

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA



TÍTULO DEL TEMA ESCRITO

ANÁLISIS TERMOMECÁNICO DE UN BIOCOMPUESTO DE
MATRIZ POLIMÉRICA FOTOCURABLE REFORZADA CON
PARTÍCULAS DE BIOVIDRIO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MIGUEL ANGEL JUÁREZ SÁNCHEZ

MÉXICO, D. F.

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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. JORGE PEREZ GRANADOS
Vocal	Prof. ROMAN TEJEDA CASTILLO
Secretario	Prof. FILIBERTO RIVERA TORRES
1er. Suplente	Prof. LUIS BURGOS SERRANO
2º. Suplente	Prof. EDUARDO VIVALDO LIMA

Sitio donde se realizo el tema:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Asesor:

M. en C. FILIBERTO RIVERA TORRES

Supervisor técnico:

Dr. RICARDO VERA GRAZIANO

Sustentante:

MIGUEL ANGEL JUÁREZ SÁNCHEZ

ÍNDICE

Objetivos generales	2
Objetivos particulares	2
1. Introducción	3
1.1. Materiales compuestos para obturación dental (MCOB)	4
1.2. Biomateriales de uso tradicional	4
1.2.1. Derivados del hueso	4
1.2.2. Materiales obtenidos de recursos naturales	4
1.2.3. Materiales sintéticos	5
1.3. Clasificación de los biomateriales sintéticos	5
1.3.1. Compuestos de fosfato de calcio	5
1.3.2. Vidrios cerámicos y vidrios bioactivos	6
1.3.3. Polímeros	6
1.3.4. Metales y aleaciones	6
1.4. Materiales compuestos	6
2. Composición y propiedades de materiales compuestos para obturación dental	9
2.1. Matriz orgánica	10
2.1.1. Monómeros acrílicos	10
2.1.2. Métodos de polimerización de la matriz orgánica de uso dental	12
2.1.2.1. Método químico	12
2.1.2.2. Método fotoquímico	12
2.2. Partículas de relleno	13
2.2.1. Biovidrios	13
2.2.2. Biocerámicas	14
2.3. Agentes de acoplamiento	15
2.4. Clasificación de los materiales compuestos para obturación dental en función de la morfología del refuerzo	15
3. Matriz orgánica de los materiales compuestos para obturación dental	18
3.1. Mecanismo de fotopolimerización	19
4. Biovidrio como fase dispersa	24
4.1. Obtención del biovidrio	25
4.2. Uso de agentes de acoplamiento	27
4.3. Caracterización	29
5. Propiedades termomecánicas	30
5.1. Propiedades térmicas	31
5.1.1. Coeficiente de dilatación lineal térmico (α)	31
5.1.2. Temperatura de transición vítrea (T_g)	32
5.2. Propiedades mecánicas	33
5.2.1. Microdureza Vickers (HV)	34
5.2.2. Modulo elástico longitudinal (E)	34

6. Parte experimental	36
6.1. Reactivos	37
6.2. Preparación y técnicas de caracterización de muestras	37
6.2.1. Proceso de sililación del Bis-GMA	37
6.2.2. Preparación de la mezcla de monómeros	38
6.2.3. Proceso de molienda del biovidrio	38
6.2.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	40
6.2.3.2. Rayos X	42
6.2.4. Proceso de silanización del biovidrio	44
6.2.4.1. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	44
6.2.5. Proceso para la fotopolimerización de materiales compuestos para obturación dental	48
6.2.5.1. Microscopía Óptica	51
6.2.5.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	53
6.2.5.3. Análisis termomecánico (TMA)	53
6.2.5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	55
6.2.5.5. Microdureza Vickers (HV)	59
6.2.5.6. Fotoacústica (PA)	61
7. Discusión de resultados	64
7.1. Morfología, tamaño y composición de partículas del biovidrio antes y después del proceso de silanización	65
7.1.1. Microscopia de fuerza atómica (AFM) del biovidrio sin y con silano	65
7.1.2. Análisis de la composición química del biovidrio por Rayos X	67
7.1.3. Análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) del biovidrio	68
7.1.4. Análisis del biovidrio por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	70
7.2. Propiedades del compuesto biovidrio/matriz orgánica	73
7.2.1. Análisis morfológico de los materiales compuestos para obturación dental	73
7.2.1.1. Microscopia óptica	73
7.2.1.2. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	75
7.2.2. Análisis térmico de los materiales compuestos	77
7.2.2.1. Temperatura de transición vítrea (T _g) por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	77
7.2.2.2. Coeficiente de dilatación lineal térmico (α) por análisis termomecánico (TMA)	81
7.2.3. Análisis mecánico de los materiales compuestos para obturación dental	87
7.2.3.1. Microdureza Vickers (HV)	87
7.2.3.2. Módulo elástico longitudinal (E) por fotoacústica (PA)	94
8. Conclusiones	98
Bibliografía	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura básica de un monómero acrílico.	10
Figura 2.2. Estructura química del Bis-GMA.	11
Figura 2.3. Estructura química del TEGDMA.	11
Figura 2.4. Estructura química del Si-[Bis-GMA].	11
Figura 2.5. Estructura química de la N, N-3, 5-tetrametilánilina (TMA).	12
Figura 2.6. Representación de diferentes tipos de materiales Compuestos: (a) reforzado por partículas, (b) por fibras discontinuas orientadas, (c) por fibras discontinuas al azar, (d) por fibras continuas orientadas.	16
Figura 2.7. Clasificación de los composites atendiendo al tipo y disposición del refuerzo.	17
Figura 4.1. Sistema SiO ₂ -CaO-Na ₂ O. (Morey & Browen) mostrando la localización de los vidrios sodocálcicos tradicionales y la proyección del Bioglass [®] 45S5.	25
Figura 4.2. Sección al 6% en peso de P ₂ O ₅ del sistema SiO ₂ -CaO-Na ₂ O- P ₂ O ₅ , mostrando las líneas de isobioactividad en función de la composición en % en peso.	26
Figura 4.3. Estructura química del γ -metacriloxipropil trimetoxisilano (γ -MPS).	28
Figura 4.4. Pre-hidrólisis del silano.	28
Figura 4.5. Enlace del agente de acoplamiento con la superficie de la carga.	28
Figura 4.6. Enlace químico covalente formado entre una matriz polimérica y en refuerzo tratado con un agente de acoplamiento del tipo silano.	29
Figura 6.1. Foto del molino por medio de esferas de óxido de zirconio.	39
Figura 6.2. Diagrama de bloque de un equipo de microscopía de fuerza atómica.	40
Figura 6.3. Dibujo de los componentes de un equipo microscopía de fuerza atómica.	41
Figura 6.4. Fotografía del equipo usado para la microscopía de fuerza atómica.	42
Figura 6.5. Representación esquemática de un espectrómetro de dispersión de ondas y componentes electrónicos.	43
Figura 6.6. Componentes de un espectrofotómetro típico de infrarrojo de doble haz.	45
Figura 6.7. Trayectoria óptica de un espectrofotómetro de infrarrojo de doble haz de anulación óptica.	46
Figura 6.8. Características típicas de construcción de un detector de termopar.	47
Figura 6.9. Diagrama del molde para la fabricación del material compuesto.	48
Figura 6.10. Zonas de exposición a la luz.	50
Figura 6.11. Proceso de fotocurado.	50
Figura 6.12. Esquema general de un microscopio óptico.	51
Figura 6.13. Fotografía del microscopio óptico, Olympus HB-2.	52
Figura 6.14. Foto de un equipo de análisis termomecánico (TMA).	54

Figura 6.15. Foto de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).	56
Figura 6.16. Esquema de un aparato de DSC.	57
Figura 6.17. (a) Esquema de la celda de un calorímetro DSC. (b) Fotografía de la celda de un calorímetro DSC.	58
Figura 6.18. Esquema de un indentor de diamante y su huella.	59
Figura 6.19. Durómetro.	61
Figura 6.20. Esquema del equipo usado para espectroscopia fotoacústica (PA).	63
Figura 7.1. Fotografías por microscopía de fuerza atómica (AFM) del biovidrio con y sin silano.	65
Figura 7.2. Fotografías por microscopía de fuerza atómica (AFM) del biovidrio con y sin silano.	66
Figura 7.3. Espectro de Rayos X del biovidrio sin y con silano.	67
Figura 7.4. Espectro de infrarrojo del biovidrio sin y con silano.	69
Figura 7.5. Termograma del biovidrio sin silanizar por calorimetría diferencial de barrido (DSC).	71
Figura 7.6. Termograma del biovidrio silanizado por calorimetría diferencial de barrido (DSC).	72
Figura 7.7. Fotografías del material compuesto de obturación dental después de ser fotopolimerizado.	74
Figura 7.8. Fotografías de los materiales compuestos de obturación dental por microscopia de fuerza atómica.	75
Figura 7.9. Efecto de la sililación del Bis-GMA en la Tg de los materiales compuestos de obturación dental que usan biovidrio sin silanizar.	77
Figura 7.10. Efecto de la sililación del Bis-GMA en la Tg de los materiales compuestos de obturación dental que usan biovidrio silanizado.	78
Figura 7.11. Efecto de la silanización en la Tg de los materiales compuestos de obturación dental con matriz orgánica sin sililación.	79
Figura 7.12. Efecto de la silanización en la Tg en materiales compuestos de obturación dental con matriz orgánica sililada.	80
Figura 7.13. El punto que define la Tg en la línea delimita los valores de α antes de Tg ($\alpha < Tg$) y después de la Tg ($\alpha > Tg$).	81
Figura 7.14. Efecto de la sililación del Bis-GMA en el coeficiente de dilatación lineal térmica de los materiales compuestos de obturación dental que usan biovidrio sin silanizar.	82
Figura 7.15. Efecto de la sililación del Bis-GMA en el coeficiente de dilatación lineal térmica de los materiales compuestos de obturación dental que usan biovidrio silanizado.	83
Figura 7.16. Efecto de la silanización en el coeficiente de dilatación lineal térmica de los materiales compuestos de obturación dental con matriz orgánica sin sililación.	84

Figura 7.17. Efecto de la silanización en el coeficiente de dilatación lineal térmica de los materiales compuestos de obturación dental con matriz orgánica sililada.	85
Figura 7.18. Efecto de la sililación del Bis-GMA en la dureza de los materiales compuestos de obturación dental que usan biovidrio sin silanizar.	87
Figura 7.19. Efecto de la sililación del Bis-GMA en la dureza en los materiales compuestos de obturación dental que usan biovidrio silanizado.	88
Figura 7.20. Efecto de la silanización en la dureza en materiales compuestos de obturación dental con matriz orgánica sin sililación.	90
Figura 7.21. Efecto de la silanización en la dureza en materiales compuestos de obturación dental con matriz orgánica sililada.	91
Figura 7.22. Efecto de la sililación del Bis-GMA en el módulo elástico longitudinal de los materiales compuestos de obturación dental que usan biovidrio sin silanización.	93
Figura 7.23. Efecto de la sililación del Bis-GMA en el módulo elástico longitudinal de los materiales compuestos de obturación dental que usan biovidrio silanizado.	95
Figura 7.24. Efecto de la silanización del biovidrio en el módulo elástico longitudinal de los materiales compuestos de obturación dental con matriz sin sililación.	96
Figura 7.25. Efecto de la silanización del biovidrio en el módulo elástico longitudinal de los materiales compuestos de obturación dental con matriz sililada.	97

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Composiciones en % en peso de algunos biovidrios.	14
Tabla 5.1. Datos de propiedades fisicomecánicas.	35
Tabla 6.1. Reactivos para la preparación de monómeros.	37
Tabla 6.2. Reactivos para la preparación del biovidrio.	37
Tabla 6.3. Reactivos para el proceso de silanización.	37
Tabla 6.4. Dimensiones del hacedor de muestras	48

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

Determinación de las propiedades mecánicas (Módulo Elástico Longitudinal, E, y dureza) y térmicas (Coeficiente de Dilatación Lineal Térmico, α , y Temperatura de Transición Vítrea, Tg) de materiales compuestos para obturación dental (MOD), a base de una matriz polimérica fotocurable la cual se refuerza con un biovidrio.

OBJETIVOS PARTICULARES

Obtener materiales compuestos para obturación dental usando una fase continua de Bis-GMA/TEGDMA y una fase dispersa a base de un biovidrio tipo Bioglass® 45S5 en concentraciones de 0, 10, 20, 25, 30, 35 y 40% w/w de biovidrio en la resina. Se obtendrá una serie con biovidrio silanizado y otra serie con biovidrio sin silanizar.

Obtener materiales compuestos para obturación dental usando una fase continua de Si-(Bis-GMA)/TEGDMA y una fase dispersa a base de un biovidrio tipo Bioglass® 45S5 en concentraciones de 0, 10, 20, 25, 30, 35 y 40% w/w de biovidrio en la resina. Las dos series a obtener se diferencian porque una debe incluir biovidrio silanizado y la otra sin silanizar.

Obtener el módulo elástico longitudinal de estos materiales compuestos para obturación dental por medio de la técnica de fotoacústica (PA).

Obtener la dureza de estos materiales compuestos para obturación dental por medio de la técnica de microdureza Vickers (MHV).

Obtener la temperatura de transición vítrea (Tg) de estos materiales compuestos para obturación dental por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Obtener el coeficiente de dilatación lineal térmico (α) de cada serie de materiales compuestos para obturación dental obtenidos por medio de un análisis termomecánico (TMA).

Con base a la interpretación de los resultados que se deriven de las pruebas que anteriormente se mencionaron, hacer una evaluación de la viabilidad para su uso como material compuesto para obturación dental (MCOD).

INTRODUCCIÓN

1

1.1. MATERIALES COMPUESTOS DE OBTURACIÓN DENTAL (MCOB)

Se tiene conocimiento que desde hace tiempo se han utilizado un amplia gama de materiales para reemplazar el hueso o los dientes perdidos. Esta variedad incluye desde otros dientes humanos previamente extraídos, productos de madera, rocas ígneas, marfil, hueso seco, láminas y alambres de oro, aleaciones de plata y otros materiales, tales como dientes de morsa, y hasta colmillos de elefante. En la actualidad los materiales que se utilizan para la obturación dental se pueden clasificar de acuerdo a su composición química, a su aplicación clínica, y también a sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas.¹

Los materiales compuestos de obturación dental (MCOB) deben ser inertes al medio con el que interactúan, mientras que los materiales empleados para inserción en el sistema óseo pueden ser bioactivos o bioinertes, debido a las propiedades de superficie de los materiales y la adherencia que se forma entre el material de implante y el hueso. Los materiales bioactivos permiten la formación de un tejido nuevo en su interfaz generando una fuerte unión en la interfaz material-hueso. Los materiales bioinertes son aquellos que no reaccionan apreciablemente con el medio al ser implantados.²

1.2. BIOMATERIALES DE USO TRADICIONAL

1.2.1. Derivados del hueso

El hueso autógeno es el que se obtiene a partir del hueso de la misma persona a quién se le va a transplantar. Si el hueso proviene de persona diferente a quién se le va a transplantar, entonces el injerto es conocido como xenoinjerto. El llamado hueso seco y congelado, también se puede obtener de especies animales y el más usado es el hueso bovino.³

1.2.2. Materiales obtenidos de recursos naturales

Debido a las dificultades quirúrgicas y los problemas para obtener cantidades suficientes de hueso humano o animal para ser utilizado como injerto, se buscaron otras fuentes. Teniendo en cuenta la estructura tridimensional del hueso, se observó que el material proveniente de ciertos corales se podía utilizar como molde para preparar sistemas compuestos de fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Este descubrimiento permitió que en 1975 White y colaboradores desarrollaran el proceso *replamineforme* para duplicar las regiones microestructurales de los corales, teniendo como resultado un alto grado de uniformidad en el poro.⁴

La composición química básica de los corales es el carbonato de calcio en forma cristalina conocida como dragonita (10 CaCO_3), asociada con la matriz orgánica. La estructura tridimensional de estos organismos se caracteriza por tener poros interconectados, lo que le confiere cierto potencial como osteoconductor, con base a esta idea se desarrolló la Hidroxiapatita coralina (Hac), derivada del coral y

ampliamente disponible, aunque su precio es alto respecto a la que se obtiene sintéticamente.⁵

1.2.3. Materiales sintéticos

Este grupo de materiales representa el verdadero campo de trabajo que han tenido los investigadores en los últimos años, ya que en su desarrollo se han empleado materiales de muy diversa naturaleza, aunque los más estudiados son los compuestos de fosfato de calcio. Desde 1920 se logró un compuesto descrito como “fosfato triple de calcio” ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) usado como promotor en la formación de hueso nuevo cuando es aplicado a un defecto óseo. Debido a la naturaleza química de los materiales sintéticos, se optó por dividirlos en subgrupos; de esta manera se incluyen compuestos de fosfato de calcio, vidrios bioactivos, óxidos cerámicos, polímeros, metales y aleaciones de estos.⁶

1.3. CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES SINTÉTICOS

1.3.1. Compuestos de fosfato de calcio

Este grupo incluye a materiales que tienen gran utilidad y aplicación como recursos terapéuticos, tal como se muestra a continuación:⁷

A. Cerámicos de fosfato de calcio

A.1. Hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ HA: (productos comerciales: Calcitita (Calcitec, Inc.); Periograf, Alveograf (Cook-Waite), Durapatite (Cook-Waite), Osteograf (CeraMed, Corp); Orthomatrix (Orthomatrix, Inc.), Allopat (Heyl, FRG); Bioapatite (Francia))

A.2. β fosfato tricálcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: (producto comercial: Synthograf, Augmen (Mister, Inc.))

A.3. Fosfatos de calcio bifásicos (Mezcla de HA y β FTC): (producto comercial: Triosit (Zimmer))

B. Fosfatos de calcio, no cerámico: (producto comercial: Osteogen GBD, Impladent)

C. Fosfatos de calcio obtenidos de recursos naturales:

C.1. HA coralina: Coral (Porites) convertidas hidrotérmicamente en HA. (Producto comercial: Proo-Osteon 200 (Interpore Inc.))

C.2. Bio-oss (Sintetizado del hueso de bovino)

1.3.2. Vidrios cerámicos y vidrios bioactivos

Se ha demostrado que ciertas composiciones de vidrios, vidrios cerámicos y materiales compuestos se unen al hueso, a estos materiales se les conoce como “cerámicas bioactivas”. Los primeros vidrios bioactivos contenían SiO_2 , Na_2O , CaO y P_2O_5 en proporciones específicas cada uno con determinado grado de bioactividad. Actualmente, muchos vidrios bioactivos de sílice están basados en la llamada fórmula “45S5” (teniendo un 45% del peso de SiO_2 y una relación molar de 5 a 1 de Ca y P) y creada por Larry Hench.⁸

La alúmina de alta densidad y alta pureza (99.5%) Al_2O_3 , fue el primer biocerámico ampliamente utilizado para prótesis de cadera, implantes dentales y ortopédicos. En ella se encuentra una excelente resistencia a la corrosión, buena biocompatibilidad (grado de tolerancia del material por parte de la materia viva), alta dureza y resistencia al uso. Otro caso es la zirconia (Zr_2O_3), la que ha sido recomendada para aplicaciones dentales y médicas. Los óxidos cerámicos, a pesar de ser biocompatibles, no se adhieren directamente al hueso (no son bioactivos).⁹

1.3.3. Polímeros

La mayoría de los polímeros biomédicos que actualmente son utilizados como cementos óseos, prótesis, aparatos u órganos artificiales son considerados bioestables (aquellos que no reaccionan con el tejido con el que está en contacto) y se espera resistan la influencia del medio ambiente *in vivo* durante el tiempo de vida del aparato o del paciente, reteniendo las propiedades necesarias que cumplen las funciones requeridas. Algunos de estos polímeros son: el polietileno de ultra alto peso molecular, la silicona, fibras de poliamida, politetrafluoretileno, polimetilmetacrilatos, ácidos poliláctico-glicólicos, polihidroxitirato, sistemas entrecruzados de colágena, gelatina y poliortoésteres.¹⁰

1.3.4. Metales y aleaciones

Es importante señalar que este grupo de biomateriales son utilizados para sustituir, en algunos casos órganos dentarios o bien de anclaje en fracturas, o fijación de prótesis o aparatos biomédicos. Los metales y aleaciones usadas para implantes ortopédicos pueden clasificarse como (a) Cromo-Cobalto, (b) acero inoxidable y (c) Titanio. El grupo de Titanio consiste en Titanio puro (Ti), o Ti-6Al-4V, que es una aleación compuesta con un máximo de 6% de Aluminio (Al), 4% de Vanadio (V), con un balance hecho por el Ti. Específicamente la aleación de Ti, es usada para implantes dentales.¹¹

1.4. MATERIALES COMPUESTOS

La palabra “composite” no existe en la lengua española y estrictamente debería emplearse la frase “material compuesto”, sin embargo en la literatura el argot técnico especializados se emplea comúnmente.¹²

Los términos material compuesto o composite se emplean para designar la combinación artificial de 2 o más materiales o fases, que difieren en forma o composición en una escala macroscópica, y en la cual además:¹³

- Los constituyentes mantienen su identidad física o química; es decir, no se disuelven o fusionan completamente uno a otro, aunque actúan concertadamente.
- Los materiales compuestos pueden normalmente identificarse y exhiben una interfaz entre uno y otro.
- Las propiedades del material resultante, usualmente mecánicas, son superiores a las de sus componentes individuales por separado.
- Los constituyentes tienen que manifestarse con una abundancia razonable, por ejemplo, mayor que el 5% en volumen.

