biomateriales	4
I.2. Propiedades de los Biomateriales	5
I.3. Polímeros	7
I.4. Materiales Dentales	12
I.5. Propiedades Mecánicas: Módulo de Elasticidad	18
II. Técnica Fotoacústica	21
II.1. Generación de Ondas Fotoacústicas	22
II.1.1. El Efecto de los Pulsos Láser en Materiales	22
II.2. Propiedades de la Onda Fotoacústica	28
III. Propagación de la Onda Fotoacústica y las Constantes Elásticas	30
IV. Trabajo Experimental	
IV.1. Material de las Muestras y características del Láser	34
IV.2. Medición de Densidades	35
IV.3. Metodología para la adquisición de señales fotoacústicas	38
IV.4. Medición de tiempos de arribo y Cálculo de la Velocidad del Sonido	39
IV.5. Módulo de Elástico, Cortante y relación de Poisson	41
V. Resultados	42
V.1. Densidad	42
V.2. Tiempos de arribo y Velocidad del Sonido	44
V.3. Módulo de Young, módulo de rigidez a corte y relación de Poisson	44
VI. Discusión	49
VII. Conclusiones	50
Bibliografía	52
Anexo I. Técnicas de caracterización de propiedades superficiales	54
Anexo 2. Otras Aplicaciones de las ondas fotoacústicas	58
Anexo 3. Propagación de Ondas no Lineal	61

## INDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Comportamiento mecánico dinámico de los polímeros	9
Tabla I.1. Algunos polímeros utilizados en medicina y sus aplicaciones comunes	10
Figura I.2. Vidrio inerte embebido en una matriz polimérica	13
Figura I.3. Molécula de BIS-GMA	17
Figura I.4. Molécula de TEGDMA	17
Figura I.5. Módulos de elasticidad de compomeros comerciales	19
Figura II.1. Efecto del láser sobre la muestra	21
Figura II.2. Ejemplo del mecanismo de funcionamiento de las técnicas Fotoacústicas.	25
Figura IV.1. Esquema del diseño experimental para la obtención de las señales fotoacústicas de las muestras	38
Figura IV.2. Ejemplo de grafica de la onda ultrasónica, $t_a$ es el tiempo de arribo de la onda longitudinal y $t_t$ es el tiempo de arribo transversal.	39
Figura IV.3. Diagrama del “Rebote” de la onda	40
Figura V.1. Grafica de densidades vs. Concentración de Si (BIS-GMA)	42
Tabla V.1. Resultados de Densidad para cada Muestra	43
Figura V.2. Porcentaje de encogimiento de los copolímeros obtenidos de [BIS -GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w.	44
Tabla V.2. Tiempos de arribo y velocidades de las ondas elásticas	45
Tabla V.3. Resultados del Módulo de rigidez a corte (G), el Módulo de Young (E), y la relación de Poisson ( ? )	46
Tabla V.4. Resultados promedio del módulo de Young, módulo cortante, y relación de Poisson	47
Figura V.3. Módulos de Young promedio vs. concentraciones de Si (BIS-GMA/BIS-GMA)	47
Figura V.4. Comparación entre las gráficas de densidad y módulo de Young con respecto a la concentración de Si (BIS-GMA)/BIS-GMA)	48

## RESUMEN

En éste trabajo se determinaron las propiedades mecánicas de un material polimérico de uso odontológico mediante una técnica de caracterización no destructiva basada en la propagación de ondas acústicas generadas por pulsos de luz láser (fotoacústica).

La fotoacústica hace uso de un haz luminoso ya sea modulado o pulsado que es dirigido sobre la superficie de una muestra para producir, de manera directa o indirecta, ondas o pulsos acústicos inmediatamente debajo de una superficie. Estas ondas se desplazan dentro del material en forma longitudinal, transversal y superficialmente, se detectan con un sector piezoeléctrico y se almacenan en un osciloscopio digital con memoria. A estas señales fotoacústicas (PA) se les considera de ondas elásticas para relacionar su velocidad de propagación en el material con sus propiedades mecánicas, es decir; el módulo de Young (E), el módulo de Cortante (G) y la relación de Poisson ( $\nu$ ).

En este trabajo se usaron muestras cilíndricas, con un diámetro aproximado de 7 [mm] y un espesor aproximado de 1.24 [mm]. Contienen mezclas de Bis-GMA con Si(Bis-GMA) en 11 diferentes proporciones (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) y cada una con 30% de peso de TEG-DMA.

Para obtener todos los datos necesarios para realizar el cálculo de estas propiedades primero se midieron con micrómetro las dimensiones de cada muestra, y su densidad por la técnica de picnometría.

Para la adquisición de las señales PA, las muestras fueron acondicionadas de la siguiente manera: el área transversal al pulso láser fue cubierta con papel aluminio anodizado, así al incidir el pulso de luz sobre éste se genera una fuente estándar de ultrasonido que se desplaza a través del material sondeándolo sin dañar la muestra.

Al analizar las señales PA se obtuvieron los tiempos de arribo de las ondas longitudinal y transversal. Ya que se conoce el espesor de la muestra, se calculan las velocidades de propagación de las ondas y en base a ellas se calcula: E, G y  $v$  para cada muestra.

Los valores de E, G y  $v$  obtenidos en este trabajo por medio de la técnica fotoacústica son congruentes con los reportados en la literatura para materiales similares y los obtenidos por pruebas mecánicas destructivas.

Los resultados obtenidos permiten además establecer el efecto de las diferentes proporciones de Bis-GMA/Si(Bis-GMA) en las propiedades mecánicas del material polimérico. Se concluye por estos resultados que las mezclas con las propiedades mecánicas más adecuadas para su uso en la ortodoncia son aquellas con proporción [70/30] y [60/40].

# INTRODUCCIÓN

En los últimos años el proceso de relleno de cavidades dentales se ha visto en la necesidad de nuevos materiales que ofrezcan una alta resistencia a los esfuerzos provenientes de la masticación y que a su vez puedan ser colocados fácilmente por el cirujano dentista.

Esta investigación esta enfocada a la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales dentales. En el caso específico de las mezclas de [Bis-GMA/Si (BIS-GMA)]/TEGDMA se busca la más adecuada entre ambos componentes para obtener las propiedades mecánicas óptimas.

En general, un *biomaterial* es un material de uso biológico, en particular médico o dental, que se encuentra en contacto con un ser vivo de manera protética o para sustituir el tejido en alguna aplicación específica; el biomaterial tendrá una relación bilateral entre el mismo y su medio biológico.

A partir de la Segunda Guerra Mundial, la ciencia de los biomateriales se ha desarrollado fuertemente debido a la obvia necesidad de perfeccionar los implantes del cuerpo humano y a diversos avances científicos que se generan simultáneamente. En los últimos años, en la mayoría de las universidades del mundo esta ciencia se ha constituido en un área de especial de investigación.

A comienzos del siglo XXI los biomateriales son aplicados ampliamente en medicina, la práctica dental y la biotecnología. Sin embargo, solo hace 60 años los biomateriales como los conocemos ahora no existían e incluso la palabra biomaterial no era usada. Salvo en la producción de prótesis externas, no existía la manufactura de utensilios médicos, ni había un entendimiento claro acerca de la biocompatibilidad.

En el caso de los implantes dentales se ha dado con bajos y hasta aceptables resultados a través de la historia. Este tipo de implantes fueron pensados y desarrollados como implantes desde un comienzo; ya en 600 DC los Mayas



fabricaban dientes con conchas, y aparentemente consiguieron un cierto nivel de osteointegración (integración entre el hueso y el material del implante). De la misma forma se ha encontrado evidencia de que en 200 DC se colocaban implantes metálicos. Y a pesar de que no se tenía ninguna base de conocimiento científico o médico, estos implantes cumplieron con su función y tenían una larga durabilidad de acuerdo a los arqueólogos.

Durante los siglos XVIII y XIX los diseños y conceptos asociados a materiales sintéticos fueron evolucionando lentamente. En 1809, Maggiolo implantó un anclaje de oro en los huecos dejados por una extracción, y después colocó sobre este anclaje un diente. Este procedimiento es extremadamente parecido a los realizados actualmente. En 1887 se realizó el mismo procedimiento con platino, lo que nos habla de una búsqueda del material ideal para esta aplicación. Sin embargo, al tener el oro y el platino tan pobres resultados en el cuerpo humano, estos procedimientos no fueron muy aceptados. Fue hasta 1937 cuando Venable utilizó Vitalio y aleaciones de Co-Cr-Mo, y cuando Strock realizó el primer implante dental exitoso. Esto dio inicio a una serie continua de avances en procedimientos y elección de implantes dentales óptimos. Un descubrimiento fortuito en 1952 reveló que para procedimientos biológicos de bajo impacto, como son los dentales, el uso de titanio reduce la necrosis de tejido y mejora las posibilidades de tener buenos resultados.

En la actualidad se realizan investigaciones sistemáticas para determinar las propiedades físicas (mecánicas, térmicas y electromagnéticas), químicas y biológicas de los materiales propuestos para implantes dentales. Existe una gran cantidad de implantes dentales que son diseñados por profesionistas de formaciones académicas diversas para ser utilizados por los cirujanos dentistas.

Los diseños dentales caen principalmente en dos categorías. Primero los implantes *endoseos* que son aquellos que entran en el tejido óseo y los *subperiosteos* que se encuentran en contacto con las superficies exteriores del hueso.

En general los implantes se encuentran en contacto con el hueso y tejidos suaves en las regiones submucosas. El área total de contacto entre ambas es donde ocurre la transferencia de fuerzas mecánicas. Es en esta interface el punto crítico y focal en donde se establece la calidad del implante y la estabilidad de éste al realizar la función para la cual fue diseñado.

Además de estas fuerzas, la cavidad oral representa un ambiente externo multivariante que involucra el efecto de circunstancias como la abrasión de la comida, un pH agresivo, temperaturas entre 5 y 55 °C, fuerzas de alta magnitud, bacterias, etc. Esto es, en la cavidad oral los tejidos asociados son muy tolerantes y resistentes a cambios externos

La estabilidad del implante requiere de algún tipo de sello entre el ambiente externo e interno en los dientes, lo cual es la función principal del *compómero*. En general, el implante estará sometida a fuerzas de alta magnitud en la masticación y por ello es necesario conocer las limitantes correspondientes.

El tema de esta tesis es la medición del módulo de Young de una serie de compómeros con contenidos variantes de Si (BIS-GMA)/Bis-GMA y un contenido constante de TEGDMA. La medición de esta propiedad es de gran importancia en el campo de los materiales dentales, ya que el módulo de elasticidad indica la rigidez del material. Para este estudio se decidió utilizar la fotoacústica pulsada, una técnica no destructiva que se basa en la generación de ondas acústicas que se producen cuando un pulso láser incide sobre la superficie de un sólido.

La estructura de esta tesis es la siguiente: en la sección II se dan detalles específicos acerca de los biomateriales en general y los polímeros en particular; en la sección III se describe la técnica fotoacústica y los conceptos en que se fundamenta; en la sección IV se detalla la forma en que se realizan los experimentos para la adquisición de las señales fotoacústicas y su análisis para la obtención del módulo de Young. Finalmente, presentamos las conclusiones que se derivan de nuestros resultados.

## I. MATERIALES

### I.1: BIOMATERIALES

Desde la segunda guerra mundial y hasta el principio de los años 60 eran relativamente pocos los cirujanos que utilizaban polímeros y metales comerciales en la fabricación de implantes y componentes de utensilios médicos para uso clínico. Existían muy pocas regulaciones gubernamentales sobre biomateriales y, sin embargo, estos primeros implantes fueron relativamente exitosos. Pero existían fallas también, y fue por estas fallas que los médicos en la década de los 60 enlistaron los problemas detectados y requirieron de la ayuda de físicos, biólogos, químicos, expertos en materiales e ingenieros para superarlos, surgiendo entonces las primeras colaboraciones en bioingeniería [3].

Estos equipos de médicos, científicos e ingenieros no solo reconocieron la necesidad de controlar la composición, pureza y propiedades de los materiales que existían entonces, sino también la necesidad de diseñar nuevos materiales con propiedades nuevas y especializadas. Esto llevo al desarrollo de muchos materiales nuevos en la década de los 70, que se diseñaron exclusivamente para su uso médico. Dos ejemplos claros de esto son los polímeros biodegradables y los cerámicos bioactivos. Algunos de estos materiales eran derivados de materiales anteriores fabricados por medio de métodos nuevos, entre esos se encontraban las fibras de poliéster o plástico de acetato de celulosa. Incluso algunos de estos materiales se obtuvieron de fuentes inesperadas como los carbones pirolíticos y aleaciones de titanio que habían sido desarrollados para su uso en la tecnología espacial [3].

Pero los biomateriales no se restringen solo a un estado de la materia como lo es el estado sólido, también pueden ser sustancias que se utilizan como tratamientos superficiales a otros materiales como la heparina que se usa como anticoagulante en superficies de venas y arterias. En años recientes ha existido un gran interés por parte de biomaterialistas en el desarrollo de tejidos naturales y poliméricos para interactuar con células vivas.

Los biomateriales se pueden dividir en cuatro clases principales: polímeros, metales, cerámicos y materiales naturales (provenientes de plantas y animales). En algunas ocasiones se combinan dos de estas clases en un material compuesto, el cual podría considerarse como una quinta clase de biomaterial.

## I.2: PROPIEDADES DE LOS BIOMATERIALES

Un biomaterial debe cumplir en general con ciertos requisitos. En cuanto a sus propiedades químicas resalta la bioestabilidad, es decir, el que características como: carga eléctrica y química superficial no cambien sus valores dentro y fuera del cuerpo. Así mismo deberá mantener propiedades mecánicas y de rendimiento adecuadas para la situación en la que se está empleando. Entre las propiedades mecánicas resaltan el desempeño y durabilidad. Según la aplicación específica pueden ser importantes otras propiedades físicas como comportamiento óptico ó eléctrico. Las propiedades de desempeño mecánico dependen del tejido con el que el material se encuentre en contacto. Así mismo dependiendo de la función se buscará garantizar una durabilidad adecuada. Finalmente, es de extrema importancia que el biomaterial cumpla con propiedades biológicas como las siguientes:

1. Un biomaterial no debe ser tóxico, a menos que este diseñado para serlo. Por toxicidad se entiende normalmente los efectos de las sustancias que migran del material implantado hacia el organismo [3]. Esto es muy común en el caso de los polímeros, ya que tienden a dejar partículas de su masa dentro del cuerpo al estar sujetos a esfuerzos y presentan un cierto nivel de actividad fisiológica por lo que se debe tener cuidado en su diseño y aplicación.
2. Un biomaterial debe ser biocompatible, es decir, que éste tenga una respuesta fisiológica satisfactoria hacia el ambiente biológico, la cual será diferente en cada caso, ya que debe estar definido para aplicaciones específicas en cada tipo de tejido. La biocompatibilidad es una medida única de la ciencia de los biomateriales y no existe una definición precisa sino una definición dada en base al desempeño y éxito del implante.

Hay que tener siempre especial cuidado en la “reacción a cuerpo extraño” que es la secuencia de reacciones que se genera en el cuerpo al colocarse un cuerpo extraño en una herida, siendo la intensidad de la reacción responsabilidad del biomaterial y su duración el resultado del sitio donde fue colocado.

La mayoría de los biomateriales e instrumentales médicos tienen un desempeño satisfactorio, mejorando la calidad de vida de los usuarios o salvando vidas. Sin embargo hay que recordar que nada construido por el hombre es perfecto y que además existen factores variables como las diferencias humanas en cuanto a genética, química del cuerpo, género; y la diferencia de habilidad de los cirujanos al implantar al material.

Las propiedades volumétricas y superficie de los biomateriales que son utilizados en implantes tienen una influencia directa, y en algunos casos controlan la dinámica de la interface entre el tejido y el material. Es por esto que es absolutamente crítico conocer las características físicas que se necesitan para una cierta aplicación. Las propiedades de volumen dependen de una manera muy importante de la naturaleza y fuerza de los enlaces de sus componentes así como de su estructura atómica.

En el desarrollo de los implantes biomédicos y de los biomateriales, hay que tener un cuidado especial con respecto a la función, durabilidad y biocompatibilidad de estos. El entendimiento de la función, es decir, la resistencia mecánica, permeabilidad, elasticidad, etc. es un área bien definida en la ingeniería y ciencia de materiales. La durabilidad se encuentra en un estado un poco menos avanzado de estudio, sin embargo ya está en una etapa en la que las pruebas a realizar están más claras. La frontera en este campo de estudio se encuentra en la biocompatibilidad, es decir, en la forma en que el material o instrumento traduce su arreglo estructural en una influencia a la respuesta del organismo. Esta “traducción” ocurre a través de la superficie y es por esto que las propiedades de superficie son importantes.

Las propiedades de superficie son determinadas por una gran cantidad de parámetros. Es por esto que mientras más de estos parámetros sean conocidos se tendrá una mejor descripción de la superficie. Algunos de estos parámetros son la rugosidad, tensión superficial, composición química, cristalinidad y heterogeneidad hacia la reacción biológica [Anexo 1].

### I.3: POLÍMEROS

La mayoría de los biomateriales son polímeros y son utilizados ampliamente en utensilios dentales, ortopédicos, de tejido suave e implantes cardiovasculares. La gran variedad de polímeros naturales relevantes para el campo de los biomateriales incluye celulosas, alginato de sodio y hule natural, válvulas cardiacas a base de tejidos naturales, suturas, colágeno, heparina, DNA, etc. A pesar de su importancia y uso en aplicaciones numerosas son a veces eclipsados por los innumerables polímeros sintéticos que existen hoy en día en el mercado.

