



**RESINAS FOTOPOLIMERIZABLES PARA**  
**APLICACIONES DENTALES COMO**  
**MATERIALES DE OBTURACIÓN**

Lic. Verónica Mucci

*Tesis para optar por el Título de Doctora en Ciencia de Materiales*

Directora  
Dra. Claudia Vallo

Mar del Plata

Argentina

Diciembre de 2010



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

A Matías.....

**Índice**

<b>Índice</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>4</b>
<b>Resumen</b>	<b>5</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>6</b>
<b>Capítulo I: Introducción</b>	<b>7</b>
I.1 Generalidades.	7
I.2 Características de los compuestos en la actualidad.	7
I.3 Polimerización: importancia y fuentes.	10
I.4 Factores que influyen en la elección de un compuesto.	12
I.4.1 Consideraciones clínicas.	12
I.4.2 Requisitos estéticos.	13
I.5 Objetivos.	14
I.6 Referencias.	15
<b>Capítulo II: Materiales y Métodos</b>	<b>18</b>
II.1 Materiales.	18
II.1.1 Resinas Dentales.	18
II.1.2 Otros reactivos.	20
II.1.3 Sistema iniciador.	22
II.1.4 Cargas (o refuerzos).	23
II.1.5 Resina comercial.	23
II.1.6 Fuentes de fotocurado.	23
II.2 Métodos.	26
II. 2.1 Ensayos mecánicos.	26
II. 2.2 Ensayo de contracción.	28
II. 2.3 Absorción de agua.	30
II. 2.4 Microscopias.	31
II. 2.5 Espectroscopias.	33
II. 2.6 Difracción de rayos X de bajo ángulo.	36
II. 2.7 Reología.	36
II. 2.8 Liofilizado.	38
<b>Capítulo III: Fotoiniciadores</b>	<b>39</b>
III.1 Introducción.	39
III.1.1 Fotoiniciadores.	39
III.1.2 Principios de fotopolimerización por radicales libres.	40
III.1.3 Selección de un fotoiniciador.	43
III.1.4 Fotoiniciadores por radicales libres.	44
III.1.5 Fotoquímica orgánica.	47
III.2 Sistema fotoiniciador tradicional usado en materiales compuestos para uso en odontología: Camforquinona/amina.	50
III.2.1 Sistema CQ/Amina: formación de los radicales reactivos.	51
III.2.2 Estudio de la descomposición o fotoblanqueo	

del sistema iniciador.	52
III.3 Estudio de un nuevo sistema fotoiniciador para ser usado en materiales compuestos de uso en odontología.	55
III.3.1 Fotodescomposición del iniciador.	55
III.4 Conclusiones Parciales.	62
III.5 Referencias.	63
<b>Capítulo IV: Monómeros</b>	<b>64</b>
IV.1 Introducción.	64
IV.2 Estudio de la reactividad de los diferentes monómeros.	65
IV.2.1 Estudio de la reactividad de los monómeros con el sistema iniciador CQ/amina.	68
IV.2.2 Conclusiones parciales.	77
IV.3 Estudio de la polimerización fotoiniciada con DMPA.	77
IV.3.1 Conclusiones parciales.	80
IV.4 Evaluación de la contracción durante la polimerización.	80
IV.4.1 Conclusiones parciales.	96
IV.5 Estudio del impacto de la atenuación de la radiación y la evolución de la temperatura sobre la conversión de monómero.	96
IV.5.1 Conclusiones parciales.	102
IV.6 Referencias.	103
<b>Capítulo V: Refuerzos</b>	<b>105</b>
<b>Parte 1: Montmorillonita</b>	<b>105</b>
V.1.1 Introducción.	105
V.1.2 Estructura y características de la arcilla.	107
V.1.3 Preparación de muestras.	108
V.1.4 Evaluación de la dispersión de la arcilla.	110
V.1.5 Microscopia electrónica de transmisión.	112
V.1.6 Estudio del comportamiento reológico de las dispersiones.	117
V.1.7 Fotopolimerización de los monómeros cargados con arcilla.	120
V.1.8 Caracterización mecánica de los materiales compuestos.	121
V.1.9 Estudio de la absorción de agua de los materiales compuestos.	127
V.1.10 Conclusiones parciales.	128
V.1.11 Referencias.	130
<b>Parte 2: Modificación de sílica Aerosil</b>	<b>133</b>
V.2.1 Introducción.	133
V.2.2 Modificación de nanopartículas de sílica.	135
V.2.3 Conclusiones parciales.	140
V.2.4 Síntesis de silanos alargadores de cadena y modificación de Aerosil.	140
V.2.5 Conclusiones parciales.	144
V.2.6 Caracterización reológica de suspensiones de monómeros con Aerosil y Aerosil modificado con diferentes silanos.	144
V.2.7 Conclusiones parciales.	159
V.2.8 Preparación y caracterización de los materiales compuestos.	160
V.2.9 Conclusiones parciales.	167
V.1.10 Referencias.	168

<b>Parte 3: Partículas prepolimerizadas</b>	<b>171</b>
V.3.1 Introducción.	171
V.3.2 Síntesis de partículas prepolimerizadas.	172
V.3.3 Incorporación de las partículas en los monómeros.	175
V.3.4 Preparación y caracterización de los materiales compuestos.	180
V.3.5 Conclusiones Parciales.	187
V.3.6 Referencias.	188
<b>Capítulo VI: Conclusiones</b>	<b>190</b>
<b>Apéndice 1: Actinometría química.</b>	<b>193</b>

**Abstract**

Dental resin composites generally consist of three primary ingredients: an organic resin matrix; inorganic filler particles; and a coupling agent. Other ingredients include color stabilizers, inhibitors, pigments, and an activation system.

The organic resin matrix is a high molecular weight monomer such as bisphenol A glycidyl methacrylate (Bis-GMA) or urethane dimethacrylate. Bis-GMA, is an aromatic methacrylate with terminal methacrylate groups provide sites for free radical polymerization. Two disadvantages of Bis-GMA are its questionable color stability and high viscosity; high viscosity is the result of its –OH groups which hydrogen bond; to lower the viscosity, manufacturers add low-molecular-weight (low-viscosity) monomers like triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA) and ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA); these reduce the Bis-GMA's viscosity, increase crosslinking, and increase hardness. Another monomer frequently used as the matrix for resin composites is urethane dimethacrylate (UDEMA), which shows a lower viscosity compared with Bis-GMA.

Filler particles vary from material to material but may be colloidal silica, barium silicate, strontium/borosilicate glass, quartz, zinc silicate, or lithium aluminum silicate; each has its own distinctive characteristics: colloidal silica particles have a diameter less than 0.1 micron, are inert, have low coefficients of thermal expansion, and improve condensability and polishability; barium silicate has medium hardness and is very radiopaque; quartz is very stable but is hard to polish and can wear the opposing dentition. The physical properties of the resin are affected by the amount of filler in the resin composite. Within practical limits, the greater the percentage filler content, the better the physical properties (because there is less matrix). For example, coefficient of thermal expansion, water sorption, polymerization shrinkage decreases while modulus of elasticity, tensile strength, and fracture toughness increase.

The primary purpose of bonding filler particles to the organic resin matrix via the silanating agent is to improve the resin composite's physical properties. The silane agent does this by preventing hydrolytic breakdown along the filler/matrix interface which may result in cracking of the resin and by allowing stress transfer between the filler and matrix. The most common coupling agents or silanating agents used for bonding filler particles to the matrix are the organosilanes. This silanating agent is a bifunctional molecule; the silane group on one end bonds to the hydroxyl groups on the filler particles via a condensation reaction that produces a siloxane bond. The methacrylate group on the other end undergoes addition polymerization with the resin composite during light- or chemical-activation of the resin.

The main objective of this thesis was to study photopolymerizable systems which are appropriate for the development of dental materials. In particular, it aims to develop fast curing composites (20-40 s), in relatively thick thickness (2-3 mm) through the use of different photoinitiators. Furthermore, it aims to expand the level of knowledge about the loads used in the preparation of these materials: new types of loads, materials, nanocomposites and organic-inorganic hybrid materials.

## Resumen

Las resinas compuestas de uso dental generalmente consisten de tres ingredientes principales: una resina de matriz orgánica, partículas inorgánicas de relleno, y un agente de acoplamiento. Otros ingredientes que pueden incluir son estabilizadores de color, inhibidores, pigmentos, y un sistema de activación.

La matriz orgánica es un monómero de alto peso molecular, como el bisfenol A glicidil dimetacrilato (Bis-GMA) o el uretano dimetacrilato. El Bis-GMA es un metacrilato aromático con grupos metacrilatos terminales que proporcionan los sitios para la polimerización de radicales libres. Dos desventajas del Bis-GMA son su cuestionable estabilidad de color y la alta viscosidad; la alta viscosidad es el resultado de los enlaces puente de hidrógeno que forman los grupos oxidrilos. Para reducir la viscosidad, los fabricantes añaden monómeros de bajo peso molecular (baja viscosidad) como el trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA) y etilenglicoldimetacrilato (EGDMA), los cuales reducen la viscosidad del Bis-GMA, aumentan el entrecruzamiento y la dureza. Otro monómero de uso frecuente como la matriz de las resinas compuestas es uretano dimetacrilato (UDEMA), cuya viscosidad es más baja que la del Bis-GMA.

Las partículas usadas como relleno varían de un material a otro, pero pueden ser sílice coloidal, silicato de bario, vidrio de estroncio/borosilicato, cuarzo, silicato de zinc, o silicato de litio y aluminio; cada tipo de partículas tiene sus propias características: las partículas de sílice coloidal tienen un diámetro inferior a 0,1 micrón, son inerte, tienen bajos coeficientes de dilatación térmica y mejoran el pulido; el silicato de bario tiene dureza y es muy radio-opaco; el cuarzo es muy estable, pero es duro para pulir y puede desgastar los dientes antagonistas. Las propiedades físicas de la resina se ven afectadas por la cantidad de carga en la resina compuesta. Dentro de los límites prácticos, cuanto mayor sea el porcentaje de contenido de relleno, mejores son las propiedades físicas (porque hay menos matriz). Por ejemplo, el coeficiente de expansión térmica, la absorción de agua y la contracción durante la polimerización, disminuyen; mientras que el módulo elástico, la resistencia a la tracción y la resistencia a la fractura, aumentan.

El propósito principal de unir las partículas de relleno a la resina orgánica a través de un agente de silanización es mejorar las propiedades físicas del material compuesto. El silano previene la degradación hidrolítica a lo largo de la interfaz carga/matriz, lo que de otra forma, podría dar lugar a grietas en la resina y permitiría la transferencia de tensión entre el relleno y la matriz. Los agentes de acoplamiento más comunes o los agentes silanizantes más utilizados para el tratamiento de las partículas de relleno son los organosilanos. Este agente de silanización es una molécula bifuncional; el grupo silano de un extremo se une a los oxidrilos de las partículas de carga a través de una reacción de condensación que produce un enlace siloxano. El grupo de metacrilato del otro extremo, se somete a la polimerización por adición a la resina durante la activación química o por luz de la misma.

El objetivo principal de esta tesis fue el estudio de sistemas fotopolimerizables apropiados para el desarrollo de materiales dentales. En particular, se pretende el desarrollo de compuestos de curado rápido (20-40 s), en espesores relativamente gruesos (2-3 mm) a través del uso de diferentes fotoiniciadores. Además, se pretende ampliar el nivel de conocimiento acerca de las cargas utilizadas en la preparación de estos materiales: nuevos tipos de cargas, materiales nanocompuestos y materiales híbridos orgánico-inorgánicos.



## **Agradecimientos**

Agradezco con todo mi cariño a las siguientes personas e Instituciones, sin el apoyo de las cuales, esta tesis no hubiera sido posible.

Quiero agradecerle muy especialmente a la Dra. Claudia Vallo, por haber aceptado embarcarse en este proyecto conmigo. No sólo por haberme dirigido y guiado en la realización del trabajo de tesis, sino por los consejos en el ámbito de trabajo y personal. Gracias por brindarme toda su experiencia científica y por todo el afecto.

A mis compañeros del grupo de investigación en Materiales Dentales. A Silvana por todos los momentos compartidos durante nuestras tesis y toda la ayuda brindada. A Gustavo por todas las horas de trabajo compartidas, las cuales se hicieron muy amenas debido a su amabilidad y afecto. Walter por estar siempre, por sus consejos y su colaboración.

A las integrantes de la comisión de seguimiento de mi tesis doctoral: Dra. Mirta Aranguren, Dra. Silvia Ceré y Dra. Patricia Oyanguren, por sus consejos y su gran predisposición.

A todos mis compañeros de la “casita-oficina”, que siempre estuvieron dispuestos cuando necesité ayuda. Gracias por hacer mucho más ameno este camino.

A todos mis compañeros de la división Polímeros, muy especialmente a Oscar y a Javier por su colaboración en el trabajo experimental y a Roxana, por su apoyo personal.

Al INTEMA, por el lugar de trabajo. A la SeCyT y a CONICET, por financiar este proyecto.

A mis amigas por estar siempre a mi lado, en los momentos de felicidad y en los momentos de recaídas. Gracias por ayudarme a mirar hacia adelante.

A mis padres, que siempre estuvieron a mi lado, quienes con mucho trabajo y sacrificio, hicieron un esfuerzo enorme para que pudiera llegar hasta acá. Gracias por inculcarme el amor por el estudio y el trabajo. A mis hermanos Sebastián, Nataly y Andoni, por su apoyo incondicional y por su amor.

A vos amor...no me alcanzan las palabras para agradecerle. Siempre a mi lado, apoyándome, ayudándome a salir adelante en los momentos difíciles, acompañándome en todas mis decisiones, incondicionalmente; sin vos Maty, esto no hubiera sido posible. Agradezco a DIOS por haberte puesto en mi camino. GRACIAS por hacerme feliz completamente habiéndome elegido para ser la mamá de este bebé que esta por llegar....Bruno.

## Capítulo I: Introducción

### **Materiales compuestos de uso en odontología.**

#### **I.1.Generalidades**

Las resinas compuestas se introdujeron en el campo de la odontología para minimizar los inconvenientes de las resinas acrílicas basadas en polimetilmetacrilato (PMMA), que reemplazaron a los cementos de silicato (los únicos materiales estéticos disponibles hasta entonces) en la década de 1940. En 1955, se utiliza ácido fosfórico para mejorar la adherencia de las resinas acrílicas a la superficie del esmalte. En 1962 Bowen [1] desarrolló el monómero del Bis-GMA, en un intento de mejorar las propiedades físicas de las resinas acrílicas, ya que estas sólo permiten que se formen cadenas lineales de polímeros. Estos primeros materiales, polimerizaban químicamente y requerían que la pasta base se mezcle con el catalizador en el momento del uso, lo que traía problemas con las proporciones, el proceso de mezcla y la estabilidad del color [2]. A fines de 1970, aparecen los materiales compuestos polimerizables por radiación electromagnética, los cuales terminaron con los inconvenientes del mezclado. Al principio, se utilizaba una fuente de luz ultravioleta (365 nm) para proporcionar la energía necesaria, pero la poca profundidad de polimerización y los efectos secundarios llevaron a su sustitución por lámparas de luz visible (desde 427 hasta 491 nm), las que se utilizan actualmente y continúan desarrollándose [3]. Las innovaciones en este tipo de compuestos han sido y siguen siendo incesantes, lo que obliga a una continua actualización.

#### **I.2.Características de los compuestos en la actualidad.**

Las propiedades físicas, mecánicas y estéticas y el comportamiento clínico de los compuestos dependen de su estructura. Básicamente, las resinas dentales están compuestas de tres materiales químicamente diferentes: la matriz o fase orgánica, el relleno, matriz inorgánica o fase dispersa, y un agente de acoplamiento para unir el relleno a la resina orgánica. Este agente, en general, es una molécula con grupos silanos en un extremo y grupos de metacrilato en el otro.

La matriz orgánica de las resinas compuestas consiste en uno o más monómeros di o tri-funcionales; un sistema de iniciación de la polimerización por radicales libres, el cual, en general, en los materiales fotocurables es una alfa dicetona (por ejemplo, Camforquinona). Esta se utiliza en combinación con un agente reductor, una amina alifática o aromática terciaria. En los materiales de curado químico, el sistema iniciador de la polimerización es el peróxido de benzoilo, usado en combinación con una amina terciaria aromática. Además las resinas contienen un sistema estabilizador o inhibidor tal como hidroquinona, para maximizar la vida útil del producto durante el almacenamiento. Por último, algunas formulaciones contienen compuestos que absorben a longitudes de onda ultravioleta por debajo de 350 nm, tales como 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, para proporcionar estabilidad del color y eliminar los efectos que la luz UV puede tener sobre las aminas del sistema iniciador, lo que puede causar decoloración a mediano y largo plazo.

Los monómeros se pueden ver como la columna vertebral de la resina compuesta. El Bis-GMA, sigue siendo el monómero más utilizado para la fabricación de compuestos en la actualidad, ya sea solo o en combinación con uretanos dimetacrilatos, que constituye alrededor del 20% (v/v) de la resina compuesta [4]. Como regla general, se acepta que cuanto menor sea el peso molecular medio del monómero o de la combinación de monómeros, mayor es el porcentaje de contracción. Cuando la resina es altamente viscosa se diluye con otros monómeros de baja viscosidad (bajo peso molecular), por ejemplo, bisfenol A dimetacrilato (Bis-DMA), etilenglicoldimetacrilato, (EGDMA), trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA), metacrilato de metilo (MMA) [5,6]. Esto se hace para facilitar el proceso de fabricación y el manejo clínico.

La polimerización del material compuesto siempre implica un cierto grado de contracción, que depende del tipo matriz orgánica. En consecuencia, para reducir este efecto negativo, la industria dental ha probado una gran variedad de monómeros, incluyendo spiroortocarbonatos (SOC), que se expanden; combinaciones de sistemas de epoxi-poliol, los cuales muestran una contracción del 40% -50% menos in vitro que los sistemas tradicionales [7,8]; resinas basadas en siloxano-oxirano patentada por 3M-Espe [9] o el uso de moléculas de alto peso molecular tales como multietilenglicoldimetacrilatos y copolímeros que logran alcanzar el 90% y el 100% de conversión mediante.

La fase dispersa de las resinas consiste en un material de relleno inorgánico que determina las propiedades físicas y mecánicas del material compuesto. La naturaleza de la carga, cómo se obtiene y cuánto se añade es lo que determina en gran medida las propiedades mecánicas del material de restauración. Debido a que las partículas de relleno son incorporadas para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de la matriz orgánica, un objetivo fundamental es incorporar el mayor porcentaje posible de carga. La carga reduce el coeficiente de expansión térmica, el coeficiente de contracción durante la polimerización y, en general, provee radio-opacidad, mejora el manejo y las propiedades estéticas [10,11].

Las partículas que se utilizan como relleno varían ampliamente en su composición química, morfología y dimensiones. La carga principal es el dióxido de silicio; aunque también se emplean boro silicatos y silicatos de aluminio y litio. En muchos compuestos, el cuarzo es parcialmente reemplazado por partículas de metales pesados como el bario, estroncio, zinc, aluminio, circonio, que son radio-opacos. Actualmente la búsqueda se encuentra centralizada en materiales tales como metafosfato de calcio, que son menos duros que las partículas de vidrio y por lo tanto causan menos desgaste en el diente opuesto [12,13].

La nanotecnología permite el desarrollo de nuevas resinas compuestas, caracterizadas por contener partículas que miden aproximadamente 25 nm y agregados de aproximadamente 75 nm, las cuales pueden ser de partículas de zirconio/sílice o partículas de nanosílice. Los agregados son tratados con silanos para que se unan químicamente a la resina. Como el tamaño de las partículas es menor, las resinas hechas con este tipo de partículas dan a la restauración un mejor acabado, que se observa en la textura de la superficie, y la probabilidad de biodegradación del material con el tiempo se reduce. Esta tecnología ha alcanzado propiedades mecánicas lo suficientemente altas para que este tipo de materiales puedan usarse en piezas de los sectores anterior y posterior. Un inconveniente que se presenta es que, dado que las partículas son tan pequeñas no reflejan la luz; por lo que se combinan con partículas de mayor tamaño, con un diámetro medio dentro de longitudes de onda visibles de luz (es decir, del orden del micrón) lo que permite mejorar su performance óptica y actuar como sustrato [14,15].

Las resinas compuestas se han clasificado de diferentes maneras, para que sea más fácil a los profesionales odontólogos identificarlas y utilizarlos con fines terapéuticos. Una clasificación muy popular y detallada fue hecha por Willems et al [16] y sigue

vigente. Esta clasificación se basa en una serie de parámetros como el módulo de Young, el porcentaje (en volumen) de relleno inorgánico, el tamaño de las partículas principales, la rugosidad superficial y la tensión a la compresión. La misma se muestra en la Tabla I.1.

<b>Tipo de compuesto</b>	<b>Relleno</b>
Compuestos densificados -Medianamente cargados Ultrafinos Finos -Compactamente cargados Ultrafinos Finos	< 60 % en volumen. Partículas < 3 $\mu\text{m}$ . Partículas > 3 $\mu\text{m}$ . > 60 % en volumen. Partículas < 3 $\mu\text{m}$ . Partículas > 3 $\mu\text{m}$ .
Compuestos microfinos -Homogéneos -Heterogéneos	Tamaño promedio de partícula = 0,04 $\mu\text{m}$ .
Compuestos misceláneos	Mezcla de compuestos densificados y microfinos.
Compuestos tradicionales	Equivalente a lo que se denominan macro compuestos en otras clasificaciones.
Compuestos reforzados con fibras	Compuestos de uso industrial.

**Tabla I.1.** Clasificación de los compuestos (Willems, 1993 [16]).

### **I.3 Polimerización: importancia y fuentes.**

La completa polimerización del material está determinada por el grado de conversión de los monómeros a polímeros, lo que indica el número de grupos metacrilatos que han reaccionado entre sí durante el proceso de conversión. Los factores que influyen en el grado de conversión de los compuestos se muestran en la Tabla I.2.

La contracción que sufre el material compuesto durante el curado va desde 1,35% a 7,1%. Esto, junto con el estrés de curado, lleva a fallas de cohesión y adhesión con el

diente, las cuales, junto con el grado de conversión monómero-polímero son las causas principales de fracasos de las resinas compuestas de restauración [17,18].

<b>Factor</b>	<b>Repercusiones Clínicas</b>
<b>Tiempo de Curado</b>	Depende de: la intensidad de la luz, la profundidad de curado, el espesor de la resina, del curado a través de la estructura dental y la cantidad de carga.
<b>Color de la resina</b>	Compuesto en tonos más oscuros curan más lentamente y con menos profundidad que los tonos más claros.
<b>Temperatura</b>	Los materiales compuestos a temperatura ambiente curan completa y rápidamente.
<b>Espesor de la resina</b>	Los espesores óptimos son entre 1-2 mm.
<b>Tipo de carga</b>	Los microcompuestos son mas difíciles de curar que los muy cargados.
<b>Distancia entre la luz y la resina</b>	La distancia óptima es de menos de 1 mm, con la luz posicionada a 90 ° de la superficie del material compuesto.
<b>Calidad de la fuente de luz</b>	Se requiere una intensidad de aprox. 600 mW/cm <sup>2</sup> para asegurarse que 400 mW/cm <sup>2</sup> lleguen al material, si la restauración es en la zona posterior.
<b>Contracción durante la polimerización</b>	Depende de la cantidad de la fase orgánica.

**Tabla I.2.** Factores que influyen en el proceso de polimerización de la resina compuesta.

La contracción depende únicamente de la matriz orgánica y, por lo tanto, del número de reacciones que tienen lugar. La contracción aumenta con el grado de conversión y disminuye al aumentar el peso molecular de monómero. Los fabricantes tratan de desarrollar fuentes de luz con las que se logre la máxima conversión y el menor estrés por curado, ya que esto ayuda a mejorar los resultados funcionales y estéticos de los materiales compuestos, usando lámparas de "arranque suave"

(halógenas, convencionales o de alta intensidad, o LEDs), que aumentan la intensidad de la luz poco a poco, lo que es muy útil para reducir la contracción compuestos [19].

Hoy en día, hay disponibles un gran número de fuentes para la fotoiniciación de las resinas compuestas: lámparas halógenas, lámparas de arco de plasma, láser y LED. Las más utilizadas son las lámparas halógenas y los LEDs. Esto últimos son una alternativa promisoría para los materiales dentales de fotocurado. Su uso en odontología se ha discutido desde que los diodos azules fueron desarrollados en la década del 90. Las investigaciones demostraron que a una intensidad de  $100 \text{ mW/cm}^2$ , la profundidad de polimerización y el rango de conversión de monómero de la resina son significativamente mejores con un LED que con una lámpara halógena.

Las lámparas LED que están comercialmente disponibles hoy en día son muy similares en potencia a las lámparas halógenas: cerca de  $755 \text{ mW/cm}^2$ . Los estudios demuestran que la calidad de la luz de curado no se debe exclusivamente a la intensidad de la luz, sino que también hay que tener en cuenta la absorción del sistema iniciador, por lo que el espectro emitido es un factor determinante en el desempeño de una lámpara de polimerización. Por ejemplo, la curva de absorción de la Camforquinona cubre un rango de 360 a 520 nm, con un pico a 464 nm. El espectro de emisión óptimo de una fuente de polimerización para resinas que contengan este fotoiniciador, por lo tanto, se encuentra entre 440 y 480 nm. En las unidades convencionales de curado el 95% de la luz es emitida en longitudes de onda entre 400 nm y 510, mientras que el 95% del espectro emitido por un LED azul se encuentra entre 440 y 500 nm con un pico a 465 nm, idéntica al pico de la Camforquinona, por lo que es más probable que un fotón emitido por una lámpara de polimerización LED sea absorbido por la Camforquinona que uno emitido por una lámpara halógena.

#### **I.4 Factores que influyen en la elección de un compuesto. Consideraciones clínicas**

##### **I.4.1 Posición de la cavidad**

La naturaleza de los trabajos de restauración, en términos de su ubicación y tamaño, es determinante en la elección de un material u otro. Para los rellenos que requieran un alto rendimiento mecánico, el compuesto más adecuado es aquel que cuente con la mayor carga inorgánica, en el caso del sector posterior debe ser de radio-opaco.

Las restauraciones en los dientes anteriores son estéticamente más exigente, por lo que en estos casos se indican compuestos con otras propiedades: buen pulido, opacidad

propicia para un look natural o fluorescencia. El pulido depende del tamaño de las partículas por lo que los compuestos con cargas submicrónicas o nanopartículas son ideales. Para las lesiones cervicales, tanto en la parte posterior como en la región anterior, los mejores rellenos son los de materiales altamente pulidos con el fin de evitar la acumulación de placa en ellos, además, el material también debe responder bien a la flexión.

#### I.4.2 Requisitos estéticos

En ocasiones, los materiales compuestos están destinados principalmente para resolver un problema estético más que un problema funcional: tratamiento de dismorfias o decoloraciones, cierre de diastemas o camuflaje de malposiciones dentales, y otras veces las exigencias estéticas se añaden a las mecánicas: grandes lesiones de caries en los dientes anteriores o traumatismos dentales en la cara anterior del diente.

En consecuencia, debe considerarse la posibilidad de incorporar otros componentes a los materiales compuestos que faciliten el tratamiento y, a veces den lugar a productos especiales. En primer lugar, el papel de la opacidad del material debe ser resaltado. Algunos materiales se presentan como "universales", lo que significa que pueden ser usados tanto en el sector anterior como en el sector posterior, y los cuales se pueden utilizar sin necesidad de añadir ningún otro producto. También es común ver presentaciones de compuestos que contienen un material estándar y un material más opaco. Su uso elimina la transparencia del diente, que luego tiene que ser reproducido artificialmente a través de una combinación de materiales, en este caso un compuesto misceláneo, que cubra al material opaco y por último una fina lámina de compuesto microfino: las diferentes composiciones de las capas sucesivas logran un tipo de reflexión y refracción de la luz que incide sobre el diente y lo cual mejora su aspecto final y se aproxima al de los dientes naturales. En el polo opuesto, los compuestos translúcidos son útiles para la reproducción de los bordes incisales de pacientes jóvenes. Se utilizan resinas tintes con colorantes intensos para mejorar el efecto estético final de la restauración, cuyo objetivo es reproducir las características morfológicas o cromáticas específicas de cada paciente, tales como manchas blancas, fisuras, etc, pero hay que recordar que su uso debe ser mínimo: pequeñas cantidades y ubicadas debajo de la superficie (siempre cubierta por otro compuesto, generalmente microfino), de modo que su utilización en la restauración no sea perceptible [21].



Materiales compuestos especiales para blanqueado de dientes merecen una mención especial. Cuando un diente requiere un tratamiento de blanqueamiento, esto se debe a que están más o menos descoloridos. Después del blanqueo, la percepción del color puede haber mejorado, pero el tono final es diferente al de los tonos más habituales. Esto ha llevado a la creación de fórmulas especiales para estas situaciones, aunque no están disponibles para todos los materiales compuestos en el mercado [22,23].

### **I.5 Objetivos**

El objetivo específico de la tesis fue el estudio de sistemas fotopolimerizables que resulten apropiados para el desarrollo de materiales dentales. Los materiales de obturación de uso en odontología presentan inconvenientes que aún no han sido resueltos. La contracción del material durante la polimerización, su baja resistencia al desgaste y problemas asociados a la biocompatibilidad ha impulsado la búsqueda de nuevas formulaciones y motivan la continua investigación en el área. Las tareas de investigación tienen como objetivo el fortalecimiento y crecimiento de la capacidad autóctona de producción de conocimiento en lo relativo a la preparación y caracterización de sistemas fotopolimerizables cargados. En particular, se apunta a desarrollar materiales compuestos que fotopolimericen rápidamente (20-40 s), en espesores relativamente gruesos (2-3 mm) mediante el uso de diferentes sistemas fotoiniciadores. Además, se aspira a expandir el nivel de conocimiento sobre las cargas utilizadas en la preparación de este tipo de materiales: nuevos tipos de cargas, materiales nanocompuestos y materiales híbridos orgánico-inorgánicos.

### **I.6 Referencias**

1. R.L. Bowen; Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations; The Journal of the American Dental Association; 1963, Vol. 66, pp 57–64.
2. Y. Kinomoto, M.Torii, F. Takeshige, S. Ebisu; Comparison of polymerization contraction stresses between self-and light-curing composites; Journal of Dentistry; 1999, Vol 27, pp 383–389.

3. N. Hofmann, B. Hugo, B. Klaiber; Effect of irradiation type (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise, and hardness; *European Journal of Oral Science*; 2002; Vol 110, pp 471–479.
4. C.J.E. Floyd, S. H. Dickens; Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems; *Dental Materials*; 2006, Vol 22, pp 1143–1149.
5. S. G. Pereira, R. Osorio, M. Toledano, M. A. Cabrerizo-Vílchez, T. G. Nunesa, S. Kalachandra; Novel light-cured resins and composites with improved physicochemical properties; *Dental Materials*; 2007, Vol 23, pp 1189-1198.
6. H. Lu, J. W. Stansbury, J. Niec, K. A. Berchtold, C. N. Bowman; Development of highly reactive mono-(meth)acrylates as reactive diluents for dimethacrylate-based dental resin systems; *Biomaterials*; 2005, Vol 26, pp 1329–1336.
7. N. B. Cramer, C. L. Couch, K. M. Schreck, J.A. Carioscia, J. E. Boulden, J. W. Stansbury, C.N. Bowman; Investigation of thiol-ene and thiol-ene–methacrylate based resins as dental restorative materials; *Dental Materials*; 2010, Vol 26, pp 21–28.
8. S. E. Kasprzak, B. Martin, T. Raj, K. Gall; Synthesis and thermomechanical behavior of (qua)ternary thiol-ene(/acrylate) copolymers; *Polymer*; 2009, Vol 50, pp 5549–5558.
9. D.A. Tilbrook, R.L. Clarke, N.E. Howle, M. Braden; Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I; *Biomaterials*; 2000, Vol 21, pp 1743-1753.
10. I. Sideridou, D. S. Achilias, A.E. Kyrikou; Thermal expansion characteristics of light-cured dental resins and composites; *Biomaterials*; 2004, Vol 25, pp 3087-3097.
11. H. Lu, J.W. Stansbury, C.N. Bowman; Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites; *Dental Materials*; 2004, Vol 20, pp 979–986.
12. Y. Tanimoto, T. Kitagawa, M Aida, N Nishiyama; Experimental and computational approach for evaluating the mechanical characteristics of dental composite resins with various filler sizes; *Acta Biomaterial*; 2006, Vol 2, pp 633-639.
13. A. Visvanathan, N. Ilie, R. Hickel, K. Kunzelmann; The influence of curing times and light curing methods on the polymerization shrinkage stress of a

- shrinkage-optimized composite with hybrid-type prepolymer fillers; *Dental Materials*; 2007, Vol 23, pp 777-784.
14. N. Moszner, S. Klapdohr; Nanotechnology for dental composites; *International Journal of Nanotechnology*; 2004, Vol 1, 130-150.
  15. J. W. Kim, L. U. Kim, C. K. Kim; Size Control of Silica Nanoparticles and Their Surface Treatment for Fabrication of Dental Nanocomposites; *Biomacromolecules*; 2007, Vol 8, pp 215-222.
  16. G. Willems, P. Lambrechts, M. Braem, J. P. Celis, G. Vanherle; A Classification of dental composites according to the morphological and mechanical characteristics; *Dental Materials*; 1992, Vol 8, pp 310-319.
  17. T. Yamamoto, A. Nishide, M. V. Swain, J. L. Ferracane, R. L. Sakaguchi, Y. Momoi; Contraction stresses in dental composites adjacent to and at the bonded interface as measured by crack analysis; *Acta Biomaterialia*, 2011, Vol 7, pp 417–423.
  18. S. Hahnel, S. Schultz, C. Trempler, B. Ach, G. Handel, M. Rosentritt; Two-body wear of dental restorative materials, *Journal of the Mechanical behaviour of Biomedical materials*, article in press.
  19. M. Rosin, A. D. Urban, C. Gartner, O. Bernhardt, C. Splieth, G. Meyer; Polymerization shrinkage-stain and microleakage in dentin-bordered cavities of chemically and light-cured restorative materials; *Dental Materials*, 2002, Vol 18, pp 521-528.
  20. Y. Chen, J. L. Ferracane, S. A. Pahl; Quantum yield of conversion of the photoinitiator camphorquinone; *Dental Materials*; 2007, Vol 23, pp 655-664.
  21. Y. Lee, B. Yu, S. Lee, M. Cho, C. Lee, H. Lim; Shade compatibility of esthetic restorative materials-A; *Dental Materials*; 2010, Vol 26, pp 1119–1126.
  22. O. Polydorou, J. S. Monting, E. Hellwig, T.M. Auschill; Effect of in-office tooth bleaching on the microhardness of six dental aesthetic restorative materials; *Dental Materials*; 2007, Vol 23, pp 153–158.
  23. T. Attin, C. Hannig, A. Wiegand, R. Attin; Effect of bleaching on restorative materials and restorations-a systematic review; *Dental Materials*, 2004, Vol 20, pp 852–861.

Capítulo II: Materiales y métodos.

**II. 1 Materiales**

**II.1.1 Resinas Dentales**

Las resinas utilizadas en este estudio fueron de dos tipos, según sus propiedades y sobre todo su viscosidad: monómeros base y monómeros diluyentes.

**A) Monómeros base**

Uno de los monómeros base más utilizado es el Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)fenil]propano) al que se lo conoce comúnmente como bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato o Bis-GMA, el cual es un líquido viscoso a temperatura ambiente, con una pureza del 90% p/p y un pH comprendido entre 6,8 y 7,2. Para facilitar su conservación y evitar posibles reacciones por radicales libres, el mismo cuenta con el agregado de 6 ppm de hidroquinona.

También se utilizó Bis-EMA (2,2-bis[4-(2-metacriloxietoxi)fenil]propano, que tiene básicamente la misma estructura que el Bis-GMA pero no contiene grupos –OH, lo que lo convierte en aprótico. El fabricante describe este producto como una resina de 98 % de pureza y un pH entre 4,5 y 7,2.

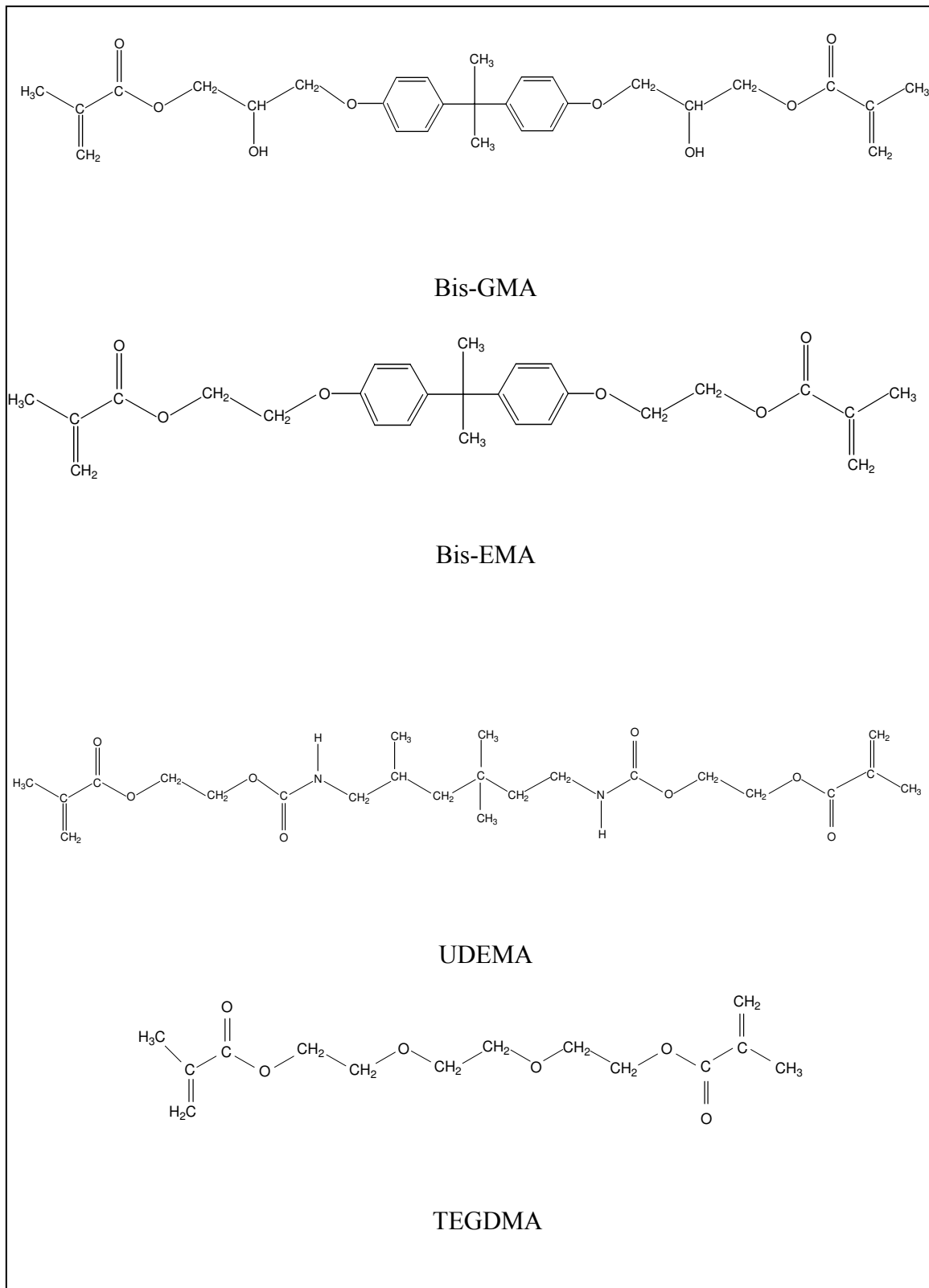
El tercer monómero utilizado en el desarrollo de esta tesis fue 1,6-bis (metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano (UDEMA), el cual es un líquido viscoso a temperatura ambiente y tiene una pureza del 96,6 %, un remanente de HEMA del 0,6% y un porcentaje de acidez de 0,2.

Todos estos monómeros (Figura II.1) son producidos por Esstech, Essington (Origen USA).

**B) Monómero diluyente**

Como monómero diluyente se utilizó trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA), producido por Sigma-Aldrich, es un líquido a temperatura ambiente (punto de ebullición: 162 °C) con una pureza del 95%, peso molecular 286,33, y densidad 1,072 g/ml. Para facilitar su conservación y evitar posibles reacciones por radicales libres, el mismo cuenta con el agregado de 0,008 % de hidroquinona.

Los monómeros bases así como el monómero diluyente fueron utilizados sin purificación previa.



**Figura II.1.** Estructura de los monómeros base y diluyente utilizados.

### **II.1.2 Otros reactivos**

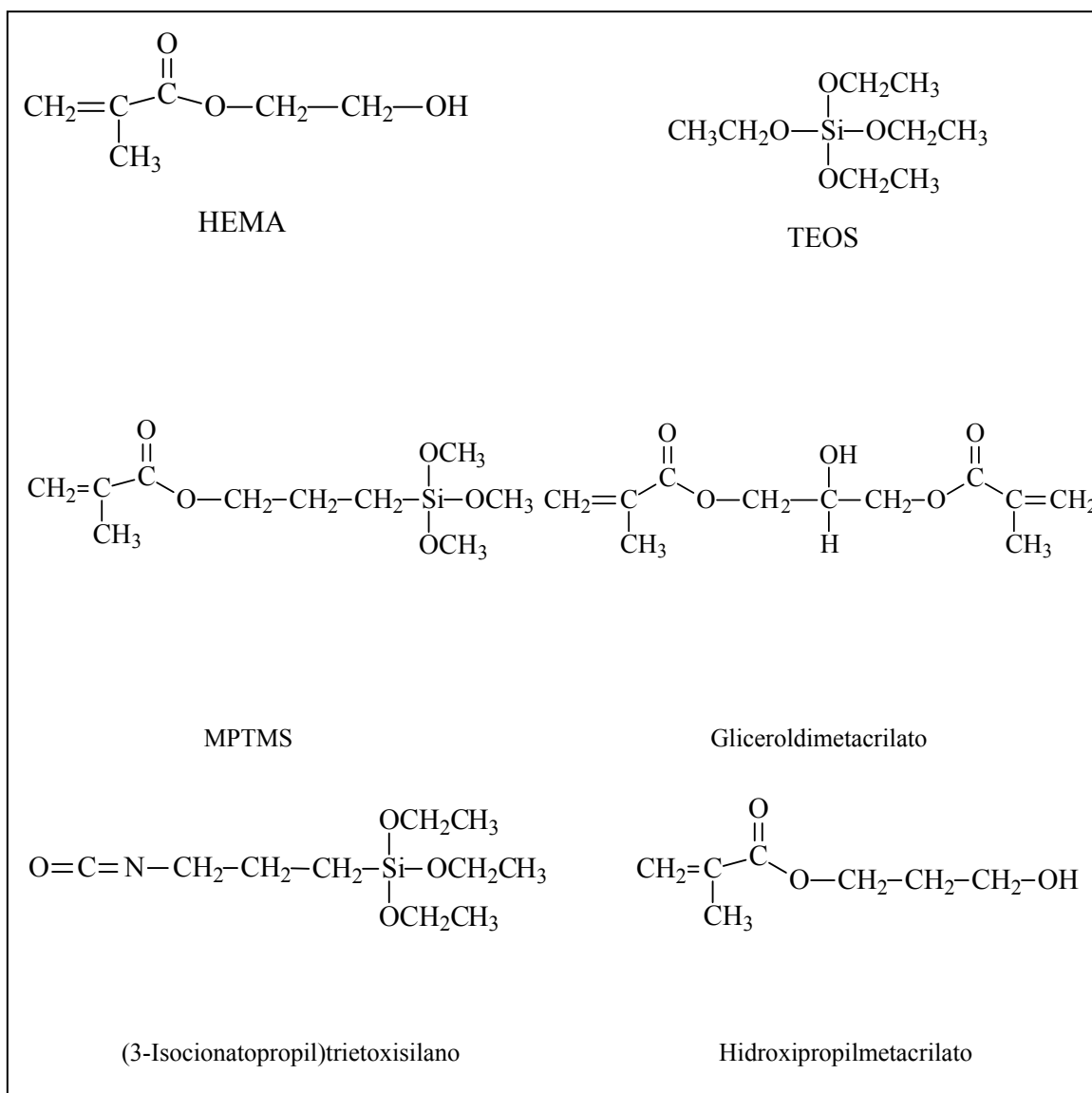
Para la síntesis de partículas prepolimerizadas se utilizaron los siguientes reactivos:

- 2-Hidroxiethylmetacrilato (HEMA), Fluka, PM 130,15. Líquido incoloro a temperatura ambiente, de pureza mayor al 97 %, densidad 1,452-1,454 g/ml a 20 °C.
- Tetraetilortosilicato (TEOS), Aldrich, PM 208,33. Líquido incoloro a temperatura ambiente,  $n_D^{20} = 1,382$ , pureza 98 %, índice de refracción 1,382, densidad 0,933 g/ml a 20 °C.
- Peróxido de benzoilo (BPO), como iniciador.
- HCl. P.a. Merck

Para la síntesis silanos alargadores de cadena se utilizó:

- Hidroxipropilmetacrilato, el cual se encuentra como una mezcla al 97 % con hidroxisopropilmetacrilato. Es de marca Aldrich, su peso molecular es 144,17 y es un líquido transparente a temperatura ambiente, Figura II.2.
- (3-isocianatopropil)triethoxisilano, Aldrich, de peso molecular 247,36, líquido transparente a temperatura ambiente, de punto de ebullición 283 °C, Figura II.2.
- Gliceroldimetacrilato, Aldrich, el cual se encuentra como una mezcla de isómeros al 85 %, su peso molecular es 228,24 y es un líquido incoloro a temperatura ambiente. El catalizador usado fue dibutillaurato.

Para la modificación de las partículas de sílice se utilizó el trialkoxisilano 3-(metacriloxipropil)trimetoxisilano (MPTMS) como agente modificador, el cual es producido por Sigma-Aldrich, marca Fluka, con un peso molecular de 248,35. Es un líquido a temperatura ambiente (punto de fusión: -48 °C y punto de ebullición: 190 °C) y su densidad es de 1,045 g/ml. Se usaron n-propilamina, anhídrido maleico y ácido acético como catalizadores, y además el anhídrido maleico también se probó como agente modificador.



**Figura II.2.** Estructura de los reactivos utilizados en las síntesis y en la modificación de partículas.

### Solventes

- THF. P.a. Merck
- Acetonitrilo Merck. 99,5% densidad comprendida entre 0,782-0,783 g/ml.
- Etanol absoluto. P.a. Merck.
- c-Hexano. P. a. Merck
- Isopropanol P. a. Merck
- Acetona. P. a. Merck

### II.1.3 Sistema iniciador

Para la polimerización de las resinas se utilizaron diferentes iniciadores: CQ y DMPA. El uso de CQ requiere la utilización de una cantidad equimolar de amina terciaria.

#### A) Fotoiniciadores

Camforquinona (CQ) 97% Aldrich, PF: 197 °C, PM: 166,22, sólido de color amarillo a temperatura ambiente (Figura II.3).

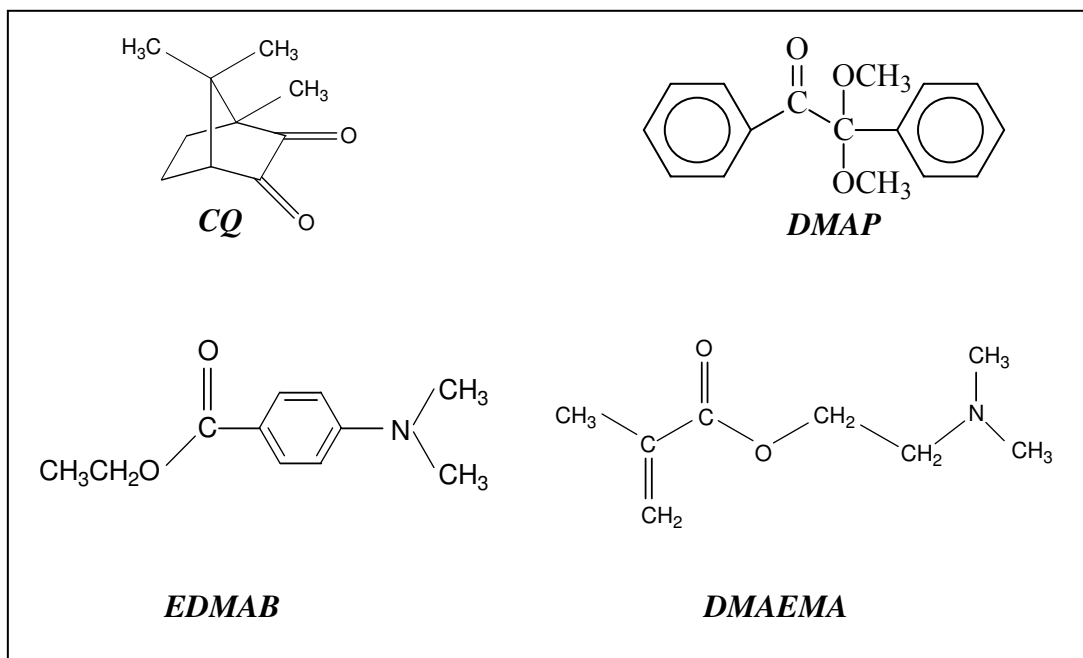
$\beta$ -Dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), marca Aldrich, 99 % pureza, PM: 256,3,  $\epsilon = 265 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , sólido blanco a temperatura ambiente (Figura II.3).

#### B) Aminas como coiniciadores

Las aminas utilizadas como agente reductor fueron las siguientes:

Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA), Aldrich, 98%, es un líquido a temperatura ambiente, de PE: 182-192 °C, PM 157,22.

Etil-4-dimetilaminobenzoato (EDMAB) Aldrich 98%, PM: 193,259, blanco, estado físico: sólido, PF: 88 °C (Figura II.3).



**Figura II.3.** Estructura de los sistemas iniciadores.



#### **II.1.4 Cargas (o refuerzos)**

- 1) Sílica fumante Aerosil OX 50, Degussa producida por hidrólisis a la llama de clorosilanos. Diámetro promedio de partícula de 50 nm, con una distribución de tamaño en el rango de 10 nm hasta 80 nm en diámetro, y un área superficial de  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  aproximadamente. Fórmula molecular:  $\text{SiO}_2$ . Apariencia: polvo blanco.
- 2) Montmorillonita de tamaño nanométrico, modificada comercialmente para ser usada en sistemas orgánicos, Claytone APA, Southern Clay Products, INC.

#### **II.1.5 Resina comercial**

Con el objetivo de tener un parámetro de comparación de los materiales desarrollados en la tesis, se prepararon muestras con una resina comercial para las medidas de fotopolimerización y ensayos mecánicos. La resina comercial utilizada fue: Prodigy A3, Kerr, Lote 306668, Origen: USA.