Aunque los materiales de origen natural quedan excluidos de la anterior definición, el concepto en que se basan los materiales compuestos se manifestó por primera vez en la naturaleza, sin mediar el intelecto humano. Materiales como la madera, constituidas por fibras celulósicas embebidas en una matriz de lignina, y el hueso, formado por fibras de colágeno en una matriz de apatita, exhiben los elementos distintivos que caracterizan a los materiales compuestos. Ambos materiales naturales, gracias a la combinación y disposición de sus componentes, poseen elevadas propiedades mecánicas que le permiten realizar la función de soporte orgánico en los reinos vegetal y animal, respectivamente.¹⁴

Los primeros materiales compuestos creados por el hombre son quizá los morteros de barro y paja empleados desde tiempos inmemoriales en la fabricación de viviendas. También los morteros de cemento y arenas, de época relativamente reciente, pueden considerarse como antecedente de los actuales materiales compuestos. En los años cuarentas del Siglo XX aparecen las resinas de poliéster reforzadas con fibra de vidrio, posiblemente el material compuesto más popular y difundido de la época actual. Sin embargo, en la década de los sesenta, del siglo pasado, coincidiendo con la carrera del dominio espacial que demandaba materiales con propiedades muy superiores a los aceros, aleaciones, plásticos y cerámicos convencionales, es que comienza el desarrollo de los materiales compuestos avanzados y el estudio profundo de las leyes y fenómenos que rigen su especial desempeño.¹⁵

Como anteriormente se mencionó los materiales compuestos de obturación dental (MCOD) son muy variados desde el punto de vista de su naturaleza, ya que se han desarrollado a partir del hueso proveniente de otra parte del cuerpo en la misma persona (por ejemplo cadera), o bien de otra, incluso de un animal. Los materiales compuestos, también pueden contener material de origen natural como algunas rocas, marfil, o hasta parte de un coral. Los materiales compuestos desarrollados por el hombre se han vuelto importantes como objeto de investigación, y a pesar de tener poco tiempo de estudio, ya se tiene un avance

importante, que van desde incrustaciones de algunos metales o aleaciones, hasta el importante desarrollo de materiales como resinas poliméricas o algunos cerámicos o biovidrios. Existen algunas desventajas al usar estos dos últimos grupos de materiales por separado, ya que los polímeros presentan, baja resistencia al desgaste y los biovidrios baja flexibilidad, de esta forma se ha optado por una nueva línea de investigación que consiste en mezclar estos dos grupos, para crear un material que cumpla con los requerimientos de un buen obturador dental, de forma tal, que sea capaz de tener características muy similares a la de la pieza a sustituir, así se crean los materiales compuestos, los cuales cuentan con una fase continua formada por un copolímero y otra fase discontinua que puede ser un biovidrio. así se han desarrollado un gran número de materiales algunos de ellos son: Ceravital, Cerabone A/W, IImaplant, Bioverit, HAPEX, Cortoss, etcétera.¹⁶

Partiendo de lo anterior este trabajo consiste en obtener un MCOD cuya fase continua es una matriz orgánica fotocurable que se obtiene a base del copolímero hidrofílico Bis-GMA/TEGDMA y el copolímero hidrofóbico Si-[Bis-GMA]/TEGDMA, y la fase dispersa a base de un biovidrio tipo Bioglass 45S5, el cuál se empleara sin silanizar y silanizado. Los MCOD se analizan considerando que la fase dispersa varía de 0 a 40% w/w respecto a la fase orgánica o continua.

A los MCOD se les hace un análisis de sus propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea (T_g) y coeficiente de dilatación lineal térmica (α)), microscópicas (microscopía de fuerza atómica (AFM), óptica) para evaluar tamaño y geometría de la fase dispersa. También se evalúan algunas propiedades mecánicas como el módulo elástico longitudinal y la microdureza Vickers.

**COMPOSICIÓN Y
PROPIEDADES DE
MATERIALES
COMPUESTOS PARA
OBTURACIÓN DENTAL**



2

2.1. MATRIZ ORGÁNICA

El nombre más apropiado de las resinas usadas en la elaboración de materiales dentales es la de polímeros. Los polímeros se introdujeron por primera vez en odontología en 1937 en forma de polímeros acrílicos.

Los polímeros son moléculas formadas por la unión de monómeros idénticos (homopolímeros), pero también pueden estar formados por una mezcla de diferentes monómeros (copolímeros). Las propiedades físicas de un copolímero no se deben sólo a los monómeros que lo forman, si no también a como se han unido entre ellos (polimerizado).

Todos los monómeros contienen al menos un doble enlace entre carbonos que permite la transformación a polímeros o copolímeros. El resultado inmediato de los sistemas de iniciación es la formación de un radical libre. Un radical libre es un compuesto con un electrón libre. Este electrón libre hace de la molécula iniciadora un radical libre (molécula reactiva). Cuando un radical libre se encuentra con el doble enlace (-C=C-) de un monómero, se une con uno de los electrones del doble enlace, dejando libres a los demás elementos del par. De este modo, el monómero de la resina se convierte en un radical libre que puede reaccionar con más monómeros. Este proceso continúa teóricamente hasta que todos los monómeros han polimerizado.¹⁷

Como resultado de la polimerización resultan tres tipos de estructuras básicas tridimensionales, por lo que un polímero puede ser lineal, ramificado o de cadenas cruzadas. Los polímeros lineales forman largas cadenas que por lo general están formadas de monómeros simples. Los polímeros ramificados contienen un segundo monómero que tomará las ramificaciones. Los polímeros de cadenas cruzadas contienen un monómero bifuncional con dobles enlaces en ambos extremos externos que pueden unirse a dos ramas lineales. Dos ramas unidas forman una cadena cruzada. En general, los polímeros de cadenas cruzadas son más viscosos y tiene menor absorción de agua que los polímeros lineales.¹⁸

2.1.1. Monómeros acrílicos

Los monómeros acrílicos responden a la estructura química básica:

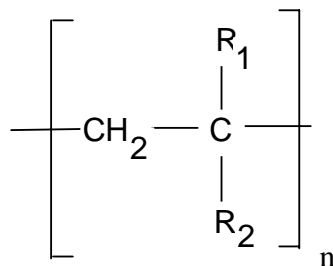


Figura 2.1. Estructura básica de un monómero acrílico.

2. COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS PARA OBTURACIÓN DENTAL

Son compuestos de elevado peso molecular cuyo comportamiento químico y físico depende fundamentalmente de la estructura química de los sustituyentes R_1 y R_2 . Los compuestos más utilizados desde un punto de vista médico-quirúrgico son: el poli (metacrilato de metilo) (donde R_1 : $-\text{CH}_3$; R_2 : $-\text{COOCH}_2-$), hidrogeles acrílicos (donde R_1 : $-\text{CH}_3$; R_2 : $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), poli (α -cianoacrilatos de alquilo) (donde R_1 : CN ; R_2 : $-\text{COOR}$) y algunos diacrilatos y dimetacrilatos.¹⁹

La matriz de un material compuesto de obturación dental (MCOD) contiene por lo general una resina de Ray Bowen que es sintetizada a partir del bisfenil-A (2, 2-Bis(*p*-hidroxifenil)propano) y glicidilmetacrilato (2, 3-epoxipropil(*p*-metoxifenil)éter). Obteniéndose un 2, 2-bis-(4(2-hidroxi 3-metacriloxi-propiloxi)-fenil)-propano, denominado Bis-GMA (figura 2.2). El monómero de Bis-GMA es un líquido altamente viscoso ($1200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)²⁰, por lo que para mejorar las cualidades de manipulación por se añaden monómeros de baja viscosidad, el más utilizado es el trietilenglicol dimetacrilato, denominado TEGDMA (figura 2.3), el material compuesto de obturación dental generalmente lo contiene en concentraciones del 10 al 31% w/w. El TEGDMA es un monómero de cadena larga, flexible y bifuncional. Su utilización incrementa la rigidez de la matriz resultante, con ello incrementa la resistencia al desgaste del mismo MCO. Como se ha mencionado anteriormente en este trabajo se van a utilizar las moléculas de Bis-GMA/TEGDMA, así como una molécula hidrofóbica alternativa al Bis-GMA, la cual se obtiene del Bis-GMA con un tratamiento de sililación y se le denomina: Si-[Bis-GMA], figura 2.4.²¹

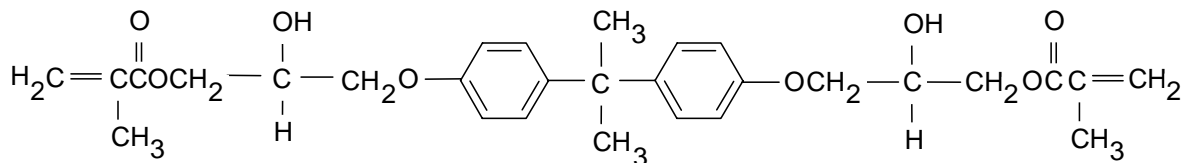


Figura 2.2. Estructura química del Bis-GMA.

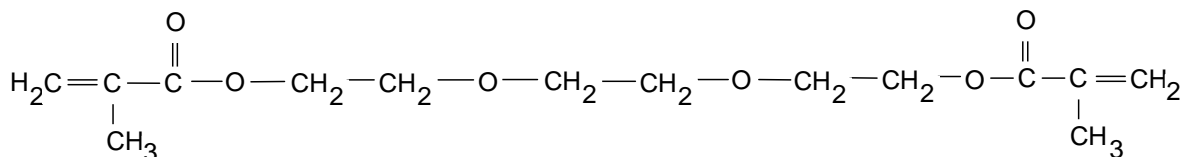


Figura 2.3. Estructura química del TEGDMA.

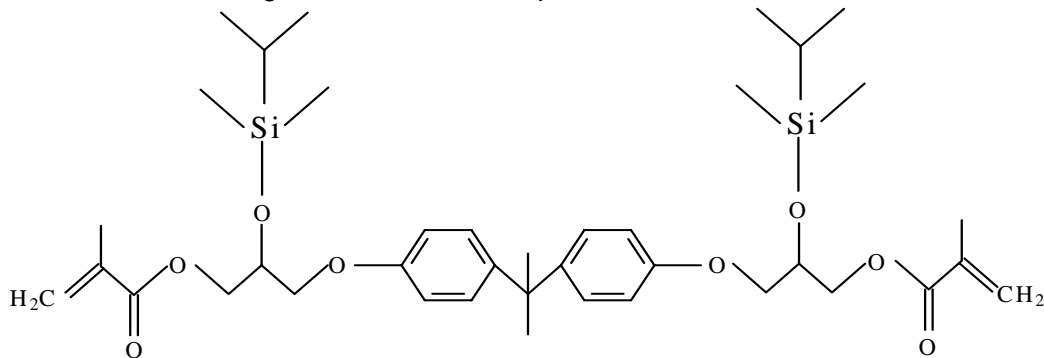


Figura 2.4. Estructura química del Si-[Bis-GMA].

2.1.2. Métodos de polimerización de la matriz orgánica de uso dental

2.1.2.1. Método químico

Durante muchos años estos sistemas, han constituido el material de elección para las restauraciones dentales anteriores. En sistemas activados químicamente, el peróxido de benzoilo (C_6H_5COO)₂ (que es un iniciador) se divide en radicales libres por acción de una amina aromática terciaria (que actúa como donador de electrones), por ejemplo la N, N-3, 5-tetrametilaniolina(TMA).

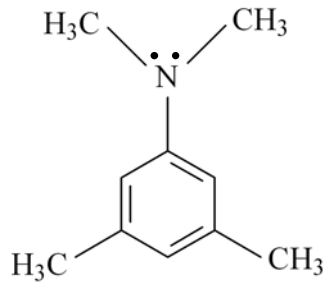


Figura 2.5. Estructura química de la N, N-3, 5-tetrametilaniolina (TMA).

Las ventajas de los materiales compuestos quimiopolimerizables consisten, principalmente, en que generan muy poca cantidad de calor durante el curado, y no es necesario adquirir ninguna fuente de luz.

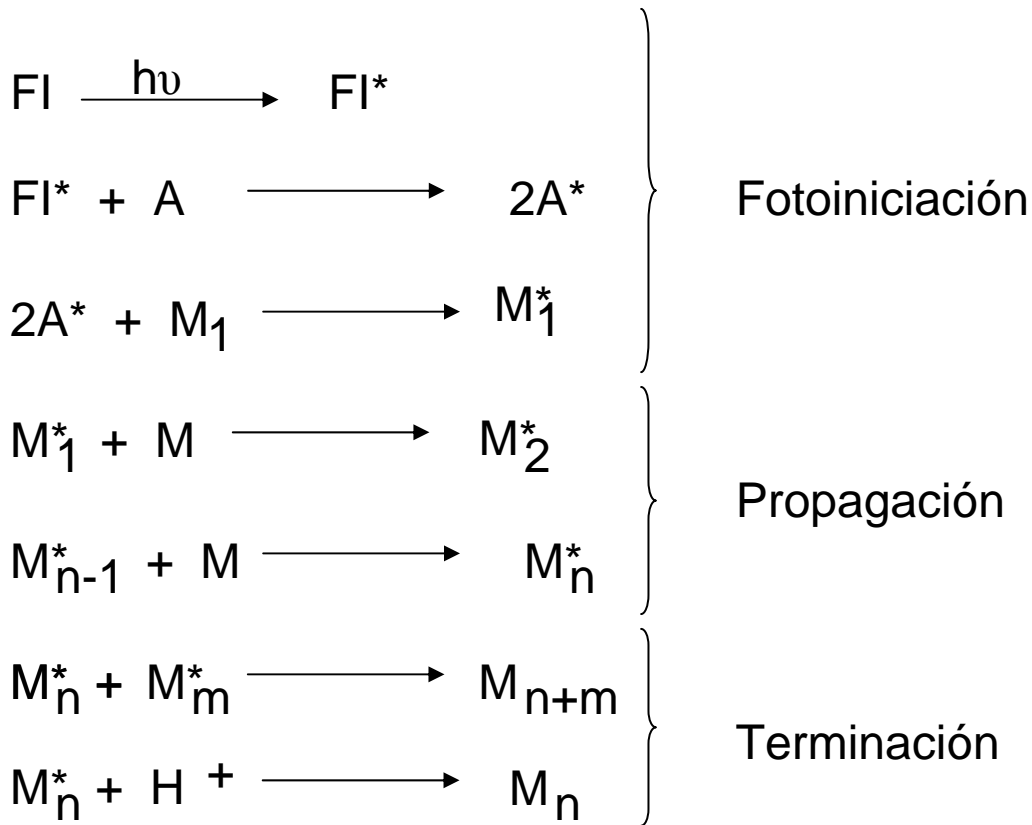
La mayor desventaja consiste en es mayor tiempo de polimerización. En el mezclado de los dos componentes se producen poros llenos de aire en el material compuesto de obturación dental. Estos poros ocupan del 3 al 10% del volumen, inhiben el proceso de polimerización y aumentan la aspereza de la superficie.²²

2.1.2.2. Método fotoquímico

El principio básico consiste en crear bajo irradiación, en la región visible (luz azul) del espectro electromagnético, una especie molecular químicamente activa, generalmente un radical libre y menos frecuentemente un catión. Dado que la absorción directa de la luz por el monómero no es suficiente, es necesaria la presencia de otra molécula (fotoiniciador), que absorbe la luz más eficazmente y que, a través de procesos que transcurren desde sus estados excitados, conduce a la formación de la especie iniciadora capaz de adicionar una molécula de monómero, a partir de la cual tienen lugar los procesos clásicos de propagación en cadena y terminación de una polimerización.²³

Por consiguiente, la fotopolimerización consta de las siguientes etapas: la reacción fotoquímica de producción de la especie iniciadora y las reacciones clásicas de

iniciación, propagación y terminación, que esquemáticamente se ilustra a continuación:



En donde M representa una molécula de monómero; FI al iniciador, A la amina y R* el correspondiente radical libre iniciador.²⁴

2.2. PARTÍCULAS DE RELLENO

2.2.1. Biovidrios

El origen de este tipo de vidrios está en la necesidad de eliminar el movimiento interfacial que se produce con la implantación de las cerámicas bioinertes. Así, en 1967, Hench propone al U.S.A. Army Medical Research and Development Command una investigación encaminada a modificar la composición química de los vidrios para que puedan reaccionar con el sistema fisiológico y formar unión química entre el tejido vivo y la superficie del implante. De esta manera, Hench y colaboradores muestran por primera vez en 1971 que un material sintético puede unirse al hueso. Dicho material fue un vidrio, cuya composición se patentó con el nombre de Bioglass[®]. En la tabla 2.1 se dan algunas composiciones de algunos biovidrios.²⁵

Tabla 2.1. Composiciones en % en peso de algunos biovidrios.

Biovidrio	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	F ₂ Ca	K ₂ O
45S5	45	24.5	24.5	6			
45S5F	43	12	23	6		16	
45B15S5	30	24.5	24.5	6	15		
45B5S5	40	24.5	24.5	6	5		
KCP1	45	24.5		6			24.5
45S5-C	50	24.5	19.5	6			
45S5-C	50	19.5	24.5	6			

2.2.2. Biocerámicas

a) Bioinertes.

Son aquellas biocerámicas estables que no reaccionan apreciablemente al ser implantadas. La alúmina (α -Al₂O₃) es un ejemplo típico. Esta cerámica presenta una elevada resistencia mecánica y nula porosidad. Otros ejemplos son las cerámicas de circonita (ZrO₂) y los carbones pirolíticos.²⁶

b) Bioactivas.

Se caracterizan porque se unen directamente al hueso sin formación de tejido conectivo en medio. Un ejemplo y único que se une directamente al hueso es la hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ = HA), compuesto similar a la fase mineral del hueso.²⁷

c) Biodegradables o reabsorbibles.

Son aquellos biomateriales cerámicos que, al ser implantados, se disuelven con el tiempo y son reemplazados gradualmente por el tejido natural. Este tipo de biocerámicas serían las ideales, dado que permanecen en el cuerpo mientras es necesaria su función y desaparecen a medida que el tejido se regenera. Su mayor inconveniente es que su resistencia disminuye durante el proceso de reabsorción. Una de las pocas biocerámicas que cumplen parcialmente estos requisitos es el fosfato tricálcico (Ca₃(PO₄)₂ = TCP).²⁸

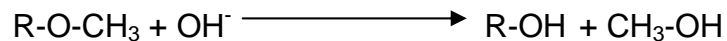
d) Vitrocerámicas

Se entiende por materiales vitrocerámicas aquellos obtenidos a partir de un vidrio mediante tratamientos térmicos adecuados, con el objetivo de producir la nucleación y el crecimiento de fases cristalinas que quedan inmersas en la matriz vítrea residual.²⁹

El gran interés por los materiales vitrocerámicas para aplicaciones biomédicas radica en dos razones fundamentales. La primera es que se pueden obtener productos con formas muy complejas y la segunda es que, a consecuencia de la cristalización los productos vitrocerámicas suelen presentar una microestructura muy fina con porosidad residual muy pequeña o nula. Tales microestructuras tienden a proporcionar mejores propiedades mecánicas en los productos finales.³⁰

2.3. AGENTES DE ACOPLAMIENTO

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de la unión que se logra entre la matriz orgánica y el relleno inorgánico. Para alcanzar un enlace entre estas dos partes se utiliza un agente de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento por lo general son silanos los cuales son utilizados predominantemente en materiales compuestos dentales a partir de 1960.³¹ Los primeros agentes de acoplamiento silano (compuestos organosilicios) promotores de la adhesión empleados en los materiales dentales fue el viniltrimetoxipropil y posteriormente el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (γ -MPS). Estos trialcoxisilanos cuentan con un radical funcional orgánico (el cual puede ser, vinil o metacriloxipropil (-C=C-R-)) que puede polimerizar con la matriz orgánica del compuesto. La molécula puede tener de uno a tres grupos alcoxi (R-O-CH₃) los cuales se pueden hidrolizar durante la reacción con los grupos hidroxil del sustrato inorgánico, como se muestra a continuación.³²



Otro silanos comúnmente usado es el triclorosilano. En general con el uso de estas moléculas se pueden producir películas quimioabsorbidas con espesores de submonocapas, monocapas o multicapas.³³ Otros procesos usan silanos con grupos metacriloxi y amino con uno a tres silanoles.³⁴

2.4. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE OBTURACIÓN DENTAL EN FUNCIÓN DE LA MORFOLOGÍA DEL REFUERZO

Los materiales compuestos constan de al menos dos fases distintas. El constituyente continuo es el más abundante, se denomina matriz. El segundo constituyente se denomina fase de refuerzo y actúa mejorando las propiedades mecánicas de la matriz. Los refuerzos pueden ser fibras o partículas (figura 2.6). La geometría del refuerzo es decisiva en relación a las propiedades de los materiales compuestos resultantes. Las partículas pueden ser esféricas, cúbicas, placas o irregulares. La disposición de las partículas en el materiales compuestos puede ser orientada o aleatoria.³⁵

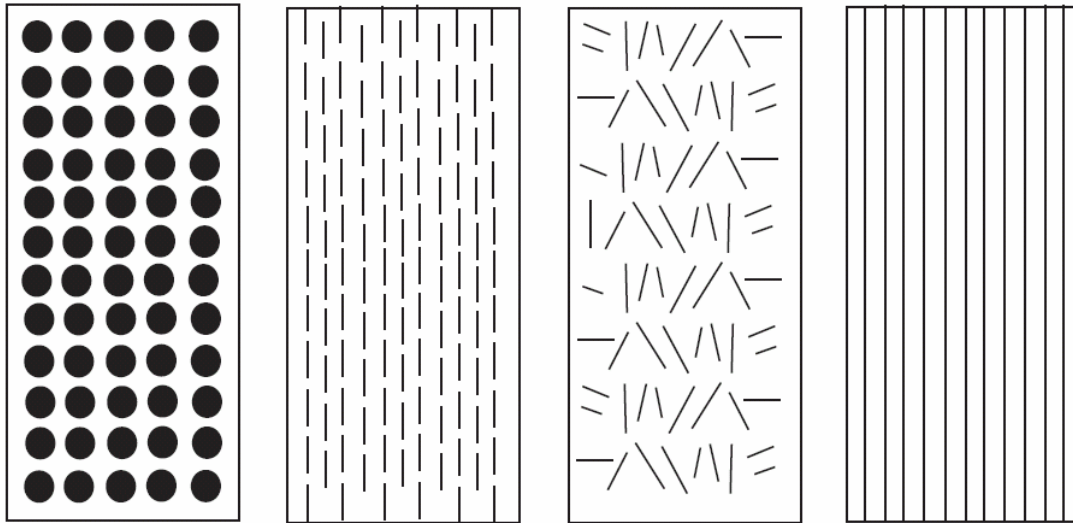


Figura 2.6. Representación de diferentes tipos de materiales compuestos: (a) reforzado por partículas, (b) por fibras discontinuas orientadas, (c) por fibras discontinuas al azar, (d) por fibras continuas orientadas.