Los biomateriales poliméricos van desde materiales hidrofóbicos como son hule de silicón, polietileno, PET, y Polimetilmetacrilato, hasta algunos materiales mas polares como PVC y nylon, y finalmente hasta materiales absorbentes de agua. Todos ellos están formados por moléculas de cadenas largas, constituidas a su vez por un gran número de pequeñas unidades repetidas o monómeros. Los métodos para sintetizar polímeros entran en dos categorías: polimerización por adición (por reacción química) y polimerización por condensación (por pasos).

Los polímeros presentan diferentes tipos de estructuras [7], ya sean **entrecruzados**, es decir, formados por varias cadenas moleculares lineales unidas entre si por enlaces covalentes situados en varias posiciones; **lineales** en el cual los monómeros están unidos en una cadena simple, o **ramificados** que tienen estructuras de cadenas laterales extendidas a partir de una cadena principal.

En los siguientes párrafos se describen algunas de las propiedades de los polímeros en general. Primero hay que referirse al peso molecular, entendiendo que al sintetizar el polímero lo que se genera no es un valor exacto de peso molecular sino una distribución de estos, por lo que para poder comparar el peso molecular de 2 o mas polímeros se debe definir un peso molecular promedio. Existen entonces dos definiciones estadísticas de este promedio, el peso molecular promedio en peso ( $M_W$ ) que se refiere al segundo momento de la distribución de pesos moleculares y es un promedio del peso sobre cada cadena ( $M_W = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$ ), y el peso molecular promedio en número ( $M_N$ ) que se refiere al primer momento de la distribución de pesos moleculares y es un promedio sobre el número de moléculas ( $M_N = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$ ).

En las ecuaciones entre paréntesis N se refiere al número de moles y M al peso molecular de cada especie. La relación entre  $M_W$  y  $M_N$  se conoce como polidispersidad. Normalmente, para el caso de aplicaciones en biomateriales se utilizan por lo general polímeros con  $M_N$  entre 25,000 y 100,000 y  $M_W$  entre 50,000 y 300,000, aunque no existe en principio ninguna restricción en los valores de  $M_N$  y  $M_W$ .

En cuanto a las propiedades térmicas de los polímeros, se puede empezar por mencionar como en estado líquido un polímero no cristalino posee suficiente energía térmica para que segmentos largos se muevan aleatoriamente. Al enfriarse, se alcanza eventualmente una temperatura en la cual todos los movimientos de largo alcance cesan. A esta temperatura se le llama temperatura de transición vítrea, y varía en cada polímero. Cuando se utiliza un polímero por debajo de su temperatura de transición vítrea este tiende a ser rígido, mientras que cuando se utiliza por arriba de esta tiende a ser deformable.

La cristalinidad polimérica puede ser considerada como el empaquetamiento de las cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada. Sin embargo, como consecuencia del tamaño y complejidad de las moléculas poliméricas, es que estos materiales suelen ser solo parcialmente cristalinos en

regiones dispersas dentro de un material amorfo. En una cadena amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, que impiden la ordenación de cada segmento de cada cadena.

En el caso de los polímeros, la cristalinidad se refiere en términos de semi-cristalinidad y amorfosidad debido a los defectos que suelen originar regiones amorfas en el polímero. Normalmente la presencia de regiones cristalinas lleva a un incremento en propiedades mecánicas, a una variación del comportamiento térmico, y a un incremento en la resistencia a la fatiga.

Otra forma de clasificar el comportamiento térmico de los polímeros es por su respuesta viscoelástica. En la siguiente figura (Figura I.1) se muestra una respuesta típica para polímeros amorfos, entrecruzados y semi-cristalinos.

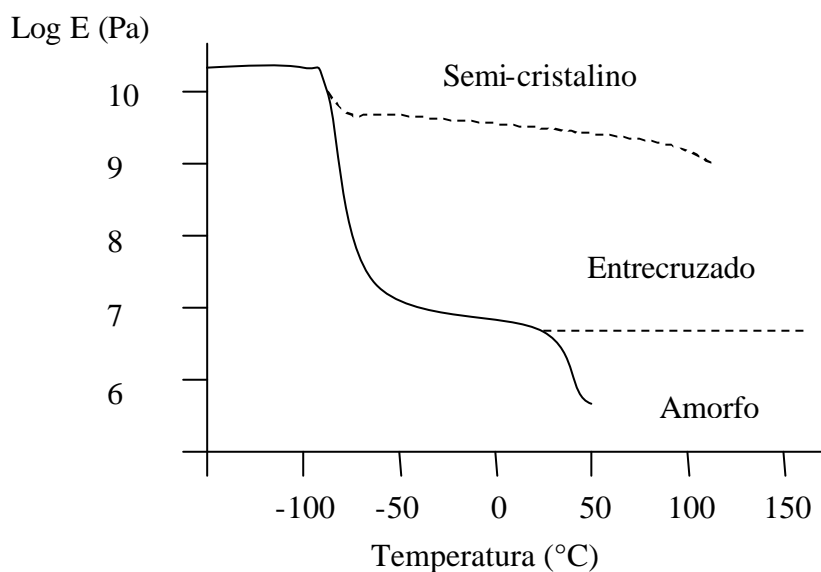


Figura I.1. Comportamiento mecánico dinámico de los polímeros

Existe una propiedad más que es de interés al referirse a los polímeros en el caso de los biomateriales, esta es la estereoisometría. En los polímeros ésta se refiere al arreglo esteroquímico de los sustituyentes en la cadena polimérica extendida. Es decir, que indica la situación de los átomos enlazados en el mismo orden (cabeza-cola) pero con diferente disposición espacial.



En el caso en que todos los sustituyentes están colocados en el mismo lado del plano del zigzag de la cadena polimérica ésta es llamada cadena isotáctica, mientras que si los sustituyentes se encuentran en lados alternados de la cadena polimérica ésta se llama cadena sindiotáctica.

Al caso de grupos sustituyentes colocados al azar alrededor de la cadena se le llama cadena atáctica. Una cadena atáctica normalmente no puede cristalizar y resulta en un polímero amorfo, mientras que las cadenas isotácticas y sindiotácticas los polímeros pueden cristalizar y convertirse en un polímero semi-cristalino si las condiciones son favorables.

Existe una gran cantidad de polímeros que se utilizan con propósitos biomédicos . Algunos de estos polímeros utilizados junto con sus aplicaciones se expresan en la siguiente tabla (Tabla I.1).

Tabla I.1. Algunos polímeros utilizados en medicina y sus aplicaciones comunes

	Características principales	Aplicaciones Comunes		Características principales	Aplicaciones Comunes
PMMA (plexiglás)	Alta transmisibilidad óptica Cadena Lineal	Lentes intraoculares Lentes de contacto duros	Poliuretanos	Buenas propiedades para contener sangre Elastómeros	Prótesis faciales
	Estabilidad estructural  Hidrófobo Vítreo a temperatura ambiente		PVC	Dureza Con modificaciones puede ser flexible	Tuberías y catéteres  Segmentos de esófago
			PDMS	Resistencia a la temperatura Permeable al O <sub>2</sub>	Membranas de pulmón Oxigenadotes
PE	Alta densidad Resistencia a grasas Bajo costo Rígido	Tubería y catéteres	Nylon	Versatilidad Flexible Hidrófilo	Suturas quirúrgicas
PP	Resistencia química Resistencia a la tensión Mejor resistencia que el PE	Tubería y catéteres	Silicón (Silastic)	Lubricidad	Segmentos gastrointestinales
PTFE (Teflón)	Hidrófobo  Microporoso (Gore-tex)	Telas quirúrgicas Como sello cardiovascular		Altamente hidrófobo  Inerte  Flexible  Bajo costo	Articulaciones

Primero se comentará sobre los homopolímeros. Los homopolímeros son aquellos polímeros compuestos únicamente por un solo tipo de monómero. Algunos de estos son el PMMA (un material hidrófobo, con cadenas lineales, y vítreo a temperatura ambiente así como con buenas propiedades de transmisión de luz, resistencia y estabilidad), el polietileno (el cual es utilizado en su forma de mas alta densidad ya que su forma de baja densidad no puede soportar las temperaturas de esterilización; tiene una buena resistencia a grasas y aceites y un costo relativamente bajo), el polipropileno (que tiene una rigidez adecuada, buena resistencia química y resistencia a la tensión), el PTFE (que tiene una estabilidad térmica y química y que por lo tanto es muy difícil de procesar), PVC (es en su forma mas pura, un material duro y frágil que puede volverse flexible y suave al agregarse los componentes adecuados), PDMS (cuyas propiedades son menos sensitivas térmicamente que las de otros hules) y por último el nylon. Sus principales características ya se encuentran descritas en la tabla anterior.

Además de los homopolímeros también son utilizados los copolímeros, los cuales no contienen solo un tipo de monómeros. Dentro de los copolímeros mas importantes en medicina se encuentra el PGL, un copolímero utilizado para suturas reabsorbibles, en cuya estructura la presencia de enlaces por esterres permite la degradación hidrolítica gradual del mismo pero manteniendo su fuerza por las primeras 2 semanas después de la implantación. Otro de estos copolímeros es el FEP, que es utilizado en aplicaciones similares a las del PTFE, pero con una temperatura de transición vitrea menor, lo que mejora su procesabilidad comparada con la del PTFE mientras se mantienen sus excelentes características inertes y de baja fricción.

Así mismo existen muchos otros tipos de copolímeros utilizados como el poliuretano; sus buenas propiedades de resistencia a la fatiga y como contenedor de sangre ya fueron mencionadas en la Tabla I.1.

#### I.4: MATERIALES DENTALES

Dentro de la práctica médica de obturación de piezas dentales los dentistas requieren del relleno de las cavidades dentales a restaurar. Esto se realiza por medio de materiales que idealmente son capaces de soportar los esfuerzos mecánicos durante la masticación y que, además, presentan características estéticas que imiten a las de los demás dientes [14].

Por muchos años las amalgamas dentales fueron la opción predilecta de los clínicos dentistas para la restauración dental, sin embargo, en años recientes ha existido la necesidad de implementar nuevos materiales para estos casos debido a la toxicidad del mercurio y su efecto en la salud humana y el medio ambiente.

Los materiales dentales que surgieron entonces fueron:

- Las resinas dentales que tienen propiedades estéticas excepcionales obtenidas por la inclusión de pigmentos en la mezcla de las resinas.
- Los cementos de ionómero de vidrio. Estos ofrecen una gran biocompatibilidad, una insignificante formación de calor durante la reacción de endurecimiento y una adecuada liberación de fluor para una acción antimicrobial.

Tanto las resinas dentales como los ionómeros de vidrio están compuestos por una fase orgánica (polimérica) y una fase inorgánica que bien puede ser biovidrio o algún tipo de biocerámico en forma de polvo (Figura I.2).

Debido a que ambos materiales tienen baja resistencia mecánica se decidió combinar los dos tipos de materiales dentales formando entonces 2 grupos principales:

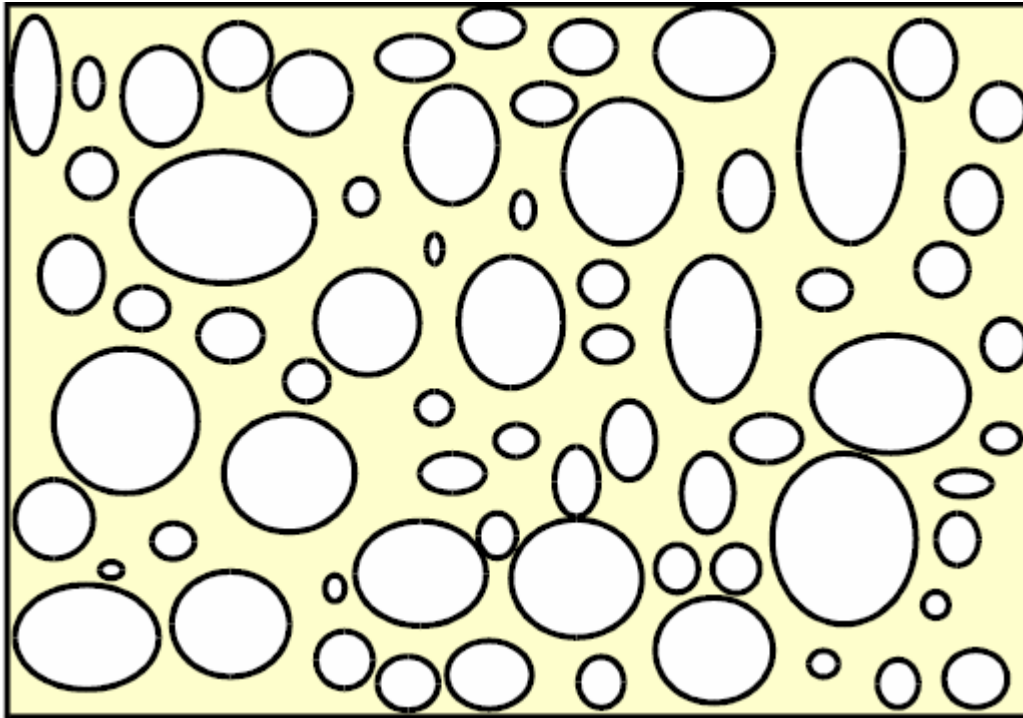


Figura I.2. Vidrio inerte embebido en una matriz polimérica

- Los ionómeros de vidrio curados con luz que intentan mantener las propiedades de biocompatibilidad y baja liberación de calor en los dientes de sus antecesores los ionómeros de vidrio, así como su capacidad de crear enlaces fuertes con la dentina sin los problemas de estos como son una elevada sensibilidad a la humedad, rápido desgaste y baja resistencia mecánica. Además pueden endurecerse sin un curado por luz. Sin embargo, estos materiales son difíciles de manejar al requerirse de una mezcla específica de los componentes para obtener la consistencia adecuada para su empleo y debido a su reacción ácido-base necesaria para su endurecimiento.
- Los compómeros o resinas compuestas modificadas con poliácido acrílico son aquellos materiales en los que existe una mayor proporción de resinas dentales y que intentan combinar las características de los compuestos resinosos y los ionómeros de vidrio sin el uso del agua para una reacción ácido-base. Estos materiales requieren un curado por luz y no generan la reacción ácido-base hasta el momento en que absorben agua.

Normalmente se trata de una matriz compuesta de al menos 2 diferentes resinas y partículas de vidrio como relleno. Estos materiales ofrecen buenas propiedades físicas, bajo desgaste, una adecuada liberación de fluor y una gran calidad en el sellado de los orificios.

Para el caso de los compómeros, que serán el tema de interés en este trabajo, originalmente se introdujeron al mercado materiales con altos módulos de elasticidad que, a pesar de tener una gran resistencia mecánica, no fueron capaces de compensar los esfuerzos internos generados por la contracción durante la polimerización debido a su rigidez elevada [10]. Esto llevaba a una posible fractura o aperturas en las cavidades dentales y a un incremento en la sensibilidad dental después de la operación de relleno de cavidades.

Estudios recientes *in-vivo* han encontrado que entre el 14 % y el 54 % de la interface entre el material dental y la dentina presentan huecos y aperturas ocasionadas por estas contracciones. El nivel de los esfuerzos generados depende principalmente de las características de los materiales de la matriz (fase orgánica) y del relleno (refuerzo inorgánico) así como del grado de conversión durante la polimerización. A mayores grados de conversión, mayor será el módulo de elasticidad pero también lo será la contracción. Una respuesta para este problema son, por ejemplo, los compómeros con microrellenos, que al tener ya en su mezcla partículas pequeñas reducen la concentración de matriz disponible reduciendo así el encogimiento total.

En la búsqueda de soluciones a estos problemas, en los últimos años se han introducido al mercado compómeros con mayor fluidez. Estos materiales denominados "flow" tienen un bajo módulo de elasticidad, ya sea debido a una menor cantidad de material de relleno o mayor diluyente en su mezcla. Dada esta tendencia de disminuir el módulo de elasticidad, con el objetivo de disminuir los esfuerzos residuales por contracción no se alcanza de este modo. El encogimiento es causado por la polimerización de la matriz orgánica por lo que al disminuir el material de relleno no se obtiene el efecto deseado. Sin embargo estos compómeros ofrecen una mejor adaptación a las cavidades

internas, una inserción y manejo más sencillos por los dentistas y una mayor elasticidad [11]. El tener propiedades mecánicas de menor magnitud que los compómeros normales los hace candidatos para obturaciones dentales que estarán sujetas a bajo esfuerzo.

La principal ventaja con estos compómeros es que, debido a su bajo módulo de elasticidad, pueden mantener la integridad de la interface ante muchas situaciones de esfuerzos. En general se busca una liberación de esfuerzos por medio de la fluidez del material. Una estrategia utilizada para evitar estos problemas es eliminar la unión directa entre el compómero y la dentina por medio de algún otro material, sin embargo este último suele verse en las radiografías y estropear la función de radiopacidad de la muestra.

Para la caracterización de compómeros, al igual que en las resinas compuestas, se suelen evaluar las siguientes propiedades:

- Viscosidad.- Esta propiedad se refiere a la capacidad de la resina para fluir, y esta relacionada con la fricción interna en el material, causada por el movimiento relativo de una capa del mismo sobre otra.
- Resistencia a la flexión.- Es la capacidad que tiene el material para doblarse antes de que se rompa, y se mide como la flexibilidad máxima antes de que alcance su límite proporcional.
- Módulo de Young.- Esta propiedad puede definirse como la resistencia de un material a sufrir un cambio en su longitud.
- Radiopacidad.- Esta propiedad caracteriza la capacidad que tiene un material de impedir la penetración de rayos X u otro tipo de radiación.

