



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**



FACULTAD DE ODONTOLOGÍA

Desarrollo de un material polidimetil siloxano (PDMS)- sílice
para construir prótesis de tejidos blandos, monitoreando
dureza y propiedades mecánicas.

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A:

C.D. YOSHAMÍN ABNOBA MORENO VARGAS

TUTOR: Mtro. JORGE GUERRERO IBARRA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos para las siguientes personas:

Al **Dr. José Ocotlán Flores Sánchez**, investigador del laboratorio de nanomateriales del CCADET, UNAM. Quien me brindo su apoyo para la realización de los espectros infrarrojo (IR).

Al **Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre**, responsable del laboratorio central de microscopía, del Instituto de física, UNAM. Quien me permitió realizar las micrografías en microscopía de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Al **Mtro. Jorge Guerrero Ibarra**, profesor e investigador en el área de materiales dentales en el laboratorio de investigación en materiales dentales, del Departamento de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPeI) de la facultad de Odontología, UNAM. Quien fungió como mi tutor durante la realización del presente trabajo.

Al **Dr. Federico Humberto Barceló Santana**, Jefe del departamento de investigación del Departamento de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPeI) de la facultad de Odontología, UNAM. Quien me brindo conocimiento y apoyo durante dos años.

Dichas personas no solo me brindaron apoyo para la realización de las pruebas de caracterización y realización de este trabajo, sino que también, me brindaron una amistad sincera y un amplio conocimiento.

Al **Dr. Zolotukhin** y al **Químico Esteban Fragoso** del Instituto de investigación en materiales, quienes me brindaron su ayuda para la realización de los termogramas.

Al **Dr. Antonio Gómez Córtez**, responsable del Laboratorio de catálisis del Instituto de Física, UNAM. Quien me ayudo a la realización y obtención del análisis de Área BET y volumen de poro.

A mi **madre y a mi hermana** por haberme apoyado, guiado y consolado. Por haber estado a mi lado a cada paso durante el tiempo en el que realice mis estudios de licenciatura y posteriormente de Maestría. Gracias a estas dos grandes personas, me encuentro hoy en día realizando un sueño más y cerrando otra etapa en mi vida.

Gracias a **Dios** por haber llevado mis pies por el sendero correcto y por poner en mi camino a tantas personas que me han brindado su amistad y cariño.

Al Proyecto PAPIIT IN214714 ya que con su apoyo se pudo adquirir el material necesario para la realización de este trabajo.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	4
1.2 Justificación	4
1.3 Objetivo	5
1.3.1 Objetivos específicos...	5
1.4 Hipótesis	5
1.5 Variables de estudio	6
1.6 Criterios de inclusión y exclusión	6
2. GENERALIDADES	
2.1 Antecedentes históricos	7
2.1.1 Nuevas siliconas grado médico	9
2.1.2 Antecedentes protésicos	10
2.2 Marco teórico	13
2.2.1 Tejido tegumentario	13
2.2.2 Silicón	14
2.2.2.1 Polímeros de silicón	15
2.2.2.2 Mecanismos de polimerización	16
2.2.2.3 Propiedades de las siliconas	18
2.2.2.4 Usos de las siliconas	18
2.2.3 Rellenos y reforzamientos	20
2.2.3.1 Sílice, pirogénica-amorfa o fumed	20
2.3 Materiales utilizados para la realización de prótesis faciales	21
2.4 Pruebas de caracterización	25
2.4.1 Dureza	25
2.4.2 Resistencia al desgarre	26
2.4.3 Elongación	27
2.4.4 Porcentaje de recobre elástico	28
2.4.5 Porcentaje de reducción de área	28
2.4.6 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	29

2.4.7	Área BET	31
2.4.8	Microscopías	32
2.4.8.1	Microscopio electrónico de barrido SEM	32
2.4.8.2	Microscopio electrónico de transmisión TEM	34
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL		
3.1	Materia prima y reactivos	35
3.2	Equipo	35
3.3	Muestreo	37
3.4	Procedimiento experimental	37
3.4.1	Toma de dureza de tejidos blandos	37
3.4.2	Determinación de proporción base-catalizador	38
3.4.3	Re-silanización de dióxido de silicio Aerosil® R-972	39
3.4.4	Obtención de mezclas silicón-relleno AEROSIL R-972	40
3.4.5	Caracterización del material experimental	41
3.4.5.1	FT-IR (Infrarrojo por Transformada de Fourier)	41
3.4.5.2	Área BET	43
3.4.5.3	Microscopía Electrónica de Barrio	44
3.4.5.4	Microscopía Electrónica de Transmisión	44
3.4.5.5	Análisis de caracterización del catalizador con FT-IR	45
3.4.5.6	Pruebas mecánicas	45
3.4.5.6.1	Prueba de dureza a silicón sin relleno	45
3.4.5.6.2	Prueba de dureza al silicón con agregado de SiO ₂	47
3.4.5.6.3	Resistencia al desgarre	49
3.4.5.6.4	Porcentaje de elongación	50
3.4.5.6.5	Recobre elástico	51
3.4.5.6.6	Porcentaje de reducción de área	52
3.4.6	Análisis estadístico	52
3.4.7	Documento para obtener de consentimiento informado	54
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
5.	CONCLUSIONES	81
6.	REFERENCIAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura:

1. Ofrenda del caucho al Dios Xiuhtecuhtli7
2. Coccus lacca7
3. La prótesis más antigua del mundo es un dedo artificial descubierta en el pie de una momia egipcia10
4. Antonio Paré10
5. Estructura de cadena principal14
6. Condensación de los silanoles con liberación de H ₂ O o HCl.14
7. Estructura repetitiva del silicón16
8. Polimerización por condensación17
9. Reacción química de síntesis21
10. Durómetro (escala Shore A)25
11. Diseño de suaje para desgarre26
12. Prueba de elongación de una muestra de silicón27
13. Tipos de vibraciones moleculares30
14. Esquema de componentes más importantes de un microscopio electrónico de barrido (SEM)33
15. Electrón secundario y retrodispersado33
16. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)34
17. Toma de dureza de tejido blando de oreja.38
18. Aerosil® R-972 en solución para ser silanizado. Estufa FELISA® para ayudar a la eliminación de los componentes líquidos39
19. Recipiente de acero inoxidable conectado a una bomba de vacío41

20. Mortero y formador de pastillas de KBr	42
21. Porta pastillas de KBr y Equipo FT-IR	42
22. Equipo AUTORB-1 equipado con baño de nitrógeno	43
23. Muestra colocada en el microscopio SEM	44
24. Muestra de SiO ₂ colocada en la rejilla para ser llevada a TEM	44
25. Mezcla de base con el catalizador de silicón	45
26. Molde de yeso y prensa para la realización de las muestras para prueba de dureza	46
27. Medición de la dureza sobre una muestras elastomérica	46
28. Molde con prensa ensamblada para la realización de la placa de silicón de 2 mm de espesor	47
29. Dimensiones de los suajes para cada prueba	48
30. Placa de silicón prensado entre una tabla de madera y el suaje	48
31. Muestra cortada para la prueba de desgarre	49
32. Posición de la muestra en la máquina universal de pruebas mecánicas para la prueba de desgarre	50
33. Muestra de forma prismática y medición de muestra	50
34. Colocación de la probeta para la realización de durante la prueba de elongación	51
35. Espectro de octoato de estaño	55
36. Espectro del dibutil dilaurato de estaño	56
37. Espectro de silicato de tetraetilo	56
38. Espectro del catalizador del silicón 48T	57
39. Espectro del silano 3-trimetoxisililpropilmetacrilato	58
40. Espectro del SiO ₂ AEROSIL R-972 re-silanizado	59

41. Espectro del SiO ₂ AEROSIL R-972 silanizado de fábrica59
42. Termograma de SiO ₂ silanizado directo de fábrica.61
43. Termograma de SiO ₂ re-silanizado61
44. Isoterma del AEROSIL R-97262
45. Micrografía obtenida por SEM con electrones retrodispersados. Indica la morfología de las partículas de AEROSIL R-972 marca DEGUSSA tomada a 50X con una resolución de 500µm.63
46. Micrografías obtenidas por TEM64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla:

1. Comparación de los distintos materiales para prótesis maxilofacial	24
2. Cantidad de catalizador que se agregó a 5 g de silicón para conocer la cantidad exacta para la reacción de polimerización	38
3. Cantidades de dióxido de silicio tamizado que se emplearon para realizar las cantidades mezcladas	40
4. Bandas referentes de los reactivos de comparación	57
5. Promedio de dureza escala Shore A de tejidos blandos	64
6. Dureza de las muestras posterior a 24h	66
7. Dureza del silicón M4 con Aerosil® R-972 directo de fábrica	67
8. Dureza de las muestras con Aerosil® R-972 re-silanizado tamizado a malla 100	67
9. Dureza de las muestras con Aerosil® R-972 re-silanizado tamizado a malla 120	68
10. Dureza de las muestras con Aerosil® R-972 re-silanizado tamizado a malla 150	68
11. Dureza de las muestras con Aerosil® R-972 re-silanizado tamizado a malla 200	68
12. Grupo control de dureza	68
13. Dureza con agregado de Aerosil® R-972 re-silanizado, sin tamizar	69
14. Numeración de los grupos de trabajo	72

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica:

1. Promedios y SD de los grupos de dureza escala Shore A tomadas a 60 sujetos de estudio	65
2. Promedios y SD de los grupos de dureza escala Shore A	69
3. Promedios y SD de los grupos de elongación	73
4. Promedios y SD de los grupos de la prueba de reducción de área	74
5. Promedios y SD de los grupos en la prueba de recobre elástico a 1 minuto	76
6. Promedios y SD de los grupos en la prueba de recobre elástico a 24 horas	77
7. Promedios y SD de los grupos en la prueba de recobre elástico a 72 horas	77
8. Promedios y SD de los grupos en la prueba de desgarre	79

RESUMEN

A través de la historia se han empleado diversos materiales para la elaboración de prótesis faciales, estableciéndose al hule de silicón (Polidimetil siloxano, PDMS) como un material protésico ideal para restaurar tejidos blandos. El objetivo de este estudio fue caracterizar un PDMS para la elaboración de prótesis maxilofacial con propiedades mecánicas semejantes a los tejidos blandos a reemplazar (oreja, nariz, mejillas y labio). Método: Se obtuvo la dureza de los tejidos de cara de 80 sujetos igualar su dureza. Se prepararon 16 grupos experimentales de PDMS con 50g cada uno: uno sin relleno y 15 con relleno de SiO₂ divididos en SiO₂ silanizado y SiO₂ re-silanizado tamizado a malla 100 y no tamizado, en porcentajes de 0.75, 2, 4, 6 y 8. La prueba de dureza se realizó con un durométero con escala Shore A y las pruebas de resistencia al desgarre, elongación, recobre elástico y reducción de área se probaron en una Máquina Universal de Pruebas Mecánicas INSTRON® modelo 5567 a una velocidad de 50 mm/mín y 85 mm/mín respectivamente. Otras pruebas de caracterización al SiO₂ fueron: Infrarrojo (FT-IR), termogravimetría (TGA), área BET y microscopía SEM y TEM, para observar la diferencia entre la silanización contra la re-silanización, así como, morfología y tamaño de partícula. Los datos obtenidos de las pruebas mecánicas se analizaron mediante ANOVA de 1 vía $P \leq 0.001$ y TUKEY $p < 0.05$. Resultados: la dureza del silicón experimental registro un rango de 28 a 51.60 unidades Shore A, la prueba de elongación arrojó un incremento en los grupos con agregado de SiO₂ re-silanizado tamizado, con una media de 49.51%. En resistencia al desgarre el grupo al 8% de SiO₂ re-silanizado arrojó un promedio de 2.27 N/m presentando diferencias estadísticamente significativas con todos los grupos. Se concluye que se cumplió parcialmente con el objetivo planteado ya que se incrementaron las propiedades mecánicas del silicón y con el agregado de SiO₂ reproduciendo la dureza de los tejidos blandos de oreja y nariz.

ABSTRACT

Throughout history have used different materials for the manufacture of facial prostheses, establishing the silicone rubber (polydimethylsiloxane, PDMS) as an ideal prosthetic material to restore soft tissue. The objective of this study was to characterize a PDMS for the development of prosthetics with mechanical properties similar to soft tissue to replace (ear, nose, cheeks and lips). Method: We obtained the hardness of the tissues in the face of 80 subjects to match their hardness. We prepared 16 experimental groups with 50 g each: one unfilled and 15 filled divided into re-silanized SiO₂ and silanized SiO₂ sieving to 100 mesh and without sieve in percentages of 0.75, 2, 4, 6 and 8. The hardness test was performed with a durometer with scale Shore A and testing tear resistance, elongation, elastic regain reduction of area were tested in a Universal Mechanical Testing Machine INSTRON ® Model 5567 at a speed of 50 mm/min and 85 mm/min respectively. Other tests to characterize the SiO₂ were: Infrared (FT-IR), thermogravimetry (TGA), BET area and SEM and TEM, to observe the difference between the silanization against the re-sililanzition, as well as particle size and morphology. Data obtained from mechanical tests were analyzed using one-way ANOVA and Tukey $P \leq 0.001$ $p < 0.05$. Results: the experimental hardness silicone record a range of 28 to 51.60 units Shore A, the elongation test showed an increase in the groups with added re-silanized SiO₂ screening, with an average of 49.51%. In tear strength at 8% group re-silanized SiO₂ averaged of 2.27 N / m was statistically significantly different to all groups. Were concluded that partially complied with the stated goal when they increased the mechanical properties of silicon and SiO₂ with the addition of reproducing the hardness of the soft tissues of ear and nose.

Introducción

La pérdida de un miembro o parte del organismo es sin duda uno de los eventos que más ha preocupado a la humanidad. Consecuentemente, son muchos los esfuerzos que ésta ha hecho para remediar estas pérdidas, desarrollando implantes o prótesis como medios correctivos sustitutos del miembro natural. Los materiales más apropiados para estas funciones han tenido que investigarse en términos no sólo de la función que habrán de realizar sino del medio en el que estarán y de su interrelación con el resto del organismo.^{1,2}

La prótesis maxilofacial es un área de la odontología cuyo objetivo es rehabilitar los tejidos faltantes de la cara y/o bucales de un individuo con el propósito de devolver función y estética. Sucesos traumáticos, eventos quirúrgicos, malformaciones congénitas o adquiridas son factores que se han reconocido como causales de la falta o pérdida de tejidos faciales y maxilares.³ En todos los casos es necesario rehabilitar estos tejidos con materiales que simulen o reemplacen bajo criterios aceptables sus características.

En las últimas décadas se han realizado mejoras en las prótesis faciales, estableciéndose al hule de silicón como un material apropiado para la realización de las prótesis maxilofaciales debido, principalmente, a su fácil manipulación en la reproducción de tejidos como: carrillos, nariz, oreja, labios, párpados y los tejidos circundantes⁴. Las prótesis que sustituyen tejidos blandos normalmente están elaboradas de silicón grado médico que pueden caracterizarse por teñido, con diferentes colorantes, para simular la pigmentación del individuo.

Las características que debe poseer este tipo de materiales son: tener adecuadas propiedades mecánicas, no ser tóxicos, no ser carcinogénicos, ser hipoalergénicos y de fácil limpieza, deben ser compatibles con adhesivos, así como, resistentes al crecimiento de microorganismos, resistentes a la pigmentación y a secreciones corporales (seborrea, sudor, secreciones nasales y saliva).⁵

Para la realización de una prótesis deben tomarse en cuenta las características de la piel del paciente como son: color, dureza, textura y elasticidad.

De esta manera, también deben considerarse las presiones psicosociales para pacientes facialmente desfigurados, por esta razón, existe un incremento en la necesidad de realizar mejoras en los materiales de uso protésico facial.⁶

En el laboratorio de investigación en materiales dentales de División de estudios de Posgrado e Investigación de la Facultad de Odontología de la UNAM se han realizado estudios del comportamiento de materiales para prótesis maxilofacial⁷, al mismo tiempo se caracterizó un silicón de cuerpo ligero para toma de impresiones con cumplimiento de las normas internacionales de control de calidad⁸. Por lo que se sabe, la calidad de estos materiales depende ampliamente de dos componentes básicos, las cadenas de polidimetil siloxano (PDMS) y los rellenos de sílice.

Se tiene conocimiento de que las interacciones entre estos dos componentes afectan la resistencia y el tiempo de vida útil del material, entre otras propiedades.

Se sabe que clínicamente la propiedad más importante, en un silicón para uso en prótesis maxilofacial, es la resistencia al desgarre. Como mencionan Aziz y cols.⁹

quienes comentan que se requiere, particularmente, una mayor resistencia en los márgenes delgados, alrededor de las prótesis nasales y oculares.

Por tanto, la posibilidad de ofrecer un silicón, con características similares a los tejidos a reemplazar, a partir de una base de polidimetil siloxano con distintos agregados de sílice, tornándose una alternativa para uso en prótesis maxilofacial. Lo cual será de gran ayuda para restituir, con mejores características físicas, la zona facial perdida.

Así mismo, el agregado de SiO_2 con tratamiento de superficie con un silano órgano funcional se realizó para modificar las propiedades mecánicas de la base de silicón.

Planteamiento del problema

Debido a la necesidad de reemplazar tejidos faltantes, resultado de malformaciones congénitas, cirugías de tumores o traumas, se ve en la necesidad de reestablecer estas zonas por medio de prótesis faciales. Dichas prótesis pueden ser conformadas con un material elastomérico a base de silicón, ya que este material es biocompatible y posee una gran variedad de ventajas, gracias a sus propiedades plásticas y elásticas. Debido a esto, se formularon las siguientes preguntas:

- ¿Se podrá obtener un silicón para uso en prótesis maxilofacial con propiedades mecánicas, similares a los tejidos por reponer a partir de materia prima de existencia y desarrollo en el mercado nacional?
- ¿Se podrán obtener diferentes tipos de dureza, mayor elongación y resistencia al desgarre con el agregado de SiO_2 con tratamiento de superficie, con un silano organofuncional, a un PDMS?

Justificación

Con base al desarrollo y conocimiento del comportamiento de un PDMS propuesto para uso odontológico y a la necesidad de proponer una alternativa a los silicones de uso en prótesis maxilofacial de procedencia extranjera. Se pretende caracterizar un material elastomérico a base de silicón con agregado de sílice para utilizarse en prótesis maxilofacial, con propiedades mecánicas similares a los tejidos de los pacientes.

Con base en lo anterior se formuló el siguiente objetivo:

OBJETIVO

Caracterizar un PDMS base para la elaboración de prótesis maxilofacial, que con un agregado de SiO₂ silanizado y re-silanizado, tengan propiedades mecánicas semejantes a los tejidos blandos a reemplazar (oreja, nariz, mejillas y labio).

Objetivos específicos

- ▶ Determinar los valores de dureza de tejidos blandos de las zonas faciales por reconstruir (nariz, oreja, labio y mejilla).
- ▶ Caracterizar varios PDMS base experimentales para prótesis maxilofacial, que reproduzcan los valores de la dureza de las zonas faciales a reconstruir (ala de la nariz, mejilla, labio y pabellón de la oreja).
- ▶ Valorar y comparar la dureza, la resistencia al desgarre, la elasticidad, el porcentaje de recobre elástico y el porcentaje de reducción de área de las formulaciones de PDMS experimentales y de un silicón grado médico de fabricación extranjera (Dragonskin 10 medium®).
- ▶ Comparar la dureza de tejidos blandos con las durezas obtenidas del silicón experimental.

HIPÓTESIS

Con el agregado de SiO₂ al PDMS base, formulado para prótesis facial, se obtendrán formulaciones con las propiedades físicas y mecánicas semejantes a las un silicón de manufactura extranjera, así como diferentes durezas.

Variables de estudio

Independientes

- Cantidad de SiO₂ obtenido del fabricante ya silanizado con dimetil diclorosilano(%)
- Cantidad de SiO₂ re-silanizado con 3(-trimetoxi propilsilil metacrilato).
- PDMS (Polidimetil siloxano) (g)
- Cantidad de catalizador (g)

Dependientes

- Dureza
- Resistencia al desgarre
- Porcentaje de elongación
- Porcentaje de recobre elástico
- Porcentaje de reducción de área

Criterios de inclusión

- PDMS base formulado para prótesis facial en el laboratorio de investigación de materiales dentales

Criterios de exclusión

- Todos los materiales a base de PDMS que no estén incluidos en los criterios de inclusión.

Generalidades

2.1 Antecedentes Históricos



Las primeras civilizaciones americanas como la Azteca utilizaban caucho (*hevea brasiliensis*) para fabricar artículos elásticos o impermeabilizar tejidos. La palabra "caucho" procede del quechua "cahutchu" que significa lágrima de madera y con éste realizaban ofrendas al Dios Xiuhtecuhtli (Figura 1).

Así como los Aztecas, los Mayas también fabricaban pelotas para jugar al "tlachli", el precursor del baloncesto.¹⁰

Figura1. Ofrenda de caucho al dios Xiuhtecuhtli

Los hombres primitivos emplearon técnicas rudimentarias con plásticos para curtir las proteínas de las pieles animales para hacer cuero y para modelar caparazones de tortuga mediante calor. También se utilizaron alquitranes de origen natural como materiales de calafateado así como lacas extraídas a partir de excrementos de un insecto pequeño (Figura 2) denominado cochinilla (*Coccus lacca*).¹⁰

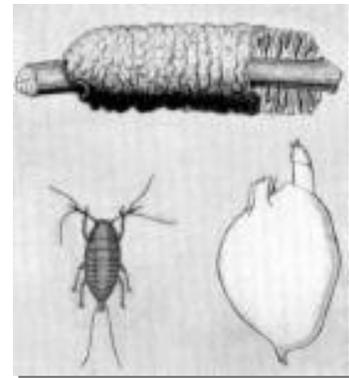


Figura 2. *Coccus lacca*

Durante los siglos XVI y XVII, los españoles enviaron a la metrópoli varios embarques de caucho para intentar reproducir los productos impermeabilizados que los indígenas utilizaban en su vida diaria. Todos los intentos fracasaron y las bolas elásticas sólo fueron objetos exóticos que se exhibían durante las veladas sociales. El interés científico en la sustancia y sus propiedades se revivió al tratar de buscar la forma para disolver el látex, el cual endurecía rápidamente después de ser extraído, para poder ser trabajado a distancia de su fuente natural. Muchos científicos trabajaron sobre el problema y, en 1770, el químico Británico Joseph

Priestley descubrió que el caucho puede usarse para borrar marcas de lápiz, de aquí proviene el término que denomina al caucho en el idioma inglés (to rub-frotar).

En 1791 se inició la primera aplicación comercial del caucho cuando un fabricante Inglés, Samuel de Repiqueteo, patentó un método para impermeabilizar un paño al tratarlo con una solución de caucho en trementina. El químico e inventor Británico Charles Macintosh, en 1823, lo empleo fabricando el paño y vestidos impermeables.¹¹

Sin embargo, todos los bienes que se producían a partir del **caucho natural** eran viscosos y pegajosos, blandos en días cálidos y duros y quebradizos en días fríos. Una vez que se los estiraba no retornaban a la forma y extensión original. Era imprescindible encontrar la manera de eliminar todas esas propiedades indeseables del caucho natural.