Las fibras se caracterizan por poseer una longitud mucho mayor que la sección transversal, aunque la razón entre ambas dimensiones, también conocida como razón de aspecto o de forma, varía en un intervalo muy amplio. A las fibras con elevada razón de forma se les denomina continuas, mientras que, cuando la razón es pequeña se les llama discontinuas. Las fibras discontinuas se pueden disponer en un material compuesto con una orientación definida o preferencial o con orientación aleatoria, mientras que las continuas pueden hacerlo de forma unidireccional o bidireccional. Los materiales compuestos llamados de multicapa presentan refuerzos de fibra y se dividen en laminados e híbridos. Los laminados están constituidos por capas, casi siempre con fibra orientada, que se apilan una sobre otra, generalmente formando un cierto ángulo entre la dirección de orientación de las capas sucesivas. Los híbridos son materiales compuestos en los que se combinan diferentes tipos de fibras o fibras y partículas.³⁶

Generalmente los materiales compuestos se clasifican sobre la base del tamaño de las partículas de refuerzo inorgánico que determinan, en gran medida, sus propiedades finales. La primera generación de materiales compuestos utilizaba como carga un relleno convencional o macrorrelleno (15-100 μm), lo que garantizaba unas buenas propiedades físico-mecánicas, pero estas formulaciones presentaban dificultades en el proceso de pulido y también sufrían un rápido deterioro al perder partículas superficiales en las interacciones con el medio bucal y durante el masticado.

La utilización de refuerzos intermedios o finos (0.6-15 μm) ha permitido obtener materiales compuestos con buenas propiedades físico-mecánicas (similares a los materiales con refuerzo convencional) y a la vez con buenas características de pulido. Los compuestos con microrrelleno poseen excelentes propiedades de

2. COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS PARA OBTURACIÓN DENTAL

pulido, pero debido a su alta área específica sólo se logra hasta 55-60% de carga, por lo que sus propiedades físico-mecánicas son inferiores en comparación con los materiales compuestos mencionados anteriormente.³⁷

Otra posibilidad para mejorar las características de estos materiales compuestos consiste en utilizar refuerzos híbridos que contienen partículas de sílice coloidal (20-25%) (1-20 μm) y de relleno intermedio (0.6-0.04 μm). Estos materiales se fabrican combinando microrrelleno y macrorrelleno.

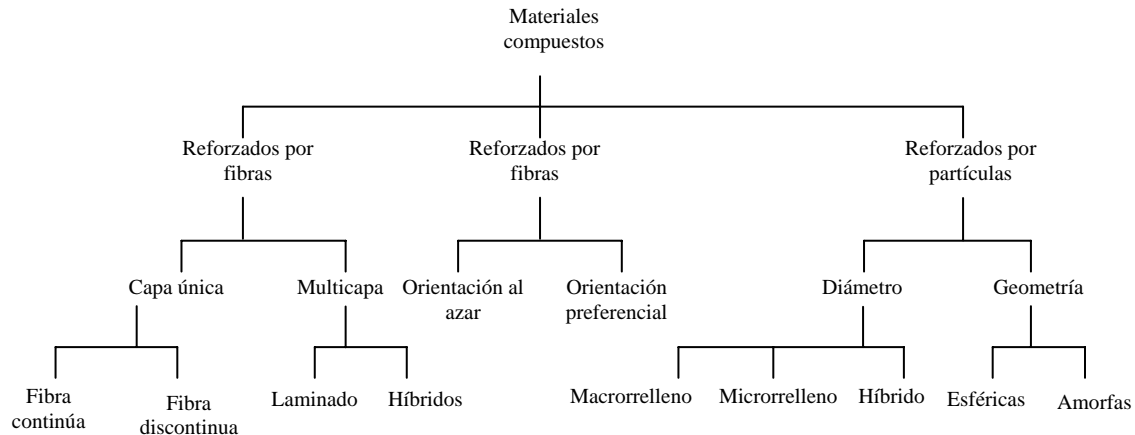


Figura 2.7. Clasificación de los composites atendiendo al tipo y disposición del refuerzo.

El uso de refuerzos en forma de partícula en los materiales compuestos de obturación dental es de gran importancia ya que mejora sus propiedades mecánicas, algunas de estas propiedades son la dureza, la resistencia a la compresión, a la abrasión y sobre todo al desgaste. Entre otras propiedades que se mejoran están las térmicas, entre éstas las de mayor importancia son su coeficiente de dilatación lineal térmico y temperatura de transición vítrea. Estos refuerzos tienen un mejor funcionamiento cuando su concentración aumenta en el material compuestos de obturación dental. También tiene importancia la naturaleza química del refuerzo, ya que si solo se tiene una unión mecánica con la matriz orgánica las propiedades son menores que si se tiene una unión química entre el refuerzo y la matriz orgánica. La morfología del refuerzo cumple una función importante en el funcionamiento del material compuestos de obturación dental, debido a que, dependiendo de su superficie, se tiene una mayor área de contacto entre el refuerzo y la matriz orgánica y de esta forma tener una mayor fuerza interfacial.

MATRIZ ORGÁNICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS PARA OBTURACIÓN DENTAL

3.1. MECANISMO DE FOTOPOLIMERIZACIÓN

Como se comento en el capítulo anterior sobre la composición de la matriz orgánica de un material compuesto, Bowen introdujo los copolímeros con base en moléculas de Bis-GMA (2, 2-bis-(4(2-hidroxi 3-metacriloxi-propiloxi)-fenil)-propano) que es un monómero bifuncional de mayor peso molecular que el TEGDMA (triethylenglicol dimetacrilato) usado en la mezcla. El uso del Bis-GMA tiene la ventaja de presentar una baja contracción durante la polimerización (6.4% en comparación con el 28.4% del metil metacrilato), además le imparte al material compuesto de obturación dental una mayor resistencia al esfuerzo y rigidez debido a que en su estructura contiene segmentos aromáticos. Presenta una excelente adhesión al esmalte de la pieza dental debido a la presencia de grupos OH⁻ los cuales reaccionan con algunos grupos de la Hidroxiapatita del diente. La desventaja de este monómero es su alta viscosidad (1200 Pa*s),³⁸ que dificulta su manipulación. Por otra parte, el copolímero final que contiene Bis-GMA presenta absorción de agua.³⁹

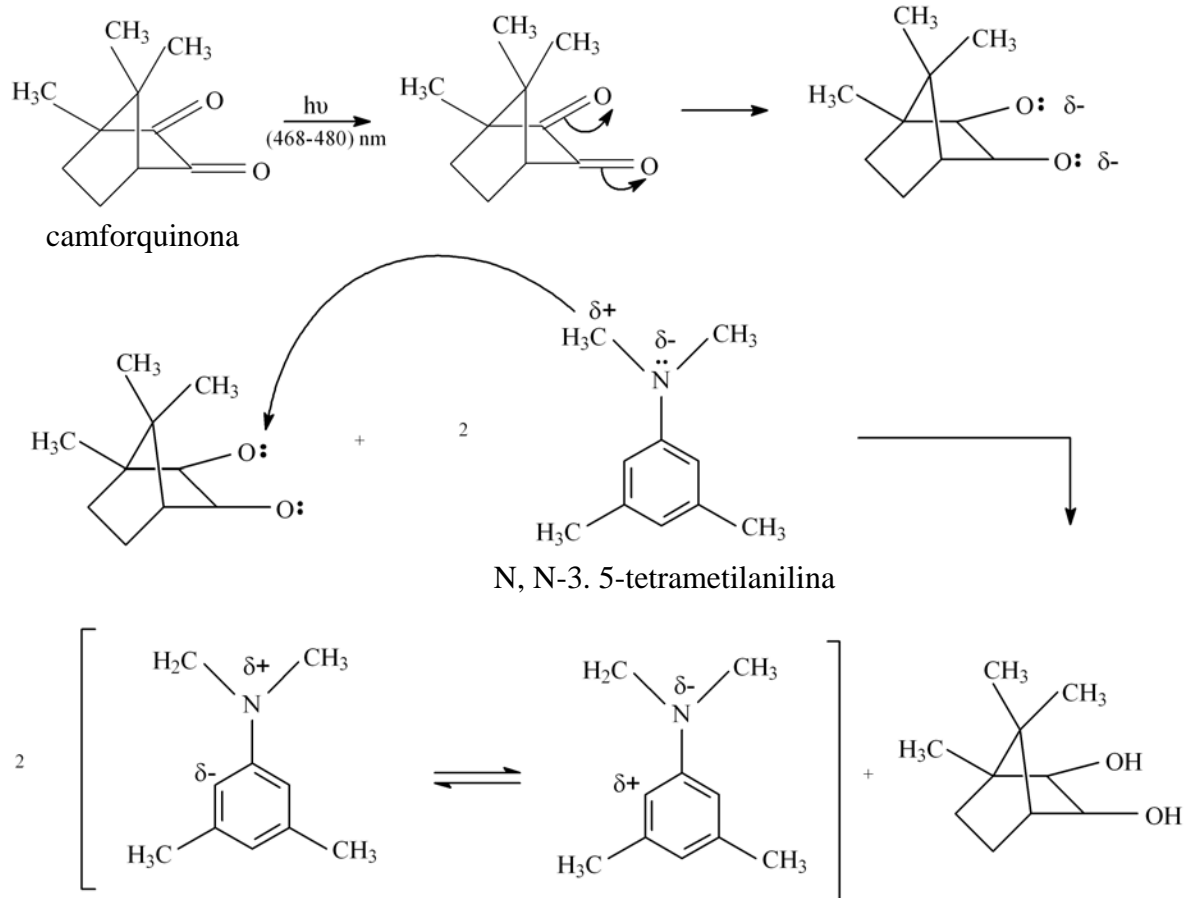
Para contrarrestar la desventaja debido a la alta viscosidad, el Bis-GMA se mezcla con un comonómero diluyente de baja viscosidad y reactivo como el TEGDMA. Debido a la flexibilidad, y pequeño volumen molar del TEGDMA se incrementa el por ciento de conversión del copolímero. La desventaja que se presenta con el uso del TEGDMA es que aumenta la absorción del agua durante la fotopolimerización. La relación en por ciento en peso entre Bis-GMA y el TEGDMA puede variar, presentando algunos problemas con la composición, por ejemplo una alta concentración de Bis-GMA disminuye la conversión de los dobles enlaces de los grupos metacrilatos, los cuales contribuyen a la degradación química del copolímero, en relación a este asunto la presencia de monómeros reactivos residuales se debe a que la extensión de polimerización (Ep) varía entre el 52 y 85%, dependiendo del tipo y cantidad del diluyente, la cual esta en función de la relación Bis-GMA/TEGDMA, lo mismo la temperatura de transición vítrea (Tg).⁴⁰

El polímero de Bis-GMA/TEGDMA, es rígido y frágil, por lo que el material compuesto de obturación dental que lo contiene lo hace de baja resistencia a la fractura, lo que es un impedimento para aplicaciones dentales. La resistencia a la flexión se controla con una relación adecuada de mezclado y la extensión de conversión. Se a estudiado que una relación del 70/30 % w/w entre el Bis-GMA y el TEGDMA, es una relación optima para tener como resultado un copolímero con un bajo esfuerzo a la fractura, lo cual nos permite trabajarlo para aplicación dental, en este trabajo es la relación que se usará. La inclusión del TEGDMA como agente de entrecruzamiento le confiere rigidez y dureza a los polímeros lineales.⁴¹

Los polímeros de Bowen se obtienen a través de 2 vías, una de ellas es mediante la polimerización termoquímica y la otra es por medio de fotopolimerización.⁴² En este trabajo, se utilizará la fotopolimerización, la cual se inicia con una molécula capaz de producir centros reactivos de crecimiento. Para este fin se usa como fotoiniciador a la camforquinona (CQ) que al ser irradiada con luz visible (468 a

3. MATRIZ ORGÁNICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS PARA
OBTURACIÓN DENTAL

480 nm) se comporta como el agente oxidante y reacciona con un agente reductor como lo es la N, N-3, 5-tetrametilaniлина (TMA). De esta forma se genera una estructura reactiva la cual se puede combinar con el Bis-GMA o el TEGDMA y de esta manera se inicia la polimerización.⁴³



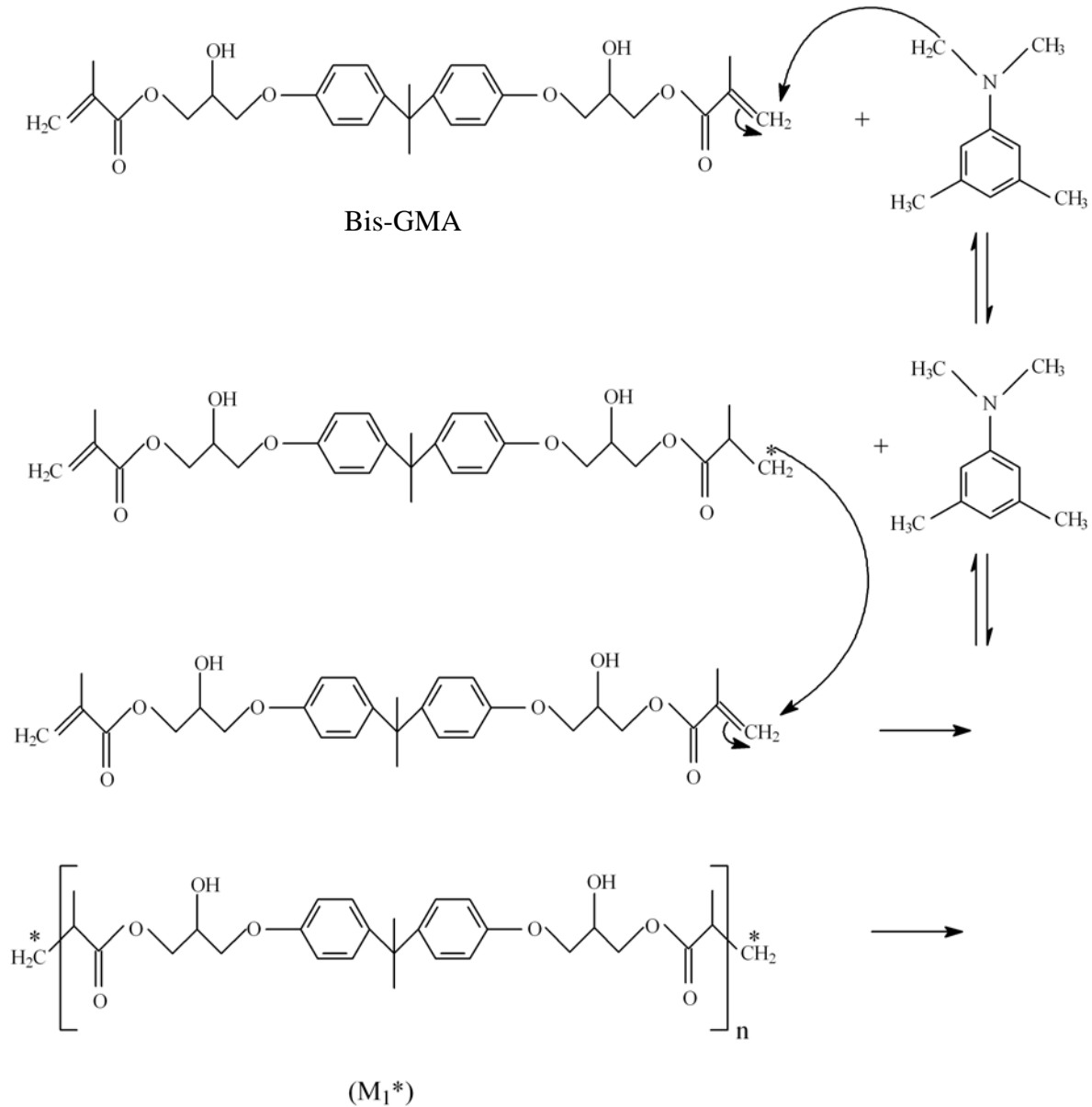
La polimerización inicia con la generación de moléculas reactivas del iniciador, cuya reacción es representado por la expresión:



La rapidez de esta reacción es controlada por la concentración de moléculas del iniciador, intensidad de luz, temperatura. La incidencia de la radiación visible (luz azul) en las moléculas de camforquinona da como resultado moléculas en estado excitado que a su vez reaccionan con las aminas aromáticos o lineales para obtener moléculas excitadas llamadas grupos aminos (I*), los que a su vez participan en la producción de radicales libres al reaccionar con un monómero. Kd es la constante de rapidez en la reacción de descomposición del iniciador.

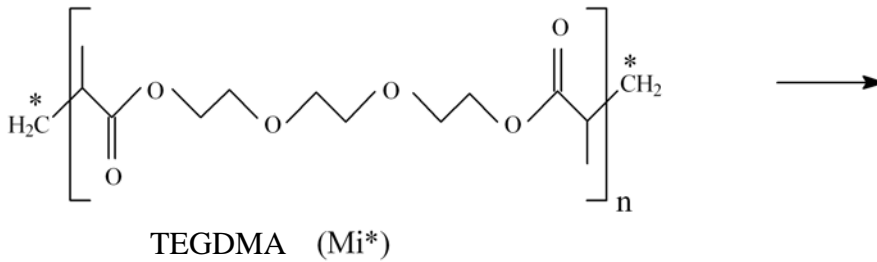
3. MATRIZ ORGÁNICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS PARA
OBTURACIÓN DENTAL

La segunda reacción incluye la adición de los grupos aminos I*, en las primeras moléculas de monómeros de Bis-GMA (M_1) y TEGDMA (M_2), obteniéndose el primer radical libre.



El radical libre de Bis-GMA* se adiciona a la cadena de monómero. Este proceso también ocurre para el TEGDMA

3. MATRIZ ORGÁNICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS PARA
OBTURACIÓN DENTAL

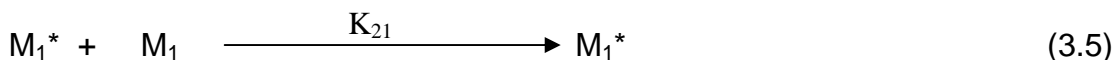
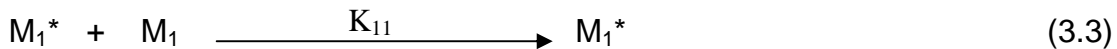


La correspondiente ecuación es:



Mi es la molécula de monómero (Bis-GMA o TEGDMA), Ki es la constante de rapidez en el paso inicial, Mi* es el radical libre (Bis-GMA* o TEGDMA*).

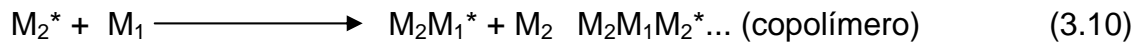
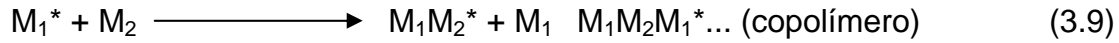
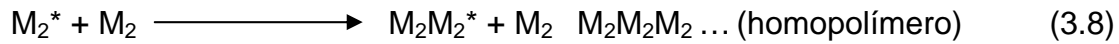
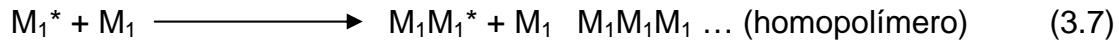
La propagación de la polimerización consiste en el crecimiento de M*, por la sucesiva adición de un gran número de moléculas de monómero, cada adición crea un nuevo radical idéntico al primer monómero. Este proceso involucra dos radicales Bis-GMA (M1*) y TEGDMA (M2*). Se asume que la reactividad de la propagación de las especies depende de la concentración del monómero y de la rigidez de la cadena. Cuatro reacciones de propagación son posibles, tal como se indica a continuación, cada uno de los monómeros M1* y M2* pueden añadirse al final de la cadena, esto es:



K11 es la constante de rapidez para la propagación final de la cadena en M1 adicionando al monómero M1, K12 para la propagación final de la cadena en M1, adicionando al monómero M2. La propagación de un centro reactivo por adición del mismo monómero es a menudo referida como homopropagación; mientras que la propagación a través de un centro reactivo obtenido por adición de otro monómero es referido como propagación-cruzada.⁴⁴

Durante la propagación, el entrecruzamiento sucede con gran facilidad, lo que produce un cambio en la rapidez de polimerización, y conduce a un aumento en las propiedades mecánicas del polímero.⁴⁵

3. MATRIZ ORGÁNICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS PARA
OBTURACIÓN DENTAL



La terminación de la polimerización ocurre por dos mecanismos:

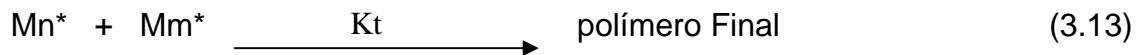
1. **Recombinación:** dos radicales reaccionan entre sí:



2. **Desproporción:** un radical de hidrógeno es transferido a otro centro reactivo.