Un prerequisite en todos los materiales de restauración dental es que tengan una radiopacidad adecuada [11] que permita la evaluación de la integridad del diente por parte del clínico dentista.

Generalmente se busca una radiopacidad mayor que la de la dentina evitando así dificultades en el diagnóstico por radiografías.

En el ambiente oral las restauraciones son sujetas a esfuerzos generados por la acción de masticar. Estas fuerzas actúan sobre los dientes y los materiales produciendo diferentes reacciones que conducen a la deformación, lo que puede comprometer la durabilidad del material.

Se pueden esperar diferentes reacciones dependiendo de las características de las cargas aplicadas y en los esfuerzos consecuentes. Estos esfuerzos pueden resultar en alteraciones estructurales a las dimensiones originales o deformaciones.

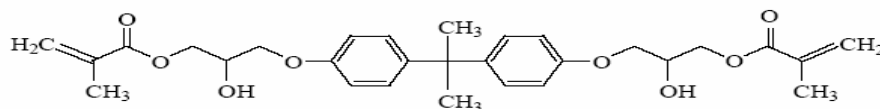
Como la mayoría de las fuerzas de masticación son compresivas, es importante conocer las propiedades de los materiales en estas condiciones.

Este trabajo forma parte de un conjunto de investigaciones dedicado a desarrollar y caracterizar resinas con diferentes concentraciones de los adhesivos BIS-GMA y BIS-GMA funcionalizado con silanos ( se sustituye el hidrógeno del grupo hidroxilo (OH) del BIS-GMA por el grupo dimetil-isopropilsilano ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), y TEG-DMA, de tal forma que se encuentre la formulación mas adecuada a los requerimientos del llenado de cavidades.

El Bis-GMA (Figura I.3) es una resina polimérica adhesiva y parcialmente hidrofóbica, utilizada tradicionalmente como matriz en resinas de obturación. Fue desarrollada en 1962 y desde entonces se ha empleado en múltiples resinas para compómeros como matriz orgánica, sin embargo tiene una gran viscosidad que dificulta su manejo. Es por ésto que se ha mezclado por ejemplo con el TEG-DMA (Tri-etilen-glicol- dimetacrilato) (Figura I.4) el cual es un componente de bajo peso molecular que disminuye la viscosidad de la resina pero aumenta su contracción durante la polimerización, disminuye su resistencia al agua y afecta sus propiedades mecánicas [10].

El Si(Bis-GMA) es una modificación química del Bis-GMA que consiste en la sustitución de los grupos hidroxilos por silil. Esta modificación incrementa su resistencia al agua de manera muy importante así como la reducción de su viscosidad en casi 50 veces. Una mayor resistencia al agua es muy importante en este tipo de aplicaciones ya que las microfiltraciones pueden sobresensibilizar los dientes, disminuir sus propiedades mecánicas y además una elevada absorción de agua disminuye la temperatura de transición vítrea de la resina lo que reduce la estabilidad mecánica y térmica de ésta.

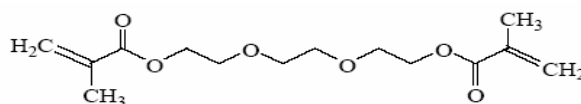
Hay que recordar que el desarrollo actual de las resinas dentales esta enfocado a incrementar el tiempo de permanencia de las propiedades iniciales del implante así como en una mas sencilla aplicación del mismo.



**Bis-GMA** (MW=512.6)

Figura I.3. Molécula de BIS-GMA

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. Se clasifica en dos tipos según al mecanismo de formación del polímero: fotopolimerización en cadena o fotoiniciada y fotopolimerización por etapas o fotocondensación.



**TEGDMA** (MW =286.2)

Figura I.4. Molécula de TEGDMA



## I.5: PROPIEDADES MECANICAS: MÓDULOS DE ELASTICIDAD

En la literatura dental actual se encuentran numerosos estudios dedicados a la evaluación de las propiedades de los materiales de obturación con el fin de influenciar y predecir su desempeño. Los productos dentales se desarrollan de manera acelerada y en consecuencia el número de estudios para evaluar sus propiedades también ha crecido a un ritmo similar.

En la práctica existe una consciencia previa sobre la importancia de las pruebas clínicas y en laboratorios antes de utilizar los materiales. Es en este sentido que el conocimiento de las propiedades mecánicas es un factor esencial para mantener una indicación correcta de estos materiales.

Una vez que el material se encuentra dentro de la cavidad oral se establece una situación dinámica en la que éste está sujeto a condiciones adversas, en las que cada tipo de material reaccionará de manera muy particular.

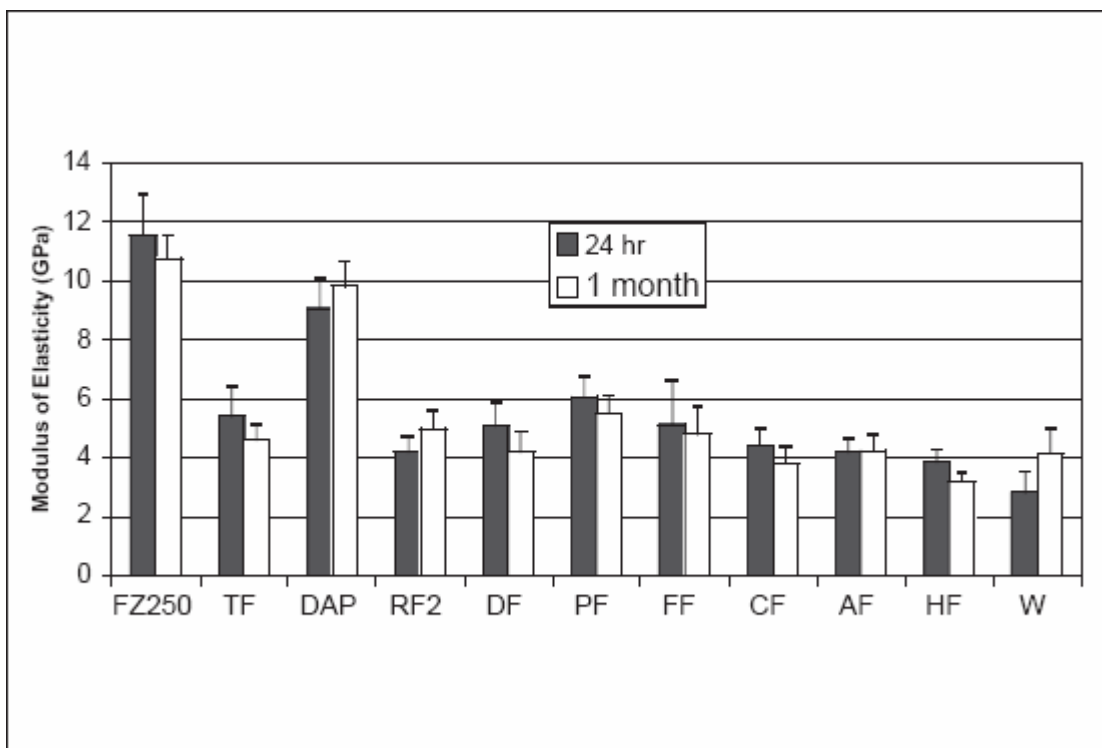
Normalmente en la práctica médica y en el diseño de biomateriales se tiende a pensar que es necesario que un material que va a implantarse en el organismo y que estará sujeto a un sistema de esfuerzos en éste, tenga un módulo de Young igual o muy cercano al de las estructuras donde se colocará. El caso de estas resinas no es muy diferente.

Los compómeros tienen un módulo de elasticidad del mismo orden de magnitud que el de la dentina. Sin embargo, parece ser que en el caso de los compómeros "flow" se ha decidido sacrificar el módulo de elasticidad y la rigidez en el compómero por un mejor manejo y control del mismo.

Existe una preocupación en la obtención precisa del módulo de elasticidad para la caracterización de materiales dentales debido a su utilización como una medida de la flexibilidad y de la rigidez superficial del material. Estas determinarán las propiedades mecánicas y la resistencia a los esfuerzos de contracción que puedan generarse en el material. Cabe recalcar que si el material tiene un módulo elástico muy alto en comparación con el diente este

se convertirá en un concentrador de esfuerzos en la interface diente-resina y puede terminar en una fractura del mismo diente, por lo que habrá que tener un cuidado especial en no exceder el valor de rigidez de la dentina.

En la literatura se encuentran trabajos de investigación que se han dedicado a la medición de los módulos de elasticidad, tanto en materiales comerciales como en diferentes materiales experimentales, con el fin de establecer una comparación entre las propiedades de ambos y poder predecir su comportamiento y rendimiento (Figura I.5.).



FZ250=FILTEK z250, TF= Tetric Flow, DAP= Dyract AP, RF2= Revolution Formula 2, DF= Dyract Flow, PF= PermaFlo, FF= Filtek Flow, CF= Compoglass Flow, AF= Aelite Flo, HF= Heliomolar Flow, W= Wave.

Figura I.5. Módulos de elasticidad de compomeros comerciales

Estos módulos de elasticidad se obtuvieron de gráficas carga vs desplazamiento obtenidas en una máquina Instron por medio de una carga uniaxial por flexión en 3 puntos. Esta técnica se realiza de acuerdo a los estándares de la norma ISO para las pruebas en materiales dentales y resinas.

Se puede observar que los compómeros “flow” (marcados como tales en la figura) tienen módulos de Young significativamente menores debido a una menor concentración de material de relleno.

Comúnmente para casos de cargas grandes en las cavidades tratadas los dentistas utilizan capas de compómeros universales y “flow”. De esta forma se pretende aprovechar la capacidad de los materiales “flow” para el relleno de las cavidades así como las propiedades mecánicas superiores de los compómeros universales para soportar las cargas generadas durante el proceso de masticado.

Cabe aquí hacer notar que las muestras empleadas para las mediciones mostradas en la tabla anterior son diferentes a las muestras sobre las que se está experimentando ya que estas últimas aún no contienen material de relleno, son únicamente la matriz orgánica. Se puede esperar que al colocar el material de relleno el módulo elástico de las muestras crezca.

## II. TECNICA FOTOACUSTICA

La fotoacústica [4] se refiere a la generación de ondas vibracionales acústicas mediante la radiación incidente de ondas luminosas en un material (Figura II.1). Este mecanismo puede utilizarse para realizar pruebas no destructivas sobre materiales siempre y cuando se cuiden los intervalos de longitud de onda para no quemar o sublimar al material.

Existen varios procesos que se pueden generar en un material al ser expuesto a un pulso láser. Primero, si se trata de un láser con una alta densidad de potencia, se puede dañar al material y llevar el área iluminada a esfuerzos de fractura, fusión, deformación plástica o formación de plasma. El segundo caso, que es el que mas interesa a este estudio, es el de un láser con baja densidad de potencia. Con esto, el material sufrirá un calentamiento localizado en el área superficial iluminada que generará esfuerzos y deformaciones termoelásticas lo cual llevará a su vez a la formación de ondas elásticas de alta (ultrasónicas) o baja frecuencia (sónicas). Si se trata de un semi-conductor se generaran corrientes eléctricas. Al ser el caso de baja densidad de potencia el de más interés en esta investigación, sobre él se profundizará a continuación.

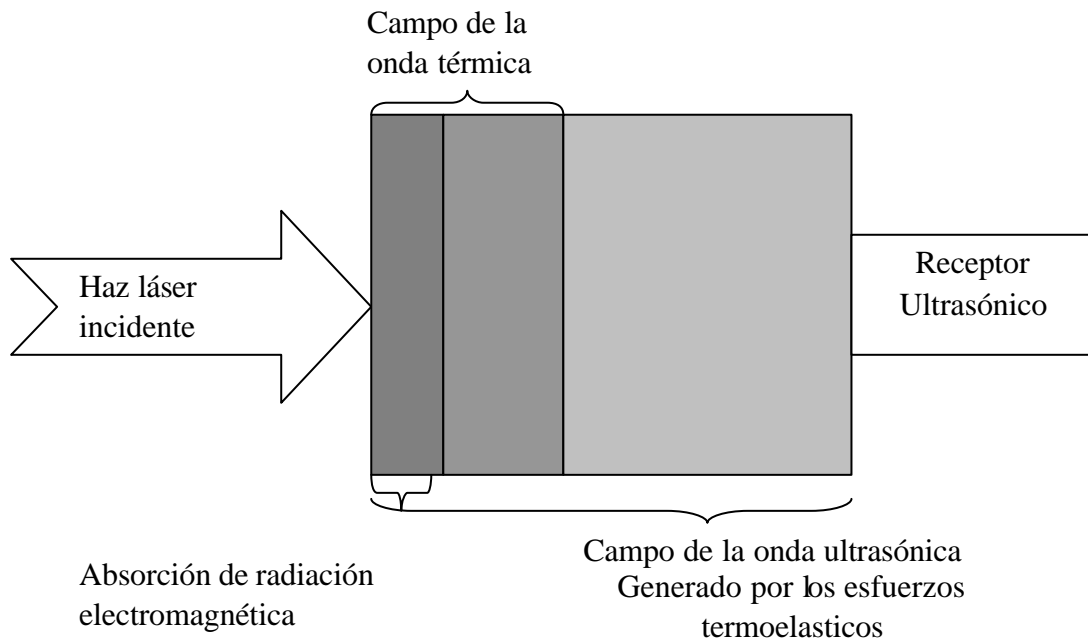


Figura II.1. Efecto del láser sobre la muestra

## II.1. GENERACION DE ONDAS FOTOACUSTICAS

La generación fotoacústica se da generalmente debido a los efectos del calentamiento fototérmico instantáneo en el material, sin embargo, es posible que se dé por medio de otros mecanismos (electrostricción, expansión térmica, cambios fototérmicos, evolución del gas, fusión o ablación, y formación de plasma). Comúnmente la generación fotoacústica se clasifica en dos grupos principales:

Generación fotoacústica directa: Es aquella en que la onda acústica se produce en la muestra donde el pulso láser es absorbido.

Generación fotoacústica indirecta: Donde las ondas acústicas se generan en un medio (típicamente gas o líquido) adyacente a la muestra.

### II.1.1 EL EFECTO DE LOS PULSOS LÁSER EN MATERIALES

Es importante conocer los efectos que producirán los diferentes tipos de ondas electromagnéticas, en este caso si se trata de una onda láser continua modulada o de un láser pulsado. En el caso de un láser continuo modulado se generaran ondas térmicas que decaerán rápidamente con la distancia donde los efectos de la difusión térmica pueden considerarse importantes pero que tienen una eficiencia de generación fotoacústica baja [7]. Las ondas generadas por pulsos cortos tienen una amplitud considerable y altas eficiencias de generación fotoacústica [7]. Al entregar estas altas energías en muy bajos periodos de tiempo se puede llegar a considerar que la difusión térmica en el material es normalmente despreciable, lo que será de ayuda en las consideraciones que vendrán mas adelante.

Para el caso común de ondas luminosas, la intensidad del láser incidente tendrá un efecto directo sobre la energía absorbida por el material. Considerando que la intensidad a ser utilizada es suficientemente baja para no causar daño a la muestra, se espera que parte de la energía sea absorbida por la superficie del material mientras que otra parte será reflejada y, dada la

conservación de la energía, la suma aritmética de ambas será proporcional a la intensidad del láser. Se tiene un interés especial en conocer la intensidad reflejada ya que entonces podremos conocer la intensidad absorbida por el material y de aquí obtener la eficiencia de generación de ondas fotoacústicas. Esta eficiencia es proporcional a la energía absorbida por la muestra [7,14].

Para los materiales de nuestro interés se espera una mayor efectividad de generación a menor longitud de onda del rayo incidente ya que así se reduce la reflectividad del material y aumenta la intensidad absorbida.

Es necesario recordar que la intensidad de una onda de este tipo se define como el cuadrado de la amplitud de la misma y que, por otra parte, la energía absorbida por la muestra se traducirá en un aumento en la temperatura puntual de ésta en la zona de incidencia [14,8].

Un concepto importante es el de la profundidad de penetración (skin depth) que se define como el espesor considerado de la superficie, o la distancia en el material tal que la amplitud de la onda incidente disminuya en un factor igual a  $1/e$  respecto a su valor inicial. Esto es importante si se considera que el mayor efecto que tendrá el láser ocurrirá hasta esta profundidad en el área de incidencia del mismo.

Existen otros efectos producidos por los pulsos láser además del calentamiento de la muestra. El pulso genera una presión normal sobre el punto de incidencia, que es proporcional a su intensidad pero normalmente despreciable al compararse con los efectos de los esfuerzos termoplásticos. Puede existir fusión en el material aunque esto no debe ocurrir para las pruebas no destructivas ya que puede dañar al material o modificar sus características y eso es algo que debe evitarse. También existe la posibilidad de que la intensidad del láser sea lo suficientemente elevada para vaporizar parte del material o convertirlo en plasma. De entre estas dos últimas posibilidades, es preferible para estos fines la generación de plasma ya que protege al resto de la muestra de la intensidad del láser y mantiene elevada la temperatura mucho después de que el láser dejó de ser aplicado.

Otro efecto a considerar es el de la superficie de incidencia en sí misma. Si se trata de una superficie rugosa o recubierta, por ejemplo, se espera que la reflectividad disminuya lo que aumentará la energía absorbida. Esto puede ocasionar un aumento aún más significativo de la temperatura lo que puede dañar al material. También se puede considerar el efecto de superficies de otros materiales, sólidos o líquidos sobre la superficie de la muestra, los cuales interferirán con la transmisión de la energía, ejercerán un esfuerzo de compresión normal al área de la fuerza, y alterarán la forma de la onda ultrasónica en el material.