#### **II.1.6 Fuentes de fotocurado**

Las fuentes de curado se seleccionaron de manera de obtener el mayor solapamiento posible entre el espectro de absorción del iniciador con el espectro de emisión de la lámpara. Existen muchas alternativas comerciales, pero las más eficientes y modernas son aquellas en las que se emplean uno o más LED visibles, cuyo espectro de emisión obtiene el máximo de superposición con el de distribución de absorción del fotoiniciador en particular.

##### ***Fuente de luz comercial***

La fuente de luz comercial empleada para curar las resinas fue una unidad LED Ultralume, Ultradent USA, con un rango de longitudes de onda entre 410 y 520 nm. El espectro de emisión fue medido con un CVI-monocromador cuyo fotodetector es de silicio. La potencia de esta lámpara se midió con un sensor medidor de potencia y las medidas fueron confirmadas con un actinómetro químico de ferrioxalato de potasio, el cual es recomendado para el rango de 253-577 nm. La intensidad de la lámpara comercial es de 518 mW.

### ***Fuentes de luz de intensidad variable***

Las fuentes de luz empleadas fueron construidas con Diodos de Emisión de Luz y diseñadas teniendo en cuenta la máxima superposición entre la irradiancia espectral de la unidad de curado y la distribución del coeficiente de absorción molar de cada fotoiniciador en particular. Dentro de estas fuentes de intensidad variables se emplearon dos tipos de lámparas dependiendo del tiempo de uso requerido en cada ensayo.

Las LEDs se montaron sobre un sustrato de BeO que está sujeto a una fuente TO-66, Figura II.4. Como el dispositivo es plano, se alcanza un perfecto contacto entre la LED y la muestra. Esto asegura que la muestra recibe todos los fotones irradiados por la LED.



**Figura II.4.** Diagrama esquemático de la LED montada sobre un sustrato de BeO. El diámetro del área irradiada es igual al diámetro de la muestra. Como el dispositivo es delgado se alcanza un perfecto contacto con la muestra, y ésta recibe todos los fotones irradiados por la LED.

### ***Lámpara para tiempos inferiores a 6 minutos con una emitancia máxima centrada en 470 nm***

Esta fuente de luz fue construida con Diodos de Emisión de Luz con su emitancia centrada a 470 nm (LED, OTLH-0090-BU, Optotech. Inc) para polimerizar las resinas que contienen CQ como fotoiniciador. Esta unidad solo puede ser operada por cortos períodos (no pudiendo ser el tiempo mayor a 6 minutos). El espectro de emisión de la fuente fue medido con un CVI-monocromador calibrado (Digikrom 480) el que fue desarrollado para trabajar en el rango comprendido entre 430-520 nm. La intensidad del LED fue fijada según la necesidad de cada ensayo mediante la variación del voltaje eléctrico a través de un semiconductor. La irradiancia total de los LEDs se midió con un sensor medidor de potencia (PDA 155, Thorolabs Inc, NY, USA). Estas medidas fueron confirmadas también con un actinómetro químico de ferrioxalato de potasio, el cual es

recomendado para el rango de 253-577 nm. Resultados de las intensidades:  $W_1=8,5$  mW,  $W_2=19,5$  mW,  $W_3= 29,5$  mW.

***Lámpara para tiempos inferiores a 6 minutos con una emitancia máxima centrada en 365 nm***

Para el caso de la DMPA como fotoiniciador, la fuente de luz se construyó con Diodos de Emisión de Luz con su emitancia centrada a 365 nm (OTLH-0360), ya que la DMPA tiene su pico máximo de absorción en 365 nm. La intensidad del LED fue fijada según la necesidad de cada ensayo mediante la variación del voltaje eléctrico a través de un semiconductor. El espectro de emisión de la fuente de luz LEDs fue medido con un CVI-monocromador calibrado (Digikrom 480) y un fotodetector de Si. El valor absoluto de la intensidad de la luz de la fuente será medido en breve con un actinómetro químico de ferrioxalato de potasio, el cual es recomendado para el rango de longitud de onda de 253-577 nm. Resultados de las intensidades:  $W_1=88$  mW,  $W_2=155$  mW,  $W_3=200$  mW.

***Lámpara para trabajar en forma continua con una emitancia máxima centrada en 470 nm***

La fuente de luz empleada en reemplazo de la lámpara comercial fue realizada con LED Luxeon DS45 (Philips) la cual funciona de forma continua y también tiene su emitancia centrada a 470 nm para los casos que se utiliza la CQ como fotoiniciador. El espectro de emisión fue medido con un CVI-monocromador calibrado (Digikrom 480) el que fue desarrollado para trabajar en el rango comprendido entre 430-520 nm. La intensidad del LED fue fijada según la necesidad de cada ensayo mediante la variación del voltaje eléctrico a través de un semiconductor. La irradiancia total de los LEDs se midió con un sensor medidor de potencia (PDA 155, Thorolabs Inc, NY, USA). Estas medidas fueron confirmadas también con un actinómetro químico de ferrioxalato de potasio, el cual es recomendado para el rango de 253-577 nm. Resultados de las intensidades:  $W_1=117$  mW,  $W_2= 344$  mW,  $W_3= 427,5$  mW.

Las unidades LEDs de alta intensidad consisten en un arreglo de múltiples LEDs las cuales no están preparadas para operar de forma continua durante tiempos prolongados (alrededor de 3000 segundos). Contrariamente, la simple geometría de las fuentes para formar una sola LED permite repetir las condiciones de irradiación en diferentes especímenes de muestras. Además, pueden ser operadas de manera continua y las

intensidades de trabajo pueden ser fácil y precisamente seleccionadas por la variación del voltaje eléctrico a través de un semiconductor. Desafortunadamente, los beneficios descritos están acompañados con una baja irradiancia comparada con la alta intensidad de las LEDs usadas en la práctica dental. La principal consecuencia es que la escala de tiempo debe ser reducida.

## **II. 2 Métodos**

### **II. 2.1 Ensayos mecánicos**

#### *Flexión en tres puntos*

Las propiedades elásticas se calculan en términos de los valores máximos de tensión y deformación que tiene lugar en el área externa de la probeta. El ensayo de flexión presenta algunas ventajas sobre el de tracción. Una de ellas es que para pequeños desplazamientos, las deformaciones reales son lo suficientemente grandes como para ser medidas con precisión.

El principio del ensayo es la medición simultánea de la carga aplicada y de la deformación inducida a una velocidad de desplazamiento uniforme. En este ensayo se coloca la muestra sobre dos soportes y se carga en el punto medio, resultando en un sistema solicitado en flexión en tres puntos (3PB).

Las propiedades mecánicas de las probetas se calculan a partir de las curvas de carga vs. desplazamiento, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$E_b = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (\text{II. 1})$$

$$\sigma_b = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (\text{II. 2})$$

donde:  $\sigma_b$  = tensión en la cara sometida a tracción evaluada en el punto medio.

$E_b$  = módulo en flexión.

$d$  = espesor de la probeta.

$L$  = distancia entre apoyos (span).

$b$  = ancho de la probeta.

$P$  = carga máxima.

$m$  = pendiente inicial de la porción recta de la curva carga-desplazamiento.

Las probetas usadas en este trabajo se obtuvieron por polimerización en moldes de teflón con dimensiones recomendadas por la Norma ISO 4049:2000 (E) para materiales dentales. Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos servohidráulica marca Instron 8501, se utilizó la celda de carga de 500 N y la velocidad transversa fue 1mm/min.

### *Compresión uniaxial*

En esta modalidad de ensayo se suprime la fractura frágil, ya que los defectos intrínsecos del material ven inhibida su capacidad de propagar, y en consecuencia deforman. Los ensayos en compresión se realizaron en una máquina universal de ensayos servohidráulica marca Instron 8501, en todos los casos se utilizó una velocidad de cabezal de 1 mm/min. y la celda de carga utilizada fue 30 KN. Las probetas cilíndricas se obtuvieron por polimerización en moldes de teflón. Se obtuvieron curvas de carga vs. desplazamiento que luego se convirtieron en tensión verdadera vs. deformación suponiendo que la deformación tuvo lugar a volumen constante. Bajo esta suposición:

$$A_0 h_0 = Ah \quad (\text{II. 3})$$

donde A y h son, respectivamente, el área y la altura de la probeta, el subíndice 0 representa las condiciones iniciales. Entonces, suponiendo que la deformación que sufre la probeta es la correspondiente al desplazamiento del cabezal ( $\epsilon$ ), las áreas puntuales se calculan según la siguiente relación:

$$h = h_0 - \epsilon \quad A = \frac{A_0}{1 - \frac{\epsilon}{h_0}} \quad (\text{II. 4})$$

Entonces, se calculó la tensión verdadera y la deformación como:

$$\sigma_{\text{verdadera}} = \frac{c \arg a}{A} \quad \epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{II. 5})$$

### *Análisis Dinámico Mecánico (DMA)*

En un análisis mecánico diferencial, la respuesta, deformación ( $\epsilon$ ), de un material a una excitación periódica, se mide mediante un transductor. Para una excitación sinusoidal forzada a una frecuencia fija, la tensión y la deformación vienen dadas por:

$$\text{deformación, } \varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{II. 6})$$

$$\text{tensión, } \sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{II. 7})$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular y  $\delta$  es el ángulo que mide el desfase entre la tensión y la deformación.

Los resultados que se obtienen de los ensayos son: el módulo complejo,  $E^* = E' + E''$ , donde  $E^*$  es el módulo complejo,  $E'$  es la parte real o elástica del módulo, que es una medida de la energía almacenada elásticamente y  $E''$  es la parte imaginaria o módulo de pérdida, que representa la pérdida de energía por disipación viscosa.

La tangente del ángulo de desfase ( $\tan \delta$ ) es la relación entre  $E''$  y  $E'$ , se define como:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{II. 8})$$

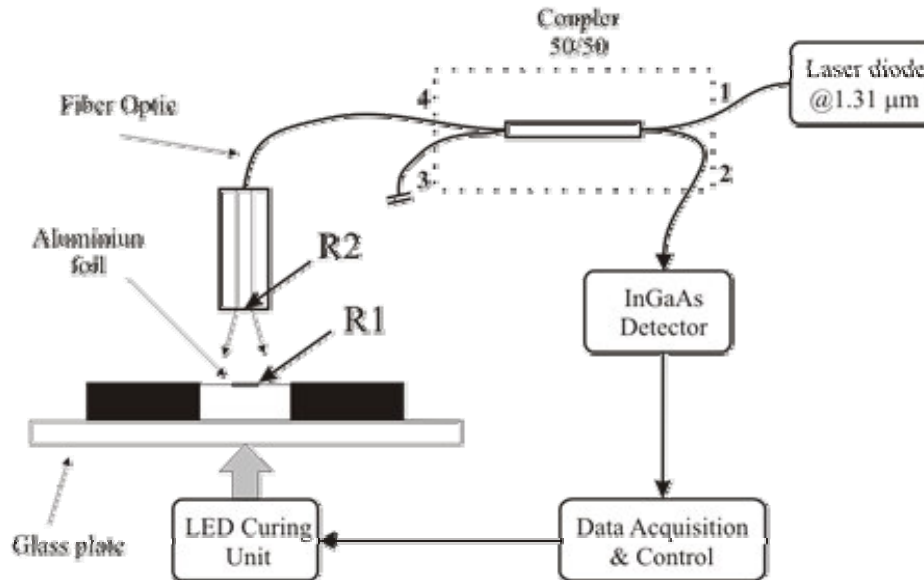
La  $\tan \delta$  es una medida de la relación entre la energía disipada como calor respecto de la máxima energía almacenada en el material y representa la amortiguación del mismo.

Se utilizó un analizador dinámico mecánico Perkin Elmer, modelo DMA 7e. Los ensayos se llevaron a cabo con barrido de temperatura, con un sistema de medición en flexión en tres puntos. Las cargas dinámicas y estáticas fueron 500 y 1000 KPa, respectivamente. La frecuencia de oscilación se fijó en 1 Hz y la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min., todos los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno.

## **II. 2.2 Ensayo de contracción**

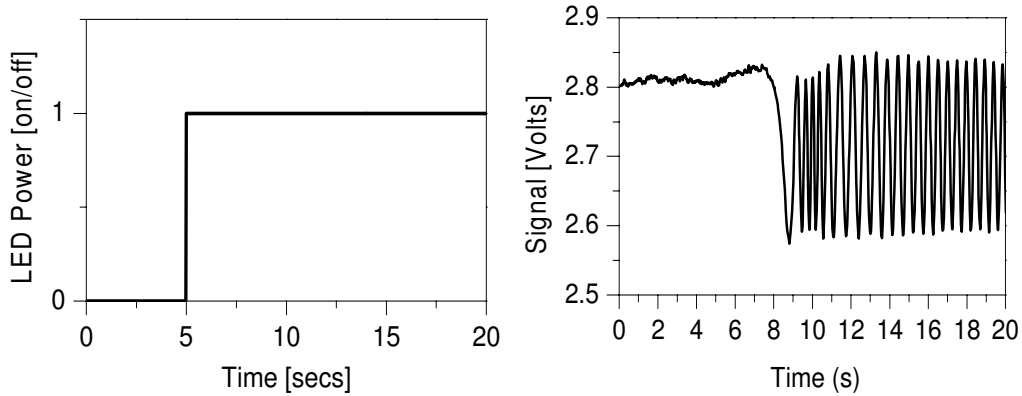
El uso de monómeros multifuncionales curados con luz visible usados en la formulación de los materiales estudiados en esta tesis, para aplicación en odontología, presentan como desventaja que contraen durante la polimerización, causando tensiones residuales y despegue en la interfaz entre el material y el diente. Por lo tanto la reducción de la contracción de los materiales es un paso muy importante en investigaciones de biomateriales. Por lo cual se trabajó en conjunto con del Dr. Gustavo Arenas, el cual desarrolló durante su tesis doctoral un sensor de fibra óptica basado en un esquema interferométrico tipo Fizeau, con el cual se realizaron los estudios de

contracción durante la fotopolimerización. Un esquema del mismo se muestra en la Figura II.5.



**Figura II.5.** Esquema del sensor interferométrico del tipo Fizeau utilizado en las medidas de contracción.

El sensor, constituido por un extremo de fibra en sí mismo, ilumina la muestra con una radiación coherente de una cierta longitud de onda, se utiliza como fuente coherente del interferómetro un láser diodo de  $1,31 \mu\text{m}$  (Mitsubishi 725B8F), formando una cavidad interferente. De la evolución de esa cavidad, la distancia entre la cara de la fibra ( $R_2$ ) y la muestra, se obtiene una señal formada por “picos” o “franjas de interferencia” en función del tiempo de las que se obtiene el perfil de contracción, Figura II.6. La superficie reflectora está constituida por una muy pequeña pieza ( $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ) de una fina lámina de aluminio  $R_1$  que se coloca sobre la muestra.



**Figura II.6.** Franjas de interferencias que se detectan durante las medidas de contracción.

Para preparar la muestra se coloca un anillo de goma de diámetro interior igual a 10 mm pegado a una placa de vidrio, en cuyo interior se coloca la muestra, y sobre la cual se deposita el papel de aluminio. El extremo de fibra óptica se alinea en paralelo a la lámina de reflexión con una separación inicial de menos de  $100\ \mu\text{m}$ . Cuando el sistema se estabiliza se comienza la adquisición de datos, y se debe encender cinco segundos después el LED que inicia la fotopolimerización. Las medidas se realizaron en muestras de 1 y 2 mm de espesor. Al final del ensayo se recupera la probeta y se mide el espesor con una precisión de  $\pm 2\%$  con un micrómetro de precisión. El espesor de la muestra inicial,  $L_0$ , se calcula como la suma del espesor de la medida inmediatamente después de la prueba y el  $\Delta L$ , medido desde el registro de interferograma, ya que la separación entre dos máximos de intensidad corresponden a dos interferencias consecutivas y ocurren a  $\Delta L = \lambda/2$  o sea  $0.655\ \mu\text{m}$ . Las muestras fueron irradiadas a 320 s, y la adquisición de datos continuó con la unidad de LED desactivado para completar el 600 s período experimental.

La ventaja de utilizar este método es que se trata de un método “intrínsecamente auto-calibrado”. No requiere contrastar con ningún patrón dado que la distancia entre picos es  $\lambda/2$ .

### **II. 2.3 Absorción de agua**

La absorción de agua se determinó gravimétricamente, para lo cual se prepararon probetas circulares de 1 mm de espesor y 13 mm de diámetro según especificaciones ADA N° 27, basada en materiales cargados. Las probetas se iluminaron por ambas caras



durante 60 s, luego se sometieron a poscurado en estufa a 130 °C durante una hora, para evitar la migración de monómero residual. El ensayo se realizó a temperatura controlada, 42°C. Las muestras se sumergieron en agua y se extrajeron a tiempos predeterminados, se secaron con papel de filtro para remover el exceso de líquido superficial y luego se pesaron en una balanza analítica. La cantidad de agua absorbida se expresa según:

$$m(\%) = \left( \frac{(m_w - m_0)}{m_0} \right) * 100 \quad (\text{II.9})$$

donde  $m_w$  y  $m_0$  son los pesos de la muestra húmeda y seca respectivamente (gramos).

## **II. 2.4 Microscopias**

### *Microscopia Electrónica de Barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy)*

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite obtener imágenes de gran resolución y profundidad de campo, con una calidad tridimensional de una región microscópica de la superficie de una muestra. Obtener imágenes de alta resolución y profundidad de campo, significa que se pueden examinar características espacialmente cercanas en la muestra a una alta magnificación, y que se pueda enfocar a la vez una gran parte de la muestra. Un haz de electrones de 5 a 10 nm de diámetro barre la superficie y la interacción del haz con la muestra produce una serie de fenómenos: dispersión o absorción de electrones, emisión de rayos X o luz visible. Cualquiera de estas señales puede ser medida continuamente por métodos adecuados y permite reconstruir electrónicamente la imagen de la superficie de la muestra. El tipo de haz de electrones usado determina la resolución, que será mayor cuanto mayor es el voltaje de aceleración utilizado.

Se observaron las superficies de fractura de las probetas utilizadas luego del ensayo de flexión en tres puntos, las cuales fueron colocadas sobre un soporte de bronce usando cinta doble faz, y luego se recubrieron con oro (metalización), previo a su observación en el microscopio. Las muestras preparadas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6460 LV (Tokio, Japón), con un detector de electrones secundarios. Se utilizó un voltaje de aceleración de 15-KV, y distintos grados de magnificación.

*Microscopia Electrónica de Barrido de alta resolución, FESEM (Field emisión Scanning Electron Microscopy)*

Esta técnica funciona según lo explicado para la técnica SEM. Se tomaron micrografías de los materiales compuestos preparados en la tesis en un equipo Zeiss-Supra 40, las muestras se metalizaron con Au-Pd. El voltaje utilizado fue de 5 kV.

*Microscopia Electrónica de Transmisión, TEM (Transmission Electron Microscopy)*

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica de microscopia mediante la cual un haz de electrones se transmite a través de una muestra ultra fina, interactuando con la misma a medida que pasa. Se forma una imagen de la interacción de los electrones transmitidos a través de la muestra, la imagen se magnifica y se focaliza en un dispositivo de imágenes, como una pantalla fluorescente, sobre una capa de película fotográfica, o para ser detectado por un sensor como un CCD de la cámara.

Los microscopios TEM son capaces de tomar imágenes a una resolución mucho más alta que los microscopios de luz, debido a la pequeña longitud de onda de los electrones de De Broglie. Esto permite a los usuarios del instrumento examinar los detalles finos, incluso tan pequeños como una única columna de átomos, que es de decenas de miles de veces más pequeña que el objeto más pequeño que puede resolver en un microscopio de luz. El TEM constituye un método de análisis importante en una amplia gama de campos científicos, en las ciencias físicas y biológicas.

A pequeñas magnificaciones el contraste de la imagen de TEM es debido a la absorción de los electrones en el material, a la composición y espesor del mismo. A mayores aumentos las complejas interacciones de onda modulan la intensidad de la imagen, que requiere un análisis experto de las imágenes observadas.

Esta técnica se utilizó para el análisis del tamaño y la forma de las partículas sintetizadas por miniemulsión y también de partículas comerciales. Para lo cual se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca Philips, modelo EM-301, tensión de aceleración 60KV. Se prepararon suspensiones de las partículas en etanol mediante sonicado durante 3 h. Una gota de cada suspensión se colocó sobre una grilla de cobre de 300 mesh, con membrana de formvar/carbón. La técnica también se utilizó para el análisis de la dispersión de partículas en polímeros. Las muestras se cortaron con un ultramicrotomo.

## II. 2.5 Espectroscopias

### *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier*

Esta técnica utiliza la energía asociada con la radiación electromagnética en el intervalo infrarrojo, la cual es suficiente para inducir la excitación de vibraciones de los enlaces químicos. La espectroscopia FTIR, cobra por lo tanto gran utilidad, ya que proporciona una información muy valiosa de la estructura química a través de la caracterización de sus enlaces. El espectrofotómetro por Transformada de Fourier posee un interferómetro, que permite que la radiación que pasa por la muestra y llega al detector sea policromática y no haya sufrido una reducción tan importante de la energía (o intensidad). Si se emplea una radiación incidente policromática, cada  $\lambda$  generará su propia señal con una frecuencia característica; se obtiene así un interferograma. El sistema de computación permite realizar las operaciones matemáticas necesarias para transformar la señal del detector (interferograma) en el espectro deseado.

Esta técnica se utilizó con diferentes propósitos tanto en el rango cercano (NIR) como en el medio (MIR).

a) Evaluar el grado de polimerización de los sistemas estudiados (monómeros con y sin carga), lo cual se determinó en función de la de conversión de dobles enlaces en el rango cercano con una resolución de  $2,0 \text{ cm}^{-1}$ , por coadición de 16 scans. Este ensayo se realizó a temperatura ambiente y a temperaturas mayores (poscurado). Para el control de temperatura se utilizó una celda termostatazada, accesorio que posee el equipo para ese fin.

b) Seguimiento de reacciones y caracterización de productos, en ambos rangos con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , por coadición de 32 scans.

c) Análisis de la superficie de partículas utilizando la técnica de reflectancia difusa (DRIFT), con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , por coadición de 128 scans.

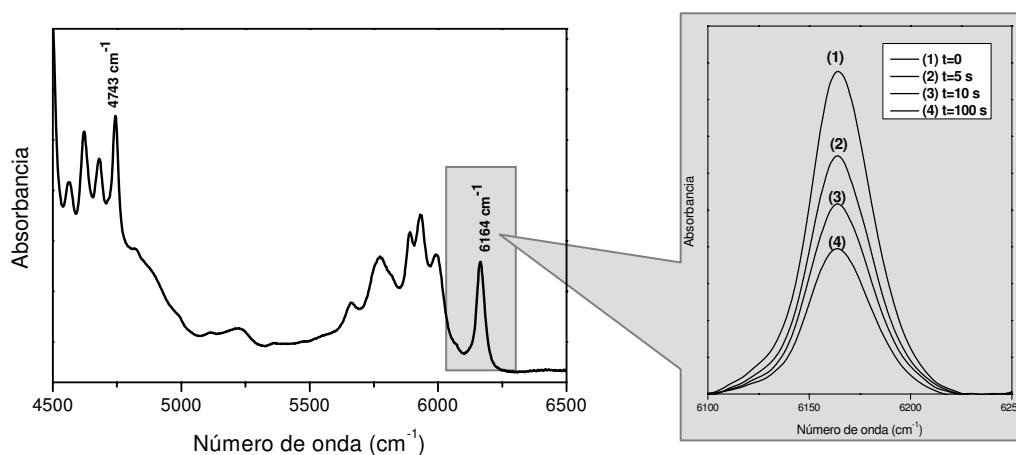
Los dos espectrofotómetros utilizados se describen a continuación.

**FT-IR 1:** Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier Mattson modelo Genesis II. En el rango cercano se utilizaron ventanas de vidrio, mientras que en el medio se emplearon ventanas de NaCl. Para las medidas a 80 y 100 °C se utilizó una celda de calentamiento, accesorio propio del equipo de este tipo, con control de temperatura.

**FT-IR 2:** Equipo FT-IR Nicolet 6700 Thermo Scientific en el rango cercano, con ventanas de vidrio.

### Determinación de la conversión de dobles enlaces mediante FTIR.

En el infrarrojo medio, las funcionalidades metacrilato tienen dos bandas características. La absorción del grupo  $=C-H$  está localizado a alrededor de  $4743\text{ cm}^{-1}$ , y el primer armónico se encuentra situado a alrededor de  $6164\text{ cm}^{-1}$ . Debido a que el pico a  $4743\text{ cm}^{-1}$  está en la región de combinación de bandas, la línea de base decae marcadamente en las cercanías de este pico y la medida del área es muy dificultosa. Por esta razón la banda a  $6164\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al primer armónico se seleccionó para la medición del grado de conversión de dobles enlaces metacrilatos, a pesar de que tiene una absorptividad más baja que la combinación de bandas a  $4743\text{ cm}^{-1}$  (Figura II.7).



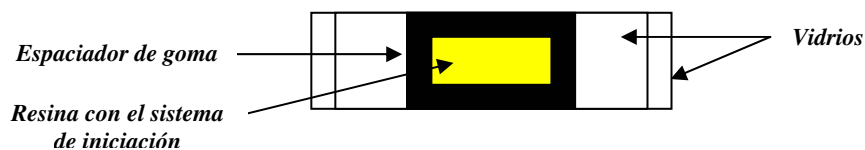
**Figura II.7.** Espectro NIR típico de Bis-GMA/TEGDMA en una fracción másica de 70/30 y una ampliación del doble enlace metacrilato en la región del espectro NIR mostrando el decrecimiento de la absorción a  $6164\text{ cm}^{-1}$  a diferentes tiempos.

### Condiciones experimentales y armado de las probetas

Debido a que la velocidad de conversión de dobles enlaces está directamente relacionada con la situación de fotocurado en tiempo real, tal como sucede en las restauraciones dentales en las cuales el fotocurado ocurre en la presencia de aire, el oxígeno disuelto en las resinas no fue excluido.

Las mediciones de la conversión en el tiempo se realizaron a temperatura ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ) en resinas preparadas con el sistema de iniciación en estudio y también a  $80$  y  $100^{\circ}\text{C}$ . Las resinas se colocaron entre dos placas de vidrio de  $2\text{ mm}$  de espesor en forma de sándwich y separadas por un espaciador de goma rectangular de  $2$  o  $3\text{ mm}$  de espesor con un área rectangular de  $1 \times 1,5\text{ cm}^2$ . Este dispositivo ajustó herméticamente mediante pequeñas pinzas (Figura II.8). Con el montaje posicionado en forma vertical

en el FTIR, la fuente de luz se colocó en contacto con la superficie de vidrio en cada intervalo de iluminación.



**Figura II.8.** Diagrama esquemático de las probetas utilizadas para seguir la conversión de dobles enlaces por NIR.

A fin de obtener la conversión de dobles enlaces como una función del tiempo de irradiación, las muestras fueron irradiadas a intervalos consecutivos de iluminación y los espectros fueron colectados inmediatamente después de cada intervalo de exposición. Los espectros del blanco se realizaron con los moldes vacíos, con uno solo de los vidrios para evitar los patrones de reflectancia interna. Los perfiles de conversión fueron calculados del decaimiento de la banda de absorción localizada a  $6164\text{ cm}^{-1}$ . La Figura II.7 muestra un espectro típico NIR obtenido luego de la irradiación para una mezcla de resinas típicas de Bis-GMA/TEGDMA.

El grado de conversión de dobles enlaces se obtuvo según:

$$C = \frac{[\text{Concentración de C=C iniciales}] - [\text{Concentración de C=C al tiempo } t]}{[\text{Concentración de C=C iniciales}]}$$

### *Espectroscopia UV visible*

Esta técnica utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm. Las bandas de absorción en las regiones Ultravioleta y Visible que presentan los compuestos orgánicos se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos de la capa de valencia.

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica), por lo que dicha técnica constituye un valioso instrumento para la

determinación y caracterización de moléculas y el seguimiento de reacciones bajo distintas condiciones. A su vez, la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración según la ley de Lambert y Beer. Los espectros UV-vis fueron tomados con un espectrómetro con arreglo de diodos, Agilent 8453. En el caso de las medidas de fotodescomposición se siguió el cambio de la absorbancia a la longitud de onda de su máximo de absorción, todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) bajo atmósfera de aire. Los estudios se realizaron en cubetas de  $3 \pm 0,5$  mm de espesor, confeccionadas en el laboratorio, las cuales constan de un espaciador de goma entre dos placas de cuarzo descartables de 1,1 mm de espesor cada una. En el caso de la actinometría se utilizaron celdas de plástico descartables, de 1 cm x 1 cm x 3 cm.

## II. 2.6 Difracción de rayos X de bajo ángulo

Esta técnica permite estimar la distancia entre planos cristalinos para distancias mayores a los 2nm. (Cullity 2001). Los difractogramas se obtuvieron en un equipo PHILIPS PW1700, con una fuente de radiación de Cu ( $\lambda= 0.1546\text{nm}$ ), el rango de  $2\theta = 2$  a  $20^\circ$ , con una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ .

## II. 2.7 Reología

### *Medidas de viscosidad*

Se realizaron medidas de viscosidad de los monómeros con y sin diluyente en un viscosímetro digital Brookfield, modelo DV-II+. La geometría utilizada fue de cono y plato, con control de temperatura a  $25^\circ\text{C}$ .

### *Estudios reológicos con reómetro*

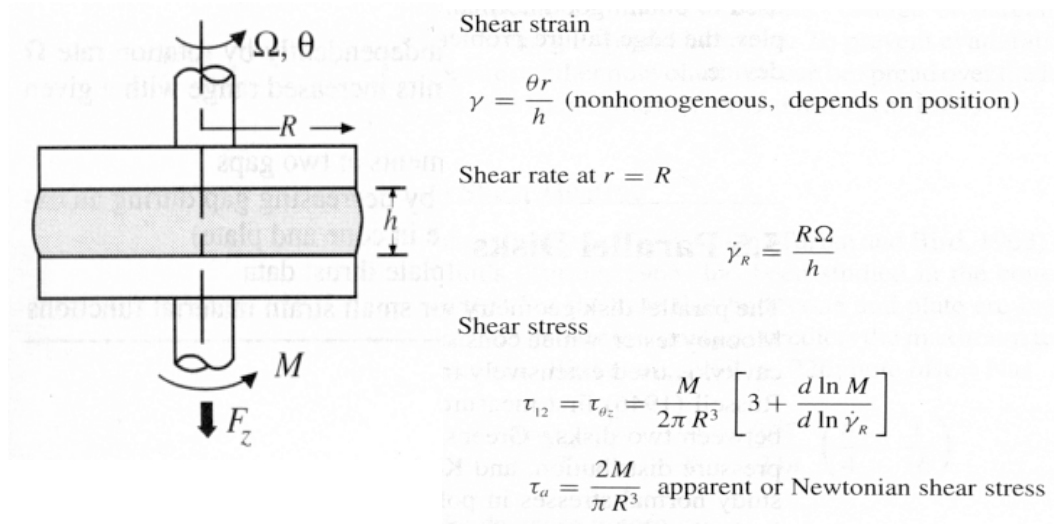
El reómetro es un instrumento que permite medir las historias de esfuerzo y deformación de un material para el cual no se conoce la ecuación constitutiva. Se utiliza para determinar las funciones materiales que caracterizan un material. A veces se suele usar la palabra “viscosímetro” en su lugar, pero un viscosímetro es un caso especial de reómetro que solo puede medir la viscosidad en corte estacionario  $\eta(\dot{\gamma})$ .

Los reómetros pueden clasificarse según midan en corte o en extensión. Además también podemos considerarlos según el tipo de régimen en que puedan medir: bajas deformaciones, grandes deformaciones y ensayos a velocidad de deformación constante.

Si el reómetro es homogéneo (esfuerzo y deformación son independientes de la posición en la muestra) puede cubrir las tres regiones de medición, ej.: placas paralelas en la que una se desliza con respecto a la otra, flujo anular entre dos cilindros con separación muy chica entre ambos, cono y plato de bajo ángulo. Si el reómetro es inhomogéneo el esfuerzo no es uniforme a través de la muestra, pero sí es una función simple de la posición (C. W. Macosko, Rheology).

En el caso del reómetro utilizado en esta tesis, Anton Paar (Physica MCR 301), se puede trabajar en corte y usando flujos por arrastre, o sea aquellos donde el flujo ocurre por arrastre de una superficie. Particularmente los ensayos realizados en este trabajo se hicieron utilizando platos paralelos de 25 mm de diámetro, donde el flujo entre platos no es homogéneo. Todos los experimentos fueron realizados a 30 °C, usando los accesorios correspondientes para controlar la temperatura.

A continuación se muestra un esquema de la geometría y las correspondientes ecuaciones:



**Figura II.9.** Esquema de la geometría platos paralelos y ecuaciones que describen el sistema (C. W. Macosko, Rheology, John Wiley & Sons - Estados Unidos ).

## II. 2.8 Liofilizado

Es un proceso utilizado para la eliminación del agua mediante alto vacío y a bajas temperaturas. En el proceso de liofilizado se congela la muestra y una vez congelado se introduce en una cámara de vacío para que se separe el agua por sublimación. La sublimación es la transformación directa del hielo a gas sin pasar a través del estado líquido, lo cual ocurre cuando la presión de vapor y la temperatura de la superficie del hielo se encuentran por debajo del punto triple del agua: 4.58 mmHg, 0 °C. Es una técnica costosa y lenta si se la compara con los métodos tradicionales de secado, pero al no emplear calor se evita la aglomeración de las partículas, que se produce con el secado a mayores temperaturas (50-60 °C). En esta tesis, el liofilizado de las muestras se realizó en un equipo VIRTIS Benchtop SLC, todas las muestras fueron previamente congeladas y el tiempo de liofilizado fue de 48 hs.



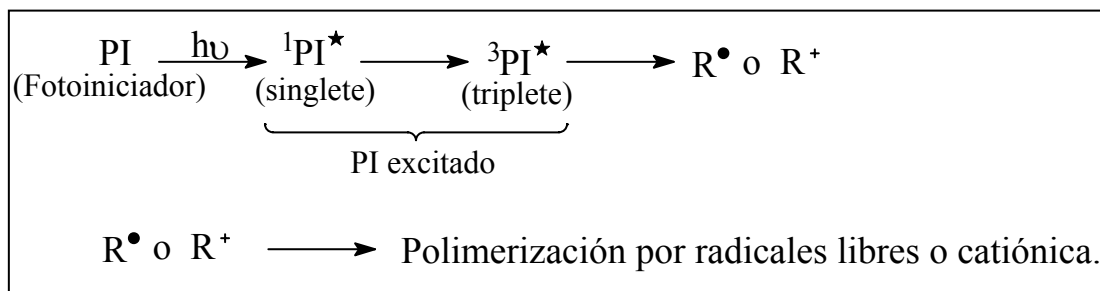
Capítulo III: Fotoiniciadores**III.1 Introducción**III.1.1 Fotoiniciadores

Un fotoiniciador es una molécula que absorbe energía, ya sea directa o indirectamente, de un fotón y posteriormente inicia la polimerización. El fotoiniciador se consume durante el proceso de iniciación. En muchos casos hay otras moléculas presentes durante la iniciación, las cuales participan en las secuencias de reacciones. Dependiendo de su papel en el proceso se las puede llamar: coiniadores, sinergistas o sensibilizadores.

Los coiniadores son parte de un sistema iniciador bimolecular y pueden ser una parte indispensable de dicho sistema. En algunos sistemas el coiniador se consume durante el proceso de iniciación. Si el coiniador solo aumenta la eficiencia de la iniciación hasta un nivel interesante para aplicaciones industriales, este es llamado sinergista.

Un sensibilizador absorbe energía y luego la transfiere al fotoiniciador, el cual forma las especies primarias reactivas. La estructura del sensibilizador permanece inalterada, por lo tanto este puede activar al fotoiniciador muchas veces. Los sensibilizadores usualmente no son una parte indispensable del sistema fotoiniciador. Un sensibilizador puede ser usado también para desplazar la absorción característica del sistema hacia longitudes de onda mayores.

Los fotoiniciadores absorben luz en el rango espectral UV-visible (250-450 nm) y convierten la energía lumínica en energía química en forma de reactivos intermediarios tales como radicales libres  $R^\bullet$  o cationes  $R^+$ , los cuales subsecuentemente inician la polimerización (Figura III.1).

**Figura III.1**

Sin embargo las fotopolimerizaciones iniciadas por especies catiónicas están muy poco desarrolladas y la mayoría de las aplicaciones industriales involucran fotopolimerizaciones por radicales.

### III.1.2 Principios de fotopolimerización por radicales libres

La fotopolimerización por radicales libres se inicia por fotólisis directa de un precursor, el cual provee radicales libres a través del clivaje homolítico de un enlace. Un criterio importante para esta clase de fotoiniciadores es la presencia de un enlace con energía de disociación más baja que la energía de excitación del reactivo al estado excitado, por un lado, y suficientemente alta como para lograr la estabilidad térmica. Luego de la absorción de luz, el fotoiniciador es promovido a su primer estado excitado singlete, el cual se convierte luego en su estado triplete vía entrecruzamiento entre sistemas. El tiempo de vida del triplete del fotoiniciador es corto, generalmente menos que  $10^{-6}$  s.

Generalmente los mecanismos de reacción fotoquímica incluyen:

- Reacciones unimoleculares (Tipo I): comprenden la fragmentación directa del fotoiniciador que contiene enlaces con energía de disociación más baja que el estado excitado (Figura III.2).

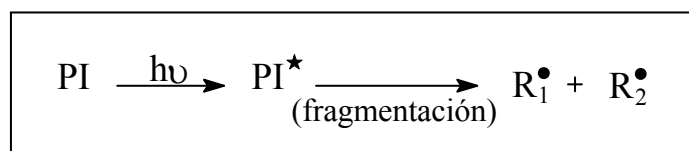


Figura III.2

- Reacciones bimoleculares (Tipo II): ocurren cuando los fotoiniciadores son capaces de reaccionar con otras moléculas, llamadas coiniciadores, para producir la especie iniciadora (Figura III.3).

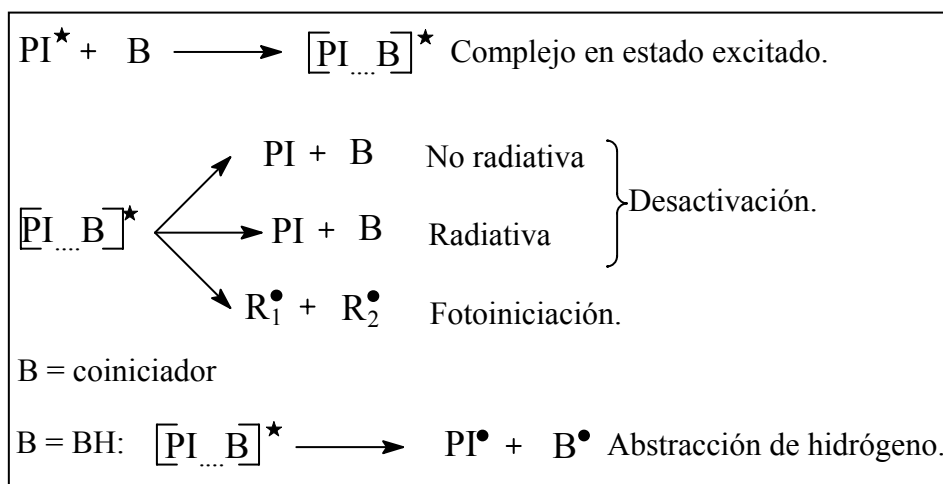


Figura III.3

El fotoiniciador puede formar un complejo excitado (exciplejo) con el coiniador, generalmente por interacción del tipo transferencia de carga. El complejo excitado puede formar una especie iniciadora por transferencia de un electrón o por clivaje de un enlace. Frecuentemente la especie iniciadora es formada por abstracción de un hidrógeno al coiniador.

Sin embargo, el estado triplete puede ser desactivado mediante otros procesos:

- Quenching por oxígeno.
- Procesos no radiativos o radiativos (emisión de luz o calor).
- Formación de complejos y productos de fotólisis.

El papel del fotoiniciador depende de los procesos implicados en el estado excitado y de la eficiencia de los radicales iniciadores. Además debe tenerse en cuenta la fuente de radiación. La mayoría de los modelos de fotopolimerización son válidos para luz continua casi monocromática y radiación de baja intensidad. Cuando se usan dispositivos convencionales (industriales) de irradiación o rayos láser, la reacción se desarrolla rápidamente.

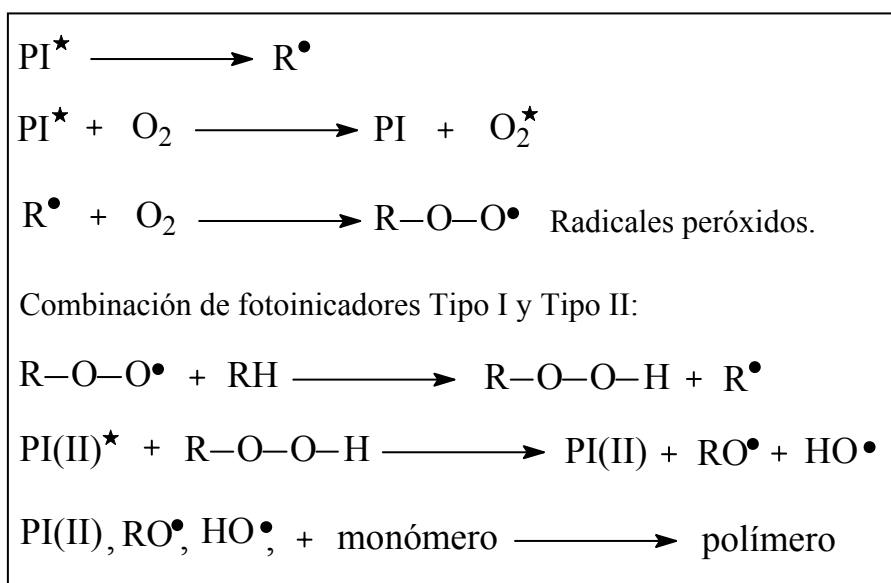
La velocidad de fotopolimerización esta influenciada por:

- La absorción de la luz ( $\epsilon$ ) del fotoiniciador a la  $\lambda$  de emisión de la fuente de luz.
- La presencia de oxígeno.
- La presencia de pigmentos.
- El rendimiento cuántico de generación de radical.
- La eficiencia de iniciación de los radicales generados, lo cual depende de la clase de iniciador.

Todos los fotoiniciadores disponibles exhiben una absorción suficiente por encima de los 300 nm y normalmente las fuentes de luz policromáticas tienen varias líneas de emisión en esa región. La velocidad de fotopolimerización se incrementa proporcionalmente con la intensidad de la luz incidente, pero no con la concentración de iniciador. Por el contrario, si el  $\epsilon$  y la concentración de iniciador son altas, una alta proporción de luz incidente se absorbe en las capas superiores y menos luz queda disponible en las capas inferiores de una muestra. Por lo tanto, la capa superficial apantalla a las capas más profundas de la penetración de la luz, por lo que la intensidad caerá rápidamente con el aumento del espesor, resultando en una polimerización baja en las capas inferiores. Por lo tanto existe una concentración de PI óptima para un espesor

dado, por debajo de la cual la conversión final no se alcanza y por encima de la cual la conversión global disminuya. Esta concentración de PI óptima se puede calcular a partir de la absorptividad molar del PI a una  $\lambda$  y el espesor de la muestra, sin embargo la relación entre la concentración de PI óptima y las condiciones de uso es compleja. *Por lo tanto, una alta absorción de luz de un PI no es consistente con una alta eficiencia de fotoiniciación.*

La mayoría de las aplicaciones de curado por luz son llevadas a cabo en aire. El oxígeno generalmente actúa como inhibidor de los radicales de la fotopolimerización por quenching del triplete excitado, como también por reacción con los radicales. La mayoría de los fotoiniciadores comerciales Tipo I tienen tripletes de muy corta vida, por lo que el quenching bimolecular del triplete es insignificante bajo las condiciones usuales. Sin embargo, la inhibición por oxígeno se observa debido al scavenging de los radicales libres. El oxígeno se une a los radicales libres para generar radicales peróxidos, y esto compite exitosamente con la unión de los radicales al monómero (Figura III.4).



**Figura III.4**

Una vez que el radical peróxido se forma, la adición de dicho radical al monómero procede tan lentamente que la reacción en cadena se detiene. Este efecto es más pronunciado en la superficie y en las capas delgadas, donde el oxígeno consumido es reemplazado por difusión del oxígeno de la atmósfera. El problema de la inhibición por aire puede eliminarse realizando fotopolimerización en vacío o en una atmósfera inerte. Bajo estas condiciones, se pueden usar bajas concentraciones de PI y baja intensidad de

la fuente. Sin embargo, los costos favorecen la polimerización en aire, cuando es posible.

Se encuentra en bibliografía que la mezcla de PIs de Tipo I y Tipo II reduciría la inhibición por aire en ausencia de aminas. Los radicales peróxidos tienden a abstraer un átomo de hidrógeno de las moléculas de sus alrededores, regenerando radicales por un proceso de transferencia de cadena. Esto resulta en la disminución de la cantidad de oxígeno presente y la generación de hidroperóxidos. Con la disminución del contenido de oxígeno, aumenta la efectividad del PI Tipo II como agente de transferencia de energía para la descomposición de los hidroperóxidos en radicales oxidrilos y alcóxidos, los cuales serán los iniciadores de la polimerización (Figura III.4).

Las cargas tales como sílica y Barita a menudo usadas en la formulación de materiales compuestos, no son un gran problema, debido a que son suficientemente transparentes a la luz. Sin embargo otro es el caso del  $\text{TiO}_2$ , pigmento más utilizado en las lacas blancas, el cual es transparente a la luz visible, pero que por debajo de los 400 nm comienza a absorber la radiación con mayor eficiencia. Por lo que lo más adecuado es utilizar PIs con absorción por sobre 380 nm para los sistemas que contienen como pigmento al  $\text{TiO}_2$ .

### III.1.3 Selección de un fotoiniciador

Debido a que la mayoría de las características de un PI son muy dependientes de la formulación y la aplicación, no es posible hacer una clasificación absoluta de PIs. Por lo tanto, tampoco existe el mejor PI.

La elección del PI esta generalmente gobernada por la necesidad de una alta velocidad de curado. Para el diseño, síntesis y evaluación de los PIs es necesario tener en cuenta criterios prácticos. Un PI debe tener:

- Excelente reactividad;
- Alto coeficiente de absorción molar;
- Un rango de absorción espectral bien adaptado;
- No dejar coloración amarillenta;
- Productos de fotólisis no tóxicos;
- Estabilidad de vida útil (antes de la fotólisis, el PI ideal debería ser indefinidamente estable por si mismo y quedar completamente latente cuando se disuelve en los monómeros polimerizables);

- Compatibilidad con monómeros y oligómeros;
- Sin tendencias de migración;
- Bajo costo.

Cuando la reacción procede, el PI se consume y el espectro de absorción de la formulación puede cambiar, dando como resultado el fotoblanqueo del sistema. La mayoría de las formulaciones fotocurables en el UV contienen más PI que el realmente necesario para un curado ideal, por lo tanto la mayoría del material polimerizable ha polimerizado antes de que el PI se consuma totalmente. El remanente de PI que no reacciona frecuentemente da reacciones secundarias durante el curado, dejando un color amarillento en el producto final.

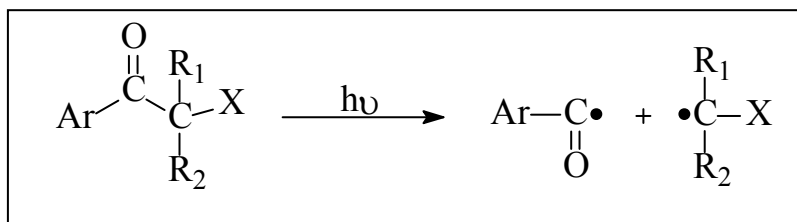
#### III.1.4 Fotoiniciadores por radicales libres

De acuerdo al mecanismo básico de reacción los PIs se dividen generalmente en dos clases:

*Fotoiniciadores de Tipo I:* la mayoría de estos PIs son compuestos carbonílicos aromáticos que contienen sustituyentes que facilitan la fotofragmentación directa. El carbonilo aromático que resulta de la fragmentación actúa como grupo cromóforo. Dependiendo de la naturaleza del grupo funcional y de su localización, la fragmentación tienen lugar en un enlace adyacente al grupo carbonilo:  $\alpha$ -clivaje, dejando un enlace por medio:  $\beta$ -clivaje o, en el caso de enlaces particularmente débiles dentro de la molécula, en alguna posición remota. Sin embargo, la fragmentación más importante en estas moléculas fotoiniciadoras es el  $\alpha$ -clivaje entre el enlace carbono-carbono del grupo carbonilo y el resto alquílico, lo cual en aril-alquil cetonas es conocida como reacción de Norrish Tipo I (Figura III.5).

Los radicales benzilos producidos por  $\alpha$ -clivaje son capaces de reaccionar muy eficientemente con compuestos insaturados. Este hecho y la alta velocidad de clivaje, lo cual resulta en un tiempo de vida del estado excitado corto, hace que las aril-alquil cetonas sean especialmente atractivas como fotoiniciadores.

Las moléculas que contienen funcionalidades con enlaces débiles, tales como C-S, O-O o N-O pueden ser clivadas por radiación de mayor longitud de onda, siempre que haya presente un cromóforo adecuado. Sin embargo, estos enlaces también pueden ser escindidos a baja temperatura, por activación térmica, por lo que estos PIs no pueden ser utilizados cuando se requiere estabilidad para largos tiempos de almacenamiento.

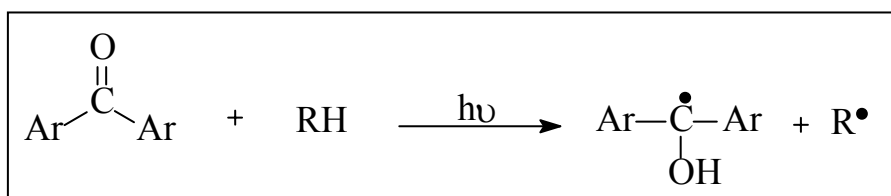
**Figura III.5**

*Fotoiniciadores Tipo II:* estos fotoiniciadores pueden reaccionar por dos vías:

- Abstracción de un hidrógeno por el iniciador en el estado excitado.
- Transferencia fotoinducida de un electrón, seguida de fragmentación.

La abstracción de un hidrógeno es una reacción típica del estado triplete excitado de las diarilcetonas, tales como la benzofenona. La energía del triplete debe ser lo suficientemente alta como para superar la energía del enlace C-H y romperlo, generalmente se abstrae un hidrógeno de una posición activa, es decir, adyacente a un heteroátomo (Figura III.6).

Los radicales cetilo que se forman, altamente conjugados, no son muy reactivos frente a enlaces del tipo vinílicos o acrilatos, y reaccionan preferentemente en reacciones de recombinación. Por lo tanto, el radical que se forma a partir del donador de hidrógeno es el que inicia la reacción de fotopolimerización.