La expresión general para la terminación puede ser:



Los polímeros fotopolimerizados tienen ciertas ventajas sobre los que se polimerizan por un medio químico. Una de estas ventajas es el de mejorar el tiempo de trabajo, ya que el tiempo de curado es menor, el polímero obtenido tiene un mayor tiempo de vida, la porosidad generada durante su manipulación es mucho menor. Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos están en función de la concentración y tamaño de las partículas usadas como refuerzo. Las propiedades que se ven alteradas por la presencia de partículas son las ópticas como índice de refracción, transparencia, y sobre todo la intensidad y el tiempo de exposición a la luz de curado.⁴⁶ La presencia de las partículas reforzantes da un incremento de la dureza en la capa superficial y en consecuencia mayor resistencia al desgaste, además de mejor estabilidad del color.⁴⁷

El mecanismo de fotopolimerización en el copolímero Bis-GMA/TEGDMA descrito anteriormente, es válido para el copolímero Si-[Bis-GMA]/TEGDMA, ya que la molécula de silano que se unió al Bis-GMA no interfiere en la polimerización.

BIOVIDRIO COMO FASE DISPERSA

4

4.1. OBTENCIÓN DEL BIOVIDRIO

A partir del descubrimiento hecho por Hench, en relación a que algunos vidrios pertenecientes al sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ no inducen la formación de tejido fibroso al ponerlos en contacto con el tejido circundante, sino que interaccionan con él a través de uniones químicas, se despertó un gran interés en el desarrollo y utilización de los vidrios como materiales biomédicos.

El punto de partida, probablemente, para seleccionar el vidrio, es que éste no debería contener elementos extraños o venenosos al organismo y que entre los componentes debería estar el Calcio y el Fósforo, puesto que ambos son los mayores constituyentes de la fase mineral del tejido óseo. Como elemento formador de una red vítrea estable fue seleccionado el Silicio, lo que condujo a la obtención de vidrios de fosfato con una matriz rica en sílice.

El primer vidrio bioactivo (biovidrio) desarrollado por Hench, fue el denominado Bioglass[®] 45S5, el cual presenta gran bioactividad, pudiendo incluso unirse a determinados tejidos blandos del cuerpo humano. Su composición en % en peso es la siguiente: 45% SiO_2 , 24.4% CaO , 24.5% Na_2O y 6% P_2O_5 .

La base para seleccionar la composición del Bioglass[®] 45S5 fue el sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, donde la composición antes citada, proyectada en dicho sistema, como se aprecia en la figura 4.1, cae cerca de uno de los puntos eutécticos, composición que esta alejada de las composiciones clásicas de los vidrios sodocálcicos, muchos más ricos en sílice.⁴⁸

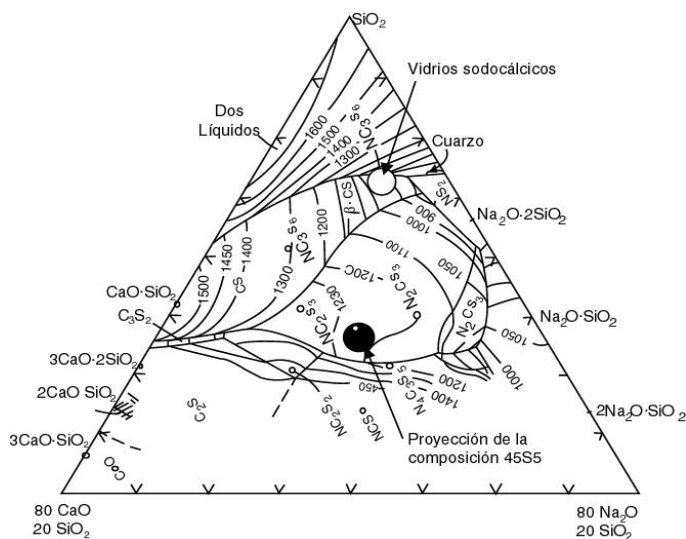


Figura 4.1. Sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$. (Morey & Brown) mostrando la localización de los vidrios sodocálcicos tradicionales y la proyección del Bioglass[®] 45S5.

La composición del Bioglass[®] 45S5 fue estudiada en “*in vitro*” e “*in vivo*” con tres microestructuras diferentes: amorfa, parcialmente cristalina y totalmente cristalina.

4. BIOVIDRIO COMO FASE DISPERSA

Al cabo de seis semanas, todos los implantes se unieron al hueso cortical en fémur de rata. Los resultados muestra que no hubo diferencia entre el implante amorfo y el de formas cristalinas.

Tomando como base la composición del biovidrio (Bioglass® 45S5), Hench y colaboradores, desarrollaron y estudiaron una serie de vidrios dentro del sistema cuaternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, manteniendo en todos ellos un contenido constante del 6% en peso de P_2O_5 . Sus composiciones se indican en la Tabla 2.1.

En todos ellos, se determinó el índice de bioactividad (I_B), definido como el tiempo necesario para que el 50% de la superficie de un implante se una al hueso ($t_{0.5}$), el I_B es calculable con la siguiente expresión:

$$I_B = [100/t_{0.5}] [\text{días}^{-1}] \quad (4.1)$$

Logrando así establecer una serie de líneas de isobioactividad en función de la composición, cuya representación se muestra en la figura 4.2 en donde el sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ contiene un 6% en peso de P_2O_5 .

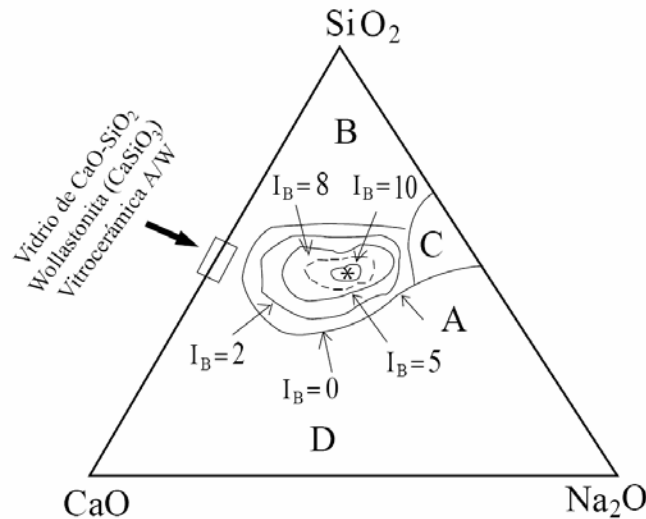


Figura 4.2. Sección al 6% en peso de P_2O_5 del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, mostrando las líneas de isobioactividad en función de la composición en % en peso.

Así en la región A, que ocupa el centro del diagrama, todos los vidrios son bioactivos y se unen al hueso. En todos ellos el contenido de SiO_2 es menor del 60% molar, reduciéndose drásticamente la bioactividad por un ligero incremento de dicho valor. En el centro de dicha área A se muestra una región de composición, circundada por una línea de puntos ($I_B > 8$), donde los vidrios, situados dentro dicha región, se unen tanto al tejido óseo como la tejido blando. Los vidrios en la región B se comportan como materiales inertes, siendo encapsulados por un tejido fibroso cuando se implantan. Las composiciones en la

región C se reabsorben a los pocos días de su implantación. En la región D no se pueden obtener vidrios.⁴⁹

De acuerdo a los estudios realizados para obtener refuerzos más eficientes, en este trabajo se decidió el empleo del Bioglass® 45S5, sobre las cerámicas y los vidrios comunes. Esta decisión es tomada a pesar de tener menor dureza que las cerámicas, su gran ventaja, y también sobre los vidrios comunes, es que su bioactividad es mucha mayor, lo cual es el principal interés del presente trabajo, el de obtener un material compuesto que fuera capaz de tener una interacción con el medio en el cual va hacer implantado, y que tuviera propiedades termomecánicas muy cercanas a la del medio.

4.2. USO DE AGENTES DE ACOPLAMIENTO

La calidad de los materiales compuestos de obturación dental depende fuertemente de la unión que se logra entre la matriz orgánica y el refuerzo. Para alcanzar un enlace entre estas dos partes se puede utilizar tanto la vía mecánica como química. La primera aprovecha la rugosidad superficial de las partículas del relleno, para que la red polimérica penetre en los poros del relleno. Sin embargo, por esta vía no se logra una unión íntima entre las partículas de carga y la matriz. La interfaz así formada no soporta esfuerzos que se desarrollan durante la masticación terminando por generarse una fisura; ésta fisura también aparece por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la matriz y el relleno o por la contracción durante la polimerización de la matriz orgánica.⁵⁰

El tratamiento químico de la superficie de la fase dispersa (partículas), ha dado buenos resultados y ha permitido desarrollar formulaciones con adecuadas características en cuanto a su durabilidad. Teniendo en cuenta la naturaleza de los rellenos empleados en los materiales compuestos de obturación dental (sílice, diferentes tipos de vidrios, cerámicas, etc.), la mejor sustancia para su tratamiento son de tipo silano, preferentemente aquellos que tienen en su estructura grupos insaturados (por ejemplo, metacrílicos), que puedan copolimerizar con la matriz. En general, se puede afirmar que el mejor silano es aquel que posee un grupo organofuncional con una alta reactividad hacia estructuras orgánicas de la matriz. Es por esta razón por la que el compuesto que más se ha usado para el tratamiento de rellenos en los materiales compuestos de obturación dental, hasta el momento, ha sido el γ -metacriloxipropil trimetoxisilano (γ -MPS), cuya estructura se muestra en la figura 4.3.⁵¹

4. BIOVIDRIO COMO FASE DISPERSA

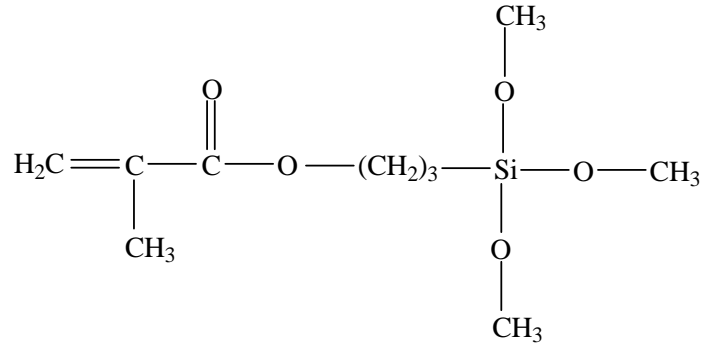
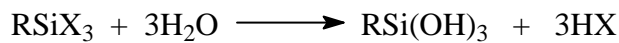


Figura 4.3. Estructura química del γ -metacriloxipropil trimetoxisilano (γ -MPS).

El proceso de silanización consiste primero en hidrolizar previamente a los grupos metoxi (X), dando lugar a grupos silanoles, capaces de reaccionar con los $-\text{OH}$ de la superficie del refuerzo,⁵² este proceso se muestra a continuación:



Donde:

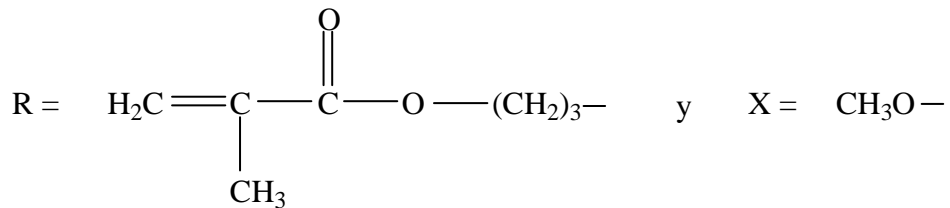


Figura 4.4. Pre-hidrólisis del silano.

El grupo metacrílico del γ -MPS queda, de esta forma, anclado a la superficie del refuerzo, proporcionando a la carga inorgánica, por una parte, la afinidad con la parte orgánica y, por otra, la posibilidad de ser incorporada a la estructura de la matriz polimérica (mediante la copolimerización del γ -MPS con los monómeros de la matriz) (figura 4.5). El secado posterior completa el proceso de condensación, uniendo las moléculas del agente acoplante entre sí y con la superficie del refuerzo, mediante enlaces siloxanos, Figura 4.6.

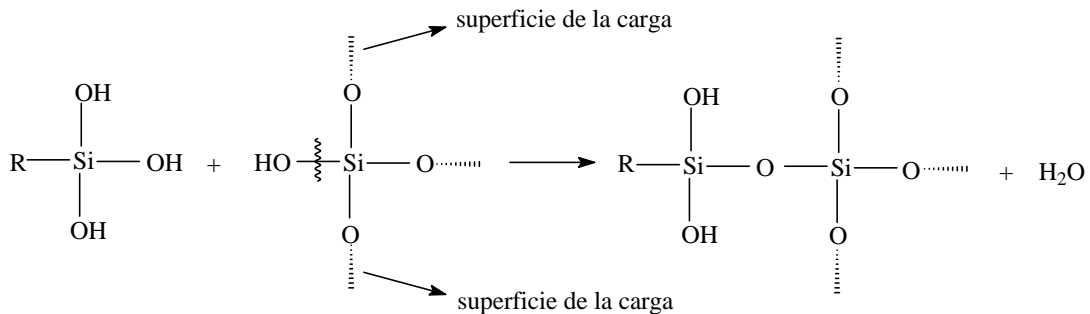


Figura 4.5. Enlace del agente de acoplamiento con la superficie de la carga.

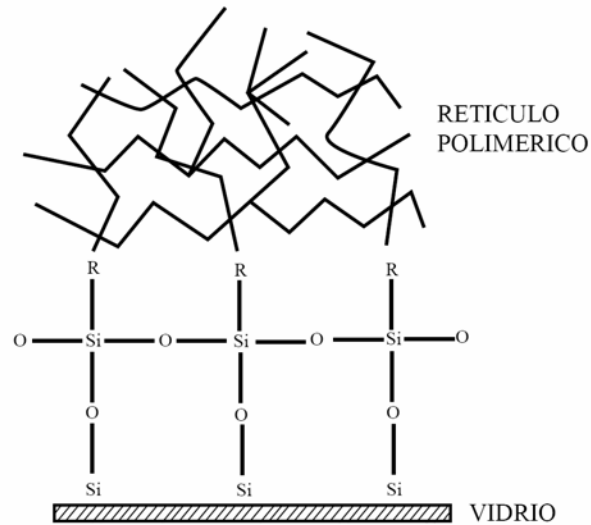


Figura 4.6. Enlace químico covalente formado entre una matriz polimérica y un refuerzo tratado con un agente de acoplamiento del tipo silano.

4.3. CARACTERIZACIÓN

Cuando se ha desarrollado un nuevo producto se debe saber con precisión de que compuesto se trata y cual es su pureza, en nuestro caso, en el que ya se tiene conocimiento de la parte del biovidrio, debido a que se fue proporcionado ya con las características necesarias en cuanto su composición, la incertidumbre que nos atañe es la de saber si se logro un acoplamiento de una capa de silano en el la superficie del biovidrio, y de esta forma saber si se logro el proceso de silanización. En este caso las técnicas de caracterización empleadas fueron las de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier FTIR (por sus siglas en ingles) y Rayos X. El FTIR involucra a la energía asociada con la radiación electromagnética en el intervalo infrarrojo (justo por encima de la longitud de onda del visible, aproximadamente entre 4000 y 6000cm^{-1}) la cual es suficiente para inducir la excitación de vibraciones de los enlaces químicos. Para lo cual se emplea una lámpara de tungsteno u otra fuente de amplio espectro. Esta técnica proporciona una información muy valiosa de la estructura química, a la zona que esta por abajo de 1500cm^{-1} se le denomina “huella digital”, dado que permite la identificación de sustancias de forma unívoca. La técnica de Rayos X proporciona información sobre la estructura química y cristalina de un material. Los Rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda aproximadamente 1Å (10^{-10}m). Cada sólido cristalino posee un patrón característico de difracción que puede emplearse, como en FTIR, para su identificación.⁵³

PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS

5

5.1. PROPIEDADES TÉRMICAS

Una pieza dental esta formada principalmente por esmalte, dentina y pulpa. Los cuales tienen características diferentes. El esmalte es un tejido altamente mineralizado que ofrece protecci3n mecánica y aislamiento a la dentina y pulpa de los irritantes externos, de tal forma que amortigua los impactos que estos reciben, evitando de esta manera la fractura de la propia dentina. La dentina es un tejido conjuntivo duro, calcificado, sensible y con capacidad reparativa. Con una fase orgánica formada por fibras de colágeno y sustancias fundamentalmente amorfas, y otra inorgánica formada por hidroxiapatita (70% de su peso, aproximadamente).⁵⁴

En la estructura dental existe una gran variedad de propiedades, de las cuales son de relevancia las propiedades térmicas y mecánicas. Entre las propiedades térmicas que se estudiaran en este trabajo están el coeficiente de expansi3n térmica (α) y la temperatura de transici3n vítreas (T_g).⁵⁵

5.1.1. Coeficiente de dilataci3n lineal térmico (α)

En toda la estructura dental se tienen diferentes valores de α debido a que sus componentes son diferentes entre sí, da esta forma se tiene un α para la dentina, el esmalte y la pulpa. Cuando existe una fractura o es atacada por una caries, la pieza dentaria se daña ocasionando que se tenga que reemplazar la parte dañada por un material artificial, el cual también contará con un α diferente.

Es importante tomar en cuenta las propiedades térmicas del material compuesto de obturaci3n dental, debido a que este se encontrará en contacto con los diferentes elementos de la pieza dental. El estudio de esta propiedad es importante ya que un material compuesto de obturaci3n dental con un alto valor de α se puede expandir o contraer fácilmente al contacto con sustancias calientes o frías, provocando que se rompa la pieza dental o que deje un espacio con la pieza y esto provoque que sustancias dañinas ataquen al resto de la estructura dental.⁵⁶

El coeficiente de dilataci3n lineal térmico (α) se define como el aumento fraccionario de longitud de un cuerpo por cada grado centígrado que cambia la temperatura. Así,

$$\alpha = \frac{\Delta L / L_0}{\Delta T} C^{-1} \quad (5.1)$$

Donde el coeficiente α se define en los términos del cambio de la longitud, ΔL , la longitud original, L_0 , y el cambio de temperatura, ΔT .

Porque los valores de α son a menudo números muy pequeños (típicamente $0,000025 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para la amalgama) se expresan a menudo como partes por mill3n

(ppm). Por ejemplo, en este caso, el valor α de para la amalgama sería expresado como 25 ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Esta propiedad es particularmente importante para los materiales compuestos de obturación dental. Cuando el paciente toma una bebida fría, el material compuesto y el diente se contraen, la cantidad de contracción depende del valor de α para cada uno. Si el valor de α para los materiales es perceptiblemente mayor que la del diente un hueco pequeño se convertirá en un conducto para que los líquidos que contienen bacterias penetre.⁵⁷

5.1.2. Temperatura de transición vítrea (Tg)

Como anteriormente se menciona una pieza dental que va a someterse a un tratamiento de higiene o estético, se incluye material con diferentes componentes, los cuales tienen diferentes características térmicas, entre ellas esta el coeficiente de expansión térmica y temperatura de transición vítrea (Tg).

La temperatura de transición vítrea (Tg) es una propiedad de la parte amorfa tanto del polímero como del biovidrio y, por lo tanto, es un parámetro que caracteriza a los materiales compuestos de obturación dental. Por abajo de la Tg, la movilidad molecular es limitada y no existe suficiente energía térmica para que los segmentos de cadena (en el caso de los polímeros), se muevan; se dice que el polímero se encuentra en un estado vítreo. En el polímero cuando se llega a la Tg en un proceso de calentamiento o enfriamiento, se produce el movimiento de segmentos moléculares. Cuando esta por arriba de la Tg el polímero adquiere un estado elástico. La Tg puede medirse de diferentes maneras, ya que el cambio en la morfología del polímero va acompañado de cambios bruscos en las propiedades como el índice de refracción, capacidad calorífica, conductividad térmica, constante dieléctrica, módulos mecánicos, volumen específico, entre otras.⁵⁸

No todos los métodos brindan el mismo valor de Tg debido en parte a las diferentes constantes de tiempo de las celdas de medida. La Tg aumenta al aumentar la rapidez del programa térmico impuesto, debido a que las cadenas del polímero no pueden responder instantáneamente a los cambios de temperatura. Muchas veces el elevado grado de cristalinidad de un polímero termoplástico, o el alto número de puntos de entrecruzamiento de un termofijo, hace que esta transición no sea detectable por no ser suficiente la sensibilidad del método. Algunos materiales altamente entrecruzados o con fuerzas intermoleculares muy fuertes pueden alcanzar la degradación antes de la Tg.

Durante la transición vítrea se observa un cambio de pendiente de la curva obtenida al graficar C_p vs T. Dicho termograma es obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC) debido precisamente a la diferencia en la C_p entre los estados vítreo y elástico. Por otro lado, la fusión es una transición de primer orden, ya que varía la función de estado llamada entalpía (H). LA determinación de la Tg implica una variación de la derivada de la entalpía con respecto al tiempo (dH/dt),

considerándose a dicha variación una transición de segundo orden. Para determinar el valor de Tg en un termograma obtenido por DSC se puede tomar el punto medio de la transición (punto de inflexión de la curva) o bien prolongar los tramos rectos y tomar la intersección como línea base y definir Tg en base al valor de temperatura al inicio o al final de la transición.⁵⁹

Desde un punto de vista práctico el valor de la Tg tiene gran significado, por ejemplo, si una dentadura fuera reconstruida con un polímero que tenga una de Tg de 60 °C, entonces, la reparación sería se mantendría rígida a la temperatura interna de la boca (35 °C), pero puede ablandarse y llegar a ser flexible al tomar una bebida caliente de 70 °C.⁶⁰

Esta propiedad es importante por que en el momento en el que material tiene contacto con sustancias que se introducen en la boca, ocurre que si se tiene una Tg muy baja se tiene como consecuencia que al tomarse una café o una sopa caliente y si la temperatura de éste alimento se encuentra por arriba de la Tg del material compuesto, provocando su emblandecimiento y así se desprenda de la pieza dental. De esta forma se busca que la Tg del material compuesto esté por encima de la temperatura más alta a la que una persona consuma un alimento.⁶¹

5.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

Como anteriormente se menciono hay propiedades importantes de estudio, dentro de las cuales se mencionaron las propiedades térmicas. Ahora se comenta la importancia de las propiedades mecánicas en los MCOD. Dentro de las propiedades mecánicas de mayor importancia para el estudio de los materiales compuestos de obturación dental que aquí se trabajaron están la dureza Vickers y el módulo elástico, E.