En el año de 1839 se dio la vulcanización del caucho por Charles y Nelson Goodyear, quienes transformaron el caucho de la hevea, un material termoplástico pegajoso, en un elastómero o plástico termoestable (ebonita) calentándolo con diferentes cantidades de azufre.¹²

En 1836-66 aparecieron los compuestos de silicio-carbono gracias a los trabajos del francés Charles Friedel (Estrasburgo, 1832-Montauban, 1899) y al norteamericano Crafts. En 1857 se construyeron los cimientos de las actuales siliconas ya que Buff y Whöler obtuvieron un material denominado triclorosiloxano. Pero no fue sino hasta 1872 que los experimentos del químico alemán Albert Ladenberg dan su fruto y se genera el primer fluido de polisiloxano.¹²

En 1900 la industria de la silicona se ve enriquecida con 51 publicaciones que escribió el profesor inglés F.S. Kipping junto con su equipo de investigación. A él se le atribuye el descubrimiento de las siliconas.¹³

J.F. Hyde (1931) realiza un desarrollo para la Corning Glass, y es de aquí donde nacen las siliconas comerciales. En 1943 se fusionan la Dow Corning Works y la Dow Chemical Company para formar la Dow Corning Corporation, cuyas actividades principales fueron la fabricación de silicón. Y para 1946 la General Electric Company de Schenectady (EE.UU) crea los primeros elastómeros de silicona RTV (del inglés Room Temperature Vulcanization).¹³

Las principales contribuciones responsables de los avances de la elasticidad del material, fueron para las mejoras de la polimerización que empezaban con los geles de polímero a polímeros lineales y copolímeros de alto peso molecular, así como para el reforzamiento mejorado con partículas amorfas de tamaño pequeño precipitadas y/o silicas fumadas o pirógenicas (término dado por la forma en que se sintetizan).¹⁴

2.1.1 Nuevas siliconas grado médico

Para 1949 se introdujeron los productos de hule de silicón reforzado con silica precipitada amorfa, aunque no llegó a reforzar al polímero de silicón tan bien como la silica fumada o pirogénica.

En 1956 se pudo introducir en el mercado el producto Silastic 916. Este producto proveía muy buena resistencia a la tensión, mejor que los ya existentes en el mercado, pero era muy caro y debido a esto, este producto se discontinuó en 1974.¹³

En 1977, la corporación Dow Corning tuvo un avance significativo en el campo del hule de silicón por la introducción del sistema de composición silástico (SCS). El SCS incluyó la tecnología al nuevo mercado que benefició al fabricante y al usuario. Los precios del silicón tuvieron una reducción de hasta un 75%. La SCS consistía de un número limitado de bases (32 en 1987), las cuales contenían polímero, relleno y plastificante. Estas bases y el postcurado se evaluaron con propiedades como alta resistencia al desgarre, flexible a muy bajas temperaturas, entre otras. En 1983, la General Electric Company proporciona su versión de un SCS bajo la marca Silplus.¹³

En el ámbito médico se comenzaron a realizar investigaciones por universidades dentro del área médica y otras profesiones relacionadas con la medicina sobre la aplicación del silicón.

El hule de silicón ha sido fabricado para el uso en el interior y exterior del cuerpo humano, lo que mejoro la calidad de vida de muchas personas. En 1985, Mandle describió el uso de un nuevo instrumento obstétrico, a base de silicón, para eliminar eventualmente el uso de fórceps.¹³

2.1.2 Antecedentes protésicos

La idea de utilizar prótesis se remonta a épocas antiquísimas, como dan testimonio algunas momias egipcias que aparecen con nariz, orejas o dedos artificiales, como se muestra en la Figura 3. Según Lepley, estas momias también aparecieron con ojos reemplazados por réplicas en piedras.³ También se han encontrado documentos romanos que mencionan la sustitución de ojos en un intento de mejoramiento estético, a pesar de las técnicas rudimentarias de la época.



Figura 3. La prótesis más antigua del mundo es un dedo artificial.



Figura 4. Ambrosio Paré.

No obstante, antes de nuestra era, existían inquietudes por este tipo de rehabilitación; en el siglo XVI, Ambrosio Paré (Figura 4) se instituye como figura relevante en el desarrollo protésico aunque las prótesis modernas con implicaciones morfológicas y funcionales, hicieron su aparición a finales del siglo XIX.³

En “*La disertación de dientes artificiales*”, publicada en 1797 por Nicolás de Dubois de Chérmant, se muestra una prótesis nasal elaborada a base de porcelana, la cual da evidencia de ser uno de los primeros materiales en utilizarse para la realización de diversas prótesis durante el Siglo XIX.¹⁵

Otro de los materiales utilizados, en esa época, era la goma vulcanizada, con el inconveniente de la dificultad en su preparación, su aspecto poco convincente y su fácil combustibilidad. Más tarde se observaron progresos al utilizarse compuestos basados en gelatina y glicerina, pero estos materiales se deterioraban fácilmente y derretían a temperatura elevada.

El desarrollo de los polímeros, en aplicaciones biomédicas, se aceleró a principios del siglo XX, con el descubrimiento de materiales para fabricar hilos de sutura capaces de ser degradados y absorbidos por el organismo.¹⁶

Durante la segunda guerra mundial aparecen en el mercado sustancias como el látex líquido prevulcanizado, las resinas poli vinílicas (PVC) y particularmente el acrílico, que brindaron la posibilidad de realizar prótesis faciales para sustituir la pérdida de grandes zonas de la cara, por la necesidad de rehabilitar a los inválidos de guerra, con lo que se lograron resultados satisfactorios tanto estéticos como funcionales.⁴ Esto abrió el camino para el establecimiento de ciertos biomateriales que ayudaron a destacar el conocimiento de los procesos biológicos, desencadenados como consecuencia del contacto de materia viva con el biomaterial.¹⁷

Entre 1950 y 1975 se determinaron las características de los biomateriales para implantes y prótesis, la integridad de los mismos tras su implantación a largo plazo, su naturaleza tóxica y la respuesta inflamatoria.¹⁷ Fue en los años sesentas cuando se publican los primeros estudios sobre las lesiones provocadas por implantes, introduciéndose de esta manera el término de biocompatibilidad, que define el grado de tolerancia del biomaterial por parte del organismo.

En cuanto a la rehabilitación facial, se han tenido grandes avances, ya que se han simplificado las técnicas de elaboración, las propiedades estéticas son mejores y en las dos últimas décadas los implantes ósteointegrados se han utilizados con gran éxito como medio de retención para la prótesis facial.¹⁸

En el presente, las prótesis faciales normalmente están construidas en siliconas de uso médico, que puede caracterizarse por teñido para simular la pigmentación de la piel de cada individuo.

En un estudio realizado por Gregory y Andreas¹⁹ se valoraron y comprobaron algunas propiedades de tres silicones para prótesis maxilofacial como: Cosmesil

HC2, Cosmesil SM4 y Silskin II. Los materiales fueron valorados con las pruebas: 1) resistencia a la tensión, 2) modulo de elongación al 100%, 3) porcentaje de elongación hasta la ruptura, 4) deformación permanente después de la ruptura, 5) dureza, 6) resistencia al desgarre y 7) estabilidad de color. Los especímenes fueron expuestos por 200 horas en un contenedor negro a una temperatura de 45° C, a una fuente de luz de Xenon de 1500 watts con filtros de vidrio infrarrojo, los cuales irradian en una longitud de onda 300 a 800 nm. Los datos obtenidos y evaluados en este estudio revelaron que el Cosmesil HC2 simula la textura del tejido y exhibió una alta resistencia mecánica. Mencionan que su baja rigidez y dureza contribuyeron a una mejor resistencia a la radiación UV.

En el estudio realizado por Bell y cols²⁰, se realizaron las pruebas de resistencia a la tensión, resistencia al desgarre, elongación y dureza tomando como base la normas D412 y D624 de la American Society for Testing and Materials (ASTM). Dicho estudio se realizó a cinco materiales poliméricos de silicón, mismos que fueron comparados con dos materiales previamente probados. Obteniéndose como resultado, que los cinco materiales probados en este estudio fueron superiores a los dos anteriormente probados, particularmente en resistencia y elongación pero fallando en dureza. Sin embargo, solo dos de los cinco exhibieron alta resistencia, dureza, así como también tienen una vida de almacenamiento prolongado y una fácil manipulación.

Hatamleh y Watts²¹ realizaron un estudio en el que se investigó las propiedades mecánicas de silicones maxilofaciales de reciente introducción al mercado y algunos ya utilizados a lo largo de varios años (TechSil S25, Cosmesil M511 y Cosmesil Z004). Estudiaron la resistencia al desgarre, porcentaje de elongación, modulo de elasticidad y dureza. Cuyo resultado fue que el silicón TechSil S45 obtuvo los valores más altos en la mayoría de las pruebas, excepto en la prueba de modulo elástico ya que resulto tener los mismos valores que los otros silicones. Concluyeron que las propiedades encontradas en los silicones fueron aceptables.

En otro estudio, Meththananda, Parker, Patel y Braden²² realizaron una comparación entre la dureza y el modulo elástico de materiales dentales elastoméricos, en donde se utilizó la fórmula que involucra: una fuerza, modulo elástico, la relación de Poisson, la profundidad de la penetración y el radio del

penetrador. Demostraron que la fluencia viscoelástica es mínima durante la realización de la prueba, donde hay una relación bien definida entre la dureza Shore A y el modulo elástico en los intervalos de dureza estudiados.

2.2. Marco Teórico

2.2.1. Sistema tegumentario

La piel es el órgano más extenso del cuerpo humano, es la barrera entre los órganos internos y el medio externo, está expuesta a agentes nocivos externos formando una barrera casi impermeable.^{23,24}

La piel posee innumerables orificios, conductos secretores del sudor y conductos pilosos que comunican las superficies con las células secretoras y dérmicas en general.

La elasticidad es una propiedad que le permite a la piel resistir, dentro de ciertos límites, la tracción o acción deformante producida por agentes mecánicos para, posteriormente, recobrar su forma y posición original. Dicha propiedad se basa , principalmente, en la presencia de fibras elásticas en la dermis y en la función amortiguadora que realiza la hipodermis, que a la vez permite absorber traumatismos.²⁴

Durante las últimas décadas se han realizado estudios para determinar la elasticidad de la piel en personas de distintas edades, etnias, hábitos cosméticos, etc. Para la realización de dichos estudios se han utilizado programas de computación, técnicas de obtención de imagen por resonancia magnética, ultrasonido, dispositivos para medir las propiedades viscoelásticas, entre otros:^{25,}

^{26, 27}

El grosor y, por consecuencia, la dureza de la piel, varía según las diferentes regiones anatómicas. Ejemplo de esto son los párpados en donde el grosor de la piel mide aproximadamente 0.7 mm y en la espalda, que es más gruesa, mide hasta 3 mm. En el grosor de la piel influye el espesor de la dermis, ya que la epidermis se mantiene constante, excepto en las palmas y plantas donde aumenta el espesor de la capa cornea.

El color de la piel se debe al pigmento melánico, la red vascular, transparencia de la dermis, así como del caroteno. La piel sufre variaciones dependiendo del sexo,

edad, raza, hábitos higiénicos y de alimentación. Un ejemplo es que en los niños y en las mujeres la piel tiende a ser más tersa, fina y suave.

2.2.2. Silicón

El término silicón denota un polímero sintético. Contiene una estructura repetitiva de Si-O y grupos orgánicos R' unidos a una proporción significativa de átomos de Si. Los grupos R' en silicones comerciales son: metil, alquil, fluoroalquil, fenil, vinil. Estos polímeros cuando son combinados con rellenos y aditivos resultan ser productos erróneamente llamados como silicones.²⁸

El nombre de silicona está basado por el enlace silicio-oxígeno (Figura 5). Su materia prima es la arena de sílice de la que se obtiene el clorosilano, al calentarla con cloro y coque. El clorosilano con agua (mediante hidrólisis) da lugar a los silanoles, monómeros de bajo peso molecular capaces de formar grandes moléculas (macromoléculas) tridimensionales. Dichos silanoles condensan rápidamente a siloxanos (Figura 6).^(14 y 28)

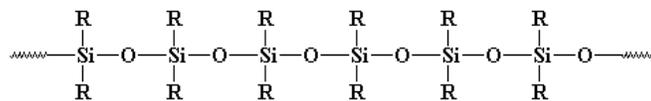


Figura 5. Estructura de cadena principal.

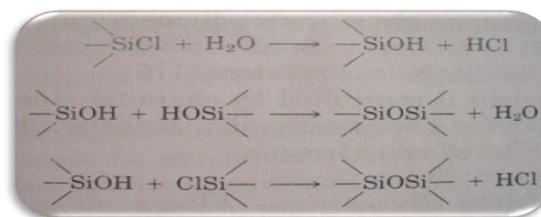


Figura 6. Condensación de los silanoles con liberación de H₂O o HCl.

Las cadenas flexibles de siloxanos tienen una rotación libre alrededor del eje Si-O. Como resultado de esta liberación de movimiento, la distancia intermolecular de las cadenas de metilsiloxano son grandes y las fuerzas intermoleculares son pequeñas. Cuentan con un ángulo de enlace de 110° y una longitud de enlace de 163.²⁸

Existen dos tipos de siliconas, las que polimerizan por reacción de condensación (polidimetil siloxano) y las siliconas que polimerizan por reacción de adición (polivinilsiloxano).

El peso molecular de los polidimetil siloxanos (PDMS) está controlado por los grupos terminales reactivos como el silanol, alcoxí, vinil o hidrógeno del reactante apropiado, ej. Agua, alcohol, divinil tetrametil disiloxano o trimetil disiloxano, respectivamente.²⁸ Los polímeros que terminan con un silanol o alcoxí son los encargados de dar reacciones por condensación, silicón que se utiliza en este estudio.

Las propiedades de los polidimetil siloxanos son modificadas por sustitución de los grupos metilo del átomo de silicio, por hidrógenos, alquil, fenil o grupos organofuncionales. Gracias a esto tienen diversas aplicaciones como en cosméticos, dispositivos médicos, en la industria automotriz y aeroespacial, así como también en la eléctrica, electrónica, construcción y otras industrias.²⁸

2.2.2.1. Polímeros de silicón

Las tres clases de polímeros de silicón comerciales más importantes incluyen a los homopolímeros de silicón, copolímeros al azar de silicón y copolímeros en bloque de silicón. Los homopolímeros de poli dimetil siloxanos son los más producidos hoy en día.

Las siliconas son un tipo de polímero (del griego poli-muchos y meros-partes)²⁹ que se produce por la unión de cientos o miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas.

Cuando se habla de polímeros, no sólo se refiere a moléculas inmensas cuyos átomos están dispuestos en cadenas, sino que estas cadenas tienen un ordenamiento que se repite indefinidamente a lo largo de toda la cadena polimérica. Esta pequeña estructura que se repite se llama estructura repetitiva o unidad repetitiva (Figura 7).¹⁰

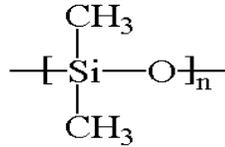


Figura 7. Estructura repetitiva del silicón.

Los polímeros se clasifican de diferentes formas: Según la síntesis de sus moléculas, la estructura molecular y la familia química a la que pertenecen. De la misma manera, pueden clasificarse al establecer si son polímeros lineales (polímeros de cadenas moleculares en forma de spaghetti), ramificados (polímeros con cadenas primarias y cadenas secundarias que nacen de las principales) o entrecruzados (cadenas que se unen entre sí).³⁰

La diferencia que se observaría entre polímeros levemente entrecruzados y polímeros altamente entrecruzados sería que, en presencia de un disolvente apropiado, los polímeros brevemente entrecruzados llegarían a disolverse mientras que los polímeros reticulados no lo harían.

La reticulación se puede alcanzar por diversas reacciones: a altas temperaturas (High temperature vulcanization HTV) o a temperatura ambiente (Room temperature vulcanization RTV).

El entrecruzamiento confieren a los polímeros de silicón propiedades de gran importancia técnica, mecánica y de resistencia a los disolventes. Igualmente les confiere un comportamiento frente a la temperatura, a diferencia de los termoplásticos, los polímeros reticulados no se reblandecen con el calor y, al incrementar la temperatura, solo se produce su degradación.³¹ En este caso se está hablando de polímeros termoestables.

2.2.2.2. Mecanismos de polimerización

La polimerización³² es un proceso químico por el que los reactivos llamados monómeros, se agrupan químicamente entre sí para dar lugar a una molécula de gran peso molecular llamada polímero.

Esta reacción se da en tres etapas:

Etapa 1. Iniciación: corresponde a la inducción en la cual se activa al iniciador ya sea por medio de energía química, física o radiación lumínica ³³. Se efectúa la apertura de dobles o triples enlaces de cada molécula.

Etapa 2. Propagación: es la formación de la cadena. En este proceso, dos moléculas activadas quedan con valencias libres, en otras palabras, con energía para desdoblar a otras dobles ligaduras y éstas, a su vez, a otras. ³⁴

Etapa 3. Terminación: se puede producir de varias maneras, como se menciona a continuación. ³³

3.1 Terminación por acoplamiento: es la propagación continua hasta el momento que ya no encuentren radicales libres. ³⁴

3.2 Terminación por transferencia de hidrógeno: el átomo de hidrógeno de una molécula pasa a otra. Una de las cadenas saturada queda sin posibilidad de continuar su crecimiento y la otra permanece con una doble ligadura que, en determinado tiempo, puede reanudar el proceso si se le brinda la energía requerida. ³⁴

Existen varios tipos de mecanismos de polimerización para los silicones, como son: polimerización por adición y polimerización por condensación.

Polimerización por condensación: Se produce haciendo reaccionar moléculas, homopoliméricas o copoliméricas, para lograr su unión (Figura 8). Como resultado de esta reacción se logra, no solo la unión sino también, la formación de subproductos de bajo peso molecular como agua, alcohol, etc. ²⁹

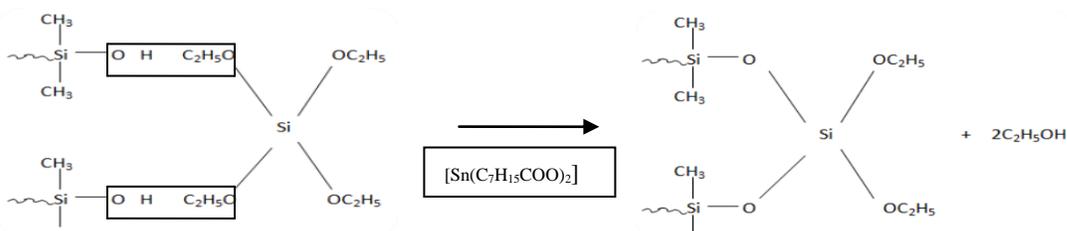


Figura 8. Polimerización por condensación. Se muestra la condensación de dos cadenas poliméricas de poli dimetil siloxano mediante un agente entrecruzante (ortosilicato de tetraetilo) y un agente catalizador (Octoato de estaño) con liberación de subproductos como el alcohol.

Polimerización por adición: Se da en sustancias con moléculas no saturadas con la ruptura de la doble ligadura. La doble ligadura representa un estado de excesiva energía y la materia tiende a ordenarse. Se genera cuando el polímero tiene terminaciones vinilo y cruza cadenas con los grupos hidruro activados por un catalizador de sales de platino.²⁹

Dentro de estas etapas se toma en cuenta la inhibición de la polimerización, la cual se presenta cuando el proceso no termina, particularmente por la presencia del monómero libre remanente. La presencia de impurezas dentro del monómero es otra causa de inhibición de la polimerización,³¹ así como el oxígeno que actúa como inhibidor de la reacción y la velocidad de polimerización, al reaccionar con radicales libres. Debido a esto el polímero en su capa más superficial presenta la denominada capa inhibida.

2.2.2.3. Propiedades de la silicona

Las propiedades con las que cuenta la silicona son: estabilidad química y mecánica de sus componentes en un intervalo de temperaturas entre -50 y 250°C , tensión superficial baja, hidrofóbico, buena resistencia dieléctrica, alta resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas o atmosféricas, permeable a los gases y soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, así como también ser inerte en un alto grado.^{16,28} Las ventajas de la silicona son: flexibilidad, resistencia al agua (fácil de limpiar) y a los detergentes, también es inodora, insípida, hipoalergénica e higiénica (no crecimiento de hongos o bacterias) y no es tóxica.

2.2.2.5. Usos de la silicona

El uso de las siliconas depende de la presentación en que se encuentre:¹⁶

Líquido: Se utilizan como adhesivos, lubricantes, revestimientos protectores, agentes refrigerante, agente humectante, agentes surfactante, estabilizadores de espumas de poliuretano, etc. Debido a que son fluidos incoloros con baja tensión superficial, buenas propiedades dieléctricas, inertes e hidrófobos. Son resistentes a varios reactivos químicos, como: peróxido de hidrogeno, ácidos grasos, anhídridos sulfurosos y ácidos minerales diluidos. Este material tiende a ser soluble en hidrocarburos clorados o aromáticos.³⁵

Resinas: Se emplean como revestimientos, compuestos de moldeo y laminado (con tejido de vidrio), para el hilado de filamentos, etc. Ya que son siliconas de enlaces cruzados que durante su fabricación se produce un cierto grado de polimerización, el cual se completa al someterlo a una temperatura de 200-250°C. Se proveen al público disueltas en solventes, generalmente en xilol, con un contenido sólido del 50 al 60% con una variación del grado de unión y la relación fenilo-metilo.³⁰

Elastómeros o caucho de siliconas:

Se utiliza para la elaboración de juntas obturadoras, membranas o dispositivos de uso quirúrgico, ventanas flexibles para máscaras para la cara, etc.¹¹ En aplicaciones médicas y quirúrgicas, los fluidos de silicón son usados en desordenes gástricos (como antiflatulencias), partes protésicas, entre otras más. El hule de silicón RTV también es utilizado como un material de impresión dental y para prótesis maxilofacial para material de reconstrucción facial.³¹

Se componen de un líquido (aceite de silicón) y un relleno (polvo formado por partículas de diferente tamaño que dan cuerpo) que influye en las propiedades físicas de la silicona,³⁴ de esta manera, podemos describir a un material compuesto. Con la adición del catalizador (para que dé lugar la reticulación), la silicona adquiere una apariencia elástica, gomosa y estable.¹⁴ Dichos catalizadores están basados, principalmente, en estaño o en titanio, aunque también se ha utilizado zinc, zirconio, hierro, entre otros. Durante la reacción de polimerización en las siliconas RTV, existe un aumento en la temperatura no mayor a 1°C.

2.2.3. Rellenos y reforzamientos

Se define como reforzamiento a un material relativamente inerte que se incorpora al plástico para modificar su resistencia mecánica, estabilidad, uso u otras propiedades.³⁶

El tamaño de partícula es de gran importancia para la resistencia de los elastómeros de silicón después de la polimerización. El reforzamiento se da por el agregado de partículas de sílice con un intervalo de 20-400 m²/g de área específica.²⁸

Se han encontrado dos tipos de polvos minerales, como el carbón negro que se utiliza para el caucho de neumáticos automotrices y el sílice precipitado y pirogénico que exhiben un complejo geométrico similar de partículas esféricas para agregados y aglomerados, los cuales ofrecen un reforzamiento significativo.³⁷ Al agregar cierta cantidad de material de reforzamiento se observa un efecto en las propiedades reológicas de los elastómeros no curados.³⁸

Lancaster y Evans³⁹ establecieron que la adición de relleno reduce el desgarre, mediante la modificación de la superficie de contacto. Mencionan también que los rellenos CuS (base cobre) sirven para reducir el desgaste de los polímeros. O bien también se puede utilizar Ni por su cercanía al Cu en la tabla periódica.⁴⁰

Así mismo, se han realizado otros estudios sobre la influencia del SiO₂ como relleno en los hules de silicón⁴¹, como lo es el realizado por Stevenson y cols⁴² quienes investigaron el efecto de la radiación electrónica en el comportamiento mecánico de PDMS señalando los efectos específicos de los diferentes rellenos. Encontraron que la radiación induce el entrecruzamiento en la superficie de las nanopartículas.