**Figura III.6**

La transferencia de un electrón fotoinducida es un proceso más general el cual no está limitado a cierta clase de compuestos y es más importante como reacción de iniciación ya que comprende la mayoría de los sistemas bimoleculares. Estos PI han atraído la atención estos últimos años, incluyendo las combinaciones clásicas cetona/amina, colorantes/coiniciador y algunos PIs nuevos organometálicos.

El compuesto fotoexcitado (sensibilizador) puede actuar como donador de un electrón y el coiniador como aceptor de electrón o viceversa. Los iones radicales que se obtienen luego de la transferencia del electrón no son generalmente las especies que inician la polimerización. Estos pueden, mediante una transferencia de electrón, volver a su estado inicial o sufrir una fragmentación, ambos procesos compiten, dentro de períodos de tiempo muy cortos (Figura III.7). Por ejemplo, la pérdida de un protón de

una amina en un sistema cetona aromática/amina puede ocurrir dentro de los picosegundos. Los radicales formados mediante esa vía de reacción térmica, son los que inician la polimerización (Figura III.8).

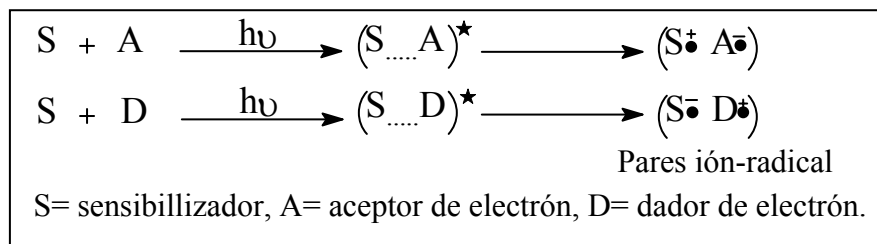


Figura III.7

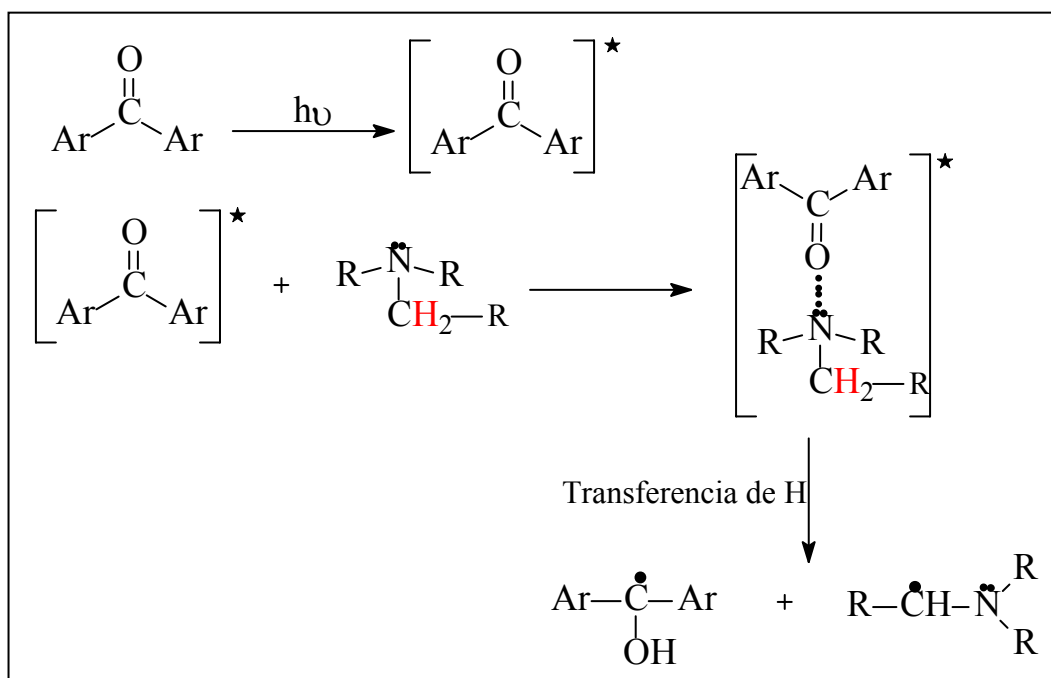


Figura III.8

La formación de radicales por transferencia de un electrón fotoinducida, seguida por fragmentación es un proceso de dos pasos. La luz provee la energía para el primer paso de la reacción, la transferencia del electrón, lo cual no produce reacción de fragmentación, pero si produce intermediarios altamente reactivos, los iones radicales. El segundo paso, la fragmentación de los intermediarios reactivos es una reacción térmica. Debido a que el primer paso de la reacción no ocurre en ausencia de luz, no hay problemas de inestabilidad térmica en los PI, sin embargo, estos pueden consumirse por algunas otras reacciones químicas que ocurran durante el almacenamiento.

Los radicales libres capaces de iniciar la polimerización de monómeros vinílicos son producidos fotoquímicamente a partir de una amplia variedad de sustancias. Estos sistemas incluyen:



- Compuestos carbonílicos orgánicos (especialmente cetonas);
- Colorantes;
- Compuestos organometálicos;
- Halo compuestos;
- Azo compuestos;
- Peróxidos.

Sin embargo, solo unos pocos de ellos son útiles como PI desde el punto de vista práctico. Los compuestos carbonílicos orgánicos son los PI más importante para las aplicaciones industriales. Debido a sus espectros de absorción y bajas eficiencias, los compuestos carbonílicos alifáticos se usan muy poco como PI. La mayoría de los PI Tipo I que se aplican comercialmente, son compuestos carbonílicos aromáticos, que contienen sustituyentes adecuados que facilitan la fotofragmentación directa. El producto carbonilo aromático actúa como grupo cromóforo corriendo el espectro de absorción a mayores longitudes de onda [1].

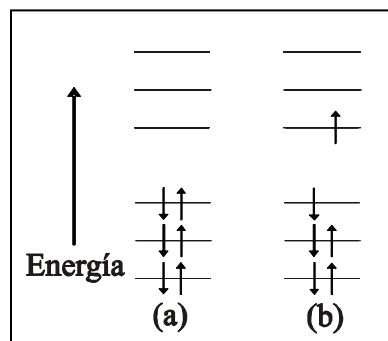
### III.1.5 Fotoquímica orgánica

Una definición general de la fotoquímica es que “es la química donde los cambios son provocados por la luz”. Usualmente “luz” se entiende como radiación electromagnética en el rango visible y UV (aproximadamente a  $\lambda$  entre 700 a 100 nm), y el “cambio químico” se interpreta tan ampliamente de manera de incluir todos los eventos que ocurren a nivel molecular luego de la absorción de un fotón, aun cuando no se produzca un cambio químico general.

- Características distintivas de una reacción fotoquímica.

La absorción de un fotón por una molécula orgánica proporciona un estado electrónicamente excitado, el cual es el punto de partida para los siguientes pasos de reacción. Se trata de una especie molecular cuyos electrones se disponen de una forma que no es la configuración de más baja energía, como se puede observar en el diagrama de orbitales molecular de la Figura III.9. En el estado fundamental (a), los electrones apareados ocupan los orbitales de más baja energía y la energía total de la molécula es la más baja posible. En el estado electrónicamente excitado (b), un electrón ocupa un orbital de alta energía, en lugar de ocupar el de más baja energía disponible, y la energía total de la molécula es más alta que la del estado fundamental. El estado electrónicamente excitado es una especie distinta, con un tiempo de vida finito y que

tiene propiedades físicas y químicas que difieren a las de la molécula en el estado fundamental.



**Figura III.9.** Diagrama de orbitales moleculares para una molécula orgánica, que muestra alguno de sus orbitales y su ocupación (a) en el estado fundamental, y (b) en el estado electrónicamente excitado.

Si bien hay muchas maneras, el método más conveniente y de uso común para la producir estados excitados es la absorción de un fotón de luz UV o visible. La radiación electromagnética de estas longitudes de onda tiene la energía necesaria para convertir al estado fundamental en un estado excitado, llevando a un electrón desde un orbital ocupado en el estado fundamental, al orbital desocupado de menor energía.

La fotoquímica se refiere, entonces, a las reacciones del estado electrónicamente excitado y hay algunas diferencias generales entre este estado y el correspondiente estado fundamental que afectan en gran medida la naturaleza fotoquímica de la reacción. En primer lugar, un estado excitado es considerablemente más energético que el estado fundamental, lo que significa que por razones termodinámicas, le pueden ocurrir un gran número de reacciones. La segunda diferencia muy importante es la distribución electrónica muy diferente del estado excitado con respecto al estado fundamental. Esto tiene una gran influencia sobre los cambios químicos observados, debido a que todos los mecanismos de reacciones orgánicas generalmente se proponen en base a la distribución electrónica.

Otra diferencia entre las propiedades electrónicas del estado fundamental y el estado excitado se manifiesta cuando se tienen en cuenta las propiedades de aceptor o donador de electrones de los estados. Un estado electrónicamente excitado es tanto mejor dador como donador de electrones que su correspondiente estado fundamental. Esta diferencia se evidencia en los valores de potencial de ionización y de afinidad electrónica de cada estado.

- Absorción de luz por moléculas orgánicas.

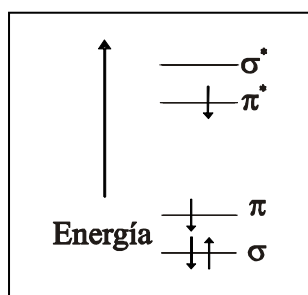
Cuando un fotón interactúa con una molécula, la perturbación mutua de los campos eléctricos puede no tener ninguna consecuencia duradera. Por otra parte, el fotón puede dejar de existir, su energía se transfiere a la molécula y la estructura electrónica de la molécula cambia, el fotón ha sido absorbido y la molécula excitada. La absorción se produce en un período muy corto de tiempo ( $10^{-15}$  s), y se puede suponer que las posiciones de los núcleos en la molécula no cambian durante este período, el cambio principal está en la estructura electrónica. Este cambio electrónico puede ser representado en base a un modelo simple de orbitales moleculares en términos de un cambio del patrón de ocupación del conjunto de orbitales, el cual se mostró en la Figura IV.9. La suposición de que el conjunto de orbitales es el mismo para ambos estados, el fundamental y el excitado, es válida para la mayoría de los procesos de absorción, aunque a veces es necesario utilizar orbitales que normalmente no se emplea para obtener una descripción del estado fundamental.

La probabilidad de absorción de un fotón por una molécula, y su variación con la longitud de onda, se refleja en el espectro de absorción electrónico del compuesto en cuestión. A una longitud de onda particular, las propiedades de absorción pueden ser representadas por la ley de Beer-Lambert (IV.1); en la cual, la absorbancia ( $A$ ), es igual al logaritmo en base 10 de la relación de la intensidad de la luz incidente ( $I_0$ ) con la intensidad de luz transmitida ( $I$ ), es directamente proporcional a la concentración ( $C$ ) del compuesto y la longitud del camino ( $l$ ) de la radiación a través de la muestra. La constante de proporcionalidad ( $\epsilon$ ) es llamada coeficiente de absorción, o más específicamente, coeficiente de absorción molar (unidades:  $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) si la concentración es en  $\text{mol l}^{-1}$  y la longitud del camino en cm. La ley de Beer-Lambert es empírica, y es válida para la mayoría de condiciones, excepto cuando se usa radiación de muy alta intensidad (por ejemplo, el láser).

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon Cl \quad (\text{III. 1})$$

Un estado electrónicamente excitado tiene dos electrones no apareados en orbitales diferentes. En los estados representados hasta ahora se mostró que estos electrones tienen spin opuesto (Figura III.9), o sea que el spin general es cero y es un estado singlete. Esta es la situación habitual de los estados excitados que son producidos directamente por la absorción de un fotón. Si los dos spines son paralelos, el spin

general no es cero y es un estado triplete. La Figura III.10 muestra la disposición de los electrones de un estado triplete de un alqueno. Se dice que los estados singlete y triplete son de multiplicidad de spin diferente, y son especies distintas, con diferentes propiedades y reacciones químicas. El estado triplete es de menor energía debido a la naturaleza de las interacciones de repulsión entre los electrones del mismo spin, pero no se puede producir fácilmente por la absorción directa de un fotón, porque para la mayoría de las moléculas de la probabilidad de que la inversión de spin ocurra al mismo tiempo que la absorción es extremadamente baja. Los estados triplete son importantes en fotoquímica orgánica, pero se obtienen indirectamente [2].



**Figura III.10.** Configuración electrónica de un estado triplete ( $\pi, \pi^*$ ) de un alqueno.

### **III.2 Sistema fotoinicador tradicional usado en materiales compuestos para uso en odontología: Camforquinona/amina**

El fotocurado de resinas dentales debe cumplir varios criterios clínicos [3]:

- La velocidad de fotopolimerización debe ser lo suficientemente rápida (max. 30-40 s) para que el paciente no este incómodo.
- La intensidad de la fuente usada para la irradiación no debe dañar el tejido oral. Las fuentes de luz comerciales hasta ahora usadas producen radiación en el visible, en la región azul del espectro ( $\lambda_{\text{max}}=480 \text{ nm}$ ).
- El calor de polimerización debe ser bajo, para evitar daños en el tejido.
- La fotopolimerización incompleta del material da como resultado la presencia de monómero no reaccionado, el cual se libera al organismo y puede generar efectos adversos sobre el tejido.
- La contracción volumétrica del material debe ser mínima. De lo contrario no se mantendrá la superficie de contacto entre el material y el diente.

- El contenido del material compuesto no debería causar ninguna reacción tóxica, inflamatoria, alérgica, concinogénica o mutagénica en el paciente.

Con el objetivo de cumplir estos criterios fue necesario desarrollar un sistema fotoiniciador lo más eficiente y seguro posible. La polimerización de los materiales compuestos usados en la actualidad en odontología para restauraciones es activada por luz visible usando como sistema iniciador una combinación de una  $\alpha$ -dicetona y una amina como coiniciador. Esta combinación genera radicales libres cuando es expuesta a la luz de una longitud de onda determinada; y son estos radicales los que comienzan la fotopolimerización. El sistema iniciador mas usado en estos materiales es Camforquinona (CQ)/amina [4-5]. Sin embargo la CQ es de color amarillo intenso, muy diferente al color natural de los dientes, lo cual resulta en un problema debido a que torna a los materiales excesivamente coloreados [6]. Esta característica limita la adición de Camforquinona a los materiales compuestos, lo cual trae aparejado límites en el grado de conversión final del monómero y hace necesario el agregado de cargas para neutralizar el color.

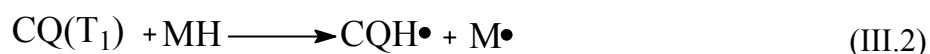
### III.2.1 Sistema CQ/Amina: formación de los radicales reactivos

La CQ absorbe radiación UV en la región de los 200-300 nm debido a la transición  $\pi, \pi^*$ . También absorbe luz visible entre 400-500 nm, responsable del color amarillo, debido a la transición  $n, \pi^*$  del  $\alpha$ -dicarbonilo cromóforo. Hay una gran diferencia entre los coeficientes de extinción de las dos transiciones:  $\epsilon_{250\text{nm}} \sim 10,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y  $\epsilon_{464\text{nm}} \sim 40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

La irradiación de la CQ con luz visible causa la formación de un singlete ( $S_1$ ) excitado y por entrecruzamiento entre sistemas, un triplete ( $T_1$ ) excitado, cuyo tiempo de vida es de aproximadamente 20  $\mu\text{s}$ .

La fotopolimerización fotoiniciada ocurre por una reacción en cadena entre los radicales libres formados por el sistema fotoiniciador y el monómero (MH). Considerando los sistemas CQ/amina (AH) o CQ/donor de hidrógeno (DH), fotoiniciador Norrish Tipo II, los radicales reactivos formados ( $M\cdot$  y  $A\cdot$ ), los cuales inician la polimerización, se pueden formar simultáneamente a partir de diferentes reacciones:

- Abstracción de un hidrógeno del monómero por el CQ ( $T_1$ ):

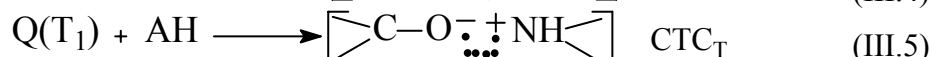
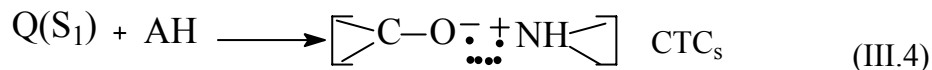


La CQ puede iniciar la polimerización de los monómeros en ausencia de amina, sin embargo esta reacción no es eficiente.

- Abstracción de un hidrógeno de un donador de hidrógeno (DH) por el CQ ( $T_1$ ):



- Transferencia de un electrón fotoinducida (PET) entre el estado singlete CQ ( $S_1$ ) o el estado triplete CQ ( $T_1$ ) y una amina AH por un mecanismo que implica la formación de un complejo singlete o triplete de transferencia de carga:



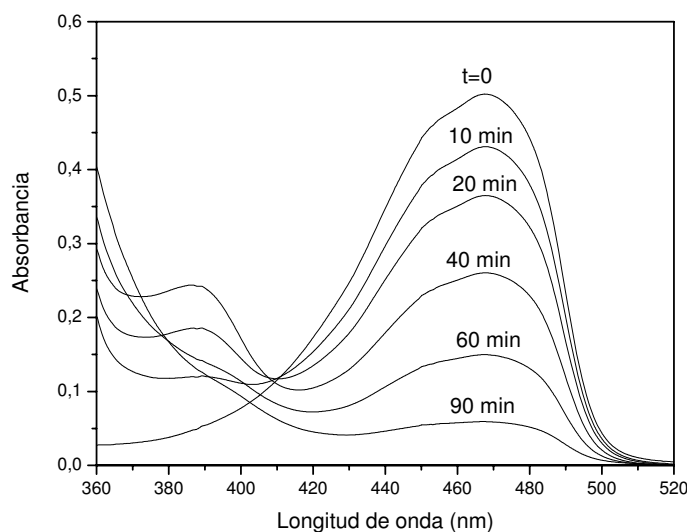
Seguido por la transferencia de un protón y la formación de los radicales:



El radical  $\text{CQH}\cdot$  no es el que inicia la polimerización debido a los efectos de impedimento estérico, mientras que el radical aminoalquilo  $\text{A}\cdot$  es eficaz e inicia la polimerización a través de una reacción de adición al doble enlace del monómero.

### III.2.2 Estudio de la descomposición o fotoblanqueo del sistema iniciador.

A continuación se muestra un espectro típico de la disminución de la absorbancia a 464 nm durante la irradiación de una solución de 1% de CQ/EDMAB (en proporciones equimolares) en etanol con una lámpara comercial de alta intensidad (518 mW). Las medidas fueron hechas en un espectrofotómetro UV-Visible, en un equipo Agilent 8453.

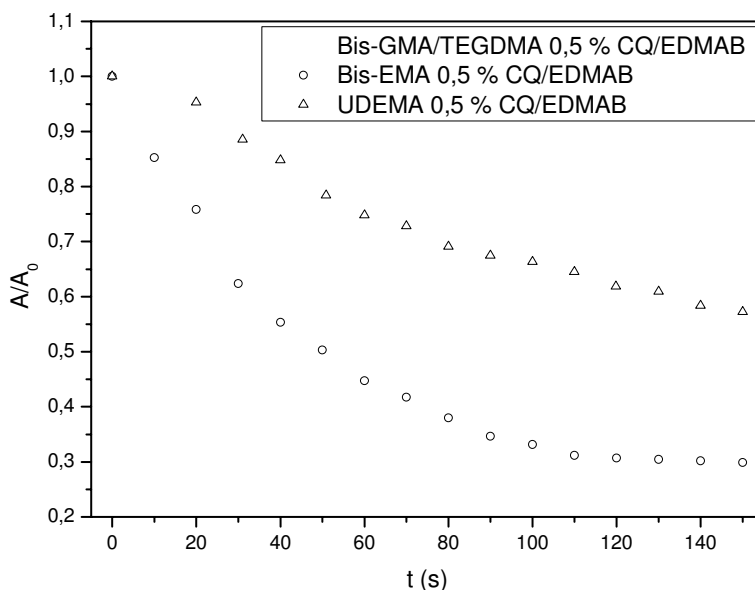


**Figura III.11.** Disminución de la absorbancia con el tiempo de irradiación de una solución de CQ en etanol.  $I_0 = 518 \text{ mW}$ .

En la Figura III.11 se observa que la CQ se fotoblanquea muy lentamente cuando el solvente utilizado es etanol, y el tiempo necesario para que se descomponga el 50% de la CQ irradiada a 518 mW es alrededor de 40 minutos. De todas maneras se sabe que la velocidad de fotoblanqueo depende del solvente donde se encuentra disuelto del sistema iniciador [7], por lo que se midió la fotodescomposición del sistema en los diferentes monómeros utilizados en esta tesis.

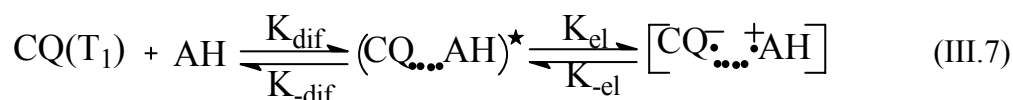
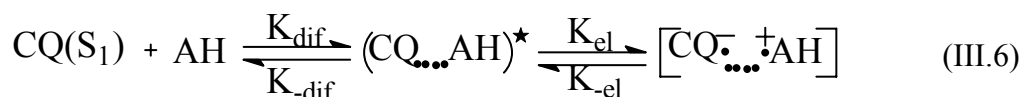
La presencia de un fotoiniciador que absorbe luz en una resina de fotocurado se traduce inevitablemente en la atenuación de la intensidad de la luz a lo largo del camino de la radiación y limita la profundidad de curado en la muestra. Sin embargo, cuando el fotoiniciador se blanquea, la absorbancia disminuye y se reduce la atenuación debido a que el consumo del fotoiniciador se acompaña con una penetración más profunda de la luz a través de espesor de la muestra. Por lo tanto, el blanqueo del fotoiniciador es particularmente importante para la polimerización de las muestras en el espesor como es el caso de las resinas dentales de restauración. Inicialmente, la concentración de iniciador es uniforme en el espacio, y la intensidad de la luz disminuye con el espesor de acuerdo con la Ley de Beer-Lambert (III.1). Inmediatamente después del comienzo de la irradiación, el iniciador se consume a una velocidad proporcional a la intensidad de luz local, lo que conduce a un gradiente de concentración de iniciador a lo largo de la ruta de la irradiación. La evaluación de la variación espacio-temporal de las velocidades de fotoiniciación, que pueden tener profundos efectos en el curado definitivo del material y sus propiedades mecánicas, requiere el conocimiento de la velocidad de blanqueo del fotoiniciador [8]. En la Figura III.12 se muestra la fotodescomposición del sistema CQ/EDMAB en los monómeros Bis-GMA/TEGDMA, Bis-EMA y UDEMA. Todas las muestras se prepararon con 0.5 % de sistema iniciador, con una cantidad equimolar de CQ: amina y las medidas fueron hechas en las mismas condiciones que cuando se utilizó etanol como solvente.

En la figura se observa que en los primeros 40 s de reacción, la velocidad de fotodescomposición del fotoiniciador es mayor en el monómero Bis-EMA, menos viscoso, que para los otros dos monómeros, de mayor viscosidad (ver capítulo IV). Luego, a medida que avanza la reacción, se observa que en todos los casos la fotodescomposición disminuye abruptamente, llegando a un plateau. Esto se puede explicar si planteamos que ocurren dos mecanismos de fotodescomposición.



**Figura III.12.** Disminución de la absorbancia con el tiempo de irradiación para el sistema CQ/EDMAB en diferentes monómeros.

Al principio de la reacción, la fotodescomposición sucede mediante el mecanismo de transferencia de un electrón fotoinducida (PET). La reacción de PET en medios de alta viscosidad depende de la constante de velocidad de difusión de los reactivos y la constante de velocidad de disociación de del CTC, lo cual limita la eficiencia de la transferencia del electrón.



y la transferencia del protón:



De las ecuaciones anteriores se desprende que la transferencia del electrón fotoinducida será eficiente si se cumple que la velocidad de difusión de los reactivos es mayor que la velocidad de cualquier otro mecanismo de desactivación no radiativa del singlete o del triplete excitado de la CQ. Además la velocidad de formación del CTC deberá ser mayor que el quenching del singlete o del triplete excitado por la amina. Debido a que la PET está fuertemente controlada por difusión, su efectividad disminuye y por lo tanto la efectividad de la fotodescomposición, a medida que aumenta la



viscosidad de los monómeros: UDEMA>Bis-GMA/TEGDMA>Bis-EMA. Luego de avanzada la reacción, la eficiencia de la PET disminuye en todos los casos, porque el medio de reacción vitrifica. Al mismo tiempo, otro mecanismo simultáneo de formación de radicales reactivos ocurre, la abstracción directa de un átomo de hidrógeno del monómero por el CQ (T1), lo cual no depende de la viscosidad del medio, y permite que la polimerización continúe. De este último mecanismo depende el mayor porcentaje de fotopolimerización que alcanza la resina UDEMA, lo cual será explicado detalladamente en el capítulo IV.

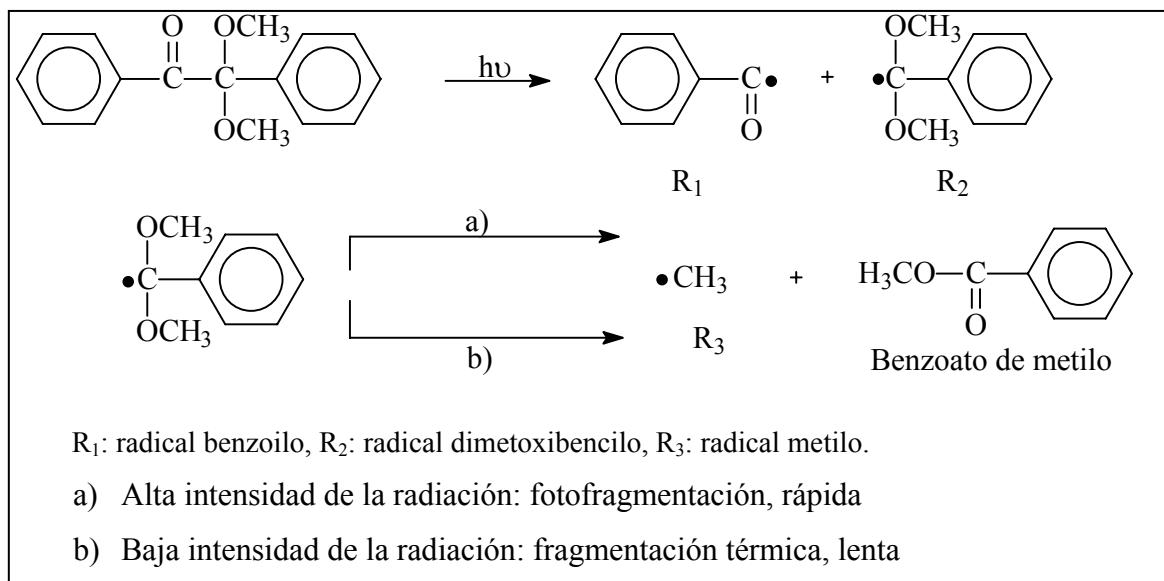
Sin embargo, es conocido que las aminas son cancerígenas, por lo que resulta interesante encontrar un iniciador alternativo que sea suficientemente eficiente sin necesidad del agregado de aminas. Por esto, el objetivo de esta parte de la tesis fue estudiar el comportamiento de un nuevo fotoiniciador,  $\beta$ -dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), incoloro y que no necesita el uso de amina como co-iniciador.

### **III.3 Estudio de un nuevo sistema fotoiniciador para ser usado en materiales compuestos de uso en odontología**

Las benzilcetonas representan una clase muy importante de fotoiniciadores, entre la cual se encuentra 2,2 dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA). Los radicales que inician la polimerización son generados por una rápida reacción fotoquímica de clivage seguida por una fragmentación. Como el fotoclivage no está influenciado por procesos de quenching, este tipo de fotoiniciadores puede ser usado en sistemas que contengan poliéster insaturados, en acrilatos o siliconas, en formulaciones que contengan pigmentos, así como combinados con otros fotoiniciadores [1].

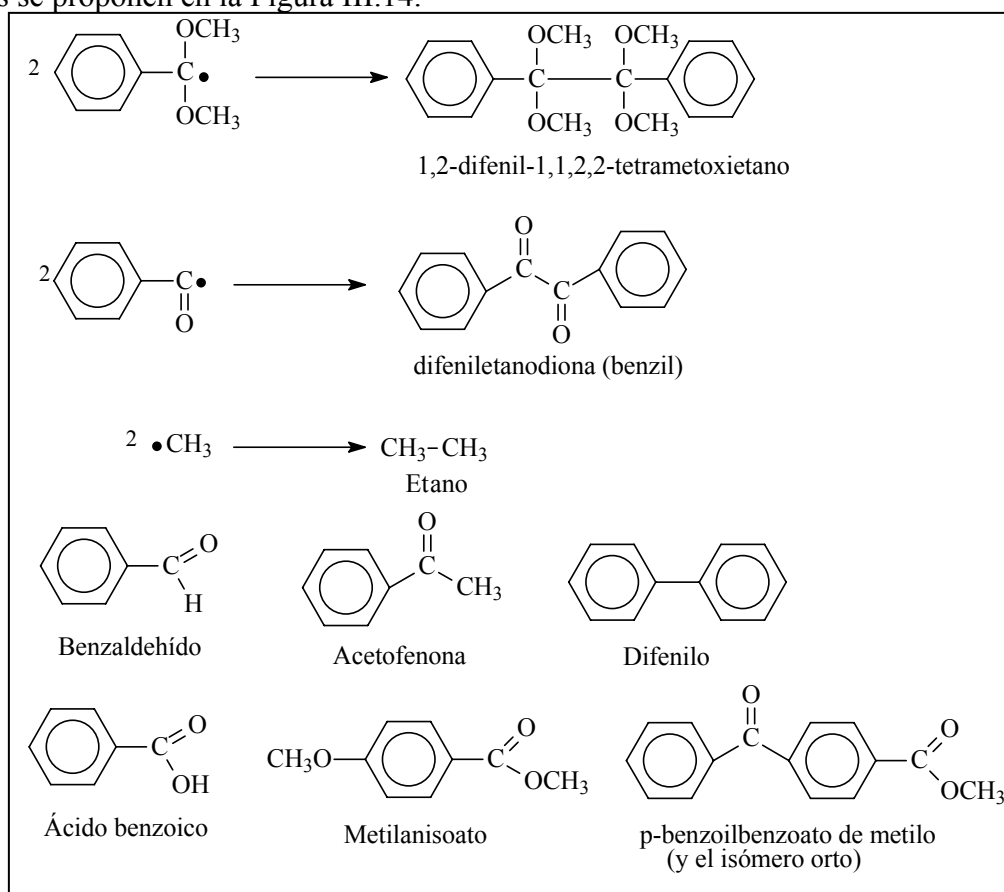
#### **III.3.1 Fotodescomposición del iniciador**

En la siguiente figura se muestra el mecanismo general de descomposición de la DMPA, la cual responde al mecanismo de fotodescomposición Norrish Tipo I, descrito anteriormente. Este PI se fotodescompone en la región UV, aproximadamente en 340 nm y al ser la fotodescomposición por  $\alpha$ -clivage, el tiempo de vida del triplete excitado es muy corto:  $\tau_t \leq 100$  ps, por lo que el estado excitado no sufre reacción bimolecular con aminas.



**Figura III.13.** Mecanismo de descomposición de la DMPA [1].

Por otro lado se encuentra en bibliografía que se pueden producir reacciones secundarias, fragmentaciones o recombinaciones, para dar diferentes productos, los cuales se proponen en la Figura III.14.



**Figura IV.14.** Productos de descomposición de la DMPA propuestos por diferentes autores [1, 9, 10, 11].

Con respecto a las cantidades y al tipo de productos secundarios de la fotodescomposición, así como cuales son los radicales que inician la fotopolimerización se encuentran muchas contradicciones en la bibliografía. Sander et. al, [9] y Gruber proponen que los productos mayoritarios son benzoato de metilo (45-61 %), benzaldehído (17-20 %), benzil (7-11%) y acetofenona (2-8 %). Sin embargo, Baxter et. al [10] proponen que los productos mayoritarios son: ácido benzoico, benzoato de metilo, metilanoato, y (o-p) benzoilbenzoato de metilo y en cantidades mucho menores: benzaldehído, benzil, acetofenona y difenilo. En publicaciones mas recientes, Fischer et. al [11] explican estas contradicciones proponiendo que la fotólisis de la DMPA depende de la intensidad de la luz, como se indicó en la figura III.13. Esto da como resultado dos mecanismos de descomposición:

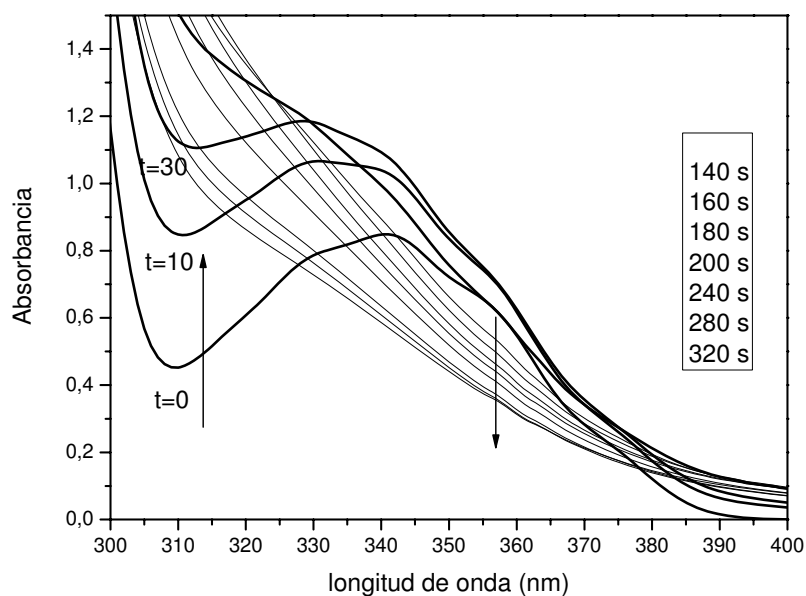
- Cuando la intensidad de la fuente de excitación es alta, se forman radicales metilos y benzoato de metilo como producto principal, mediante un proceso fotoquímico muy rápido donde se absorben dos fotones consecutivos por dos especies diferentes. El otro producto que se encuentra es etano.
- Cuando disminuye la intensidad, la fragmentación térmica, lenta, del radical dimetoxibenzilo se vuelve predominante. Este proceso es lento a temperatura ambiente, lo que da baja concentración de radicales metilos, y en este caso los productos principales son benzoato de metilo, benzil y metano y no encuentran evidencia de ácido benzoico, metilanoato, benzofenona y difenilo.

Con respecto a los radicales que inician la polimerización, Gruber propone que es el radical benzoilo el que forma parte de la etapa inicial. Además propone que este radical, en fotopolimerizaciones en presencia de O<sub>2</sub>, forma radicales peróxidos de benzoilos que también se encuentran envueltos en el paso de iniciación. Los radicales dimetoxibenzilos se adhieren ineficientemente a los dobles enlaces, por lo que no esta claro si están involucrados en el proceso de iniciación o de terminación. Los radicales metilos también contribuyen a la iniciación, pero en menor cantidad.

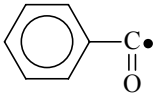
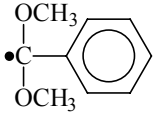
En esta tesis la fotodescomposición de la DMPA se estudió siguiendo la desaparición del pico a 340 nm mediante espectroscopia UV-visible. Se preparó una solución 0.032 M del iniciador en acetonitrilo, de manera que la absorbancia de la muestra caiga dentro del rango de confiabilidad de la técnica (absorbancia: 0.1-0.8), para una celda de 1 mm de camino óptico. Una parte de la solución se sometió a

desoxigenación con nitrógeno de alta pureza durante 30 minutos. Se iluminaron las muestras cada 10 s con una lámpara LED cuya emitancia está centrada en 365 nm.

En la Figura III.15 se muestra la variación de la absorbancia de una solución de DMPA en acetonitrilo durante la irradiación con una lámpara cuya intensidad es de 200 mW. Se observa que al comienzo de la irradiación la absorbancia aumenta. Esto puede atribuirse a la formación de los radicales benzoilo y dimetoxibencilo, cuyo espectro de absorción se superpone con el de la DMPA. Los valores de  $\lambda_{\max}$  y  $\epsilon$  se presentan en la tabla III.1. Al continuar la irradiación, la absorbancia disminuye debido a la descomposición de la DMPA y de dichos radicales. Esto estaría de acuerdo con un mecanismo del tipo:  $A \rightarrow B \rightarrow C$

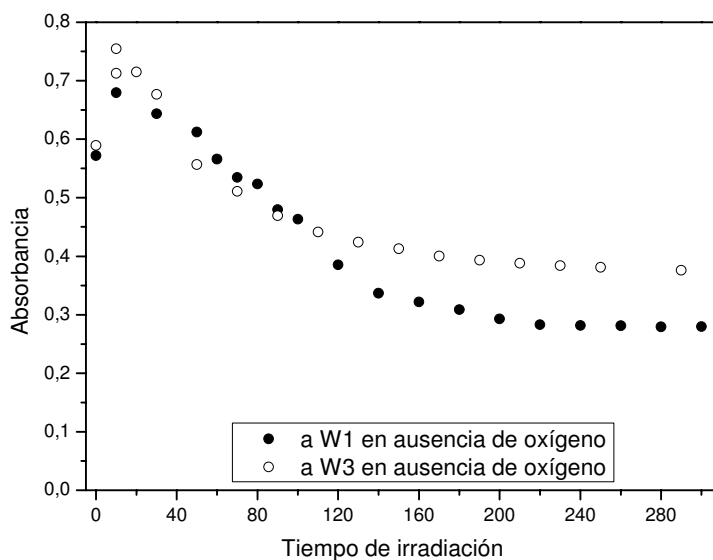


**Figura III.15.** Variación de la absorbancia durante la irradiación de una solución de DMPA en acetonitrilo.

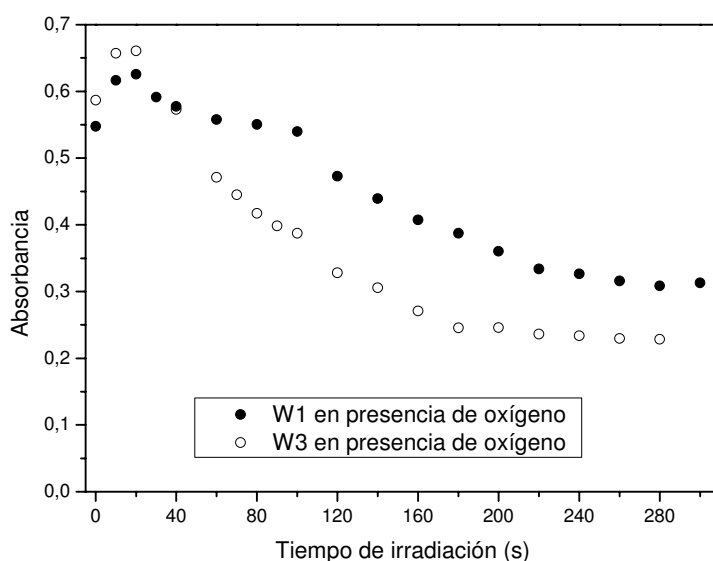
Radical	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
	370	150
	304	6300
	318	4200
	418	800

**Tabla III.1.** Propiedades ópticas de los radicales a 25 °C [11].

A continuación se muestra la variación de la absorbancia con el tiempo de irradiación en soluciones de DMPA en acetonitrilo, en presencia y ausencia de oxígeno, irradiadas a distintas intensidades: W1 (88 mW) y W3 (200 mW).



**Figura III. 16.** Variación de la absorbancia en soluciones irradiadas a distintas intensidades en ausencia de oxígeno. W1= 88 mW y W3 = 200 mW.

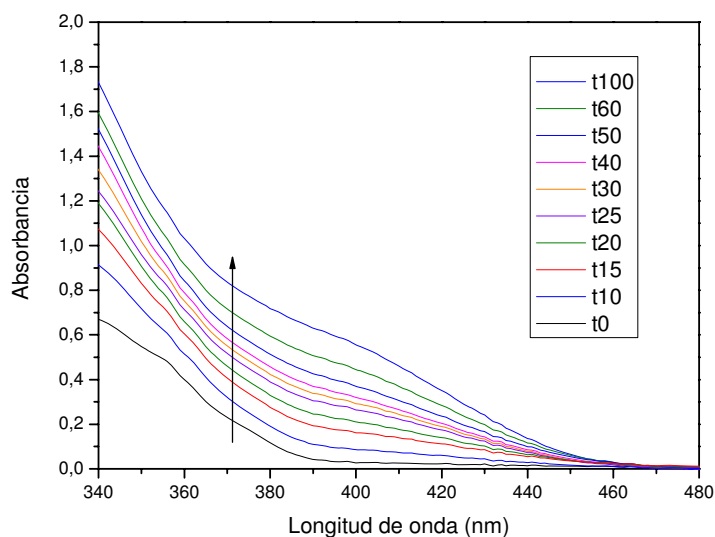


**Figura III.17.** Variación de la absorbancia en soluciones irradiadas a distintas intensidades en presencia de oxígeno. W1=88 mW y W3 = 200 mW.

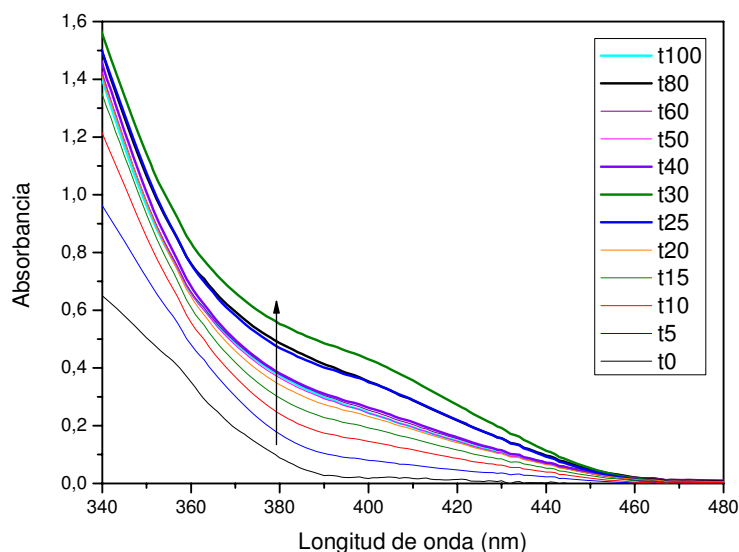
En las Figuras anteriores se observa una diferencia de la tendencia de descomposición, con respecto a la presencia de  $O_2$  y la intensidad de la lámpara. En el caso de las muestras irradiadas en ausencia de oxígeno, vemos que la mayor fotodescomposición del iniciador en el tiempo se produce a menor intensidad, por lo

que podríamos pensar que el segundo paso de descomposición sucede por el mecanismo de fragmentación térmica, ya que según lo que se encuentra en bibliografía, si sucediera fotofragmentación, entonces la descomposición a mayor intensidad de la luz debería haber sido más eficiente. En el caso de las muestras sin desoxigenar la tendencia es inversa. Podemos atribuir, en este caso la diferencia en la descomposición de la DMPA a la presencia de oxígeno y no al tipo de mecanismo por el cual ocurre. Estos resultados nos llevarían a pensar, que para ambas intensidades de luz, el segundo paso de la descomposición es por fragmentación térmica, y no la fotofragmentación; o a lo sumo, para las muestras irradiadas con la lámpara de mayor intensidad, 200 mW, podría pensarse una mezcla de ambos mecanismos. Estos resultados se corresponden con lo publicado en bibliografía, donde la fotofragmentación sucede cuando se utilizan pulsos láser de alta energía [11].

Como se mencionó anteriormente para el caso de la CQ/amina, el fotoblanqueo del sistema iniciador depende fuertemente del medio, por lo que se estudió la fotodescomposición de la DMPA en dos de los monómeros utilizados en esta tesis. Se prepararon muestras de Bis-GMA/TEGDMA y UDEMA con 0,25 % (p/p) de DMPA,  $[DMPA] \sim 0,01$  M, las cuales se irradiaron con una lámpara UV centrada en 365 nm a 200 mW. Los resultados se muestran en las Figura III.18 y 19.



**Figura III.18.** Variación de la absorbancia durante la irradiación de una muestra de UDEMA con 0,25 % (p/p) de DMPA.



**Figura III.19.** Variación de la absorbancia durante la irradiación de una muestra de Bis-GMA/TEGDMA con 0,25 % (p/p) de DMPA.

En ambos casos se observa que la absorbancia incrementa continuamente con el tiempo de irradiación. Esta diferencia con respecto a la descomposición de la DMPA en acetonitrilo puede atribuirse a la diferencia de movilidad del medio de reacción. A medida que se produce la fotólisis del iniciador, el monómero pasa de ser un líquido viscoso a ser una red entrecruzada: vitrifica, disminuye la movilidad del medio y de los productos coloreados, modificando la velocidad de descomposición de los mismos. Considerando que además se propuso que la descomposición del radical dimetoxibencilo, para la intensidad de lámparas con las que se está trabajando, podría ser térmica, y por lo tanto, lenta, esto también contribuiría a la acumulación de dicho radical, el cual absorbe a una longitud de onda similar a la DMPA.

En la Figura III.20 se presentan dos muestras a modo de comparación de la coloración del material final con los diferentes sistemas iniciadores. Ambas muestras se fotopolimerizaron por el mismo período de tiempo, la muestra que contiene CQ/EDMAB con una lámpara LED comercial de alta intensidad (518 mW) centrada en los 490 nm, y la muestra con DMPA con una lámpara de construcción casera, centrada en los 365 nm (200 mW).



**Figura III.20.** Fotografía de dos muestras preparadas con Bis-GMA/TEGDMA y los dos fotoiniciadores estudiados en la tesis.

En primera instancia, podemos ver que la DMPA no deja el color amarillento en el material final que se observa para el sistema fotoiniciador previamente estudiado, lo que haría más interesante aún el uso de la DMPA como sistema iniciador para el tipo de aplicación estudiado en esta tesis.

#### **III.4 Conclusiones Parciales.**

1. Se estudió el fotoblanqueo del sistema iniciador CQ/amina en solventes y en los monómeros y se logró establecer que se consume el 55 % del mismo en el monómero menos viscoso.
2. Se estableció que el sistema iniciador CQ/amina se fotodescompone en los monómeros mediante dos mecanismos diferentes.
3. Se determinó que para las intensidades de lámparas UV utilizadas en esta tesis, el segundo paso de fragmentación en la fotodescomposición de la DMPA es térmico. Y que la fotodescomposición depende de la presencia o no de oxígeno.
4. Se logró determinar que la descomposición de la DMPA depende fuertemente de la viscosidad del medio ya que en los monómeros la absorbancia aumenta constantemente, sin embargo los fotoproductos que se forman no dejan la muestra coloreada.



### **III.5 Referencias**

1. H.F Gruber; Photoinitiators for free radical polymerization; Progress in Polymer Science; 1992, Vol17, pp 953-1044.
2. J. D Coyle; Introduction to organic photochemistry; John Wiley & Sons, 1986, Great Britain.
3. J. Jakubiak, X. Allonas, J.P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L.A. Linden, J.F. Rabek; Camphorquinone-amine photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization; Polymer; 2003, Vol 44, pp 5219-5226.
4. W.D. Cook; Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system; Polymer; 1992, Vol 33, pp 600-609.
5. W. F. Shroeder, C. I. Vallo; Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin; Dental Materials; 2007, Vol 23, pp 1313-1321.
6. H.H Alvima, A. C. Alecob, W.A. Vasconcellos, M. Furlanb, J. E. Oliveira, J. R. Saada; Dental Materials; 2007, Vol 23, pp 1245-1249.
7. N. V. Tkachenko; Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations; Elsevier, 2006, Netherlands.
8. S. Asmussen, G. Arenas, W. Cook, C. Vallo; Photobleaching of camphorquinone during polymerization of dimethacrylate-based resins; Dental Materials; 2009, Vol 25, pp 1603-1611.
9. M. R. Sandner, C. L. Osborn; Photochemistry of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone-triplet detection via "spin memory"; Tetrahedron Letters, 1974, Volume 15, Issue 5, pp 415-418.
10. J. E. Baxter, R. S. Davidson, H. J. Hageman, G. T. M. Hakvoort, T. Overeem; A study of the photodecomposition products of an acylphosphine oxide and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone; Polymer; 1988, Vol 29, pp 1575-1580.
11. H. Fischer, R. Baer, R. Hany, I. Verhoolen, M. J Walbiner; 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone: Photochemistry and free radical photofragmentation; Chemical Society-Perkin Transactions, 1990, Vol 2, pp 787-798.

## Capítulo IV: Monómeros

### **IV.1 Introducción**

La matriz de las resinas compuestas de uso dental esta constituida por monómeros de alto peso molecular generalmente con dos funcionalidades metacrilato en los extremos. Uno de los monómeros más usado comúnmente es el bisfenol-A glicidilmetacrilato (Bis-GMA), el cual contiene dos grupos metacrilatos terminales que proveen los sitios para la polimerización por radicales libres. Este monómero presenta una gran desventaja: su alta viscosidad. Para solucionar el problema de la viscosidad se desarrolló otro monómero de similares características al Bis-GMA, el Bis-EMA, el cual no cuenta con grupos –OH, lo cual reduce considerablemente la viscosidad. Además se utilizar otro monómero con estructura diferente, el uretano dimetacrilato (UDEMA) [1].

Los monómeros mencionados anteriormente son fotopolimerizados mediante la incorporación a la formulación de un sistema iniciador. Hasta ahora, dicha polimerización era activada por luz visible, aunque se están incorporando en el mercado formulaciones que contienen sistemas iniciadores que se activan en el rango UV. Las desventajas de la polimerización activada por luz, comparada con la polimerización activada químicamente, es que no es uniforme y esta limitada por el espesor, debido a la penetración de la luz. Cuando la polimerización progresa, la formación de una red entrecruzada hace que la movilidad de los monómeros y los oligómeros disminuya dejando grupos metacrilatos pendientes y moléculas de monómero sin reaccionar, atrapadas en el material curado. Si este monómero libre es capaz de difundir fuera del polímero puede dañar o irritar el tejido circundante. Por otra parte, el grado de conversión, que es el porcentaje de dobles enlaces carbono-carbono que se convierten como resultado del proceso de polimerización se verá afectado no solo por el espesor de la muestra, sino también por otros factores, como lo son el porcentaje de carga que contenga la formulación y el tamaño promedio de la misma o el tiempo de exposición a la luz.