Los pulsos tienen diferentes efectos sobre los perfiles de temperatura que se forman en las muestras. En el caso de los metales se ha observado que el pico de temperatura en el material se presentará en la superficie aproximadamente en 20ns, tiempo que dura un pulso estándar, y a mayores tiempos a mayores profundidades sobre la muestra esto siempre que se considere no existe un cambio de fase y que las propiedades térmicas no dependen de la temperatura de la muestra, pero apreciando los efectos de la conductividad térmica y su alcance en la profundidad del material; las temperaturas alcanzadas disminuirán gradualmente en unos cuantos nanosegundos alcanzando el equilibrio nuevamente. También hay que notar que durante menores tiempos de exposición al láser los parámetros predominantes para la distribución de temperatura en la muestra serán su dependencia al tiempo y el pico de potencia para una energía dada; mientras que, a mayores tiempos y distancias, la energía del pulso será el parámetro determinante.

Para el caso de los no metales se debe considerar un bajo coeficiente de absorción y una conductividad térmica pequeña. Esta última podrá ser despreciable siempre y cuando la profundidad de penetración óptica sea mucho mayor que la longitud de penetración térmica. Es necesario tomar en cuenta la existencia de varias escalas de tiempo relevantes.

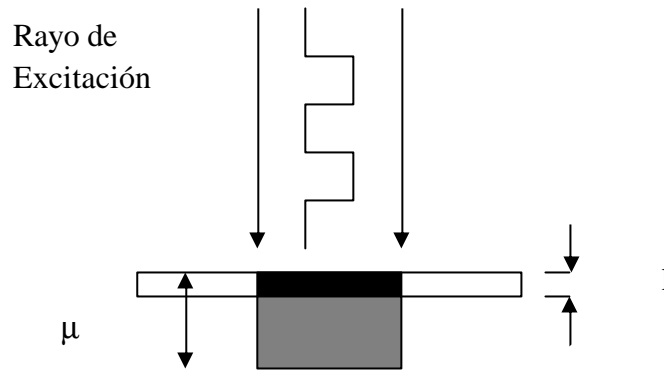


Figura II.2. Ejemplo del mecanismo de funcionamiento de las técnicas fotoacústicas.  $\mu$  es la profundidad de penetración y  $l$  es espesor de la capa.

Primero, el haz golpeará la superficie de la muestra, después de algunos nanosegundos la temperatura de la muestra aumentará y las ondas se propagarán (Figura II.2). Considerando esto se ha observado que el incremento en temperatura decae exponencialmente desde su máximo en la superficie. Y que este será menor en magnitud pero con un mayor alcance en la profundidad de la muestra al ser mayor la profundidad de penetración óptica. Al ser cada vez mayor el incremento en temperatura al aumentar la absorción se deberá tener un cuidado especial en no dañar la superficie de la muestra, ya que estos aumentos de temperatura son mayores aún en materiales con baja capacidad térmica y densidad como son los plásticos.

La generación y propagación de las ondas acústicas en una muestra dependen principalmente de las propiedades físicas y termoelásticas de la misma. Es por esto que al monitorear las señales fotoacústicas se pueden medir estas propiedades (velocidad del sonido en el material, elasticidad, densidad, espesor, calor específico, etc.). Algunas de estas propiedades pueden medirse localmente al enfocar el haz de energía en la muestra y entonces al escanear el paso del haz sobre la muestra es posible obtener una imagen general de las propiedades.

Para garantizar la obtención de los resultados deseados usando esta técnica es necesario conocer las distintas opciones de los láseres comerciales. Comenzando por el tipo de onda, el láser de onda continua produce



calentamientos graduales en lugar de un incremento súbito en la temperatura. Estos calentamientos generarán a su vez esfuerzos que no siempre se traducen en ondas elásticas, como en el caso de los láseres pulsados.

Debido a que el láser se utiliza como una fuente de calor localizado, su longitud de onda no es un factor crítico en la elección del mismo. Sin embargo, esta longitud se elige tomando en cuenta la reflectividad de la superficie sólida, de tal manera que aumente la eficiencia con la que se convierte la energía del láser en la energía de las ondas elásticas; en el caso de algunos no metales en que la absorción de la energía depende críticamente de la frecuencia es cuando la longitud de onda influye en la profundidad de penetración.

En cuanto a lo que se refiere sobre la energía en el pulso es necesario llegar a un equilibrio, ya que a pesar de que una mayor amplitud del mismo aumentará la amplitud de las ondas ultrasónicas, y con ellas la sensibilidad de las pruebas, también esta mayor amplitud de pulso puede causar daños indeseados al material. Es por esto que es necesario regular esta característica del láser, junto con el área del haz al incidir en la muestra; estos dos factores determinarán la densidad de la energía que llegará a la misma. La regulación de la energía del pulso puede darse, por ejemplo al colocar filtros de densidad de energía en el haz.

En una muy breve comparación con el uso de transductores piezoeléctricos para generar ondas elásticas en el tipo de muestras de nuestro interés, se puede decir que el uso de láser tiene una ventaja muy grande al no ser una técnica de medición que requiera de contacto con la muestra por lo que es posible utilizarla en ambientes muy agresivos. Además al no necesitar de este tipo de acoplamiento, el láser no está restringido en cuanto a la dirección sobre la cual debe incidir sobre la muestra. Puede generar ondas ultrasónicas con una mayor amplitud y un rango mayor en la banda de frecuencias.

Las únicas desventajas considerables del láser son su alto precio en comparación con el de los piezoeléctricos y la necesidad de una precaución mayor para el manejo de haces de alta potencia.

Por ultimo hay que hablar sobre la duración del pulso y su repetición. El primero es un parámetro importante ya que es necesario “comprimir” energía óptica para poder generar pulsos ultrasónicos con una amplitud adecuada. El pulso preferible depende de la forma de la onda deseada y se necesitan al menos de una duración menor a los 20ns para generar una energía adecuada de alrededor de  $20 \text{ J/cm}^2$ . Mayores frecuencias ultrasónicas requieren de pulsos con duración menor a los nanosegundos. Algunos materiales disminuyen enormemente su eficiencia en la generación de pulsos ultrasónicos al aumentar la duración del pulso láser así mismo se incrementa el efecto de la conductividad térmica por lo cual es deseable tener pulsos pequeños.

En lo que se refiere a la repetición de los pulsos es preferible que ésta sea alta en el caso de utilizar las ondas ultrasónicas para la detección de fallas o cuando se desea escanear grandes áreas del material. Así mismo es muy útil para mejorar la relación entre la señal y el ruido debido a que se pueden obtener señales de varias zonas de la muestra en corto tiempo. Por ésto es deseable, por propósitos de la obtención de promedios, que las relaciones de repetición sean de alrededor de 1 kHz. Sin embargo para el caso de las pruebas efectuadas en este trabajo la repetición entre 1 y 100 kHz (que proporcionan los láseres comerciales) es más que suficiente. Incluso existen los casos en que las muestras no permiten una mayor sensibilidad aún con láseres de alta repetición ya que las ondas sucesivas de diferentes pulsos que tengan una duración en el orden de los milisegundos se pueden traslapar.

## II.2. PROPIEDADES DE LA ONDA FOTOACUSTICA A GENERAR

En un régimen de baja energía [4,13], se puede decir que un haz láser únicamente generará un cambio en la temperatura de la superficie de la muestra, lo que llevará a una expansión volumétrica de la zona de mayor temperatura, lo que a su vez generara esfuerzos y deformaciones en la muestra. Estos son lo esfuerzos termoelásticos. Estos esfuerzos actuarán mas tarde como una fuente de ondas elásticas que redistribuirán los esfuerzos internos dentro de todo el material. En lo que se refiere al análisis de estos se han propuesto dos modelos, un modelo en una dimensión, y otro más cercano a la realidad en 3D.

Para el uso del modelo en 1D se considera la radiación uniforme de un área infinitamente grande sobre la muestra. Es decir, que la radiación calienta uniformemente toda la superficie de este cuerpo semi-infinito. Al ser éste un modelo en 1D, no se consideran esfuerzos cortantes entre el área puntual en expansión y el resto del material, únicamente esfuerzos de compresión que ocasionan que la expansión no se dé en todas las direcciones sino únicamente en la dirección normal a la superficie.

El modelo de 3D, en el que se puede representar de mejor manera la realidad, cuando un láser se hace incidir en una superficie no solo existen los esfuerzos de compresión, también se deben tomar en cuenta los esfuerzos y deformaciones paralelos a la superficie. Una buena manera de explicar esto seria el colocar un volumen diferente de cero en el punto en que se está aplicando el láser, lo que generará esfuerzos de compresión por parte del resto del material en las paredes del volumen expandido, y únicamente la posibilidad de expandirse en la dirección normal a la superficie de incidencia donde no existirán esfuerzos cortantes ni de compresión. El hecho de que estos esfuerzos sean tan altos como son, en realidad se debe a que el pulso del láser deposita la energía tan rápido que muy poca de esta es disipada por conducción y este aumento de temperatura tan sustancial genera esfuerzos de compresión en el material debido a su expansión.

Las características de la onda elástica generada por los esfuerzos termoelásticos (amplitud, frecuencia, variación angular, etc.) dependen del tamaño y naturaleza de la fuente. La generación y propagación de ondas acústicas en una muestra depende críticamente de las propiedades termoelásticas y físicas de la muestra. Al enfocar el haz de luz sobre ésta, algunas de estas propiedades pueden ser medidas localmente y, por lo tanto, al realizar un escaneo por medio del haz de luz, se puede obtener una serie de valores que definan la propiedad a estudiar dentro de la muestra.

La generación de pulsos fotoacústicos es especialmente buena para generar ondas acústicas de alta amplitud. La eficiencia de esta generación debida a la expansión termoelástica de la muestra se incrementa linealmente con la absorción óptica para el caso de pequeñas absorciones. Es por esto que los láseres pulsados intensos tienen una mucho mayor eficiencia en la generación de ondas acústicas que las fuentes de luz continuas.

En lo que se refiere a la onda, la longitud del pulso fotoacústico en el material ( $t_a$ ) esta relacionada con la duración del pulso láser ( $t_L$ ) y el “tiempo de transito acústico” ( $t_t$ ), que es definido como el tiempo de propagación de la onda acústica a través de la longitud de la fuente:  $t_a \approx (t_L^2 + t_t^2)^{1/2}$ . Normalmente  $t_t$  es despreciable en el orden de los picosegundos.

Como se puede observar en las gráficas de las muestras, a cada reflexión del pulso principal (es decir, cada vez que debe recorrer una mayor distancia de propagación en la muestra) éste se ensancha más debido al fenómeno de absorción dependiente de la frecuencia. Un buen ejemplo de esto es el caso del acero en el cual se espera que altos componentes de Fourier sean absorbidos con mayor fuerza. Los componentes de Fourier representan la aportación de cada frecuencia a la formación de un pulso. Por lo que un alto componente de Fourier define una frecuencia dominante en el pulso, es decir, la frecuencia que da al láser su color.

### III. PROPAGACION DE LA ONDA FOTOACÚSTICA Y CONSTANTES ELÁSTICAS

La teoría de la propagación para ondas ultrasónicas en sólidos es complicada para el caso de pulsos cortos donde las ondas experimentan grandes cantidades de reflexión, refracción y difracción [5,2]. Y aunque, como se verá a continuación, ya existen soluciones analíticas y numéricas para la propagación de ondas elásticas en cuerpos infinitos (cuerpos sin fronteras), espacios medios o cuerpos semi-infinitos (donde se tiene una frontera únicamente) y placas infinitas (estas son cuerpos con dos fronteras) no existen más que aproximaciones para cuerpos más complejos, es decir, cuerpos con más de dos fronteras. Los mayores efectos de las fronteras son los siguientes:

- Modificación del campo de esfuerzos asociado con la fuente y situado en una frontera.
- Reflexión en la frontera, que conlleva un cambio en la amplitud y la fase. E incluso si se trata de dos fronteras se puede producir una serie infinita de ondas.
- Conversión de la energía de la onda elástica en la frontera hacia otro tipo de método de propagación de energía en el material.
- Transmisión a través de la frontera a un segundo medio donde existirá refracción.
- La generación de ondas superficiales que se propagarán a través de la frontera.
- Pérdidas por atenuación de la onda producida en impurezas en las fronteras.

Cuando una fuerza es aplicada sobre un cuerpo, su acción no se transmite instantáneamente a todo el cuerpo.

Ondas de esfuerzo y deformación radian desde la zona que se encuentra bajo el efecto de la fuerza con velocidades finitas de propagación.

En este caso de una carga súbita sobre un cuerpo es necesario cambiar las ecuaciones de equilibrio por ecuaciones de movimiento como la ecuación de Navier.

Para poder construir la ecuación de movimiento de un medio elástico e isotropo es necesario igualar el producto de la aceleración ( $\ddot{u}$ ) y la densidad del cuerpo ( $\rho$ ) con la fuerza del esfuerzo interno del mismo ( $ds_{ik}/dx_k$ ). Esto es:

$$\rho \ddot{u} = (\lambda + G)\nabla \text{div}(u) + G\nabla^2 u + \rho b_i \dots\dots\dots \text{Ecuación de Navier}$$

Donde  $\rho$  es la densidad,  $\lambda$  es una de las constantes de lame,  $G$  se refiere al módulo cortante y  $\beta_i$  a las fuerzas de cuerpo. Debido a que todas las deformaciones consideradas pequeñas y los movimientos considerados por la teoría de elasticidad son pequeñas oscilaciones elásticas o ondas elásticas.

Cuando una perturbación es producida en un punto de medio elástico, ondas elásticas radian de este punto en todas las direcciones; estas ondas pueden ser divididas en dos tipos principales. Si se considera que todas sus partículas se mueven paralelamente a la dirección de la onda de propagación son llamadas ondas longitudinales y si se mueven perpendicularmente a la dirección de propagación son llamadas ondas transversales.

Para el caso de las ondas transversales y considerando que no existen fuerzas de cuerpo ( $\beta_i=0$ ), se puede desarrollar la ecuación de Navier al asumir que la deformación producida por las ondas es tal que la expansión de volumen en el cuerpo es cero, de esta forma:

$$\rho \frac{d^2 u}{dt^2} = G\nabla^2 u$$

Mientras que para el caso de las ondas longitudinales se asume que las deformaciones producidas por las ondas no están acompañadas por rotación, lo que nos lleva a que  $\nabla \text{div}(u) = \nabla^2 u$  y por lo tanto:

$$\mathbf{r} \frac{d^2 u}{dt^2} = (\mathbf{I} + 2\mathbf{G}) \nabla^2 u$$

De esta forma se puede llegar a que:

$$c_l^2 = \frac{\mathbf{I} + 2\mathbf{G}}{\mathbf{r}} \quad \text{y} \quad c_t^2 = \frac{\mathbf{G}}{\mathbf{r}}$$

Donde  $c_l$  es la velocidad de propagación de la onda longitudinal, y  $c_t$  es la velocidad de propagación de la onda transversal. Ahora bien, al sustituir el valor de las constantes de Lamé por su valor en términos de el módulo de Young ( $E$ ) y el módulo de Poisson ( $\mathbf{u}$ ).

$$c_l^2 = \frac{E(1-\mathbf{u})}{\mathbf{r}(1+\mathbf{u})(1-2\mathbf{u})} \quad \text{y} \quad c_t^2 = \frac{E}{2\mathbf{r}(1+\mathbf{u})}$$

Por medio de estas dos ecuaciones podemos llegar a que el módulo de Poisson se puede reescribir en términos de la velocidad de la onda longitudinal y transversal como:

$$\mathbf{u} = \frac{\left[ \frac{c_l}{c_t} \right]^2 - 2}{2 \left( \left[ \frac{c_l}{c_t} \right]^2 - 1 \right)}, \quad \text{por lo que nombrando a } \frac{c_l}{c_t} \text{ como } K \text{ se puede llegar a la}$$

ecuación:

$$E = \frac{\mathbf{r}(3K^2 - 4)c_t^2}{(K^2 - 1)}$$

que es la ecuación que usaremos para evaluar el módulo de Young mas adelante.

Los calentamientos fototérmicos dados por la absorción de un haz láser de excitación por el medio, generan además de las ondas longitudinales y transversales un tercer tipo de ondas llamadas de superficie. Estas son ondas elásticas que se propagan cerca del superficie del medio sin siquiera penetrar dentro de el. Son las llamadas ondas de Rayleigh. Sin embargo, estas ondas superficiales dependen y se expresan en función de la amplitud y velocidad de propagación de las ondas longitudinales y transversales de volumen en el medio.



## IV. TRABAJO EXPERIMENTAL

### IV.1. MATERIAL DE LAS MUESTRAS Y CARACTERÍSTICAS DEL LÁSER

Las muestras utilizadas en esta tesis fueron preparadas por Q.F.B. Josefina Graciela Ancona León en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M [17].

Se prepararon 5 muestras circulares de cada copolímero, con un diámetro aproximado de 7 mm y 1.24 mm de espesor. Para polimerizar las muestras de esas dimensiones se uso 1 molde: un anillo de cera dental con un grosor de 1.24 mm.

Dentro de las muestras utilizadas en esta investigación se ha mezclado el Bis-GMA con el Si(Bis-GMA) en 11 diferentes proporciones (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) y estas mezclas a su vez se han mezclado con 30% en peso de TEG-DMA ya que como se ha reportado anteriormente es la mejor proporción para mezclar un monómero con el TEG-DMA.

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, 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, 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, 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 tetrametilánilina (TMA).

Cada mezcla de copolímeros de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w se preparaba fresca, se protegió de la luz y se mantuvo en un baño de hielo hasta el momento en que se procedía a su fotopolimerización a temperatura ambiente.