En la actualidad existen aproximadamente 22 fases diferentes de sílice y cada una es químicamente SiO₂. Esta variedad de fases ofrece ventajas y desventajas, por ejemplo, el sílice coloidal sintético bajo su forma amorfa, ofrece como ventaja una gran superficie de área, efectos tixotrópicos y propiedades de reforzamiento.

2.2.3.1. Sílice, Pirogénica-amorfa o fumada

El proceso de fumado²⁸ mejora en alto grado el reforzamiento gracias a su partícula pequeña. El tamaño de partícula fina no necesariamente mejora un reforzamiento, ya que los rellenos finamente divididos tienden a aglomerarse y son difíciles de dispersar.

Esta tendencia puede ser controlada por medio del tratamiento del relleno que se le da con el revestimiento orgánico, antes de ser mezclado con el polímero.

Esta partícula es coloidal con un área específica de 380 m²/g, lo cual ayuda a mejorar las propiedades tixotrópicas y de antipolimerizado. Contribuye a obtener una baja fluidez e incrementar la viscosidad del material. El sílice pirogénico es utilizado en elastómeros, resinas termoplásticas y termopolimerizables.³⁸

Este sílice fue desarrollado en 1941 en Alemania por Degussa® y, se fabrica por medio de hidrólisis de tetrafluoruro de silicio (Figura 9) en una flama de oxígeno-hidrógeno.

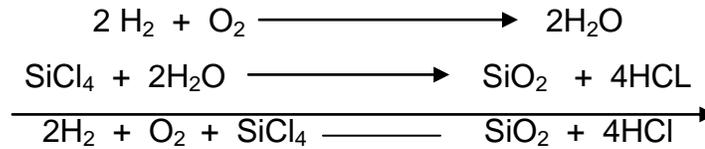


Figura 9. Reacción química de la síntesis del sílice fumado.

El tamaño de partícula, área específica y la estructura de la superficie pueden ser variadas dependiendo de la concentración de SiCl_4 , la temperatura de la flama y la variación de la cantidad de gas inerte en la flama.³⁸

Esta partícula es altamente dispersa y no induce la silicosis, aún bajo condiciones extremas. No es tóxica y es fisiológicamente segura, sin embargo, debe evitarse su excesiva inhalación manteniendo el área de trabajo con buena ventilación o por medio de una máscara para respirar, ya que causa irritación en la mucosa de las vías aéreas. Las ventajas que ofrece este tipo de sílice son las siguientes:^{38, 43}

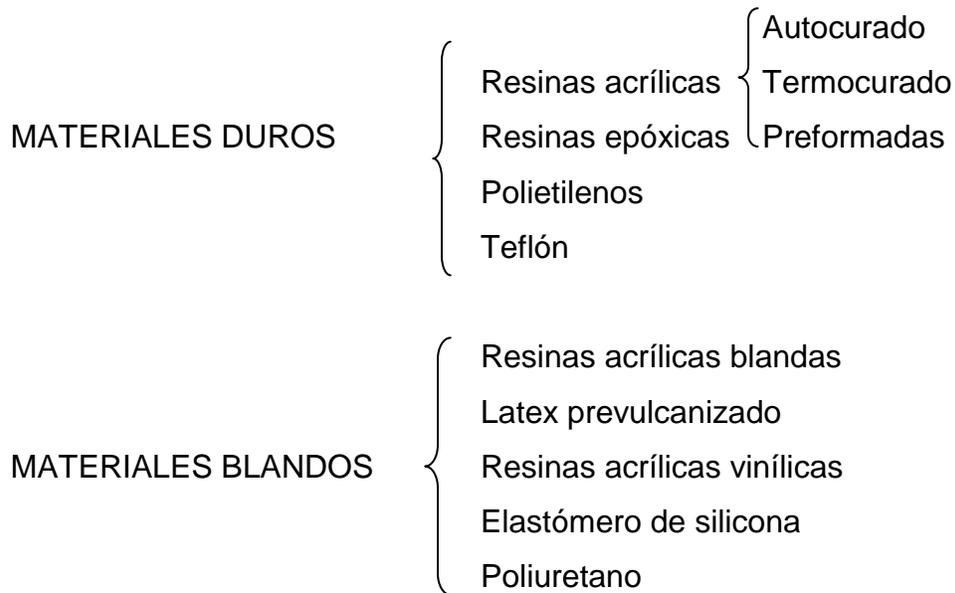
- Espesamiento y efecto tixotrópico para los líquidos.
- Efecto como agente de antisedimentación.
- Efecto de reforzamiento en elastómeros.
- Agente antiaglomerante de partículas en películas de plástico.
- Buena dispersabilidad.

Es utilizado como relleno de reforzamiento en los hules de silicón, como agente tixotrópico y como agente empleado para matizar plásticos, adhesivos y pinturas.

2.3. Materiales utilizados para la realización de prótesis faciales

Casi todos los materiales utilizados en prótesis dental han sido utilizados para la fabricación de prótesis facial, los cuales deben de adquirir y conservar la forma impresa en un molde.

Con un fin didáctico se puede clasificar a los materiales en duros y blandos.³⁵



Estos materiales deben responder a los siguientes requerimientos exigidos para la realización de una prótesis maxilofacial.³⁵ Dichos requerimientos se mencionan a continuación:

1. Compatibilidad con los tejidos con los cuales estará en contacto
2. Liviano
3. Translucido
4. Mal conductor térmico
5. Que no sean afectadas física o químicamente: por el sol, el agua, el calor, el frío, el sudor, etc.
6. Económico
7. Fácil adquisición
8. Lavable
9. Estabilidad volumétrica
10. Flexible

Sin embargo, aún cuando se intente cubrir todos los requisitos exigidos, es imposible cubrirlos en su totalidad, ya que la correcta funcionalidad del material también depende de otros factores, como lo son:

1. La variación del tono de la piel, cuando es expuesta a diferentes tipos de radiación lumínica (ej. Luz incandescente y luz natural).
2. La inflamación causada por la cirugía, conforme transcurre el tiempo la reparación de los tejidos provoca un cambio de coloración.
3. Los factores emocionales que cambian el tono de la piel.
4. La imposibilidad de reproducir los movimientos faciales.
5. El deterioro del material por secreciones, pigmentaciones, entre otros.

El silicón se puede utilizar como un material para prótesis facial, bajo dos formas específicas:

1.-Elastómero de silicona CAF (colado en frío): estos elastómeros polimerizan espontáneamente (por contacto del aire) a temperaturas consideradas ordinarias (21 a 31°C). Así permite una gran flexibilidad de utilización, porque es posible añadir capas sucesivas de silicona que vulcanizan progresivamente, si así lo requiere la prótesis.

2.-Elastómeros de silicona RTV:³⁵ estos elastómeros polimerizan de igual manera a temperatura ambiente, pero siempre y cuando se le agregue un catalizador.

Las características que debe poseer este tipo de material es: no deben ser tóxicos, hipoadérgicos, no carcinogénicos, de fácil limpieza, compatibles con adhesivos, resistente a crecimiento de microorganismos, resistente a la pigmentación y secreciones corporales (seborrea, sudor, secreciones nasales y saliva).⁶

En la Tabla 1³⁶ se pueden apreciar algunas de propiedades que presentan los materiales para fabricación de prótesis maxilofacial.

Tabla 1. Comparación, de algunas propiedades, de los distintos materiales para prótesis maxilofacial.

	Comparable con tejidos	Liviano	Translucido	Conducción térmica	Durable	Resiliencia	Económico	Estable	Coloración
Resina autocurado	Regular	Regular	Bueno	Pobre	Regular	Malo	Excelente	Bueno	Bueno
Resina termocurad	Bueno	Regular	Bueno	Pobre	Bueno	Malo	Excelente	Excelente	Bueno
Resina epoxi	Bueno	Bueno	Regular	Regular	Bueno	Malo	Pobre	Bueno	Pobre
Polietileno	Excelente	Bueno	Regular	Regular	Regular	Regular	Regular	Bueno	Bueno
Teflón	Excelente	Regular	Regular	Pobre	Excelente	Pobre	Bueno	Excelente	Pobre
Resina vinílica	Regular	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Bueno	Bueno	Pobre	Excelente
Látex pre-vulcanizado	Bueno	Regular	Pobre	Pobre	Pobre	Excelente	Regular	Pobre	Bueno
Silicona	Excelente	Regular	Regular	Pobre	Regular	Regular	Regular	Excelente	Bueno
Poliuretano	Excelente	Regular	Regular	Pobre	Bueno	Bueno	Regular	Bueno	Excelente

2.4 Pruebas de caracterización

2.4.1. Dureza

Es la resistencia del material a ser penetrado o rayado.⁴⁴ La prueba de dureza mide la resistencia de la superficie de un material a la penetración con un objeto duro.³⁰

Este método de prueba está basado en la penetración de un tipo específico de penetrador, al que se le añade un peso determinado para que aplique una fuerza bajo condiciones específicas.⁴⁵

La dureza está inversamente relacionada con la penetración y es dependiente del módulo elástico y el comportamiento viscoelástico del material. La forma del penetrador y la fuerza aplicada influye en los resultados que se obtienen.

Existen varios métodos para obtener la dureza de los materiales elastoméricos como son Knoop y Shore A (Figura 10), B, C, D, DO, O y OO.



Figura 10. Durómetro (escala Shore A).

Dentro de cada uno de estos procedimientos hay diversas combinaciones de fuerza y forma de los penetradores, que se utilizarán dependiendo de la muestra a ensayar.

En el caso de los elastómeros, y según lo señala la ASTM⁴⁵, se utiliza un durómetro con escala Shore A, misma que se encuentra en el intervalo de 0 a 100 unidades shore.⁴⁶

Existen antecedentes de este método de prueba realizado por diversos autores como Veres⁴⁷, Lewis⁴⁸, etc.

2.4.2. Resistencia al desgarre

Como definición, encontramos que el desgarre es un cambio por unidad en el tamaño y forma de un cuerpo.⁴⁴

La resistencia al desgarre puede ser afectada en un alto grado por anisotropía de los hules inducida por esfuerzo, así también como por la distribución del esfuerzo, el valor de deformación y el tamaño del espécimen.

La significancia de esta prueba puede estar determinada sobre una aplicación individual en base a un producto desarrollado.⁴⁹

La prueba consiste en medir la fuerza requerida para romper o desgarrar completamente el espécimen de prueba. La fuerza de desgarre es aplicada con una máquina para pruebas de tensión, operada sin interrupción a una velocidad constante.

Se requiere de una maquina universal de pruebas mecánicas cuyo desplazamiento sea a una velocidad uniforme de 100 ± 20 mm/s. Para calcular la resistencia al desgarre se utilizó la siguiente fórmula:

F= fuerza utilizada (N)

Ts= Desgarre (N/mm)

d= Espesor de la probeta (mm)

$$T_s = \frac{F}{d}$$

La prueba está basada en los lineamientos de la norma ASTM D624-98 para hules, en donde se mencionan las dimensiones del espécimen de prueba (Figura 11).

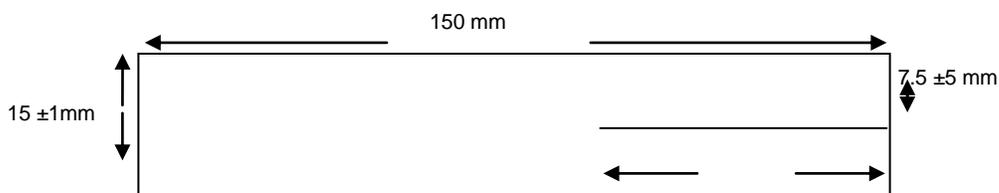


Figura 11. Diseño de suaje para desgarre. Dimensiones recomendadas para la realización de la probeta para la prueba de desgarre.

Algunos autores^{20, 5, 50} han empleado este método de prueba para la valoración de la resistencia al desgarre.

2.4.3. Elongación

Es el incremento en la longitud de un cuerpo sujeto a fuerzas tensionales. La elongación está expresada como la diferencia en porcentaje de la longitud original y el incremento en la longitud final.⁴⁴

Este método de prueba es utilizado para determinar la variabilidad de la longitud del material y la influencia de los parámetros de esfuerzo-deformación que afectan las propiedades de los hules vulcanizados.⁴⁴

Sin embargo, este método de prueba puede verse afectado por diferentes factores como son: la geometría, la longitud, el ancho, el espesor de la sección medida del espécimen y de las regiones adyacentes. También, puede ser afectado por los procedimientos de prueba, alineamiento y velocidad durante el estiramiento del espécimen⁵¹. En la Figura 12 se muestra el método de esta prueba.

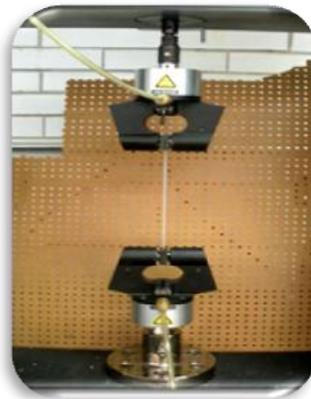


Figura. 12. Prueba de elongación de una muestra de silicón realizada en una máquina universal de pruebas mecánicas.

El comportamiento esfuerzo-deformación de un material depende de cómo se realice el ensayo en cuestión y del estado físico del material, como ejemplo si el material se halla encima o por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g). El aumento del esfuerzo produce un aumento proporcional de la deformación.¹¹ La recuperación del material se produce cuando se suprime el esfuerzo aplicado. Existen antecedentes de este método de prueba realizado por Hatamleh y cols⁵⁰.

2.4.4 Porcentaje de recobre elástico

Se define como: cuando un hule regresa a sus dimensiones normales después de haber sido deformado.⁵²

En otras palabras, si un material es llevado más allá del punto de cedencia (deformación plástica) y posteriormente se libera de esa tensión, el material termina con una deformación permanente. Si el esfuerzo se vuelve a aplicar, el material responde de manera elástica, en un principio, hasta un punto de cedencia más alto que el punto original. La cantidad de deformación elástica que se obtenga antes de llegar a el punto de cedencia es llamado recobre elástico.⁵³

Para el cálculo de los datos de porcentaje de recobre elástico se emplea la siguiente fórmula:

$$\% \text{ recobre elástico} = \frac{L_0 - L_f}{W} \times 100$$

En donde L_0 es la longitud inicial y L_f es la longitud final.

2.4.5 Porcentaje de reducción de área

El porcentaje de reducción de área describe la cantidad de adelgazamiento del área de la sección transversal en el punto de fractura, que sufre el espécimen durante el ensayo.³⁰

Dicho en otras palabras, es la diferencia entre el área de sección transversal original de una probeta y el área de su sección transversal más pequeña después del ensayo. Normalmente se expresa como una reducción de porcentaje en la sección transversal original. La sección transversal más pequeña puede medirse en la ruptura o después de ella.⁵⁴

Para el cálculo de la reducción de área se utiliza la fórmula siguiente:

$$\% \text{ reducción de área} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100$$

En donde A_0 es el área transversal inicial y A_f es el área transversa final en la superficie susceptible a fractura.

2.4.6 Infrarrojo por Transformada de Furier (FTIR)

Muchos compuestos orgánicos absorben energía de las ondas con longitud de onda entre 10 a 750 nm que corresponde a las regiones desde el ultravioleta hasta el intervalo de luz visible en el espectro electromagnético. Algunos compuestos, cuando absorben luz en esas regiones, son excitados y pasan de orbitales de baja energía a orbitales de mayor energía.

La interpretación espectral infrarroja puede aplicarse tanto a componentes orgánicos como a inorgánicos⁵⁵. Las sustancias orgánicas también absorben energía electromagnética en la región infrarroja del espectro. La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para ocasionar la excitación de los electrones, pero da lugar a que los átomos y grupos de los compuestos orgánicos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los conectan. Las vibraciones son cuantizadas y, conforme ocurren, los compuestos absorben energía infrarroja en regiones específicas del espectro.

Esta espectroscopía se fundamenta en la absorción de la [radiación](#) infrarroja (IR) por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos.

Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 13 se representan los tipos de vibraciones moleculares.

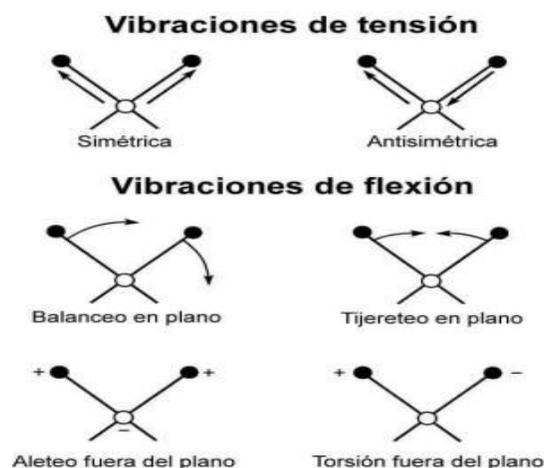


Figura 13. Tipos de vibraciones moleculares.

Cada molécula presenta un espectro IR característico, considerado como huella dactilar, debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo, excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2 .

De esta forma, al analizar las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

La localización de una banda de absorción o pico en el infrarrojo puede especificarse en unidades de frecuencia⁵⁵, expresada por su número de onda κ (cm^{-1}), que se mide en recíprocos de centímetros o por su longitud de onda λ , medida en micrómetros.

En sus vibraciones, los enlaces covalentes se comportan como si fuesen diminutos resortes que conectan a los átomos. Cuando los átomos vibran sólo pueden hacerlo en ciertas frecuencias, como si los enlaces estuviesen sintonizados. Debido a eso, los átomos unidos por enlaces covalentes sólo tienen niveles de energía vibratoria específica. La excitación de una molécula desde un nivel de energía vibratoria hasta otro sólo ocurre cuando el compuesto absorbe

radiación infrarroja de una energía determinada, o sea, de una longitud de onda o frecuencia específica.

La frecuencia de una vibración de estiramiento determinada, y por tanto, su localización en el espectro del infrarrojo, puede estar relacionada con dos factores: las masas de los átomos enlazados y la relativa rigidez del enlace. Los triples enlaces son más rígidos que los dobles enlaces y éstos son más rígidos que los enlaces sencillos.

Dicha técnica se ha utilizado en la obtención de espectros⁵⁶ de componentes de materiales de hules de silicón, como el SiO₂ o agentes entrecruzantes como el silicato de tetraetilo (TEOS).

2.4.7 Área BET

Determinación de la porosidad y del tamaño de partícula:

Los modelos de absorción como las isothermas de Langmuir, de Brunnauer-Emmet-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH) han permitido a la absorción física como una herramienta de caracterización de superficies. La estructura porosa de soportes y sus parámetros de interés, como la distribución de tamaño de poro, el volumen total de poro y el área específica de los soportes son medios de adsorción física de gases.⁵⁷

La técnica utilizada en este estudio fue adsorción por nitrógeno que se describe a continuación.

Se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso absorbido en el equilibrio en el punto de ebullición (-196°C) en un intervalo de presión manométrica inferior a 1 atm. Se utilizan instrumentos automatizados para determinar isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno en una muestra de material sólido de masa conocida.⁵⁷

La medición de una isoterma consiste en la determinación de un perfil de presión relativa (p/p_0 , donde p es la presión manométrica en la celda de medición y p_0 es la medición de saturación del adsorbato) contra el volumen absorbido de gas. La presión relativa debe ser medida en condiciones adecuadas de equilibrio de adsorción-desorción. Los instrumentos automatizados controlan los parámetros

como el tiempo de equilibrio y la banda de tolerancia de la presión manométrica, que se pueden establecer a conveniencia.^{57 y 58}

2.4.8 Microscopías

Un microscopio es un instrumento que nos permite observar, en una muestra, detalles cuyas dimensiones son menores al límite de resolución del ojo humano. Un microscopio es, por lo tanto, un sistema óptico que transforma un “objeto” en una “imagen”. El interés primordial radica en hacer la imagen mucho más grande que el objeto, es decir, amplificarla.

2.4.8.1 Microscopio electrónico de barrido

En particular, el *microscopio electrónico de barrido* (SEM “*Scanning Electron Microscope*”) por su capacidad para proporcionar información morfológica, topográfica, química, cristalográfica, eléctrica y magnética de muestras sólidas, ha contribuido considerablemente al dominio de la física del estado sólido, de la ciencia de materiales, de la electrónica, de los polímeros, de los textiles, de la biología, de la medicina, de la odontología, etc.

El modo de operación de un SEM básico consta de una columna al vacío donde se encuentra el cañón de electrones que utiliza usualmente un filamento de tungsteno y emisión de tipo termiónica o de emisión de campo. El haz de electrones producido es acelerado con una energía entre 2 y 40 kV. Se requiere de un sistema de vacío para que los electrones viajen a través de la columna del microscopio, sólo algunos milímetros, ya que son fuertemente dispersados por el aire a presión atmosférica. Dos a tres lentes condensadoras disminuyen el tamaño del haz hasta lograr un haz electrónico de sección transversal pequeño y de alta energía.

El fino haz de electrones barre la muestra de un lado a otro para la cual utiliza bobinas de barrido, mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía o cualquier otra radiación que provenga de cada punto de la superficie. A continuación, en la Figura 14 se muestran los componentes del SEM.

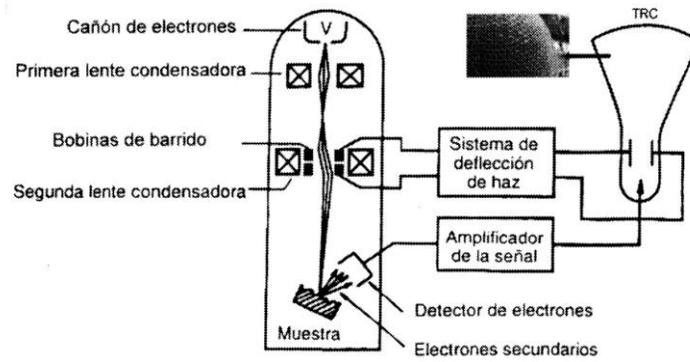


Figura 14. Esquema mostrando los componentes más importantes de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Los electrones son colectados por medio de detectores apropiados y son utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC). De esta manera se establece una correspondencia 1:1 entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto de iluminación (*contraste*) correspondiente en la pantalla del TRC. Si la operación es repetida varias veces, barriendo la muestra, la imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de la muestra. Los electrones recolectados se denominan electrones secundarios y retrodispersados.

El término de electrones secundarios (Figura 15A) no es muy preciso, pero se utiliza para describir a aquellos electrones que escapan de la muestra con energías menores a 50 eV. El rendimiento de los electrones secundarios, es decir, el número emitido por electrón primario puede ser muy elevado, por lo tanto, los electrones secundarios son muy abundantes y representan la señal más utilizada para formar la imagen en un SEM.