El grado de conversión de la resina afecta las propiedades globales del material curado. Cuando el grado de conversión aumenta, aumenta el módulo en tensión, el módulo en compresión y también se incrementa la dureza. Aunque todavía no se ha determinado cual es el mínimo grado de conversión necesario para las aplicaciones clínicas de estos materiales, se sugiere que el mínimo a alcanzar sea el 55 %.

Otro problema que surge de la fotopolimerización por radicales libres es la contracción volumétrica del material durante el proceso. Los datos encontrados en bibliografía indican que las matrices contraen entre 2 y 6 % y los micro-compuestos entre 1 y 3 % [2,3]. La contracción volumétrica durante la polimerización es un fenómeno inevitable que resulta de la reducción del espacio molecular asociado con el reemplazo de las fuerzas de Van der Waals entre los monómeros, por los enlaces covalentes en los polímeros [4]. El efecto más negativo de la contracción es la formación de microespacios, sobre todo cuando el margen de resina esta sobre la dentina o el cemento. Pueden ocurrir fugas en este espacio vacío, dando como resultado sensibilidad, caries recurrentes, manchas, e incluso pulpitis y necrosis.

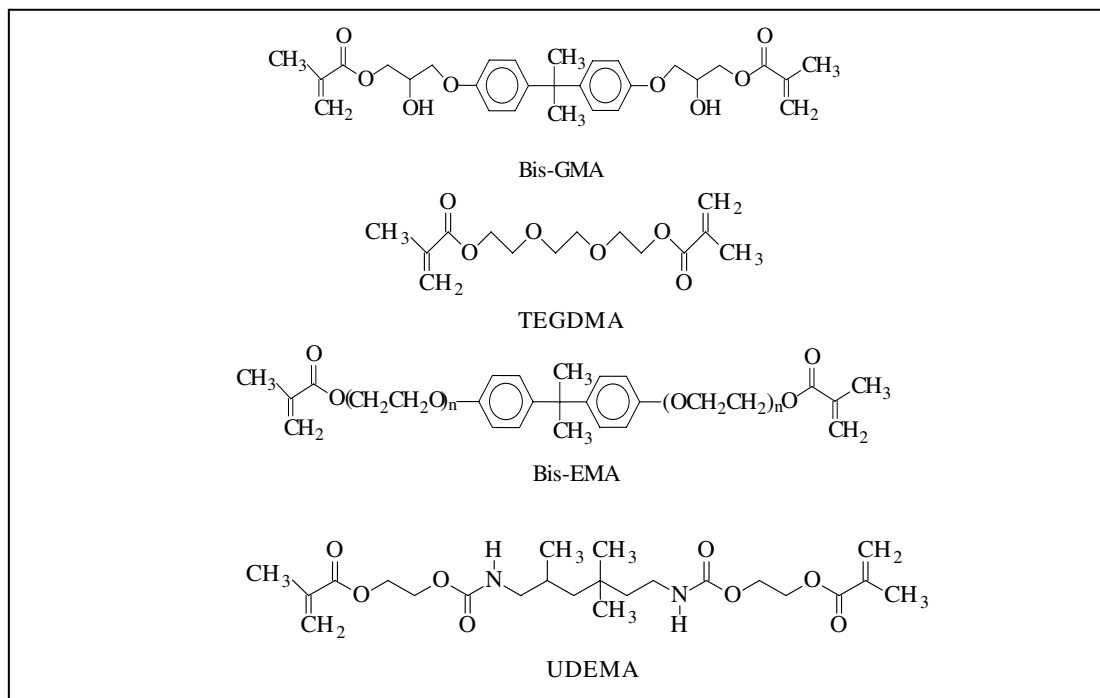
A partir de lo mencionado anteriormente, el objetivo de esta parte de la Tesis fue estudiar y comparar la reactividad durante la fotopolimerización de distintos monómeros metacrilatos multifuncionales utilizando dos sistemas iniciadores diferentes. También se estudió la contracción durante de la polimerización de una resina en particular, así como la evolución de la temperatura durante el proceso y la polimerización en el espesor de la muestra.

#### **IV.2 Estudio de la reactividad de los diferentes monómeros**

La Figura IV.1 muestra los monómeros utilizados en este estudio. En la tabla IV. 1 se presentan los valores de viscosidad medidos con un viscosímetro digital Brookfield. Se realizaron medidas de viscosidad de los monómeros puros y diluidos con el monómero diluyente TEGDMA.

<b>Muestra</b>	<b>Viscosidad (Cp)</b>
Bis-GMA/TEGDMA 70:30 (2)	1640
Bis-EMA (2)	947
Bis-EMA/TEGDMA 80:20 (3)	196.5
UDEMA (1)	7848
UDEMA/TEGDMA 80:20 (2)	690.6
TEGDMA (3)	8.9

**Tabla III.1.** Medidas de viscosidad de los monómeros con y sin diluyente (TEGDMA). (1), (2), (3), medidas a 2.5, 20 y 100 rpm respectivamente dependiendo de la resolución del equipo.



**Figura IV.1.** TEGDMA: trietilenglicoldimetacrilato. Bis-GMA: 2,2-bis[4-(2'-hidroxipropil-1-oxi)fenil]propano.

Bis-EMA: 2,2-bis[4-(2-metacriloxietoxi)fenil]propano.

UDEMA: 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino)-2.4.4-trimetilhexano.

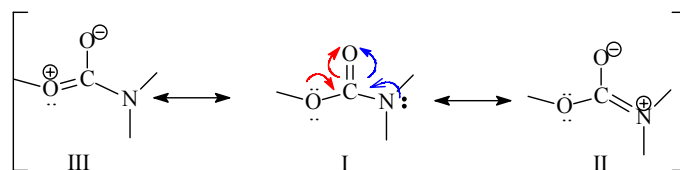
Para explicar la diferencia de viscosidad entre los monómeros se debe tener en cuenta la posibilidad de los mismos de formar uniones inter/intra moleculares del tipo puente de hidrógeno. Un puente de hidrógeno es una forma especialmente fuerte de atracción entre dipolos. Un átomo de hidrógeno puede participar en un puente de hidrógeno si está unido a oxígeno, nitrógeno o flúor, porque los enlaces O-H, N-H y F-H están muy polarizados dejando al átomo de hidrógeno con una carga parcial positiva. Este átomo de hidrógeno tiene una gran afinidad hacia electrones no compartidos y forma agregados inter/intra moleculares con los electrones no compartidos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y flúor. La energía de este tipo de interacción puede oscilar entre 8 y 40 KJ/mol. [5].

Los monómeros dimetacrilato utilizados en esta tesis contienen funcionalidades secundarias tales como grupos oxidrilos o grupos uretano. Los grupos OH en el Bis-GMA o los grupos NH en el UDEMA pueden formar puentes de hidrógeno con los grupos funcionales éter o carbonilo, así como entre ellos mismos (sobre todo para los OH, ya que la interacción directa  $\text{NH}\cdots\text{NH}$  de los uretanos es mínima) [6]. En el Bis-GMA, se pueden encontrar enlaces intra/intermoleculares del tipo  $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$

combinados con interacciones intermoleculares del tipo  $\text{OH}\cdots\text{OH}$ . La posibilidad de formación de interacciones intramoleculares del tipo  $\text{OH}\cdots\text{OH}$  es nula debido a la rigidez que le confiere a la estructura el grupo benceno presente. Para este monómero, los enlaces puente de hidrógeno que se forman entre el grupo OH y el carbonilo del grupo metacrilato ( $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ) son los más débiles, mientras que las interacciones más fuertes de este tipo se plantean entre los grupos oxidrilos ( $\text{OH}\cdots\text{OH}$ ) [6], de dos moléculas diferentes, lo que hace que formen dímeros, trímeros y hasta tetrámeros. Por lo tanto, la viscosidad mucho mayor del Bis-GMA en relación con los otros monómeros capaces de formar enlace puente de hidrógeno se debe principalmente a la presencia de la estructura rígida del núcleo bencénico, que excluye la formación de interacciones intramoleculares  $\text{OH}\cdots\text{OH}$  y la formación principalmente de interacciones intermoleculares. La viscosidad extremadamente alta del Bis-GMA (Tabla VI.1) requiere la adición de cantidades considerables de TEGDMA como reactivo diluyente para obtener una mezcla que pueda ser usada en la práctica como matriz de los materiales compuestos usados en odontología. Las composiciones típicas de Bis-GMA/TEGDMA contienen fracciones de masa de Bis-GMA en el rango de 50% -75%. Los dos grupos éter y dos éster en TEGDMA, que pueden actuar como receptores de enlace de hidrógeno, y la viscosidad intrínseca mucho más baja de este monómero, hace que su presencia en las mezclas Bis-GMA/TEGDMA de cómo resultado la formulación de una resina homogénea con viscosidad muy baja (Tabla VI.1).

Los esfuerzos por desarrollar monómeros análogos del Bis-GMA de menor viscosidad han llevado a la síntesis del Bis-EMA mediante la eliminación de los grupos donores de H. La imposibilidad de formar uniones del tipo puente de H hace que la resina Bis-EMA tenga la viscosidad más baja. El UDEMA presenta interacciones complejas por puentes de hidrógeno con múltiples interacciones potenciales intra/intermoleculares que involucran tanto al grupo carbonilo del éster como del uretano [7]. A diferencia del grupo oxidrilo, que puede servir efectivamente como donador y aceptor de enlace de hidrógeno, en el grupo uretano, el nitrógeno no es muy electronegativo, por lo tanto, el grupo NH es un dador de H, pero es un aceptor de enlace de hidrógeno ineficaz y prácticamente todos los enlaces de hidrógeno en los monómeros que contienen grupos uretano implican interacciones del tipo  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  o  $\text{NH}\cdots\text{éter}$  y / o  $\text{NH}\cdots\text{OH}$ . En la resina UDEMA, las interacciones puente de hidrógeno pueden dividirse en asociaciones comparativamente más débiles cuando se produce con los carbonilos metacrilato ( $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ) y más fuertes con los carbonilos más ricos en

electrones del uretano ( $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ) [8]; esto se explica por las estructuras de resonancia que se muestran en la Figura IV.2 donde dos de las estructura contribuyentes presentan una carga neta negativa sobre el oxígeno, dejándolo muy rico en electrones, capaz de formar un enlace puente de hidrógeno mas fuerte. A pesar que la viscosidad de la resina UDEMA está influenciada por la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, las contribuciones de los puentes de hidrógeno intramoleculares es lo que contribuye para disminuir la viscosidad de este monómero, ya que a lo sumo puede formar dímeros por interacciones intermoleculares.

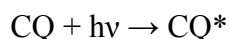


**Figura IV.2.** Estructuras de resonancias del grupo funcional uretano.

#### IV.2.1 Estudio de la reactividad de los monómeros con el sistema iniciador CQ/amina

Se prepararon muestras de Bis-GMA/TEGDMA 70:30, Bis-EMA, UDEMA cada una con diferentes porcentajes en peso (p/p) de CQ en combinación con aminas como agente reductor o co-iniciador. Se utilizaron dos tipos de aminas, una aromática: etil-4-dimetilaminobenzoato (EDMAB) y una alifática dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA).

La CQ cuando se irradia con luz visible es excitada a un estado singlete excitado, el cual se convierte vía entrecruzamiento de sistemas en un estado triplete excitado reactivo  $\text{CQ}^*$ :

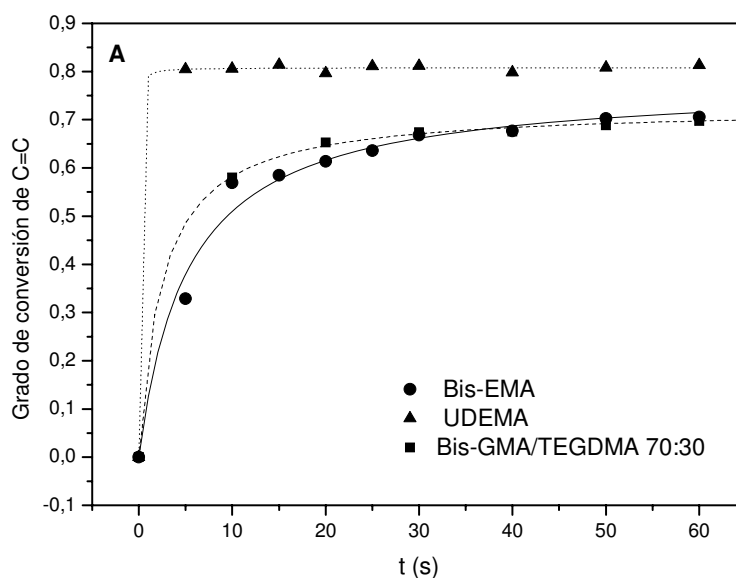


Los radicales libres se producen a partir de dos reacciones.  $\text{CQ}^*$  puede reaccionar con moléculas donoras de hidrógeno, tales como aminas terciarias (AH), para generar radicales libres a través de la formación de un complejo de transferencia de carga (intermediario de muy corta vida (CTC)) mediante la transferencia de un electrón y un protón, para dar dos radicales:

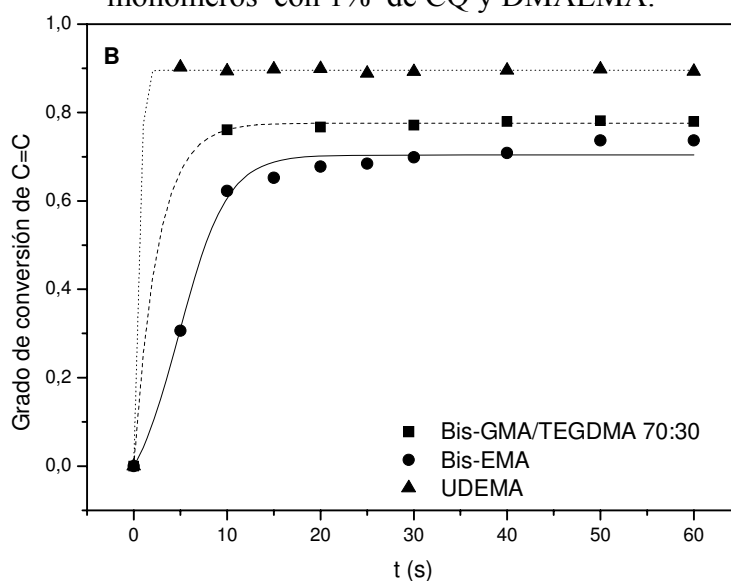


El radical de la amina es el que inicia la reacción de polimerización mientras que el radical derivado de la CQ es un iniciador ineficiente y dimeriza. Una descripción más detallada del mecanismo de fotoiniciación se desarrolla en el Capítulo III.

La velocidad de la polimerización se siguió mediante FTIR cercano irradiando las muestras con una lámpara comercial cuya intensidad es de 518 mW. Se estudió la reactividad de los monómeros con diferentes porcentajes de iniciador CQ tanto en combinación con las aminas mencionadas como en ausencia de amina. Además se estudió el grado de conversión luego de tratamientos de poscurado a distintas temperaturas. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.



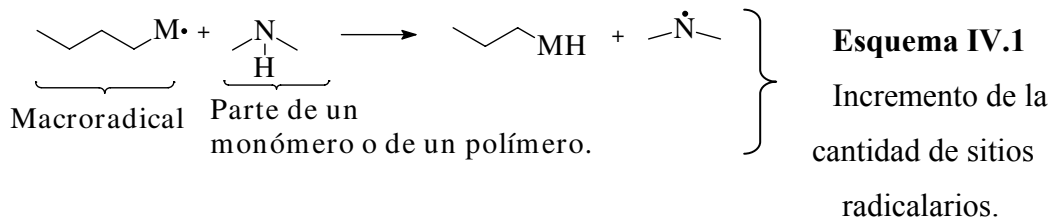
**Figura IV.3-A.** Conversión de grupos C=C en función del tiempo de irradiación de los monómeros con 1% de CQ y DMAEMA.



**Figura IV.3-B.** Conversión de grupos C=C en función del tiempo de irradiación de los monómeros con 1% de CQ y EDMAB.

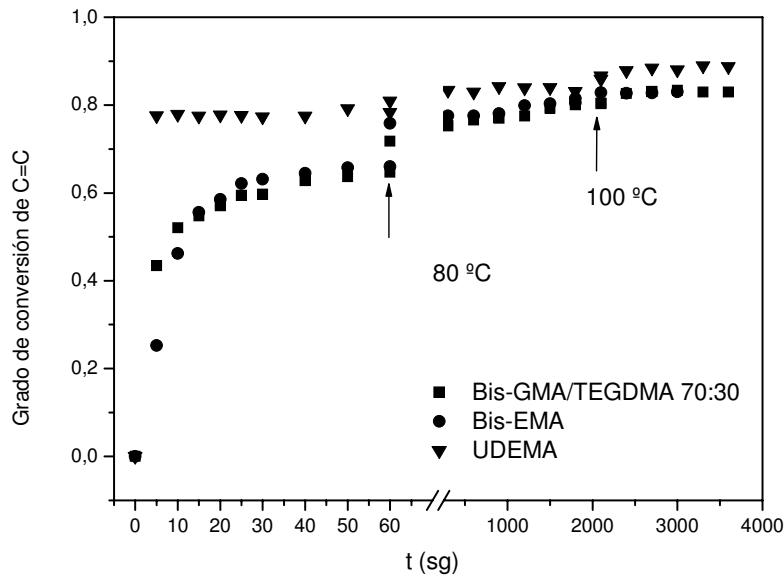
Las diferencias en el comportamiento en la polimerización de los monómeros estudiados pueden explicarse en términos de las distintas estructuras químicas de los grupos espaciadores que conectan a los grupos metacrilatos. En todos los casos se observa que la conversión llega a un límite máximo, menor que el 100% aunque existan dobles enlaces sin reaccionar. Esto se debe a que la movilidad del medio de reacción disminuye a medida que la polimerización procede. Cuando la polimerización está muy avanzada, el sistema vitrifica y la movilidad de las especies reactivas se vuelve muy restringida. La etapa de propagación comienza a ser controlada por difusión, la velocidad de polimerización disminuye [9], y la conversión los monómeros alcanza un valor de plateau.

Se observa que en el caso del UDEMA, el valor de plateau se alcanza antes que en el resto de los monómeros, lo que indica que este monómero es comparativamente más reactivo. Además, el UDEMA alcanza el mayor grado de conversión indistintamente de cual sea el sistema fotoiniciador. La mayor reactividad de este monómero puede explicarse mediante la formación de un radical en el nitrógeno del carbamato, lo cual incrementa la cantidad de sitios radicalarios reactivos, Esquema IV.1 [9].



Las muestras con DMAEMA como co-iniciador, que son las que llegaron a menor grado de conversión, se sometieron a un poscurado a distintas temperaturas, con el objetivo de examinar posibles avances de la reacción cuando se la calienta por encima de la temperatura de transición vítrea. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente figura:



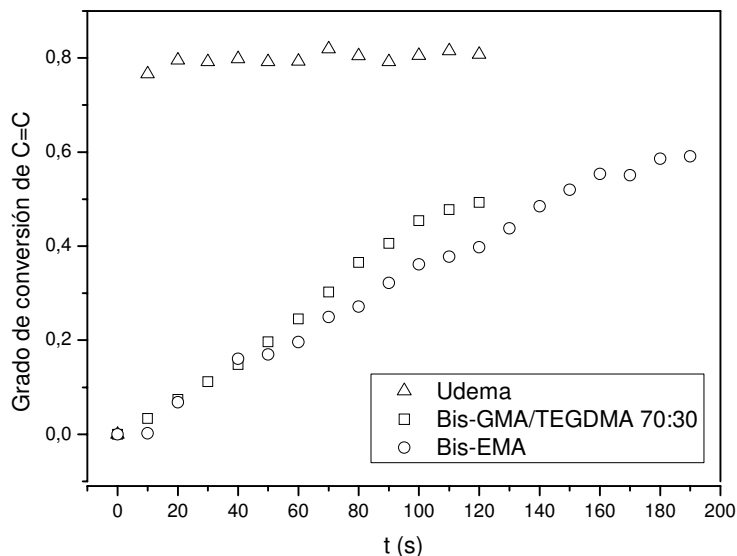


**Figura IV.4.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación para distintas temperaturas de poscurado luego de 60 s de irradiación (1 % de CQ con proporción equimolar de DMAEMA).

En la Figura se observa un marcado aumento del grado de conversión de C=C, cuando las muestras se exponen a una temperatura mayor que la de vitrificación ( $T_g$ ), luego de haber sido fotocuradas durante 60 s. Este efecto se explica en términos del aumento de la movilidad del medio de reacción, lo que permite el contacto de los grupos reactivos.

- ❖ Estudio del efecto de la proporción del sistema fotoiniciador sobre la velocidad de fotopolimerización.

En general, el tipo y la concentración de fotoiniciador y agente reductor usados en los materiales dentales comerciales dependen de los laboratorios donde son manufacturados. En esta parte de la tesis se procedió a estudiar primero la reactividad de los monómeros con 1% de CQ y sin agregado de co-iniciador:



**Figura IV.5.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación.

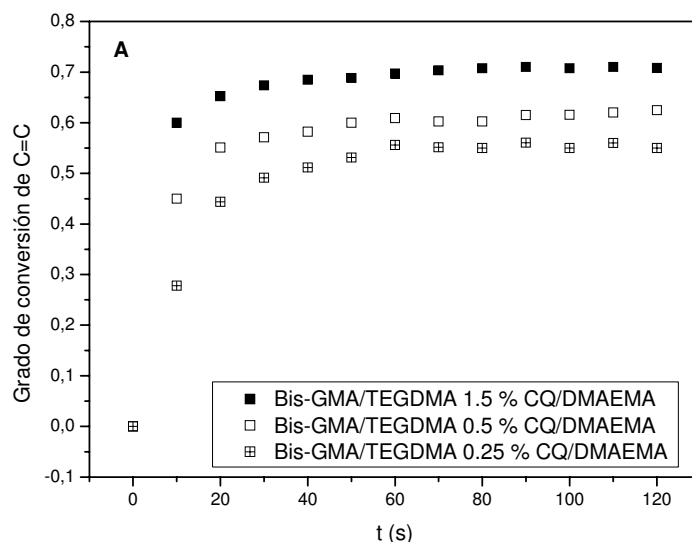
Los monómeros contienen 1% de CQ sin agregado de amina como co-iniciador.

En la figura se observa que los monómeros polimerizan sin el agregado de amina como co-iniciador y que el grado de conversión final para Bis-GMA y Bis-EMA es mucho más bajo que para UDEMA.

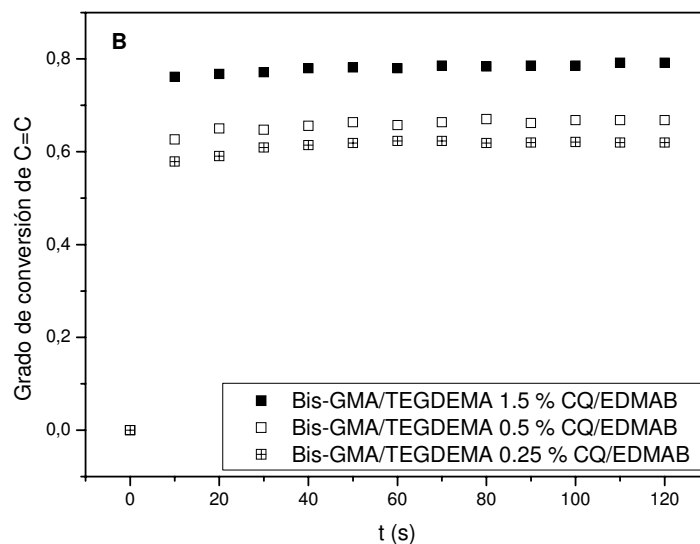
En los materiales fotopolimerizables, la absorción de un cuanto de radiación promueve al grupo carbonilo de la CQ a un estado singlete excitado. La molécula en este estado excitado puede retornar al estado fundamental por fluorescencia o transiciones con pérdida de radiación o se puede descomponer en otras especies. También el estado singlete excitado puede sufrir entrecruzamiento de sistemas y pasar al estado triplete. El estado triplete forma un exciplete con la amina usada como agente reductor por transferencia de carga del par no enlazante del nitrógeno al grupo carbonilo, lo que produce dos radicales. Esta reacción es significativamente más eficiente que la fotólisis del fotooxidante en ausencia del agente reductor. Sin embargo, en el caso del UDEMA, la conversión llega aproximadamente al 80 %, al igual que cuando se le agrega DMAEMA como agente reductor (Figura IV.3). La alta reactividad del monómero UDEMA en ausencia de amina puede explicarse en términos de un cambio en el mecanismo de iniciación de la fotopolimerización, que involucra la formación de un radical en el nitrógeno del grupo carbamato del UDEMA (Esquema VI.1), lo que aumenta el número de sitios posibles para la propagación.

Cabe destacar que la CQ tiene un fuerte color anaranjado por lo que es importante minimizar su concentración en la preparación de los materiales. En la práctica, el color

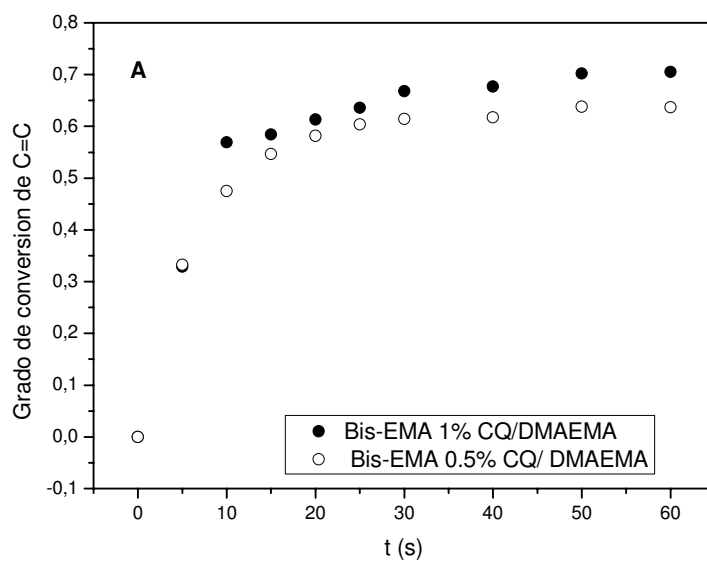
se regula agregando polvos de óxidos de Fe o Ti. Se estudió el efecto de variar la concentración de CQ sobre la velocidad de reacción y el valor de conversión alcanzado. Las muestras fueron irradiadas con una lámpara de menor intensidad que la comercial, Optotech. Inc (29.5 mW), ensamblada en el INTEMA. Los resultados se muestran a continuación:



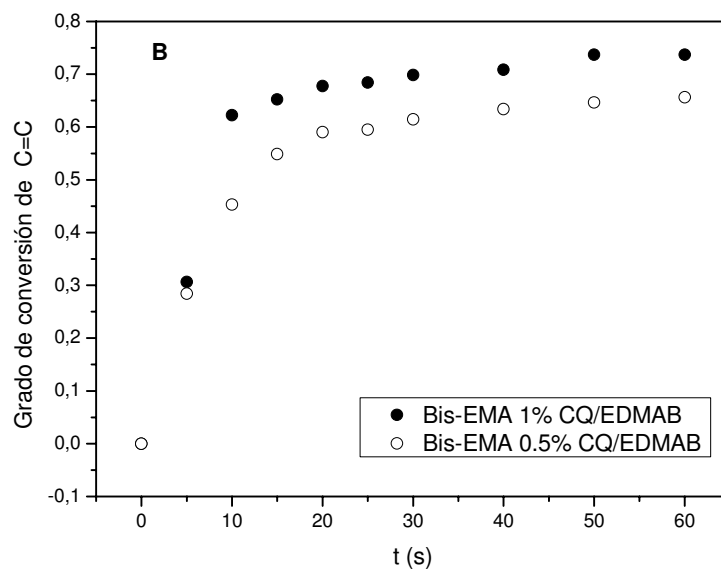
**Figura IV.6-A.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en Bis-GMA/TEGDMA con distintos porcentajes de CQ y DMAEMA.  $I_0 = 29,5$  mW.



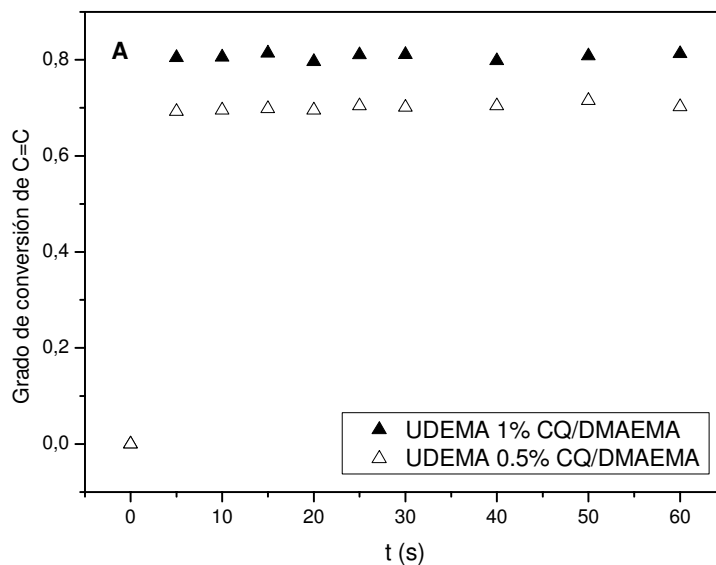
**Figura IV.6-B.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en Bis-GMA/TEGDMA con distintos porcentajes de CQ y EDMAB.  $I_0 = 29,5$  mW.



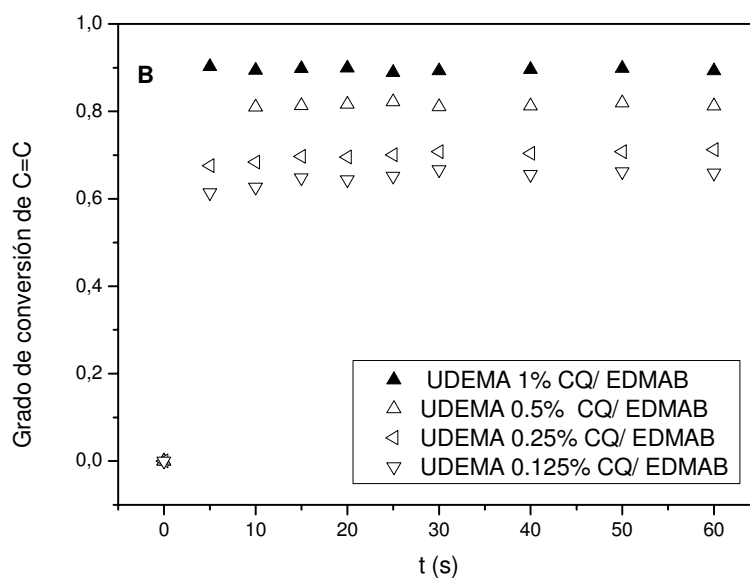
**Figura IV.7-A.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en Bis-EMA con distintos porcentajes de CQ y DMAEMA.  $I_0 = 29,5$  mW.



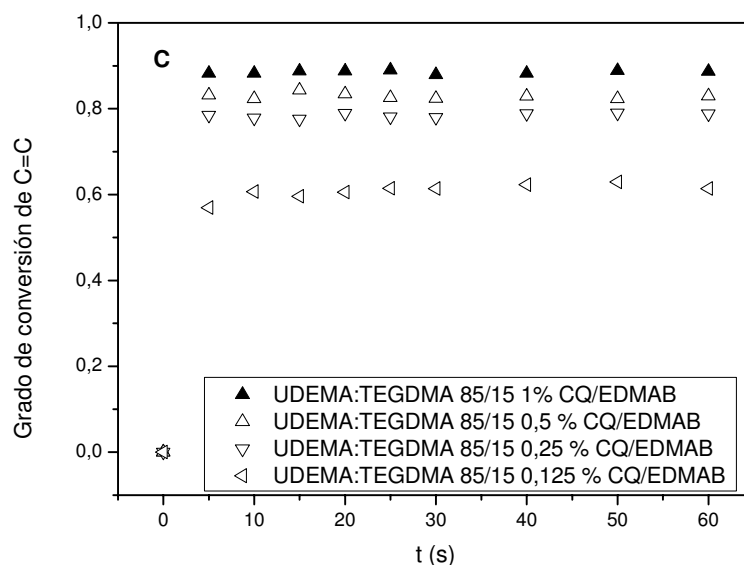
**Figura IV.7-B.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en Bis-EMA con distintos porcentajes de CQ y EDMAB.  $I_0 = 29,5$  mW.



**Figura IV.8-A.** Grado de conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en UDEMA con distintos porcentajes de CQ y DMAEMA.  $I_0 = 29,5$  mW.



**Figura IV.8-B.** Grado de conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en UDEMA con distintos porcentajes de CQ y EDMAB.  $I_0 = 29,5$  mW.



**Figura IV.8-C.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en UDEMA/TEGDMA 85:15 con distintos porcentajes de CQ y EDMAB.  $I_0=29,5$  mW.

Analizando en primer lugar la amina utilizada como agente reductor, en todos los casos se observa que en las muestras preparadas con la amina aromática EDMAB la conversión de dobles enlaces experimenta un rápido avance durante los primeros 10 s de irradiación y luego la reacción progresa lentamente. Como se esperaba, el aumento de la concentración de CQ resulta en un incremento significativo en la conversión de dobles enlaces. Sin embargo, para porcentajes de sistema iniciador mayores que 1%, la conversión disminuye debido al efecto de atenuación de la radiación por absorción de fotones por la CQ [10]. Este efecto se describirá en detalle en la página 95.

Para las resinas formuladas con la amina alifática DMAEMA como co-iniciador, la polimerización tiene lugar a velocidad más baja y se alcanza un grado de polimerización menor que en las formuladas con la amina aromática. Se han sugerido muchas aminas como co-iniciadores, pero la biocompatibilidad y los requisitos estéticos han limitado en gran medida el número de compuestos que pueden utilizarse para aplicaciones dentales. La amina DMAEMA ha sido propuesta para mejorar la biocompatibilidad de los materiales compuestos de uso dental dado que contiene un grupo metacrilato que polimeriza y en consecuencia no se libera al organismo. Sin embargo, los resultados presentados en la Figura IV.3-A muestran que la DMAEMA es el fotoreductor menos eficiente dando una velocidad de polimerización y una conversión mas baja en comparación con la amina aromática. La menor reactividad de la DMAEMA puede ser

atribuida al hecho que es más propensa a combinarse con el oxígeno que de las aminas aromáticas. Además, debido a que la DMAEMA tiene un grupo metacrilato con un doble enlace carbono-carbono, las moléculas de DMAEMA polimerizan y su movilidad se ve reducida [10]. La mayor reactividad de las aminas aromáticas se debe a la estabilidad por resonancia del radical formado con el anillo bencénico.

#### **IV.2.2 Conclusiones parciales**

1. El orden de reactividad de los monómeros estudiados frente a la fotopolimerización es: Bis-GMA/TEGDMA~Bis-EMA<UDEMA.
2. El UDEMA llega a mayor grado de conversión de C=C porque forma radicales reactivos que aumentan los sitios posibles para la reacción de propagación.
3. El sistema iniciador más eficiente para la polimerización es CQ/EDEMAB.
4. El porcentaje óptimo de CQ a agregar para maximizar la conversión es 1%.

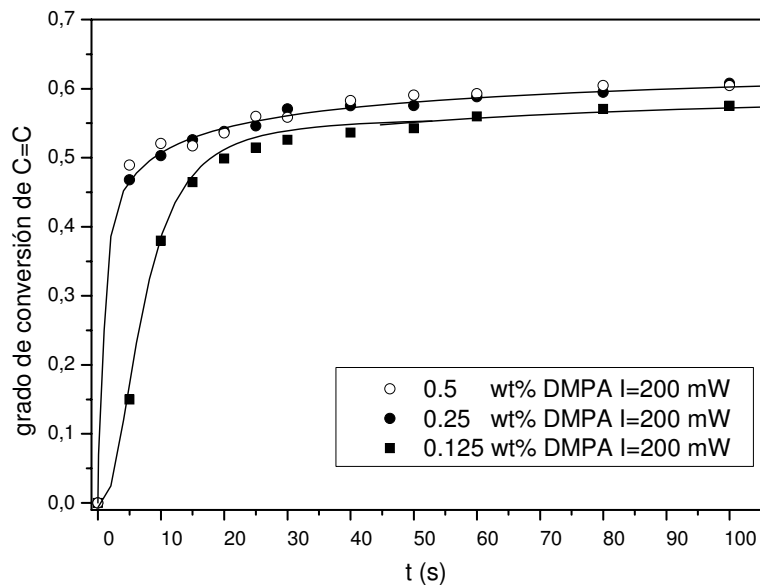
#### **IV.3 Estudio de la polimerización fotoiniciada con DMPA**

La 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) es un fotoiniciador por radicales libres muy eficiente y de uso frecuente en recubrimientos fotocurables de poco espesor (~ 20  $\mu$ ). El carácter incoloro de la DMPA la hace muy atractiva para la formulación de resinas dentales en las cuales se busca mejorar las propiedades estéticas. A diferencia del par fotoiniciador CQ/amina, la DMPA absorbe en el rango ultravioleta (310-390 nm). El interés de estudiar el uso de la DMPA para aplicaciones dentales está motivado por la disponibilidad actual en el mercado de lámparas para la polimerización del tipo LED: Light Emitting Diode. Los primeros LED emitían luz roja de baja intensidad, pero las versiones modernas que están disponibles emiten a las longitudes de onda visible, ultravioleta e infrarroja, con una intensidad muy alta. Además, los LED pueden emitir luz de una longitud de onda determinada sin necesidad del uso de los filtros que las fuentes tradicionales de UV requieren. Cabe mencionar que la exposición prolongada a la radiación UV puede provocar efectos crónicos en la salud de los ojos. Sin embargo, la evaluación de los riesgos oculares asociados con el uso de estas lámparas en el rango visible mostró que los ojos de los operadores de la lámpara están en riesgo de efectos agudos y acumulativos, debido principalmente a la reflexión de la luz azul. Por lo tanto,

se recomienda el uso de protectores para los ojos tanto para la radiación visible, como para la radiación UV [11].

El propósito de parte de la tesis fue examinar la eficiencia de la DMPA como fotoiniciador de la polimerización de las resinas dentales basadas en monómeros dimetacrilato.

Se prepararon muestras de Bis-GMA/TEGDMA 70:30 con distintos porcentajes en peso del iniciador, así como también muestras de UDEMA con 0,25 % p/p del iniciador. Las muestras fueron irradiadas con una lámpara de ensamblado casero, cuya irradiancia está centrada en 365 nm y cuya intensidad es de 200 mW. Se midió el grado de conversión de dobles enlaces mediante FTIR, de la misma manera que se realizó para las muestras con CQ/amina. Las curvas obtenidas se muestran en las siguientes figuras:

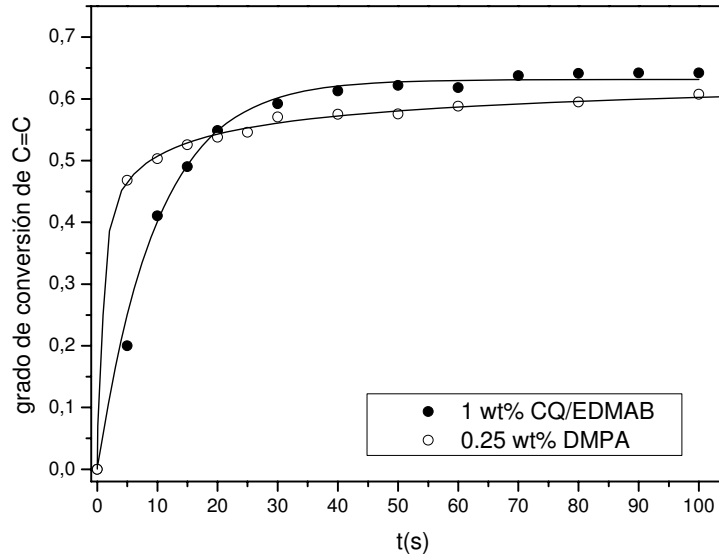


**Figura IV.9.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en Bis-GMA/TEGDMA con distintos porcentajes de DMPA

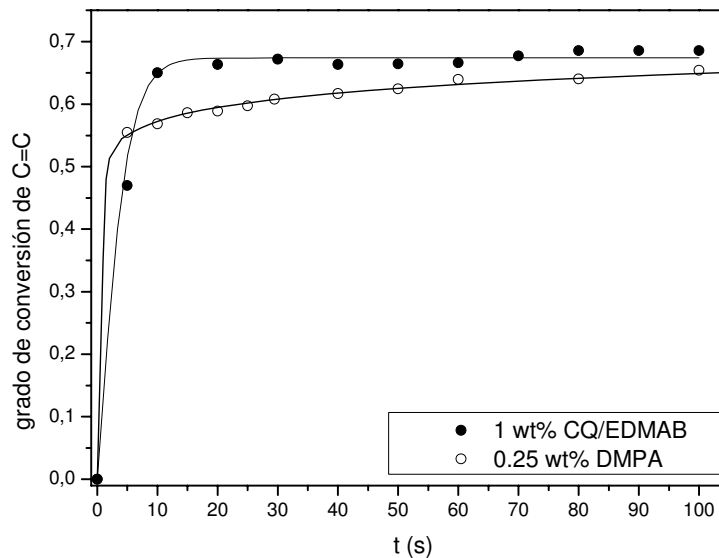
Los resultados que se presentan en la Figura IV.9 muestran que la DMPA es un fotoiniciador eficiente para ser utilizado con los monómeros dimetacrilato, ya que se obtuvieron reacciones rápidas y conversiones altas con concentraciones bajas (0,25% p/p de DMPA). El grado de conversión de dobles enlaces aumenta cuando el contenido del DMPA se incrementa de 0,125% p/p a 0,25% p/p. Sin embargo, el grado de conversión final de las resinas que contienen 0,25% en p/p o 0,5% p/p DMPA fue similar. Esto se atribuye a la atenuación de la radiación en las capas inferiores de la muestra. Si la concentración de iniciador es alta, una mayor proporción de luz incidente es absorbida en las capas superiores y queda menos disponible en las capas inferiores.



Así, la capa superficial ejerce un efecto de pantalla de las capas más profunda contra la penetración de la luz UV y la intensidad de la luz cae rápidamente al aumentar el espesor del material. Por lo tanto existe una concentración óptima de fotoiniciador para un determinado espesor, por debajo de la cual no se puede tener mayor grado de conversión y por encima de la cual el porcentaje de polimerización se reducirá. Lo mismo que sucede en el caso del sistema iniciador CQ/amina, y lo cual se explicará detalladamente en la página 86.



**Figura IV.10.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en Bis-GMA/TEGDMA conteniendo 0,25 % DMPA o 1% CQ/EDMAB.



**Figura IV.11.** Conversión de C=C en función del tiempo de irradiación en UDEMA conteniendo 0,25 % DMPA o 1% CQ/EDMAB.

En las Figuras IV.10 y 11 se muestran la comparación de la conversión de dobles enlaces obtenida por los dos fotoiniciadores estudiados en esta tesis. Durante los primeros 15 s de irradiación, la polimerización de Bis-GMA/TEGDMA fotoactivada con el DMPA (Figura IV.10) avanza a mayor velocidad en comparación con la fotoactivada con CQ/EDMAB. Luego, a los 20 s de irradiación se observa que la tendencia se invierte y la conversión de Bis-GMA/TEGDMA fotoactivada con CQ/EDMAB es ligeramente mayor que la de Bis-GMA/TEGDMA que contiene la DMPA.

Por otra parte, la velocidad de polimerización del UDEMA fotoiniciada con CQ/EDMAB es más rápida que la del UDEMA fotoactivada con el DMPA (Figura IV.11). Esto se debe a que en el caso particular del UDEMA, como se mostró anteriormente (Esquema IV.1), puede reaccionar sin amina, directamente con la CQ, incrementado la cantidad de sitios radicalarios, lo cual no sucede con la DMPA, cuyo mecanismo de descomposición es diferente al de la CQ y el cual se detalló en el capítulo III.

#### **IV.3.1 Conclusiones parciales**

1. La DMPA es un fotoiniciador eficiente para muestras de espesor de  $\approx 2$  mm. La reacción de polimerización es rápida y se obtienen altas conversiones con concentraciones bajas de DMPA: 0,25% p/p.
2. Se determinó la concentración óptima de fotoiniciador para un determinado espesor de muestra.
3. Se lograron grados de conversión comparables de las resinas fotoiniciadas con 0,25% p/p DMPA o 1% en peso de CQ / EDMAB.
4. La DMPA es incolora y no requiere la presencia de aminas como coiniador. Estas propiedades hacen que la DMPA sea atractiva para ser usada como fotoiniciador de las resinas dentales.

#### **IV.4 Evaluación de la contracción durante la polimerización.**

Una gran desventaja que presentan los materiales dentales es que contraen durante la polimerización, causando tensiones residuales y despegue en la interfaz entre el material y el diente [12,13]. Además, la reacción de fotopolimerización por radicales libre es

muy exotérmica y eleva la temperatura de estos materiales, lo que produce expansión y también contracción volumétrica. Cuando se trabaja con materiales cargados, el aumento de temperatura es mínimo, pero en el estudio de la resina solamente el aumento de temperatura debe ser tenido en cuenta cuando se analiza la contracción. Por esto, el objetivo de esta parte de la tesis fue estudiar la evolución de la contracción durante la fotopolimerización de una resina Bis-GMA/TEGDMA, discriminando la contracción producida por la reacción química en sí, de la expansión/contracción producida por efecto térmico.

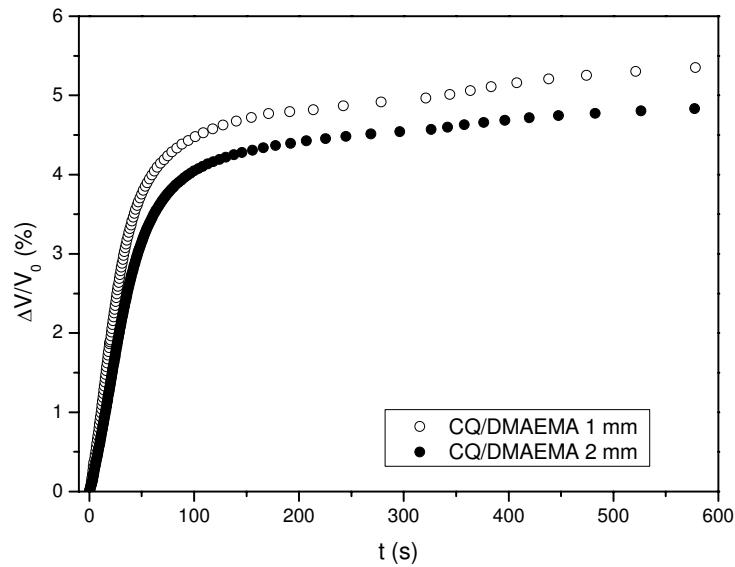
Se utilizó una mezcla en fracción de masa 70/30 de Bis-GMA/TEGDMA. Se utilizó como sistema iniciador el par CQ/amina al 1 % p/p. La fuente de luz empleada para curar las resinas fue un LED Optotech. Inc. con una emitancia centrada en 470 nm y de intensidad igual a 29,5 mW.

La medida de la evolución de la contracción durante la fotopolimerización se realizó con un sensor de fibra óptica basado en un esquema interferométrico tipo Fizeau [14]. En general, los métodos para medir contracción se clasifican en dilatométricos y no dilatométricos. Dentro de los métodos no dilatométricos, están los métodos ópticos, entre los cuales se encuentra el sensor utilizado en esta parte del trabajo de tesis. Las ventajas de utilizar este sensor son: resolución de 0.1  $\mu\text{m}$ ; está intrínsecamente calibrado: principio de interferencia; tiene asociado un sistema que permite adquisiciones tan rápidas como se quiera de manera que se puede utilizar para detectar reacciones químicas rápidas y es no invasivo. Se realizaron medidas de contracción en muestras de 10 mm de diámetro, 1 y 2 mm de espesor.

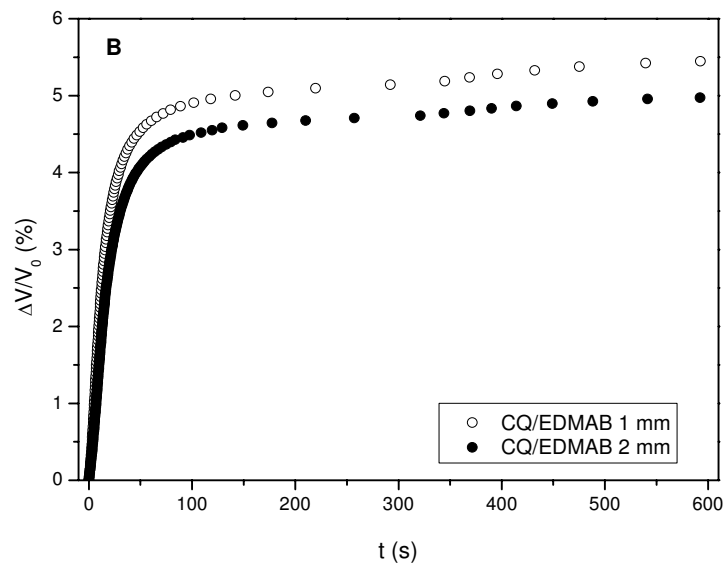
De los interferogramas obtenidos se calcula la contracción volumétrica, según la ecuación:

$$\text{Contracción Volumétrica} = 100 \frac{\Delta V}{V_0} \approx 100 \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{IV.1})$$

Las curvas obtenidas se muestran en la Figura IV.12:



**Figura VI.12-A.** Contracción volumétrica del sistema Bis-GMA/TEGDMA medida en dos espesores de muestra. 1% CQ/DMAEMA.  $I_0=29,5$  mW.



**Figura IV.12-B.** Contracción volumétrica del sistema Bis-GMA/TEGDMA medida en dos espesores de muestra. 1% CQ/EDMAB.  $I_0=29,5$  mW.

Se observan significantes diferencias en la velocidad de contracción entre las dos aminas, lo que estaría asociado a la reactividad de cada sistema iniciador. De las curvas también se desprende que el cambio del volumen varía con el espesor de la muestra, y que la muestra de menor espesor es la que contrae más en ambos casos; por otra parte, se observa en todas las curvas un ligero salto a los 320 s. el cual corresponde al tiempo al cual se apaga la lámpara.

La diferencia en los valores de contracción en muestras de distinto espesor podría ser atribuida al efecto de atenuación de la luz a lo largo del espesor.