En el caso específico de este trabajo las ondas ultrasónicas son generadas sobre la superficie de la muestra aplicando pulsos láser por medio de un láser Nd: YAG con una longitud de onda de  $\lambda=532$  nm,  $\tau=12$  ns y  $E=20$  J/cm<sup>2</sup> a una frecuencia de 10 Hz. Este es un láser comercial con mucha aplicación y la posibilidad de un bajo índice de repeticiones.

#### IV.2. MEDICIÓN DE DENSIDADES

La técnica de picnometría se emplea por los experimentadores para determinar la densidad de diferentes muestras pequeñas en base a la relación entre la densidad y volumen de la muestra y la densidad y volumen del agua, de tal forma que se cumpla el principio de Arquímedes para encontrar el volumen de la muestra en base a la masa de agua. Un picnómetro es un frasco pequeño con una tapa esmerilada perforada por un tubo capilar.

El procedimiento empleado se describe ahora:

Primero es necesario preparar los instrumentos a emplear, es decir, limpiar los picnómetros, estabilizar la balanza analítica, y tomar una medición de la temperatura de trabajo. Así mismo hay que recalcar que es muy importante el uso de guantes ya que si se toca al picnómetro con las manos se deposita grasa capaz de alterar las mediciones.

Una vez listo esto se deberá proceder a pesar un picnómetro en la balanza analítica. El picnómetro deberá encontrarse seco y con su tapón en las mismas condiciones. Se debe de registrar entonces el valor medido como  $m_1$ .

El siguiente paso es colocar la muestra de masa conocida en el picnómetro y pesarse en la balanza analítica con el tapón. Igual que en el paso anterior, ambos deberán estar secos y el valor medido debe de registrarse como  $m_2$ .

Ahora deberá sacarse la muestra de nuevo con pinzas y llenarse el picnómetro con agua destilada al rizado por medio de una pizeta. Entonces se deberá colocar el tapón y secarse el picnómetro ya que al colocar el tapón parte del agua se derramara. Una vez seco el picnómetro se deberá proceder a pesarlo de nuevo en la balanza analítica y a registrar el valor medido como  $m_3$ . El picnómetro se debe secar entre cada medición.

Por último se deberá colocar la muestra en el picnómetro, que ahora tendrá agua, con pinzas asegurándose que la muestra llegue al fondo del picnómetro. Entonces se deberá volver a llenar al rizado al mismo. Será necesario colocar el tapón de nuevo y secar el picnómetro al haberse derramado el agua. Una vez esto listo se debe pesar por ultima vez al picnómetro y registrarse el valor como  $m_4$ . Una vez acabado esto se deberá volver a lavar y secar el picnómetro en la estufa.

Esto corresponderá a una sola medida de densidad de las cuales se deberán realizar al menos 5 por cada muestra hasta alcanzar un valor aceptable en la varianza de los valores. Es importante para los experimentadores cuidar que en

las pruebas que requieren el picnómetro lleno de agua no existan burbujas ya que estas generaran datos erróneos aun siendo estas muy pequeñas.

Con estos valores se calculara la densidad de acuerdo a la relación empírica

$$\text{siguiente: } r = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \dots\dots\dots (I)$$

Una vez obtenidos los valores necesarios se deberá obtener el promedio y la desviación estándar para cada medida ( $m_1, m_2, m_3, m_4$ ) de tal forma que

$m_i = \bar{m}_i \pm s(m_i)$ . El promedio se calcula como  $\bar{m} = \frac{\sum m_i}{n}$  y la desviación

estándar de cada uno de estos se calculara como  $s(m_i) = \sqrt{\frac{\sum (\bar{m}_i - m_i)^2}{n - 1}}$ .

Con estos datos promediados se calculara la densidad promedio de cada muestra de acuerdo a la ecuación I. Mientras que su desviación estándar se calculara por medio de la siguiente función utilizada para encontrar la mejor

desviación estándar para una medida indirecta:  $s(r) = \sqrt{\sum \left[ \frac{dr}{dm_i} S_A(m_i) \right]^2}$  donde

$$S_A(m_i) = \frac{s(m_i)}{\sqrt{n}}$$

Una vez con los resultados para cada una de las muestras se pretende realizar un promedio por mezcla obteniendo así un valor aproximado de la densidad real de cada mezcla y obteniendo además la desviación estándar promedio de cada mezcla (Tabla V.1).

### IV.3. METODOLOGIA PARA LA ADQUISICION DE SEÑALES FOTOACÚSTICAS

En este trabajo se utilizó el efecto fotoacústico como generador de ondas ultrasónicas para estudiar el módulo de elasticidad. Se puede observar en la figura IV.1 un diagrama de la configuración experimental.

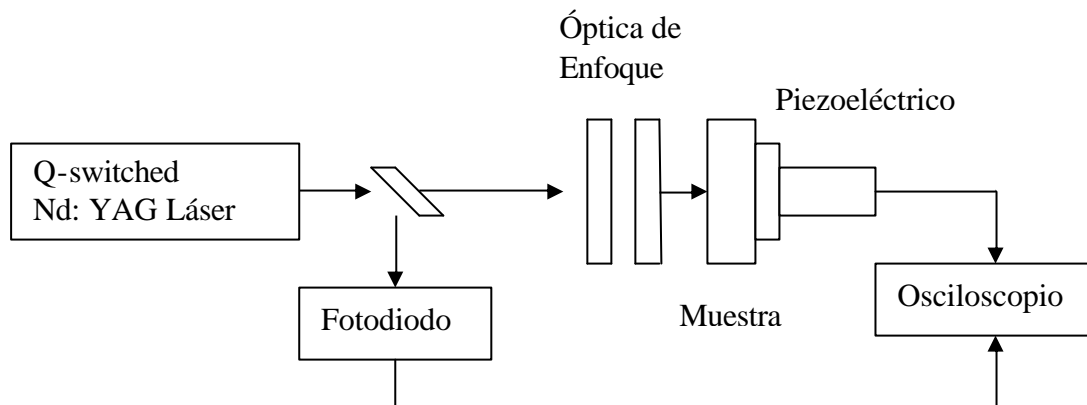


Figura IV.1. Esquema del diseño experimental para la obtención de las señales fotoacústicas de las muestras

Antes de realizar estas pruebas es necesario caracterizar las muestras en cuanto a sus dimensiones y peso, para realizar el análisis descrito a continuación. Las ondas fotoacústicas son generadas sobre la superficie anterior de la muestra, protegida por medio de papel aluminio anodizado unido a la muestra por medio de grasa de silicona (Sili-Tek) encargado de llenar los defectos superficiales, aplicando pulsos láser.

Un sensor piezoeléctrico es adherido con la misma grasa de silicona a la cara posterior de la muestra. La salida de voltaje del sensor es adquirida y registrada por medio del osciloscopio. Así mismo se deberá tomar una medición del sensor con el papel aluminio anodizado únicamente.

#### IV.4. MEDICION DEL TIEMPO DE ARRIBO Y CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO EN EL MATERIAL

El siguiente parámetro utilizado para a medir es la velocidad del sonido en las muestras. Una vez que el láser ha impactado sobre la muestra y comienza la generación de las ondas ultrasónicas longitudinales, transversales y superficiales en la misma, estas son recibidas por un sensor piezoeléctrico que manda una señal al osciloscopio.

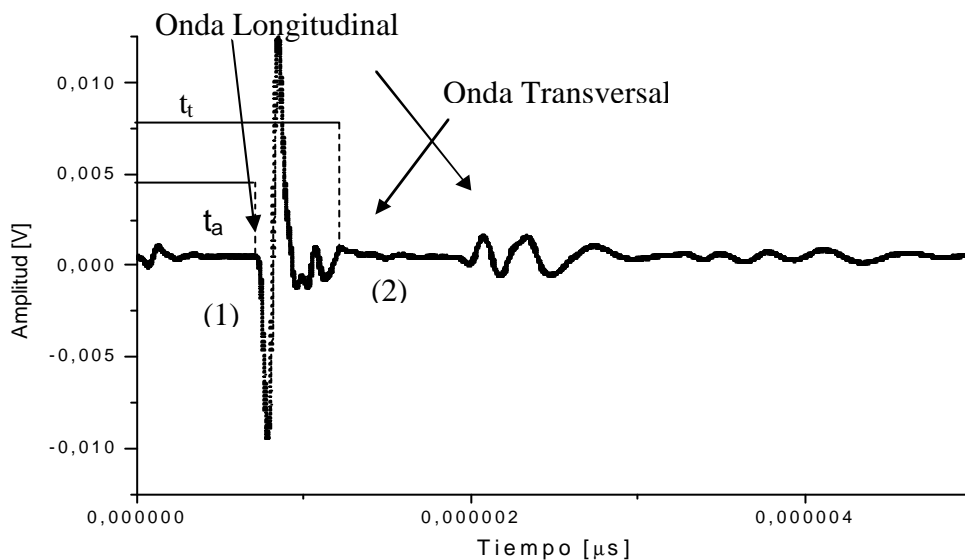


Figura IV.2. Ejemplo de grafica de la onda ultrasónica,  $t_a$  es el tiempo de arribo de la onda longitudinal y  $t_t$  es el tiempo de arribo transversal.

El resultado de esta señal es parecido a la gráfica en la figura IV.2. Gráficas como esta fueron obtenidas para cada una de las muestras, y sobre ellas se trabajaron los siguientes pasos de la experimentación. Primero fue necesario obtener en ésta el tiempo de arribo de la onda longitudinal.

Este tiempo es en la gráfica el punto donde comienza a caer la señal (punto (1)) y es a su vez el tiempo que tomo a la onda atravesar la muestra y llegar al sensor.

Al haber sido utilizado una hoja de papel aluminio anodizado es necesario restar el tiempo de arribo de este. A partir de este punto la onda elástica comienza a propagarse a través de la muestra para más tarde “rebotar” en esta pared (figura IV.3.) y regresar mas tarde de manera mas amortiguada.

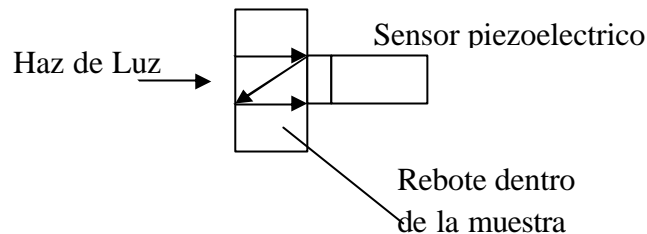


Figura IV.3. Diagrama del “Rebote” de la onda

Este rebote y el amortiguamiento que experimenta la onda dentro de la muestra generan ondas amortiguadas en la figura recibida, pero que conservan las características de las ondas originales como son las crestas y valles de estos.

También es necesario obtener el tiempo de arribo de la onda transversal que llega a su vez al sensor piezoeléctrico (punto (2)). Estas se distinguen al ser ondas con una amplitud mucho menor que las longitudinales y que se repiten al igual que estas en la grafica después de “rebotar” en la pared de la muestra y volver al sensor. A este tiempo también deberá restársele el tiempo de arribo del papel. Los resultados de estas pruebas y sus desviaciones estándar se encuentran en la tabla V.2.

#### IV.5. MÓDULO DE YOUNG, CORTANTE Y RELACIÓN DE POISSON

Una vez conocidos los parámetros de velocidad del sonido en el material, y la densidad del mismo (como se vio anteriormente) se llega al momento de calcular el módulo de Young para cada una de las muestras.

Esto se realiza utilizando la ecuación básica para la propagación de las ondas elásticas en un medio, es decir,  $E = \rho c_t^2 \frac{(3K^2 - 4)}{(K^2 - 1)}$ , donde  $K = \frac{c_l}{c_t}$  [2].

Así mismo se calcula la desviación estándar de cada uno de estos valores por medio de la ecuación:

$$s(E) = \sqrt{\left[ \frac{s(\rho)}{\sqrt{n}} c_t^2 \frac{(3K^2 - 4)}{(K^2 - 1)} \right]^2 + \left[ 2 \frac{s(c_t)}{\sqrt{n}} \rho c_t \frac{(3K^2 - 4)}{(K^2 - 1)} \right]^2 + \left[ \frac{s(K)}{\sqrt{n}} \rho c_t^2 \frac{2K}{(K^4 - 2K^2 + 1)} \right]^2}$$

Esta se considera como el error aleatorio del experimento y se observa para cada una de las muestras. Hay que recordar que el error azaroso es aquel que puede ser estimado al repetir un experimento y que representa la oscilación aleatoria de los valores obtenidos alrededor del valor medio. Los resultados del módulo de Young para cada muestra están contenidas en la tabla II.1.5.1.

El módulo cortante se calcula por medio de la ecuación  $G = c_t^2 \rho$  y la relación

$$\text{de Poisson por medio de } \nu = \frac{2 - K^2}{2 - 2K^2}.$$



## V. RESULTADOS

### V.1. DENSIDAD

Los resultados para las densidades presentados en la tabla V.1. se resumen en la Figura V.1. Se observa que las densidades tienden a disminuir conforme disminuye la concentración de Bis-GMA en la mezcla, sin embargo en la cercanía de la concentración [50/50] de Si (Bis-GMA)/Bis-GMA se puede apreciar un pico de densidad.

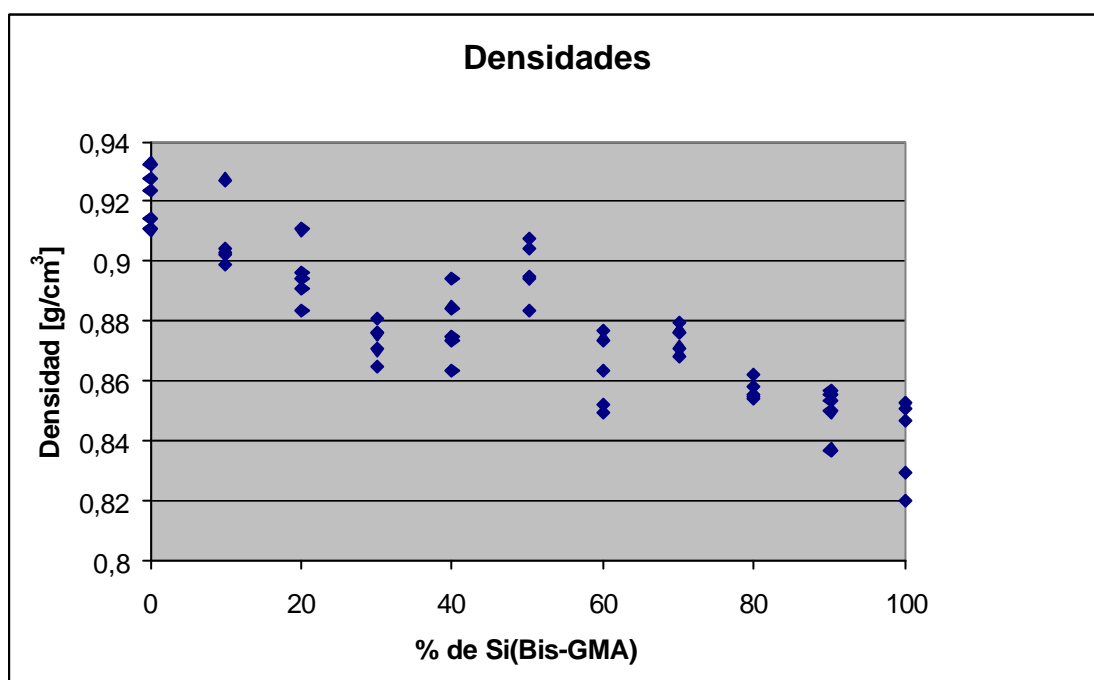


Figura V.1. Grafica de densidades vs. Concentración de Si (BIS-GMA)

Para poder encontrar una explicación a este pico de densidad se observaron los resultados de investigaciones anteriores con respecto a la capacidad de encogimiento de estas mezclas. En la referencia [17] se reporta que este porcentaje de encogimiento aumenta conforme aumenta la concentración de Si(Bis-GMA) hasta llegar a un máximo en la concentración [50/50] (figura V.2). Esto significa que al encogerse más el monómero al polimerizar en esta concentración será necesaria una mayor masa para poder conseguir las mismas dimensiones que las demás muestras. Lo que puede explicar el pico observado en la grafica de densidades.