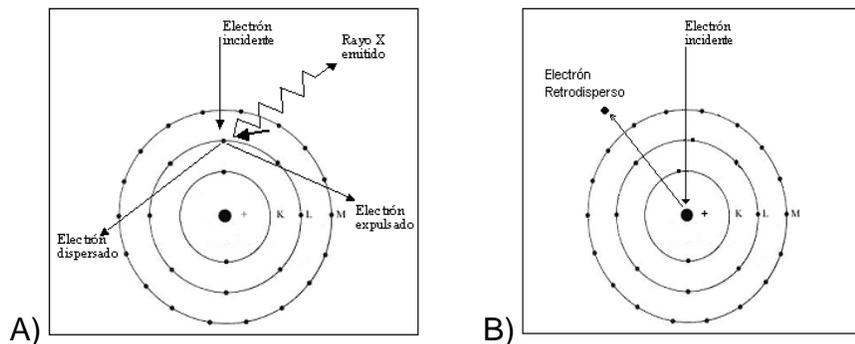


Figura 15. A) Electrón secundario y B) Electrón retrodisperso.

Los electrones retrodispersados (Figura 15B arriba) provienen de la desviación de los electrones incidentes por los campos electrostáticos de los núcleos atómicos de la muestra. Esta desviación puede ser fuerte o débil, al pasar cerca del núcleo. Después de una desviación fuerte o de varias débiles, un electrón primario (incidente) puede ser retrodispersado fuera de la muestra. La energía que transporta el electrón retrodispersado puede ser tan elevada como la energía del electrón primario. Los electrones retrodispersados se utilizan también para formar la imagen en el SEM.

2.4.8.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM “Transmission Electron Microscope”) permite la observación de muestra en cortes ultrafinos dirigiendo el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen.

Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, en escala de nanómetros. Se coloca una placa fotográfica o una cámara CCD detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. En la Figura 17 se muestra un microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL2010FEG.



Figura 16. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

3. Desarrollo experimental

3.1 Materia prima y reactivos activos

- Hule Silicón 48T marca SILICONA, S.A. de C.V. Lote RTV2210848T (México)
- Catalizador del silicón 48T marca SILICONA, S.A. (México)
- Hule de silicón Dragonskin 10 medium marca Smooth-on Morph industries. Lote 20145 (USA)
- Aerosil® R-972 Degussa® CAS: 60842:32-2/res. 68611-44-9 (USA)
- Octoato de estaño de SIGMA® Lote 047K0698, CAS 301-10-0 (Japón)
- Silicato de tetraetilo de SIGMA® Lote 08423JC, CAS 77-58-7 (USA)
- Dibutil dilaurato de estaño de SIGMA® Lote 08223EE, CAS 78-10-4 (USA)
- Yeso tipo III Magnum (manufacturera dental continental) Lote 11099526 (México)
- 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate, minimum 98% SIGMA® Lote 115K0058, CAS 2530-85-0 (USA)
- Ácido acético glacial 99.9% QP Droguería Cosmopolita® REF. 107/101/281008 (México)
- Alcohol de 96° Alcomex (México)

3.2 Equipo

- Molde con dimensiones de 21 cm de ancho por 35 cm de largo con 2 mm de profundidad con prensa integrada de acero con recubrimiento de tropicalizado, diseñado en el laboratorio de investigación de materiales dentales de la DePel FO UNAM.
- Mufla y prensa para procesado de dentaduras.
- Durómetro FOWLER, No. de serie 3068 (Inglaterra)
- Potenciómetro OAKTON, No. de serie 261756 (Singapur)
- Filtro para agua desionizada marca Spears (USA)

- Balanza analítica ADVENTURE OHAUS, Modelo AR2140 (China)
- Balanza TOR-REY. Modelo QC-5/10 (México)
- Estufa de temperatura controlada FELISA (México)
- Agitador magnético Cimarec® Barnstead International. Modelo SP131325 (Dunuque, Iowa. USA)
- Recipiente de acero inoxidable para mezclar al vacío con motor WYNSTRUMENTS Ltd. Gloucester, No. de serie D67688 (USA)
- Máquina Universal de Pruebas Mecánicas INSTRON modelo 5567 (Chicago, Illinois)
- Vernier digital MITUTOYO, Modelo CD-6"CSX (Kawasaki, Japón)
- Bomba de vacío tipo IRF3052-4YC31 SIEMENS, No. de serie K09 (México)
- Tamizador W.S.TYLER, Modelo RX.812 (OH, USA)
- Espectrómetro Infrarrojo marca Nicolet, modelo Nexus 670 FT-IR (USA) propiedad del laboratorio de nanotecnología en materiales del Centro de Ciencias aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM.
- Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo 5600LV. Propiedad del laboratorio central de microscopía de Instituto de Física, UNAM.
- Microscopio electrónico de transmisión JEOL2010FEG. Propiedad del laboratorio central de microscopía de Instituto de Física, UNAM.
- Calorímetro modelo SDT Q600 V8.3 (USA). Propiedad del Instituto de Investigación en Materiales, UNAM.
- Área BET Quantachrome instruments, Modelo Autosorb-1 (USA). Propiedad del Laboratorio de catálisis del Instituto de Física, UNAM.

3.3 Muestreo

Se llevó a cabo en cinco etapas:

Etapa 1. Determinación de la dureza de tejidos blandos en 80 pacientes.

Etapa 2. Determinación de la proporción base-catalizador

Etapa 3. Re-silanización de la partícula de SiO₂ para la obtención del material base.

Etapa 4. Realizar las formulaciones del PDMS experimental.

Etapa 5. Caracterización del material experimental.

Las pruebas mecánicas se realizaron a cinco grupos, que fueron: Control, silicón sin relleno, silicón/sílice directo de fábrica, silicón/sílice re-silanizado tamizado a malla 100 y silicón/sílice re-silanizado no tamizado. Se realizaron 10 muestras para cada grupo de la prueba de dureza y, 15 muestras para cada grupo del resto de las pruebas, para hacer un total de 350 muestras.

3.4 Procedimiento experimental

Etapa 1

3.4.1 Toma de dureza de tejidos blandos

Para la realización de la prueba de dureza en tejidos blandos, se utilizó el documento de consentimiento informado (que se muestra al final de este capítulo) para dar conocimiento de la misma a los voluntarios a participar. Se llevó a cabo la medición de dureza de tejido blando del pabellón de la oreja, el ala de la nariz, mejilla y labio, a 80 sujetos voluntarios. Estos sujetos se catalogaron de acuerdo al intervalo de edad determinado, que van de 5 a 20 (R1), 20 a 40 (R2), 40 a 60 (R3) y más de 60 años de edad (R4). Para esta prueba se utilizó un durómetro con escala Shore A, mismo que se colocó en la zona facial deseada y con ayuda de un instrumento plano, rígido, colocado detrás de la zona a probar, se prosiguió a la medición de dureza (Figura 17).

Para esta prueba se requirió de la calibración del sujeto que realizó la prueba, para que ejerciera una fuerza similar en cada medición. Para esto se utilizó el método de Kappa con una $K=0.84$.



Figura 17. Toma de dureza de tejido blando de oreja.

Etapa 2

3.4.2 Determinación de la Proporción Base-Catalizador

Se pesaron 5 porciones de 5g de silicón S48T en una balanza analítica marca OHAUS (BA) con una exactitud de 0.0001g y, posteriormente, se llevaron a una loseta de vidrio en donde, a cada porción de silicona, se le agregó un número diferente de gotas de catalizador, dichas gotas fueron pesadas para obtener el peso en gramos, mostrándose en la Tabla 2.

Tabla 2. Cantidad de catalizador que se agregó a 5 g de silicón para conocer la cantidad necesaria para llevarse a cabo la reacción de polimerización.

No. de porción	Catalizador (gotas)	Catalizador (g)
1	3	0.0586
2	4	0.0788
3	5	0.0973
4	6	0.1189
5	7	0.1392

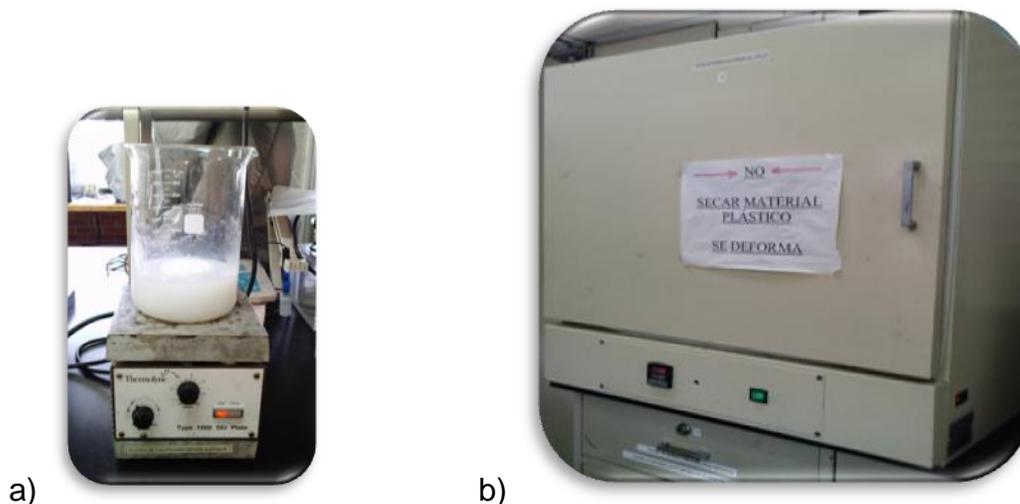
Se encontró la relación base-catalizador para obtener un tiempo de endurecimiento menor a 24 horas.

Etapa 3

3.4.3 Re-silanización del dióxido de silicio AEROSIL R-972.

Para la re-silanización del Aerosil® R-972 se utilizaron: 606.02g de alcohol etílico de 96°, 261.44g de agua desionizada, 8.6g de 3-(trimetoxisililpropil metacrilato) y 66.0g de dióxido de silicio, los cuales fueron pesados y posteriormente fueron llevados a un vaso de precipitado de 2L.

Los componentes se mezclaron, con una parilla con agitador magnético (Cimarec®), agregando ácido acético poco a poco para ajustar la mezcla a un pH de 3.6 y se continuó mezclándose durante 4 horas (Figura 18A) hasta quedar homogénea, sin aglomerados de silicio. Transcurrido el tiempo, se apagó el agitador magnético para dejar que el dióxido de silicio se asentara y se pudiera realizar la separación por el método de decantado.



Figuras 18. A) Aerosil® R-972 en solución para ser silanizado. B) Estufa FELISA® para ayudar a la eliminación de los componentes líquidos.

Una vez decantada la solución, se llevó a una estufa de temperatura controlada FELISA® a 60°C para promover la evaporación total del líquido restante (Figura 18B) en el sílice. En esta estufa permaneció la mezcla durante 120 horas para lograr un SiO₂ totalmente seco.

Ya seca la mezcla, se retiró de la estufa y se realizó la molienda con un mortero y pistilo, ambos de porcelana, y se tamizó el polvo molido, para lo que se utilizaron tamices montados en un tamizador W.S.TYLER con mallas 100, 120, 150 y 200 para la obtención de diferentes tamaños de partícula.

Posterior a la separación de los diferentes tamaños de partícula, se pesó el silicón y el dióxido de silicio, y se hicieron diferentes mezclas con diferente tamaño de partícula.

A continuación se muestra el procedimiento para obtener de las mezclas de silicón/sílice.

Etapa 4

3.4.4 Obtención de mezclas silicón-relleno AEROSIL R-972 directo de fábrica y re-silanizado.

Se obtuvieron diferentes mezclas con diferente tamaño de partícula y diferente tratamiento de superficie del sílice.

Se realizaron varios pesajes de 50 g de silicón 48T en una Balanza marca OHAUS y se les agregó, a cada uno, diferente porcentaje de AEROSIL R-972 silanizado de fábrica, así como, re-silanizado tamizado a mallas 100, 120, 150 y 200 y sin tamizar, obteniéndose 31 mezclas. Las cantidades que se emplearon para realizar las diversas mezclas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Cantidades de dióxido de silicio re-silanizado que se emplearon para producir las diversas mezclas.

Hule de silicón (g)	Malla (mesh)	Abertura (mm)	AEROSIL R-972 (%)	AEROSIL R-972 (g)
50	más de 100*		0.75, 1, 2, 3 ,4 ,5, 6, 7, 8	0.375, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4
50	100*	0.149	0.75, 1, 2, 3 ,4 ,5, 6, 7, 8	0.375, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4
50	120**	0.125	0.75, 1, 2, 3	0.375, 0.5, 1, 1.5
50	150**	0.105	0.75, 1, 2	0.375, 0.5, 1
50	200**	0.074	0.75, 1, 2, 3	0.375, 0.5, 1, 1.5

*Se utilizaron los mismos porcentajes para el AEROSIL R-972 silanizado de fábrica que para las mezclas del AEROSIL R-972 resilanizado malla 100 y más de 100.

**No se realizaron más muestras debido a la pérdida de material por la silanización y al no existir una variante en la prueba de dureza.

Los reactivo correctamente pesados se mezclaron durante 1 hora para las mezclas al 0.75, 1, 2 y 3% y de 2 horas para las mezclas al 4, 5, 6, 7 y 8%, en un

recipiente de acero inoxidable con propela para mezclar, con un motor WYNSTRUMENTS a 70 rpm conectado a una bomba de vacío de 200 in.H₂O vac. SIEMENS (Figura 19), para disminuir la presencia de aire y la formación de burbujas.



Figura 19. Recipiente de acero inoxidable conectado a una bomba de vacío.

Etapa 5

3.4.5 Caracterización del material experimental

- Análisis de caracterización de la partícula de SiO₂.

Se realizó la caracterización de la partícula de SiO₂ mediante FTIR, TEM, SEM, TGA y Área BET.

3.4.5.1 FT-IR (Infrarrojo por Transformada de Fourier)

El análisis se realizó en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo tecnológico (CCADET), UNAM, para comparar las bandas de los espectros de un SiO₂ (AEROSIL R-972 marca DEGUSSA) silanizado de fábrica y el mismo SiO₂ re-silanizado en el Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales de la DEPEl FO, UNAM.

Los espectros fueron tomados en una ventana de bromuro de potasio (KBr) entre 4000 y 400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹.

Las ventanas de KBr se hicieron mediante el siguiente procedimiento:

1. Se pesaron 0.8 g de KBr y 0.1 g del polvo a analizar.
2. Se colocaron en un mortero y pistilo de cuarzo (Figura 20A) y se molieron para después ser llevado a un formador de pasillas (Figuras 20B).



Figura. 20. A) Mortero y B)Formador de pastillas de bromuro de potasio.

3. El polvo fue colocando poco a poco dentro del pastillero, se procuró que el material quedara exactamente en el centro, para permitir su correcta distribución al momento de ser compactado.
4. La compactación del polvo se llevó a cabo con la ayuda de una prensa, a una presión de 300 psi durante 30s y, posteriormente, se aumentó a una presión de 3000 psi durante 90s.
5. Lista la pastilla, fue colocada en una platina metálica (Figura 21A) para ser llevada al aparato de infrarrojo (IR) (Figura 21B).

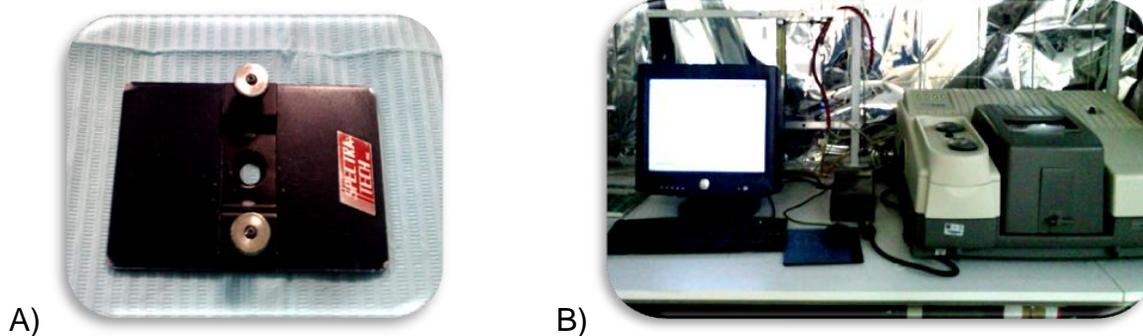


Figura 21. A) Porta pastillas de bromuro de potasio. B) Equipo de IR.

Previo a la colocación de la pastilla, se le realizó tratamiento a la cámara de IR para que el ambiente que se encuentra dentro de la cámara no interfiriera en el análisis de la muestra.

3.4.5.2 Área BET

La prueba de área específica se realizó a 10 g de SiO_2 en el Instituto de Física, UNAM. Analizándose mediante el método de adsorción de nitrógeno a 77°K . Por medio de la teoría BET, se realizó el cálculo del área específica y el volumen total de poro con la aproximación de Barret, Joyner y Halenda a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

Las isotermas se determinaron en un equipo AUTOSORB-1 marca QUANTACHROME INSTRUMENTS, equipado con baño de nitrógeno líquido, celdas de vidrio de baja porosidad y desgasificadores de muestras (Figura 22). Dicho equipo trabaja mediante el programa AS1WIN® AUTOSORB-1 versión 1.5 (2004) que realiza los cálculos de área BET y volumen de poro.

Para la determinación del área específica, las muestras fueron desgasificadas a 200°C al vacío de 50 cmHg, para eliminar impurezas y humedad de la superficie del material, para evitar la alteración de los resultados. Posteriormente, se prosiguió con la adsorción-desorción de nitrógeno para determinar de esta manera el área específica.



Figura 22. Equipo AUTOSORB 1 equipado con baño de nitrógeno líquido.

3.4.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido

Las muestras fueron caracterizadas en el Laboratorio Central de Microcopias del Instituto de Física UNAM. Ellas se colocaron sobre un cilindro de aluminio con cubierto con cinta de carbono. Posteriormente fueron observadas al microscopio electrónico de barrido (SEM) de bajo vacío JEOL modelo 5600LV (Figura 23).

Se obtuvieron una serie de imágenes a distintos aumentos: 1000X, 2000X y 3000X.



Figura. 23 Muestra colocada en el microscopio SEM.

3.4.5.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

El SiO_2 comercial AEROSIL R-972 fue colocado en una rejilla de 3 mm de diámetro y una malla de 300 mesh (Figura 24) para poder ser observado al microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL2010FEG.

Se obtuvieron 30 imágenes de las cuales se realizaron una serie de mediciones del diámetro de las partículas más visibles de SiO_2 . Dichas mediciones se llevaron a cabo con la ayuda del programa Digital Micrograph y se capturaron en Excel.



Figura 24. Muestra de SiO_2 colocada en la rejilla para ser llevada a TEM.

3.4.5.5 Análisis de caracterización del catalizador con FT-IR.

Se realizó la caracterización del catalizador para observar los componentes mediante FTIR.

Para la determinación de los componentes del catalizador del silicón 48T se necesitó de pequeñas muestras de los siguientes reactivos: octoato de estaño **OAE**, silicato de tetraetilo **TEOS** y dibutil dilaurato de estaño **DBL**), que sirvieron como referencia para identificar las bandas existentes en los espectros del catalizador del silicón 48T.

Para analizar las muestras se necesitó una pastilla de KBr fabricada como se menciona en el punto 3.4.5.1. Posteriormente, esta pastilla se impregnó con una torunda de algodón prefabricada, con una porción del reactivo a analizar.

Para la realización de las pruebas mecánicas se dio inicio con la prueba de dureza, para posteriormente continuar con las pruebas de: resistencia al desgarre, porcentaje de elongación, recobre elástico y reducción de área.

3.4.5.6 Pruebas mecánicas

3.4.5.6.1 Prueba de dureza al silicón sin relleno

Una vez lista la relación base-catalizador se pesaron 15g de silicón 48T sin relleno, se realizó el mezclado de los dos componentes durante cinco minutos con ayuda de una espátula rígida de acero inoxidable, con una punta de trabajo de 45 mm de largo y 10 mm de ancho, como se muestra en la Figura 25.

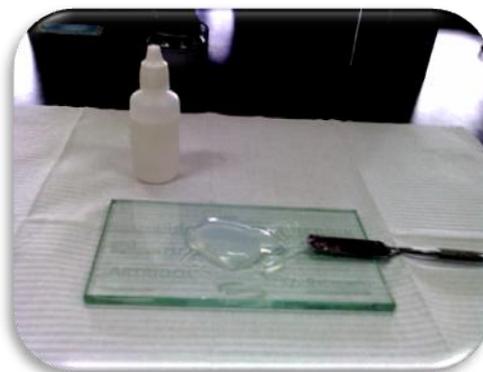


Figura 25. Mezcla de base con el catalizador de silicón.

Posteriormente, la mezcla se colocó en una mufla con cavidades de 28 mm de diámetro por 5 mm de ancho, fabricados con yeso, como se muestra en la Figura 26A. Dicha mufla se prensó y se dejó polimerizar el silicón durante 24 horas (Figura 26B) en una habitación a temperatura controlada de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y a humedad relativa de $55 \pm 5\%$.

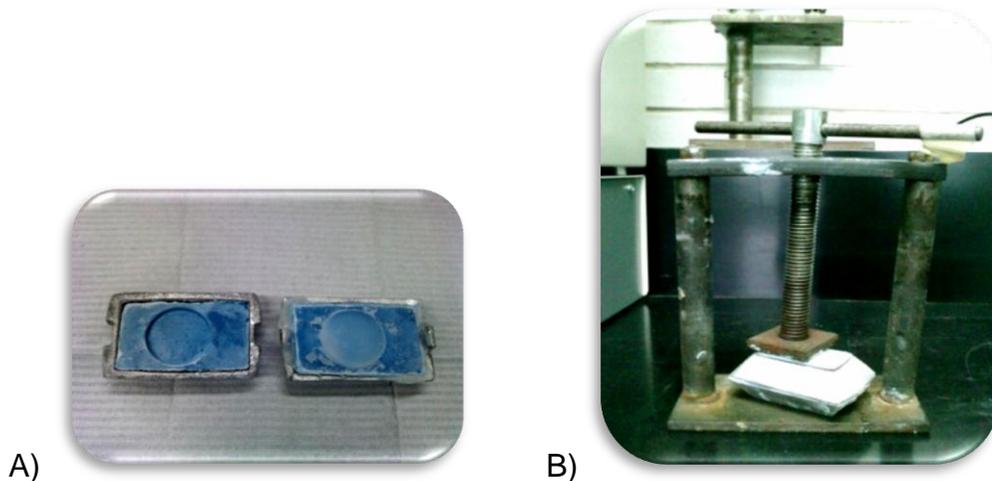


Figura 26. A) Molde de yeso para la realización de las muestras. B) Prensado de de las muflas durante 24 horas. solidificado el material.

Transcurrido el tiempo, se retiraron las muestras de la mufla y se les hizo, a cada una, la prueba de dureza en cinco zonas diferentes para obtener un promedio, ayudándonos con un durómetro marca FOWLER con escala Shore A (DSA), como se muestra en la Figura 27. Este procedimiento se realizó hasta obtener 500 mediciones.



Figura 27. Medición de la dureza sobre una muestra elastómerica, en cinco zonas de dicha muestra.

3.4.5.6.2 Prueba de dureza al silicón con agregado de SiO₂.

Se pesaron 30 g de la formulación obtenida y se colocó en una loseta de vidrio para ser mezclada con la cantidad correspondiente de catalizador. La mezcla se realizó conforme se menciona en el punto 3.4.5.6.1.

Ya mezcladas la base y el catalizador, se realizó el mismo procedimiento que en el punto 3.4.5.6.1.