La velocidad de fotoiniciación está dada por la velocidad de descomposición de la CQ de acuerdo a la siguiente expresión [15-18]:

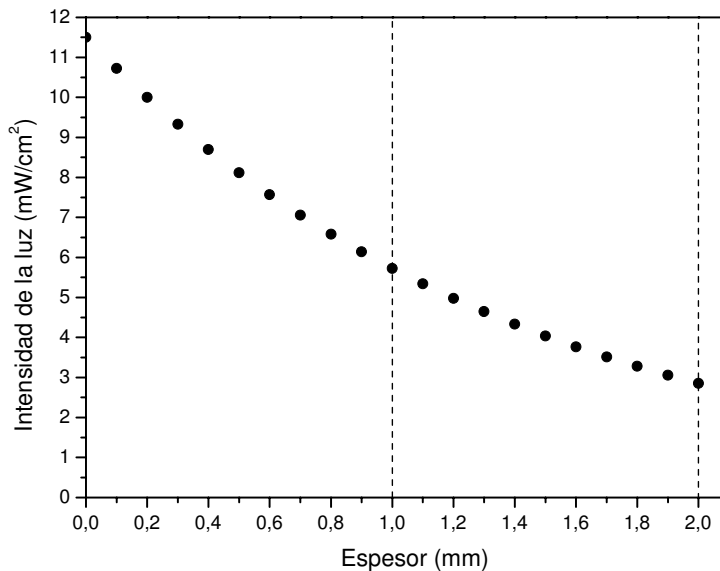
$$\frac{-dCQ}{dt} = \frac{\Phi I_{abs}}{L} = \frac{\Phi I_0 (1 - e^{-2.303 \varepsilon L C Q})}{L} \quad (IV.2)$$

Donde  $\Phi$  es el rendimiento cuántico,  $I_{abs}$  es la intensidad de la radiación absorbida,  $I_0$  es la intensidad incidente, CQ es la concentración del iniciador;  $\varepsilon$  es coeficiente de extinción molar de la CQ, L es el espesor de la muestra.

La intensidad de la luz disminuye a lo largo de la dirección del haz de luz en el espesor de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \exp(-2.303 \varepsilon C L) \quad (IV.3)$$

El coeficiente de extinción molar para la CQ es 43.9 l/mol.cm a  $\lambda = 467$  nm. Con estos datos se calculó un perfil de atenuación en el espesor (Figura IV.13).

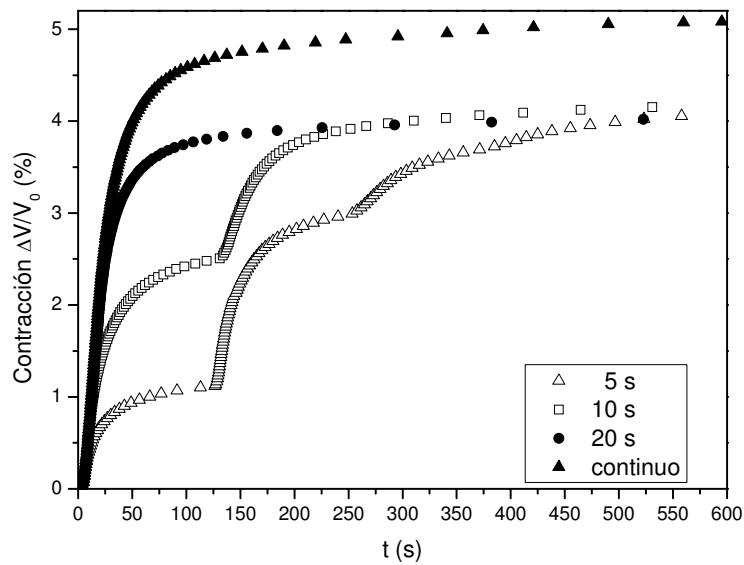


**Figura IV.13.** Intensidad de la luz a través del espesor de la muestra.

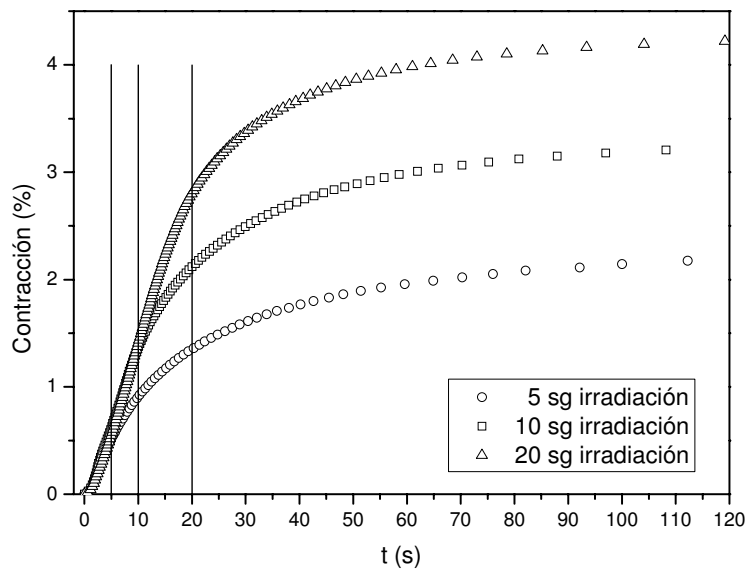
Se observa que para un espesor de 1 mm la radiación es atenuada en un 50 %, mientras que si el espesor es de 2 mm, la muestra en la superficie opuesta a la irradiada solo recibe el 25 % de intensidad. Esto resulta en un perfil de velocidades de iniciación y por lo tanto de velocidades de conversión a lo largo del espesor. Se puede concluir

entonces que los valores de contracción en muestras de distinto espesor, que están directamente relacionados con la conversión de doble enlace, están afectados por la atenuación de la luz.

Un aspecto interesante del método interferométrico para medir la contracción, es que la medición es continua y permite evaluar el progreso de la polimerización en ausencia de radiación (“in dark”). La siguiente figura muestra la evolución de la contracción en una muestra que se irradió en pasos de 5, 10 y 20 s seguidos de una espera de 120 s entre irradiaciones. La irradiación continua se muestra con propósitos comparativos.

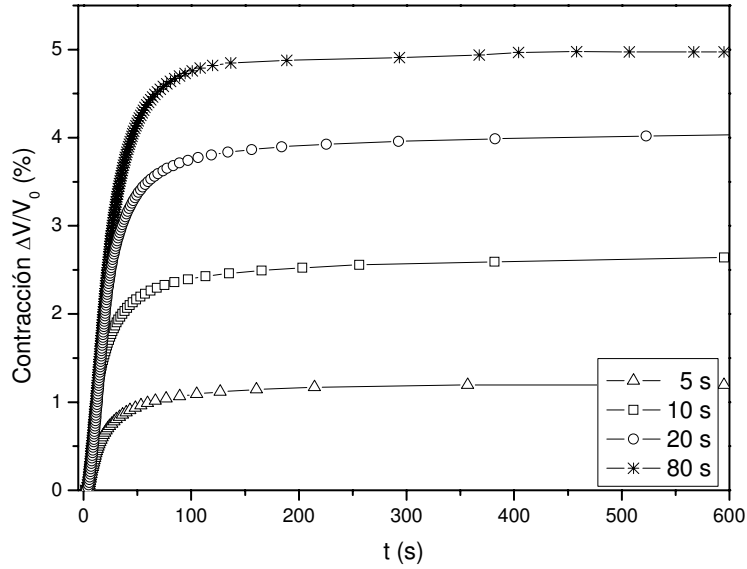


**Figura IV.14.** Irradiación por pasos en una muestra con 1% CQ/EDMAB.

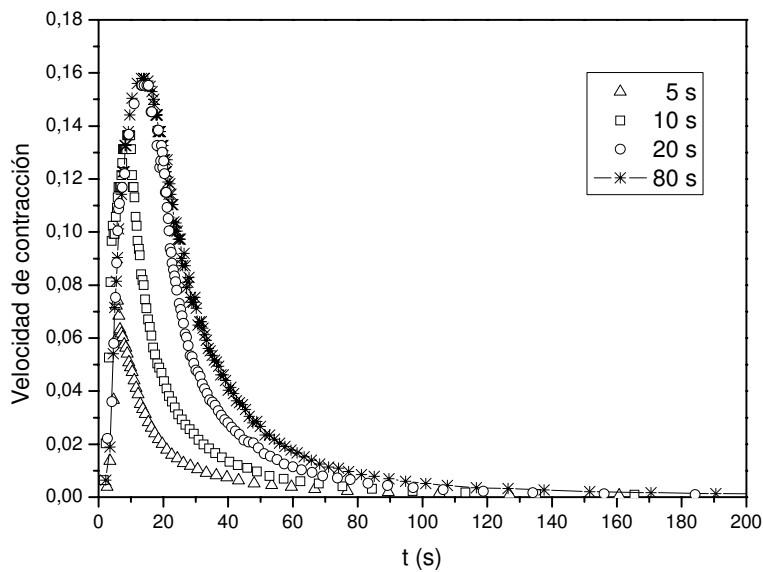


**Figura IV.15.** Contracción durante la polimerización “in dark” luego del paso de irradiación en una escala de tiempo ampliada para ver el efecto más claramente.

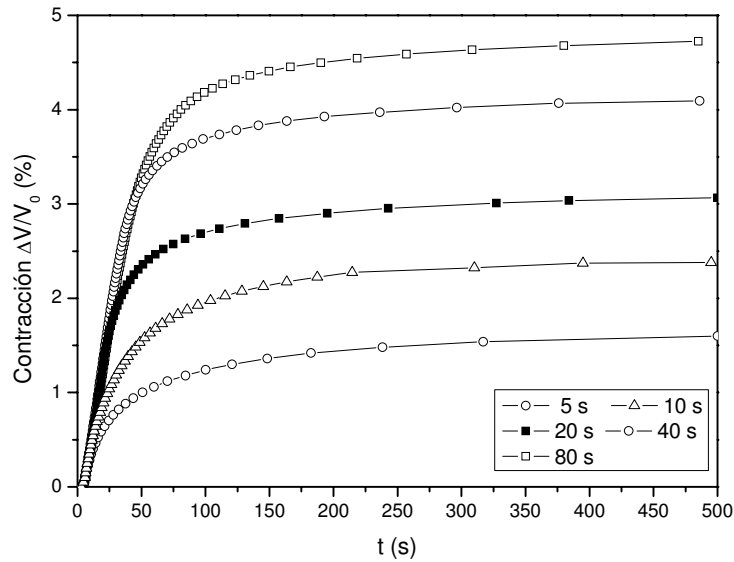
Luego de obtener estos resultados preliminares, el efecto de la polimerización “in dark” se estudió en muestras fotoactivadas con CQ/DMAEMA y CQ/EDMAB. La evolución de la contracción se muestra a continuación:



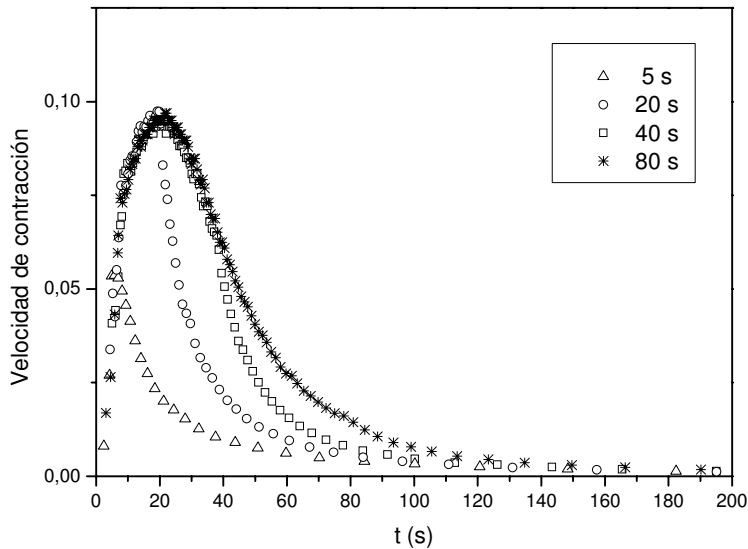
**Figura IV.16-A.** Evolución de la contracción luego de la irradiación por 5, 10, 20 y 80 s. 1% CQ/EDMAB.



**Figura IV.16-B.** Velocidad de reacción, calculada como la derivada de las curvas en la Fig IV.16- A luego de la irradiación por 5, 10, 20 y 80 s.



**Figura IV.17-A.** Evolución de la contracción luego de la irradiación por 5, 10, 20, 40 y 80 s. 1% CQ/DMAEMA.



**Figura IV.17-B.** Velocidad de reacción, calculada como la derivada de las curvas en la Fig IV.13-A luego de la irradiación por 5, 10, 20, 40 y 80 s.

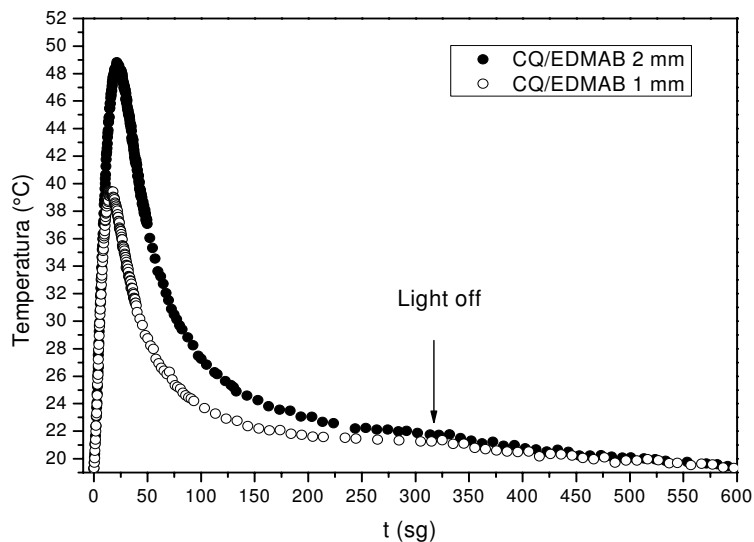
En los sistemas irradiados en forma continua se observa que la polimerización experimenta efectos de autoaceleración y autodesaceleración. En las etapas iniciales de la reacción, la movilidad del medio de reacción disminuye a medida que la polimerización procede. En esta etapa la velocidad de terminación está fuertemente controlada por la difusión de las especies radicalarias. Los radicales ven inhibida su posibilidad de terminación lo que resulta en un aumento en la velocidad de propagación y el sistema se acelera. Cuando la polimerización avanza, la etapa de propagación comienza a ser controlada por difusión. La velocidad de polimerización disminuye y el



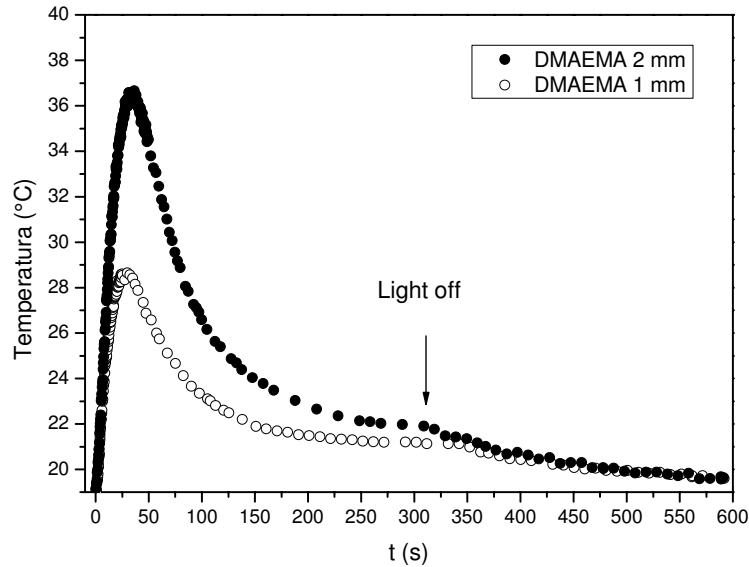
sistema experimenta una autodesaceleración [9]. Finalmente, la red vitrifica y la reacción procede a una velocidad muy lenta, que para los fines prácticos se considera nula.

En los sistemas irradiados por pasos, la polimerización continúa luego de suspender la irradiación. En este caso no se generan radicales en el sistema y los existentes propagan o finalmente terminan. El grado de polimerización “in dark” es más alto en muestras irradiadas por tiempos cortos.

A los efectos de evaluar la posibilidad de calcular las constantes de propagación y terminación, se midió la evolución de la temperatura de las muestras durante la polimerización. Las mediciones fueron realizadas en muestras de las mismas dimensiones que las usadas en las medidas de contracción. La evolución de la temperatura se midió con una termocupla fina de tipo K embebida en la resina. De las medidas de variación de la temperatura de las muestra durante la fotopolimerización se obtuvieron curvas que se presentan en las Figuras IV.18.



**Figura IV.18-A.** Cambios de la temperatura vs. tiempo de fotopolimerización del sistema Bis-GMA/TEGDMA fotoiniciado con CQ/EDMAB.



**Figura IV.18-B.** Cambios de la temperatura vs. tiempo de fotopolimerización del sistema Bis-GMA/TEGDMA fotoiniciado con CQ/DMAEMA.

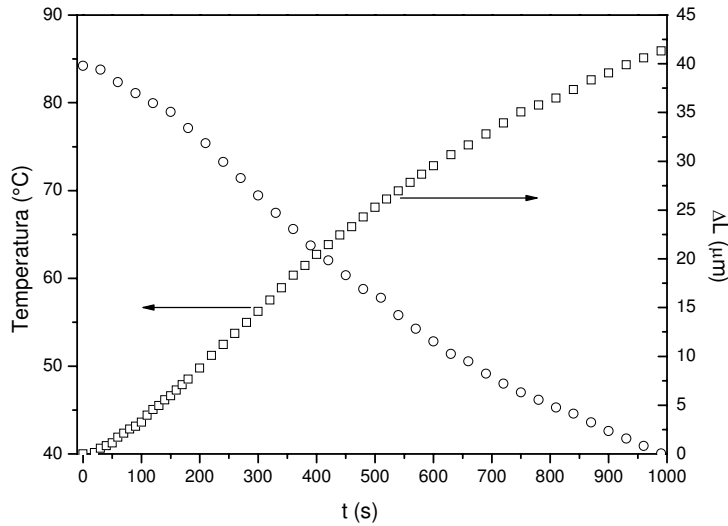
De las medidas se desprende que el incremento de la temperatura es entre 20 y 30 °C, según el espesor de la muestra, para el sistema CQ/EDMAB; sin embargo para el sistema CQ/DMAEMA el máximo de temperatura alcanzado fue de entre 10 y 18 °C, lo cual es consistente con lo dicho anteriormente de la reactividad de las aminas. A mayor reactividad del sistema fotoiniciador, la polimerización es más rápida lo que resulta en una mayor velocidad de evolución del calor de reacción. En estas medidas de temperatura también se observó a los 320 s una discontinuidad correspondiente al momento en que el LED fue apagado; lo que nos llevó a pensar que la muestra también podría sufrir calentamiento por iluminación. Se realizó un análisis de este fenómeno y se concluyó que este calentamiento es despreciable en relación al aumento de temperatura por polimerización [19]. El efecto se debe a que cuando se irradia un sistema que contiene un fotoiniciador, se genera una cantidad de calor dada por  $[\epsilon I CQ]$ . Cuando se suspende la irradiación ( $I=0$ ), la liberación de este calor cesa y se registra una disminución de temperatura en el sistema.

De las mediciones de la evolución de la temperatura puede concluirse que, dada la alta exotermia de la reacción, no es posible calcular las constantes de propagación y de terminación mediante las mediciones de contracción. Además, se puso de relieve que debido al aumento de temperatura el sistema se expande durante la medición. Los cambios térmicos durante la polimerización resultan en una expansión volumétrica durante el calentamiento, pero también producen contracción durante el enfriamiento.

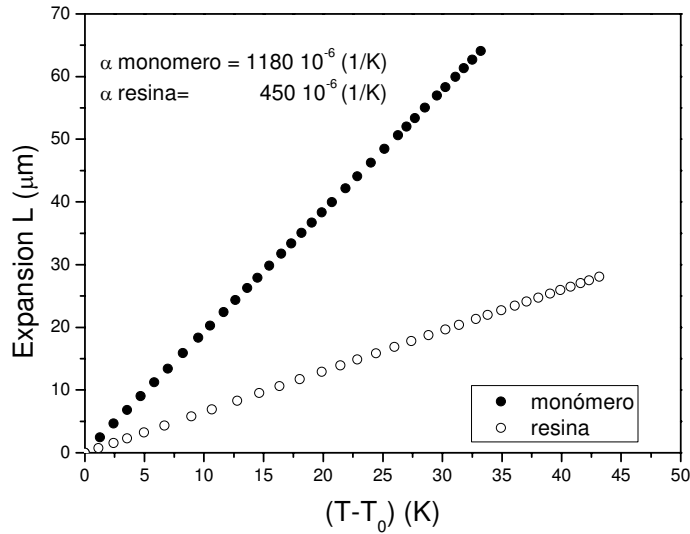
Por lo tanto los cambios volumétricos que se muestran en la Figura IV.12 son una combinación de la contracción debido a la reacción química y el cambio volumétrico producido por el efecto térmico. Para poder discriminar estos dos efectos, fue necesario calcular el cambio volumétrico producido por los cambios de temperatura, lo cual se pueden evaluar mediante la siguiente relación:

$$\boxed{\frac{dV}{V} = \alpha dT} \quad \alpha \text{ es el coeficiente de expansión térmica} \quad (\text{VI.4})$$

El coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ , se evaluó midiendo la contracción de las muestras con el sensor de Fizeau durante el enfriamiento lo cual se realizó tomando medidas de cambios de volumen con la temperatura. En las siguientes figuras se muestran un registro típico y las rectas de cuyas pendientes se calcularon los coeficientes de expansión. La resina se polimerizó mediante la irradiación durante 300 s y luego se llevó a estufa a 120 °C durante 2 horas para continuar la reacción. Se colocó una termocupla en el interior de la muestra para poder registrar la temperatura en el experimento.



**Figura IV.19-A.** Registro de la contracción y la temperatura durante el enfriamiento.



**Figura IV.19-B.** Cálculo del coeficiente de expansión del monómero y el material polimerizado mediante los registros mostrados en la Figura IV.19-A.

Los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Material	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$C_p \text{ (J/g K)}$	$\alpha \text{ (1/K)}$
Monómero	1.15	1.88	$11.8 \cdot 10^{-4}$
Polímero	1.20	1.57	$4.5 \cdot 10^{-4}$

**Tabla IV.2.** Densidad, capacidad calorífica y coeficiente de expansión térmica del monómero y el polímero.

Para poder evaluar el efecto de la expansión del material debido a efectos térmicos es necesario conocer la relación entre el coeficiente de expansión térmica y la conversión de dobles enlaces. Se asumió la siguiente relación lineal de  $\alpha$  con la conversión

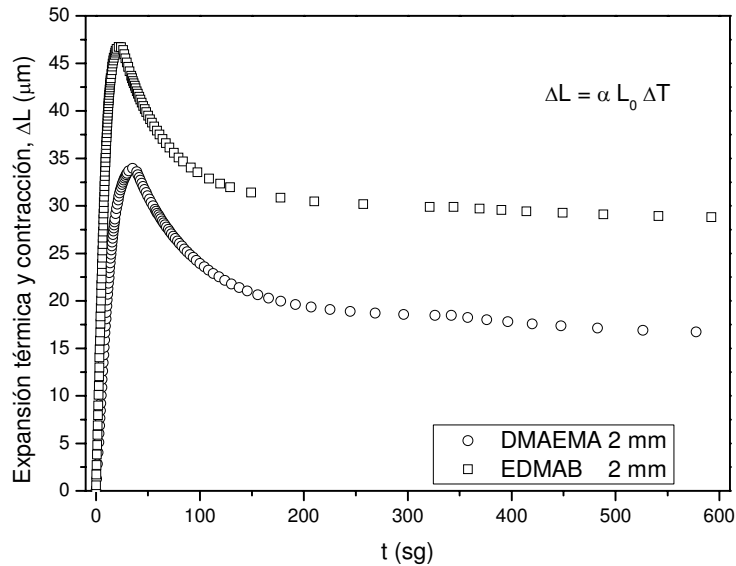
$$\alpha = \alpha_m - \frac{x}{x_f}(\alpha_m - \alpha_f) \tag{IV.5}$$

$\alpha_m$ =Coef. expansión térmica monómero,  $\alpha_f$ =Coef. expansión térmica polímero.

$x$ = conversión de doble enlace a un tiempo  $t$ ,  $x_f$ = conversión de doble enlace final.

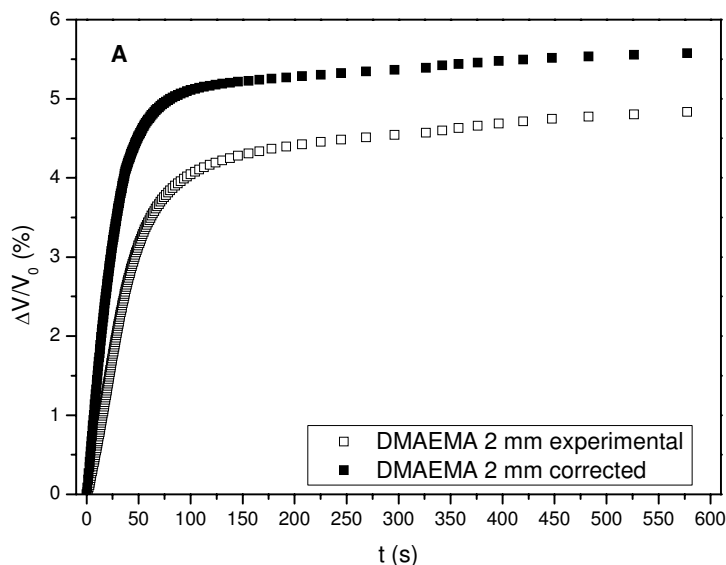
El cambio volumétrico total o acumulado, producido por efectos térmicos se evalúa de acuerdo a la siguiente relación y los resultados se muestran en la Figura IV.20.

$$\Delta V = \int \alpha V_0 \frac{dT}{dt} \quad (IV.6)$$

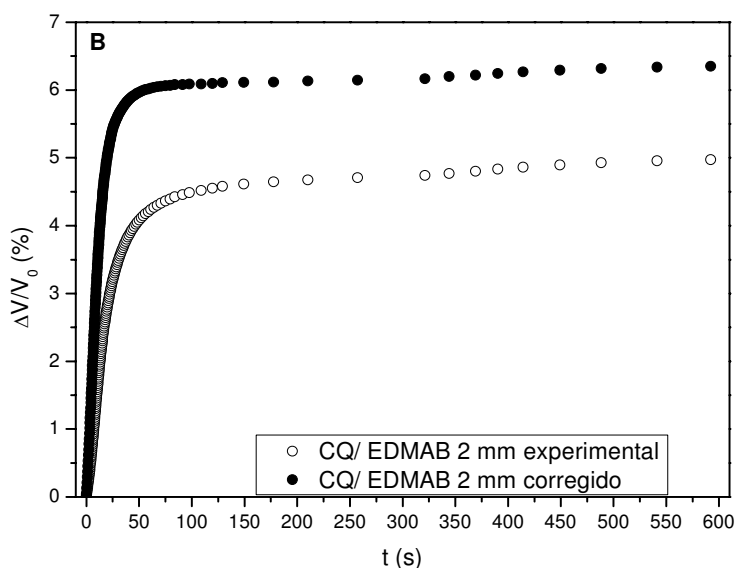


**Figura IV.20.** Cambios de volumen vs. tiempo por efectos del aumento de temperatura durante la polimerización para muestras de 2 mm de espesor.

El resultado de resolver la integral nos muestra que mientras la temperatura aumenta (Figura IV.18), la muestra sufre expansión, y durante el enfriamiento, se contrae. Además vemos que el efecto de expansión no es compensado por la contracción, esto se explicaría porque durante el enfriamiento ocurre la vitrificación y el coeficiente de expansión térmica del polímero es menor que el del monómero. Las curvas medidas con el interferómetro se corrigieron restando y sumando la expansión y contracción térmica respectivamente. Los valores así corregidos corresponden a la contracción debida a la reacción de polimerización. Las curvas corregidas se muestran a continuación.

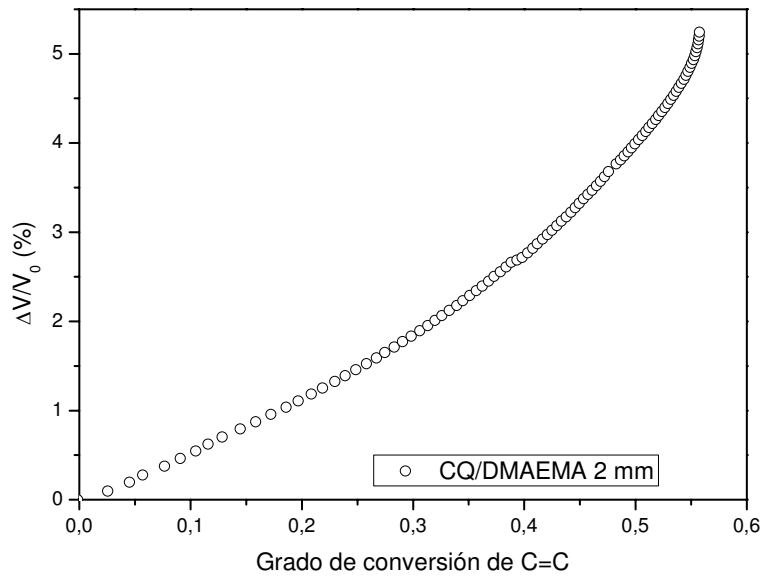


**Figura IV.21-A.** Curvas corregidas de contracción volumétrica para 2 mm espesor.  
DMAEMA como co-iniciador.



**Figura IV.21-B.** Curvas corregidas de contracción volumétrica para 2 mm espesor.  
EDMAB como co-iniciador.

La contracción durante la polimerización está relacionada con el número de grupos funcionales que reaccionan, por lo que se esperaría una relación lineal entre la contracción volumétrica y el grado de conversión de dobles enlaces, sin embargo, cuando se graficó esto, se observó que la relación no era lineal (Figura IV.22).



**Figura IV.22.** Contracción volumétrica vs. grado de conversión medido por NIR.

La explicación para este problema es que se utilizaron dispositivos de geometrías diferentes en las medidas. Para las medidas de contracción, la muestra permanece expuesta a la atmósfera y por lo tanto el oxígeno presente produce inhibición de la polimerización. En cambio en las medidas de conversión la muestra se encuentra entre dos vidrios, menos expuesta al oxígeno atmosférico, el oxígeno presente durante la medida es el que está disuelto en la muestra.

Estos resultados demostraron que una cantidad considerable de contracción tiene lugar luego de que la lámpara se apaga. Si bien no se generan nuevos radicales, los remanentes siguen propagando. Esta “polimerización en la oscuridad”, no puede medirse cuando se realizan las medidas de conversión por FTIR, debido a los tiempos de adquisición propios del equipo, por lo que dichas medidas no serían equivalente a las de contracción vs. tiempo, por lo que la primera corrección realizada no sería válida.

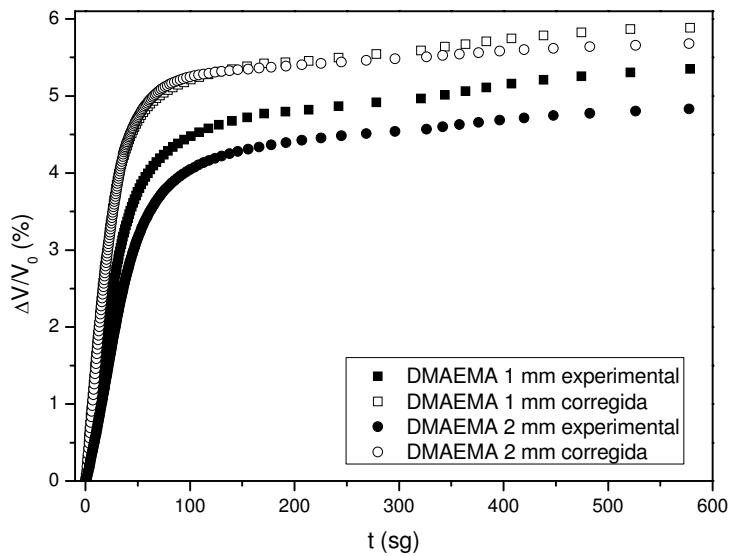
Esto llevó a realizar una segunda aproximación para poder corregir las curvas por el efecto térmico. Si consideramos:

$$\Delta V_{measured} = \Delta V_{chem} + \Delta V_{therm} \quad (IV.7)$$

Donde  $\Delta V_{\text{therm}}$  es positivo durante el calentamiento y negativo durante el enfriamiento. La contracción debido a la reacción química puede ser expresada en términos del volumen de contracción por mol de grupos reactivos, asumiendo que la reacción de un mol de dobles enlaces resulta en una contracción igual a  $20,4 \text{ cm}^3$ , entonces el cambio total de volumen está dado por:

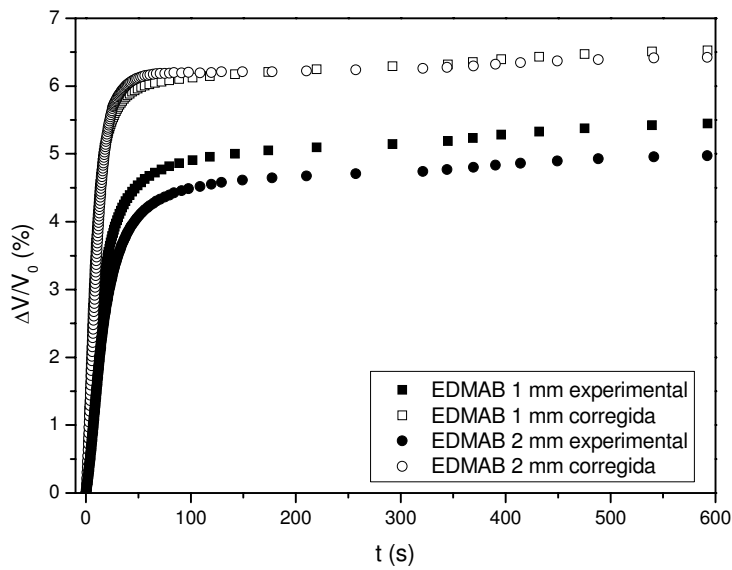
$$\Delta V_{\text{measured}} = \left( \frac{V_0}{8.82} \right) x - \left( \alpha_m x - (\alpha_m - \alpha_f) \frac{x}{x_f} \right) V_0 \Delta T \quad (\text{III.8})$$

A partir de esta ecuación se calculó la conversión usando las medidas de contracción y temperatura vs. tiempo. Las curvas de contracción corregidas por efectos térmicos se muestran en la Figura IV.23.



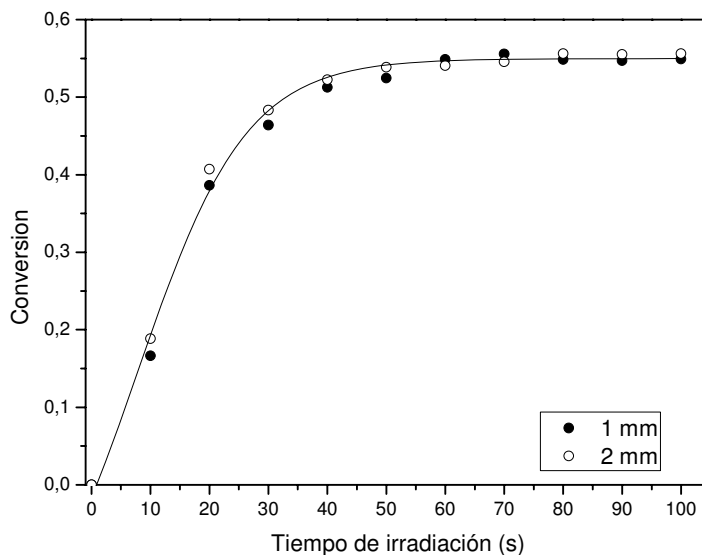
**Figura IV.23-A.** Curvas corregidas de contracción volumétrica. 1% CQ/DMAEMA.





**Figura IV.23-B.** Curvas corregidas de contracción volumétrica. 1% CQ/EDMAB.

Se observa que no hay diferencias en la conversión para los distintos espesores. Este efecto se observó además en la fotopolimerización de muestras de 1 y 2 mm analizadas mediante NIR, como muestran las Figura IV.24. Esto indica que la mayor atenuación de la radiación en las muestras de mayor espesor está compensada por un mayor aumento de temperatura durante la polimerización.



**Figura IV.24.** Conversión medida mediante NIR en muestras de distinto espesor.

Sistema fotoiniciador: 1% CQ/DMAEMA

#### **IV.4.1 Conclusiones parciales**

1. Se logró una alta reproducibilidad de las medidas realizadas con el sensor tipo Fizeau basado en el método interferométrico.
2. Se demostró que los cambios volumétricos durante la polimerización de un sistema exotérmico son una combinación de la contracción por reacción química y la expansión y contracción debido a los efectos térmicos.
3. Se pudo determinar que la resina vitrifica con un volumen mayor del que se calcula a partir de la contracción por polimerización debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del monómero y del polímero.

#### **IV.5 Estudio del impacto de la atenuación de la radiación y la evolución de la temperatura sobre la conversión de monómero.**

El objetivo de esta parte del capítulo fue investigar la polimerización en muestras de diferentes espesores en condiciones no isotérmicas con el fin de establecer los factores que determinan el consumo final de dobles enlaces. Se estudió la resina Bis-GMA/TEGDMA 70:30 con 1 % de CQ/DMAEMA.

Se calculó la velocidad de polimerización local en términos de la intensidad de luz y la concentración de fotoiniciador. Estos parámetros fueron utilizados para calcular la evolución de la temperatura durante la polimerización resolviendo el balance de energía. Luego, se analizó el efecto combinado de la temperatura durante la reacción y la atenuación de la luz a lo largo del espesor.

Una característica de las reacciones de fotopolimerización es la falta de uniformidad en la velocidad de reacción, debido a la dependencia de la velocidad con la intensidad de la luz local y la concentración de fotoiniciador [15-17]. Dado que la luz es absorbida por el fotoiniciador a lo largo del camino óptico, en cualquier momento la intensidad de la luz será una función de la posición en la muestra. Por otra parte, el fotoiniciador CQ se “fotoblanquea” durante la irradiación lo que hace que la luz penetre más profundamente en la muestra cuando el tiempo de irradiación se extiende. La intensidad de luz disminuye a lo largo de la dirección del haz de acuerdo a la forma integrada de la ley de Beer-Lambert:

$$I(z,t) = I_0 \exp\left[-\int_0^z \varepsilon CQ(z,t) dz\right] \quad (IV.9)$$

donde  $I(z, t)$  es la radiación de luz local (en unidades de moles de fotones por unidad de tiempo y espacio),  $I_0$  es la irradiación de luz incidente,  $CQ$  es la concentración molar de  $CQ$ ,  $\varepsilon$  es el coeficiente de absorción Neperiano de la  $CQ$  ( $97 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $470 \text{ nm}$ ) igual a 2,302 veces su coeficiente de extinción y  $z$  es la posición en el espesor del material. La velocidad de descomposición local de  $CQ$  es proporcional a la velocidad de absorción volumétrica de fotones:

$$\frac{\partial CQ}{\partial t} = \Phi \varepsilon I(z,t) CQ(z,t) \quad (IV.10)$$

donde  $\Phi$  es el rendimiento cuántico de consumo del fotoiniciador. A partir del sistema de ecuaciones 9-10, está claro que la atenuación óptica y el consumo de fotoiniciador dan como resultado una variación espacio-temporal de la velocidad de fotoiniciación y, en consecuencia, una distribución de la tasa de polimerización a través del espesor de la muestra. Para calcular la concentración local de  $CQ$  se necesita conocer la constante de velocidad de fotoblanqueo. Suponiendo una velocidad de primer orden de la pérdida de  $CQ$ , para un espesor de muestra, la velocidad global de la descomposición de la  $CQ$  se relaciona con el rendimiento cuántico y de la radiación absorbida [15, 18,20]:

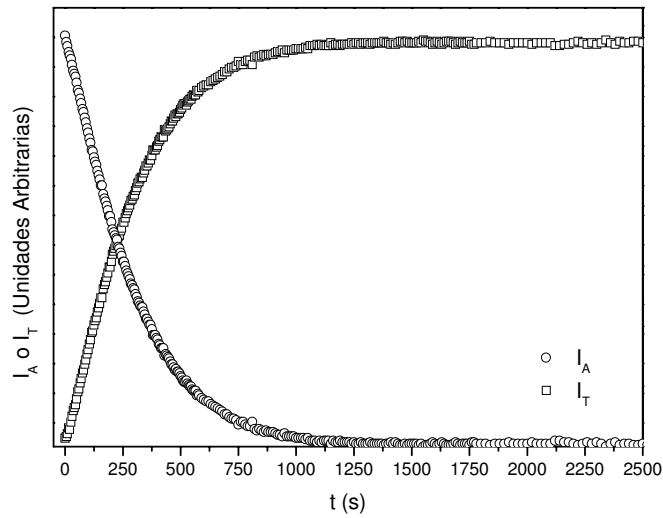
$$-\frac{d CQ}{dt} = \frac{\Phi I_{abs}}{L} = \frac{\Phi I_0 (1 - e^{-\varepsilon L CQ})}{L} \quad (IV.11)$$

donde  $L$  es el espesor de la muestra. Integrando de la ecuación anterior se obtiene:

$$\ln \left[ \frac{(I_0^{\varepsilon L CQ} - I)}{(I_0^{\varepsilon L CQ_0} - I)} \right] = \Phi \varepsilon I_0 t; \quad -\ln \left[ \frac{I_{TO}(I_0 - I_T)}{I_T(I_0 - I_{TO})} \right] = \Phi \varepsilon I_0 t \quad (IV.12)$$

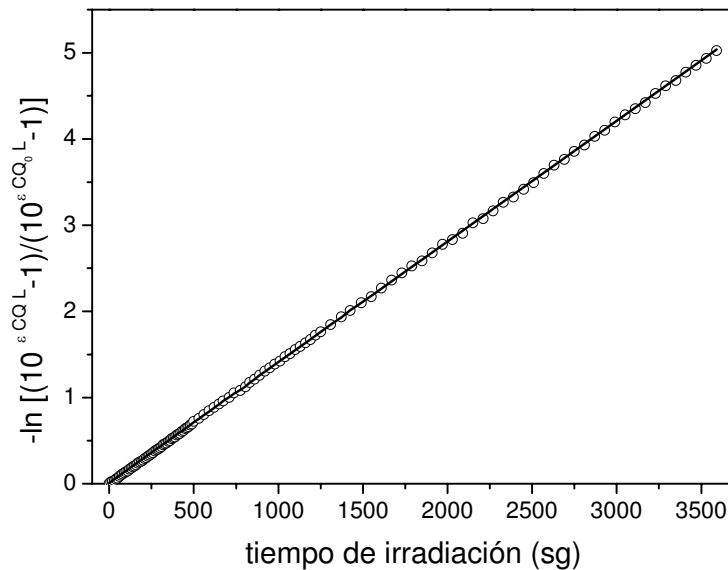
donde  $\Phi \varepsilon I_0$ , es la constante de velocidad de la fotoblanqueo de la  $CQ$ .

La velocidad de fotoblanqueo de la  $CQ$  se evaluó a partir de mediciones de luz transmitida durante la polimerización. A continuación se muestra un registro típico de la evolución de la luz transmitida y absorbida en función del tiempo:



**Figura IV.25.** Registro típico de la luz transmitida ( $I_T$ ) y la luz absorbida ( $I_A$ ) en función del tiempo.

En la Figura IV.26 se muestra el gráfico de la ecuación 12 obtenido de las medidas de luz transmitida a  $5 \text{ mW/cm}^2$ . La constante de velocidad de fotoblanqueo de CQ, calculada de la pendiente de la recta, fue  $0,0014 \text{ s}^{-1}$ .



**Figura IV.26.** Gráfico de la ecuación 12, medidas de luz transmitida en una muestra de 1mm de espesor de Bis-GMA/TEGDMA 70:30 con un 1% de CQ en combinación con una cantidad equimolar de DMAEMA.  $I_0 = 5 \text{ mW/cm}^2$ .

Bajo la hipótesis de estado estacionario para la concentración de radicales, la velocidad de polimerización local,  $R_p$ , está dada por la siguiente relación [18, 21]:

$$R_p(z, t) = -\frac{\partial M(z, t)}{\partial t} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [f \Phi \varepsilon I(z, t) CQ(z, t)]^{1/2} M(z, t) \quad (IV.13)$$

donde la eficiencia de iniciación,  $f$ , es el número de radicales primarios producidos por la descomposición CQ,  $M$  es la concentración molar de doble enlace y  $k_p$  y  $k_t$  son los coeficientes cinéticos de propagación y terminación. Así, a partir de resolver las ecuaciones 9-13, la concentración de fotoiniciador, la intensidad de la luz, y la concentración de monómero puede ser calculados en función del tiempo y posición. Luego, los perfiles locales de conversión de monómero a lo largo del camino de la luz se calcularon a partir de las medidas de conversión global, llevadas a cabo en condiciones no isotérmicas. La velocidad global de reacción (promediada en el volumen de la muestra) durante un incremento de tiempo  $dt$  puede ser expresada en términos de la velocidad local de reacción para un espesor  $z$ , de la siguiente manera:

$$R_{pg} = \frac{1}{L} \int_0^L R_p(z) dz = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{k_p(z)}{k_t^{1/2}(z)} [f(z) \Phi \varepsilon I(z) CQ(z)]^{1/2} M(z) dz \quad (IV.14)$$

El cambio en la concentración molar de dobles enlaces en una porción del espesor  $dz$  a una profundidad  $z$  durante un intervalo de tiempo  $dt$ , se relaciona con el cambio en la concentración global de dobles enlaces (promediada en el volumen de la muestra), por la siguiente relación:

$$\frac{dM(z)}{dM_g} = \frac{\frac{k_p(z)}{k_t^{1/2}(z)} [f(z) \Phi \varepsilon I(z) CQ(z)]^{1/2} M(z)}{\frac{1}{L} \int_0^L \frac{k_p(z)}{k_t^{1/2}(z)} [f(z) \Phi \varepsilon I(z) CQ(z)]^{1/2} M(z) dz} \quad (IV.15)$$

donde  $dM(z)$  es el cambio en la concentración de doble enlace a una profundidad  $z$ ,  $dM_g$  es el cambio total en la concentración de doble enlace promediada sobre todo el espesor de la muestra y  $L$  es el espesor de la muestra. La relación entre la conversión y la concentración de monómero brinda el cambio en la conversión,  $dx(z)$ , en una porción del espesor  $dz$  a una profundidad  $z$  durante un incremento de tiempo  $dt$ , en relación con el cambio en la conversión global,  $dX_g$ :

$$\frac{dx(z)}{dX_g} = \frac{dM(z)}{dM_g} \quad (\text{IV.16})$$

Para realizar los cálculos de los perfiles de conversión de dobles enlaces a lo largo del espesor a partir de las ecuaciones 15-16 se requiere un conocimiento de la cinética de descomposición del fotoiniciador, la eficiencia del fotoiniciador y los valores de  $k_p$  y  $k_t$ . La polimerización de dimetacrilatos multifuncionales exhibe un comportamiento complejo debido al hecho de que la cinética depende de la movilidad del medio, el cual cambia durante el proceso [22-24]. Para el cálculo correcto de la concentración de monómero en función del espesor de la muestra se requiere el conocimiento de la relación de  $k_p$ ,  $k_T$  y  $f$  con la conversión de monómero y la temperatura. Si se supone que las diferencias de conversión en función del espesor no son grandes y que toda la muestra se encuentra bajo el mismo régimen de control de la difusional, entonces el cambio en la conversión local de monómero en un intervalo de tiempo  $dt$  puede calcularse a partir de la medida de conversión global (promediada en el volumen de la muestra,  $dX_g$ , por la siguiente relación:

$$dx(z) = \frac{\frac{k_p(z)}{k_t^{1/2}(z)} [f(z)\Phi \varepsilon I(z)CQ(z)]^{1/2} M(z)}{\frac{1}{L} \int_0^L \frac{k_p(z)}{k_t^{1/2}(z)} [f(z)\Phi \varepsilon I(z)CQ(z)]^{1/2} M(z) dz} dX_g \quad (\text{IV.17})$$

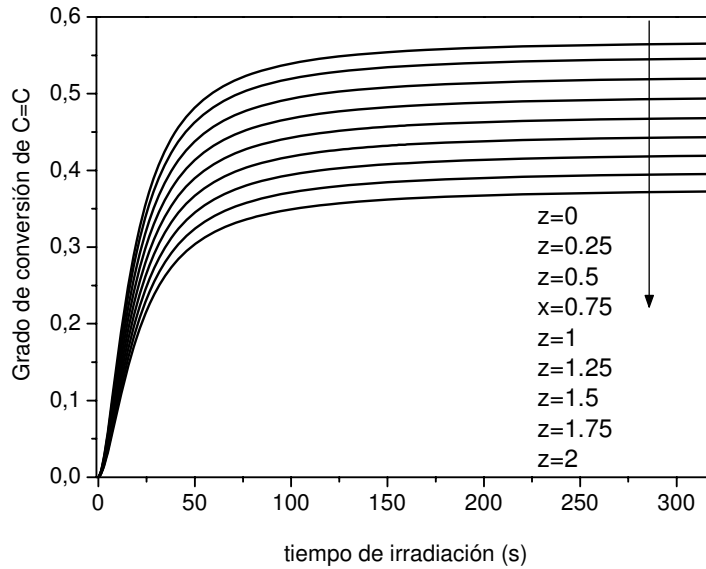
la cual se puede simplificar cancelando  $\Phi$  y  $\varepsilon$  y se puede re-expresar en términos de variables discretas de la siguiente manera:

$$\Delta x(z) = \frac{L}{\Delta z} \frac{[I(z)CQ(z)]^{1/2} M(z)}{\sum_{z=0}^{z=L} [I(z)CQ(z)]^{1/2} M(z)} \Delta X_g \quad (\text{IV.18})$$

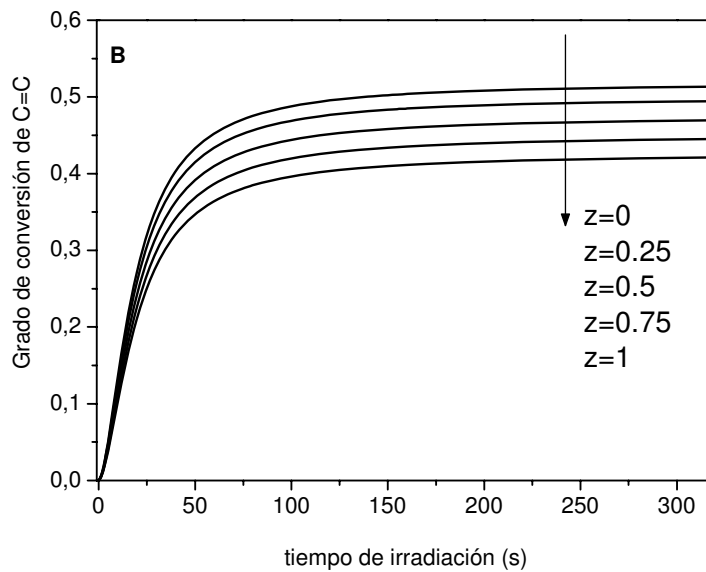
Aquí, los perfiles de conversión sólo dependen de la velocidad local de fotoiniciación, es decir, de la intensidad de la luz y la concentración local de CQ.