Tabla V.1. Resultados de Densidad para cada Muestra

Muestra	Densidad [Kg/m <sup>3</sup> ]	Desviación Estándar [Kg/m <sup>3</sup> ]
0-100-2	923,25	6,25
0-100-3	910,73	6,64
0-100-4	932,34	2,77
0-100-5	927,94	6,13
0-100-6	914,54	4,14
10-90-2	902,05	6,11
10-90-3	898,94	4,22
10-90-4	903,14	6,49
10-90-5	927,28	38,09
10-90-6	903,95	2,51
20-80-2	893,89	5,88
20-80-3	895,98	4,81
20-80-4	910,75	6,35
20-80-5	883,50	6,79
20-80-6	891,05	3,74
30-70-2	864,78	8,42
30-70-3	880,84	3,14
30-70-4	876,02	9,15
30-70-5	870,78	10,96
30-70-6	876,05	10,95
40-60-2	874,63	6,12
40-60-3	863,52	7,74
40-60-4	884,28	11,19
40-60-5	873,76	8,68
40-60-6	893,81	8,25
50-50-2	907,30	7,97
50-50-3	904,02	4,72
50-50-4	894,07	7,43
50-50-5	894,36	3,87
50-50-6	883,36	5,99
60-40-2	863,58	4,17
60-40-3	876,81	3,40
60-40-4	851,76	6,22
60-40-5	848,98	3,99
60-40-6	873,84	2,88
70-30-2	879,35	2,65
70-30-3	868,30	3,08
70-30-4	876,45	5,31
70-30-5	871,09	4,75
70-30-6	876,32	3,31
80-20-3	854,32	4,76
80-20-4	861,93	3,24
80-20-5	854,99	3,65
80-20-6	854,00	3,42
80-20-8	858,49	4,11
90-10-2	856,59	3,79
90-10-3	853,34	5,11
90-10-4	855,42	4,84
90-10-5	849,58	6,37
90-10-6	836,84	6,18
100-0-2	852,58	4,88
100-0-3	846,45	6,48
100-0-4	850,63	3,65
100-0-5	829,49	4,87
100-0-6	819,80	8,03

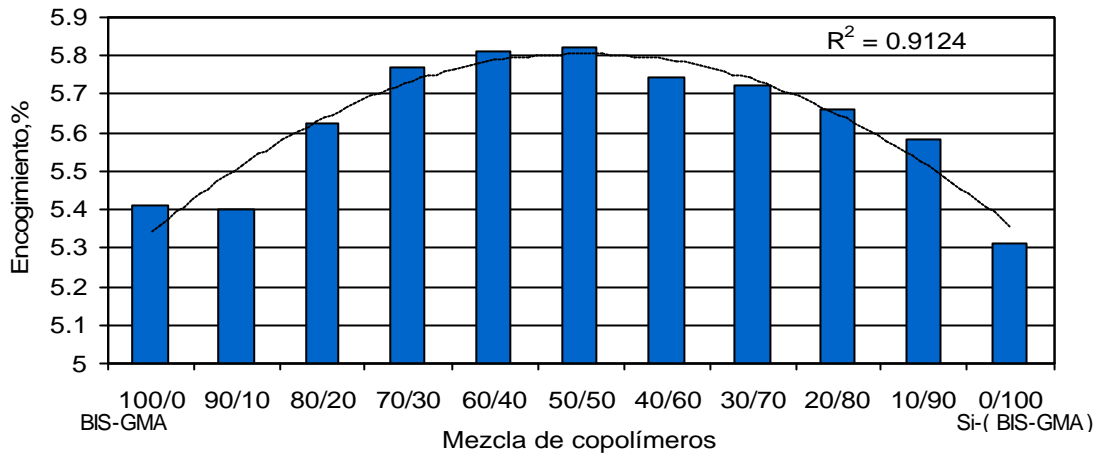


Figura V.2. Porcentaje de encogimiento de los copolímeros obtenidos de [BIS-GMA/Si-(BIS-GMA)]/TEGDMA, 70/30% w/w. (referencia [17])

## V.2. TIEMPOS DE ARRIBO Y VELOCIDADES DEL SONIDO

En la tabla V.2 se reportan los tiempos de arribo y las velocidades de onda obtenidas por medio de la técnica fotoacústica para cada una de las muestras. En estos resultados se puede observar la tendencia de cada una de las muestras en términos de su velocidad de propagación tanto para ondas longitudinales como transversales, y se pueden diferenciar los resultados que claramente escapan a la media en cada concentración.

## V.3. MÓDULO DE YOUNG, MÓDULO DE RIGIDEZ A CORTE Y RELACIÓN DE POISSON

Los resultados obtenidos para estas propiedades mecánicas se encuentran en la tabla V.3.

Tabla V.2. Tiempos de arribo y velocidades de las ondas elásticas

muestra	Espesor [mm] +- 0.005 [mm]	$t_a$ [s] +- 0.005E-7 [s]	$C_{long}$ [m/s]	$\sigma_{long}$ [m/s]	$t_{trans}$ [s] +- 0.005E-7 [s]	$C_{trans}$ [m/s]	$\sigma_{ctrans}$ [m/s]
0-100-2	1,19	6E-07	1995,31	8,55	1,11E-06	1075,17	4,54
0-100-3	1,25	6,9E-07	1800,12	7,32	1,49E-06	838,81	3,37
0-100-4	1,21	6,9E-07	1742,51	7,31	1,5E-06	808,34	3,35
0-100-5	1,24	6,6E-07	1871,98	7,68	1,45E-06	854,58	3,46
0-100-6	1,34	7,4E-07	1809,83	6,86	1,48E-06	904,92	3,39
10-90-2	1,36	7,5E-07	1822,08	6,81	1,42E-06	957,01	3,53
10-90-3	1,23	5,9E-07	2083,33	8,65	1E-06	1226,44	5,02
10-90-4	1,23	6,2E-07	1989,00	8,24	1,44E-06	854,34	3,49
10-90-5	1,26	6,2E-07	2037,52	8,25	1,36E-06	926,13	3,69
10-90-6	1,22	6E-07	2025,23	8,47	1,54E-06	793,55	3,26
20-80-2	1,24	6,5E-07	1894,87	7,78	1,6E-06	774,37	3,13
20-80-3	1,25	6,2E-07	2021,35	8,25	1,43E-06	872,91	3,50
20-80-4	1,45	6,8E-07	2124,85	7,49	1,68E-06	864,28	2,99
20-80-5	1,31	6,7E-07	1942,47	7,55	1,64E-06	798,73	3,06
20-80-6	1,28	5,7E-07	2244,04	8,98	1,53E-06	836,60	3,28
30-70-2	1,22	5,5E-07	2216,57	9,30	1,08E-06	1127,65	4,65
30-70-3	1,24	5,8E-07	2143,85	8,84	1,19E-06	1044,39	4,23
30-70-4	1,23	5,9E-07	2069,31	8,59	1,15E-06	1072,74	4,39
30-70-5	1,28	7,2E-07	1781,74	7,07	1,51E-06	844,94	3,31
30-70-6	1,27	6,2E-07	2040,49	8,20	1,16E-06	1093,88	4,33
40-60-2	1,21	5,6E-07	2166,91	9,16	1,1E-06	1095,42	4,55
40-60-3	1,24	5,8E-07	2143,85	8,84	1,22E-06	1018,48	4,13
40-60-4	1,23	5,7E-07	2163,97	9,00	1,18E-06	1040,96	4,25
40-60-5	1,23	6,1E-07	2025,02	8,40	1,35E-06	913,82	3,73
40-60-6	1,23	5,8E-07	2137,64	8,89	1,19E-06	1031,01	4,21
50-50-2	1,25	5,5E-07	2271,08	9,32	1,02E-06	1222,97	4,93
50-50-3	1,28	6E-07	2124,83	8,49	1,33E-06	962,12	3,78
50-50-4	1,31	5,6E-07	2345,99	9,20	1,41E-06	929,41	3,56
50-50-5	1,31	5,9E-07	2218,83	8,67	1,26E-06	1040,59	3,99
60-40-2	1,2	5,5E-07	2180,23	9,30	1,25E-06	958,93	4,01
60-40-3	1,2	5,8E-07	2060,44	8,77	1,33E-06	900,77	3,77
60-40-4	1,25	5,8E-07	2168,63	8,88	1,5E-06	835,56	3,35
60-40-5	1,22	5,7E-07	2123,96	8,90	1,33E-06	919,23	3,78
60-40-6	1,23	5,9E-07	2079,81	8,64	1,42E-06	863,46	3,52
70-30-2	1,26	6E-07	2112,68	8,57	1,32E-06	952,45	3,80
70-30-3	1,24	6,1E-07	2048,23	8,43	1,35E-06	916,48	3,71
70-30-4	1,26	5,9E-07	2134,15	8,66	1,36E-06	924,43	3,68
70-30-5	1,26	5,3E-07	2398,17	9,79	1,19E-06	1054,48	4,21
70-30-6	1,24	5,6E-07	2220,63	9,17	1,37E-06	906,43	3,67
80-20-3	1,24	5,8E-07	2129,12	8,78	1,3E-06	950,85	3,85
80-20-4	1,32	5,7E-07	2334,63	9,08	1,29E-06	1024,05	3,90
80-20-5	1,31	5,6E-07	2329,30	9,13	1,28E-06	1022,24	3,92
80-20-6	1,24	6,1E-07	2031,45	8,36	1,33E-06	932,05	3,77
80-20-8	1,28	5,8E-07	2197,80	8,79	1,33E-06	962,12	3,78
90-10-2	1,24	5,2E-07	2396,60	9,94	1,25E-06	991,84	4,02
90-10-3	1,24	5,7E-07	2166,32	8,94	1,2E-06	1031,27	4,18
90-10-4	1,26	4,9E-07	2548,54	10,44	1,22E-06	1028,57	4,10
90-10-5	1,25	5,1E-07	2468,40	10,17	1,19E-06	1052,72	4,23
90-10-6	1,3	6E-07	2150,89	8,46	1,41E-06	922,31	3,56
100-0-2	1,23	5,8E-07	2126,56	8,84	1,23E-06	997,97	4,08
100-0-3	1,3	5,6E-07	2307,42	9,11	1,35E-06	966,18	3,73
100-0-4	1,24	5,3E-07	2324,71	9,62	1,28E-06	967,62	3,92
100-0-5	1,25	5,3E-07	2374,62	9,76	1,29E-06	969,74	3,90
100-0-6	1,29	6,1E-07	2120,32	8,40	1,22E-06	1053,06	4,10

Tabla V.3. Resultados del Módulo de rigidez a corte (G), el Módulo de Young (E), y la relación de Poisson ( $\nu$ )

	G [GPa]	E [GPa]	$\sigma_E$ [GPa]	$\nu$
0-100-2	1,070	2,77	0,0080	0,30
0-100-3	0,641	1,74	0,0191	0,36
0-100-4	0,609	1,66	0,0148	0,36
0-100-5	0,678	1,85	0,0196	0,37
0-100-6	0,749	2,00	0,0178	0,33
10-90-2	0,826	2,16	0,0222	0,31
10-90-3	1,350	3,34	0,0340	0,23
10-90-4	0,659	1,83	0,0200	0,39
10-90-5	0,795	2,18	0,0912	0,37
10-90-6	0,569	1,60	0,0140	0,41
20-80-2	0,536	1,50	0,0157	0,40
20-80-3	0,683	1,89	0,0184	0,39
20-80-4	0,680	1,91	0,0188	0,40
20-80-5	0,564	1,58	0,0172	0,40
20-80-6	0,624	1,77	0,0158	0,42
30-70-2	1,100	2,91	0,0377	0,33
30-70-3	0,961	2,58	0,0233	0,34
30-70-4	1,010	2,65	0,0357	0,32
30-70-5	0,622	1,68	0,0251	0,35
30-70-6	1,050	2,72	0,0408	0,30
40-60-2	1,050	2,79	0,0308	0,33
40-60-3	0,896	2,43	0,0296	0,35
40-60-4	0,958	2,59	0,0392	0,35
40-60-5	0,730	2,00	0,0259	0,37
40-60-6	0,950	2,56	0,0319	0,35
50-50-2	1,360	3,52	0,0429	0,30
50-50-3	0,837	2,29	0,0218	0,37
50-50-4	0,772	2,17	0,0246	0,41
50-50-5	0,968	2,63	0,0235	0,36
60-40-2	0,794	2,19	0,0214	0,38
60-40-3	0,711	1,97	0,0183	0,38
60-40-4	0,595	1,68	0,0183	0,41
60-40-5	0,717	1,99	0,0190	0,38
60-40-6	0,652	1,82	0,0161	0,40
70-30-2	0,798	2,19	0,0189	0,37
70-30-3	0,729	2,01	0,0179	0,37
70-30-4	0,749	2,07	0,0209	0,38
70-30-5	0,969	2,67	0,0261	0,38
70-30-6	0,720	2,02	0,0181	0,40
80-20-3	0,772	2,12	0,0211	0,38
80-20-4	0,904	2,50	0,0214	0,38
80-20-5	0,893	2,47	0,0219	0,38
80-20-6	0,742	2,03	0,0185	0,37
80-20-8	0,795	2,20	0,0204	0,38
90-10-2	0,843	2,35	0,0219	0,40
90-10-3	0,908	2,46	0,0251	0,35
90-10-4	0,905	2,54	0,0249	0,40
90-10-5	0,942	2,62	0,0289	0,39
90-10-6	0,712	1,98	0,0212	0,39
100-0-2	0,849	2,31	0,0233	0,36
100-0-3	0,790	2,20	0,0241	0,39
100-0-4	0,796	2,22	0,0205	0,40
100-0-5	0,780	2,18	0,0218	0,40
100-0-6	0,909	2,43	0,0307	0,34

El promedio de los valores de módulo de elasticidad obtenidos en este trabajo se encuentra reflejado en la tabla V.4, donde se desecharon los resultados con módulos de Poisson muy alejados de la media y se obtuvieron las desviaciones estándar de estos (tabla V.4).

Tabla V.4. Resultados promedio del módulo de Young, módulo cortante, y relación de Poisson

Muestras	E [GPa]	$\sigma_E$ [GPa]	G [GPa]	$\sigma_G$ [GPa]	$\nu$	$\sigma_\nu$
0-100	1,75	0,097	0,643	0,0343	0,364194	0,003697
10-90	2,06	0,198	0,760	0,0888	0,3554	0,040638
20-80	1,66	0,207	0,594	0,0779	0,394463	0,007902
30-70	2,65	0,069	0,101	0,0438	0,319672	0,023222
40-60	2,65	0,124	0,986	0,0552	0,342084	0,011896
50-50	2,37	0,238	0,859	0,1000	0,378996	0,024916
60-40	1,88	0,171	0,674	0,0692	0,393152	0,017107
70-30	2,09	0,088	0,756	0,0393	0,385669	0,013827
80-20	2,27	0,197	0,824	0,0704	0,379261	0,003327
90-10	2,48	0,132	0,897	0,0502	0,379663	0,023005
100-0	2,24	0,055	0,812	0,0324	0,382567	0,020612

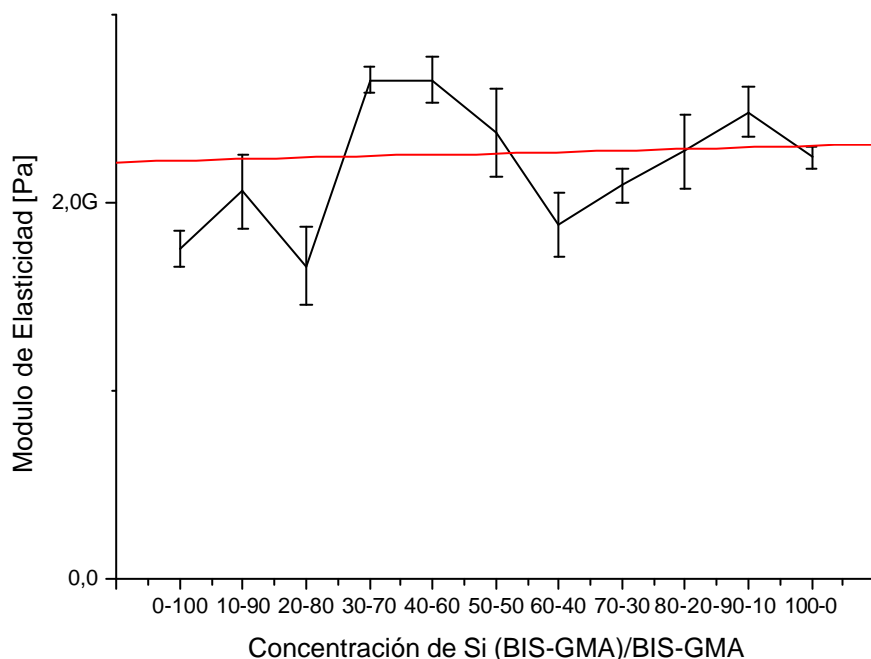


Figura V.3. Módulos de Young promedio vs. concentraciones de Si (BIS-GMA/BIS-GMA)

La gráfica (Figura V.3.) muestra el comportamiento del módulo de Young promedio para cada una de las concentraciones en las muestras, y a una escala mayor puede ajustarse a una recta con pendiente positiva, lo que muestra una tendencia en este último. Sin embargo, con base en los resultados, se puede apreciar que los valores máximos en el módulo de elasticidad no se encuentran en la concentración máxima de Si (BIS-GMA) como predice el ajuste sino entre las concentraciones 60/40 y 50/50 de BIS-GMA/Si (BIS-GMA). Ya se había mencionado antes que en la concentración 50/50 hay un pico en la densidad por lo que procederemos a comparar directamente los resultados de módulo de Young en función de la densidad (figura V.4). Se puede apreciar que las concentraciones con mayores valores en el módulo de Young se encuentran en el valle en la gráfica de densidades.