La dureza se refiere a la resistencia del material compuesto a ser rayado o desgastado. El material compuesto el cual va a sustituir una pieza o parte de una pieza dental debe tener buena resistencia al rayado ocasionado por los alimentos que se consuman, y en consecuencia a la acción de masticación. De igual forma debe tener la capacidad de no desgastarse, ya que si el MCOD tiene poca dureza se puede generar un desgaste importante por fricción y en consecuencia el tiempo de vida media del implante dental sería muy corto, provocando que su uso sea poco atractivo.

Otra propiedad mecánica importante es la rigidez de un material, esta se relaciona con el denominado módulo elástico (E). La dureza y la rigidez son confundidas comúnmente, la dureza es la resistencia que ofrece el material a ser rayado o a ser desgastado, mientras la rigidez se refiere a la capacidad de un material a ser deformado. En una discusión sobre materiales de uso dental es necesario hablar de materiales rígidos, semirígidos y blandos. En el desarrollo de estos se busca que el material se un material rígido con capacidad para soportar cargas que pudieran afectarlo durante el proceso de masticación de un alimento, evitando provocar una deformación unidireccional.⁶²

5.2.1. Microdureza Vickers (HV)

La dureza de un material muestra la resistencia a la penetración. El valor de la dureza, depende del método usado para su evaluación. Generalmente, valores bajos de la dureza indican un material suave y viceversa.

Los métodos comunes usados para la evaluación de la dureza incluyen Vickers, Knoop, Brinell y Rockwell. Los métodos Vickers y Knoop ambos implican el uso de puntas de diamante. En el caso de la dureza de Vickers, el diamante tiene una base cuadrada, mientras que para la dureza de Knopp, un eje de la pirámide del diamante es mucho más grande que el otro. Para estos métodos que implican la medida de una marca con un microscopio después de que se haya quitado la fuerza que la origina, el valor de la dureza se relaciona con el grado de la deformación permanente producido en la superficie del material de la prueba por la punta de diamante aplicando una carga.⁶³

La dureza se utiliza a menudo para indicar la resistencia a ser rayado. Se sabe que los materiales de acrílico se rayan fácilmente porque son relativamente suaves. La dureza también se utiliza para dar una indicación de la resistencia a la abrasión de un material, particularmente cuando el proceso de rayado es producido por un desgaste abrasivo.⁶⁴

5.2.2. Modulo elástico longitudinal (E)

Durante el desarrollo de los MCOD se han propuesto varios modelos para predecir la relación del modulo elástico en función de la concentración del refuerzo. Tomando en cuenta las propiedades individuales de los constituyentes del MCOD y la relación matriz/ refuerzo, se pueden analizar las propiedades mecánicas a nivel macro como micromecánico, para predecir, en promedio, la respuesta de un compuesto a esfuerzos aplicados.

Los materiales compuestos de obturación dental tienen propiedades isotrópicas, es decir, que sus propiedades elásticas son iguales en cualquier dirección. El mismo grado de elasticidad se puede presentar isotrópicamente. Esta característica facilita la construcción de modelos para analizar la deformación elástica por ejemplo a través del método del elemento finito, para lo cuál es necesario conocer la densidad de la matriz, el refuerzo, el módulo elástico de ambos, la relación de proporciones en el MCOD, etc. El modelo permite obtener valores del modulo elástico a diferentes profundidades en diferentes partes superficiales de la estructura dental compuesta.

El módulo elástico E, es medido a partir de la resistencia que ofrece el material al desarrollarse una deformación elástica uniaxial (ϵ) en respuesta a un esfuerzo aplicado (σ) lo cual se expresa así:⁶⁵

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5.2)$$

La mayoría de los clínicos dicen que el material para restaurar una dentadura debe ser rígido, con un alto valor en el módulo elástico. Lo que puede resultar una ventaja, y al mismo tiempo una desventaja ya que se requiere de un alto valor del límite elástico para asegurarse de que las tensiones encontradas durante la masticación no causarán una deformación permanente.

Algunos datos comparativos de las anteriores propiedades fisicomecánicas entre los materiales a base de polímeros acrílicos con la dentina y el esmalte se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Datos de propiedades fisicomecánicas.⁶⁶

	Dentina	Esmalte	Polímeros acrílicos
Dureza (Vickers)	60	350	20
Coefficiente de Expansión Térmica (ppm/°C)	8	11.4	90
Módulo Elástico (GPa)	12	50	2.5
Tg (°C)	-	-	65

PARTE EXPERIMENTAL

6

6.1. REACTIVOS

Los reactivos usados en la preparación de los diferentes polímeros se muestran en la tabla 6.1:

Tabla 6.1. Reactivos para la preparación de monómeros.

Reactivo	Pureza (%)	Marca
2, 2-bis-(4(2-hidroxi 3-metacriloxi-propiloxi)-fenil)-propano (Bis-GMA)	Reactivo	Polysciences Co.
trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA)	95	Sigma Co.
γ -metacriloxipropil trimetoxisilano (γ -MPS)	Reactivo	Gelest Inc
N, N-3, 5-tetrametilaniлина (TMA)	97	Aldrich Chem Co.
Canforquinona (CQ)	Reactivo	Sigma Co.

Los que se emplearon para la obtención del biovidrio tipo Bioglass 45S5 son los mostrados en la tabla 6.2:

Tabla 6.2. Reactivos para la preparación del biovidrio.

Reactivo	Pureza (%)	Marca
Carbonato de sodio Na_2CO_3	99.5	Aldrich Co.
Óxido de silicio SiO_2	99.9	Aldrich Co.
Carbonato de calcio CaCO_3	99.5	J. T. Baker Co.
Pentóxido de fósforo P_2O_5	97.7	Merk Co.

Los reactivos que se usan para la silanización de las partículas de biovidrio se muestran en la tabla 6.3:

Tabla 6.3. Reactivos para el proceso de silanización.

Reactivo	Pureza (%)	Marca
Ácido acético CH_3COOH	99.7	Reasol Co.
Sulfato de calcio CaSO_4	Reactivo	J. T. Baker Co.
Alcohol metílico CH_3OH	99.93	Aldrich Co.
Acetona CH_3COCH_3	99.5	J. T. Baker Co.

6.2. PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

6.2.1. Proceso de sililación del Bis-GMA

El monómero de Si-[Bis-GMA] es sintetizado y purificado de acuerdo al proceso descrito en el trabajo de tesis de doctorado del M. en C. Filiberto Rivera Torres.⁶⁷

6.2.2. Preparación de la mezcla de monómeros

En la preparación de la matriz orgánica se utilizan dos monómeros Bis-GMA y TEGDMA. La proporción entre monómeros se ha seleccionado con base a trabajos, que considera que, esta proporción entre monómeros de 70/30% w/w Bis-GMA/TEGDMA, es la que facilita su manipulación. El monómero de Bis-GMA es un líquido de alta viscosidad (1200 Pa*s) y lo hace poco manejable, así que para lograr manipularlo se le agrega un líquido de baja viscosidad como es el TEGDMA (3.3 Pa*s) y de esta manera obtener un líquido de media viscosidad, adecuada para su manipulación.⁶⁸ El primer monómero se usa tal y como se recibe del proveedor (Polysciences Co.). El segundo monómero se lava con una solución de NaOH al 10%, con la finalidad de que los grupos OH⁻ reaccionen con los grupos activos del inhibidor, de esta forma eliminarlo y al final se seca con CaSO₄ anhidro.

En un recipiente se coloca una porción de Bis-GMA de peso conocido, se le agrega el 0.2% w/w de camforquinona, con respecto al peso del Bis-GMA. Cantidad mínima requerida para iniciar el proceso de formación de radicales libres. Se mezclan ambas masas perfectamente por medio de un agitador magnético durante 10 minutos y se deja reposar, para eliminar el aire atrapado.

En un segundo recipiente se pesa el TEGDMA al cual se le agrega el 0.2% w/w de N,N-3,5-tetrametilnilina, con respecto al peso del TEGDMA. Ambas masas se mezclan perfectamente por medio de un agitador magnético durante 10 minutos, para asegurar un mezclado homogéneo, posteriormente la mezcla se deja en reposo.

El contenido de ambos recipientes se mezcla en el primero de ellos hasta observar una mezcla homogénea. Se deja en reposo y en refrigeración, para evitar la polimerización por vía del calor, aproximadamente 24 horas antes de su utilización.

La preparación de la mezcla de monómeros de Si-[Bis-GMA]/TEGDMA, se hace con el mismo método descrito anteriormente.

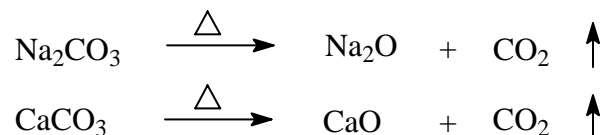
6.2.3. Proceso de molienda del biovidrio

Se trabajó con un biovidrio con la siguiente composición 24.5 % de Na₂O, 24.5 % de CaO, 45.0 % de SiO₂ y un 5.0 % w/w de P₂O₅ y que corresponde a la formulación del Bioglass® 45S5 obtenida por H. Lench.⁶⁹

La mezcla de óxidos y carbonatos se coloca en un crisol de platino a temperatura ambiente y posteriormente se introduce en un Horno CHESA, CE, adaptado con un termopar Eurotherm 2408, que inicialmente esta a 350 °C, se eleva la temperatura hasta 800 °C a una rapidez de calentamiento de 6.6 °C/minuto, al llegar a dicha temperatura esta se mantiene constante por 30 minutos con la finalidad de permitir una pérdida de CO₂ producto de la reacción de

descarbonatación de dos de los componentes (Na_2CO_3 y CaCO_3). Posteriormente se calienta a una rapidez de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta alcanzar una temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Se mantiene esta temperatura durante otros 30 minutos, y finalmente se eleva la temperatura a una rapidez de $13.3\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta alcanzar una $1500\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura que se conserva durante 3 horas.

En la primera parte del calentamiento de 350 a $800\text{ }^\circ\text{C}$, se presentan las siguientes reacciones de descarbonatación:



La segunda etapa consiste en enfriar la masa bruscamente hasta la temperatura ambiente, para lograrlo se introduce el crisol con la masa de vidrio en un baño de agua con la finalidad de evitar la formación de cristales y de esta forma obtener un vidrio de estructura amorfa. Por último, la masa es secada a $98\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas, quedando la masa lista para la molienda.

Para el proceso de obtención de tamaño de partícula del biovidrio adecuado se procedió en dos etapas. La primera consistió en moler el biovidrio en un molino de paredes de vidrio PYREX de 500 mL por medio de un eje rotatorio y un par de placas de nylon perforadas de tal manera que permitiera el paso del óxido de zirconio de $2\text{-}3\text{ mm}$ de diámetro, en agua desionizada, durante 12 horas a una velocidad de 500 rpm a temperatura ambiente. Los orificios en las placas permitían que el movimiento de las esferas fuera en forma de remolino de tal manera que chocaran con más fuerza y frecuencia con las partículas de biovidrio. Para la separación del biovidrio se realizó por decantación y la masa húmeda restante se secó a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas.



Figura 6.1. Foto del molino por medio de esferas de óxido de zirconio.

La segunda etapa consistió en reducir el tamaño de partículas de biovidrio a un tamaño de partícula de tal manera que pasara la mayor cantidad de biovidrio por

el tamiz de menor tamaño, por medio de un molino de rotación FRITSCH 6580 IDAR-Oberstein utilizando esferas de óxido de zirconio. Los diferentes tamaños de tamiz fueron: 0.036, 0.028, 0.020 mm, por tanto el diámetro de partícula utilizado para este trabajo esta por abajo de 20 μm .

La caracterización del grado de cristalización del biovidrio se obtuvo por rayos X, su geometría y su superficie por microscopía de fuerza atómica.

6.2.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Esta técnica ha contribuido significativamente al desarrollo de la ciencia de los materiales. El principio de ésta se basa en una punta montada al final de un “cantilever” (ménsula), cuando dicha punta se acerca al espécimen o muestra hasta algunos nanómetros, entonces se genera una fuerza atómica entre un átomo de la punta y un átomo de la muestra. Esta fuerza atómica detectada es alimentada hasta que dicha fuerza atómica se mantiene constante mientras se escanea la muestra, es así como se observa la superficie de la muestra. Esta técnica puede ser aplicada para la observación no solo de materiales conductores si no también materiales no conductores.⁷⁰

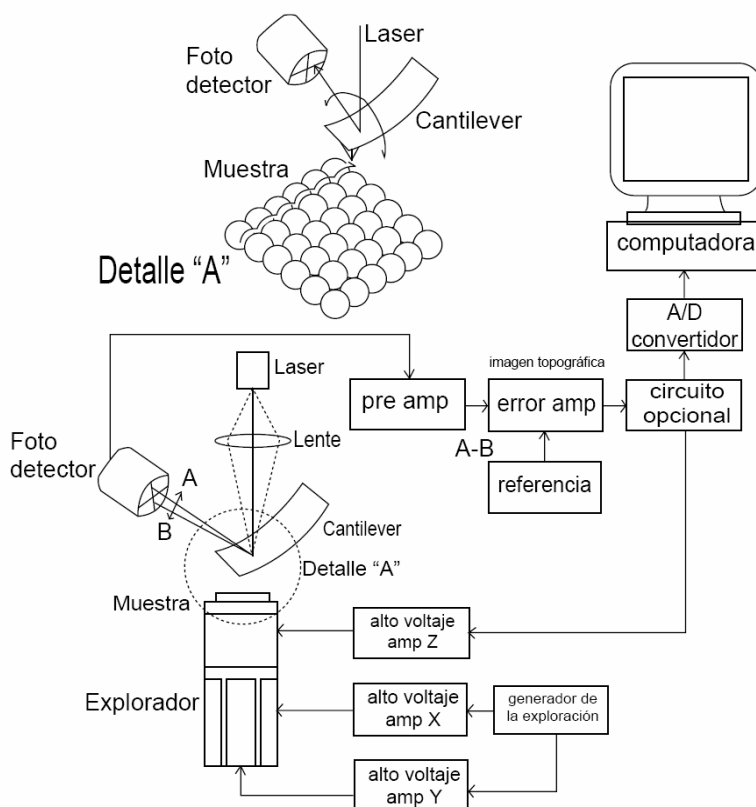


Figura 6.2. Diagrama de bloque de un equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM).

Este equipo está compuesto de una consola principal, una unidad de control y un compresor de aire.

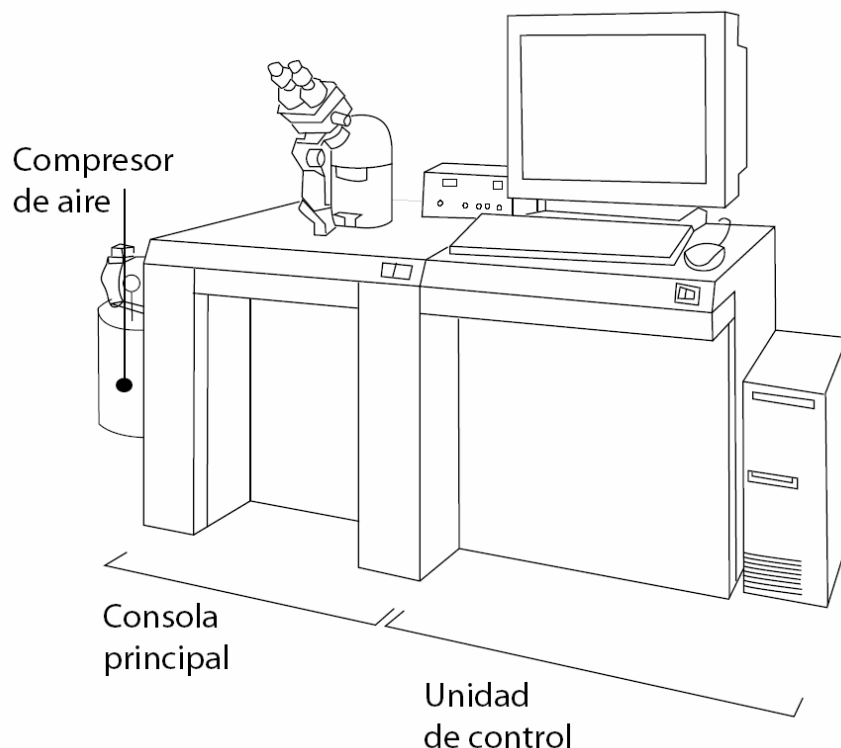


Figura 6.3. Dibujo de los componentes de un equipo de microscopía de fuerza atómica.

Consola principal

Se constituye de un aislador de vibraciones, una unidad base y una cabeza. En la unidad base se encuentra la plataforma donde se coloca la muestra y la unidad de aproximación del cantilever. En la parte donde se coloca la muestra se encuentra el escaner. Una parte de la plataforma emplea un mecanismo de libre movimiento en donde la expansión térmica es concentrada en el centro de la muestra. La muestra es movida con unas perillas. La cabeza del escaner esta compuesta por una fuente láser., un detector y un pre-amplificador.

Unidad de control

Esta unidad tiene el software el cual tiene los controladores de la unidad maestra y permite observar y traducir las señales que se producen de la muestra a imágenes y posteriormente son grabadas.



Figura 6.4. Fotografía del equipo usado para la microscopía de fuerza atómica.

Preparación de la muestra

Para ingresar la muestra al equipo se necesita que esté en forma sólida, dado que los biovidrios están en forma de polvo, es necesario hacer una partilla con el biovidrio a observar. Para este fin se colocó cantidad suficiente en una empastilladora manual, de esta forma se logra tener la muestra adecuada.

6.2.3.2. Rayos X

Hasta 1968, cuando el espectrómetro de energía dispersa (EDS) era una primera interfase en los microanálizadores, el espectrómetro de dispersión de ondas (WDS) es usado casi exclusivamente para caracterización por espectroscopia de rayos-X. Los componentes básicos se muestran en la figura 6.5.

Una pequeña porción de la señal de rayos-X que ha sido generada desde la muestra y que choca con un cristal analizador, que consiste de un arreglo regular de átomos. El cristal es orientado tal que un plano cristalográfico de estos átomos es paralelo a la superficie de la muestra. Para un espaciado particular d y una longitud de onda λ , a un ángulo θ donde los rayos-X son fuertemente disperso. La siguiente relación es conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6.1)$$

Donde n es un entero, 1, 2, 3, ..., λ es la longitud de onda de los rayos-X, d es el espacio inter-plano del cristal, y θ es el ángulo de incidencia del rayo-X emitidos por el cristal.

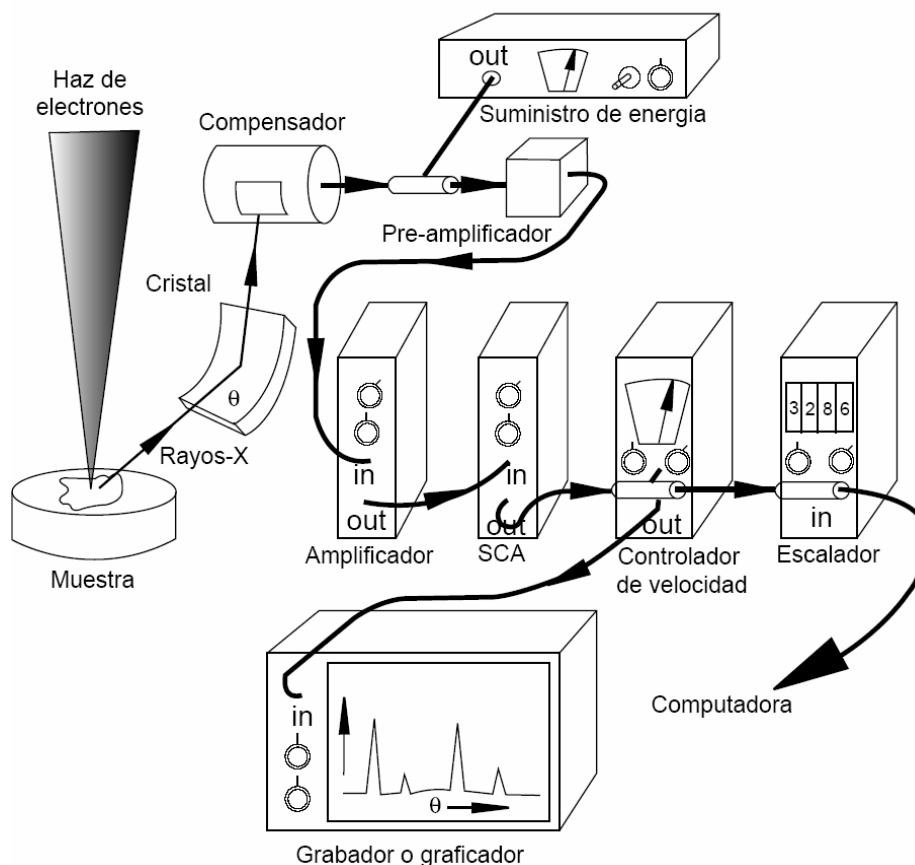


Figura 6.5. Representación esquemática de un espectrómetro de dispersión de ondas y componentes electrónicos.