La Figura IV.27 muestra la conversión local de monómero en muestras de 1 y 2 mm de espesor para una mezcla 70:30 Bis-GMA/TEGDMA con un 1% en peso de CQ en combinación con DMAEMA. Como era de esperar, los perfiles de conversión se

hacen más marcados cuando aumenta el espesor en la muestra debido al efecto de la atenuación de la radiación a través de las capas de la resina.



**Figura IV.27-A.** Perfiles locales de conversión calculados para muestras de Bis-GMA/TEGDMA 70:30 1 % CQ: DMAEMA, espesor=2 mm.



**Figura IV.27-B.** Perfiles locales de conversión calculados para muestras de Bis-GMA/TEGDMA 70:30 1 % CQ: DMAEMA, espesor=1 mm.

De los resultados presentados en la Figuras IV.27, puede concluirse que la atenuación de la luz tiene una gran influencia sobre el gradiente de conversión a través del espesor. Si bien los perfiles de conversión local son muy distintos, la conversión global, promediada sobre todo el espesor de la muestra, es la misma para espesores de 1

y 2 mm. Esto se atribuye al hecho que la atenuación de la luz en las muestras más gruesas es compensada con una mayor temperatura durante la polimerización.

A diferencia de las reacciones de polimerización activadas térmicamente, en las cuales la conversión de monómero aumenta con la temperatura de curado, en los sistemas fotopolimerizables un mismo grado de conversión global de monómero puede ir acompañado de diferentes historias térmicas.

#### **IV.5.1 Conclusiones parciales.**

1. De estos resultados se puede concluir que para las condiciones experimentales utilizadas en el presente estudio, la temperatura de curado y la atenuación de la luz resultan en efectos contrapuestos. La conversión global de monómero en muestras de distinto espesor puede ser la misma a pesar de tener historias térmicas marcadamente diferentes. Sin embargo, los perfiles de conversión local a lo largo del espesor son muy influenciados por el efecto de atenuación de la radiación.



#### **IV.6 Referencias**

1. A. H. García, M. A. Martínez Lozano, J. C. Vila, A. B. Escribano, P. Fos Galve; Composite resins. A review of the materials and clinical indications; *Clinical Dentistry, Medicina Oral*; 2006, Vol 11, pp 215-220.
2. J. S. Rees, P. H. Jacobsen; The polymerization shrinkage of resin composites; *Dental Materials*; 1989, Vol 5, pp 41-44.
3. A. J. De Gee, A. J. Feilzer, C. L. Davidson; True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composite determined with a linometer; *Dental Material*; 1993, Vol 9, pp 11-14.
4. T. Y. Lee, J. Carioscia, Z. Smith, C. N. Bowman; Thiol- allyl ether-methacrylate ternary systems. Evolution mechanism of polymerization-induced shrinkage stress and mechanical properties; *Macromolecules*; 2007, Vol 40, pp 1473-1479.
5. Fundamentos de Química Orgánica, Tema 5, [www.sinorg.uji.es](http://www.sinorg.uji.es).
6. E. Asmussen, S. Uno; Solubility parameters, fractional polarities, and bond strengths of some intermediary resins used in dentin bonding; *Journal of Dental Research*; 1993, Vol 72, 558-565.
7. I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou; Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins; *Biomaterials*; 2002, Vol 23, 1819-1829.
8. M. T. Lemon, M. S. Jones, J. W. Stansbury; Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers; *Journal of Biomaterials Research Part A*; 2007, pp 734-746.
9. I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou; Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins; *Biomaterials*, 2002, Vol 23, pp 1819-1929.
10. W. F. Schroeder, C. I. Vallo; Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin; *Dental Materials*, 2007, Vol 23, pp 1313-1321.
11. H.F Gruber; Photoinitiators for free radical polymerization; *Progress in Polymer Science*; 1992, Vol17, pp 953-1044.
12. H. Lu, J. W. Stansbury, C. N. Bowman; Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites; *Dental Materials*, 2004, Vol 20, pp 979-986.

13. B. S. Lim, J. L. Ferracane, R. L. Sakaguchi, J. R. Condon; Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation, *Dental Materials*, 2002, Vol 18, 436–444.
14. G. Arenas, C. Noriega, C. Vallo, R. Duchowicz; Polymerization shrinkage of a dental resin composite determined by a fiber optic Fizeau interferometer; *Optics Commun*, 2007, Vol 271, pp 581- 586.
15. G. Terrones, A.J. Pearlstein, Effects of optical attenuation and consumption of a photobleaching initiator on local initiation rates in photopolymerizations; *Macromolecules*, 2001, Vol 34, pp 3195-3204.
16. A.K. O'Brien, C.N. Bowman; Modeling thermal and optical effects on photopolymerization systems; *Macromolecules*; 2003, Vol 36, pp 7777-7782.
17. A.K. Cabral, J.F. Douglas; Propagating waves of network formation induced by light; *Polymer*, 2005, Vol 46, pp 4230–4241.
18. G. Odian, *Principles of polymerization*; 2<sup>a</sup> Ed; John Wiley Sons, 1981, New York.
19. V. Mucci, G. Arenas, R. Duchowicz, W. Cook, C. Vallo; Influence of Thermal Expansion on Shrinkage during Photopolymerization of Dental Resins Based on Bis-GMA/TEGMA; *Dental Materials*, 2009, Vol 25, pp 103-114.
20. S. Asmussen , G. Arenas, W.D. Cook, C.I. Vallo; Polymer, Photoinitiation rate profiles during polymerization of a dimethacrylate-based resin photoinitiated with camphorquinone/amine. Influence of initiator photobleaching rate; *European Polymer Journal*, 2009, Vol 45, pp 515-522.
21. P. Xiao, Y. Wang, M. Dai, S. Shi, G. Wu, J. Nie; Synthesis and photopolymerization kinetics of polymeric one-component type II photoinitiator containing benzophenone moiety and tertiary amine; *Polymer Engineering and Science*, 2008, Vol 48, pp 884-888.
22. S.H. Dickens, J.W. Stansbury, K.M. Choi, J.E. Floyd; Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins; *Macromolecules*, 2003, Vol 36, 6043-6053.
23. K.A. Berchtold, T.W. Randolph, C.N. Bowman; Propagation and termination kinetics of cross-linking photopolymerizations studied using electron paramagnetic resonance spectroscopy in conjunction with near IR spectroscopy; *Macromolecules*, 2005, Vol 38, pp 6954-6964.
24. E.R. Soulé, J. Borrajo, R.J.J. Williams; Kinetics of the free-radical copolymerization of isobornyl methacrylate and diethylene glycol dimethacrylate in the entire composition range; *Polymer Eng and Sci*, Vol 46, pp 1641-1648.

## Capítulo V: Refuerzos

### Parte 1: Montmorillonita

#### **V.1.1 Introducción**

En los últimos años, se ha propuesto el uso de nanopartículas inorgánicas como refuerzos para mejorar la performance de los polímeros. Algunos de los refuerzos de tamaño nanométrico desarrollados son: nanoarcilla (silicatos en capas), nanowhiskers (nanofibras) de celulosa, capas ultra finas de titanato y nanotubos de carbono. Por ejemplo, los materiales compuestos basados en nanotubos de carbonos están preparados para exhibir excepcionales propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas [1].

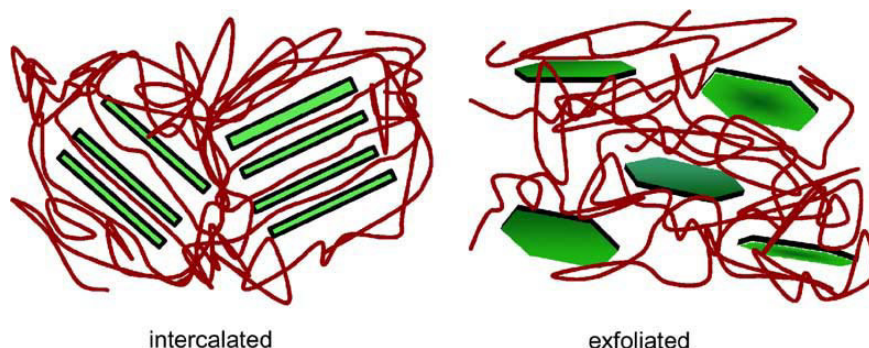
Los nanocompuestos de polímero con arcilla de tamaño nanométrico, los cuales serán objeto de estudio en este capítulo, se preparan mediante la incorporación de la carga finamente dispersa en una matriz de polímero. Sin embargo, las nanocapas de arcilla no pueden dispersarse fácilmente en la mayoría de los polímeros, debido a que prefieren mantener su apilamiento “face to face” en tactoides aglomerados. La dispersión de los tactoides en monocapas discretas se ve obstaculizada por la incompatibilidad intrínseca de los silicatos hidrofílico y los polímeros hidrofóbico. Por lo tanto, los silicatos primero necesitan estar modificados orgánicamente para producir arcilla compatible con los polímeros (organoarcillas). De hecho, se ha demostrado que la sustitución de los cationes inorgánicos que se encuentran en las cavidades o "galerías" de la estructura nativa de la arcilla, por tensioactivos de alquilamonio, puede compatibilizar la superficie de la misma con una matriz de polímero hidrofóbico [2].

El interés particular de los nanocompuestos de polímero y arcilla orgánicamente modificada (OMLS) se debe al aumento significativo observado en un gran número de propiedades físicas [1]. Está demostrado que las principales mejoras en las propiedades globales, tales como resistencia a la tracción y el módulo, la temperatura de distorsión por calor (HDT) y la permeabilidad a los gases, se pueden lograr mediante la adición de sólo una pequeña fracción de arcilla a una matriz de polímero, sin alterar la homogeneidad óptica del material. Dado que la fracción en peso de carga inorgánica agregada suele ser inferior a 10%, estos materiales son más livianos que la mayoría de los compuestos convencionales [2].

La razón principal de las mejoras en las propiedades de los nanocompuestos polímero/arcilla es la fuerte interacción de la interfase entre la matriz y OMLS en contraposición a los compuestos convencionales. Las arcillas generalmente tienen un espesor de capa en el orden de 1 nm y relaciones de aspecto muy altas (por ejemplo, 10-1000). Por lo que un bajo porcentaje en peso de OMLS que esté debidamente dispersa en la matriz, crea un área superficial mucho mayor para interactuar con el polímero comparada con los materiales compuestos convencionales. Sobre la base de la fuerza de interacción del polímero/OMLS, hay dos tipos de nanocompuestos estructuralmente diferentes que son posibles termodinámicamente (Figura V.1.1):

(i) nanocompuestos intercalados, donde la inserción de las cadenas de polímeros en la estructura del silicato se produce de manera un tanto cristalográficamente regular, independientemente de la relación polímero/OMLS, y a una distancia de repetición de unos pocos nanómetros.

(ii) nanocompuestos exfoliados, en los que las capas individuales de la arcilla son separadas por la matriz de polímero y las distancias promedio dependen totalmente de la carga OMLS [1].



**Figura V.1.1** Esquema de los dos tipos de nanocompuestos termodinámicamente posibles.

Un método conveniente para preparar estos nanocompuestos es la intercalación de las cadenas de polímeros en las galerías del silicato, lo cual se puede hacer de dos maneras: la inserción de los monómeros adecuados en las galerías del silicato y posterior polimerización o la inserción directa de las cadenas de polímeros en las galerías de silicato a partir de una solución o del fundido [1].

V.1.2 Estructura y características de la arcilla

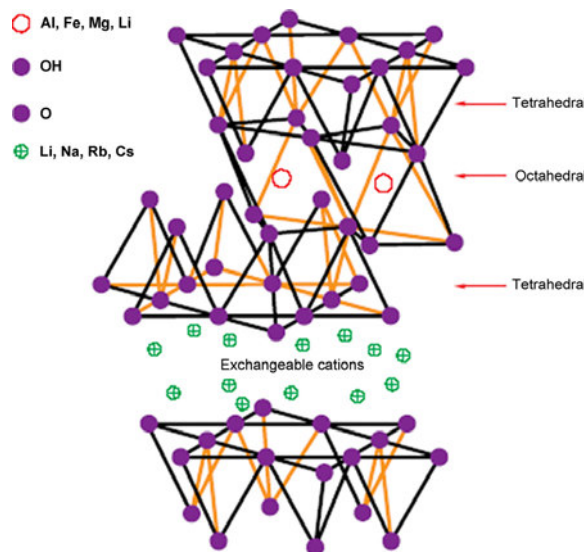
Los silicatos comúnmente utilizado para la preparación de nanocompuestos polímero/arcilla (PLS) pertenecen a la misma familia general: filosilicatos (capas 2:1). El espesor de la capa es de alrededor de 1 nm, y la dimensiones laterales de estas capas pueden variar de 30 nm a varios micrones o más grandes, dependiendo de cada arcilla en particular. El apilamiento de las capas deja un gap de van der Waals regular entre ellas, llamado “galería”.

Las arcillas más comunes son Montmorillonita, hectorita, y saponita. Estas tienen dos tipos de estructura: tetraédrica-sustituidas y octaédricas-sustituidas. En el caso de la arcilla tetraédricamente sustituida la carga negativa se encuentra en la superficie de las capas, y por lo tanto, la matriz polimérica puede interactuar más fácilmente con ellas que con los materiales octaédricamente sustituidos. Los detalles relativos a la estructura y la química de estas arcillas se proporcionan en la Tabla V.1.1 y la Figura V.1.2 respectivamente [1].

2:1 filosilicato	Fórmula química <sup>a</sup>	CEC, mequiv/100 g	Longitud de partícula/nm
Montmorillonita	$Mx(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hectorita	$Mx(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponita	$MxMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86.6	50-60

a) M = catión monovalente; x = grado de sustitución isomorfa (entre 0.5 y 1.3).

**Tabla V.1.1.** Fórmula química y parámetros característicos de los filosilicatos más comunes.

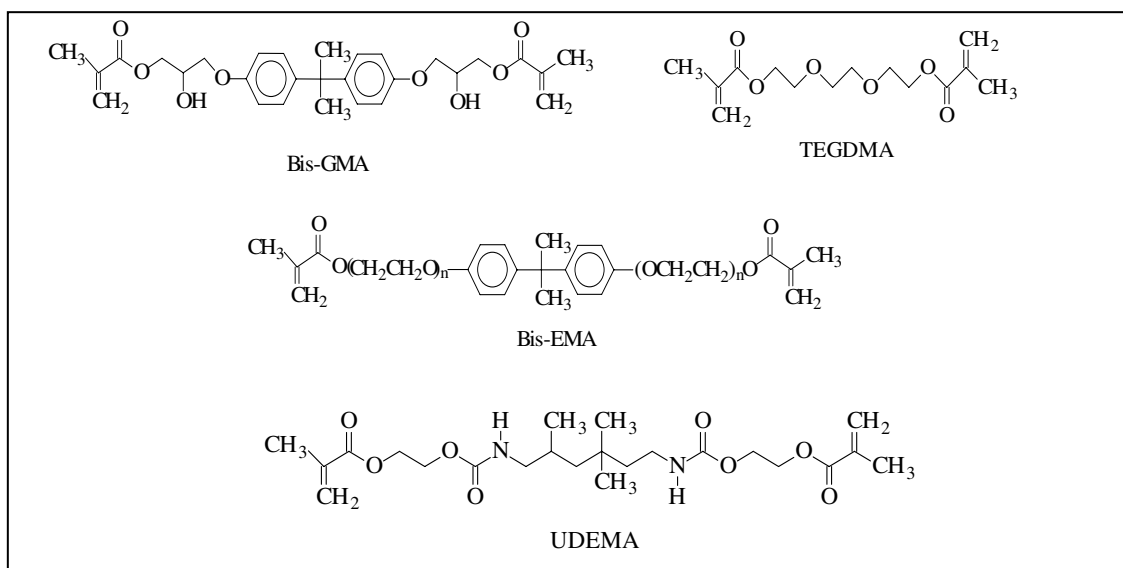


**Figura V.1.2.** Estructura de las arcillas 2:1. En verde se muestran los cationes intercambiables por modificadores orgánicos

El objetivo de esta parte la tesis fue la obtención y caracterización de materiales preparados a partir de los monómeros utilizados en la formulación de materiales dentales y una arcilla orgánicamente modificada denominada Montmorillonita (MMT).

### V.1.3 Preparación de muestras

Para la preparación de los materiales, se usaron los monómeros Bis-EMA (2,2-bis[4-(2-metacriloxietoxi)fenil]propano), UDEMA (1,6-bis(metacriloxi-2-etoxicarbonil amino)-2,4,4-trimetilhexano) y una mezcla 70/30 de Bis-GMA:TEGDMA (2,2-bis[4-(2'-hidroxi-3'-metacriloxipropil-1-oxi)fenil]propano/trietilenglicoldimetacrilato) a los cuales se les agregó 1,2, 3 y 5 % p/p de carga, las fórmulas desarrolladas se muestran en la Figura V.1.3.



**Figura V.1.3.** TEGDMA: trietilenglicoldimetacrilato. Bis-GMA: 2,2-bis[4-(2'-hidroxi-3'-metacriloxipropil-1-oxi)fenil]propano.

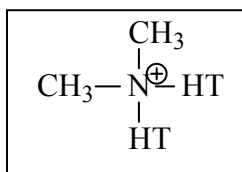
Bis-EMA: 2,2-bis[4-(2-metacriloxietoxi)fenil]propano.

UDEMA: 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxicarbonil amino)-2,4,4-trimetilhexano.

La carga agregada fue Montmorillonita (MMT), modificada comercialmente para ser usada en sistemas orgánicos (Figura V.1.2).

El uso de arcillas orgánicamente modificadas, en las cuales los cationes inorgánicos son reemplazados por cationes de alquilamonio, no solo sirve para cambiar la polaridad de la superficie de la arcilla y hacerla más compatible con el monómero, sino también para expandir las galerías. Esto facilita la penetración del monómero en dichas galerías

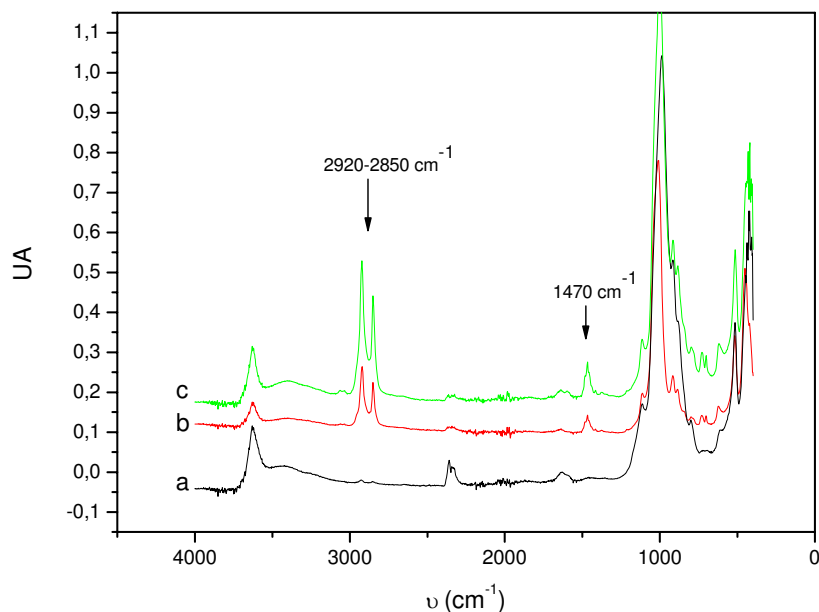
(intercalación) [3]. En el caso de la arcilla utilizada para formular nuestros materiales, el catión modificador tipo surfactante se muestra en la Figura V.1.4.



**Figura V.1.4.** Cati3n amonio que modifica la superficie de la Montmorillonita utilizada en este trabajo. HT: mol3cula de 3cido graso hidrogenado (65% C<sub>18</sub>; 30% C<sub>16</sub>; 5% C<sub>14</sub>).

La dispersi3n de las part3culas en el mon3mero se realiz3 mediante sonicado durante 3 hs. a 50°C. Lo que se observ3 a simple vista es que la arcilla se incorpor3 sin formar agregados macrosc3picos en los mon3meros Bis-EMA y UDEMA. Las suspensiones obtenidas quedaron trasl3cidas, con una leve coloraci3n amarilla-amarronada a medida que aumenta el porcentaje de carga agregado. Adem3s dichas suspensiones se mantuvieron estables en el tiempo. Sin embargo, no fue posible la incorporaci3n de la arcilla en la matriz preparada a partir de la mezcla 70:30 Bis-GMA/TEGDMA. Se intent3 la incorporaci3n de bajos porcentajes, mediante el aumento del tiempo de sonicado. La arcilla se incorpora luego del tratamiento de sonicado, pero en el transcurso de un d3a, se produce la precipitaci3n.

Ante la posibilidad de que la incorporaci3n de la carga mediante sonicado durante per3odos prolongados pudiera desprender los iones amonio ubicados entre las galer3as, y esto fuese una posible causa de que la arcilla no se incorporara en el sistema Bis-GMA/TEGDMA se realiz3 el siguiente ensayo. Se prepar3 una dispersi3n al 7 % p/p de arcilla en etanol, la cual se sonic3 durante 10 h a 30 °C. Dicha suspensi3n se centrifug3, la arcilla se sec3 y se analiz3 por FTIR, con el accesorio para DRIFT. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura V.1.5.



**Figura V.1.5.** Espectros DRIFT de a) MMT sin modificar, b) MMT modificada y c) modificada sonicada en etanol.

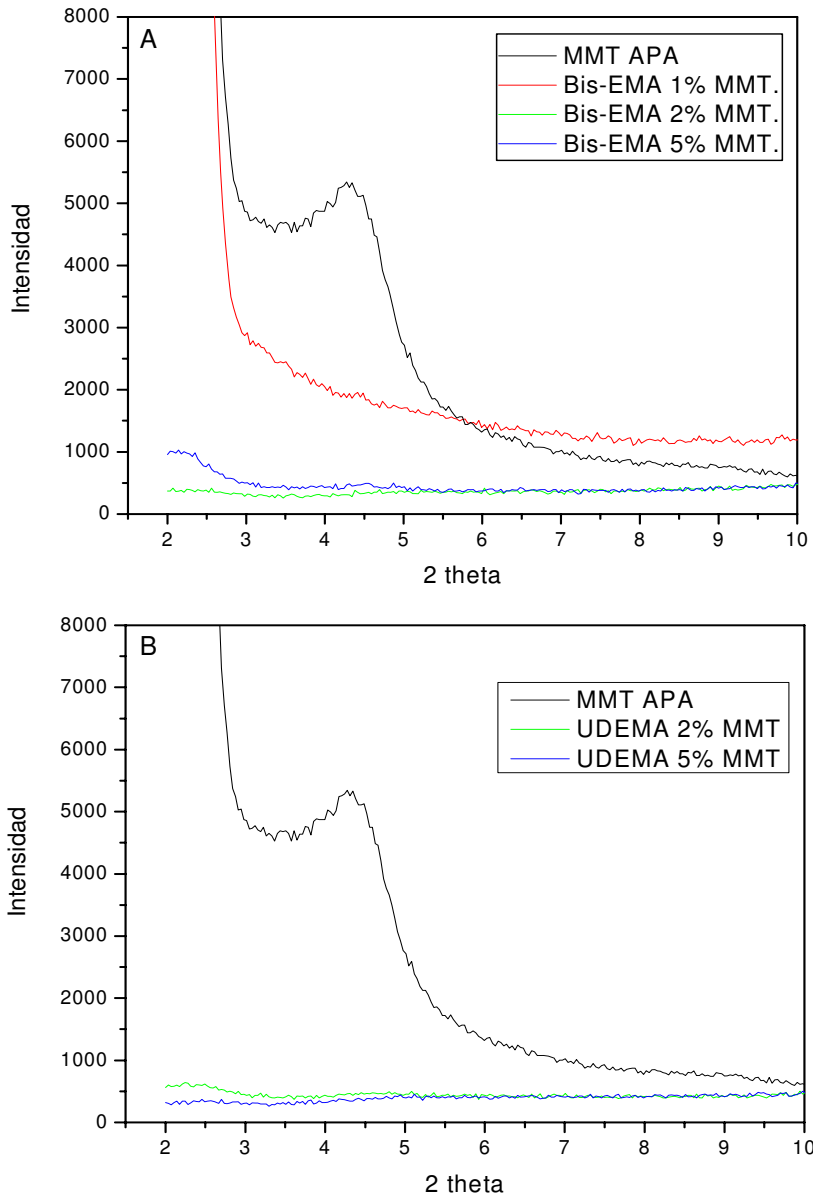
De la Figura se desprende que el sonicado no produce ningún efecto sobre los iones de alquilamonio que se encuentran entre las galerías de la arcilla. La señal que aparece en  $2920\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-H de los grupos  $-\text{CH}_3$  y el pico en  $2850\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-H de los grupos  $-\text{CH}_2-$ . La banda en  $1470\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación C-H de los grupos metilos y metilenos [3].

La obtención de los materiales compuestos se realizó mediante fotopolimerización de las suspensiones, para lo cual se agregó el sistema fotoinicador, consistente en una mezcla equimolar de Camforquinona (CQ) y etil-4-dimetilaminobenzoato (EDMAB) al 1 % p/p con respecto al monómero.

#### **V.1.4 Evaluación de la dispersión de la arcilla**

Con el objetivo de evaluar la dispersión de la arcilla en los materiales compuestos se realizaron ensayos de DRX de bajo ángulo y TEM. El ensayo de DRX se realizó sobre los polvos de los materiales compuestos, y el ensayo de TEM sobre cortes de los materiales polimerizados.





**Figura V.1.6.** Difractogramas obtenidos para las formulaciones preparadas con distintos porcentajes de MMT, A) Bis-EMA y B) UDEMA.

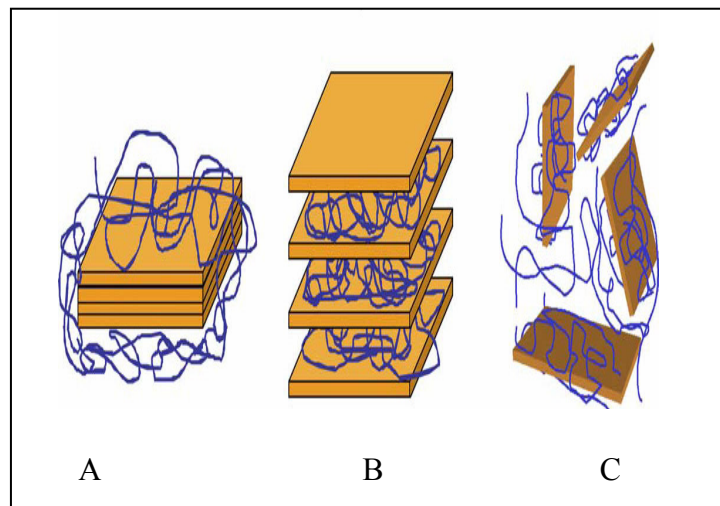
De los difractogramas de la Figura V.1.6 se desprende que el pico a bajo ángulo de la MMT APA aparece en  $4.3^\circ$ , lo cual, de acuerdo con la ley de Bragg's, da una distancia entre capas ( $d_{001}$ ) de 2.0 nm, coincidente con los valores encontrados en bibliografía [4]. Sin embargo, no se observa dicho pico en ninguno de los materiales compuestos, lo que significa que las cadenas del monómero han penetrado entre las capas, incrementando el espaciado entre las mismas y por lo tanto el material no presenta ningún tipo de orden. De todas maneras, esto no es suficiente para asegurar que

se produjo la completa exfoliación de las partículas, aunque la desaparición del pico a bajo ángulo es un buen indicio de la dispersión de la arcilla en el monómero.

Por otra parte, podría pensarse que a bajos porcentajes de carga el pico fuera pequeño, razón por la cual no se vería en el ensayo de DRX. Con el objetivo de confirmar o no la exfoliación de la carga, se analizaron las micrografías de transmisión electrónica de los materiales.

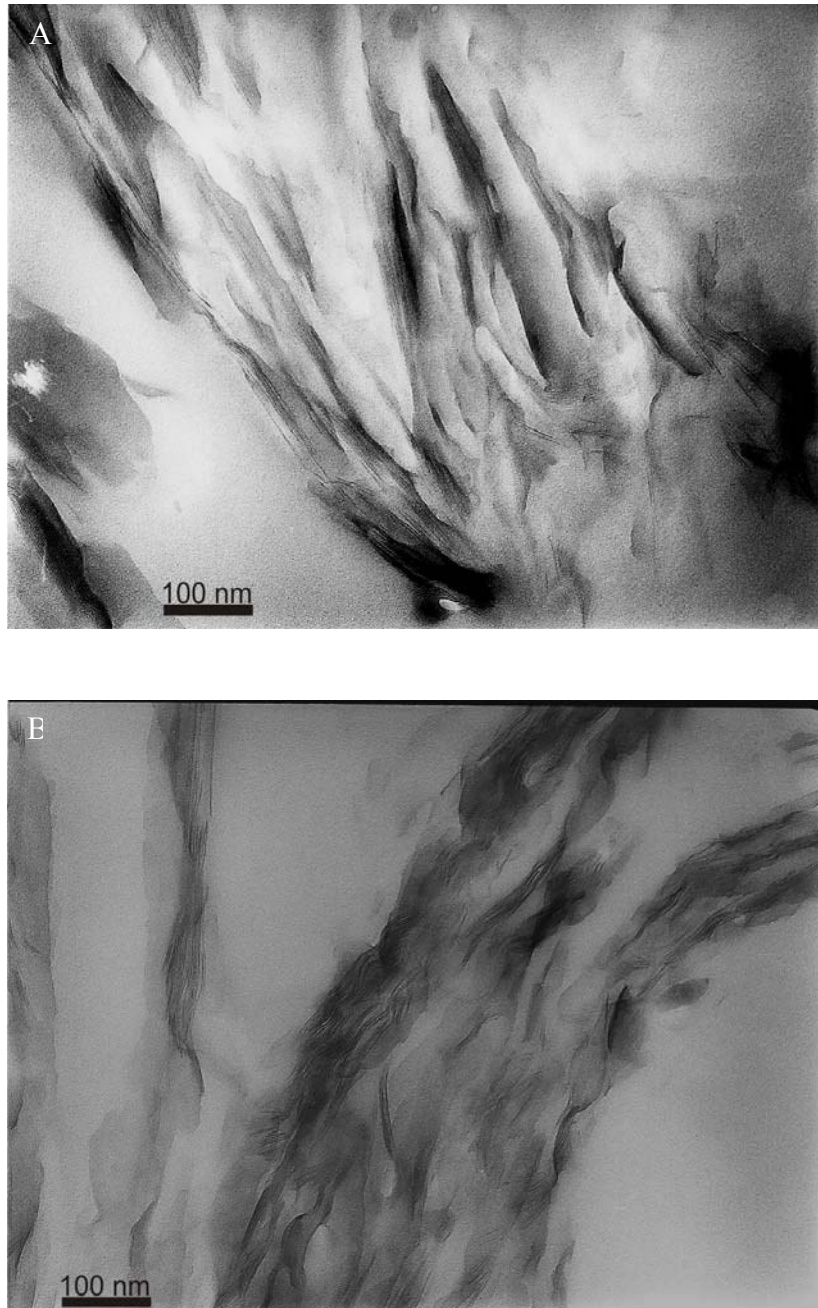
#### V.1.5 Microscopia electrónica de transmisión

Dependiendo de la naturaleza de los componentes utilizados (arcilla, catión orgánico y monómero) y el método de preparación, tres tipos de materiales compuestos pueden obtenerse. Cuando el monómero no es capaz de intercalarse entre las láminas de silicato, se obtiene un compuesto separado en fases, cuyas propiedades están en el mismo rango que las de los microcompuestos tradicionales. Además de estos dos tipos de materiales compuestos, dos tipos de nanocompuestos pueden ser obtenidos: intercalados, en el que la estructura de las cadenas de polímeros se intercalan entre las capas de silicato, resultando en una morfología multicapa, construida por capas alternadas de polímeros y arcilla. Cuando las capas de arcilla están completa y uniformemente dispersas en una matriz continua de polímero, se obtiene una estructura exfoliada o deslaminada (Figura V.1.7). En el caso del material compuesto aglomerado, la matriz y la carga son incompatibles.

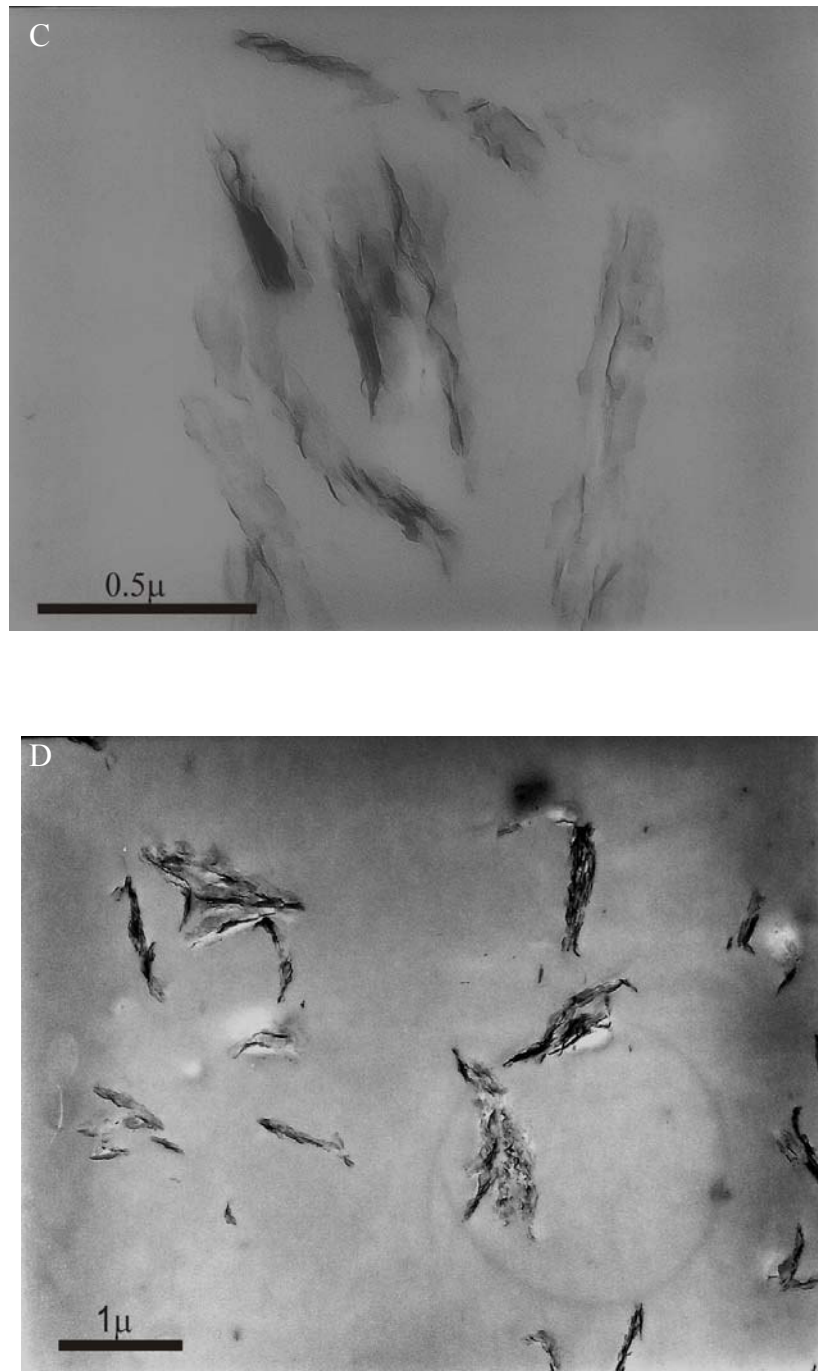


**Figura V.1.7.** (A) aglomerada, (B) intercalada, (C) exfoliada.

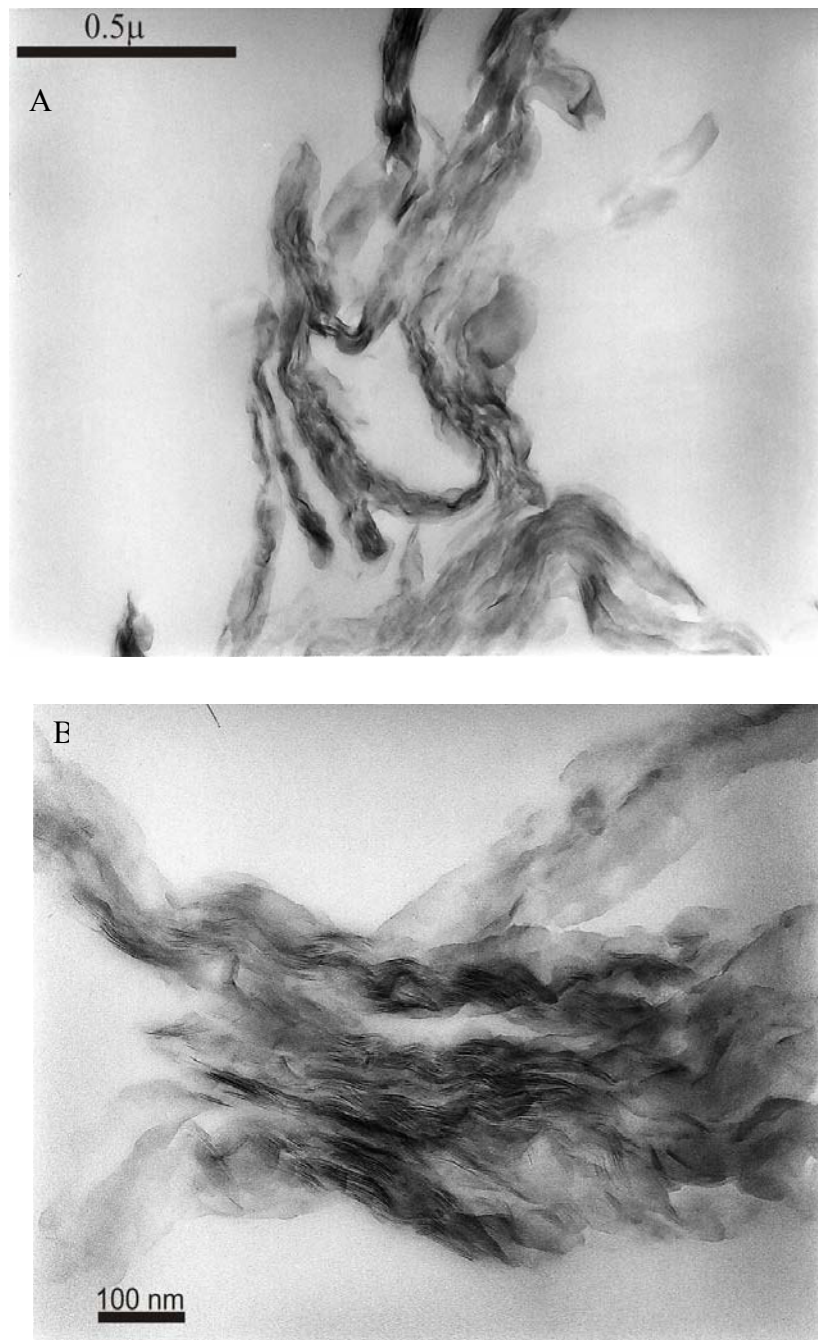
La técnica de microscopía de transmisión electrónica (TEM) se utilizó para evaluar la dispersión de la arcilla en las diferentes formulaciones y para conocer la estructura de los materiales compuestos formulados.



**Figura V.1.8.** Micrografías de transmisión electrónica para: A) y B) Bis-EMA 2% MMT.

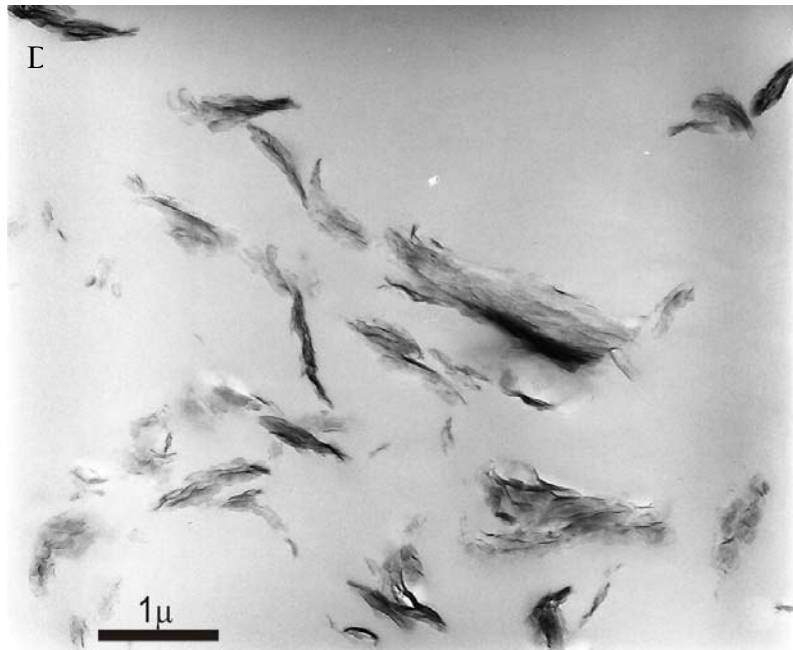
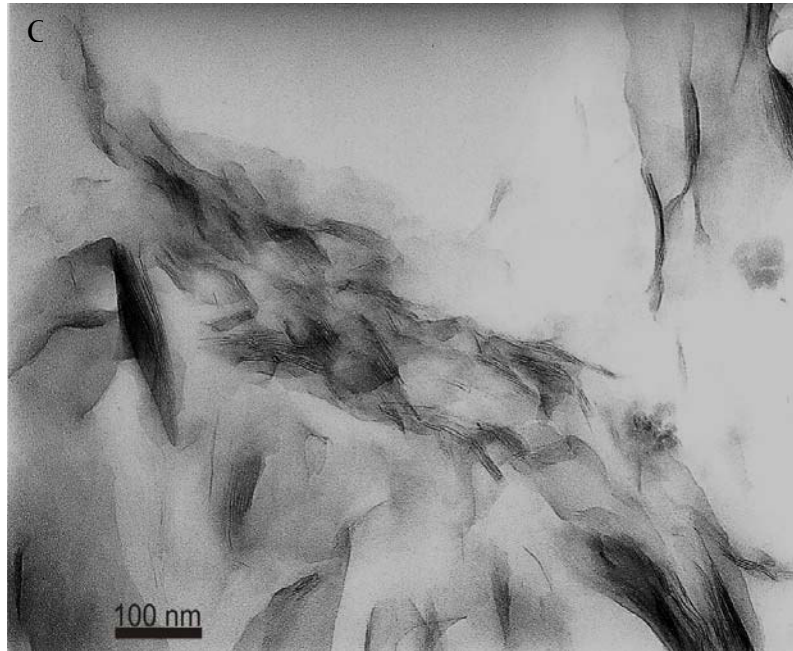


**Figura V.1.9.** Micrografías de transmisión electrónica para: C) y D) Bis-EMA 5% MMT.



**Figura V.1.10.** Micrografías de transmisión electrónica para: A) y B) UDEMA 2% MMT.



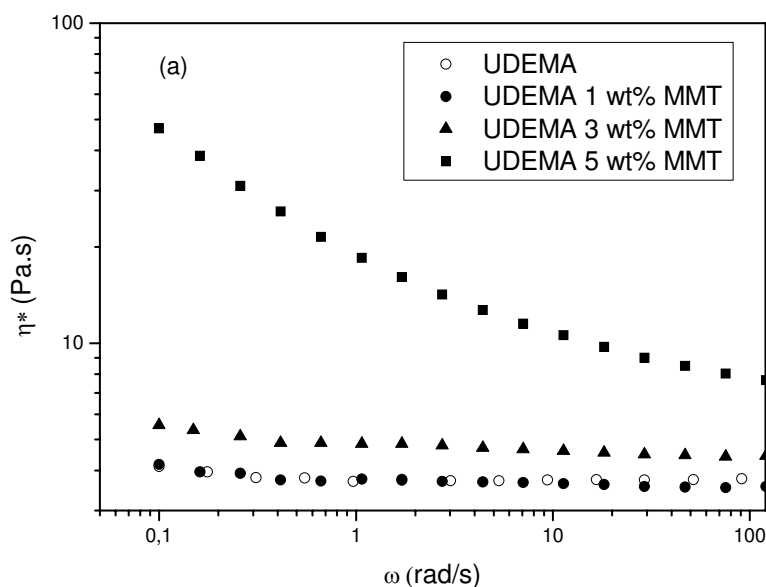


**Figura V.1.11.** Micrografías de transmisión electrónica para: c) y d) UDEMA 5% MMT.

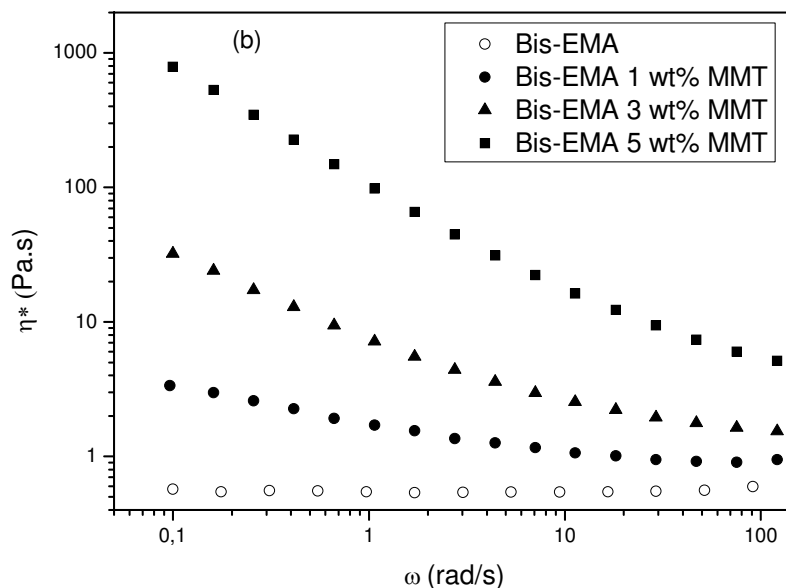
Las imágenes TEM anteriores muestran que las capas de arcilla se expandieron con el monómero, lo que aumenta el espacio interlamilar. También se observa la presencia de láminas apiladas, y láminas individuales paralelas que se distribuyen al azar. En algunas regiones, las láminas de arcilla no están uniformemente dispersas en la matriz polimérica, se encuentran intercaladas o en estructuras agregadas. Las Figuras V.1.9-C y 10-B muestran la arcilla separada en estructuras denominadas tactoides de una longitud de alrededor de  $0,5 \mu$  y espesores que van desde unos 100 a 200 nanómetros. Sin embargo, para todas las formulaciones, incluso a baja carga de arcilla, se observan agregados de tamaño intermedio de alrededor de  $1 \mu$  y cuya fracción se incrementa a medida que la cantidad de carga aumenta. De los estudios de TEM se desprende que los nanocompuestos reparados consistieron en una combinación de estructuras intercaladas y exfoliada en combinación con aglomerados de arcilla.

### **V.1.6 Estudio del comportamiento reológico de las dispersiones.**

Se realizó una caracterización reológica de las suspensiones preparadas con los monómeros y distintos porcentajes de carga inorgánica. Se utilizaron platos paralelos de 25 mm, y la temperatura del ensayo fue  $30^{\circ}\text{C}$ , las medidas se realizaron en el intervalo viscoelástico lineal, a bajas deformaciones. Los resultados se muestran en las siguientes figuras:



**Figura V.1.12.** Viscosidad compleja en función de la frecuencia para UDEMA con diferentes porcentajes de carga.



**Figura V.1.13.** Viscosidad compleja en función de la frecuencia para Bis-EMA con diferentes porcentajes de carga.

En la Figura V.1.12 se observa que el monómero UDEMA y las suspensiones con hasta 3% de carga se comportan como líquidos newtonianos, es decir, la viscosidad se mantiene constante durante el ensayo, o sea que las formulaciones con bajo contenido de arcilla se comportan de manera muy similar al monómero. Sin embargo, con el agregado de 5 % en peso de MMT, la viscosidad a bajas frecuencias aumenta aproximadamente 14 veces el valor con respecto al monómero, y 2 veces a frecuencias altas. El sistema deja de comportarse como un fluido Newtoniano, presentando “shear thinning o pseudoplasticidad”, disminución de la viscosidad a medida que la frecuencia se incrementa. El análisis de la Figura V.1.13 nos muestra una influencia más marcada de la carga en las suspensiones preparadas con Bis-EMA. El monómero presenta un claro comportamiento newtoniano, donde la viscosidad es independiente de la velocidad de deformación; sin embargo la adición de una pequeña cantidad de MMT, (1% en peso), es suficiente para que la suspensión muestre pseudoplasticidad y el valor de la viscosidad aumente 5 veces con respecto al del monómero a bajas frecuencias y 1.6 veces a altas frecuencias. Del mismo modo, la adición de 5% en peso MMT aumenta la viscosidad a baja frecuencia a un valor de alrededor de 1500 veces mayor que el del monómero y 10 veces mayor en el rango de altas frecuencias.

En numerosos análisis que se encuentran en la bibliografía se muestra que la exfoliación o incluso la intercalación de la arcilla conducen a un fuerte aumento de la



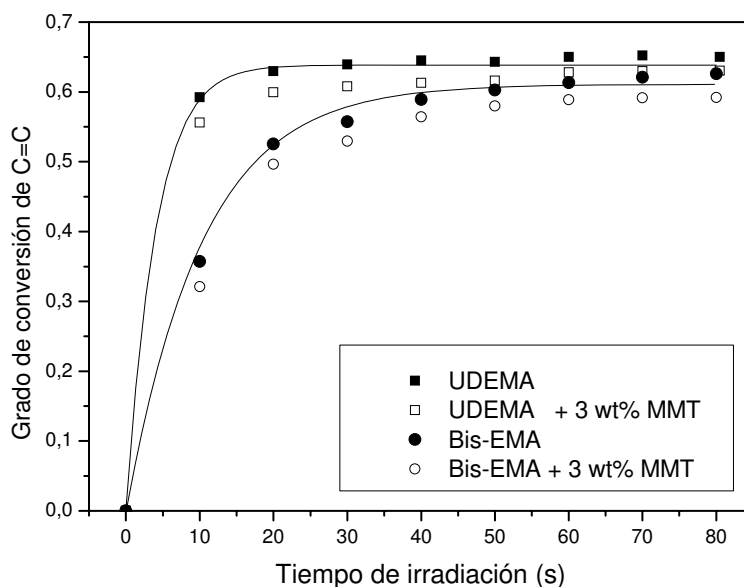
viscosidad. De hecho, también varios autores proponen que el cambio de la viscosidad está relacionado con el grado de exfoliación logrado de las partículas en una suspensión [6,7]. Gopakumar et al. [6] demostraron que la exfoliación de la arcilla en compuestos de polipropileno conduce a un aumento importante de la viscosidad compleja en comparación con los compuestos que permanecen no exfoliados. Según los autores, este cambio de viscosidad es una evidencia de la mejora en la adhesión superficial entre la matriz polimérica y la arcilla exfoliada. Yudin et al. [7] mostraron que se produce un aumento significativo de la viscosidad en compuestos de oligoimida/MMT después de la aplicación de esfuerzos de corte, lo que lleva a una exfoliación parcial de la MMT. Suponiendo que el incremento de la viscosidad está directamente relacionado con el nivel de exfoliación y la intercalación de la arcilla, los resultados presentados en las Figuras V.1.12 y V.1.13 indican que la arcilla se dispersa en mayor medida en las formulaciones preparadas con Bis-EMA en comparación con las preparadas con UDEMA.