Para la realización de las pruebas mecánicas, se hicieron muestras con dimensiones de acuerdo a cada prueba. Se tomaron como referencia los lineamientos marcados por los métodos de prueba de diferentes normas de la American Society for Testing and Materials (ASTM).

Se diseñó y fabricó un molde de acero (con recubrimiento de tropicalizado, para disminuir la oxidación del metal y evitar una posible contaminación del material polimérico) con dimensiones de 35 cm de longitud con 21 cm de ancho por 2 mm de profundidad, con prensa integrada (Figura 28A). El molde cuenta con 4 perforaciones de 5 mm de diámetro en la contratapa, para permitir el escape del exceso de silicón, así como de las burbujas de aire.

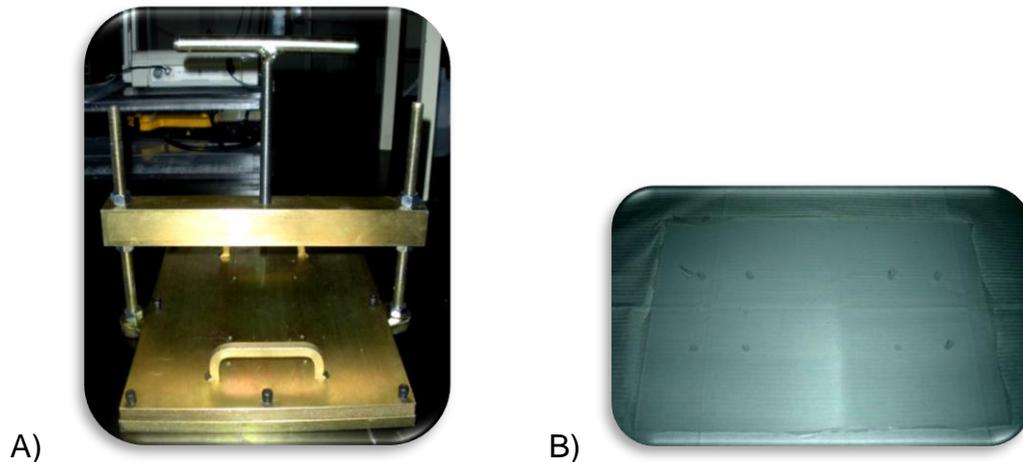
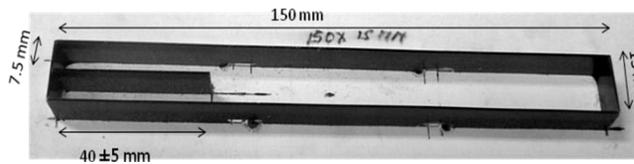


Figura 28. A) Molde con prensa ensamblada, diseñada para la realización de la placa de silicón. B) Placa de silicón de 2 mm de espesor.

Se pesaron 190 g de la mezcla de silicón-relleno, silanizado y re-silanizado tamizado y sin tamizar, y 4.41 g de catalizador. Los materiales se mezclaron como se indica en el punto 3.4.5.6.1 y se dejó endurecer durante 24 horas, transcurrido

ese tiempo se obtuvo una placa de silicón de 31 mm de longitud por 19 mm de ancho y 2 mm de espesor, como se muestra en la Figura 28B arriba.

Las muestras con las dimensiones especificadas para cada prueba, fueron obtenidas de la placa de silicón con ayuda de 2 suajes con las dimensiones para las probetas de cada prueba, ya que cuentan con navajas con un filo de 0.05-0.08 mm y con un ángulo de 15°, mismos que se muestran en la Figura 29.



A) Resistencia al desgarre



B) Elongación

Figura 29. A) y B) Muestran las dimensiones de los suajes para cada prueba.

El corte de los especímenes se realizó mediante una prensa. El suaje se colocó en medio de dos planchas de madera, como se muestra en la Figura 30, con agua desionizada, en las navajas del suaje, para optimizar el corte. Las muestras debían ser cortadas una vez transcurrido el tiempo de polimerizado (24 horas después de iniciada la mezcla).



Figura 30. Placa de silicón presado entre dos planchas de madera y el suaje.

Una vez obtenidas las muestras se continuó con la realización de la prueba mecánica correspondiente.

3.4.5.6.3 Resistencia al desgarre

La prueba de desgarre se aplicó a 100 muestras de 150 mm de longitud por 15 mm ancho y 2 mm de espesor, con un corte de 40 ± 5 mm realizado en la parte media de uno de los extremos de la muestra (Figura 31), mismas que fueron probadas en la máquina universal de pruebas mecánicas INSTRON® modelo 5567.

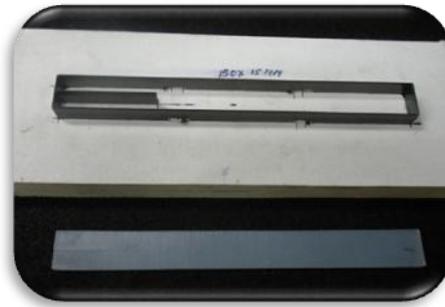


Figura 31. Muestra cortada para la prueba de desgarre

Las muestras fueron colocadas en la máquina de pruebas de manera que las puntas de la muestra quedaran, una hacia arriba y otra hacia abajo. Se verificó que las puntas de los especímenes no estuvieran torcidas o chuecas. Se probaron a una velocidad de 50 mm/mín hasta la ruptura. La carga más alta alcanzada se tomó como la resistencia al desgarre de la muestra (Figura 32). La fórmula utilizada para calcular los resultados fue:

Donde:

F= fuerza utilizada (N)

Ts= Desgarre (N/mm)

d= Espesor de la probeta (mm)

$$T_s = \frac{F}{d}$$



Figura 32. Posición de la muestra en la máquina universal de pruebas mecánicas INSTRON®.

3.4.5.6.4 Porcentaje de elongación

La prueba de elongación se realizó a 100 muestras de 165 mm de longitud por 3 mm de ancho y 2 mm de espesor (Figura 33A), a las cuales se les marcaron dos puntos de referencia con una distancia entre cada punto de aproximadamente 100 mm. Se registró esta medida como longitud inicial (L_0), como se muestra en la Figura 33B.

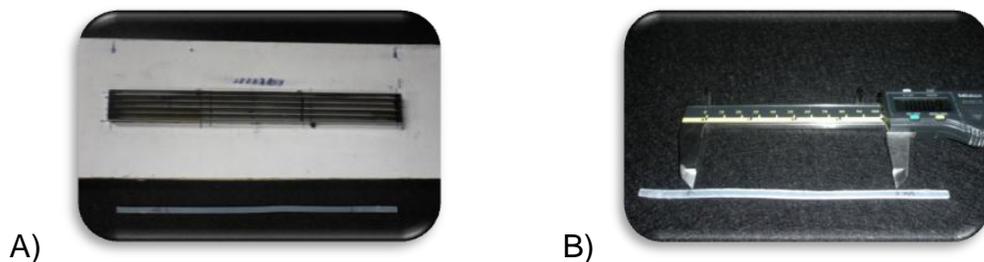


Figura 33. A) Muestra de forma prismática realizada para la prueba de porcentaje de elongación.
B) Puntos de referencia, de aproximadamente de 100 mm marcados y medidos, con un vernier calibrado, en cada espécimen.

Posteriormente fueron probadas en la máquina universal de pruebas mecánicas a una velocidad de 85 mm/mín con un límite de recorrido de 60 mm. Una vez que las muestras recorrieron los 60 mm se detuvo la máquina, como se muestra en la Figura 34. Al quedar las muestras bajo tensión, se tomó una segunda medición a la que se le llamó longitud final (L_f).

El cálculo del porcentaje de elongación se realizó utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ elongación} = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100$$

Donde:

L_f corresponde a la longitud final (mm)

L_0 corresponde a la longitud inicial (mm)

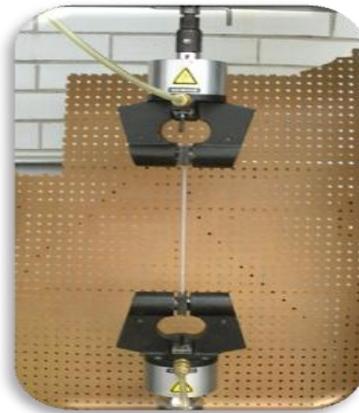


Figura 34. Colocación de la probeta en la máquina universal de pruebas mecánicas INSTRON®.

3.4.5.6.5 Recobre elástico

Esta prueba se realizó como un método complementario a la prueba de porcentaje de elongación. De la prueba anterior, al regreso del cabezal de la máquina de pruebas, se liberaron las muestras de las mordazas y se les realizó una tercera medición, posterior a 1 minuto. Se tomó una cuarta medición a las 24 horas y una quinta a las 72 horas, con un vernier calibrado. Este procedimiento se realizó para determinar el porcentaje de recobre elástico. Las muestras fueron almacenadas en un lugar a temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ y a 55 ± 5 rH. Dichas mediciones fueron realizadas entre los puntos de referencias y se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de recobre elástico} = \frac{L_0 - L_f}{W} \times 100$$

Donde:

L_f corresponde a la longitud final (mm)

L_0 corresponde a la longitud inicial (mm)

W corresponde al espesor de la muestra (mm)

3.4.5.6.6 Porcentaje de reducción de área

De la misma manera que para la prueba de recobre elástico, para la prueba de reducción de área se utilizaron las muestras de la prueba de porcentaje de elongación.

Se midió el ancho y espesor de las muestras con un vernier calibrado, antes de ser probadas y a las 24 horas después de la prueba de porcentaje de elongación. Ya con las mediciones registradas, se calculó la reducción de área con aplicación de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de reducción de área} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100$$

Donde:

A_0 corresponde al área inicial (mm)

A_f corresponde al área final (mm)

3.4.6 Análisis estadístico

Para el análisis estadístico se utilizó el programa SPSS PASW Statistic 18.

Se realizó el análisis de varianza ANOVA, la cual se encarga de la comparación de múltiples poblaciones.⁵⁹ Previo a dicho análisis, se realizó la prueba de Kolmogorov-Smirnov para demostrar la distribución normal de los datos obtenidos de las pruebas mecánicas.

En este estudio se utilizó, específicamente, ANOVA de una vía debido a que se tenía solo una variante, el SiO₂, misma que se considera como un solo factor.

ANOVA se encarga de la comparación de los diversos valores medios, para determinar si alguno de ellos difiere significativamente del resto. Esto se puede observar cuando la $F_{\text{calculada}}$ es mayor que la F_{tablas} , que nos dice que, por lo menos, un grupo difiere de los demás.⁵⁹

p = nos indica que a menor valor la probabilidad de que existen diferencias significativas es mayor.

Como ANOVA no indica cuantos grupos difieren, ni cuáles son, se utilizaron dos pruebas pos hoc Tukey y Dunnet. Las cuales se encargan de de determinar que grupos difieren de otros grupos y que grupos difieren del grupo control, respectivamente.

3.4.7 Documento para obtener el consentimiento informado

El documento, que se muestra a continuación, fue el utilizado para informar, a los voluntarios para este estudio, respecto a la técnica que se iba a emplear para la realización de la prueba de dureza en tejidos blandos.

CONSENTIMIENTO INFORMADO

Yo que llevé como nombre _____ siendo paciente de la División de Investigación de Estudios de Posgrado aceptó voluntariamente participar en el proyecto de Maestría que lleva por título: **“Desarrollo de un material polidimetil siloxano (PDMS)-sílice para construir prótesis de tejidos blandos, monitoreando dureza y propiedades mecánicas”**.

Sé que en este estudio se usará un medidor con escala Shore A el cual cuenta con una punta, unida a un resorte interno, la cual no es dañina para el ser humano. Dicha punta será colocada en la región de la cara a medir (oreja, nariz, mejilla y labio) aplicando una ligera presión para registrar la dureza del tejido en dicha zona. Además, que se me ha informado que el dispositivo es un aparato para medir polímeros (plásticos y elastómeros) por lo tanto, dicho dispositivo tiene la característica de registrar la medición de manera conservadora, en otras palabras, que no tiene la necesidad de destruir la muestra sobre la que se está trabajando.

Lo único que debo hacer como paciente candidato al estudio es permanecer quieto durante la toma de la medición de dureza, la cual dura únicamente unos segundos. Se me ha informado que dicha acción se realiza una vez por cada zona facial.

También se me ha informado que podre retirarme del estudio en el momento que lo desee, haciendo una previa notificación al investigador.

Entiendo los lineamientos que me fueron informados, de manera verbal y escrita, antes mencionado y resumidos en este documento y acepto participar de manera voluntaria en este estudio.

Nombre completo y firma del paciente

En caso de que el paciente sea menor de edad, la firma deberá ser del padre o tutor.

México D.F. a ___ de _____ del 20__

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopía Infrarrojo FTIR

Para llevar a cabo el análisis de infrarrojo, se consultaron espectros ya existentes en la literatura.

Los espectros obtenidos del análisis de los reactivos; OAE (Figura 35), DBL (Figura 36) y TEOS (Figura 37) al compararlos con el espectro del catalizador del silicón 48T (Figura 38) mostraron que las bandas referentes a los grupos funcionales Si-O-C, CH₃, O-C-C, SiO₄, CH₂-O pertenecientes al TEOS se encuentran presentes en el catalizador, según lo referenciado por Téllez⁵⁶. También se pudo observar que las bandas concernientes al grupo funcional CH₃ perteneciente al DBL se encuentran presente en el catalizador. Estos datos se muestran en la Tabla 4.

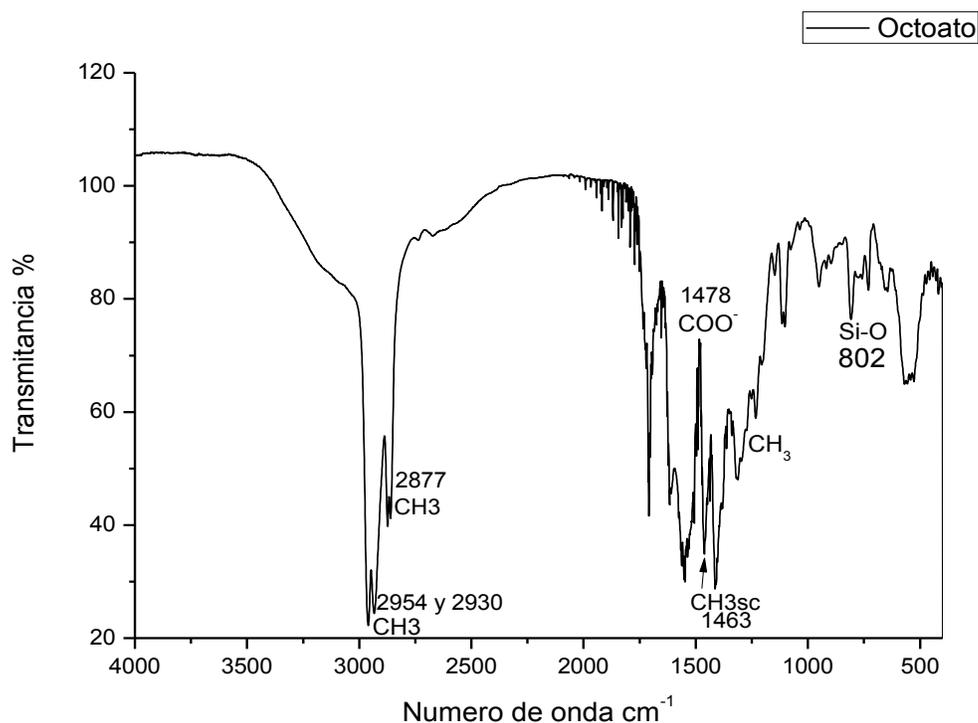


Figura 35. Espectro del octoato de estaño.

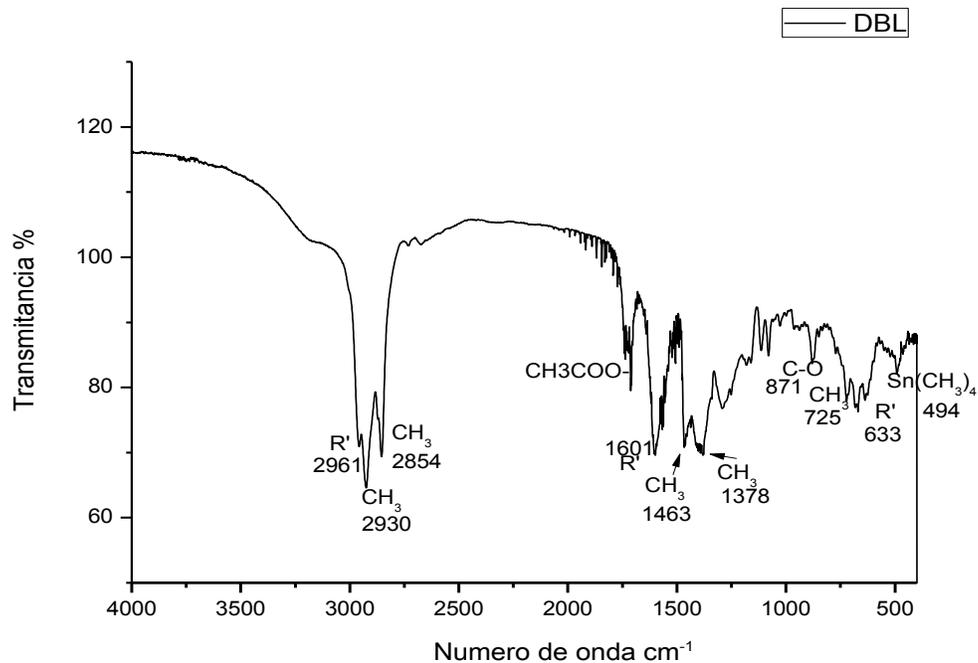


Figura 36. Espectro del dibutil dilaurato de estaño.

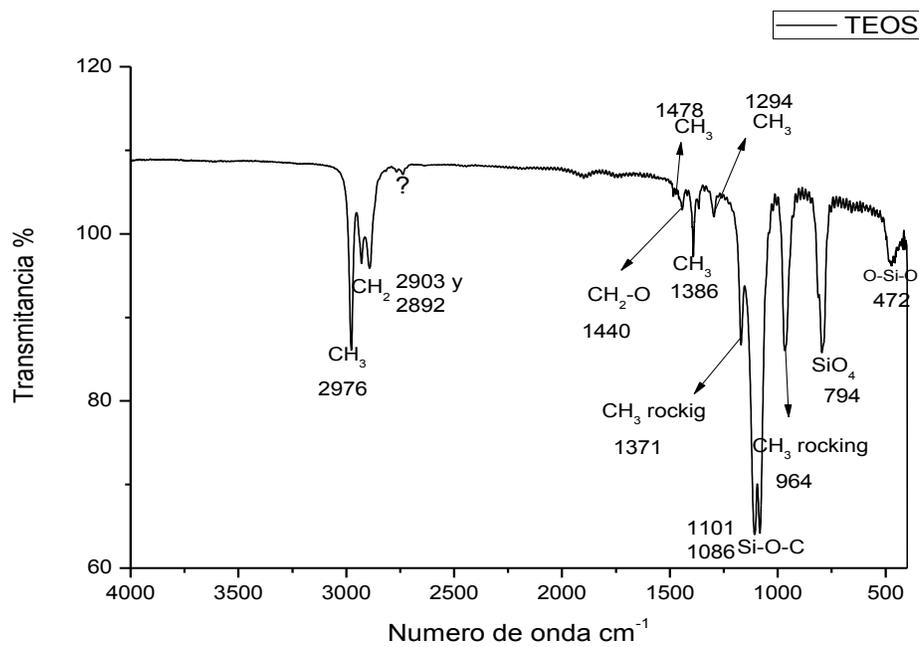


Figura 37. Espectro del silicato de tetraetilo.

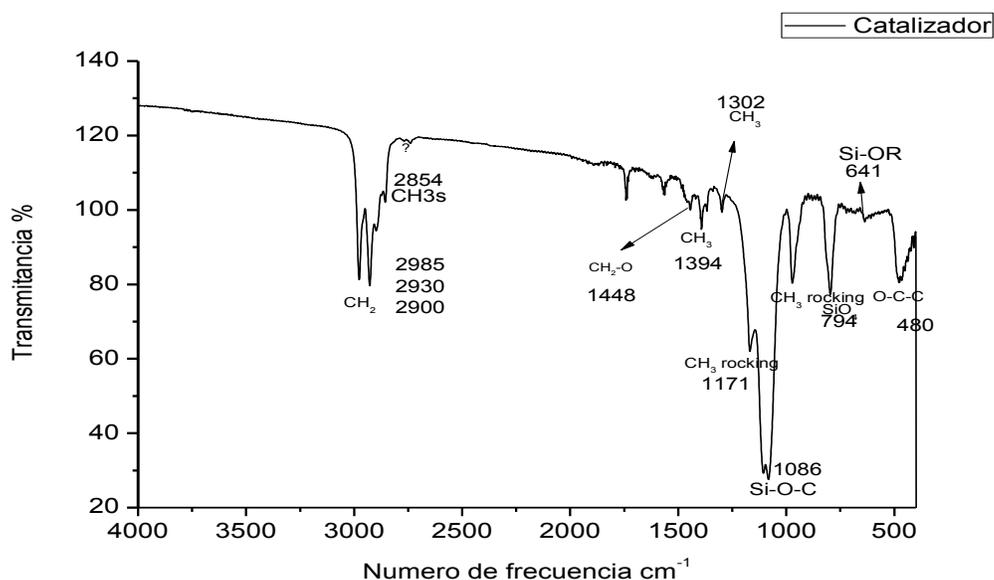


Figura 38. Espectro del catalizador del silicón 48T.

Tabla 4. Bandas referentes de los reactivos de comparación.

Silicato de tetraetilo	Dibutil dilaurato de estaño
Si-O-C 1080 cm^{-1}	CH ₃ simétrico 2857 cm^{-1}
CH ₃ r 1170, 968 cm^{-1}	
O-C-C 480 cm^{-1}	
SiO ₄ 795 cm^{-1}	
CH ₃ 1391, 2891, 2930, 2976 cm^{-1}	
CH ₂ -O 1444 cm^{-1}	

Al presentarse las bandas del TEOS sabemos que la reacción de polimerización que se llevo a cabo en nuestro material es una polimerización por condensación, ya que Macchi³⁴, menciona que este reactivo es el agente entrecruzante que se requiere para que se lleve a cabo la reacción de polimerización de un silicón por condensación.

Se realizaron espectros del SiO₂ en donde se muestran las bandas de los grupos funcionales de los enlaces OH, CH₂, Si-O-Si y Si-C presentes en el SiO₂ silanizado y re-silanizado.

Se observó que las bandas pertenecientes al SiO₂ se encuentran presentes en ambos espectros, sin embargo, en el espectro del SiO₂ re-silanizado (Figura 40) se encontraron tanto la banda de la región a 3453 cm⁻¹ perteneciente al OH como la banda a 2961 cm⁻¹ referente al CH₃ mismas que no se encuentran en el espectro de SiO₂ silanizado de fábrica (Figura 41). Dichas bandas hacen referencia a la presencia de material orgánico, afirmándonos la existencia de un silano organofuncional. (Figura 39).