Los rayos-X son difractados (fuertemente dispersos a un ángulo particular) y detectado por un gas de respuesta proporcional. La señal desde el detector es amplificada, convirtiéndola a un pulso de tamaño estándar por un analizador de la señal (SCA), el cual cuenta con una escala o pantalla en un controlador de velocidad, el pulso va a una salida que cuenta con un graficador donde se captura el espectro. Cada elemento que está presente en la muestra emite una o más líneas únicas (señales) que se ubican en el espectro. Un análisis cualitativo típico, por tanto, se logra al obtener en el espectro una señal con determinada la intensidad en función del ángulo del cristal. Cada pico observado en el espectro corresponde a cada línea detectada, pero su forma y posición cambia cuando es alterado al manipular el espectrofotómetro buscando alinear el haz con el cristal. La forma y la posición de las señales en el espectro también pueden ser alteradas por cambios en el medio químico. En la práctica, la lectura en el espectrómetro es

proporcional a la longitud de onda o a la calibración respecto a la longitud de onda. Las tablas de estándares, están disponibles en una base de datos, muchas veces incluidas en el software de la computadora, y por comparación entre espectros de referencia y el de la muestra es posible la identificación del elemento.

Preparación de la muestra

Para poder ingresar la muestra de biovidrio en polvo al equipo de rayos-X, ésta se coloca sobre un soporte giratorio, la muestra se introduce al sistema en donde el haz de rayos γ incide sobre la muestra a un ángulo bajo, el haz es reflejado y refractado, ésta última energía es captada por un sensor. El registro de las señales permite obtener información de la composición química de la muestra así como de la organización molecular en cuanto a su estructura cristalina se refiere o bien puede obtenerse un espectro que hable sobre el carácter amorfo de la muestra.

6.2.4. Proceso de silanización del biovidrio

Para este proceso se preparó una solución de MeOH/agua desionizada al 95% w/w, en ella se disuelve γ -MPS hasta alcanzar una concentración de 0.4% w/w. A ésta última solución se le agrega el biovidrio con agitación magnética, el pH de la solución se lleva hasta 3 agregando ácido acético glacial. Una vez alcanzado el pH requerido, se deja por 4 horas en reposo a 40 °C para completar la reacción de pasivación (unión de átomos de hidrógeno a átomos de carbono reactivos), posteriormente la solución reactante se deja a 20 °C durante 63 horas. Luego se filtra la solución a vacío y se realiza un lavado del biovidrio con MeOH. Posteriormente el biovidrio se lleva a 110 °C durante 2 horas para llevar a cabo la hidrólisis. Finalmente se hace un lavado con acetona, para eliminar las moléculas que no reaccionaron.

La reacción de silanización en la superficie del biovidrio fue estudiada por espectroscopia de infrarrojo y rayos X

6.2.4.1. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Los tres componentes básicos que caracterizan a todos los espectrofotómetros son: **una fuente de radiación infrarroja**, que suministra la iluminación incidente sobre la muestra que se estudia; **un monocromador**, que dispersa la energía radiante en sus muchas frecuencias. Luego, por una serie de rendijas o aberturas, selecciona la banda estrecha de frecuencias que incide sobre **el detector**. Este último componente transforma la energía de la banda de frecuencias en una señal eléctrica, que se amplifica lo suficiente para ser registrada.⁷¹

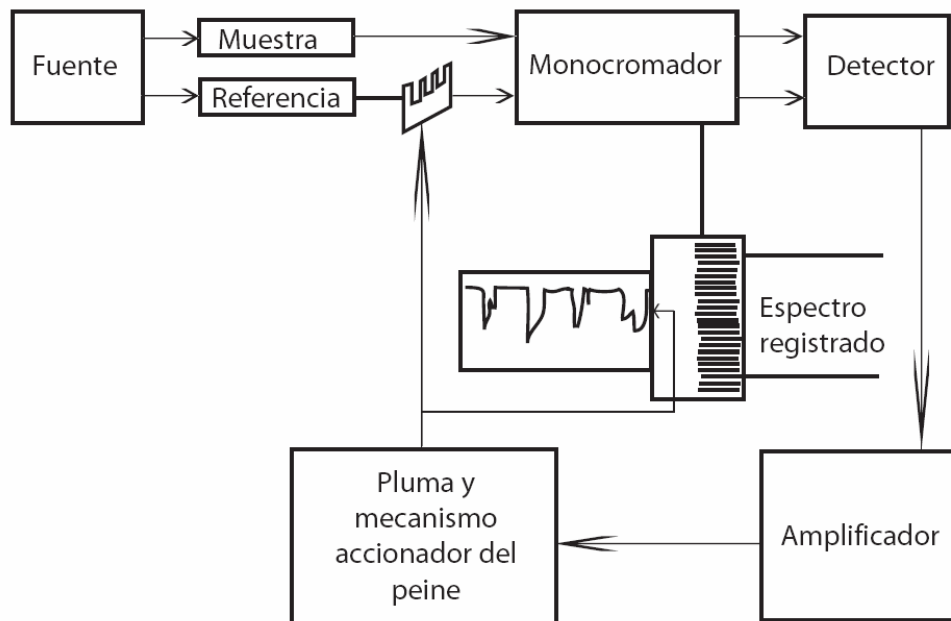


Figura 6.6. Componentes de un espectrofotómetro típico de infrarrojo de doble haz.

La radiación infrarroja de la fuente es reflejada por los espejos M_s y M_r (figura 6.7), para dar dos rayos idénticos que se enfocan sobre las celdas de la muestra y de referencia, respectivamente. La radiación transmitida por cada celda se dirige a un espejo dividido en sectores S_M . En un instante dado, este espejo giratorio está enviando energía radiante desde la muestra hasta la entrada de la rendija S_E ; en el siguiente instante, está incidiendo energía radiante desde la célula de referencia enfocada por el espejo M_1 , sobre la parte trasera del espejo dividido en secciones. Como vemos, en este sistema se enfoca el haz infrarrojo desde las celdas de la muestra y de referencia a la rendija de entrada del monocromador en una sucesión rápida de tiempos. El espejo M_2 colima el haz y lo refleja a un prisma. El haz pasa a través del prisma P y se refleja en el espejo M_3 , y vuelve a atravesar el prisma P por segunda vez para aumentar la dispersión del haz de radiación. El espejo M_3 está montado sobre una base movable, que se gira con el fin de que las distintas partes de la radiación dispersada vuelvan a atravesar el prisma. Este espejo se denomina, por lo general, espejo de Littrov. En este punto, sólo vuelve una estrecha banda de frecuencias al espejo colimador M_2 . Otro espejo M_4 , enfoca el estrecho haz a la rendija de salida S_x , y, por último, desde el espejo M_3 a un espejo de focalización M_6 , que envía al detector la banda seleccionada de frecuencias infrarrojas. La señal es amplificada y utilizada para mover un atenuador de peine C , en el haz de referencia. El peine reduce la cantidad de energía del haz de referencia hasta que se restablece el equilibrio energético entre la muestra y referencia. En este momento, el detector cesa de emitir señales. Mediante un sistema de registro en movimiento sincrónico con el atenuador, puede medirse la absorción de la muestra.

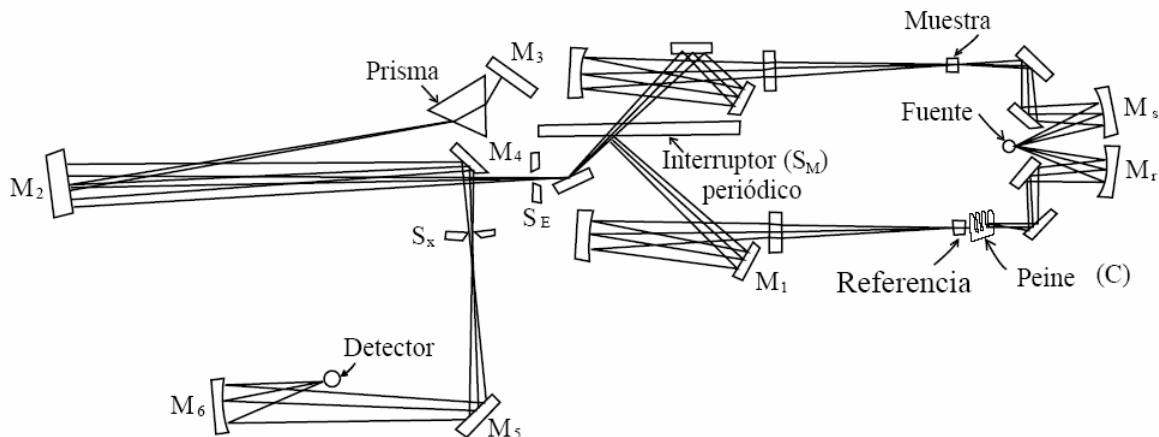


Figura 6.7. Trayectoria óptica de un espectrofotómetro de infrarrojo de doble haz de anulación óptica.

Fuente de radiación infrarroja.

La fuente utilizada para el trabajo en la región infrarroja es el filamento de Nernst, el cual es general un tubo de óxidos de circonio e ytrio que se calienta eléctricamente a unos 1750 °C. El filamento de Nernst produce una radiación muy intensa.

Los materiales ópticos utilizados para la región infrarroja (4000 a 666) cm^{-1} , en general son cristales con redes de coordinación iónicas, tales como cloruro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de plata y bromioduro de talio (KRS-5).

Monocromador.

Para aumentar la dispersión de la radiación infrarroja por el monocromador, emplea un prisma. El intervalo de frecuencia enfocado por el espejo colimador sobre la rendija de salida depende de las propiedades de dispersión del prisma y de la anchura de la rendija de entrada. La parte precisa del espectro de radiación, que incide en el detector, se determina por el espejo de Littrow en un instrumento de prisma. Por rotación del espejo de Littrow se controla por una leva, construida de forma que este espejo gire a velocidad no uniforme para lograr o un cambio lineal de frecuencia o de longitud de onda sobre el espectro completo. Al mismo tiempo, el movimiento de la leva puede también controlar la anchura de las rendijas de entrada y salida. Por tanto, se puede hablar de resolución o de poder de resolución del monocromador en el sentido de capacidad del monocromador para separar la radiación infrarroja de una frecuencia determinada de las que tienen una frecuencia similar.⁷²

La función del prisma en el monocromador es la dispersión de la radiación, la cual depende de su índice de refracción, que varía con los cambios de la frecuencia de radiación. Con una cuidadosa selección de los materiales con los que se fabrica el prisma, puede mejorarse la resolución espectral en determinadas regiones del

espectro. En una gran parte de la región fundamental de vibración-rotación desde 4000 a 650 cm^{-1} , el cloruro de sodio es un material de gran utilidad para la fabricación de prismas.⁷³

Sistema de detección.

El sistema de detección es por medio de un termopar, se compone de una hoja fina oscurecida, de metal noble que se suelda a dos sustancias termoeléctricas. Se oscurece para mejorar la absorción de la radiación infrarroja enfocada sobre ella. La unidad está encerrada en una caja con vacío para reducir al mínimo las pérdidas de calor, esta unidad tiene una ventana transparente al infrarrojo, tal como una lámina fina de bromuro potásico que permite el paso de la radiación a la hoja metálica.⁷⁴

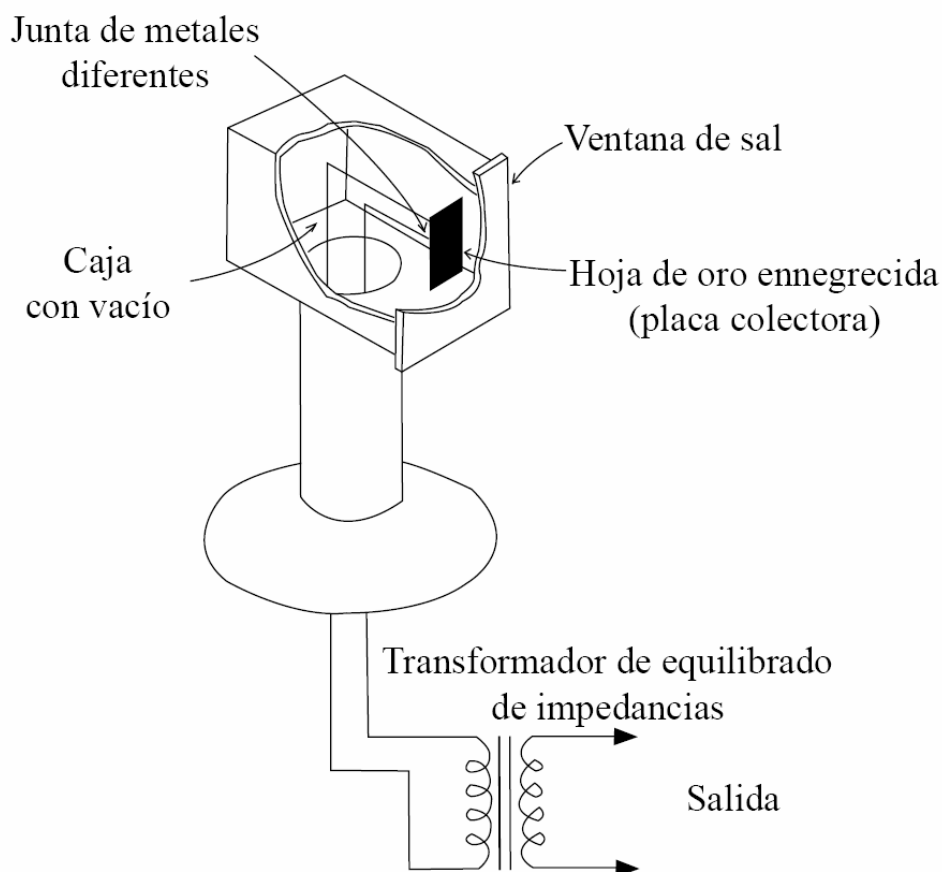


Figura 6.8. Características típicas de construcción de un detector de termopar.

Preparación de la muestra

Para poder ingresar la muestra al equipo se necesita que esté en forma de sólido. Los biovidrios se tienen en forma de polvo, así que para poder ingresarlos al equipo es necesario de hacer una pastilla. Para este fin, se colocó cantidad suficiente de biovidrio en 1 g de KBr , el cual funciona como diluyente, esta mezcla se muele por medio de un mortero y un pistilo de agata, y para obtener una

mezcla homogénea se coloca el biovidrio en una empastilladora manual, obteniéndose, de esta forma, una superficie plana sobre la cual se hace el análisis.

6.2.5. Proceso para fotopolimerización de materiales compuestos de obturación dental

Para este proceso se diseñó un molde con las siguientes características:

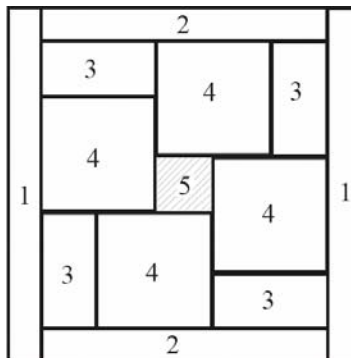


Figura 6.9. Diagrama del molde para la fabricación del material compuesto.

Las dimensiones de cada placa se muestran en la tabla 6.4.:

Tabla 6.4. Dimensiones del molde para fotopolimerizar los materiales compuestos de obturación dental.

Tabla No. 6.4 Dimensiones del hacedor de muestras

Número de pieza	Dimensiones (cm)
1	1 x 8 x 0.5
2	1 x 6 x 0.5
3	1 x 2.5 x 0.5
4	2.5 x 2.5 x 0.1
5	1 x 1 x 0.5

Respecto a la tabla, con los números 1 al 4 se indica que son materiales de vidrio, esto nos permite que la exposición a la luz ocurra sin tener impedimento alguno por las paredes opacas del molde. El desarrollo de este molde nos permite que en la parte central se forme un hueco con las dimensiones que son requeridas para las pruebas a las que se someterán los materiales compuestos de obturación dental.

Todos estas piezas son soportados sobre una placa de vidrio con las siguientes dimensiones: 8 x 9 x 0.5 cm. Los soportes 1 y 2 son sujetos a la placa de vidrio por medio de cuatro pinzas de metal.

Un modelo que se utilizó con anterioridad estaba fabricado con una sola pieza de vidrio con un espesor de 5 mm, esto provocó que al momento de la fotopolimerización no se pudieran obtener varias capas de la mezcla polimerizada, teniendo como consecuencia que se formara una gran cantidad de burbujas, las cuales se obtenían al ser mezclado el copolímero y el biovidrio. Se observó que la polimerización no era de forma homogénea en el molde, ya que no penetraba la luz fotocurante en la parte central de la masa a grandes concentraciones debido a la opacidad del material compuesto. En consecuencia a cierta profundidad no hay polimerización.

Así que para mejorar el material compuesto se obtiene una muestra formada por 5 capas de láminas de vidrio con un espesor de 1 mm cada una, de esta forma se garantiza que cada capa recibe la misma cantidad de luz, además que se minimiza la concentración de burbujas.

La mezcla de los componentes del material compuesto, formado por la mezcla de polímeros y un biovidrio, se logra por medio de una agitación mecánica en un vaso de teflón y una espátula de acero inoxidable.

Ésta mezcla se coloca en una cámara de vacío, en ausencia de luz, durante 30 minutos para eliminar las burbujas formadas por el mezclado. Al mismo tiempo, se limpia el molde con acetona y se colocan las piezas en su lugar, empezando por colocar una primera capa de láminas de vidrio. Posteriormente, se vierte una cantidad de la mezcla compuesta hasta llegar a cubrir el espesor de la laminilla de vidrio, enseguida se expone la mezcla a una luz azul, usando una lámpara de uso dental Starlux plus durante 40 segundos en cinco regiones diferentes, como se muestra en la figura 6.10, para lograr una polimerización mas homogénea, el evento se repite sucesivamente hasta lograr el espesor deseado como se muestra en la figura 6.11.

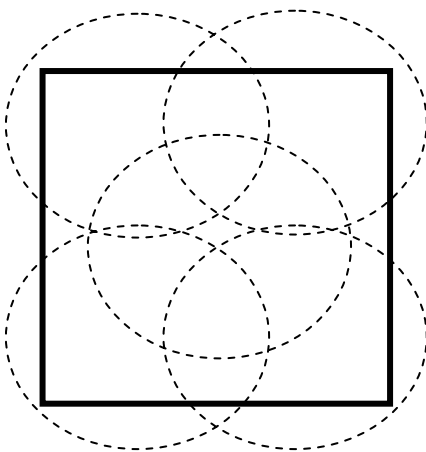


Figura 6.10. Zonas de exposición a la luz.

En la fabricación del primer material compuesto y además entre capa y capa, se fotografió una zona de cada capa, lo cual reveló que existía una gran disminución en el número de burbujas debido al vacío aplicado a la mezcla con respecto a los materiales compuestos de obturación dental hechos con el anterior molde y sin utilizar vacío.

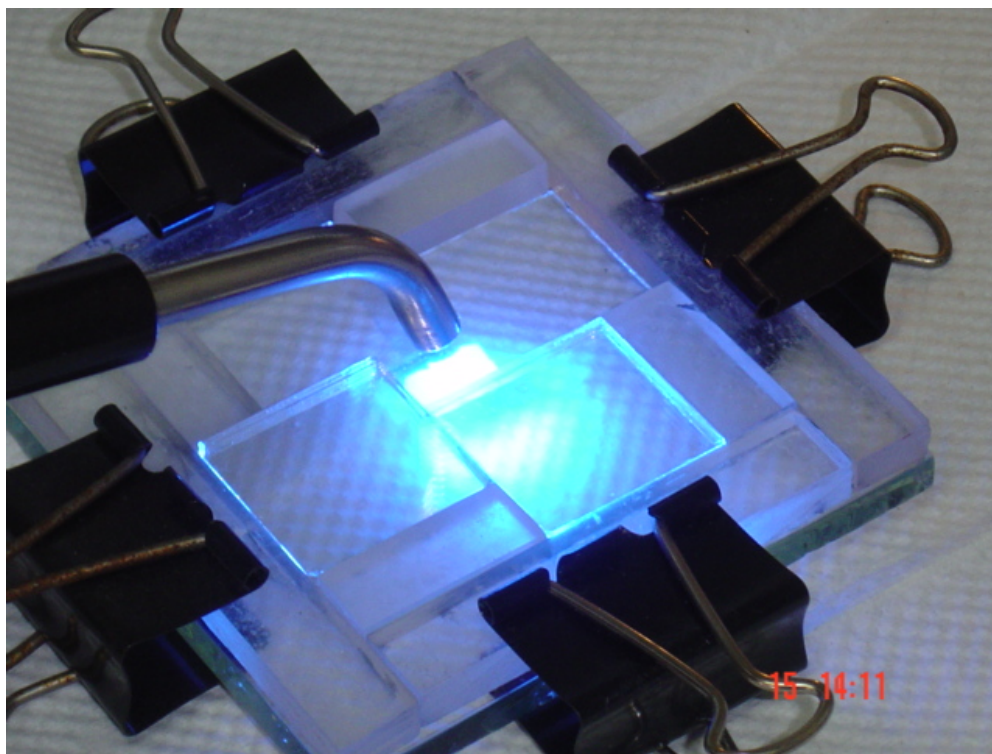


Figura 6.11. Proceso de fotocurado.

En relación a otros análisis hechos al copolímero obtenido se estudian sus propiedades térmicas como es la determinación de su temperatura de transición vítrea (T_g) empleando calorimetría diferencial de barrido (DSC), coeficiente de dilatación térmica a través del análisis termomecánico (TMA). Dentro de las propiedades mecánicas se van a estudiar la microdureza Vickers (HV) con un microdurómetro Dsumadzu modelo HMV-2. La determinación del módulo elástico longitudinal, se va a realizar por medio de la técnica de fotoacústica (PA). Finalmente se estudiarán sus características morfológicas por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM).