Las Figuras V.1.9-D y V.1.11-D muestran que los agregados de nanocompuestos preparados a partir de Bis-EMA son más pequeños que los de nanocompuestos preparados a partir de UDEMA. Estos resultados son consistentes con el comportamiento reológico de las suspensiones preparadas con estos monómeros. En particular, una fracción mucho menos importante de aglomerados de tamaño medio se evidencia en Bis-EMA, lo que resulta en un aumento más importante de la viscosidad en comparación con UDEMA (Figuras V.1.12-13).

La arcilla orgánicamente modificada utilizada en este estudio fue producida por intercambio catiónico con cloruro de (N, N dimetil, N, N ácido graso hidrogenado) amonio. A pesar de tal modificación de la superficie, es relativamente difícil lograr la exfoliación (homogéneamente dispersa), estructura que se cree que mejora el rendimiento máximo de las propiedades físicas y mecánicas. El intercambio de cationes por iones alifáticos dentro de la galería aumenta la compatibilidad y la absorción de monómero, sin embargo, no es suficiente para exfoliar la arcilla durante la polimerización en bulk del compuesto metacrilato/MMT. La modificación de la superficie de MMT con diferentes grupos orgánicos es necesaria para lograr nanocompuestos de arcilla/metacrilato exfoliados comparados con los obtenidos convencionalmente. Hay resultados reportados recientemente sobre la modificación de Montmorillonita con diferentes grupos orgánicos que alienta a seguir investigando estos sistemas [8-10].

### V.1.7 Fotopolimerización de los monómeros cargados con arcilla.

La fotopolimerización de sistemas cargados puede ocurrir a una velocidad más baja cuando las partículas dispersan, reflejan o absorben la luz incidente para iniciar fotopolimerización. El efecto de la presencia de arcilla en los perfiles de polimerización se evaluó mediante la medición de la conversión de monómero en función del tiempo de irradiación. En la Figura V.1.14 se muestran las curvas de conversión en las formulaciones preparadas con 3% en peso de MMT. Se encontró que la adición de la organoarcilla a las resinas apenas afecta al grado de polimerización de los monómeros Bis-EMA y UDEMA, irradiados en las mismas condiciones y utilizando la misma cantidad de fotoiniciador. La similitud entre las curvas indica que la penetración de la radiación visible en la muestra de 2 mm de espesor no se reduce de manera significativa por la presencia de carga. Esto nos hace pensar que la carga mineral no está actuando como un depurador de radicales o una trampa de protones, de lo contrario la el grado de conversión disminuiría. Tendencias similares se encuentran publicadas [11] para nanocompuestos basados en monómeros acrilato modificados con arcilla.



**Figura V.1.14.** Grado de conversión en función del tiempo para Bis-EMA y UDEMA con 3% de MMT.

### **V.1.8 Caracterización mecánica de los materiales compuestos.**

#### Preparación de las probetas

Se prepararon probetas con las dimensiones especificadas por la Norma ISO 4049:2000(E) para la realización de cada ensayo mecánico. Todas las probetas se prepararon mediante fotopolimerización de las suspensiones en moldes de teflón, iluminando por ambas caras durante 60 s. La fuente de luz empleada para curar las resinas fue una unidad LED Ultralume, Ultradent USA. Un grupo de probetas se sometió a poscurado en estufa a 130 °C durante una hora para reducir la cantidad de monómero residual que actúa como un plastificante de la matriz.

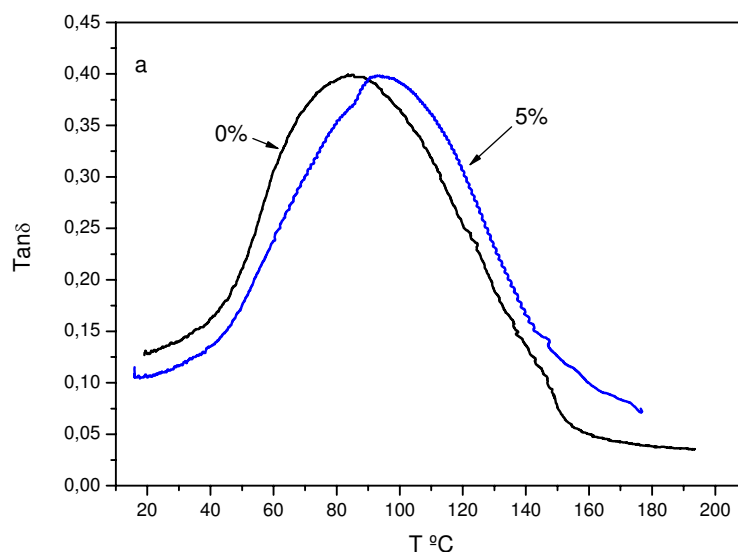
Las características de las mismas se describen a continuación:

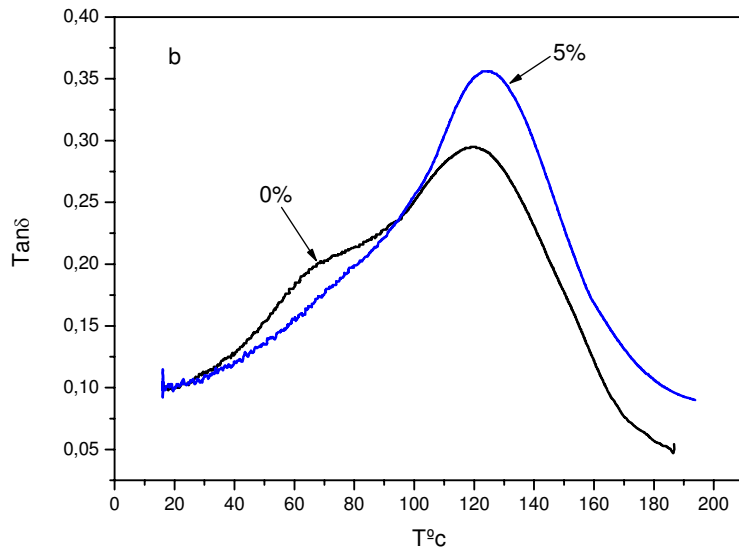
1-Probetas de 15 mm de largo por 3.2 mm de ancho y 2.8 mm de espesor, para los ensayos de flexión en 3 puntos, en máquina de ensayo y DMA.

2-Probetas cilíndricas de 6.3 mm de diámetro y 10 mm de largo en moldes de teflón, para los ensayos de compresión.

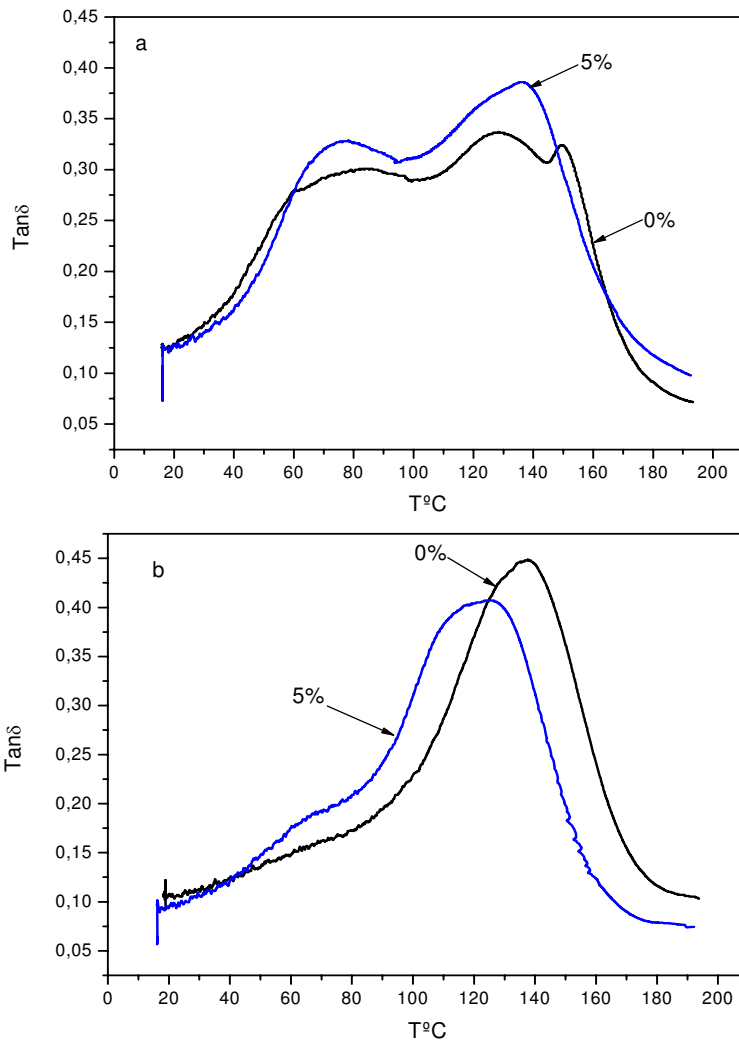
#### Ensayo Dinámico-Mecánico.

Se registro el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y la tangente  $\delta$  en función de la temperatura para probetas preparadas con 0, 1, 2, 5 %, con y sin tratamiento de poscurado. La geometría utilizada fue para flexión en tres puntos. A continuación se muestran las curvas típicas obtenidas para cada caso, y en las Tablas V.1.2 y 3 se presentan los valores de  $T_g$  para cada porcentaje de carga, en los casos que pudieron ser calculados.





**Figura V.1.15.** Curvas típicas de  $\text{Tan } \delta$  en función de la temperatura para Bis-EMA con dos porcentajes de carga, a) sin poscurar, b) poscurado.



**Figura V.1.16.** Curvas típicas de  $\text{Tan } \delta$  en función de la temperatura para UDEMA con dos porcentajes de carga, a) sin poscurar, b) poscurado.

	Sin poscurar			
% de MMT	0	1	2	5
UDEMA T <sub>g</sub> °C	-	-	-	-
Bis-EMA T <sub>g</sub> °C	78.5 (± 6.5)	86 (± 6)	92(± 15)	88(± 7)

**Tabla V.1.2.** Temperatura de transición vítrea de los materiales compuestos sin poscurar con diferentes porcentajes de carga.

	Poscurado			
% de MMT	0	1	2	5
UDEMA T <sub>g</sub> °C	135,5(± 2.5)	137(± 3)	127,5(± 2.5)	121,5(± 1.5)
Bis-EMA T <sub>g</sub> °C	117,5(± 4.5)	110(± 10)	128(± 12)	129,5(± 8)

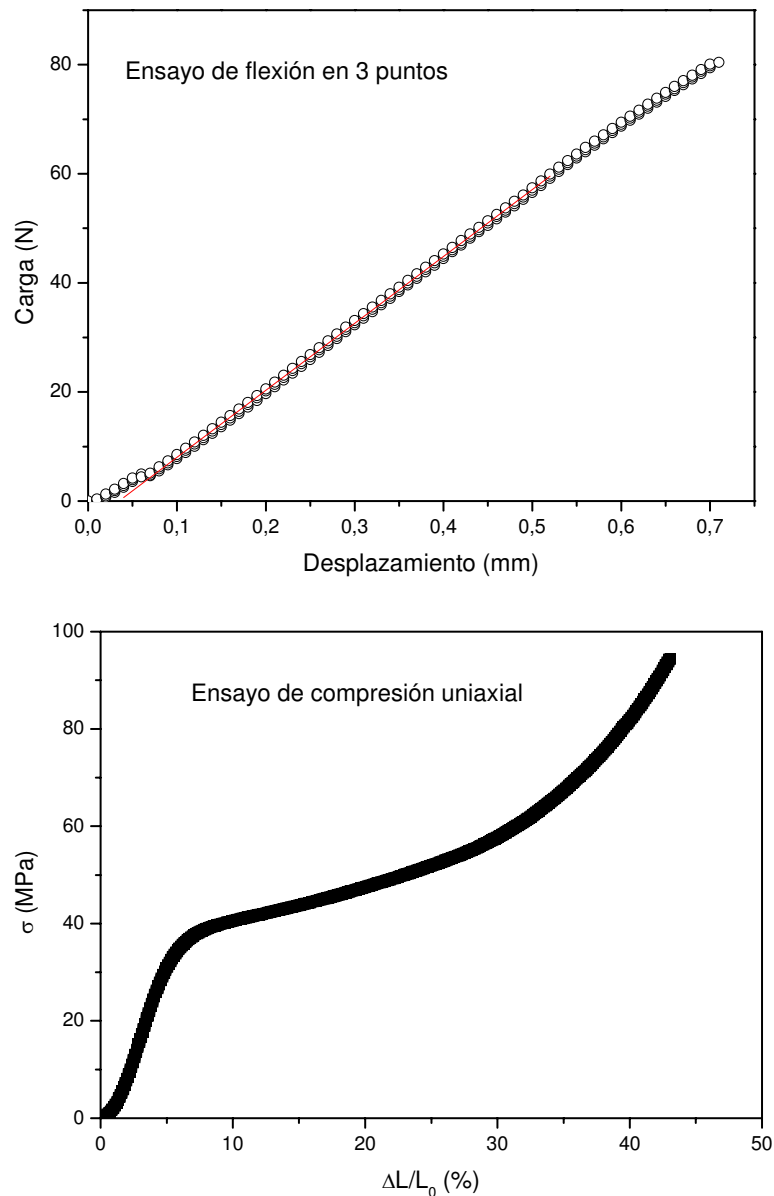
**Tabla V.1.3.** Temperatura de transición vítrea de los materiales compuestos poscurados con diferentes porcentajes de carga.

Algunos autores sugieren que la presencia de carga interfiere con la movilidad de las cadenas, por lo tanto se necesita mayor energía para que se produzca la relajación del polímero, y la transición debería desplazarse a mayor temperatura, otros autores consideran que los movimientos de las cadenas involucradas son independientes de la presencia de los refuerzos [12,13]. De las Figuras V.1.15 y 16 se desprende que hay una diferencia significativa en el valor de T<sub>g</sub>, entre las muestras poscuradas y las que no lo fueron para ambos monómeros. Esta diferencia se atribuye al tratamiento de poscurado y no a la presencia de la carga; el tratamiento de poscurado aumenta el grado de polimerización de la resina y por lo tanto aumenta el valor de T<sub>g</sub>.

Las muestras formuladas con UDEMA no poscuradas, Figura V.1.16 a, presentan tres transiciones, esto puede ser atribuido al monómero residual presente en el sistema, y por esto no se han calculado valores promedios de T<sub>g</sub>, de todas maneras estos resultados son consistentes con lo que se encuentra en bibliografía para este monómero [14]. Con respecto a la temperatura de transición vítrea del resto de los materiales poscurados, los valores se muestran en las Tablas V.1.2 y 3. Se observa que estos sistemas presentan una transición vítrea en un rango muy amplio de temperaturas, lo que complica el cálculo de la misma [15]. Los valores presentan una alta dispersión y no se observan diferencias estadísticamente significativas entre los materiales con distintos porcentajes de arcilla.

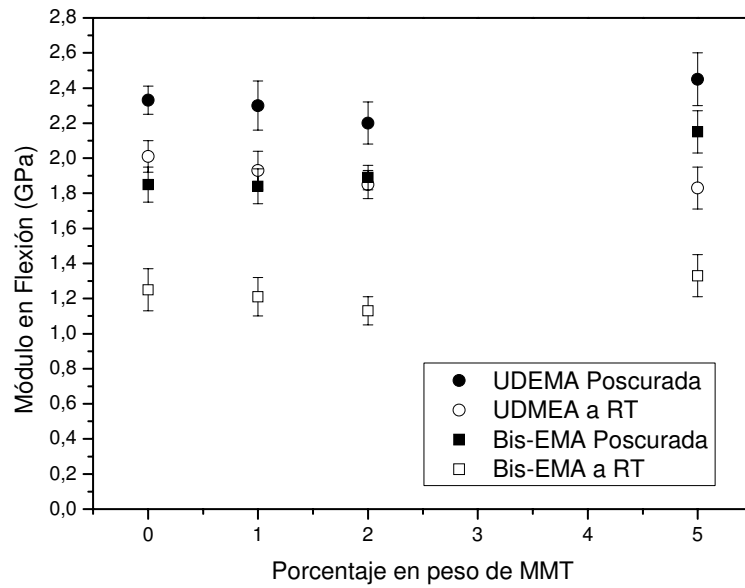
Propiedades en flexión en tres puntos y compresión uniaxial.

Se midió el módulo en flexión (E) y la resistencia a la compresión ( $\sigma_y$ ) en muestras fotopolimerizadas a temperatura ambiente y muestras sometidas a un tratamiento poscurado a 130 °C, con el fin de reducir la influencia del monómero que no ha reaccionado sobre el comportamiento mecánico de los nanocompuestos [16,17]. A continuación se muestran registros típicos de los ensayos de flexión y compresión.

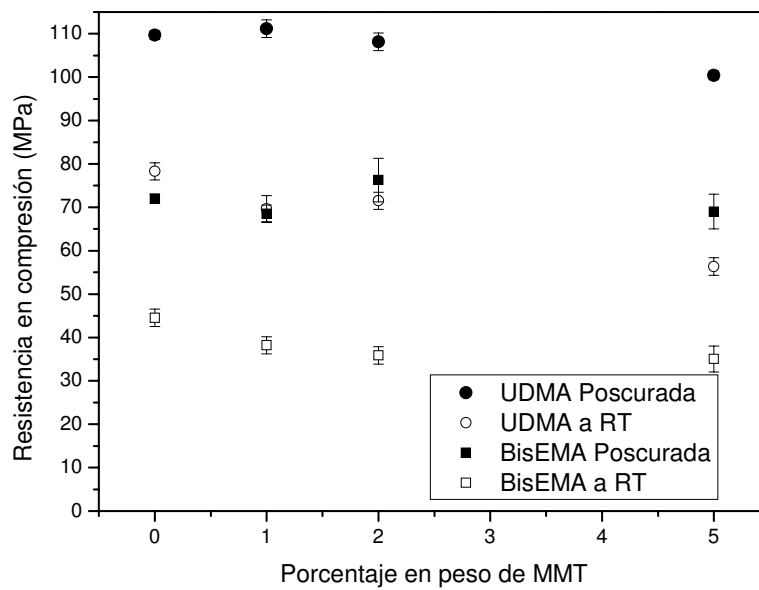


**Figura V.1.17.** Registros típicos de los ensayos de flexión y compresión.

Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes Figuras y en las Tablas V.1.4 y 5.



**Figura V.1.18.** Modulo en flexión para materiales preparados con distintos porcentajes de MMT.



**Figura V.1.19.** Resistencia en compresión para materiales preparados con distintos porcentajes de MMTA

wt% MMT	E (GPa) (TA)	E (GPa) (PC)	$\sigma_y$ (MPa) (TA)	$\sigma_y$ (MPa) (PC)
0	1.25 ( $\pm 0.12$ )	1.85 ( $\pm 0.10$ )	44.52 ( $\pm 2$ )	72.3 ( $\pm 1$ )
1	1.21 ( $\pm 0.11$ )	1.84 ( $\pm 0.10$ )	38.19 ( $\pm 2$ )	68.5 ( $\pm 2$ )
3	1.13 ( $\pm 0.08$ )	1.89 ( $\pm 0.07$ )	35.88 ( $\pm 2$ )	76.3 ( $\pm 5$ )
5	1.33 ( $\pm 0.12$ )	2.15 ( $\pm 0.12$ )	35.04 ( $\pm 3$ )	69.1 ( $\pm 4$ )

**Tabla V.1.4.** Módulo en flexión (E) y resistencia a la compresión ( $\sigma_y$ ) de nanocompuestos preparados con Bis-EMA, temperatura ambiente (TA) y poscurados (PC) a 130 ° C.

wt% MMT	E (GPa) (TA)	E (GPa) (PC)	$\sigma_y$ (MPa) (TA)	$\sigma_y$ (MPa) (PC)
0	2.01 ( $\pm 0.09$ )	2.33 ( $\pm 0.08$ )	78.32 ( $\pm 2$ )	109.71 ( $\pm 1$ )
1	1.93 ( $\pm 0.11$ )	2.3 ( $\pm 0.14$ )	69.68 ( $\pm 3$ )	111.16 ( $\pm 2$ )
3	1.85 ( $\pm 0.08$ )	2.2 ( $\pm 0.12$ )	71.52 ( $\pm 2$ )	108.14 ( $\pm 2$ )
5	1.83 ( $\pm 0.12$ )	2.45 ( $\pm 0.15$ )	56.35 ( $\pm 2$ )	100.43 ( $\pm 1$ )

**Tabla V.1.5.** Módulo en flexión (E) y resistencia a la compresión ( $\sigma_y$ ) de nanocompuestos preparados con UDEMA, temperatura ambiente (TA) y poscurados (PC) a 130 ° C.

Las muestras polimerizadas a temperatura ambiente presentan valores de módulo en flexión y resistencia a la compresión más bajas que las sometidas a tratamiento de poscurado, como consecuencia de la presencia de monómero sin reaccionar, que actúa como plastificante de la matriz [16]. Los materiales compuestos curados a temperatura ambiente presentaron una caída en  $\sigma_y$  con el contenido de carga. Esto se atribuye a una reducción de la penetración de la radiación visible, en las muestras de 10 mm largo usadas en el ensayo de compresión, debido a la presencia de la arcilla. Por el contrario, en los nanocompuestos poscurados a 130 ° C no se observaron diferencias significativas en  $\sigma_y$  con el contenido de arcilla.

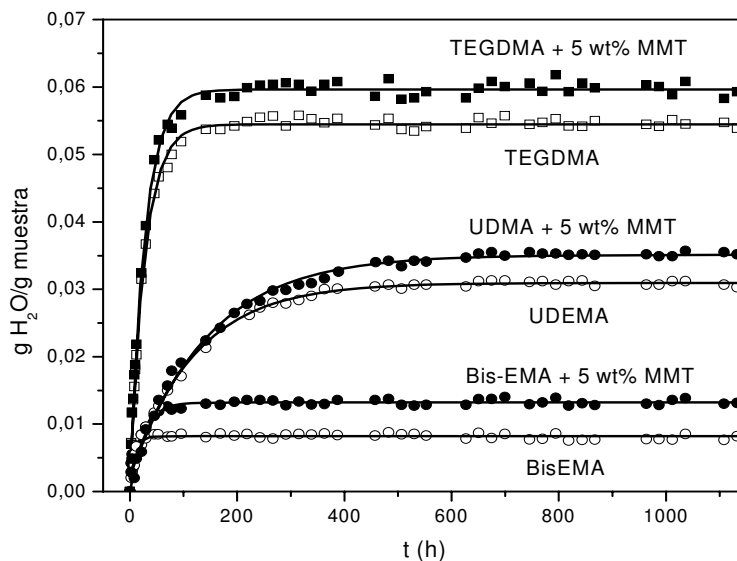
En general, la adición de silicatos orgánicamente modificados en una matriz polimérica resulta en una mejora significativa en el módulo elástico [18]. Se ha informado que con el agregado de 10 % wt de Montmorillonita tratada con cationes amonios se produce un aumento de 216 a 390 MPa en nanocompuestos de



policaprolactona [19], mientras que en otro estudio, el módulo de Young aumentó desde 120 hasta 445 MPa con la adición de 8% en peso de arcilla tratadas en policaprolactona [20]. Sin embargo, se encuentran en la literatura algunas excepciones a esta tendencia general. En materiales compuestos basados en resinas poliéster entrecruzadas se observó un descenso marcado del módulo con el contenido de solo el 2.5 % de arcilla [18]. Los resultados obtenidos en este estudio muestran que la presencia de diferentes proporciones de MMT no tiene ningún efecto significativo en el módulo en flexión y la resistencia a la compresión, independientemente del monómero utilizado como matriz. El análisis de los resultados encontrados en la literatura indica que las mejoras en las propiedades de flexión se alcanzan en los polímeros que tienen valores de módulo bajos (en el orden de los 0.2-0.4 GPa). Sin embargo, en polímeros de alto módulo (en el orden de 2 GPa) las mejoras no son significativas.

### **V.1.9 Estudio de la absorción de agua de los materiales compuestos**

Se realizó un estudio de absorción de agua en los materiales compuestos con 5 % de carga, y se preparó adicionalmente una muestra con TEGDMA con fines comparativos. Este monómero usado en odontología generalmente como diluyente es muy hidrofílico. Para este ensayo se prepararon probetas circulares de 1 mm de espesor y 13 mm de diámetro según especificaciones ADA N° 27, basada en materiales cargados [21]. Las probetas se iluminaron por ambas caras durante 60 s. y luego se sometieron a poscurado en estufa a 130 °C durante una hora, para evitar la migración de monómero residual [22]. El ensayo se hizo a temperatura controlada,  $42 \pm 1$  °C. Los resultados se muestran en a Figura V.1.20.



**Figura V.1.20.** Gramos de agua absorbida por gramo de muestra en función del tiempo.

Como se muestra en la Figura V.1.20, la absorción de agua se incrementa alrededor de un 10-15% por la presencia de MMT. En general, los nanocompuestos de polímero/arcilla se caracterizan por un aumento importante en las propiedades de barrera. Polímeros que van desde resinas epoxi y selladores (como siloxanos) a semi-permeable (por ejemplo poliureas) y altamente hidrofílico (por ejemplo, poli (acetato de vinilo)) todos mejoran hasta en un orden de magnitud las propiedades de barrera con bajos contenidos de arcilla [18]. Por otra parte, en estudios hechos [23] del transporte de agua en nanocompuestos de poliamida 6 preparados en el polímero fundido los autores encontraron que la absorción de agua aumenta con el contenido de arcilla, y que esto dependería mucho del estado de dispersión de la misma. En particular, el análisis de difracción de rayos X les dio una clara evidencia del incremento del espaciado basal de las capas de arcilla cuando las películas de nanocompuestos fueron sumergidas en agua. Del mismo modo, Gorrasi et al [19] estudiaron las propiedades de barrera al vapor de nanocompuestos policaprolactona/Montmorillonita. Los autores encontraron que en los microcompuestos así como en los nanocompuestos intercalados los parámetros de difusión estaban muy cerca de los de la policaprolactona, mientras que en los nanocompuestos exfoliados los valores fueron muy inferiores, incluso a bajo contenido de Montmorillonita. Sólo en el caso de las muestras de exfoliadas, las capas inorgánicas dispersas en una distribución no ordenada puede constituir un obstáculo a la trayectoria de las moléculas de agua.

La modificación de la MMT, por la reacción de intercambio catiónico entre el silicato y cloruro de (N, N dimetil, N, N ácido graso hidrogenado) amonio por lo general conduce a una disminución de la hidrofiliidad arcilla. Sin embargo, los resultados presentados en la Figura V.1.20 muestran que las interacciones entre la arcilla y el agua no son totalmente anuladas por la modificación. Esto puede atribuirse a la presencia de grupos silanoles en los bordes de las capas de silicato, y la capacidad de hinchamiento en agua de las arcillas modificadas orgánicamente [24].

### **V.1.10 Conclusiones Parciales**

1. Se lograron obtener suspensiones estables de dos monómeros comúnmente utilizados en la formulación de materiales dentales utilizando como carga Montmorillonita, una arcilla de tamaño nanométrico que no es utilizada comúnmente como carga en este tipo de materiales.

2. La velocidad de polimerización en muestras de 2 mm de espesor no se redujo sustancialmente al añadir 3% en peso de arcilla a Bis-EMA o UDEMA con respecto a la formulación sin carga.
3. Se encontró que las láminas de MMT estaban en una disposición desordenada (morfología intercalada) o dispersas como nanopartículas aisladas (morfología exfoliada). Sin embargo, para todas las formulaciones, incluso a baja carga de arcilla, se encontraron agregados de tamaño intermedio de alrededor de 1  $\mu$  y cuya fracción aumenta a medida que aumenta la cantidad de carga.
4. Se encontró que el agregado de la arcilla a los monómeros metacrilatos no tiene ningún efecto importante sobre el módulo elástico y las propiedades de resistencia a la compresión. Por otra parte, la absorción de agua de los nanocompuestos de arcilla que contienen 5% en peso fue alrededor de un 10-15% más alta que en los monómeros sin carga.
5. De las micrografías, los resultados obtenidos de viscosidad y DMA se puede concluir que la arcilla se dispersa de manera más eficiente en el monómero Bis-EMA.
6. Para aumentar la compatibilidad entre la arcilla y el monómero y así lograr una dispersión óptima de la arcilla en la matriz polimérica es necesario un tratamiento alternativo de modificación de la superficie de arcilla.

### **V.1.11 Referencias**

1. S. S. Ray, M. Bousmina; Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21<sup>st</sup> century materials world; Progress in Materials Science, 2005, Vol. 50, pp 962–1079.
2. S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides; A review on polymer-layered silicate nanocomposites; Progress in Polymer Science, 2008, Vol. 33, pp 1119–1198.
3. P. C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia; Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview; Applied Clay Science; 1999, Vol. 15, pp 11-29.
4. R. M. Silverstein, F. X. Webster; Spectrometric Identification of Organic Compounds; State University of New York, College of Environmental Science and Forestry; Sixth Edition; John Wiley and Sons.
5. N. Salahuddin, M. Shehata; Polymethylmethacrylate-montmorillonite composites: preparation, characterization and properties; Polymer; 2001, Vol. 42, pp 8379-8385.
6. T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent; Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites; Polymer; 2002, Vol 43, pp 5483-5491.
7. V. E. Yudin, G. M. Divoux, J. U. Otaigbe, V. M. Svetlichnyi; Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites; Polymer; 2005 Vol 46, pp10866-10872.
8. H. Akat, M. A. Tasdelen, F. Du Prez, Y. Yagci; Synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent; European Polymer Journal; 2008, Vol 44, pp 1949-1954.
9. K. Owusu-Adom, C. Allan Guymon; Photopolymerization kinetics of poly(acrylate)-clay composites using polymerizable surfactants; Polymer; 2008, Vol 49, pp 2636.
10. W. C. Chen, S. M. Lai, C. M. Chen; Preparation and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: I. Effect of clay content and compatibilizer types; Polymer International; 2008, Vol 57, pp 515-522.
11. C. Decker, L. Keller, K. Zahouily, S. Benfarhi; Synthesis of nanocomposite polymers by UV-radiation curing; Polymer; 2005, Vol 46, pp 6640-6648.

12. N. E. Marcovich; Materiales compuestos de matriz polimérica y refuerzos de origen vegetal; Tesis Doctoral, UNMdP-INTEMA, 1996.
13. L. Keller, C. Decker, K. Zahouily, S. Benfarhi, J.M. Le Meins, J. Mieh-Brendle; Synthesis of polymer nanocomposites by UV-curing of organoclay-acrylic resins; *Polymer*, 2004, Vol 45, pp 7437-7447.
14. J. K. Lee, J. Choi, B. Lim, Y. Lee, R. L. Sakaguchi; Change of properties during storage of a UDMA/TEGDMA dental resin; *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*; 2004, Vol 68B, pp 216–221.
15. N. Emami, K. M. Söderholm; Dynamic mechanical thermal analysis of two light-cured dental composites, *Dental Materials*; 2005, Vol 21, pp 977–983.
16. C. I. Vallo; Influence of filler content on static properties of glass-reinforced bone cement; *Journal of Biomedical Materials Research*; 2000, Vol 53, pp 717-727.
17. C. I. Vallo; Residual monomer content in bone cements based on poly(methyl methacrylate); *Polymer International*; 2000, Vol 49, pp 831-838.
18. S. C. Pavlidoua, D. Paspapirides; A review on polymer-layered silicate nanocomposites; *Progress in Polymer Science*; 2008, Vol 33, pp 1119-1198.
19. G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, E. Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, P. Dubois; Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: Effect of clay dispersion; *Polymer*; 2003, Vol 44, pp 2271-2279.
20. M. Tortora, V. Vittoria, G. Galli, S. Ritrovati, E. Chiellini; Transport properties of modified montmorillonite-poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites; *Macromolecular Materials and Engineering*; 2002, Vol 287, pp 243-249.
21. I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou; Study of sorption, solubility and modulus of elasticity of Light-cured dimethacrylate-based dental resins; *Biomaterials*, 2003, Vol 24, pp 655-665.
22. S. Kalachandra, R. P. Kusy; Comparison of water sorption by methacrylate and dimethacrylate monomers and their corresponding polymers; *Polymer*, 1991, Vol 32, pp 2428-2434.
23. E. Picard, J. F. Gérard, E. Espuche; Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity; *Journal of Membrane Science*; 2008, Vol 313, pp 284-295.

24. E. Picard, H Gauthier, J. F. Gérard, E. Espuche; Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites; Journal of Colloid and Interface Science; 2007, Vol 307, pp 363-376.

## Capítulo V: Refuerzos

### Parte 2: Modificación de sílica Aerosil

#### **V.2.1 Introducción**

En la formulación de los materiales dentales, las cargas utilizadas significan aproximadamente el 70% en peso o el 50% en volumen de la formulación, por lo que la elección de las mismas es sumamente importante. Un parámetro que se tiene en cuenta es la morfología de las partículas; si bien inicialmente se usaron partículas esféricas o con forma de barra, actualmente también se utilizan partículas de forma irregular. Además se usan cargas de distintos tamaños, lo cual afecta principalmente las propiedades reológicas del material final [1]. Por otra parte, diversos estudios demostraron que tanto la forma, el tamaño como la concentración de partículas en las formulaciones, son los factores que afectan principalmente las propiedades mecánicas de estos materiales [2].

Originalmente las cargas inorgánicas utilizadas en la formulación de los materiales compuestos para uso en odontología fueron el cuarzo y la sílica, ambos radio-lucentes. Pero una desventaja de estos materiales debido a que no son radio-opacos es que se hace difícil distinguir entre el arreglo hecho con la resina de las caries, en las radiografías. Por lo que una práctica general es añadir a la formulación polvos opacos como parte de la carga. Las cargas inorgánicas de los materiales compuestos deberían ser transparentes y lo mejor sería que el índice de refracción sea lo más cercano al de la matriz. Los vidrios contienen elementos alcalinos, especialmente Bario, el cual es usualmente usado como carga radio-opaca [3].

A pesar de las numerosas cargas inorgánicas que se han investigado, el SiO<sub>2</sub> amorfo se utiliza comúnmente en los compuestos dentales disponibles comercialmente. Esto se debe a las propiedades de los materiales compuestos reforzados con vidrio en general, los cuales (1) cumplen los requisitos mínimos de las restauraciones dentales, y (2) el índice de refracción del vidrio es similar a la de las resinas dentales, dando a los compuestos una apariencia translúcida, que es similar a la de los dientes humanos. El SiO<sub>2</sub> cristalino, (cuarzo), por el contrario, no es conveniente para hacer compuestos dentales debido a la disparidad del índice de refracción. Convencionalmente, los compuestos dentales están reforzados con partículas de vidrio que van desde decenas de nanómetros a varios micrones. Sin embargo, la fuerza, dureza y durabilidad estas

partículas de vidrio son inadecuadas para el uso ampliado en grandes restauraciones posteriores debido a la tensión que implica la sustitución de las cúspides y no se recomiendan para este tipo de restauraciones [4].

Por lo general, las partículas de tamaño más pequeño, que proporcionan una mayor superficie, aumentan la fracción volumétrica de matriz polimérica que interactúa con la superficie de las partículas en comparación con las partículas más grandes. De este modo, las partículas más pequeñas pueden tener efectos significativos sobre las propiedades de los compuestos, aún a bajo contenido de carga (por ejemplo, 1-5 % vs 30-50%). Sin embargo, con el fin de optimizar estos efectos, las nanopartículas deben estar bien dispersas en la matriz del polímero, lo que depende en gran medida de la química en la interfaz de las nanopartículas y el polímero. Se ha demostrado que nanocompuestos bien dispersos de polímero se pueden preparar modificando orgánicamente la superficie de las nanopartículas inorgánicas. [5].

Moléculas tales como silanos organofuncionales pueden ser utilizados para promover la adhesión entre los polímeros orgánicos y sustratos minerales bajo una variedad de circunstancias. Este tipo de agente de acoplamiento puede funcionar como: (1) un modificador superficial, (2) un primer o (3) un adhesivo, dependiendo del espesor del material que cumpla la función de interfase.

El modificador superficial en teoría puede ser sólo una capa monomolecular, pero en la práctica pueden ser varias monocapas con un determinado espesor. La función del material es modificar químicamente la superficie sin aportar ninguna propiedad mecánica.

Un primer tiene generalmente entre 0,1 y 10 micrones, y debe tener propiedades mecánicas adecuadas, tales como rigidez, resistencia a la tracción y dureza, para soportar la carga mecánica aplicada sobre el compuesto. El primer puede ser una capa de silano hidrolizado o un silano modificado con polímeros. Se aplica generalmente a partir de un solvente para garantizar una cobertura uniforme de la superficie.

Un adhesivo es un polímero usado para adherir entre sí sólidos tales como metales, cerámicos o madera, cuyas superficies no puede ajustarse entre sí por contacto. Los silanos puros rara vez se utilizan como adhesivos, sino que se utilizan para modificar los polímeros para mejorar la adherencia a la superficie.

Aunque los agentes de acoplamiento pueden cumplir funciones útiles en la interfaz de los materiales compuestos reforzados con cargas inorgánicas, se espera que estos, en primer lugar, sirvan para mejorar la adherencia entre la resina y los minerales y mejorar



la retención de las propiedades en presencia de humedad [6]. Por lo que en el desarrollo de la tesis, se utilizaron los silanos como modificadores superficiales de partículas de SiO<sub>2</sub> comercial de tamaño nanométrico.

El objetivo de esta parte del capítulo V de la tesis fue obtener refuerzos de tamaño nanométricos, a partir de sílica comercial Aerosil, que sean compatibles con los monómeros utilizados en la formulación de materiales dentales, obtener dispersiones estables de las partículas en los monómeros y proponer la formulación de un material compuesto para uso en odontología.

### **V.2.2. Modificación de nanopartículas de sílica**

#### **Métodos de modificación**

Las nanopartículas de sílica Aerosil OX50 fueron modificadas con dos agentes de acoplamiento diferentes, metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS) y anhídrido maleico. El tratamiento con MPS se realizó por diferentes técnicas que involucran el uso de distintos solventes de reacción y diferentes catalizadores. Además se utilizaron dos técnicas de secado para optimizar el tamaño de partícula del polvo obtenido. A los fines prácticos, se usaron letras del alfabeto para nombrar a cada tratamiento.

- *Tratamiento A:* Se trataron de 10 gr. de sílica con una solución pre-hidrolizada 1% en peso de MPS. La hidrólisis previa del agente de acoplamiento se realizó usando como solvente una mezcla 70/30 de alcohol isopropílico-ácido acético 1M, a la cual se le agregó el MPS y se agitó durante 1h a temperatura ambiente [7]. Luego se añadió la sílica y la solución fue agitada por 2 h. El MPS no reaccionado se removió por centrifugado. El producto se lavó tres veces con alcohol isopropílico y una vez con agua destilada. A continuación se procedió a secar una parte del producto en estufa a 105 °C durante 24 h, y la otra parte se secó por liofilizado, durante 24 h.
- *Tratamiento B:* Se pesaron 10 gr. de sílica, se colocaron en un erlenmeyer y se le agregó sucesivamente 200 ml de ciclohexano, 0.2 gr. de n-propilamina y 1 gr. de MPS. La mezcla fue agitada por 30 min. a temperatura ambiente, y luego por 30 min. con calentamiento a 60 °C. Se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente, bajo campana durante. Se redisolvió el sólido en acetona, para eliminar los restos de solvente y luego se lavó con agua destilada tres veces. Una

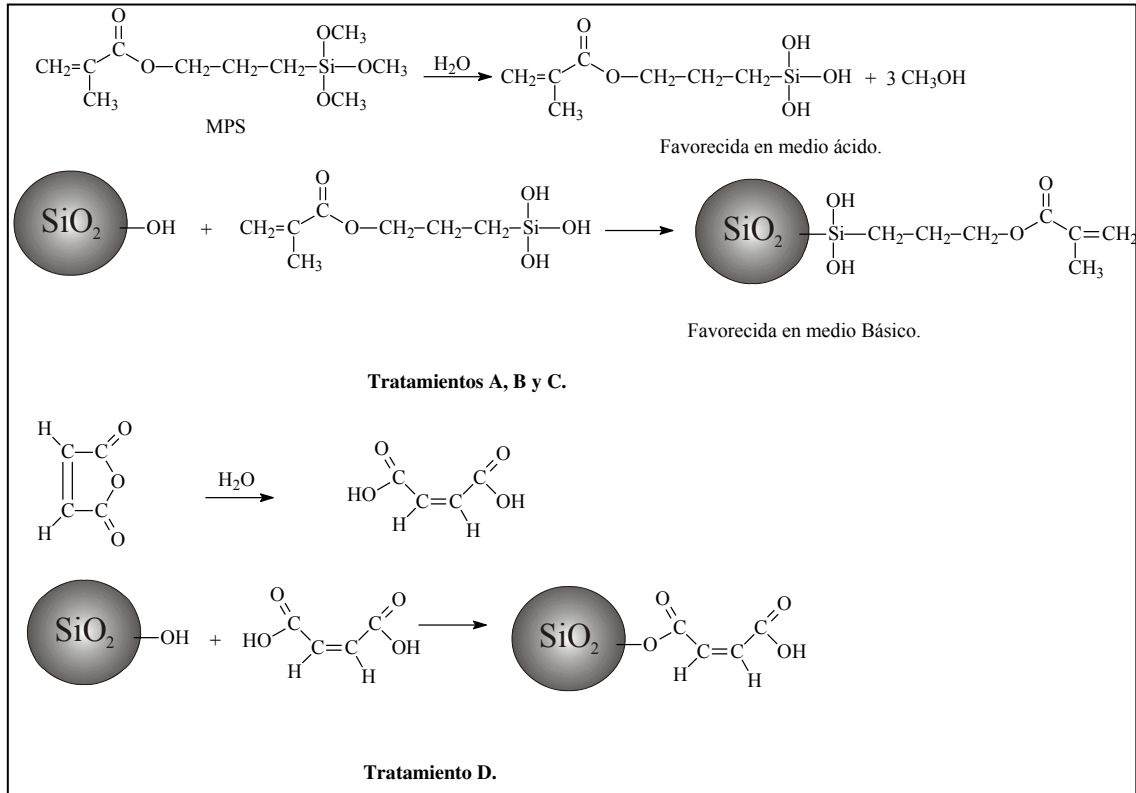
parte se dejó secar a en estufa a 105 °C durante 24 h, y la otra parte se secó por liofilizado, durante 24 h [8].

- *Tratamiento C:* Se pesaron 10 gr. de sílica y se disolvieron en 100 ml de acetona a reflujo, en un balón de doble boca, luego se colocó 5 gr. de MPS, 0.15 gr. de anhídrido maleico y 1 ml de agua destilada, se dejó a reflujo durante 2 hs. El producto obtenido se lavó dos veces con acetona y luego dos veces con agua destilada. Se separó el producto en dos partes, una porción se secó en estufa a 100 °C durante dos horas y la otra se secó por liofilización durante 24 h [9].
- *Tratamiento D:* Se preparó una solución 1M de anhídrido maleico en acetona, luego a 100 ml de esa solución se le agregó 10 gr. de sílica, se puso el sistema a reflujo durante 2h. El anhídrido no reaccionado se removió por centrifugado, luego el producto se lavó dos veces con acetona, dos veces con agua destilada y finalmente se secó una porción en estufa a 105 °C durante 2h y la otra en liofilizador [10].

Los reactivos y las condiciones de reacción se resumen en la Tabla V.2.1. En la Figura V.2.1 se muestra las reacciones que suceden en todos los casos, y un esquema de la superficie de la partícula. En el caso de los tratamientos con MPS, los tratamientos A y C son catalizados por ácido. Se encuentra en bibliografía que con este tipo de catálisis se favorece la hidrólisis del silano, mientras que con catálisis básica se favorece la velocidad de la condensación, lo cual sucedería en el caso del tratamiento B [6].

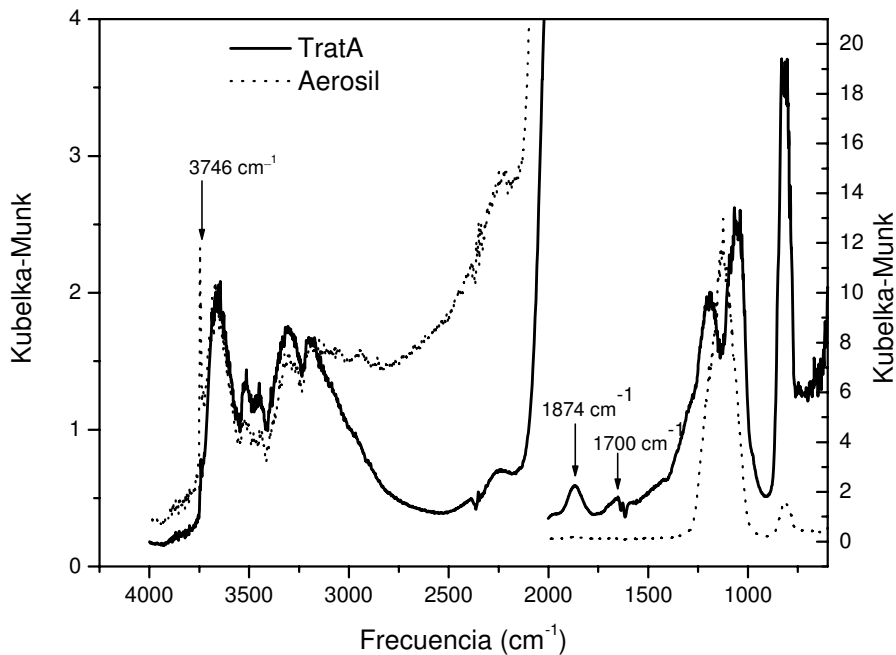
Tratamiento	Agente de acoplamiento	Solvente	Catalizador	Temp. de condensación	Observaciones
A [7]	MPS	Isopropanol	ac. acético	T° amb.	Pre-hidrólisis del MPS.
B [8]	MPS	c-hexano	n-propilamina	60 °C	Eliminación de solvente para liofilizar.
C [9]	MPS	acetona	anh. maleico	60 °C	Condensación a reflujo.
D [10]	anh. maleico	acetona	----	60 °C	Condensación a reflujo.

**Tabla V.2.1.** Reactivos y condiciones utilizados en los diferentes tratamientos.

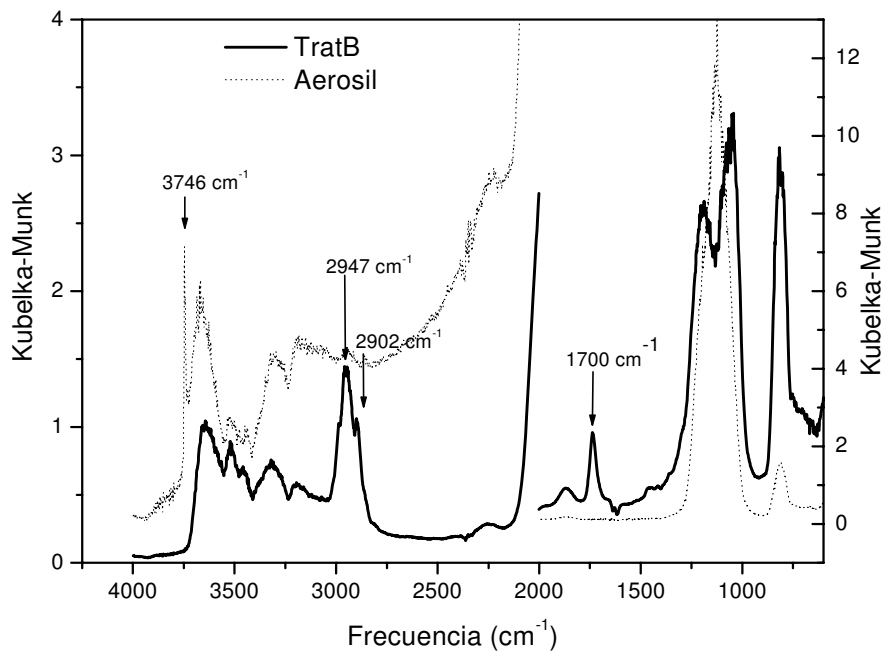


**Figura V.2.1.** Reacciones de modificación superficial de sílica Aerosil.

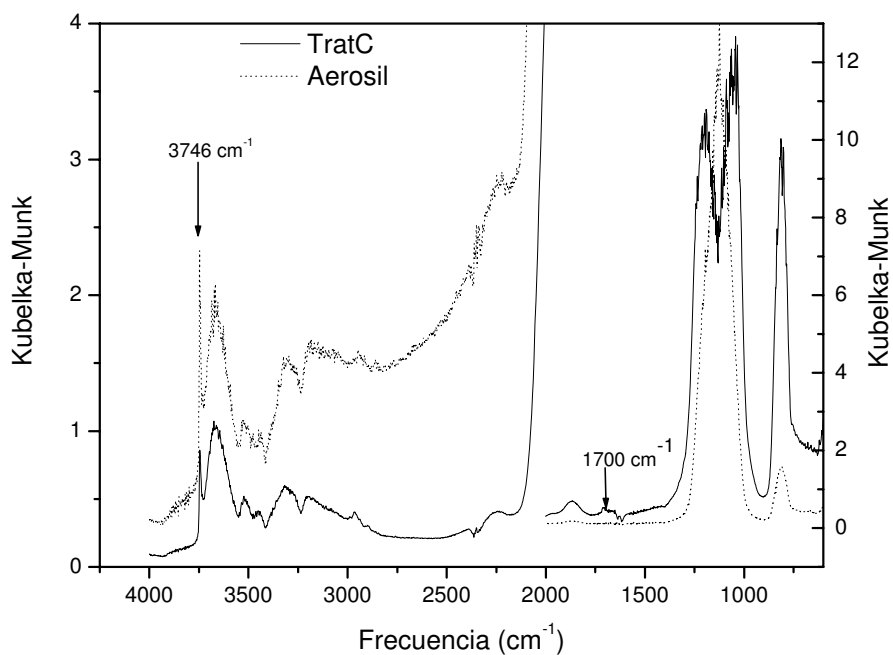
Todos los polvos obtenidos fueron analizados por FTIR utilizando la técnica DRIFT con un espectrómetro Mattson Génesis II, para lo cual los polvos obtenidos se secaron durante 3 días a 100 °C en estufa antes de ser analizados.