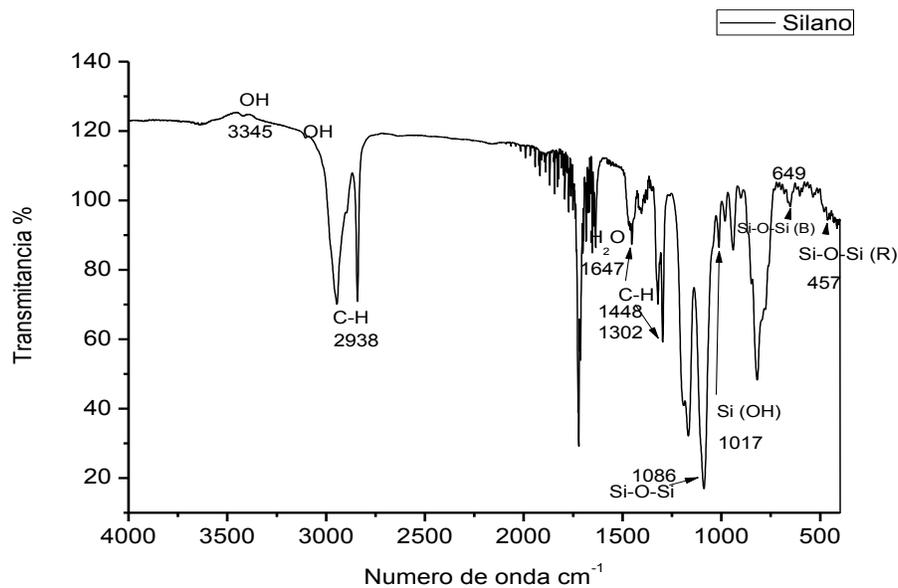


Figura 39. Espectro del silano 3-Trimetropropilsililmetacrilato.

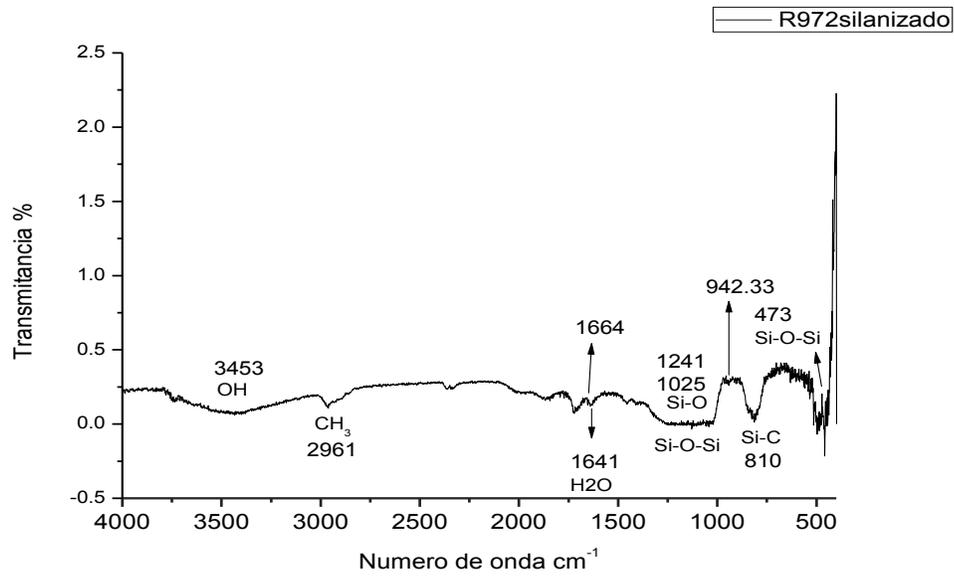


Figura 40. Espectro del SiO₂ AEROSIL R-972 re-silicizado.

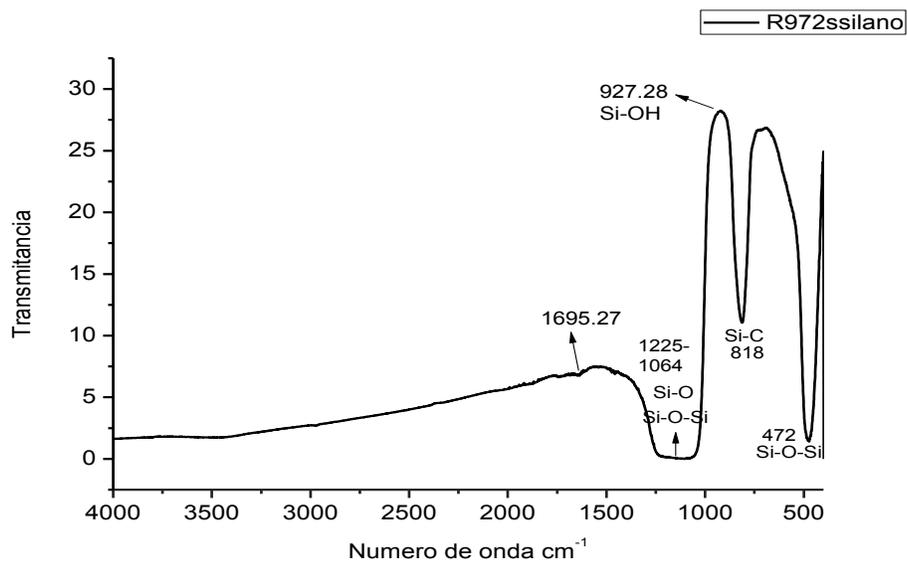


Figura 41. Espectro del SiO₂ AEROSIL R-972 silicizado de fábrica.

Para el análisis de los espectros de SiO₂ se utilizaron espectros ya registrados, para facilitar la localización de los grupos funcionales.

González⁶⁰ menciona que las bandas en la región 457 y 472 cm^{-1} pertenecen al Si-O-Si asociado con un movimiento de balanceo de átomo de O alrededor de un eje que une los dos átomos de Si. También comenta que las bandas que se encuentran en el intervalo de 900-980 cm^{-1} son referentes a los silanoles (Si-OH), las bandas en la región 3000-3750 cm^{-1} pertenecen al OH y las bandas en el intervalo de 2830-3000 cm^{-1} corresponden al C-H₃.

Según Martínez⁶¹, las bandas que se encuentran en 1610-1650 cm^{-1} se asignan a la deformación de agua molecular. También menciona que las bandas que se encuentran en la región cercana a 1650 cm^{-1} , como las bandas registradas en 1664 y 1695 cm^{-1} , de los espectros de sílice re-silanizado y silanizado respectivamente, se deben a etanol residual y que las bandas de la región 1241 y 1225 cm^{-1} están asociadas con el movimiento de estiramiento asimétrico del Si-O-Si.

Dicha comparación de los espectros muestran que el SiO₂ silanizado directo de fábrica, pudiera no estar silanizado debido a que las bandas pertenecientes del material orgánico y el agua no se encuentran presentes, sin embargo, cuenta con la banda referente a los silanoles. Debido a esto, se decidió realizar un análisis termogravimétrico de confirmación.

Termogravimetría (TGA)

En la Figura 42 puede verse que el intervalo de temperatura de 30 a 56°C ocurre un evento endotérmico, producto de la evaporación de la humedad presente en el material y equivale a una pérdida de aproximadamente un 0.20% de peso a diferencia de lo que se puede observar en la Figura 43 en donde en el intervalo de 35 a 160°C existe una pérdida del 0.13%. Peña⁶² asegura que a temperaturas más altas, el calentamiento induce la liberación de moléculas de agua provenientes de los grupos hidroxilos superficiales y enlaces siloxanos, agua estructural, como se observa en la Figura 42 en el intervalo de 56 a 150°C con pérdida de 0.75% de peso. Por último, a mayor temperatura, cerca de los 450°C, existe pérdida de material orgánico para dar paso a un sílice más denso perdiéndose 3.70% de peso en el sílice silanizado de fábrica y 5.63% de pérdida de peso en el sílice re-silanizado. Echeverri⁶³ comenta que esta última pérdida de

peso se debe a la deshidroxilación completa del SiO_2 por condensación de los grupos silanol.

Al realizar la interpretación de las gráficas del estudio de termogravimetría se observó que el SiO_2 silanizado de fábrica sí contiene material orgánico, esto quiere decir que sí viene silanizado. La posible razón del por qué no se observó el material orgánico en el espectro de IR es por que pudo haberse volatilizado una parte del silano.

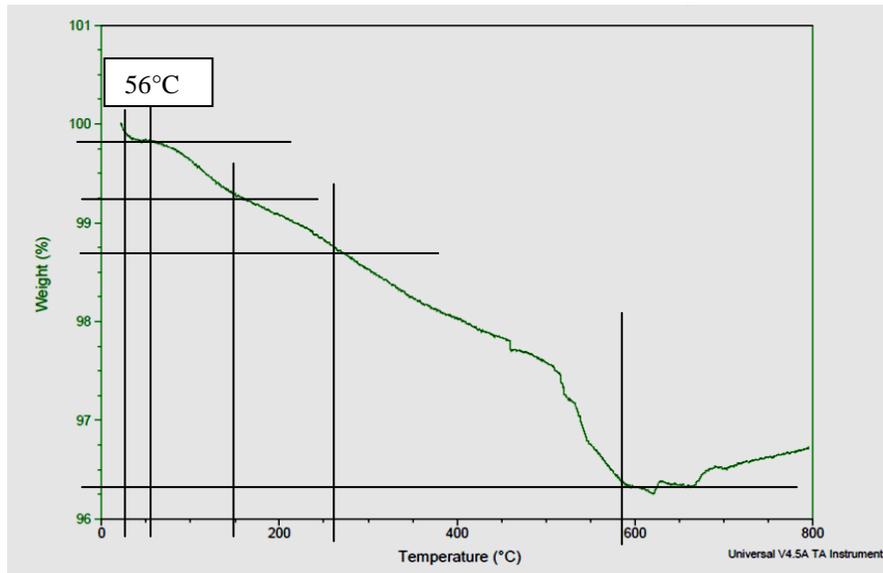


Figura 42. Termograma del SiO_2 directo de fábrica.

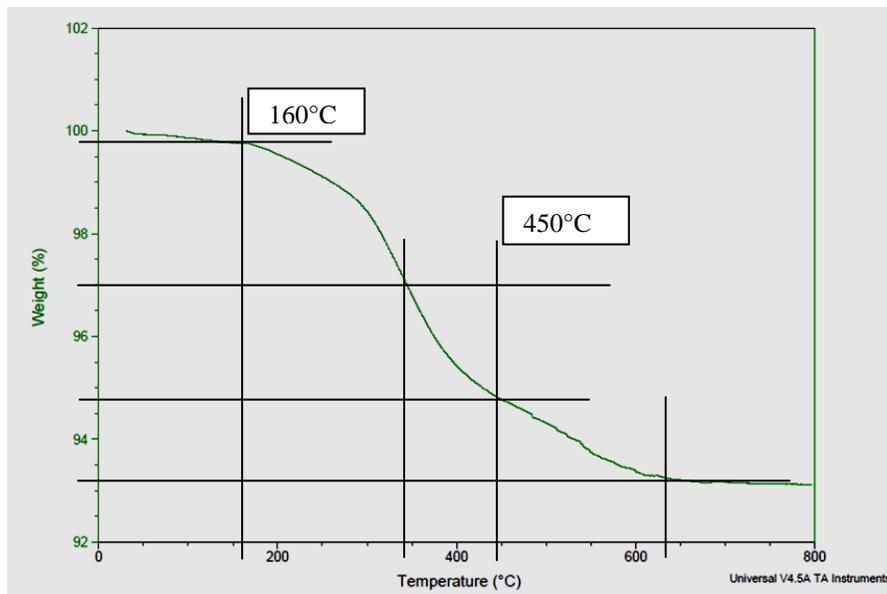


Figura 43. Termograma del SiO_2 re-silanizado.

Área BET

Mediante el análisis de área BET, se pudo determinar el tamaño de partícula del SiO₂ silanizado de fábrica el cual fue de 96.78 m²/g y el volumen de poro fue de 0.2232 cc/g.

En la isoterma (Figura 44) se puede interpretar, en base al comportamiento de las líneas, que el poro es de forma regular, ya que la línea azul (cuadrados) va en ascenso, lo que determina la deposición de nitrógeno sobre toda la superficie de la partícula, y la línea roja (círculos), que va en descenso, muestra el desprendimiento del nitrógeno. Al observar que la línea roja vuelve por el mismo camino de la línea azul señala que el poro es uniforme (mesoporoso). Si la línea roja se separara mucho de la línea azul esto demostraría que el tipo de poro es irregular.

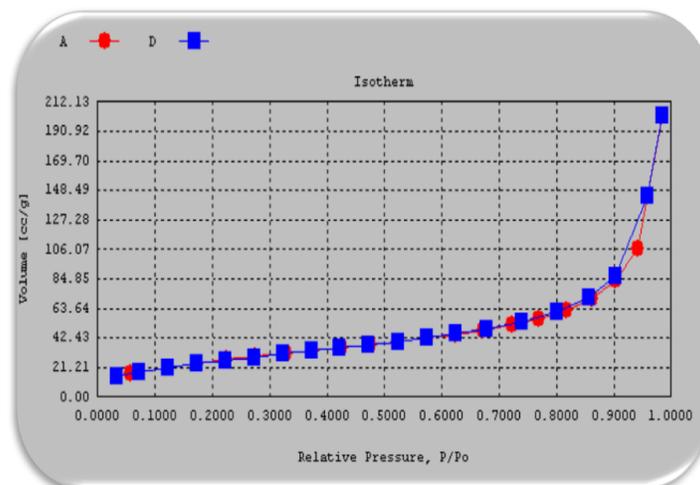


Figura 44. Isotherma del AEROSIL R-972.

Valencia⁶⁴ asegura que el SiO₂ mesoporoso y con alta área superficial se considera como un material de reforzamiento para ser aplicado como aditivo en silicones, mismo que se puede confirmar en este estudio, ya que el silicón experimental presentó un aumento en las propiedades mecánicas conforme el agregado de SiO₂.

SEM y TEM

Mediante SEM se pudo observar la morfología de las partículas de AEROSIL R-972. En la Figura 45, se muestran estas partículas de SiO_2 directo de fábrica que presenta formas irregulares y algunos aglomerados, es decir, se observa una morfología semiesférica. Esto hace referencia a que no corresponde con lo reportado por el fabricante, quien señala que el AEROSIL R-972 es una partícula esférica.

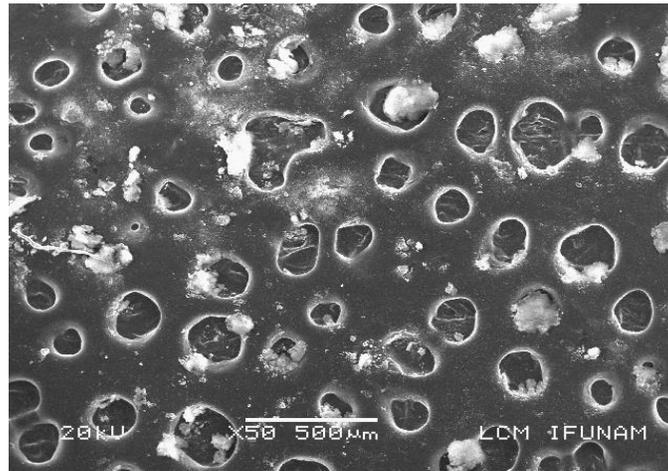
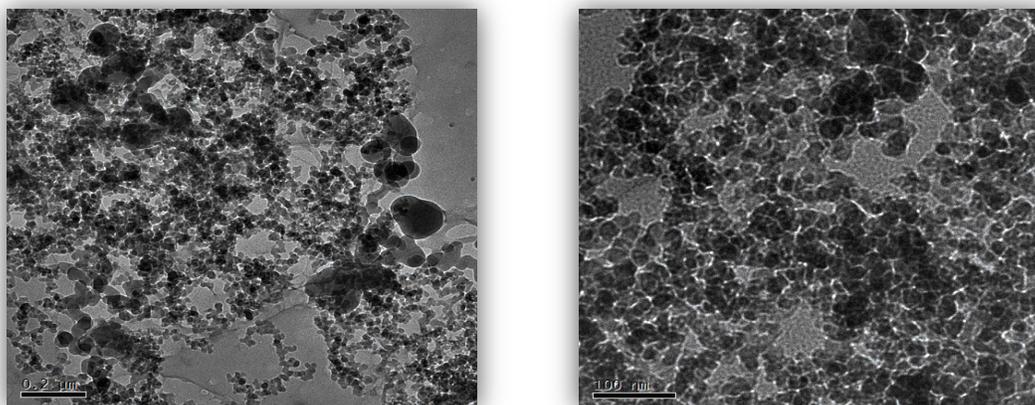


Figura 45. Micrografía obtenida por SEM con electrones retrodispersados. Se observa la morfología de las partículas de AEROSIL R-972 marca DEGUSSA tomada a 50X con una escala de 500 μm .

Valencia⁶⁴ menciona que, para ser un buen sílice de reforzamiento, además de tener alta área superficial y que la partícula sea mesoporosa necesita también tener una morfología esférica uniforme. Sin embargo, como se puede ver en la micrografía, el sílice utilizado en este estudio no tiene una morfología específica uniforme. Mismo que se observó en las muestras de silicón con agregado de SiO_2 re-silanizado no tamizado, ya que este grupo fue el que presentó el comportamiento más inestable en la mayoría de las pruebas realizadas

Con TEM se obtuvieron 20 micrografías, en las cuales se realizaron mediciones del diámetro de las partículas visualmente definidas (más de 300 mediciones), determinándose el promedio de tamaño de partícula. En las imágenes obtenidas por esta técnica se corrobora que no todas las partículas de SiO_2 son esféricas. A continuación se presentan solo 2 de las 20 imágenes obtenidas (Figura 46 A y B).



A)

B)

Figura 46. Micrografías obtenidas por TEM. A) Imagen obtenida por TEM, demuestra el tamaño de las partículas de SiO₂ de la marca DEGUSSA a escala 0.2 μm. B) Indica el tamaño de los SiO₂ anteriormente mencionados pero a una escala mayor.

En este caso, en las mediciones realizadas por microscopía⁶⁵ se observó una diferencia notable en el tamaño de partícula del AEROSIL R-972, ya que se obtuvo un promedio de 72 nm, a diferencia de lo mencionado por el fabricante, quien indica un tamaño de partícula de 16 nm.

Prueba de dureza

Análisis de resultados de grupos de la etapa 1

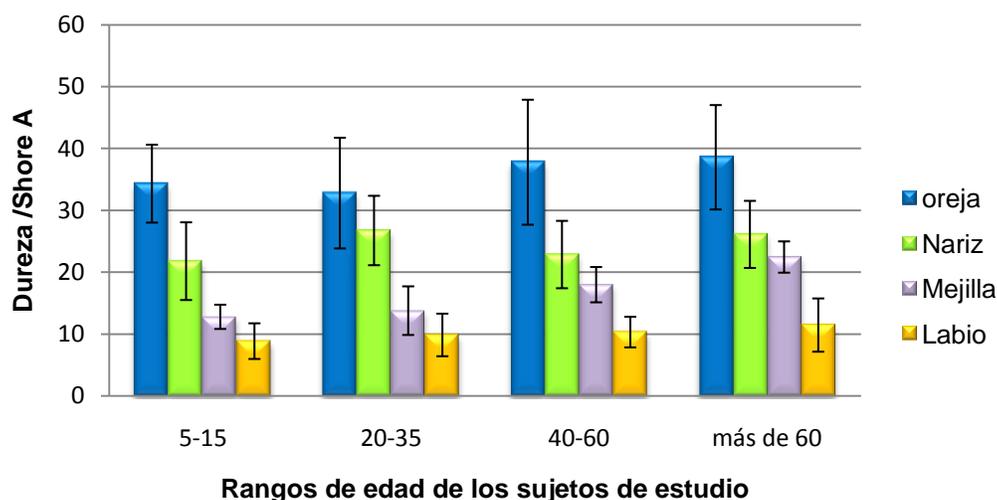
El equipo de dureza Shore A permitió obtener los valores de dureza de los tejidos blandos por restituir, del silicón experimental y del grupo control, motivo de este estudio.

Los datos promedio de dureza obtenidos de tejidos blandos de oreja, nariz, mejilla y labio se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Promedio de dureza escala Shore A de Tejidos blandos

Edad	Oreja	Nariz	Mejilla	Labio
5 - 15	34.33	21.80	12.80	8.87
20 - 35	32.80	26.76	13.80	9.87
40 - 60	37.80	22.87	18.00	10.33
más de 60	38.60	26.13	22.47	11.47

Dureza de tejidos blandos



Gráfica 1. Promedios y SD de los grupos de dureza en escala Shore A tomada a 60 sujetos de estudio.

El análisis estadístico de los datos obtenidos de la prueba de dureza en tejidos blandos se realizó con ANOVA de 1 vía a una $p=0.001$ y un $\alpha=0.05$ arrojando que existen diferencias de medias entre los grupos con una $F_{calculada}=50.020 > F_{tablas}=1.74$. Mediante el análisis comparativo de grupos TUKEY a una $p < 0.05$ mostró que la diferencia de medias más alta encontrada fue de 29.73 entre el grupo de más de 60 en oreja Vs 40-60 en labio y la diferencia de medias más baja de 7.67 se dio entre los grupos 5-15 en mejilla Vs 5-15 en labio.

Se observó que la dureza más alta registrada fue en los sujetos mayores de 60 años de edad, debido a la reducción en el espesor de la epidermis y el contenido de colágeno conforme va aumentando la edad del sujeto, variando de persona a persona y origen étnico, como es citado en el estudio realizado por Ryu y colabs⁶⁶ y Querleux.⁶⁷

Análisis de resultados de grupos de la etapa 2

El resultado de dureza que se obtuvo después de haber mezclado diferentes cantidades de catalizador en 5 porciones de 5g de Silicón 48T sin relleno cada una, se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Dureza de las muestras posterior a 24h

No. de mezcla (porciones de 5g)	Catalizador (gotas)	Catalizador (g)	Dureza Escala Shore A	Observaciones posterior a 24h
M1	3	0.058	—	*Aún no solidificaba
M2	4	0.078	—	*Aún no solidificaba
M3	5	0.097	19.00	Aún no solidificaba
M4	6	0.118	28.03	**Totalmente solidificada
M5	7	0.139	28.01	**Totalmente solidificada

*En estas muestras fue imposible tomar la medición de dureza debido a que el silicón aún estaba en consistencia pegajosa.

**El parámetro que se utilizó para determinar si ya estaba totalmente solidificado el material, fue: tomarle dureza a las muestras con un durómetro de escala Shore A, el cual en el momento que registro 28 significaba que estaba totalmente endurecido, debido a que esa es la dureza determinada por el fabricante.

El resultado de dureza obtenido al agregar al silicón la cantidad de catalizador de 0.118 y de 0.139 g y dejar polimerizar la mezcla durante 24 horas fue de una dureza de 28.03 y 28.01 respectivamente en escala de Shore A con ambos gramajes. Con respecto a lo anterior, Yu y cols⁶ mencionan que al existir un endurecimiento lento del silicón ayuda a tener una mejor manipulación del material, y, por lo tanto, una mejor fabricación de la prótesis maxilofacial.

De acuerdo a lo anterior, se decidió que la cantidad de catalizador a utilizar era la empleada en la mezcla 4 (M4) de las porciones mostradas en la Tabla 6. Esto se debió a que si agregábamos menor cantidad de catalizador una vez transcurrido el tiempo de polimerizado del material, obteníamos una dureza de 19 en escala Shore A, o bien, el material se encontraba en consistencia aún viscosa lo cual impedía la realización de la prueba. Posteriormente, se le llamo grupo de silicón 48T sin relleno.