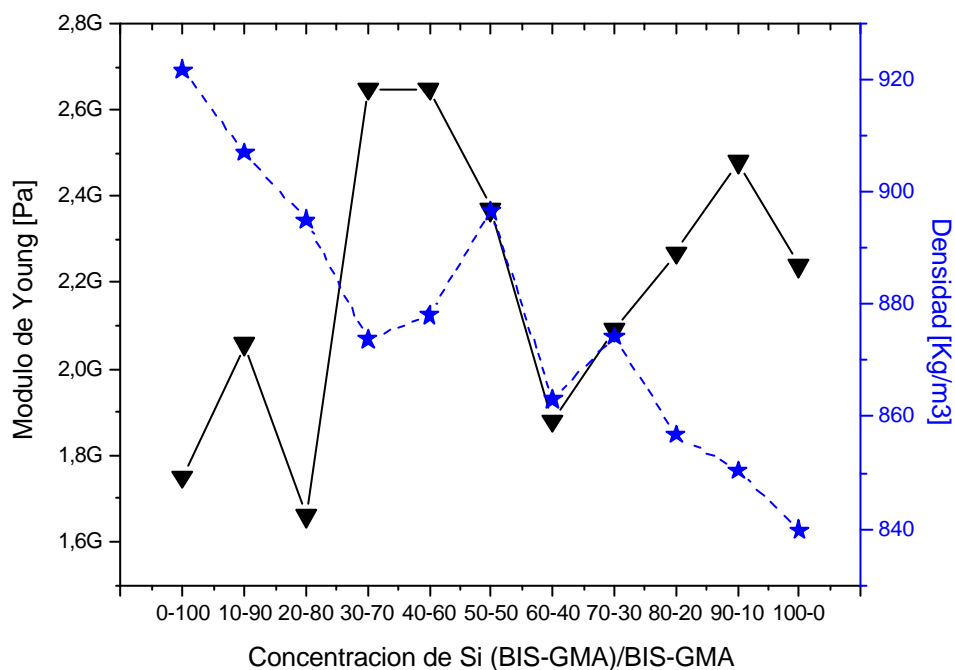


Figura V.4. Comparación entre las gráficas de densidad (estrella) y módulo de Young (triángulo) con respecto a la concentración de Si (BIS-GMA)/BIS-GMA

## VI. DISCUSIÓN

Una vez obtenidos estos resultados es necesario encontrar las causas de las variaciones de estos con respecto a su media. Hay que recordar que el desarrollo actual de las resinas dentales esta enfocado a incrementar el tiempo de permanencia de las propiedades iniciales del implante así como en una mas sencilla aplicación del mismo.

Es en los resultados donde se observa que éstas pueden atribuirse en parte a la irregularidad en las dimensiones y forma de cada muestra mientras que otra causa probable se encuentra en el método de polimerización y en que cada muestra se polimerizó por separado. Por ultimo se puede hablar de irregularidades en la densidad de las muestras ya que variaciones en su densidad afectan los resultados del módulo de Young y pueden provenir de microburbujas de aire que se hayan filtrado en las muestras durante la polimerización. De manera que se puedan reducir estas variaciones al eliminar la mayoría de las posibles causas se recomienda polimerizar una cantidad grande de resina para cada proporción de Bis-GMA/Si(Bis-GMA) y cortar entonces cada muestra con un mismo troquel.

Otro punto de discusión se refiere a la comparación de los resultados obtenidos para el módulo de Young en esta investigación y aquellos obtenidos en otros trabajos, sin embargo, debido a la falta de información en la literatura sobre las propiedades de muestras con diferentes concentraciones de Si (Bis-GMA)/Bis-GMA el resultado que sienta la pauta para una comparación es el de las muestras de concentración [0/100] donde solo existe Bis-GMA en 70% y TEGDMA en 30%. En éste caso el módulo de Young obtenido en esta investigación para esa concentración es en extremo parecido al encontrado por Sideridou et al. [12] en su artículo "Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins" en el cual se cálculo el módulo de elasticidad por medio de la flexión de una barra en cantiliver de el mismo material, donde los investigadores obtuvieron un resultado de 1,78 [Gpa] en este módulo de elasticidad, comparado con el 1,75 [GPa] obtenido aquí.



## VII. CONCLUSIONES

La técnica fotoacústica (PA) utilizada en esta investigación mostró ser muy útil dado su carácter no destructivo, sin embargo no es común su uso mas allá que en el caso de los investigadores especializados en ésta área. La técnica resultó proveer la exactitud adecuada para la medición de las constantes elásticas tales como son E, G y  $\nu$ .

Comparando los módulos de Young obtenidos en este trabajo con los medidos por medio de otro método para una resina Bis-GMA usada como contratipo [12] se observa que estos se encuentran en el mismo orden de magnitud y que al aumentar la proporción de Si(Bis-GMA) en nuestras resinas, estos módulos son aun mayores que los de la resina contratipo.

Las resinas preparadas para éste trabajo son competitivas en cuanto a sus propiedades mecánicas con aquellas encontradas comercialmente. Hay que recordar que el desarrollo actual de las resinas dentales esta enfocado a incrementar el tiempo de permanencia de las propiedades iniciales del implante así como en una mas sencilla aplicación del mismo. En este contexto, se estudia en diferentes laboratorios como disminuir los esfuerzos residuales de compresión y las microfisuras provenientes del encogimiento resultante de la polimerización [23, 24]. En estos trabajos se reporta que las resinas pueden utilizarse no solo en la elaboración de compómeros sino también como resinas de preparación para el diente a obturar, es decir, se colocan como una capa delgada en la superficie de la dentina, donde debido a su complianza permiten el reacomodo y deformación plástica al encogerse el compómero y por esto disminuyen los esfuerzos provenientes del encogimiento al polimerizar la muestra. Estas resinas normalmente tienen módulos de Young aproximados de 2.1 [GPa] lo cual encaja perfectamente para el caso de las muestras estudiadas aquí.

En este trabajo se presentó por primera vez, hasta donde se tiene conocimiento, la dependencia del módulo de Young para diferentes concentraciones de Bis-GMA/ Si(Bis-GMA) así como su relación con las densidades. Los resultados obtenidos son muy importantes para diseñar la muestra adecuada para uso dental teniendo en mente la conveniencia de que las densidades sean las correctas para evitar la concentración de esfuerzos y los módulos de Young admitan la posibilidad de reacomodo para evitar la formación de microfisuras. La elección adecuada de una concentración dependerá de la función de la resina ya sea como matriz del compómero o como resina de preparación. De especial interés son las resinas con concentración [50/50] y [60/40], que al tener valores intermedios del módulo de Young respecto a las otras concentraciones podrían ser especialmente versátiles. Esta afirmación requiere un análisis de otras propiedades relevantes no necesariamente mecánicas.

En investigaciones posteriores se deberán estudiar las propiedades térmicas de éstas resinas así como los cambios en sus propiedades actuales al realizar los cambios estructurales requeridos para cada aplicación, todo esto para poder completar el estudio de estos materiales. Hay que recordar que las propiedades de químicas y de superficie ya han sido estudiadas [17].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] “Theory of Elasticity: Course of Theoretical Physics”; Landau, L.D., Lifschitz, E.M.; Tercera Edición; Institute of Physical Problems, USSR Academy of Sciences, Moscow, USSR.
- [2] “Theory of Elasticity”; Timoshenko, S.P., Goodier, J.N.; Tercera Edición, International Student Edition; McGraw-Hill Book Company.
- [3] “Biomaterial Science: An introduction to materials in medicine”; Ratner, Buddy D., Hoffman, Allan S., Schoen, Frederick J., Lemons, Jack E.; Segunda Edición, Academic Press.
- [4] “Laser Ultrasonics: Techniques and Applications”; Scruby, C.B., Drain, L.E.; National Non-destructive Testing Centre, AEA Technology, Harwell Laboratory; 1999.
- [5] “Introduction to Elastic Wave Propagation”; Bedford, A., Drumheller, D.S.; John Wiley and Sons.
- [6] “Ultrasonic Absorption: An introduction to the theory of sound absorption and dispersion in Gases, Liquids and Solids”; Bhatia, A.B.; Dover Publication Inc; New York.
- [7] “Application of Photoacoustic sensing techniques”; Tam, Andrew C.; IBM Almaden Research Centre, San Jose, California.
- [8] “Real-Time Biomedical Optoacoustic Imaging”; Niederhauser, Joel J. Swiss federal institute of technology Zurich.
- [9] “DyractAP: The Compomer with Advanced Performance”; DENTSPLY United Kingdom. 1999-12-16.
- [10] Hse KMY, Leung SK, Wei SHY; Resin-ionomer restorative materials for children: A review. Australian Dental Journal 1999; 44: (1):1-11.
- [11] Nuray Attar, Laura E. Tam, Dorothy McComb. Flow, Strength, Stiffness and Radiopacity of Flowable Resin Composites. Journal of the Canadian Dental Association; September 2003, Vol. 69, No. 8.
- [12] Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. Biomaterials 24 (2003) 655–665.
- [13] Hutchins David A, TAM Andrew C, Pulsed Photoacoustic Materials Characterization. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol. Uffc-33, no. 5, September 1986.

- [14] Wang Linda, Pelatti D'Alpino Paulo, Gonzaga Lawrence, Pereira José Carlos. Mechanical Properties of dental restorative materials: Relative contribution of laboratory tests. *Journal of Applied Oral Science* 2003; 11(3): 162-7.
- [15] Sanderson Terry, Ume Charles, Jarzynski Jacek. Longitudinal wave generation in laser ultrasonics. *Ultrasonics* 35(1998) 553-561.
- [16] Navarrete Margarita, Vera-Graziano Ricardo, Rosales C. Procesamiento de señales ópticas mediante fractales para el estudio in-situ de la cinética de fotopolimerización en resinas dentales.
- [17] Estudio de la copolimerización del Bis-GMA con Bis-GMA sililado y caracterización de los polímeros resultantes, Ancona León Josefina Graciela, Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales, UNAM (19/09/06)
- [18] Navarrete M, Rivera-Torres F, , Vera-Graziano R, Villagrán-Muñiz M, Evolution of the elastic modulus during the photopolymerization of a Bis-GMA/TEGDMA resin by pulsed photoacoustic technique, Journal of Physique IV, **125**, 749-751 (2005).
- [19] Rivera-Torres F, Navarrete M, Vera-Graziano R, Sobral H, In-situ polymerization study of a Si(Bis-GMA)/ TEGDMA system by correlations of photoacoustic signals, Journal of Physique IV, **125**, 761-763 (2005).
- [20] Rivera-Torres F, and Vera-Graziano R, Long term properties of silylated Poly(Bis- GMA) in water, (Under Revision; Journal of Applied Polymer Science)
- [21] Síntesis y caracterización de Bis-GMA silanizado y reforzado con Biovidrio, Rivera Torres Filiberto, Doctorado, en Ciencia e Ingeniería de Materiales UNAM (en revisión)
- [22] Braga R. R, Ferracane J. L, Alternatives In Polymerization Contraction Stress Management; *Critical Reviews in Oral Biology and Medicine*.
- [23] Braga R. R, Ferracane J. L, Contraction stress of flowable composite materials and their efficacy as stress-relieving layers; *Journal of the American Dental Association*.

## ANEXO I. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES SUPERFICIALES

Los dos factores principales para los métodos de caracterización de propiedades superficiales son (i) la preparación de las muestras, la cual deberá ser lo mas parecida al ambiente y los estados de esfuerzos presentes en el punto donde se colocara la misma; y (ii) el análisis de la superficie donde se debe tener en cuenta que el efecto de la forma de caracterización podría alterar a las superficies medidas y que los datos recabados para ser confiables deben de inicio no contradictorios.

En la Tabla 1 se mencionan algunos de los diferentes métodos utilizados para la caracterización de las superficies de las muestras, así como sus principios de aplicación y sus principales características.

Ahora bien, expliquemos algunos de estos métodos con un mayor detalle, empezando con método de *ángulo de contacto*: Este método se basa en un equilibrio de fuerzas entre la tensión superficial entre el liquido-vapor ( $g_{lv}$ ) en una gota de líquido y entre un sólido y el líquido ( $g_{sl}$ ) y que esta dado por un ángulo de contacto entre la gota y la superficie. La relación básica que describe este equilibrio de fuerzas y lo relaciona con la energía de la superficie ( $g_{sv}$ ) es:

$$g_{sv} = g_{sl} + g_{lv} \cos \theta$$

La energía de superficie es muy importante ya que esta muy relacionada con la mojabilidad de la superficie y este es un parámetro imperante en las interacciones biológicas.

Tabla1.1. Métodos comunes para la caracterización de superficies

Método	Principio	Profundidad Analizada	Resolución Espacial	Sensibilidad analítica	Costo
Ángulos de Contacto	Se utiliza el mojamamiento de las superficies para estimar la energía superficial.	3-20 Å	1 mm	Puede ser baja o alta dependiendo de la química	Bajo
ESCA	Por medio de rayos X se causa la emisión de electrones de una energía característica.	10-250 Å	10-150 mm	0.1 % de átomos	Alto
Espectroscopía de Electrones Auger	Un haz enfocado de electrones causa la emisión de electrones Auger	50-100 Å	100 Å	0.1 % de átomos	Alto
SIMS	Por medio de un bombardeo de iones se obtiene la emisión de iones secundarios de superficie	10 Å-1 mm	100 Å	Muy alta	Alto
FTIR-ATR	Radiación Infraroja es absorbida en forma de la excitación de vibraciones moleculares, Medición de una corriente cuantica de tuneleo entre una punta de metal y una superficie conductiva	1-5 mm	10 mm	1 % de moles	Medio
STM	Se mide la emisión de electrones secundarios causada por un haz enfocado de electrones	5 Å	1 Å	Átomos individuales	Medio
SEM		5 Å	40 Å comúnmente	Alta pero no cuantitativa	Medio

Siguiendo con la *espectroscopia electrónica para análisis químicos* (ESCA), que es una técnica que puede proporcionar información única sobre una superficie. Se basa en el efecto fotoeléctrico, en este caso se enfoca un haz de rayos X sobre la muestra, la interacción de esta luz con los átomos en la muestra causa la emisión de electrones de bajo nivel de energía. La energía de estos electrones es entonces medida, y proporciona información sobre la naturaleza y el ambiente de los átomos de los que vienen. Este balance básico de energía se da por la relación:

$$BE = h\nu - KE$$

donde BE es la energía de enlace entre el electrón y el átomo (el valor que buscamos), KE es la energía cinética del electrón emitido y  $h\nu$  es la energía de los rayos X en términos de la frecuencia de la luz  $\nu$  y la constante de Planck  $h$ . El método ESCA tiene algunas ventajas como la velocidad de análisis, la gran cantidad de información recabada, el bajo potencial de daño que se puede realizar a la muestra, y la habilidad de analizar muestras sin preparación preliminar.

Antes de hablar sobre la espectroscopia de electrones Auger, es necesario explicar el efecto Auger y lo que es un electrón Auger. El efecto Auger comienza al observarse que al ionizarse un átomo en una capa dada de energía, los electrones que se encuentran en niveles mas altos tienden a llenar el hueco dejado en capas menores, a veces emitiendo un foton en el proceso. A lo que se refiere el efecto Auger es al caso predominante en que no se emite un foton, sino que la diferencia de energía resultante de el salto del electrón entre niveles de diferente energía pasa a otro electrón en una tercera capa, que la absorbe como energía cinética, este será el electrón Auger.

El electrón Auger se mueve por el sólido y pronto pierde su energía al chocar con los demás electrones que si se mantienen ligados a sus átomos. Si el electrón ha sido producido cerca de la superficie puede escapar con una perdida de energía pequeña o nula y ser detectado por un espectrómetro que mida su energía.

Otra de las técnicas mencionadas en la tabla es la espectroscopia de masa de iones secundarios (SIMS), esta técnica produce un espectro de masa sobre una superficie con una sensibilidad de hasta  $10^{-10}$  g, requiere de una cámara de vacío al igual que ESCA e involucra el bombardeo de una superficie con un haz de iones acelerados. Los choques entre estos iones y los átomos y moléculas en la superficie transmiten suficiente energía a estos para que salten de la

superficie al vacío. En ESCA se mide la energía de las partículas (los electrones) mientras que SIMS se mide las propiedades de los iones emitidos.

Existen dos tipos de SIMS, dependiendo de las dosis de iones utilizados. Los SIMS dinámicos que utilizan altas dosis de iones, en el cual el haz de iones hace saltar tantas partículas que la superficie se erosiona apreciablemente. Contrastantemente, los SIMS estáticos son aquellos en los que se utilizan haces con dosis bajas de iones (normalmente ajustados a que menos de una capa de átomos superficiales sea hecha saltar durante todo el periodo de muestreo).

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es otro de los métodos utilizado para medir propiedades superficiales. Por medio de este método se obtienen imágenes de superficies tridimensionales con una gran resolución. La SEM funciona al hacer incidir un haz de electrones de alta energía sobre una muestra, lo que hace que electrones secundarios de baja energía salten de cada punto sobre el que el haz de electrones es impactado. La intensidad de estos electrones de baja energía es una función de la composición atómica de la muestra.

La espectroscopia infrarroja se utiliza para proveer información sobre las vibraciones atómicas y las unidades moleculares. Al utilizar la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se obtiene una gran mejora en la relación señal/ruido al acoplar la radiación infrarroja a la superficie e incrementar la intensidad de la señal superficial al mismo tiempo que se reduce la intensidad de la señal del volumen. Se anexa además a este método la reflectancia total atenuada (ATR) lo que hace que la penetración del estudio sea de 1-5  $\mu\text{m}$ .



## ANEXO 2. OTRAS APLICACIONES DE LAS ONDAS FOTOACUSTICAS

El ultrasonido se propaga de manera muy eficiente en materiales tales como metales, los cuales son relativamente opacos hacia la radiación de partículas. Es por esto que se ha convertido rápidamente en el candidato principal para la inspección de materiales, componentes y estructuras en ingeniería, en el caso de estas últimas en especial al detectar defectos en los materiales.

Además de esto, las ondas ultrasónicas tienen la ventaja de ser capaces de una alta precisión al tomar muestras. Esto es debido, primeramente a que la onda elástica se propaga rápidamente, y después porque no es necesario el acoplar superficies entre el sensor, la muestra y el láser.