6.2.5.1. Microscopía Óptica

El instrumento más sencillo que se utilizan para obtener una imagen aumentada de objetos minúsculos o detalles muy pequeños de los mismos es el microscopio óptico. En la figura 6.12 se muestra un esquema de las partes más importantes del microscopio.

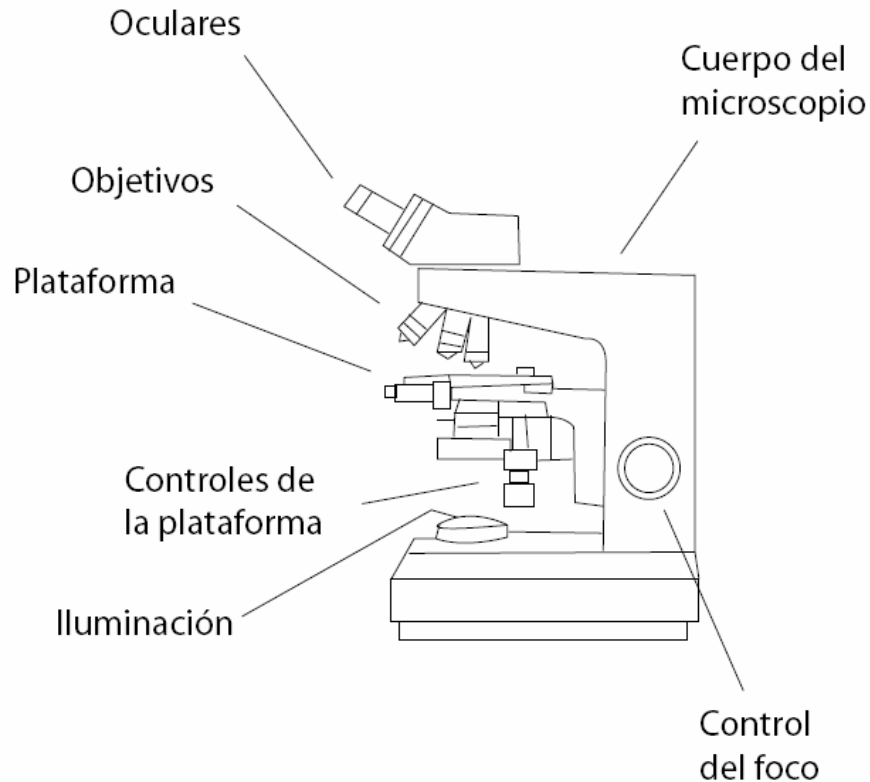


Figura 6.12. Esquema general de un microscopio óptico.

El microscopio óptico, se sirve de la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. Algunos microscopios ópticos pueden aumentar un objeto por encima de las 2 000 veces.

El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes del microscopio están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se mira a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes.⁷⁵



Figura 6.13. Fotografía del microscopio óptico, Olympus HB-2.

El equipamiento adicional de un microscopio consta de un armazón con un soporte que sostiene el material examinado y de un mecanismo que permite acercar y alejar el tubo para enfocar la muestra. Las muestras que se examinan con un microscopio son transparentes y se observan con una luz que los atraviesa, y se suelen colocar sobre un rectángulo fino de vidrio. El soporte tiene un orificio por el que pasa la luz. Bajo el soporte se encuentra un espejo que refleja la luz la cual pasa a través del espécimen. El microscopio puede contar con una fuente de luz eléctrica que dirige la luz a través de la muestra. La fotomicrografía, que consiste en fotografiar objetos a través de un microscopio, utiliza una cámara montada por encima del ocular del microscopio. La cámara suele carecer de objetivo, ya que el microscopio actúa como tal.

Los microscopios que se utilizan en entornos científicos cuentan con varias mejoras que permiten un estudio integral del espécimen. Dado que la imagen de la muestra está ampliada muchas veces e invertida, es difícil moverla de forma manual. Por ello los soportes de los microscopios científicos de alta potencia están montados en una plataforma que puede moverse con tornillos micrométricos. Algunos microscopios cuentan con soportes giratorios. Todos los microscopios de investigación cuentan con tres o más objetivos montados en un cabezal móvil que permite variar la potencia de aumento.

Preparación de la muestra

La muestra que se utilizó fue el material compuesto después de fotocurado. De esta forma cada vez que se fotocuraba una capa de 1 mm se le tomaba una fotografía para observar el número de burbujas.

6.2.5.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El equipo que se empleo es el mismo que se describe y se ilustra en el punto 6.2.3.1.

Preparación de la muestra

La muestra requerida era de tan solo unos miligramos, para lo cual se requirió de cortar pequeñas cantidades de los materiales compuestos de obturación dental, y posteriormente se ligaron para lograr el tamaño deseado.

6.2.5.3. Análisis termomecánico (TMA)

Ésta es la técnica en la cual la deformación de la muestra bajo tensión no oscilatoria se monitorea en función del tiempo o temperatura, la cuál se registra en una atmósfera específica.

El análisis por medio de TMA puede ser hecho con pruebas de tensión, compresión, flexión o torsión.

Equipo:

Algunos equipos de TMA utilizan medidas ópticas o mecánicas, otros sistemas mas modernos utilizan un transformador diferenciado variable lineal (LVTD) para producir una señal eléctrica que se comporta con movimiento lineal. Este dispositivo genera dos inductancias mutuas con dispositivos de base ferromagnética común.

La magnetización de la base por la bobina primaria induce una corriente en un par de bobinas secundarias conectadas simétricamente, pero en oposición una de otra y que se encuentran en la base, entonces, se generan señales iguales y opuestas, cuando se encuentra centrado el detector. Si el centro es desplazado, la

señal neta se incrementa. Con el uso de un detector de fase sensible, se obtiene una buena relación lineal entre el desplazamiento del detector y la señal de salida.



Figura 6.14. Foto de un equipo de análisis termomecánico (TMA).

El equipo, mostrado en la figura 6.14, tiene el arreglo típico de todo el equipo termo-analítico. El LVDT se une a una sonda de cuarzo que se coloca sobre la muestra, en un medio con atmósfera controlada, y un sujetador de muestra en caso de necesidad, el LVDT es encerrado por el horno que es controlado por el programador. Para lograr una temperatura de trabajo por abajo de la ambiente, el sistema se enfría colocando al rededor un frasco Dewar con nitrógeno líquido.⁷⁶

La fuerza ejercida, en la muestra, por la sonda afectará los resultados termo-analíticos. Por esa razón, se agrega una unidad adicional que puede controlar la fuerza, utilizando sistemas informáticos o mecánicos, de modo que se pueda aplicar una fuerza compresiva, de tensión, o una fuerza cero para mediciones por dilatometría, o una fuerza oscilatoria para las medidas dinámicas.⁷⁷

Sondas

Las sondas con un área más grande ejercerán menor presión (P) en la muestra, mientras que con un área pequeña o un extremo redondeado tenderán a penetrar la muestra. Los accesorios especiales permitirán que el mismo aparato sea utilizado para las medidas de flexión en películas. Las puntas de prueba se pueden cargar manualmente o electromagnéticamente con el sistema de control de la fuerza.⁷⁸

Preparación de la muestra

Las dimensiones de la muestra requeridas son de 5 cm de alto, con una base de 2.5 mm². Los materiales compuestos se obtienen de la altura requerida, para obtener muestras con una base como la que aquí se indica fue necesario hacer cortes a la muestra original hasta obtener las dimensiones que se requieren.

6.2.5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Cuándo se fabrica un nuevo compuesto, se comparan sus propiedades con las de materias o compuestos conocidos, con lo que se logra determinar su pureza y estabilidad. Una de las maneras más fáciles de hacer esto, es determinar su punto de fusión. Pero no basta con determinar su punto de fusión, ya que existen ciertas transiciones de fase y algunas reacciones secundarias. Una propiedad importante para determinar estas transiciones en un compuesto es la temperatura de transición vítrea (T_g). Para lograr la determinación de esta propiedad necesitamos de una técnica que nos mida estas variables de forma sencilla y confiable, de tal forma que la medición sea reproducible. La técnica que se empleó para este trabajo, y la cual es usada por la mayoría de trabajos de investigación, es la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en ingles). Es una técnica en la que la diferencia en el flujo de calor de una muestra y la referencia se monitorean en función del tiempo o temperatura en una atmósfera específica. En la práctica, el calor es suministrado a la muestra sujeta a análisis en un porta muestra, de manera semejante a la referencia se le suministra calor en otro porta muestra.⁷⁹

Se reconocen dos tipos de DSC:

1. **DSC por compensación de energía.** La muestra y referencia son calentadas en hornos separados, y la diferencia de temperatura se mantienen cercana a cero, mientras la diferencia en la energía eléctrica necesaria para mantener las temperaturas iguales ($\Delta P = d(\Delta Q)/\Delta t$) se puede medir.⁸⁰

2. **DSC por flujo del calor.** La muestra y referencia son calentadas por la misma fuente, se procede a medir la diferencia de temperatura ΔT . Esta diferencia es convertida a una diferencia de energía (ΔP) que utiliza la sensibilidad calorimétrica.⁸¹

Una sensibilidad calorimétrica constante es deseable, pero no esencial. La curva de DSC tiene como ordenada la diferencia de energía ΔP , y la temperatura (ocasionalmente el tiempo), como la abscisa. Un pico endotérmico implica la absorción de energía por la muestra, por convención en el termograma los picos endotérmicos son hacia arriba.⁸²

Equipo:

Las partes más importantes del sistema son:

1. Los sensores de DSC amplificador de señal.
2. El horno y su sensor de temperatura.
3. El programador o computadora.
4. La grabadora, impresora o dispositivo para la obtención de datos.



Figura 6.15. Foto de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El sensor

Los termopares son utilizados como sensores para la muestra y referencia. Los más utilizados para bajas temperaturas son: Cobre-constantan o cromel-alumel. Mientras que para temperaturas más altas, o para ambientes más agresivos Platino-Platino con 13% de Rodio.

La mayoría de los porta muestras que se emplean son de aluminio, adecuados para bajas temperaturas de trabajo, éstos no deben ser atacados químicamente por las muestras, y también, solo se utilizan para muestras cuya temperatura a encontrar esta por abajo del punto de fusión del Al, 660 °C. Para análisis a temperaturas más altas, se utiliza un portamuestras de platino o de cerámica, teniendo como desventaja que al utilizar crisol de cerámica el contacto con los sensores afecta las curvas térmicas.⁸³

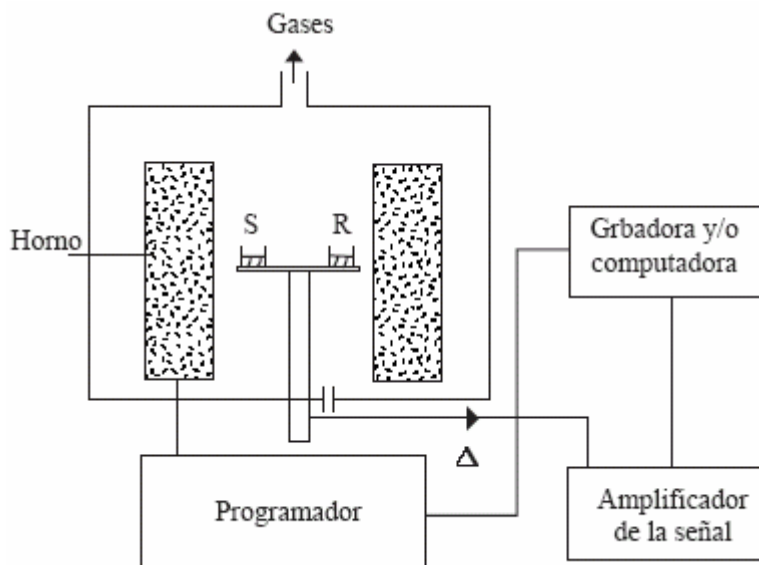


Figura 6.16. Esquema de un aparato de DSC

El horno

Las características más importantes del horno son:

1. El horno debe alcanzar un intervalo de temperatura considerablemente más grande que la temperatura de análisis se espera tenga la muestra. Esto es mucho más fácil de lograr con muestras y porta muestra pequeños.⁸⁴
2. El calor del horno no debe afectar el mecanismo de calentamiento.
3. El horno debe tener una respuesta rápida al calentamiento y enfriamiento, y debe ser capaz de calentar a temperaturas por encima de la de interés. La refrigeración rápida es también muy útil cuando se necesita un recalentamiento a la muestra y el número de muestras son muchas.⁸⁵
4. El horno debe ser inerte en todas temperaturas de trabajo.

Muchos sistemas pequeños de DSC utilizan una recubierta de plata para tener una resistencia al calor. La conductividad térmica muy alta de la plata asegura una temperatura uniforme. La rapidez de calentamiento que se utiliza está entre 0 y 100 K/min, pero la rapidez más utilizada está acerca de 10 K/min.⁸⁶

Una característica extra del DSC es el trabajo a temperaturas por abajo de la del ambiente. Para este fin, se utiliza un accesorio de refrigeración o la unidad de refrigeración que se coloca alrededor del horno y es enfriado directamente con nitrógeno líquido u otros refrigerantes.⁸⁷

La computadora

Dada la necesidad de procesar rápidamente los datos que se obtienen durante una corrida de DSC, es necesario contar con un software que sea capaz de almacenar los datos y de convertir la señal a una diferencia de potencial ΔP , de tal forma que, cuando sea requerida la información se cuente con ella, tal como la temperatura de inicio, la obtención del área bajo la curva de la señal de interés, etc.

La referencia

El DSC se define como un método diferencial, donde el comportamiento de la referencia es comparada con la muestra de interés. A menudo se utiliza como muestra de referencia la alúmina Al_2O_3 pre-calentada, o simplemente un porta objeto vacío, aunque los mejores resultados son obtenidos con alúmina.

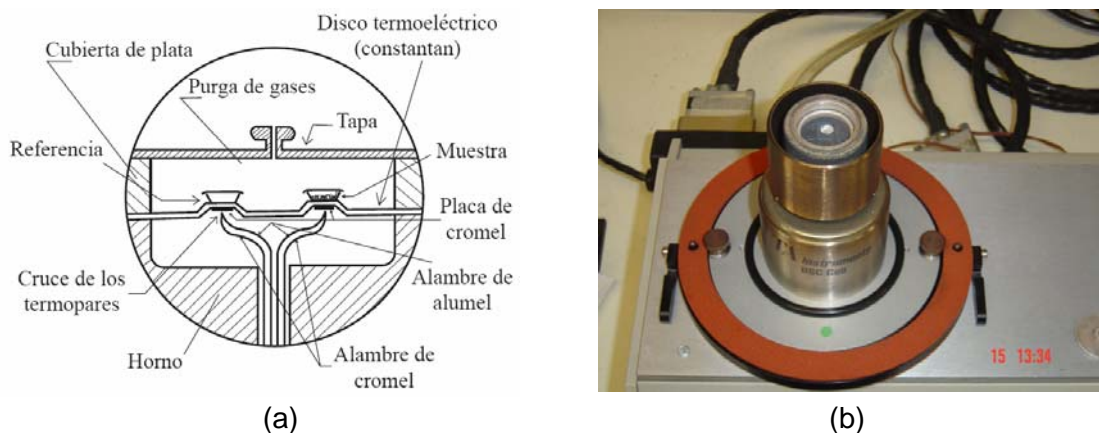


Figura 6.17. (a) Esquema de la celda de un calorímetro DSC. (b) Fotografía de la celda de un calorímetro DSC.

Preparación de la muestra

La cantidad de muestra requerida es de aproximadamente 10 microgramos, para lo cual, se obtiene a través de varios cortes del material compuesto.

6.2.5.5. Microdureza Vickers (HV)

Los materiales a base de metacrilatos usados como obturantes dentales tienen una dureza de 20 HV,⁸⁸ valor que está por debajo del de la dentina 60 HV.⁸⁹ Por lo tanto, se busca reforzarlo por medio de un vidrio o biovidrio, y por sus características biológicas y mecánicas, a esta mezcla se le denomina material compuesto o composite. Con la incorporación de este refuerzo se pretende que al aplicarse una carga los esfuerzos sean dispersados entre las partículas del vidrio, permitiendo que la matriz orgánica no tienda a fracturarse en su superficie y la falla no se prolongue hasta el interior de la pieza. Con la finalidad de incrementar la dureza de la matriz al material de refuerzo se le somete a un tratamiento químico llamado silanización. Este proceso se realiza por separado al de la preparación de la mezcla que dará origen al material compuesto de obturación

dental ya que son a condiciones distintas. Lo que se pretende con este tratamiento es mejorar la unión química entre la matriz orgánica y el refuerzo, y de esta forma se mejoren las propiedades mecánicas entre ellas la dureza.⁹⁰

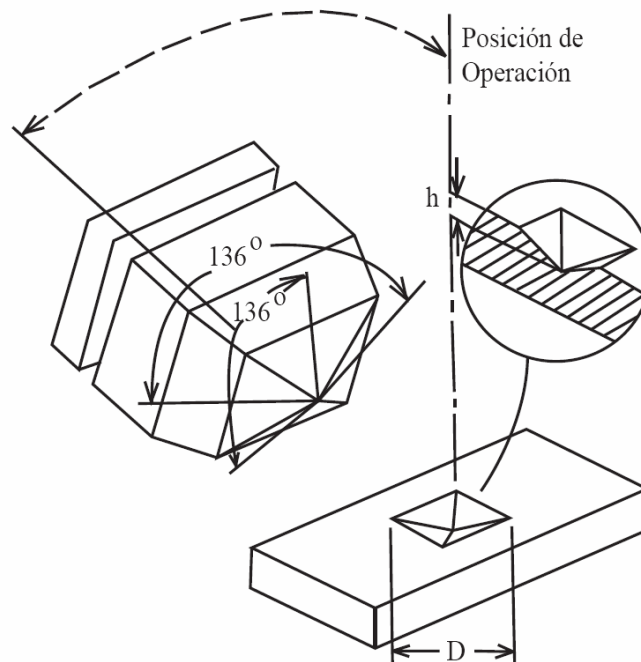


Figura 6.18. Esquema de un indentor de diamante y su huella.

La prueba de dureza Vickers sigue el principio Brinell. En ésta prueba, un indentador de forma triangular con base cuadrada ejerce una presión sobre el material, y después de que la carga es removida, las diagonales dejadas como huellas del indentador son medidas. El indentador está fabricado de diamante y el ángulo entre las caras de la pirámide es de 136° , además de que están perfectamente pulidas, libre de imperfecciones y con la punta afilada. Las cargas estándar son de 5, 10, 20, 30, 50, 100 y 120 Kg.⁹¹

Con el indentador Vickers, la profundidad de la marca es de aproximadamente un séptimo de la longitud diagonal del indentador. El valor de la dureza Vickers (HV) es la relación de la carga aplicada con el área superficial de la marca del indentador en el material, calculable mediante la siguiente ecuación.⁹²

$$HV = 2P \frac{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (6.2)$$

Donde P es la carga aplicada, en Kg; d es la diagonal de la marca en mm; y θ es el ángulo entre las caras opuestas del indentador (136°).⁹³

El equipo para la prueba Vickers deberá ser diseñado para aplicar la carga sin impacto, y reducir al mínimo la fricción. La carga real en el indentador debe tener un error menor al 1%, la carga deberá ser aplicada a baja rapidez, por que se considera sea una prueba estática. Algunos estándares requieren que la carga completa sea mantenida por 15 s.⁹⁴

Para obtener la mayor presión en la prueba, la aplicación de la carga deberá ser lo mas largo posible, coherente con las dimensiones de la pieza de trabajo. Las cargas de más de 50 Kg probablemente fracturen al diamante, particularmente cuando son usados materiales duros.

La esquina de la muesca proporciona los indicadores de la longitud de las diagonales. El área se calcula del promedio de las lecturas de ambas diagonales. Las muescas se miden generalmente bajo iluminación vertical, con el microscopio del micrómetro, que consiste en líneas gobernadas, generalmente de 1 milímetro de espesor. El área medida de las dos diagonales determina el valor de la dureza.



Figura 6.19. Durómetro.

La pieza de trabajo se mueve por medio de unos micrómetros que se encuentran al frente y al costado derecho de la plataforma, donde se coloca la pieza. La distancia entre marca y marca en la pieza debe ser de al menos tres veces la longitud máxima de una de las diagonales, para evitar que la siguiente medidad sea alterada por alguna marca cercana.⁹⁵

Preparación de la muestra

El material compuesto de obturación dental final se utilizo tal y como se obtuvo al ser fotopolimerizado en el molde, y el cual tiene como dimensiones 10x10x5 mm. El área donde se realizó la prueba fue en la parte liza del material.

6.2.5.6. Fotoacústica (PA)

El módulo elástico (E), se ha medido aplicando a la muestra pulsos ultrasónicos, provenientes de un láser pulsado observándose que el módulo elástico depende de la concentración del refuerzo. En éste trabajo se ha propuesto un modelo fenomenológico para predecir las propiedades elásticas de materiales compuestos de obturación dental isotrópicos y que llevan a establecer que el módulo elástico (E) muestra un incremento exponencial que depende de la fracción volumen del refuerzo.⁹⁶

El método de fotoacústica (PA) para la evaluación de las propiedades fotoelásticas implica la generación de un láser pulsado de Nd: YAG, el cuál tiene una longitud de onda y potencia definida, figura 6.20. Dicho haz es separado en dos rayos (BS), uno de los cuales pasa a través de la muestra en donde suceden varios fenómenos como lo es la reflexión de un porcentaje de energía, absorción y transmitancia del resto del láser. El proceso de medición de éstas constantes es a través de la medición de la velocidad longitudinal de los pulsos ultrasónicos en su paso por el espesor de la muestra, por lo que es necesario conocer el tiempo de paso de los pulsos a través de la trayectoria longitudinal (espesor) de la muestra.

$$v_L = \frac{e}{t_L} \quad (6.3)$$

Donde e es el espesor de la muestra, t_L el tiempo de vuelo o el tiempo que tarda el pulso en pasar por la muestra.