Los resultados de dureza que se obtuvieron de las muestras de silicón a las que se les agregaron Aerosil® R-972 directo de fábrica se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Dureza del silicón M4 con AEROSIL® R-972 directo de fábrica.

Grupo	No. de muestras	Hule de silicón M4 (g)	R-972 (%)	R-972 (g)	Dureza Shore A Promedio
1	10	50	0.75	0.375	37.94
2	10	50	1	0.500	39.30
3	10	50	2	1.000	40.60
4	10	50	3	1.500	41.72
5	10	50	4	2.000	44.42
6	10	50	5	2.500	47.18
7	10	50	6	3.000	44.10
8	10	50	7	3.500	46.42
9	10	50	8	4.000	51.60

La razón del porque se decidió realizar una re-silanización del material de relleno se debió a un estudio realizado por Ikejima⁶⁸, quien menciona que al haber un tratamiento de la superficie de partícula (silanizado) existe una mejor integración de la fase discontinua con la matriz polimérica. Con esto se espera que al haber una doble silanización se presente una mayor interacción entre ambas fases y de esta manera aumente las propiedades del silicón, que se mencionan en este estudio.

En las tablas 8, 9, 10 y 11 se muestran los resultados de los grupos a los que se les agregó Aerosil® R-972 re-silanizado tamizado a diferentes mallas 100, 120, 150 y 200 respectivamente y en la Tabla 12 los resultados del grupo control.

Tabla 8. Dureza de las muestras con AEROSIL® R-972 re-silanizado, tamizado a malla 100.

Grupo	No. de muestras	Hule de silicón M4 (g)	R-972 re-silanizado (%)	R-972 re-silanizado (g)	Dureza Shore A Promedio
1	10	50	0.75	0.375	35.82
2	10	50	1	0.500	37.46
3	10	50	2	1.000	38.32
4	10	50	3	1.500	40.50
5	10	50	4	2.000	41.48
6	10	50	5	2.500	44.00
7	10	50	6	3.000	48.98
8	10	50	7	3.500	48.24
9	10	50	8	4.000	51.40

Tabla 9. Dureza de las muestras con AEROSIL® R-972 re-silanizado, tamizado a malla 120.

Grupo	No. de muestras	Hule de silicón M4 (g)	R-972 re-silanizado (%)	R-972 re-silanizado (g)	Dureza Shore A Promedio
1	10	50	0.75	0.375	34.28
2	10	50	1	0.500	35.34
3	10	50	2	1.000	35.92
4	10	50	3	1.500	38.40

Tabla 10. Dureza de las muestras con AEROSIL® R-972 re-silanizado, tamizado a malla 150.

Grupo	No. de muestras	Hule de silicón M4 (g)	R-972 re-silanizado (%)	R-972 re-silanizado (g)	Dureza Shore A Promedio
1	10	50	0.75	0.375	36.60
2	10	50	1	0.500	35.92
3	10	50	2	1.000	37.66

Tabla 11. Dureza de las muestras con AEROSIL® R-972 re-silanizado, tamizado a malla 200.

Grupo	No. de muestras	Hule de silicón M4 (g)	R-972 re-silanizado (%)	R-972 re-silanizado (g)	Dureza Shore A Promedio
1	10	50	0.75	0.375	37.71
2	10	50	1	0.500	38.02
3	10	50	2	1.000	39.54
4	10	50	3	1.500	39.16

Tabla 12. Grupo control

No. de muestras	Grupo de trabajo	Dureza Shore A Promedio
10	Control "Dragonskin 10 medium"	13.02

Como se puede observar en las Tablas 8, 9, 10 y 11, conforme aumenta el número de malla, o bien, se reduce el tamaño de la partícula, existe una disminución de la dureza, tanto al utilizar SiO₂ tamizado a malla 120 como a 150 comparándolas con la malla 100, sin embargo, no es así cuando agregamos el SiO₂ tamizado a malla 200 en donde el silicón presenta mayor dureza, excepto con el 3% de agregado.

Los resultados obtenidos de las pruebas de dureza de las muestras obtenidas con el tamizado a mallas 120, 150 y 200 se eliminaron, debido a que la cantidad de

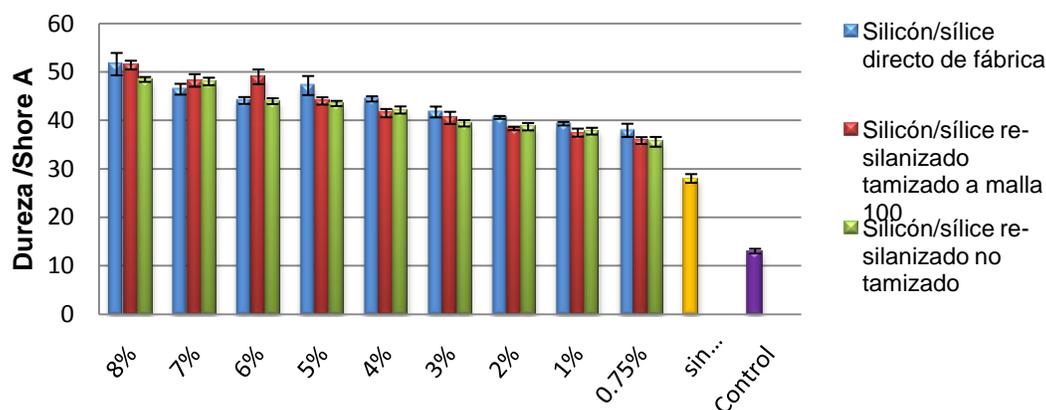
polvo obtenido no fue suficiente para poder fabricar un número de muestras apropiado para realizar un análisis estadístico confiable.

Debido a esto, se decidió formar otro grupo de SiO₂, denominándolo SiO₂ re-silanizado, sin tamizar (Tabla 13).

Tabla 13. Promedios de dureza con agregado de AEROSIL® R-972 re-silanizado, sin tamizar.

Grupo	No. de muestras	Hule de silicón M4 (g)	R-972 re-silanizado (%)	R-972 re-silanizado (g)	Dureza Shore A Promedio
1	10	50	0.75	0.375	35.56
2	10	50	1	0.500	37.36
3	10	50	2	1.000	38.68
4	10	50	3	1.500	39.38
5	10	50	4	2.000	42.13
6	10	50	5	2.500	43.48
7	10	50	6	3.000	43.96
8	10	50	7	3.500	48.02
9	10	50	8	4.000	48.44

Dureza



Gráfica 2. Promedios y SD de los grupos de dureza en escala Shore A

Se realizó el análisis estadístico con ANOVA de 1 vía a una $p=0.001$ y un $\alpha=0.05$ de los datos de las Tablas 7, 8, 12 y 13 obteniéndose una $F_{calculada}= 583.86 > F_{tablas}= 1.52$ lo cual nos dice que existen diferencias estadísticamente significativas. También se realizó el análisis comparativo de grupos con la prueba de TUKEY a una $p < 0.05$ en donde la diferencia de medias más alta encontrada de

38.40 se dio entre el grupo al 8% de agregado de SiO₂ directo de fabrica vs. el grupo control. La diferencia de medias más baja de 15.03 se presentó entre el grupo del silicón sin relleno vs. el grupo control. Lo cual era de esperar, ya que al aumentar el material de carga al silicón se esperaba que se incrementara la dureza del mismo y, por el contrario, al haber menor cantidad de SiO₂ el material es menos duro.

Podemos observar que al incrementar SiO₂ tenemos un aumento de dureza del silicón, concordando con Saboya⁶⁹ y cols, quienes hacen referencia que al agregar SiO₂ al silicón, aumenta la dureza de la matriz polimérica. De la misma manera, Aziz y cols⁹ afirman que la dureza del silicón es directamente proporcional a la concentración de relleno, debido a que al aumentar la concentración de relleno se incrementa la interacción polímero/relleno y, por lo tanto, se reduce el movimiento de las cadenas poliméricas.

Sin embargo, cuando se agregó 6% de SiO₂ directo de fábrica y 6% de re-silanizado no tamizado se presentó una disminución de la dureza, atribuyéndolo a una posible saturación de material de relleno en la matriz polimérica, no siendo así con el SiO₂ re-silanizado tamizado ya que esta disminución de dureza se presenta al agregar 7% de SiO₂.

Lewis y cols⁴⁸ establecieron que la dureza ideal para silicones faciales se encuentra en el intervalo de 25 a 35 Shore, pero que se considera aceptable una dureza de 10 a 45 unidades en la escala de dureza Shore A. Sweeney y cols⁷⁰ consideran que un silicón con dureza deseable está entre los 48 a 52 unidades de la escala Shore A. Veres y cols registraron la dureza de dos silicones grado médico de 56.42 y Cosmesil de 42.67.⁴⁷

El silicón experimental cuenta con una dureza que va de 28 a 51.60 Shore A con agregado de SiO₂ directo de fábrica, de 28 a 51.40 unidades en escala Shore A con agregado de SiO₂ re-silanizado tamizado a malla 100 y de 28 a 48.44 unidades Shore A con agregado de SiO₂ re-silanizado sin tamizar. De acuerdo a los autores, anteriormente mencionados, el silicón experimental se encuentra dentro de los intervalos de dureza establecidos, para ser un silicón protésico facial. De igual manera, se analizaron estadísticamente los resultados de dureza de todos los grupos de silicón y tejidos blandos con ANOVA de 1 vía a una p=0.001

con un $\alpha=0.05$ de lo que se obtuvo una $F_c=135.44 > F_t= 1.42$, lo que asevera que existen diferencias estadísticamente significativas. Mediante la comparación de grupos TUKEY a una $p<0.05$ en donde la diferencia de medias más alta encontrada fue de 42.53 entre los grupos 8T vs labio de sujetos con 40 a 60 años de edad y la más baja fue a 5.56 entre los grupos sin relleno vs mejilla de sujetos de más de 60 años de edad.

Mediante la modificación de la relación silicón/sílice se obtuvieron las durezas deseadas para reemplazar tejidos blandos, como son las durezas obtenidas de tejido de pabellón de oreja y ala de la nariz. Las durezas requeridas para tejido de mejilla y labio fueron más elevadas. Sin embargo, aún es posible utilizar este silicón, ya sea agregando a la base polimérica un plastificante, para disminuir la dureza, o bien, tomar la formulación con el porcentaje apropiado de agregado de SiO_2 , que más se acerque a la dureza del tejido facial del paciente.

Por razones estadísticas se recortaron los grupos de prueba, en lugar de continuar con los porcentajes 0.75, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 se decidió únicamente trabajar los porcentajes 0.75, 2, 4, 6 y 8, ya que permanece la curva de comportamiento del material teniendo la misma relevancia estadística como si se hubieran probado todos los grupos.

Para una mejor identificación de cada grupo se les dio una clasificación como se muestra en la Tabla 14, misma que se utilizó para identificar a las diferentes mezclas valoradas.

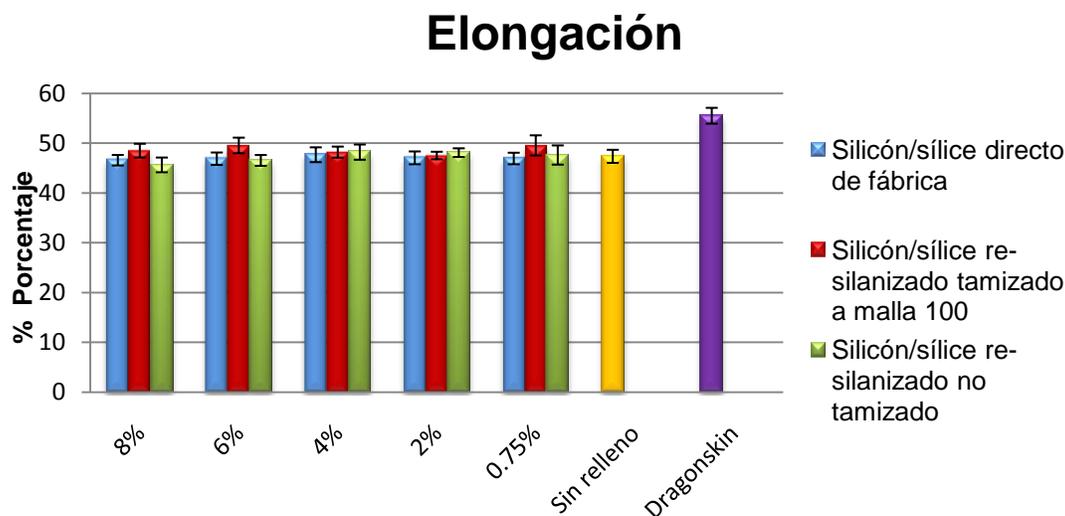
Tabla 14. Numeración de los grupos trabajo.

GRUPO	GRUPOS DE TABAJO
0	Control Dragonskin®
Sin	Silicón M4 sin relleno
0.75%	Silicón M4 con agregado del 0.75% de SiO ₂ directo de fábrica
2%	Silicón M4 con agregado del 2% de SiO ₂ directo de fábrica
4%	Silicón M4 con agregado del 4% de SiO ₂ directo de fábrica
6%	Silicón M4 con agregado del 6% de SiO ₂ directo de fábrica
8%	Silicón M4 con agregado del 8% de SiO ₂ directo de fábrica
0.75T	Silicón M4 con agregado del 0.75% de SiO ₂ re-silanizado tamizado a malla 100
2T	Silicón M4 con agregado del 2% de SiO ₂ re-silanizado tamizado a malla 100
4T	Silicón M4 con agregado del 4% de SiO ₂ re-silanizado tamizado a malla 100
6T	Silicón M4 con agregado del 6% de SiO ₂ re-silanizado tamizado a malla 100
8T	Silicón M4 con agregado del 8% de SiO ₂ re-silanizado tamizado a malla 100
0.75ST	Silicón M4 con agregado del 0.75% de SiO ₂ re-silanizado no tamizado
2ST	Silicón M4 con agregado del 2% de SiO ₂ re-silanizado no tamizado
4ST	Silicón M4 con agregado del 4% de SiO ₂ re-silanizado no tamizado
6ST	Silicón M4 con agregado del 6% de SiO ₂ re-silanizado no tamizado
8ST	Silicón M4 con agregado del 8% de SiO ₂ re-silanizado no tamizado

La máquina universal de pruebas mecánicas INSTRON® permitió obtener los valores de elongación, recobre elástico, reducción de área y resistencia al desgarre del silicón control y experimental con los diferentes agregados de SiO₂.

Elongación

Los resultados obtenidos de la prueba de elongación de los grupos se muestran en la Gráfica 3.



Gráfica 3. Promedios y SD de los grupos en la prueba de elongación.

El análisis estadístico realizado, a los grupos de la prueba de elongación, fue con ANOVA de 1 vía a una $p=0.001$ y una $\alpha=0.05$ obteniéndose una $F_{calculada}=36.75 > F_{tablas}=1.69$, lo que indica haber diferencias estadísticamente significativas y con la prueba de comparación de grupos TUKEY a una $p<0.05$ en donde los grupos Sin, 0.25%, 2%, 4%, 8%, 0.75ST, 3ST, 6ST Y 8ST presentan diferencias de media tanto con el grupo 0, 0.75T y 6T en donde la mayor diferencia fue entre el grupo 0 y el grupo 8ST con una diferencia de medias de 9.87 y la más baja entre el grupo Sin y el grupo 8ST con una diferencia de medias de 1.72.

También se realizó el análisis estadístico Dunnet, donde se observó que existen diferencias entre el grupo control y los 15 grupos de trabajo experimentales a una $p=0.05$.

Durante la realización de la prueba de elongación se pudo observar que conforme se iba aumentando la cantidad de SiO_2 , directo de fábrica o re-silanzado no tamizado, existía una disminución en la elasticidad del silicón.

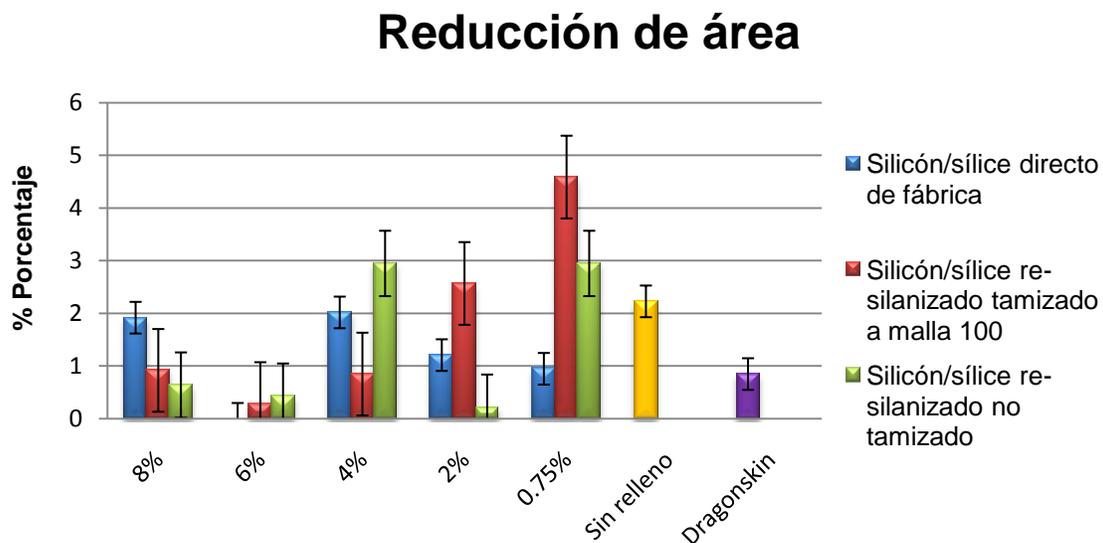
Sin embargo, a pesar de haber agregado hasta un 8% de SiO₂, los grupos que contienen SiO₂ re-silanizado tamizado mostraron en un inicio un aumento en la elongación del material y, posteriormente, una ligera disminución de la elasticidad, pero sin llegar a ser menos elástico que el silicón sin relleno. Este resultado se atribuye, como lo menciona Ikejima⁶⁸ a que tenemos un tamaño de partícula más controlado, menor a 0.149 μ m, y una mayor interacción de la matriz polimérica con el material de relleno debido a la doble silanización, lo que promueve una adhesión de las partículas de manera más eficientemente.

Aziz⁹ menciona que el aumento en la elongación se debe a un alto peso molecular de las cadenas del PDMS y, por lo tanto, produciendo un grado de cristalización cuando éste se elonga.

De la misma manera, Wu y cols⁷¹ sugieren que la modificación de la superficie del relleno mineral no solo afecta la densidad del enrecruzamiento, sino que también afecta las propiedades mecánicas, lo que se demuestra en este estudio.

Reducción de área

En la prueba de porcentaje de elongación se obtuvieron datos alternos para evaluar el porcentaje de reducción de área cuyos datos se muestran en la Gráfica 4.



Gráfica 4. Promedios y SD de los grupos en la prueba de reducción de área.

El análisis estadístico de ANOVA de 1 vía con una $p=0.001$ a una $\alpha=0.005$ del grupo de reducción de área arrojó una $F_{calculada}=3.04 > F_{tablas}=1.69$ lo que asegura que existen diferencias estadísticamente significativas.

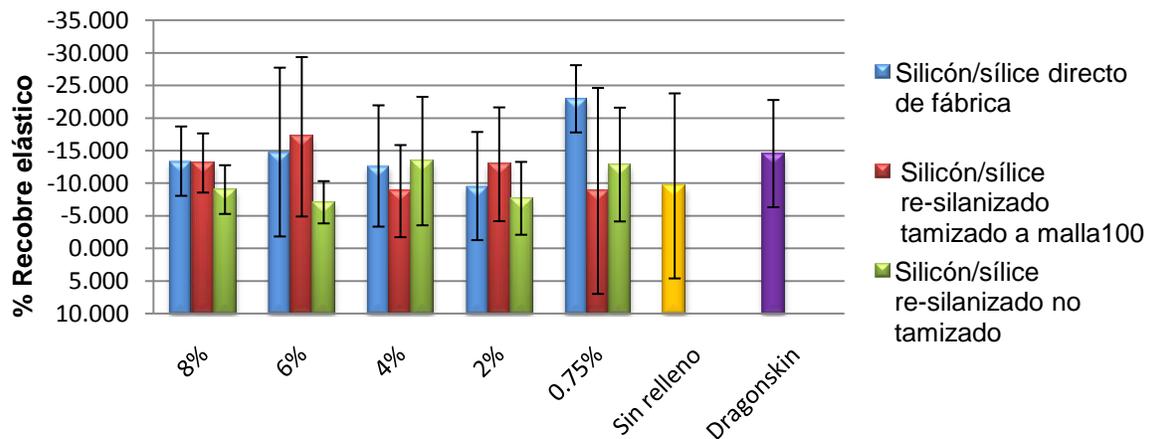
Al realizar la comparación de grupos con la prueba de TUKEY a una $p < 0.05$ se obtuvo, que entre los grupos Sin, 4%, 8%, 2T y 4ST no tienen diferencias significativas, mientras que los grupos 0.75%, 6%, 0.75T, 4T, 6T, 8T, 0.75ST Y 2ST presentan diferencias estadísticamente significativas con el grupo 3, en donde la diferencia de medias más alta fue de 4.59 entre los grupos 8T y 2% y la diferencia de medias más baja entre los grupos 6% y 2% fue de 3.38. La prueba de Dunnet a una $p=0.05$ nos dice que el único grupo que presentó diferencias significativas con el control fue el grupo 2%.

Este comportamiento puede deberse a que el agregado de SiO_2 directo de fábrica funciona como un material que permite el desplazamiento de las partículas por rodamiento, sin embargo, al no existir suficientes enlaces como en el SiO_2 re-silanzado que lo unen al silicón al existir tensión, el sílice puede rodar junto con las cadenas poliméricas y, al eliminar la tensión, es posible que algunas partículas no regresen a su lugar inicial. Según Wu⁷¹ esto es posible debido a la concentración y tipo de silano, ya que menciona haber utilizado, en su estudio, dos agentes de acoplamiento y haber observado diferencias en el incremento de las propiedades mecánicas y en la densidad de entrecruzamiento químico con solo un agente acoplador.

Recobre elástico

Posteriormente se continuó con el análisis de los resultados de la prueba de recobre elástico, a partir de los resultados de las muestras probadas de porcentaje de elongación, que se muestran a continuación en la Gráfica 5.

Recobre elástico a 1 minuto



Gráfica 5. Promedios de los grupos en la prueba de recobre elástico a un minuto posteriormente de haber sido retirada la carga.