Existen cuatro aplicaciones generales para las ondas foto acústicas:

1. La espectroscopia fotoacústica, que consiste en medir la amplitud de las ondas fotoacústicas para un amplio rango de longitud de ondas de la señal de excitación para obtener así un espectro fotoacústico del material.
2. El monitoreo fotoacústico de procesos de deexcitación, donde se monitorea el decaimiento térmico sobre una de las cuatro posibles ramas de decaimiento (luminiscencia, fotoquímica, fotoelectricidad y calor).
3. La obtención de propiedades termoelásticas y físicas por medio de ondas fotoacústicas. La información que se puede obtener por esta técnica es la velocidad del sonido, elasticidad, temperatura, velocidad de fluencia, calor específico, difusividad térmica, etc.
4. La generación de movimientos mecánicos, debido a su condición de vibraciones mecánicas puede utilizarse en la generación de vibraciones estructurales.

Después de la espectroscopia, la mayor área de aplicación para las ondas ultrasónicas generadas por láser se encuentra en la caracterización de materiales la cual es el objeto de estudio de esta tesis. Esto es debido a que la

medición de parámetros mecánicos en materiales, tal como son los esfuerzos internos, el tamaño de grano, las constantes elásticas y termodinámicas son medidas por las ondas hacia el interior de las muestras de manera no destructiva.

Una de las principales razones del incremento acelerado en el interés de este tipo de técnicas es la necesidad en la industria de obtener materiales con una alta calidad. Debido a estas necesidades y a sus características el ultrasonido es el candidato obvio para la realización pruebas en la mayoría de los materiales en ingeniería. En un caso específico como el de los metales, los que son opacos y con altos coeficientes de atenuación a la mayoría de las radiaciones, las ondas ultrasónicas pueden ser la única técnica no destructiva utilizable.

Una de las técnicas basadas en ultrasonido que más se ha desarrollado en los últimos años es la medición de constantes elásticas por medio de la velocidad de la onda ultrasónica al propagarse por el medio (el caso específico de este trabajo) siendo esta velocidad un parámetro muy importante ya que no solo las constantes elásticas, sino también la densidad pueden calcularse por ella y puede por ejemplo caracterizar diferentes fases durante una transformación; la caracterización de la microestructura por medio de la atenuación y la medición de los esfuerzos residuales por medio de una combinación de las velocidades. Este otro parámetro a medir, surgió del trabajo de laboratorio que demostró que la atenuación de la onda ultrasónica dependiente de la frecuencia se encuentra ligada a la dispersión de la misma debida a dislocaciones y fronteras de grano. Sin embargo la atenuación no se puede medir tan fácilmente como la velocidad del ultrasonido.

Algunas de las mediciones de más interés y que son posibles por medio de técnicas ultrasónicas son:

1. Propiedades dimensionales como espesor y densidad.
2. Composición, incluyendo niveles de impurezas, homogeneidad, y segregación.
3. Propiedades microestructurales como el tamaño de grano, la anisotropía, textura, número y distribución de fases presentes, áreas de transformación, etc.
4. Propiedades mecánicas como resistencia a la fractura, ductilidad y magnitud de esfuerzos internos.
5. Propiedades superficiales como rugosidad y calidad de los tratamientos superficiales.
6. Detección de presencia y tamaño de defectos.
7. Calidad y resistencia de las interfases, uniones, etc.
8. El progreso de los tratamientos térmicos y mecánicos.

Para el caso de las propiedades dimensionales como el espesor, la técnica consiste en la generación y detección de las ondas ultrasónicas en el mismo lado de una muestra de tal forma que las señales obtenidas muestran ecos debido a los rebotes de las ondas en las paredes de la muestra y entonces, si se conoce la velocidad de la onda es posible calcular el espesor de la misma.

### ANEXO 3. PROPAGACION DE ONDAS NO LINEAL

Hasta este momento para obtener las ecuaciones de propagación de ondas lineales se han considerado cuerpos infinitos en todas direcciones, sin embargo, esta no es una consideración que siempre será válida, para el caso especial en que el espesor de una muestra es mucho mayor que la longitud de la onda que se propaga sobre ella entonces se puede considerar que el medio es efectivamente infinito en todas direcciones. Sin embargo para el caso en que la longitud de las ondas puede considerarse grande con respecto al espesor de la muestra esta consideración no podrá ser válida.

El primer efecto a considerar en este nuevo caso será el de la reflexión de la onda en una de las fronteras. Si una onda de compresión plana de amplitud  $A_0$  se hace incidir sobre la frontera de un cuerpo a un ángulo  $\theta_0$ , entonces existirá una onda de compresión reflejada con amplitud  $A_1$  a un ángulo  $\theta_1$ , así como una onda cortante de amplitud  $A_2$  a un ángulo  $\theta_2$  (figura 3.1) cuyo plano de polarización es perpendicular a la frontera.

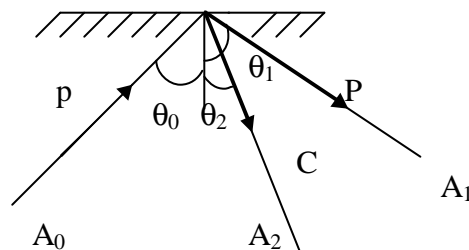


Figura 3.1. Diagrama de los frentes de incidencia de las ondas elásticas

Las relaciones entre estas ondas estarán definidas por las ecuaciones siguientes para la propagación de ondas elásticas en el caso en que estas se puedan aproximar a ondas planas.

$$\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_0$$

$$\frac{\sin(\mathbf{q}_2)}{\sin(\mathbf{q}_0)} = \frac{c_t}{c_l} = \frac{1}{K}$$

$$A_1 = A_0 \frac{\sin(2q_0) \sin(2q_2) - K^2 \cos^2(2q_2)}{\sin(2q_0) \sin(2q_2) + K^2 \cos^2(2q_2)}$$

$$A_2 = A_0 \frac{2k \sin(2q_0) \cos(2q_2)}{\sin(2q_0) \sin(2q_2) + K^2 \cos^2(2q_2)}$$

De manera análoga, si una onda transversal de amplitud  $B_0$  e incidente en la frontera con un ángulo  $\theta_0$  es reflejada en una onda de compresión y una de corte, de amplitudes  $B_1$  y  $B_2$  y a ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$ . Entonces las relaciones entre estas ondas estarían dadas como:

$$q_2 = q_0$$

$$\frac{\sin(q_1)}{\sin(q_0)} = \frac{c_l}{c_t} = K$$

$$B_1 = B_0 \frac{-K \sin(4q_0)}{\sin(2q_0) \sin(2q_1) + K^2 \cos^2(2q_0)}$$

$$B_2 = B_0 \frac{\sin(2q_0) \sin(2q_1) - K^2 \cos^2(2q_0)}{\sin(2q_0) \sin(2q_1) + K^2 \cos^2(2q_0)}$$

Entonces variando el ángulo de incidencia de la onda transversal original se puede apreciar por ejemplo, que para  $\theta_0=0$ ,  $B_1=0$  y  $B_2=-B_0$  por lo que se puede ver que entonces una onda transversal normal al limite será reflejada en la forma de otra onda transversal de la misma amplitud. También se puede ver que  $B_1=0$  se cumple también con  $B_2=B_0$  para  $\theta_0=1/4\pi$ , donde se ve que cuando la onda original incide a  $45^\circ$  es reflejada de nuevo como una onda transversal al mismo ángulo.

Para ángulos mayores que el ángulo crítico ( $q_{\text{critico}} = \sin^{-1}(1/K)$ ) las ondas de compresión reflejadas se convierten en ondas que se propagan por la frontera.

En los casos especiales de cuerpos finitos además se considera la propagación de una onda longitudinal como tensiones o compresiones que se propagan a lo largo del medio.

Por lo que en el caso de medios de simetría cilíndrica se considera que solo la componente longitudinal del tensor de esfuerzos es diferente de cero y entonces al sustituirlo en la ecuación de Navier obtenemos que:

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} - \frac{\mathbf{r}}{E} \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = 0$$

Por lo que la velocidad longitudinal en el caso de este tipo de medios no infinitos será  $c_l^2 = \frac{E}{\mathbf{r}}$ , por lo que se puede ver que esta velocidad longitudinal es

menor que la considerada para el caso de medios infinitos en todas direcciones. Ahora bien para el caso de las placas se puede llegar a que

$$c_l^2 = \frac{E}{\mathbf{r}(1-\mathbf{u}^2)} \quad \text{y} \quad c_t^2 = \frac{E}{2\mathbf{r}(1+\mathbf{u})}$$

al sustituir en la ecuación del equilibrio a  $-\mathbf{r}h \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2}$  y  $-\mathbf{r}h \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2}$  en lugar de  $P_x$  y  $P_y$ , lo que dejará las ecuaciones de

Navier como:

$$\frac{\mathbf{r}}{E} \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{1}{1-\mathbf{u}^2} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{1}{2(1+\mathbf{u})} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{1}{2(1-\mathbf{u})} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y}$$

$$\frac{\mathbf{r}}{E} \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = \frac{1}{1-\mathbf{u}^2} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{1}{2(1+\mathbf{u})} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{1}{2(1-\mathbf{u})} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y}$$

Con todo esto se puede ver que las ondas longitudinales de tanto los medios finitos como los medios infinitos comparten una misma naturaleza, siendo solo el valor de la velocidad diferente pero siendo independientes de la frecuencia.

La teoría de vibraciones elásticas basada en la ley de Hooke es necesariamente aproximada ya que en ella el tensor de deformación es una función lineal del tensor de esfuerzos en un medio, de esta forma las ecuaciones del movimiento en el medio son lineales también.

La característica principal de las ondas elásticas en la aproximación a la teoría de la elasticidad que se ha aplicado en este trabajo hasta ahora, es que toda onda puede obtenerse por la simple superposición de diferentes ondas, que de otra forma podrían propagarse independientemente y que podrían existir sin necesidad una de la otra. De hecho se podría decir que estas ondas no interactúan entre sí.

Sin embargo estas propiedades no se pueden considerar en el siguiente grado de aproximación, en el que los efectos de cada onda aunque pequeños son importantes y tienen como resultado que cada conjunto de ondas monocromáticas tiene superpuesto el efecto de otras “ondas” de menor intensidad cuyas frecuencias son la combinación de frecuencias del conjunto de forma que  $\omega = \omega_1 \pm \omega_2$  y cuyos vectores de onda son la combinación de los del conjunto de forma que  $k = k_1 \pm k_2$ , estas “ondas” serán llamadas anarmónicos.

Se puede apreciar que deberán existir anarmónicos cuya frecuencia será  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  y cuyo vector de onda será  $k_3 = k_1 + k_2$ . Estos anarmónicos, a diferencia de los otros, cumplen con las ecuaciones homogéneas y lineales del movimiento. Al cumplir con esta condición este anarmónico constituye una nueva onda cuya amplitud se incrementa con el tiempo y por lo tanto ya no es pequeña, es decir, el efecto de resonancia. Se puede ver que si una onda con estas características se forma entonces su superposición con cualquiera de las ondas que lo formaron generara resonancia con la onda faltante.

Esta resonancia se puede dar en cada uno de los tres casos siguientes:

- Si  $k_1$  y  $k_2$  no se encuentran en la misma dirección entonces si las ondas con  $\omega_1, k_1$  y  $\omega_2, k_2$  son transversales mientras que la onda con  $\omega_3, k_3$  es longitudinal.
- Si  $k_1$  y  $k_2$  no se encuentran en la misma dirección entonces si una de las ondas con  $\omega_1, k_1$  o  $\omega_2, k_2$  es transversal y la otra longitudinal y aquella con  $\omega_3, k_3$  es longitudinal también.

- Si los vectores  $k_1$  y  $k_2$  se encuentran en la misma dirección entonces es posible que la resonancia exista cuando las 3 ondas sean transversales o longitudinales.

El efecto anarmónico que involucra la resonancia no solo ocurre al juntar el efecto de varias de ondas monocromáticas, sino también al utilizar una sola onda  $(\omega_1, k_1)$ , para la cual se satisficieran las condiciones de la resonancia en el caso de  $2\omega_1, 2k_1$ . Es decir el efecto anarmónico genera una onda con el doble de la frecuencia y el doble del vector de onda así como una amplitud que aumenta con el tiempo.

Para poder generar la ecuación del movimiento incluyendo el efecto de los anarmónicos es necesario utilizar la expresión completa del tensor de deformación dada por la ecuación del desplazamiento:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_l} \frac{\partial u_l}{\partial k_j} \right)$$

Ahora bien utilizando la densidad de la energía  $(\epsilon)$ , escrita como un escalar formado por los componentes del tensor  $u_{ij}$ , y algunos tensores característicos de la sustancia involucrada. Y cuya variación se escribe como

$$\partial e = \frac{\partial}{\partial x_j} (\mathbf{s}_{ij} \partial u_i) - \partial u_i \frac{\partial \mathbf{s}_{ij}}{\partial x_j},$$

donde los coeficientes de  $-\delta u_i$  son los componentes

de la fuerza por unidad de volumen en el cuerpo. Formalmente estos componentes aparecen de esta forma igual que en las ecuaciones anteriores por lo que la ecuación del movimiento permanecerá igual  $\mathbf{r}_0 \ddot{u}_i = \frac{\partial \mathbf{s}_{ij}}{\partial x_j}$ . Donde

ahora el tensor  $\sigma_{ij}$  ya no es simétrico.

Para obtener las ecuaciones que gobiernan un material lineal elastico se asumió que los esfuerzos en el material eran una función lineal de las deformaciones y que los diferenciales de los desplazamientos en el material



eran lo suficientemente pequeños para que algunos de los parámetros pudieran ser despreciados.

Sin embargo en el caso de ondas de alta amplitud como aquellas generadas por impactos a altas velocidades o explosiones, estas suposiciones no se cumplen y las ecuaciones que gobiernan el comportamiento del material serán ahora no lineales.

De manera que se pueda entender este tipo de comportamientos es necesario obtener las ecuaciones del movimiento. Para encontrarlas primero se debe expresar la posición de un punto en el material como una función del tiempo y de su estado de referencia (Figura 3.2).

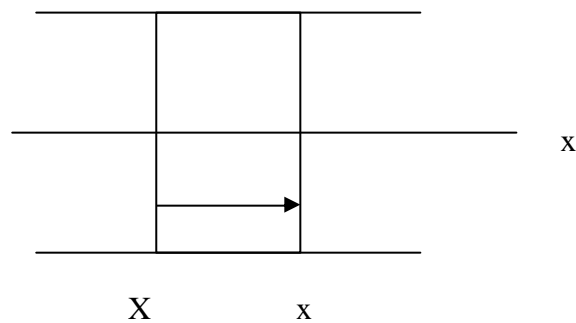


Figura 3.2. La posición  $X$  es la posición del material en el estado de referencia y  $x$  es la posición del material en el tiempo  $t$ .

En este caso se puede definir a la posición en cualquier punto como  $x = \hat{x}(X, t)$ , y al desplazamiento y la velocidad de cualquier punto en el

material en cualquier tiempo  $t$  como  $u = \hat{x}(X, t) - X$  y  $v = \frac{d}{dt} \hat{x}(X, t)$ .

Una vez definidos estos parámetros se pueden definir las siguientes ecuaciones.

**Gradiente de Deformación:** Considerando un elemento con ancho  $dX$  en su estado de referencia, su ancho en un tiempo  $t$  estará dado por

$dx = \hat{x}(X + dX, t) - \hat{x}(X, t) = FdX$  donde  $F = \frac{d\hat{x}}{dX}$  y es el gradiente de deformación.

Podemos definir aquí  $e = \frac{dx - dX}{dX} = 1 - F$ , siendo esta definición el negativo de la definición tradicional de la deformación, ya que los estudios experimentales normalmente ocupan fuerzas de compresión y es entonces conveniente utilizar una definición que sea positiva al reducir la longitud del elemento.

Conservación de la masa: Primero es importante definir que  $r_0 dX = r dx$ , siendo  $\rho_0$  la densidad en el estado de referencia y  $\rho$  la densidad en el tiempo  $t$ .

Además hay que saber que el gradiente de deformación se relaciona con la densidad como  $F = \frac{r_0}{r}$ . Se puede decir que  $\frac{d\hat{v}}{dX} = -\frac{r_0}{r^2} \frac{dr}{dt}$  donde el símbolo sobre los parámetros se refiere a que esta se encuentra en función de  $X$  y  $t$  es decir en el punto de vista lagrangiano.

Así desarrollando las ecuaciones para cada una de las variables:

$$\frac{d\hat{r}}{dt} = \frac{dr}{dt} + \frac{dr}{dx} v \quad \text{y} \quad \frac{d\hat{v}}{dX} = \frac{d\hat{x}}{dX} \frac{dv}{dx} = F \frac{dv}{dx} = \frac{r_0}{r} \frac{dv}{dx}.$$

Y reescribiendo nos quedara que  $\frac{dr}{dt} + \frac{d(rv)}{dx} = 0$ .

Ecuación de Balance del momento lineal: En la figura 3.3 se muestra el diagrama de cuerpo libre de un cuerpo sometido a un esfuerzo normal. Al aplicar la segunda ley de Newton a este cuerpo obtenemos que:

$$r_0 dX \frac{d\hat{v}}{dt} = (\hat{T} + \frac{d\hat{T}}{dX} dX) - \hat{T} \text{ entonces } r_0 \frac{d\hat{v}}{dt} = \frac{d\hat{T}}{dX}$$

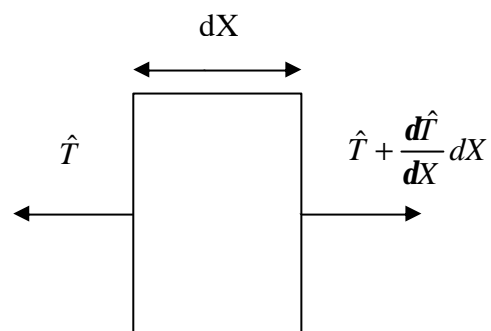


Figura 3.3. Diagrama de cuerpo libre de un elemento unidimensional