La ecuación anterior se relaciona con el módulo elástico por medio de la siguiente fórmula:

$$E = \rho(V_L^2) \quad (6.4)$$

Donde E es el módulo elástico y ρ la densidad del material.

El análisis incluye el cálculo del módulo elástico en el compuesto a partir del módulo elástico del refuerzo y de la matriz. La morfología de la matriz en el compuesto es la misma que la que presenta la matriz pura, ésta consideración aparentemente no es válida en la vecindad de superficie de las partículas. La técnica ultrasónica es un método que tiene como ventaja el ser flexible con la geometría de la muestra. La técnica puede suministrar mediciones simultáneas de la velocidad en cualquier dirección.⁹⁷

La velocidad medida está relacionada con la ecuación de esfuerzo-deformación (ecuación 5.2). Para el análisis de los compuestos se asume que el material tiene un comportamiento isotrópico, es decir que sus propiedades son las mismas en todo el material. La velocidad de la onda acústica es dependiente de la densidad

del material y de una o más de las componentes elásticas de los componentes (matriz y partículas), para cualquier dirección, las fases y la velocidades son idénticas para ondas que se propagan a lo largo de la dirección de simetría principal en el espécimen.⁹⁸ El módulo elástico de un material es una propiedad intrínseca del mismo. Está constante no es afectada por las imperfecciones superficiales de la muestra. Por ésta y otras ventajas el módulo elástico se elige como parámetro de análisis para estudios del comportamiento de los materiales compuestos de obturación dental sujetos a cargas.⁹⁹

Con éste método es posible determinar las propiedades elásticas de la resina pura, pero también es posible determinar éstas propiedades en función de la composición química de los refuerzos, por ejemplo, se ha observado que un incremento en la concentración de óxidos tales como Mg y CaO en el refuerzo, el módulo elástico disminuye. Por lo que las variaciones de las propiedades elásticas de un material dan información de la homogeneidad microestructural en todo el volumen del material.¹⁰⁰ Se puede notar que el módulo elástico de materiales viscoelásticos medidos con una onda ultrasónica difiere del modulo elástico medido en pruebas estáticas normales. En un material vítreo, éste efecto de frecuencia es despreciable, pero en un material polimérico el valor del módulo elástico evaluado con ésta técnica ultrasónica es mayor al módulo evaluado con una técnica estática. El módulo elástico de un material viscoelástico es dependiente de la rapidez de deformación y de la amplitud de la deformación.¹⁰¹

Hay algunas limitaciones al usar el método de ondas ultrasónicas para medir las propiedades elásticas del material compuesto. La atenuación de la onda debe no ser muy amplia debido a que usualmente es influenciada por una distorsión de la forma de la onda, que produce una inexactitud en la determinación de la velocidad de onda. Otra limitación es el espesor de las muestras que por requerimientos teóricos deben sujetarse a ciertos valores, por ejemplo, el espesor de la muestra puede ser mayor a la longitud de onda por un factor menor a 3, otra limitación es que ambas fases de la muestra deben ser planas y paralelas para reducir el error en las mediciones de la velocidad.

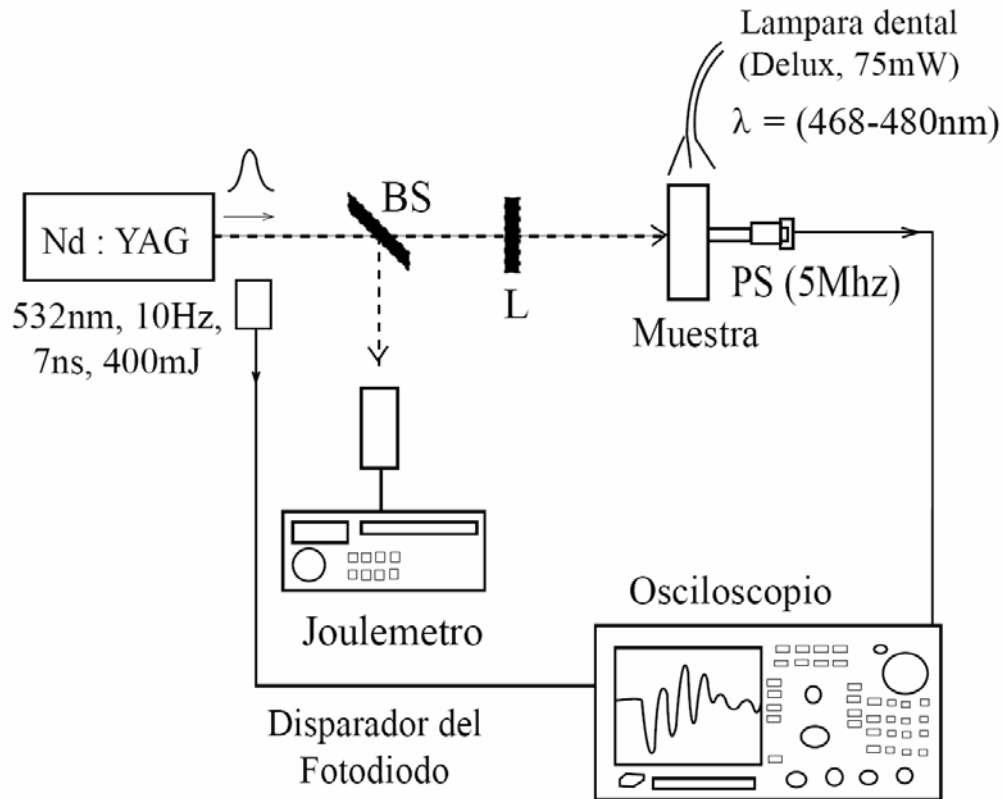


Figura 6.20. Esquema del equipo usado para espectroscopia fotoacústica PA.

Preparación de la muestra

El material compuesto de obturación dental final se utilizó tal y como se obtuvo al ser fotopolimerizado en el molde, y el cual tiene como dimensiones 10x10x5 mm. El área donde se realizó la prueba fue en la parte lisa del material.

CONCLUSIONES

8

Con base a los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo, se puede decir que el proceso, de silanización se llevo a cabo favorablemente ya que la comparación entre los espectros del biovidrio con silano y biovidrio sin silano, se observa que hay una transformación química, es decir que, hay una unión química entre los grupos siloxanos del agente de acoplamiento y los oxígenos de la superficie del biovidrio. Otro aspecto a destacar es que el biovidrio originalmente policristalino se hace amorfo en la medida en que se incrementa la presencia de agua en su superficie.

Los materiales compuestos de obturación dental, se obtienen con mayor facilidad al modificar el molde, lo que permite obtener una muestra con una geometría rectangular más definida a lo largo de la cuál la fotopolimerización de la muestra es mas uniforme. El colocar la mezcla de monómeros y biovidrio a vacío antes de fotopolimerizar, permite que el número de burbujas disminuya considerablemente en el material final, hecho que se refleja en el incremento de sus propiedades fisicomecánicas y químicas. Los resultados de la silanización del biovidrio se reflejan en el incremento de las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales compuestos de obturación dental.

Los resultados del análisis térmico de estos materiales denotan que hay una tendencia al incremento en los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) y una disminución de los valores del coeficiente de dilatación lineal térmico (α) a temperaturas menores a la T_g del material compuesto de obturación dental, al aumentar la concentración del biovidrio en las diferentes matrices del material compuesto de obturación dental. Este mismo comportamiento se observa en las pruebas mecánicas, es decir, hay un incremento en la dureza y el módulo elástico longitudinal cuando hay un aumento de la concentración del biovidrio.

Estos resultados ponen de manifiesto que hay tres aspectos importantes a resaltar. Primero, los valores aumentan con respecto a la matriz pura por el solo hecho de aumentar la concentración del refuerzo. Segundo, el efecto de la silanización del biovidrio es favorable ya que hay un pequeño incremento en las propiedades con respecto a los materiales que emplean como refuerzo biovidrio sin silano. Tercero, el uso de matriz sililada tiene un efecto negativo en las propiedades del material compuesto de obturación dental.

Analizando los resultados anteriores, se puede decir que el material que presenta los mejores propiedades para ser usadas como material compuesto de obturación dental es el Poli-[Bis-GMA/TEGDMA]/Si-[biovidrio], respecto al formado por el Poli-[Si-(Bis-GMA)/TEGDMA]/Si-[biovidrio].

BIBLIOGRAFÍA

1. Miguel Angel Araiza Téllez. Materiales de sustitución y reparación ósea en odontología. Biomateriales. CYTEC. 23, p. 433.
2. Larry L. Henche. Biomaterials: a forecast for the future. Biomaterials. 19 (16) 1998. 1419-1423.
3. Miguel Angel Araiza Téllez. op. cit., p. 435.
4. Jyrki Vuola, Ritva Taurio, Harry Göransson, Sirpa Asko. Selsa Vagra. Preparation and histological evaluation of biominetic three-dimensional hydroxyapatite/chitosan-gelatin network composite scaffolds. Biomaterials. 23 (15) 2002. 3227-3234.
5. C. Combes, Baoji Miao, Reine Bareille, Christian Rey. Preparation, physical-chemical characterization and cytocompatibility of calcium carbonate cements. Biomaterials 27 (9) 2006. 1945-1954.
6. Feng Zhao, Yuji Yin, William W. Lu, J. Chiyan Leona, Wenyi Zhang, Jinsyu Zhang, Mingfang Zhang, Kansde Yao. Compensive strength of calcium carbonate and hydroxyapatite implants affor bone-masrow induced osteogenesis. Biomaterials 19 (1-3) 1998. 223-227.
7. Clyton E. Wilson, Moyo C. Kruyt, Joost D. de Bouijn, Clemens A. van Blitterswijk, F. Cumhuroner, Abraham J. Verbout, Wouter J. A. Dhert. A new in vivo screening model for posterior spinal bone formation: comparison of ten calcium phosphate ceramic materials treatments. Biomaterials 27 (3) 2006. 302-314.
8. Qizhi Z. Chen, Ian D. Thompson, Aldo R. Boccacini. 45S5 Bioglass-derive the glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials 27(4) 2006. 2414-2425.
9. Horts Fischer, Christopher Niedhart, Nadine Kalterborn, Andreas Prange, Rudolf Marx, Fritz Uwe, Niethard- and Kainer Tlle. Bioactivation of inert alumina ceramics by hydroxyapatite. Biomaterials 26 (31) 2005. 6151-6157.
10. Biji Balakrishnan and A. Jayakrishnan. Self-cross-linking biopolymers as injectable in situ forming biodegradable scaffolds. Biomaterials 26 (18) 3941-3951.
11. Garret Ryan, Abhay Pandit, Dimitrios Pangiotis Apatsidis. Fabrication methods of porous metal for use in orthopedic applications review. Biomaterials 27 (13) 2006. 2651-2670
12. Raúl García Carrodegua. Biocomposites. Biomateriales. CYTEC. 7, p. 129.
13. Idem.
14. Idem., p. 130.
15. Idem., p. 130.
16. Idem., p. 145-146.
17. Harry F. Albers, D. D. S. Odontología estética. Selección y colocación de materiales. Editorial Labor, S. A. 19991. p. 37.
18. Idem.
19. Julio San Román. Biopolímeros sintéticos. Biomateriales. CYTEC. 5, p. 95-96.
20. Surendra Singh, J. Lawrence Katz, J. Antonucci, R.W. Penn, and J.A. Tesk, The elastic properties of glass reinforced dental composites. J Non-Crystalline Solids 102 (1988) 112-116.
21. Harry F. Albers, D. D. S. op. cit., p. 38-39.

22. Idem., p. 43-44.
23. Roberto Sastre, Natalia Davidenko. Materiales dentales fotopolimerizables: introducción y principios generales. Biomateriales. CYTEC. 19, p. 372.
24. Idem.
25. Piedad N. de Aza, Salvador de Aza. Biovidrios y vitrocerámicas bioactivas. Biomateriales. CYTEC. 4, p. 65.
26. Piedad N. de Aza, Salvador de Aza. Biocerámicas. Biomateriales. CYTEC. 3, p. 42.
27. Idem.
28. Idem., p. 42-43.
29. Piedad N. de Aza, Salvador de Aza. Biovidrios y vitrocerámicas bioactivas. Biomateriales. CYTEC. 4, p. 73.
30. Idem.
31. B. A. M. Venhoven, A. J. de Gee, A. Werner and C. L. Davison. Silane treatment of filler and composite blending in a one-step procedure for dental restoratives. *Biomaterials* 15 (14) (1994) 1152-1156.
32. Mutlu Özcan, Jukka P. Matinlinna, Pekka K. Vallittu, Marie-Charlotte Hysmans. Effect of drying time of 3-methacryloxypropil-trimethoxysilane on the shear bond strength of a composite resin to silica-coated base/noble alloys. *Dental Material* (2004) Article in press. Received 28 may 2003; accepted 16 october 2003.
33. Jiazhong Lou, Robert Seghi, John Lannutti. Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites. *Materials science and engineering C* 5 (1997) 15-22.
34. H. F. Wu, D. W. Dwight and N. T. UHF. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites. *Composites Sci. technology* 57 (1997) 975-983.
35. Raúl García Carrodeguas. Op. Cit., p. 132.
36. Idem., p. 133.
37. Harry F. Albers, D. D. S. op. cit., p. 19-30.
38. Surendra Singh, J. Lawrence Katz, J. Antonucci, R.W. Penn, and J.A. Tesk. Op. cit.
39. Dariuz Bogdal, Jan Pielichowski, Adam Boron. Application of diol dimethacrylates in dental composites and their influence on polymerization shrinkage. *J. of Appl.*
40. A. C. Karmaker. Extent of conversion and its affects on the mechanical performance of Bis-GMA/PEGDMA based resin and their composites with confincous glass fibres. *J. Mat. Sci. Mat. In Med.* 8 (1997) 369-374.
41. C. A. Price. The effect of cross-linking agents on the impact resistance of a liner poly(methylmethacrylates) denture-base polymer. *J. Dent. Res.* 65 (7) (1986) 987-992.
42. Odian, George. Principles of polymerization. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1991
43. Polymeric materials encyclopedia. Edited by J. C. Salomone, Editorial, C. R. C. Press 1966. pp 1834.
44. Odian, George. Op. Cit
45. Odian, George. Op. Cit

46. R. Pilo, D. Olegiesser, H. S. Cardash. A survey of out put. Intensity and potential for depth of cure among light-curing units in clinical use. J. Dent. 27 (1999) 235-241.
47. Takao Fusayama, D. D. S. PHD. Indication for self-cured and light-cured adhesive composite resins. J. Prosthet. Dent. 67 (1992) 46-51.
48. Piedad N. de Aza, Salvador de Aza. Biovidrios y vitrocerámicas bioactivas. Biomateriales. CYTEC. 4, p. 66.
49. Idem., p. 67-68.
50. Natalia Navidenko, Roberto Sastre. Sellantes y obturantes dentales. Biomateriales. CYTEC. 20. p 399-400.
51. Idem., p. 400.
52. Idem.
53. Gustavo A. Abraham, Teresita R. Cuadrado. Biomateriales. CYTEC. 9. p. 184-185.
54. Llamas Cadaval R., Jiménez Planas A., Jiménez Rubio Manzanares, Segura Egea J. J., Bonilla Represa V. Bases estructurales y respuesta biológica del complejo dentino-pulpar que condiciona la permeabilidad dentaria. Dental word <http://qbsystem.com/papers/gneral/art4.html>
55. J. F. McCabe and R. W. Wassell. Hardness of model dental composites the effect of filler volume fraction and silanation. Journal of materials science: materials in medicine. (1999) 291-294.
56. J. F. Mc Cabe. Applied dental materials. Blakwell scientific publications. 7ª edition. 1990. p. 20-21.
57. Idem.
58. The glass transition. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/tg.html>
59. Gustavo A. Abraham, Teresita R. Op. Cit., p. 181.
60. J. F. Mc Cabe. Applied dental materials. Blakwell scientific publications. 7ª edition. 1990. p. 84.
61. Idem.
62. Jiazhong Lou, Robert Seghi, John Lannutti. Op. cit.
63. J. F. Mc Cabe. Op. Cit. p. 12.
64. Idem.
65. J. F. Mc Cabe. Op. Cit. p. 8
66. J. F. Mc Cabe. Op. Cit. P. 21, 85, 146.
67. Rivera Torres, Filiberto. Estudio de nuevos compuestos acrílicos para uso dental. Tesis para obtener el grado de Doctorado en Ciencias e Ingeniería de Materiales (Orientación Polímeros). Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM. 2006
68. A. C. Karmaker. Extent of conversion and its effects on the mechanical performance of BisGMA/TEGDMA based resins and their composites with continuous glass fibers. J Mat Sci.: Mater Med. 1997; 8: 369-374.
69. I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, J. C. Knowles. Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P₂O₅-CaO-Na₂O glass system. Biomaterials (2003) 491-508.
70. Manual de operación. Joel.
71. Robert T. Conley. Espectroscopia infrarroja. Alhambra. España 1979. p 27.
72. Idem., p. 35.

73. Idem., p. 36.
74. Idem., p. 33-34.
75. Manual de operación del microscopio óptico Olympus HB-2.
76. P. J. Haines. Thermal methods of analysis. Principles, applications and problems. Chapman & Hall. 1995. p. 123, 128-129.
77. Idem., p. 129.
78. T. Hatakeyama, F. X. Quinn. Thermal analysis. Fundamentals and applications to polymer science. John Winley & Sons. 1994
79. P. J. Haines. Op. Cit. p. 65.
80. P. J. Haines. Op. Cit. p. 65.
81. T. Hatakeyama, F. X. Quinn. Op. Cit. p. 11.
82. James W. Dodd, Kenneth H. Tonge. Thermal methods. Analytical chemistry by open learning. John Winley & Sons. 1987
83. Idem., p. 132.
84. Idem., p. 134.
85. P. J. Haines. Op. Cit. p. 28.
86. T. Hatakeyama, F. X. Quinn. Op. Cit. p. 13.
87. T. Hatakeyama, F. X. Quinn. Op. Cit. p. 87.
88. J. F. Mc Cabe. Op. Cit., p. 146.
89. Idem.
90. Manuel Toledano Pérez, Raquel Osorio Ruiz, Fátima Sánchez Aguilera, Estrella Osorio Ruiz. Resinas compuestas o composites. Arte y Ciencia de los Materiales Odontológicos, Ediciones Avances Medico-Dentales, S.L. Madrid, 2003.
91. Howard E. Boyer. Hardness testing. ASM International. 4a Edition 1995. p 57.
92. Idem.
93. Based on papers at a symposium of the American Society for Metals. October 18 to 20, 1971. the science of hardness testing and its research applications. Edited by J. H. Westbrook and H. Conrad.
94. Idem. p. 377.
95. Ali S. Argon, Stanley Baccker, Frank A. McClintock, George S. Reichenbach, Egon Orowan, Milton C. Shaw, Ernest Rabinowicz. Mechanical behavior of materials. Addison-Wesley. 1966.
96. Surendra Singh, J. Lawrence Katz, J. Antonucci, R.W. Penn, and J.A. Tesk. Op. cit.
97. M. Navarrete, F. Serrania, M. Villagrán-Muñiz, J. Bravo, R. Guinovart, R. Rodríguez. An experimental-numerical technique for evaluating the elastic constants of unidirectional laminates by the optoacoustic method: comparison with some theoretical results. Mech Advanc Mater Struc, 2002; 9: 157-173.
98. Idem.
99. Surendra Singh, J. Lawrence Katz, J. Antonucci, R.W. Penn, and J.A. Tesk. Op. cit.
100. Surendra Singh, J. Lawrence Katz, J. Antonucci, R.W. Penn, and J.A. Tesk. Op. cit.

101. J. H. Lai, A. E. Johnson, R. B. Douglass. Organosilicon dental composite restoratives base don 1, 3-bis((p-acryloxymethyl)tetramethyldisiloxane). *Dental Materials* 2004; 20: 570-578.
102. Takao Fusayama, D. D. S. PHD. Indication for self-cured and light-cured adhesive composite resins. *J. Prosthet. Dent.* 67 (1992) 46-51.
103. Idem.
104. F. Rivera Torres, R. Vera-Graziano. Effects of water on the long term properties of silylated Poly-[Bis-GMA].
105. J. F. Mc Cabe. Op. Cit., p. 21.
106. Idem.
107. E. Mahoney, A. Holt , M. Swain. N. Kilpatrick. The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth: an ultra-micro-indentation study. *Journal of Dentistry* 2000; 28: 589-594.
108. Rolf H. Halvorson, Robert L. Erickson, Carel L. Davidson. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dental Materials* 19 (2003) 327-333.
109. J. F. McCabe and R. W. Wassell. Hardness of model dental composites the effect of filler volume fraction and silanation. *Journal of materials science: materials in medicine.* (1999) 291-294.
110. Ari Tälä, Egon Nordström, Heimo Ylänen, Hannu T. Aro, Mikko Hupa. Creation of microrough surface on sintered bioactive glass microspheres. *John Wiley & Sons, Inc.* 20282-288.
111. Stangel I, Young C. The effect of conditioning on adhesion to human dentin. *J Adhesion.* 1994; 47: 133-149.
112. Garberoglio R, Coli P, Brännström M. Contraction gaps in class II restorations with self-cured and light-cured resin composites. *Am J Dent.* 1995; 8: 303-307.
113. Harry F. Albers, D. D. S. Op. Cit. p. 19-25.
114. Rivera Torres, Filiberto. Op. Cit. p. 161.
115. Raymond B. Seymour. Reinforced plastics properties and applications. ASM International, the materials in information society, 1991. USA.
116. Subir Debnath, Stephanie L. Wunder, John I. McCool, George R. Baran. Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Den Meter* 2003; 19: 441-448.