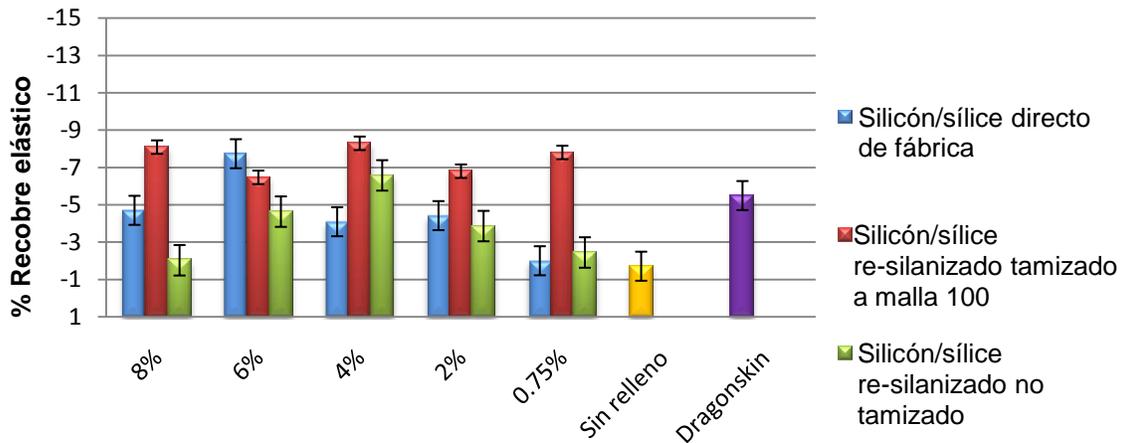
El análisis estadístico realizado con ANOVA de 1 vía a una $p=0.001$ a una $\alpha=0.005$ con la que se obtuvo una $F_{calculada}=2.80 > F_{tablas}=1.69$, lo que afirma que existen diferencias estadísticamente significativa en la prueba de recobre elástico a un minuto. Como se observa en la Gráfica 5, el grupo 6ST es el que presenta el mayor porcentaje de recuperación de su forma original a 1 minuto, después de haber sido retirado el esfuerzo de tensión. El grupo que presenta el menor porcentaje es el grupo 0.75%.

Mediante la prueba estadística de comparación de grupos con la prueba de TUKEY a una $p < 0.05$, se pudo determinar que los grupos que presentaban diferencias significativas son los grupos Sin, 0.75%, 0.75T, 2T, 8T, 2ST y 8ST contra el grupo 2% en donde la diferencia de medias más alta es de 15.877 que tuvo el grupo 2ST Vs. el grupo 2% y la más baja de 13.37 se dio entre el grupo Sin vs el grupo 2%.

Con Dunnet a una $p=0.05$ se observó que no existen diferencias entre el grupo control y los 15 grupos de trabajo experimentales.

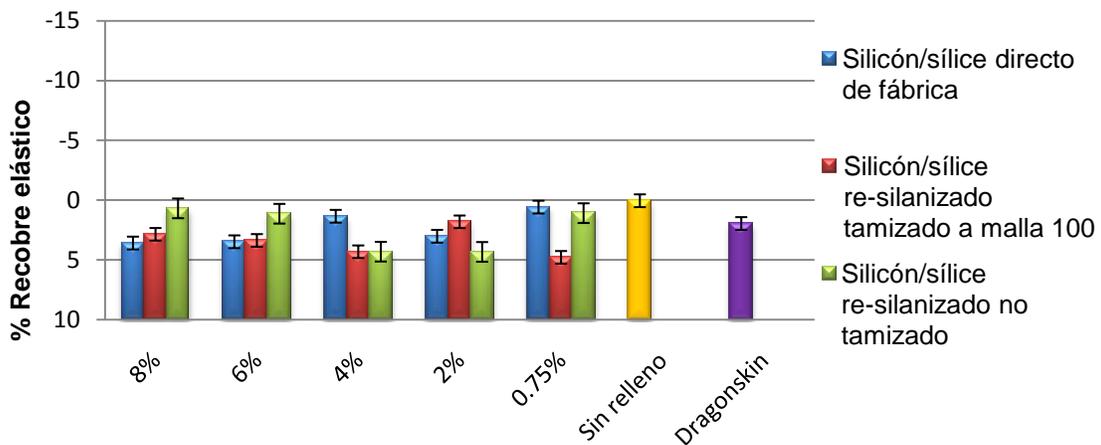
La razón del comportamiento que presenta el material en esta prueba es semejante al de la prueba anterior.

Recobre elástico a 24 horas



Gráfica 6. Promedios de los grupos en la prueba de recobre elástico a 24 horas de haber sido retirada la carga.

Recobre elástico a 72 horas



Gráfica 7. Promedios de los grupos en la prueba de recobre elástico a 72 horas de haber sido retirada la carga.

El análisis estadístico de los resultado de recobre elástico a las 24 y 72 horas realizado con ANOVA de 1 vía con una $p < 0.001$ a una $\alpha = 0.05$ arrojó una $F_{calculada} = 1.33 < F_{tablas} = 1.69$ a las 24 horas y una $F_{calculada} = 1.51 < F_{tablas} = 1.69$ a las 72 horas, lo que nos dice que no se encontraron diferencias estadísticamente significativas en ninguna de las dos pruebas. Como consecuencia de que los

valores promedio de los grupos no son suficientemente grandes no se realizaron las prueba estadísticas de comparación de grupos TUKEY y DUNNET.

Posteriormente, se analizaron los resultados con ANOVA de 1 vía a una $p=0.001$ a una $\alpha=0.05$ de las pruebas de recobre elástico realizadas al minuto, a las 24 y 72 horas, donde se obtuvo una $F_{calculada}=6.78 > F_{tablas}=1.36$, con lo que se señala la presencia de diferencias estadísticamente significativas.

Mediante la prueba de comparación de grupos TUKEY a una $p < 0.05$ se determinó que la diferencia de medias más alta fue de 22.92 entre los grupos Sin a las 72 horas vs. 2% a 1 minuto y la más baja fue de 8.17 entre los grupos 0.75ST a 1 minuto vs. 2% a 1 minuto.

Este comportamiento puede atribuirse al tiempo que tardan las cadenas del polímero y el sílice en acomodarse para tratar de volver a su lugar de origen.

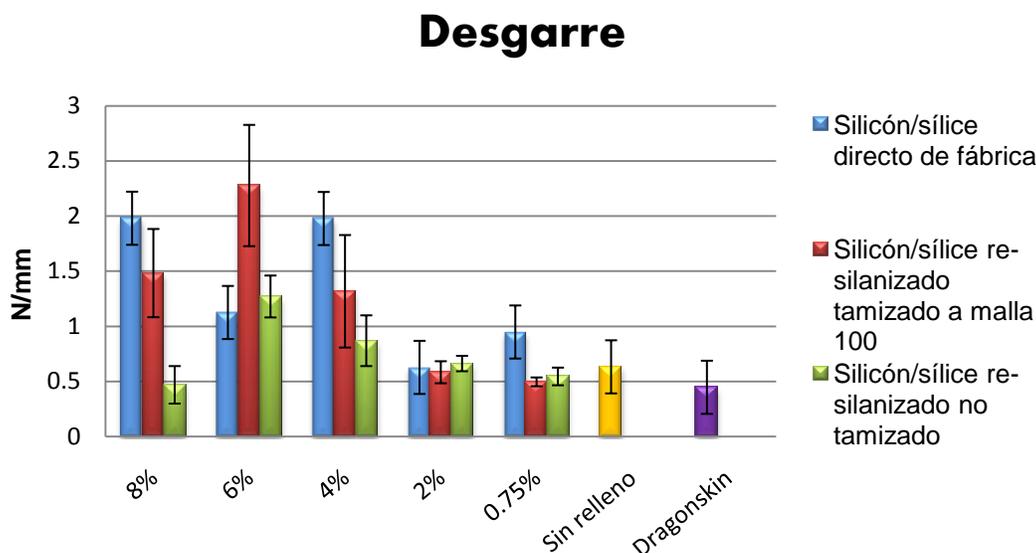
Precisamente por esto es que al minuto, después de haber sido probadas, aún presentan una cierta deformación. Esto puede ser debido a que la velocidad de prueba de 85 mm/min con un recorrido de mordazas de 60 mm se da en un tiempo de 44 segundos, lo que permite el desplazamiento de las cadenas poliméricas. Sin embargo, al eliminar la fuerza, el tiempo en el que regresan las mordazas a su lugar original es de 9 segundos, mismo que disminuye oportunidad de un reacomodo de las cadenas.

La disminución del área presente aún a las 24 y 72 horas puede deberse a la liberación de subproductos como el alcohol, provocando la contracción del material y por lo tanto una deformación permanente.

El resultado obtenido entraría en conflicto con lo reportado por los autores Ikejima⁶⁸ y Macchi³⁴, quienes mencionan que al incrementar la cantidad de material de relleno en una matriz polimérica se reducirá la contracción del polímero. Por lo que se podría esperar que el silicón experimental con agregado de SiO_2 tuviera una contracción menor que la que presenta el grupo control, sin embargo, cabe mencionar que el silicón Dragonskin 10 medium® es un silicón por adición y, por lo consiguiente, no tiene liberación de subproductos. Pero al comparar el silicón con agregado de SiO_2 contra el silicón sin relleno si se puede observar un mayor porcentaje de recobre elástico en el silicón con material de relleno.

Resistencia al desgarre

Los resultados obtenidos de la prueba de resistencia al desgarre para las muestras con SiO₂ se muestran en la gráfica 8.



Gráfica 8. Promedios y SD de los grupos en la prueba de desgarre.

Este grupo de resultados también se analizó con la prueba estadística ANOVA a 1 vía a una $p < 0.001$ con un $\alpha = 0.05$ que arrojó una $F_{calculada} = 56.63 > F_{tablas} = 1.69$, lo cual hace referencia a diferencias estadísticamente significativas.

Con TUKEY a una $p < 0.05$ observamos que la diferencia de medias se da entre los grupos del 0 al 0.75T, 6T, 8T, 4ST y 8ST vs el grupo 2T, de la misma manera el grupo 4T tiene diferencias vs los grupos 0, 0.75ST, 4ST y 8ST, el grupo 0.75ST tiene diferencias con casi todos los grupos excepto con el grupo 2T y 6ST y por último se observó que el grupo 4ST tienen diferencias estadísticamente significativas con todos los grupos. La diferencia de medias más alta encontrada fue de 5.23 entre el grupo 0 vs el grupo 4ST y la más baja fue de 4.789 entre el grupo 2ST vs grupo 8ST.

Mediante DUNNET se observó que si existen diferencias estadísticamente significativas con el grupo 0.

Como se pudo observar, los grupos que presentaron una mayor resistencia al desgarre fueron los grupos con agregado de SiO₂ re-silicizado tamizado. Esto se

puede atribuir a que el tratamiento de superficie de partícula promueve la formación de un material semicristalino en algunas zonas y cuando el material es sujeto a tensión, la zona amorfa se desliza y después se deslizan las cadenas contiguas a las zonas cristalinas, por lo que hay un alineamiento de las cadenas y, por lo tanto, existe un incremento en la resistencia.

Según lo reportado por Aziz⁹, la alta resistencia es lograda por una densidad alta de entrecruzamiento entre las cadenas terminales, relativamente largas, del PDMS. Este aumento del entrecruzamiento de las cadenas es debido a una mayor interacción del silicón/SiO₂, como lo reportan Wu⁷¹ y cols quienes mencionan que al modificar la superficie del sílice, la energía superficial de éste disminuye y permite una mejor distribución del sílice en la matriz polimérica, incrementándose el contacto del sílice y el polímero.

5. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en este estudio concluimos lo siguiente:

- Se comprobó la hipótesis planteada ya que el PDMS experimental no solo presentó semejanza en las propiedades mecánicas del silicón grado médico de procedencia extranjera, sino que se logró superar los valores de dicho silicón en las pruebas de dureza, recobre elástico y resistencia al desgarre.
- La dureza obtenida en este estudio se registro entre los 28 a los 51.60 unidades de Shore A, encontrándose en el intervalo mencionado de un silicón para uso en prótesis maxilofacial.
- La adición de SiO₂ re-silanizado tamizado aumentó la deformación elástica del material, por lo tanto, se obtuvo mayor resistencia al desgarre.
- Los grupos que contenían SiO₂ re-silanizado tamizado mostraron aumento en el porcentaje de elongación del material.
- Al adicionar SiO₂ silanizado de fábrica produjo un aumento en la resistencia al desgarre, sin llegar a ser constante, que cuando se agregó SiO₂ re-silanizado tamizado o sin tamizar. Sin embargo, al agregar SiO₂ re-silanizado tamizado y no tamizado, el aumento en la resistencia al desgarre tiende a ser lineal.
- El análisis termogravométrico reveló una concentración superior de silanol en la superficie del SiO₂ re-silanizado, lo que conlleva a una mayor funcionalización de la superficie de la partícula.
- Se cumplió con los objetivos planteados en este estudio, ya que, con el agregado de SiO₂ de fábrica y re-silanizado, se obtuvieron mejoras en las propiedades mecánicas del silicón y se asemejó la dureza de los tejidos blandos del pabellón de la oreja y ala de la nariz .

6. REFERENCIAS

1. Nahrub, J et al. Poly (demethyl siloxane) coating for controlled drug release polymer modifications. *Inter J Pharma* 2004; 270:199-208.
2. Wolfaardt J, Cleaton-Jones P, Lownie J, Ackerman G. Biocompatibility testing of a silicone maxillofacial prosthetic elastomer: Soft tissue study in primates. *J Prosth Dent* 1997;68(2):331-338.
3. Jankielewicz I. Prótesis buco-maxilo-facial. Editorial Quintessence, España2003. Pp 37-40, 415-429, 473-500.
4. Gregory L, Andreas G. Some physical properties of an improved facial elastomer: A comparative study. *J Prost Dent* 1993;70:26-32.
5. Yu A., Koran R. y Craig R. Physical properties of maxillofacial elastomers under conditions of accelerated aging. *J Dent Res* 1980;59:1041-1047.
6. Sanchez, R.A. Comparison of the physical properties of two types of polydimethyl siloxane for fabrication of facial prostheses. *J. Prost Dent* 1992;67:679-682.
7. Trenado M. y Barceló F. Desarrollo y propiedades físicas de PMMA para uso en prótesis oculares. XXII Congreso nacional e internacional de posgrado e investigación. Facultad de Odontología, UNAM (2010). División de la IADR. Abstract 503. Pág.63.
8. Moreno Y., Guerrero J. y Gayosso C. Influencia del silicato de tetra etilo en las propiedades mecánicas de siliconas dentales. Tesis de licenciatura. Facultad de Odontología, UNAM (2008). Pp.
9. Aziz T., Waters M., Jagger R. Analysis of the properties of silicone rubber maxillofacial prosthetic materials. *J Dent* 2003;31:47-74.
10. Polisopreno o caucho natural. <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso03-04/poliisopreno/polisopreno.html>.
11. Futuro, ciencia y tecnología. Naturales y sintéticos. Martes 06 noviembre 2007. <http://divulgacion-weitz.blogspot.com>

12. Seymour R., Introducción a la química de los polímeros. Barcelona. Editorial Reverté, 1995. Pág 1-12, 21-30, 237-247.
13. Bhowmick A, Stephens H. Handbook of elastomers. 2ª ed. Nueva York. Editorial Marcel. 2001. Pág 605-635.
14. García S. “La tecnología de los elastómeros RTV (Vulcanización a Temperatura Ambiente) y su aplicación en la escultura”. Rev Iberoamer Polím. Marzo 2006. vol. 7:Pp.
15. Ring M. Historia Ilustrada de Odontología. 2º edición México. Editorial Mosby/Doyma libros. 1995. Pp. 160, 181, 262.
16. Diccionario de Química y productos químicos. Pág 892-894.
17. Lizarbe M. Sustitutivos de tejidos: de los biomateriales a la ingeniería tisular. Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fas. Nat. 2007;101:227-249.
18. Albrektsson T, Zarb G, Worthington P, Eriksson A. The long-term efficacy of currently used dental implants: a review and proposed criterial for success. Int Oral Maxillofacial Implants. 1986;1:11-25.
19. Gregory L, Andreas G. Some physical properties of an improved facial elastomer: A comparative study. Prost Dent 1993;70:26-32.
20. Bell, W. y colab. Polydimethyl siloxane materials in maxillofacial prosthetics: Evaluation and comparison of physical properties. J. Prost Dent. 1985;54(3):404-410.
21. Hatamleh y Watts. Mechanical properties and bonding of maxillofacial silicone elastomers. Dent Mat. 2010;26(2):185-191.
22. Meththananda I., Parker S., Patel M. y Braden M. The relationship between Shore hardness of elastomeric dental materials and Young’s modulus. Dent Mat 2009;25:956-959.
23. Sauer G. Enfermedades de la piel. Editorial Interamericana. 3ª edición, México, 1976. Pp. 1-4.
24. Bustamante J. Sistema tegumentario. Editorial Uteha Noriega editors. México, 1984. Pp. 45-50.

25. Mahmud J, Holt C y Evans S. An innovative application of a small-scale motion analysis techniques to quantify human skin deformation in vivo. *J Biomechanics* 2010;43(5):1102-1006.
26. Tran H, Charleux F, Rachik M, Ehrlacher A y Ho Ba Tho, M.. In vivo characterization of the mechanical properties of human skin derived from MRI and indentation techniques. *Comp methods in biomechanics and biomedical engineering*. 2007;10(6):401-407.
27. Hyo S, Young J, Sun O, Kyoung C y Sang W. Influence of age and regional differences on skin elasticity as measured by the Cutometer. *Skin Research and Technology* 2008;14:354-358.
28. Mark, Bikales, Overberger and Menger. *Encyclopedia of polymers science and engineering*. Editorial John Wiley and Sons. Inc New York. 1989. Volumen 15. Pp.
29. Ureta E., *Polímeros: Estructura, propiedades y aplicaciones*. Editorial Limusa Noriega editores. 2ª edición, México, 1996. Pág. 9.
30. Askeland D, Phulé P. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 4º edición México. Editorial Cengage Learning 2008. Pág. 250, 670-67.
31. Areizaga J., *Polímeros*. Editorial Síntesis. 1ª edición, Madrid, 2000. Pág. 17-28, 69-76, 143-153
32. Caucho. Wikipedia. La enciclopedia libre. www.wikipedia.org/wiki/caucho
33. Guzmán H., *Biomateriales odontológicos de uso clínico*. Editorial Eco Ediciones. 3ª edición, Colombia, 2003. Pág. 114-115, 178-179.
34. Macchi R., *Materiales dentales*. Editorial medica panamericana. 3ª edición, Argentina, 2000. Pág. 82-96 y 229-235
35. Trigo J, *Prótesis restauratriz maxilofacial*. 1º edición Buenos Aires. Editorial Mandi S.A.I.C. y F. 1987. Pág. 28-41.
36. American Society for Testing and Materials. *Standard Terminology Relating to Methods of Mechanical Testing*. D883-82. An American National Standard.

37. Leblanc J. Rubber fillers interactions and reological properties in filled compounds. *Prog polym Sci* 2002;27:627-687.
38. Harry S, Milewski J. Handbook of fillers and reinforcements for plastics. Editorial Van Nostrand reinhold company, New York (1978). Pp. 137-160, 174-178.
39. Lancaster J, Evans D. The Wear of Polymers. *Treatise on Materials Science and Technology*, New York (1979) 13:85–139.
40. Zhao Q. y Bahadur. The mechanism of filler action and the criterion of filler selection for reducing wear 1999;1999:660-668.
41. Waters M, Jagger R, Winter R. Effect of surface modified fillers on the water absorption of a (RTV) silicone denture soft lining material. *Journal of dentistry* 1996;24:297-300.
42. Stevenson I, David L, Gauthier C, Arambourg L, Davenas J y Vigier G. Influence of SiO₂ fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers. *Polymer* 2001;42:9287-9292.
43. Lewinson J, Mayr W, Wagner H. Characterization and toxicological behavior of synthetic amorphous hydrophobic silica. *Regulatory toxicology and pharmacology* 1994;20:37-57.
44. American Society of Testing and Materials. Standard Terminology Relating to Methods of Mechanical Testing. An American National Standard. Designation E6-02a. Pp: 1-4.
45. American Society of Testing and Materials. Standard Test method for Rubber Property-Durometer Hardness 1999. Section 9 vol. 9.01, D2240-97Pp. 400.
46. Secretaría de economía. Proyecto de norma Mexicana, PROY-NMX-T-024-SCFI-2010. Industria hulera- determinación de la dureza Shore “A”- método de prueba.

47. Veres, Wolfaardt and Becker. An evaluation of the surface characteristics of a facial prosthetic elastomer. Part III: Wettability and hardness. *J Prosthet Dent* 1990;63:466-71.
48. Lewis D y Castleberry L. An assessment of recent advances in external maxillofacial materials. *J Prosthet Dent* 1980;43:426-32.
49. American Society of Testing and Materials. Standard Test method for Tear Streight of Convetional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers 1999. Section 9 vol. 9.01, D624-98. Pp: 133.
50. Hatamleh M y Wattsa D. Mechanical properties and bonding of maxillofacial silicone elastomers. *Dent mat* 2010;26(2):185-191.
51. American Society of Testing and Materials. Standard Test method for Rubber Property-Elongation at Specific tress1999. Section 9 vol. 9.01, D1456-86. Pp: 256.
52. American Society for Testing and Materials. Standard Terminology Relating to Rubber, 2000. Section 9 vol. 9.01, D1566-00. Pp. 307.
53. University of Virginia. Instrumental toolkit archive. https://toolkit.itc.virginia.edu/cgi-local/tk/UVa_SEAS_2004_spring.
54. Instron. Glossary of materials testing. <http://www.instron.com.ar/>.
55. Coates j. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Editorial John Wiley and Sons Ltd, Chichester 2000. Pág. 1-21.
56. Téllez L, Rubio F, Peña-Alonso R y Rubio J. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio). *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 2004;43:883-90.

57. González F. Tesis "Catalizadores de pt/CeO₂ para la obtención de gas mediante reformado seco de metano". Facultad de Química, UNAM 2008. Pág. 44-45.
58. Lowell S. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Editorial Springer 2004. Pp.
59. Boqué R y Maroto A. El análisis de la varianza (ANOVA). Comparación de múltiples poblaciones. Universitat Rovira i Virgili. Pág. 1-6. <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/anovacast.pdf>.
60. González J, Pérez J. Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. Sociedad mexicana de ciencia de superficie y de vacío 2000;11:1-16.
61. Martínez J. Mapero estructural de silica gel utilizando espectroscopía infrarroja. Revista mexicana de física 2002;48(2):142-149.
62. Peña J y cols. Mesoporous silica using templates derived from vegetables oils. Scientia et technica año XII Universidad de Pereira 2007;36:543-547.
63. Echeverri M. Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica. Scientia et technica año XII Universidad de Pereira 2007;36:169-173.
64. Valencia A. y Rendón M. Utilización de sílice mesoporosa como carga reforzante o semireforzante en la industria del caucho. Tesis de pregrado universidad de Antioquia, 2000. Pp.
65. Martínez F y cols. Estudio piloto en mediciones de tamaño de partícula. Simposio de metodología (2006): 1-6.
66. Ryu H, Joo Y, Kim S, Park K, Youn S. Influence of age and regional differences on skin elasticity as measured by Cutometer. Skinn research and technology 2008;14(3):354-358.

67. Querleux B et al. Skin from various ethnic origins and aging: an in vivo cross-sectional multimodality imaging study. *Skin research and technology* 2009;15:306-313.
68. Ikejima I, Nomoto R, McCabe J. Shear punch strenght and flexural strenght of model composites with varying filler volumen fraction, perticle size and silanation. *Dental materials* 2003;19:206-211.
69. Saboya y cols. Evaluación de la dureza “shore A” y la resistencia al desgarre de algunas siliconas acéticas modificadas para uso de prótesis facial. *Rev Odontol Universidad de Sao Paulo* 1997;11(2):Pp.
70. Sweeney W y cols. Evaluation of improved maxillofacial prosthetic materials. *J Prosthet Dent* 1972;27:297-305.
71. Wu J, Huang J, Naisheng C, Congrong W, Chen Y. Preparation of modified ultra-fine mineral powder and interaction between mineral filler and silicone rubber. *Journal of materials proccesing technology* 2003;137:40-44.