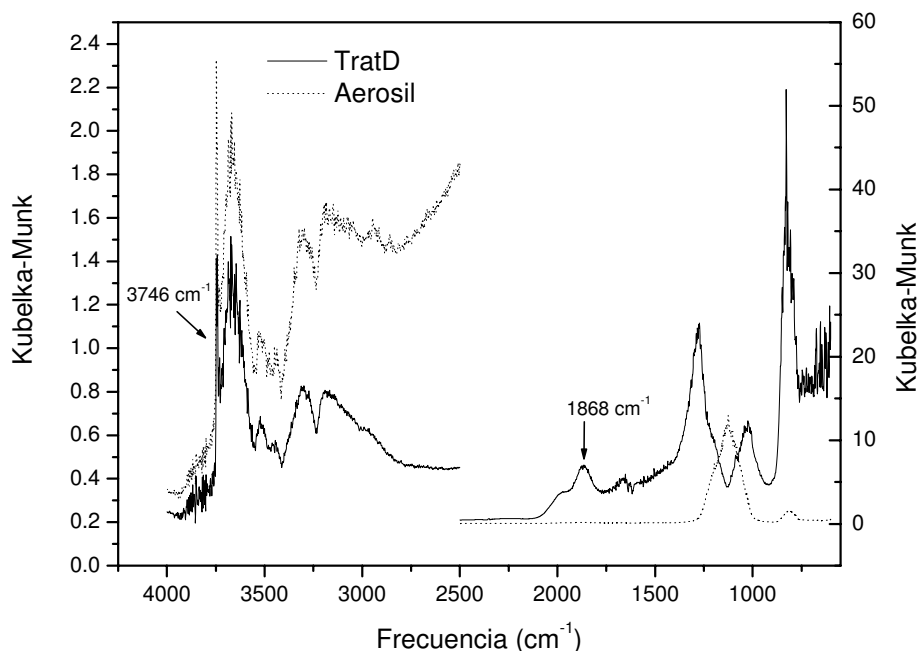
**Figura V.2.2.** Espectro DRIFT de muestra sometida al tratamiento A.



**Figura V.2.3.** Espectro DRIFT de muestra sometida al tratamiento B.



**Figura V.2.4.** Espectro DRIFT de muestra sometida al tratamiento C.



**Figura V.2.5.** Espectro DRIFT de muestra sometida al tratamiento D.

Las figuras V.2.2, 3 y 4 muestran los espectros de las partículas obtenidas a partir de los tratamientos A, B y C respectivamente, comparados con el Aerosil sin silanizar. En todos los gráficos se observa la disminución del pico  $3746\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los Si-OH libres de la sílica. Esto muestra la modificación de la superficie debido a la unión del agente de acoplamiento a la superficie por medio de la formación de un enlace covalente con los grupos oxhidrilos (condensación). Otra banda que aparece en las tres Figuras mencionadas es en la zona entre  $1770\text{-}1655\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al grupo carbonilo, lo que también es un indicio de la modificación de la superficie, ya que la molécula orgánica modificadora es la única que presenta este grupo funcional [11]. En la Figura V.2.3 aparecen picos muy claros en la zona entre  $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al estiramiento de enlaces del tipo C=O, C=C, C-H [12]. Estas bandas no se ven en las Figuras V.2.2 y 4, lo que no implica que no estén presentes, sino que la señal puede ser muy débil, y quedar enmascarada en la señal propia de la sílica que en general es muy intensa. Sin embargo, esto nos daría una idea de la eficiencia de los tratamientos, debido a que si las bandas son débiles podríamos concluir que es bajo el porcentaje de silanización por estos métodos. Las bandas que aparecen entre  $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  son características del enlace Si-O-Si, en todos los casos. Por otra parte, está informado en bibliografía [13] que el uso de n-propilamina como catalizador incrementa el acoplamiento efectivo del silano, ya que como se mencionó anteriormente, se

favorece la condensación, independientemente del solvente que se use, además de reducir el grado de deterioro de la superficie luego de la modificación.

La Figura V.2.5 compara las partículas obtenidas mediante el tratamiento D, que se realizó con otro agente de acoplamiento, anhídrido maleico. Los principales cambios se ven en la zona entre  $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , donde aparece la banda del grupo carboxilo, del ácido carboxílico, cuya frecuencia se ve incrementada por la presencia del doble enlace. El resto de los picos que se tendrían que ver en la zona  $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , C=O, C=C, C-H, probablemente estén enmascarado por la fuerte señal de la sílica, lo que da un indicio del bajo porcentaje de modificación con este agente de acoplamiento.

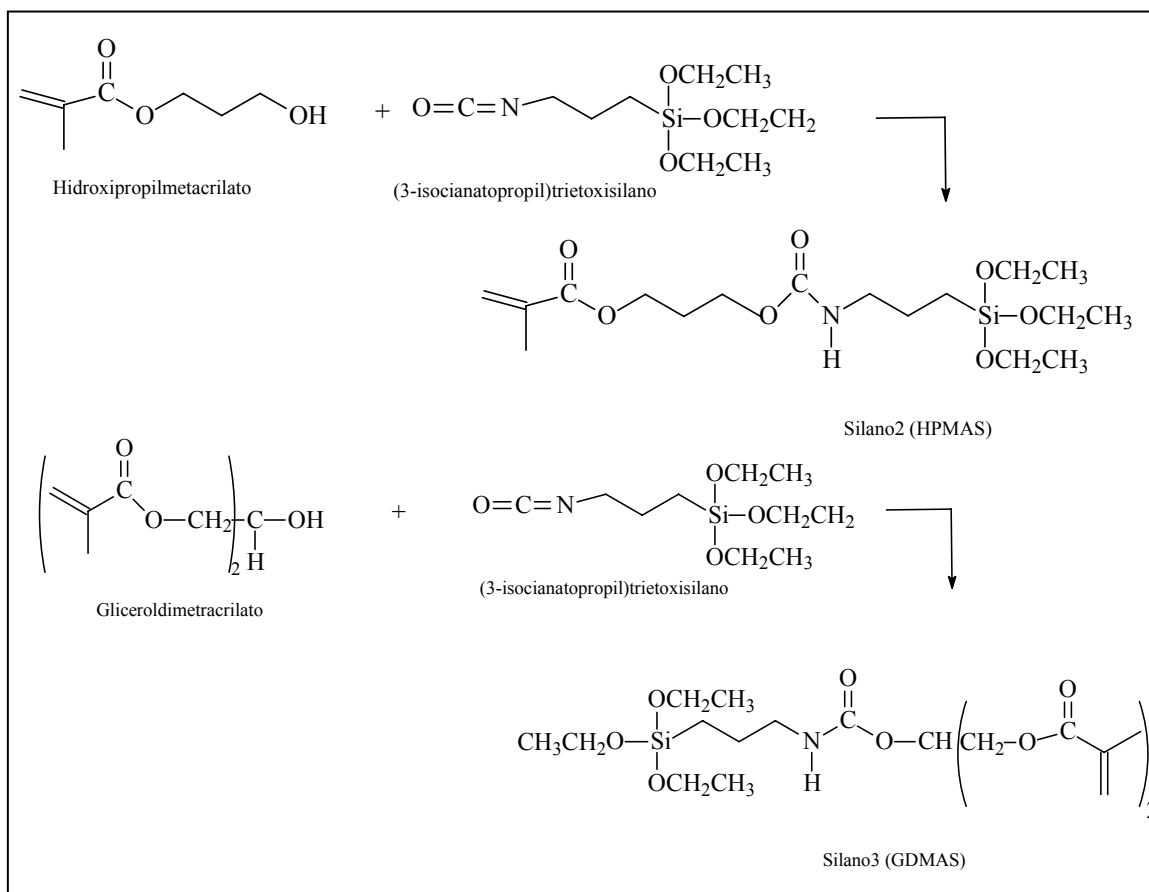
### **V.2.3 Conclusiones parciales**

1. Entre los dos agentes de acoplamiento, podemos concluir que usando MPS en las condiciones seleccionadas se consiguió la modificación más eficiente por lo que será el agente de acoplamiento elegido en posteriores ensayos.
2. El secado con liofilizados fue más efectivo a simple vista, se obtuvieron polvos muy finos, sin aglomerados presentes.
3. Entre los diferentes métodos de silanización con MPS elegimos el tratamiento B, si bien el polvo obtenido no fue secado por liofilización, es el que muestra mayor porcentaje de modificación de la superficie.

### **V.2.4 Síntesis de silanos alargadores de cadena y modificación de Aerosil**

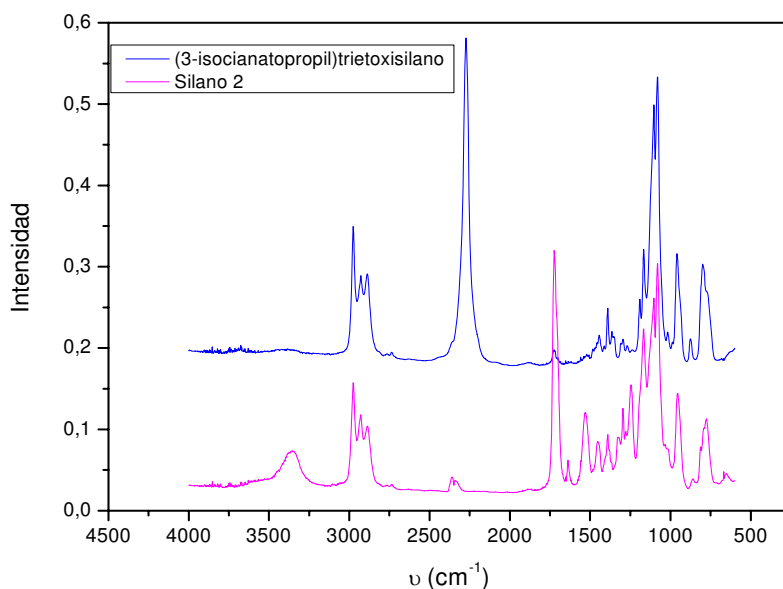
#### **Síntesis de silanos**

Se sintetizaron dos silanos de cadena larga, con el objetivo de ser utilizados posteriormente como modificadores superficiales de las nanopartículas de sílice. Ambas síntesis se llevaron a cabo de la misma manera [14], se agregaron cantidades equimolares de los reactivos, se agregó dibutilaurato como catalizador, y se dejó reaccionar a temperatura ambiente, durante aproximadamente 2-3 h., agitando constantemente. La evolución de la reacción se siguió mediante espectroscopia FTIR. En la Figura V.2.6 se muestra un esquema de las reacciones de obtención.

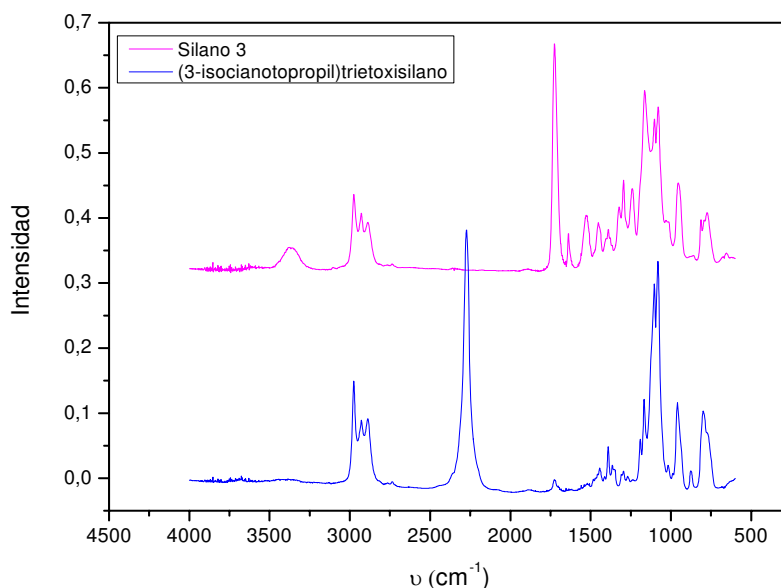


**Figura V.2.6.** Reacciones de obtención de silanos alargadores de cadena.

En las Figuras V.2.7 y 8 se muestran los espectros de los reactivos de la síntesis y de los productos obtenidos.



**Figura V.2.7.** Espectros FTIR del reactivo y producto de la síntesis para la obtención del silano2 (HPMAS).



**Figura V.2.8.** Espectros FTIR del reactivo y producto de la síntesis para la obtención del silano3 (GDMAS).

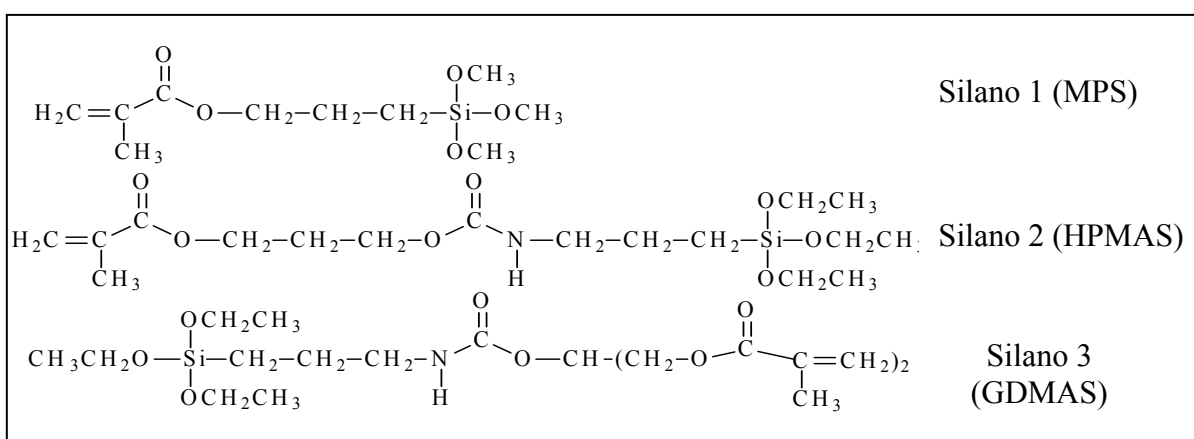
En las Figuras se observa que los espectro IR para ambos silanos son similares. Esto se debe a que la estructura final de estos difiere en la cantidad de grupos funcionales presentes y la longitud de la cadena carbonada, pero los grupos funcionales son los mismos en ambos casos, y son las vibraciones características de los grupos funcionales lo que detectamos por esta técnica espectroscópica. Ambas figuras muestran la desaparición del pico del reactivo en  $2270\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento fuera de fase del grupo isocianato. Esto confirma la evolución de la reacción para formar el silano. Por otra parte, en ambos casos, en el espectro del producto se ve la aparición de un pico intenso en  $1730\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al carbonilo del grupo metacrilato. También se observa, en el caso de los productos la aparición de una banda ancha en  $3370\text{ cm}^{-1}$ . Generalmente este tipo de señal en espectroscopia IR corresponde al estiramiento O-H del grupo oxidrilo, en primera instancia podríamos atribuir esta señal a restos de hidroxipropilmetacrilato o gliceroldimetacrilato sin reaccionar, aunque en ambos casos este reactivo se agrego en defecto y la estequiometría de la reacción es 1:1, como se ve en la Figura V.2.6. Otra posibilidad, es que durante la síntesis de los silanos, se produzca la hidrólisis de los grupos etóxidos unidos al silicio, produciendo silanoles. Está reportado en bibliografía que el estiramiento del enlace O-H de un oxidrilo unido a silicio, cuando no hay puentes de hidrógeno, aparecerá en un rango de frecuencias similar al de los alcoholes:  $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, el estiramiento del enlace Si-O entre  $920\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ , aparecen tanto en el reactivo como en el producto. Un indicio de



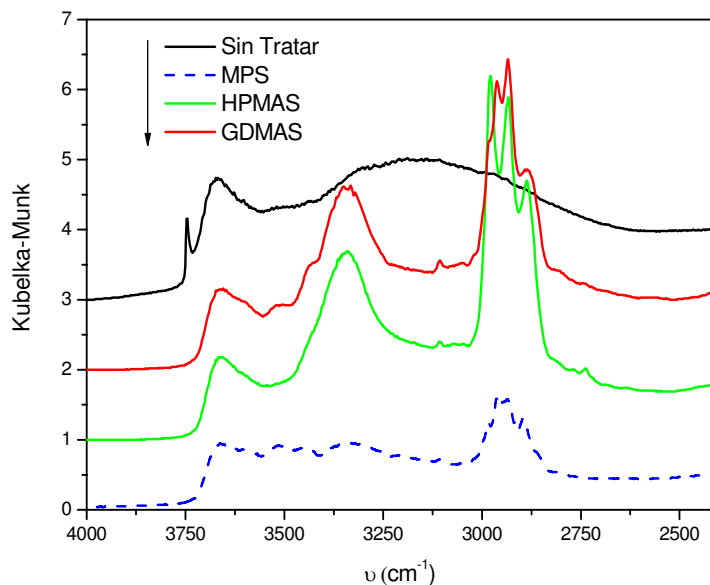
que podría estar sucediendo hidrólisis y condensación de los alcoxisilanos en el medio de reacción, es que se observan en el rango de 1164-1080  $\text{cm}^{-1}$ , la banda doble característica de la presencia de enlaces del tipo Si-O-Si cuando los siloxanos son de cadena larga [15], además de que en el primer intento de síntesis el producto geló. La única posibilidad de que este tipo de enlaces aparezcan es que se haya producido hidrólisis y condensación de los etoxisilanos de la molécula en el medio de reacción, aunque el grado de avance de esta reacción no ha sido importante, ya que finalmente pudo obtenerse el producto en estado líquido.

### Modificación de nanopartículas de sílice.

La superficie de las nanopartículas de sílice (Aerosil) fue modificada químicamente mediante el uso de los dos agentes de acoplamiento previamente sintetizados, Silano 2 (HPMAS) y Silano 3 (GDMAS). La técnica de modificación utilizada es la que se determinó como la más conveniente para obtener el mayor porcentaje de modificación en el punto 1, con la particularidad que las muestras obtenidas fueron secadas por liofilizado. Se caracterizaron mediante espectroscopia IR utilizando la técnica DRIFT con un espectrómetro Nicolet 6700 Thermo Scientific, las medidas se llevaron a cabo en el rango entre 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ . El número de scans por espectro fue 128 y la resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura se agregó el espectro obtenido mediante la misma técnica, pero con el silano considerado de cadena corta: metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), al cual se le dio el nombre de silano1 (MPS).



**Figura V.2.9.** Fórmula desarrollada de los silanos utilizados como modificadores.



**Figura V.2.10.** Espectros DRIFT de las partículas de aerosil modificado con el Silano 1, Silano 2 y Silano 3.

En la figura se observa la desaparición del pico  $3746\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los Si-OH libres de la sílice, lo cual es indicativo de la modificación de la superficie debido a la unión del agente de acoplamiento por medio de la formación de un enlace covalente con los grupos oxhidrilos. También aparecen picos muy claros en la zona entre  $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al estiramiento de enlaces del tipo C=O, C=C, C-H [12].

### **V.2.5 Conclusiones parciales**

1. Se realizó la modificación de la superficie de sílica Aerosil de tamaño nanométrico con silanos de cadena larga, utilizando una técnica probada previamente y reportada para silanos de cadenas más cortas, y tal modificación resultó muy efectiva.

### **V.2.6. Caracterización reológica de suspensiones de monómeros con Aerosil y Aerosil modificado con diferentes silanos**

#### **Preparación de muestras**

Se prepararon suspensiones a partir de los monómeros Bis-EMA, UDEMA y una mezcla 70/30 de Bis-GMA/TEGDMA (BisTEG); a los cuales se les agregó diferentes

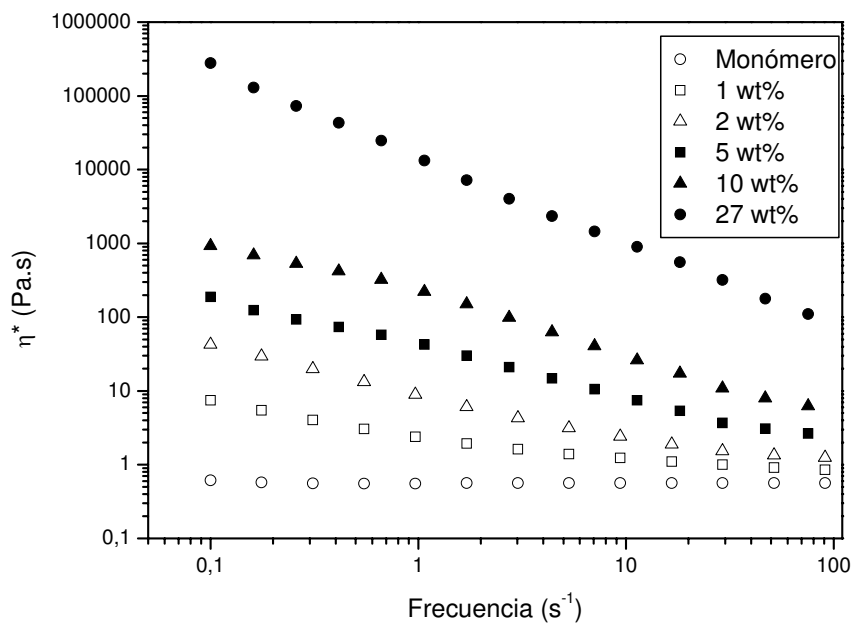
porcentajes p/p de carga. La carga agregada fue Aerosil OX50 (Degussa) de tamaño 50 nm sin modificar y Aerosil modificada con silanos de diferente longitud de cadena orgánica, cuyas estructuras se muestran en la Figura V.2.9. La dispersión de las partículas en el monómero se realizó mediante sonicado durante 4 hs a 40 °C. Las suspensiones obtenidas se mantuvieron estables en el tiempo.

#### Resultados obtenidos de los ensayos reológicos.

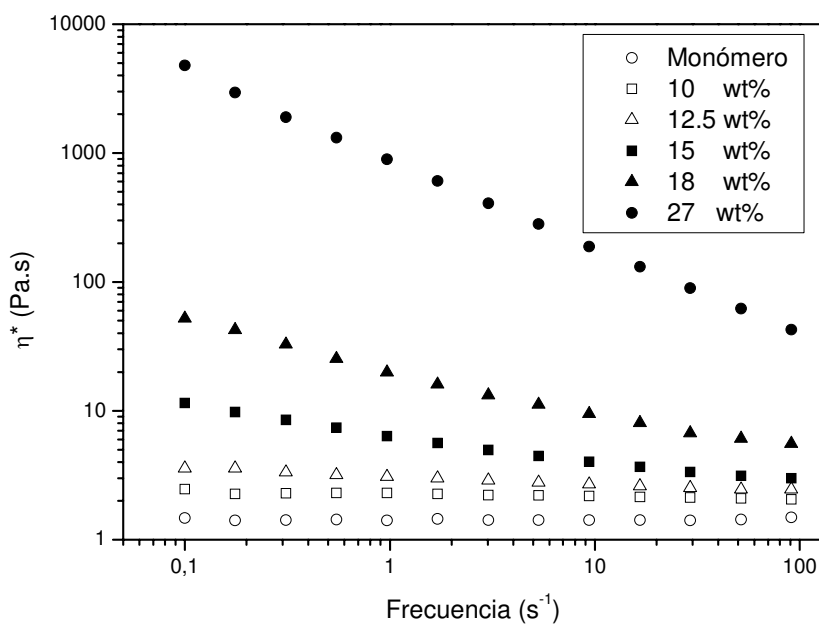
Los ensayos dinámicos oscilatorios en corte sirven para examinar la estructura y la viscoelasticidad de una suspensión. Mientras que la deformación aplicada se mantenga por debajo de un límite, la estructura de la muestra no se perturba. Dentro de esta región de viscoelasticidad lineal, las interacciones entre las entidades de la fase dispersa y los monómeros pueden ser investigadas sin la influencia de los efectos hidrodinámicos. En los ensayos de reología en modo dinámico, cuando se aplica una sollicitación oscilatoria en corte, de baja amplitud, la respuesta de la suspensión se evalúa en función de tres parámetros: la viscosidad dinámica ( $\eta^*$ ), el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ). La variación de  $G'$  y  $G''$  con la frecuencia de oscilación proporciona información directa de la microestructura existente en el sistema. El módulo de almacenamiento  $G'$  describe la respuesta elástica de una muestra y es fuertemente dependiente de la fracción en volumen de partículas y la naturaleza de las interacciones entre las mismas [16].

Las propiedades reológicas de las suspensiones a estudiar fueron medidas usando un reómetro Anton Paar (Physica MCR 301). Todos los experimentos fueron realizados a 30 °C, usando una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y gap  $H=1$  mm, a una deformación de 10 % que garantiza el rango viscoelástico lineal de la muestra. La frecuencia de oscilación sinusoidal se varió entre  $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ .

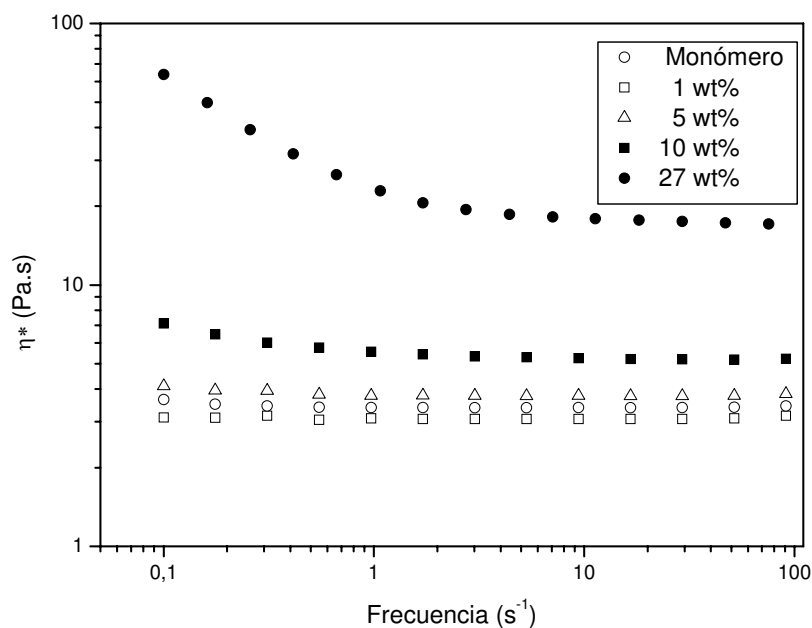
Se examinó en primer lugar la reología de las suspensiones preparadas a partir de diferentes monómero dimetacrilato y nanosílica sin modificar. Las Figuras V.2.11-13 muestran los datos típicos de viscosidad dinámica.



**Figura V.2.11.** Viscosidad compleja de dispersiones de Bis-EMA conteniendo distintas fracciones en masa de sílica sin modificar.



**Figura V.2.12.** Viscosidad compleja de dispersiones de BisTEG conteniendo distintas fracciones en masa de sílica sin modificar.



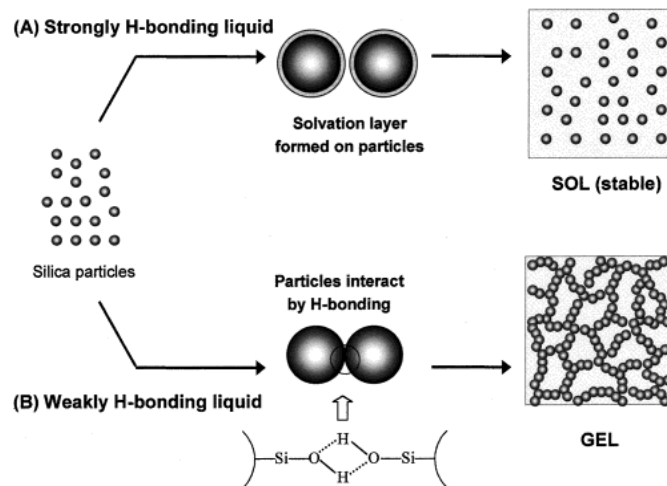
**Figura V.2.13.** Viscosidad compleja de dispersiones de UDEMA conteniendo distintas fracciones en masa de sílica sin modificar.

De las figuras se desprende que los monómeros se comportan como líquidos Newtonianos, y sus viscosidades a 25 °C medidas en corte estacionario, se muestran en la Tabla V.2.2. La Figura V.2.11 muestra que las dispersiones preparadas a partir Bis-EMA presentan pseudoplasticidad (disminución de la viscosidad a medida que se incrementa la frecuencia) aún cuando el contenido de carga es muy bajo (1% p/p), además los valores de la viscosidad así como la pseudoplasticidad aumentan notablemente con la fracción en masa de las partículas. Por otra parte, las dispersiones preparadas a partir de BisTEG y UDEMA (Figuras V.2.12 y 13) se comportan como líquidos Newtonianos hasta un 10% p/p de sílica. A mayor contenido de carga, las dispersiones exhiben pseudoplasticidad. La viscosidad aumenta con la concentración de sílice en ambos casos, pero el aumento en las suspensiones preparadas con UDEMA es significativamente menor.

	Viscosidad (Pa.s)	Constante Dieléctrica, $\epsilon$	Índice de refracción, n	Constante Hamaker (J) ( $10^{20}$ )
Sílica	-	3.8	1.460	6.195
Bis-GMA	1200-1369	4.6	1.545	8.262
TEGDMA	0.01-0.05	9	1.460	6.289
BisTEG	12	6.45	1.519	7.655
UDEMA	7-28	13.2	1.481	6.807
Bis-EMA	0.9-3	-	1.532	7.808 (*)

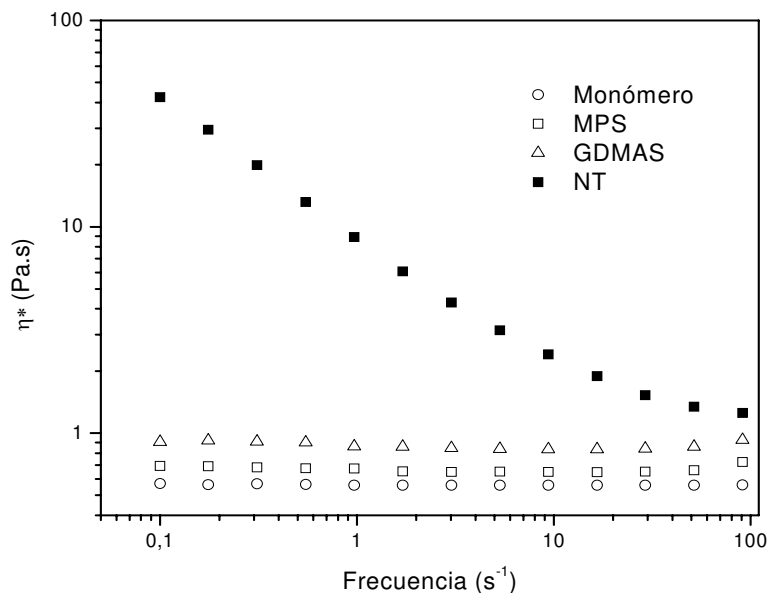
**Tabla V.2.2** Propiedades de los monómeros. (\*) calculada suponiendo que el primer término de la ecuación (V.2.2) es igual a 0.

Los experimentos demostraron que los módulos elástico y viscoso ( $G'$  y  $G''$ ) de las suspensiones con un contenido de sílica inferior al 27% en peso son dependientes de la frecuencia con  $G' < G''$  en todo el rango. Tal respuesta reológica es característica de los sistemas que presentan un comportamiento puramente viscoso y en el contexto de las dispersiones coloidales esto implica que las dispersiones tienen estructura de sol, compuesta por distintas unidades de sílica no floculadas (Figura V.2.14). El aumento en el contenido de sílica produce un cambio en el comportamiento del sistema de líquido a sólido, esto se produce a una fracción de masa determinada, que depende del medio de la suspensión. Las suspensiones de nanosílica en monómeros dimetacrilato deben tener una viscosidad adecuada para que una cierta cantidad de partículas de  $1.5 \mu$  puedan ser incorporadas. Por esa razón, los sistemas que mostraron un comportamiento como sólido no se analizan y el estudio fue focalizado en los sistemas que se comportan como soles de sílica estable.

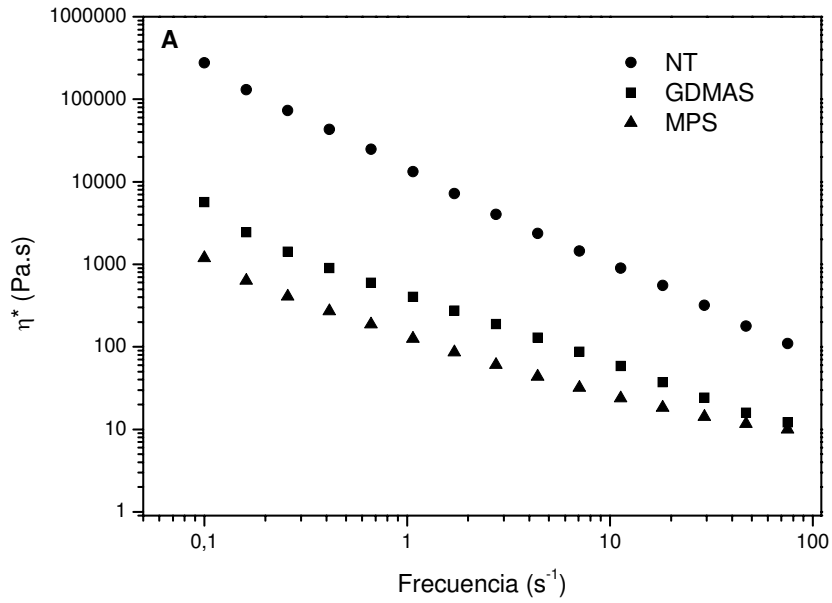


**Figura V.2.14.** Representación esquemática de los dos escenarios posibles que puede ocurrir en el caso de las partículas de sílice dispersas en un líquido: (A) enlaces puente de H fuertes con el líquido (se forma sobre las partículas una capa de solvatación, dando lugar a un sol estable), (B) enlaces puente de H débil con el líquido (las partículas interactúan directamente por enlace de H para formar un gel).

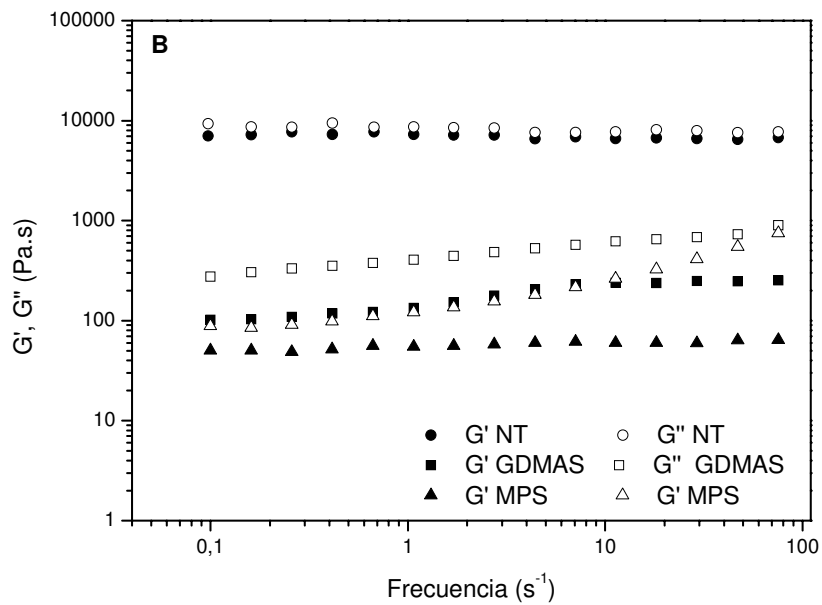
El efecto del tratamiento superficial de la sílice en la respuesta reológica se ilustra en las Figuras V.2.15-18.



**Figura V.2.15.** Viscosidad compleja de suspensiones con 2 % p/p de sílice in Bis-EMA. (NT): sílice no tratada, MPS: sílice modificada con MPS y GDMAS sílice modificada con UPMA.

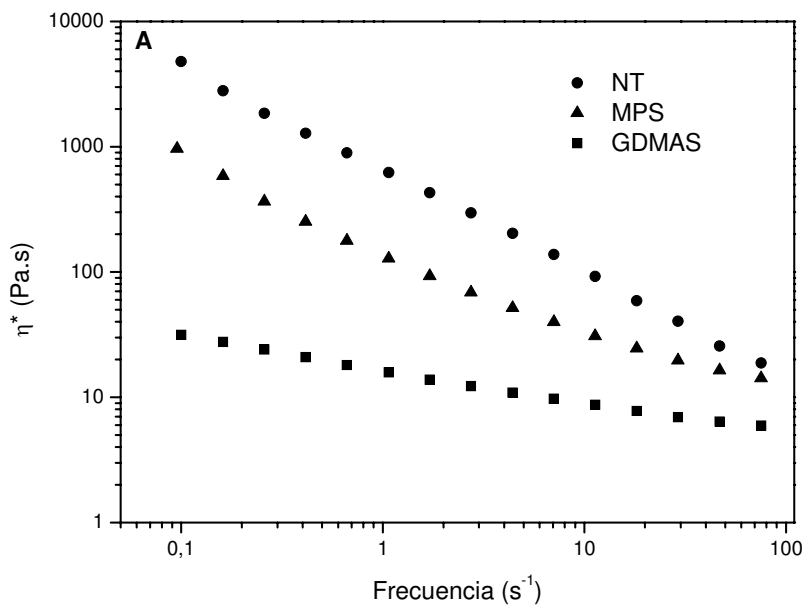


**Figura V.2.16-A.** Viscosidad compleja de suspensiones con 27 % p/p de sílica en Bis-EMA. (NT): sílica no tratada, MPS: sílica modificada con MPS y GDMAS.

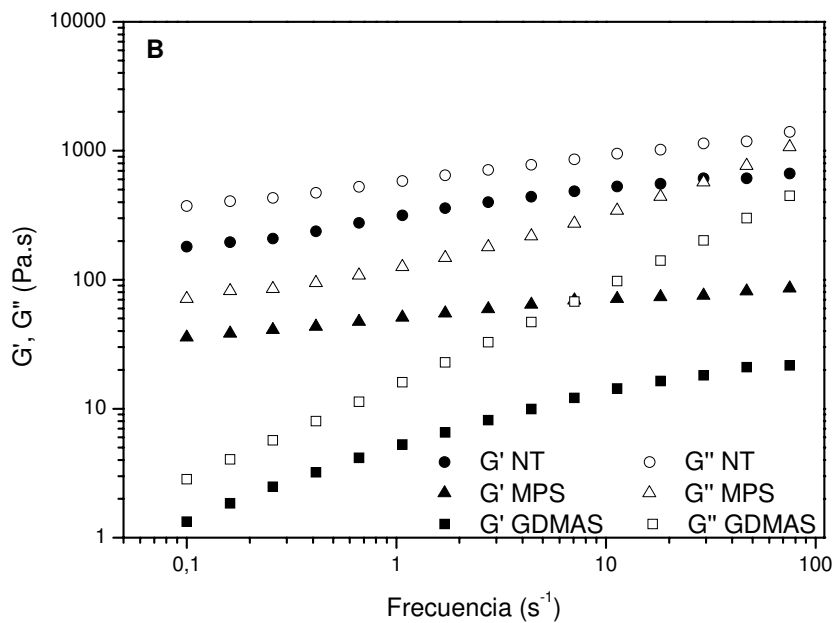


**Figura V.2.16-B.** Módulos de almacenamiento y de pérdida para los sistemas presentados en la Figura V.2.16. A.

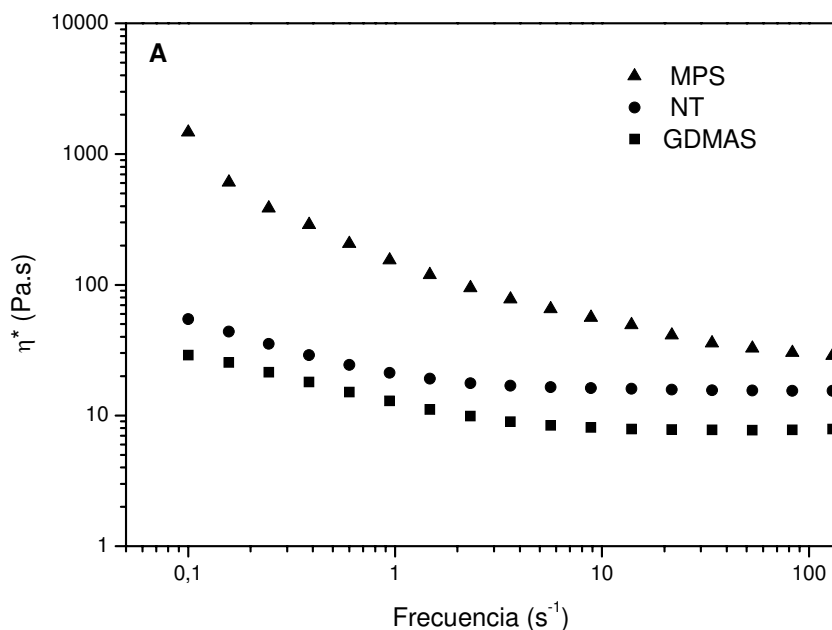




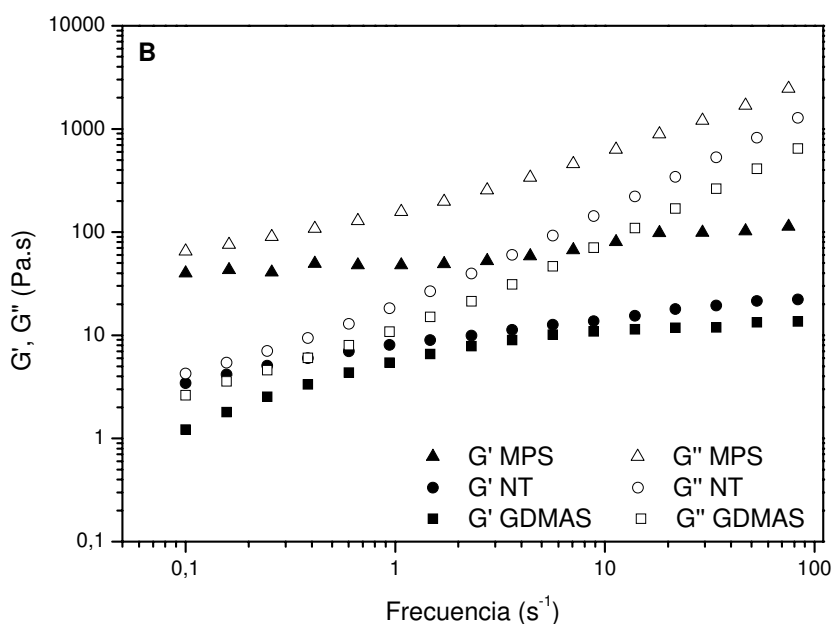
**Figura V.2.17-A.** Viscosidad compleja de suspensiones con 27 % p/p de sílica en BisTEG. (NT): sílica no tratada, MPS: sílica modificada con MPS y GDMAS.



**Figura V.2.17-B.** Módulos de almacenamiento y de pérdida para los sistemas presentados en la Figura V.2.17 A.



**Figura V.2.18-A.** Viscosidad compleja de suspensiones con 27 % p/p de sílica en UDEMA. (NT): sílica no tratada, MPS: sílica modificada con MPS y GDMAS.



**Figura V.2.18-B.** Módulos de almacenamiento y de pérdida para los sistemas presentados en la Figura V.2.18 A.

El tratamiento superficial de la sílica con silanos funcionalizados con grupos metacrilatos cambia drásticamente la respuesta reológica las dispersiones basadas en Bis-EMA, incluso a bajo contenido de carga. La Figura V.2.15 muestra que, como resultado del tratamiento superficial de la sílica, las suspensiones de Bis-EMA con un contenido de 2 % p/p de carga pasan de tener un comportamiento pseudoplástico a que

su viscosidad sea independiente de la frecuencia. En las suspensiones preparadas con BisTEG y UDEMA, esta tendencia se observó para fracciones de masa de sílica más altas. Las Figuras V.2.16-18 muestran la viscosidad dinámica y los cambios correspondientes en el módulo de almacenamiento dinámico en suspensiones que contienen 27% p/p de sílica. Los valores de  $\eta^*$  y  $G'$  en las suspensiones basadas en Bis-EMA (Figura V.2.16) se vieron claramente reducidos por la modificación de la superficie de sílice con MPS o GDMAS. El efecto fue más marcado con partículas modificadas con MPS. Una tendencia similar se observa en las dispersiones basadas en BisTEG (Figura V.2.17), aunque el efecto es más marcado con las partículas modificadas con GDMAS. Por el contrario, en las dispersiones basadas en UDEMA (Figura V.2.18) la respuesta reológica depende del tipo de tratamiento a la superficie de sílice.  $G'$  y  $\eta^*$  disminuyen en la suspensión que contiene partículas de sílica modificada con GDMAS y aumentan en el caso del tratamiento de la sílica con MPS.

Los principales factores que influyen en el comportamiento reológico de los sistemas estudiados implican interacciones entre las partículas de sílica e interacciones entre estas partículas y el monómero. En las dispersiones no acuosas investigadas en este estudio la contribución de las interacciones electrostáticas es muy pequeña y puede ser despreciada [17]. Sin embargo, cuando las partículas de sílica se incorporan a un medio líquido que tiene diferentes propiedades dieléctricas que las partículas, las fuerzas de interacción predominantes entre éstas son fuerzas de Van der Waals.

Las fuerzas de Van der Waals entre dos partículas esféricas de radio  $R$  y constante Hamaker  $A_p$  en un medio de constante Hamaker  $A_m$  están dadas por las ecuaciones [18-19]:

$$V_{vdw} = -\frac{R}{12d} \left[ (A_m)^{1/2} - (A_p)^{1/2} \right]^2 \quad (V.2.1)$$

donde  $d$  es la distancia de separación entre la superficie de las partículas. Las constantes de Hamaker de los diferentes monómeros se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$A = \frac{3}{4} kT \frac{(\epsilon - 1)^2}{(\epsilon + 1)^2} + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 1)^{3/2}} \quad (V.2.2)$$

En esta ecuación,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica,  $n$  es el índice de refracción,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $h$  es la constante de Planck, y  $\nu_e$  es la frecuencia principal de absorción electrónica de la permitividad dieléctrica ( $3 \cdot 10^{15}$

$s^{-1}$  para todos los monómeros). Las constantes de Hamaker de la sílica y de los diferentes monómeros se presentaron en la Tabla V.2.2. Cuando las fuerzas de Van der Waals entre las partículas de sílica son débiles, las partículas se encuentran alejadas unas de otras y la suspensión es un sol, mientras que si las interacciones son fuertes, dan lugar a la formación de un gel (Figura V.2.14). De la ecuación V.2.1 se deduce que las fuerzas de Van der Waals son grandes si existe una diferencia significativa entre la constante de Hamaker del monómero líquido ( $A_M$ ) y la constante de Hamaker de las partículas ( $A_P$ ). La constante dieléctrica del monómero Bis-EMA no está disponible, lo que hizo imposible calcular la constante de Hamaker para este sistema particular. Sin embargo, cabe señalar que para los sistemas presentados en la Tabla V.2.2, se constató que la contribución estática (primer término en la ecuación V.2.2, debido a las constantes dieléctricas) es despreciable en comparación con la contribución dispersiva (segundo término en la ecuación V.2.2, debido a los índices de refracción). Esta observación está de acuerdo con un estudio sobre la reología de dispersiones de sílice en solventes orgánicos reportados por Raghavan et al [20]. Por lo tanto, se calculó un valor conservativo de la constante de Hamaker, teniendo en cuenta que la contribución estática en la ecuación 2 es 0, es decir,  $\epsilon$  de Bis-EMA es igual a 1. La Tabla V.2.2 muestra que incluso con esta estimación conservativa, la constante de Hamaker del Bis-EMA es la más alta de todos los monómeros. De los valores presentados en la Tabla V.2.2 se deduce que la magnitud de atracción de las fuerzas de Van der Waals entre las partículas en los monómeros metacrilato siguen el orden Bis-EMA > BisTEG > UDEMA. Esto está de acuerdo con las tendencias de  $G'$  y  $\eta^*$  que se observó en las suspensiones de 27 % p/p de sílica sin modificar en Bis-EMA, BisTEG y UDEMA; donde se evidencia que la interacción entre las partículas de sílica es mayor cuando se encuentran en Bis-EMA y esto es lo que provoca un aumento en el módulo elástico y la viscosidad dinámica (Figuras V.2.16-18).

El análisis de los resultados discutidos anteriormente indica que la interacción entre las partículas y los diferentes monómeros es lo que determina a que distancia se encuentran las partículas entre sí (interacciones de Van der Waals), lo cual se ve reflejado en el comportamiento reológico de suspensiones. El tipo de interacción predominante en el caso particular de las partículas de sílica y los monómeros estudiados son los puentes de hidrógeno. El tipo de interacciones predominantes entre los monómeros se discutió en el capítulo IV de la tesis.

Las tendencias de las respuestas reológicas mostradas en las Figuras V.2.16-18 se analizaron en términos de las interacciones por puente de hidrógeno entre las partículas y los diferentes medios. La Figura V.2.16-B muestra que el módulo elástico ( $G'$ ) de la suspensión que contienen 27% p/p de sílica sin tratar en Bis-EMA es dos órdenes de magnitud superior al de las suspensiones preparadas con BisTEG o UDEMA. Además, esta suspensión muestra una respuesta viscoelástica con valores similares de  $G'$  y  $G''$ , lo que indica las fuertes interacciones entre las partículas. Por el contrario, la respuesta de las suspensiones con 27% p/p de sílica sin tratar en BisTEG y UDEMA es puramente viscosa. Estas diferencias en el comportamiento reológico pueden explicarse mediante el análisis de las posibles interacciones de las partículas de sílica en los diferentes medios de suspensión. En la suspensión que tiene como matriz al BisTEG, las partículas de sílice pueden formar enlace de hidrógeno entre si mediante los silanoles superficiales (Si-OH) o con el monómero a través de los grupos hidroxilo presentes en BisTEG. De la misma manera, en las suspensiones basadas en UDEMA las partículas de sílica pueden interactuar unas con otras, así como con el monómero a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos silanoles de la superficie y el H unido al nitrógeno del uretano [21]. Por lo tanto, es factible que las moléculas de BisTEG y UDEMA se organicen en la superficie de sílica mediante la formación de enlaces por puente de hidrogeno con los silanoles (Si-OH) presentes en la superficie de sílica. Es de esperarse que la fuerte unión de las moléculas de monómero dentro de la capa de solvatación contribuya a la generación de una fuerza repulsiva de corto alcance, la cual impida el contacto de las partículas entre si mediante interacciones de Van der Waals. En consecuencia, las partículas solvatadas estarían estabilizadas por el medio, y esta “fuerza repulsiva de solvatación” evitaría la coagulación [19]. Por el contrario, cuando el monómero tiene una baja capacidad de formación de puente de H, como es el caso de Bis-EMA, la formación de una capa de solvatación alrededor de las partículas de sílica es poco probable debido a la poca afinidad entre el monómero y la superficie de sílica. Las partículas de sílica interactúan entonces unas con otras, lo que resulta en un aumento significativo de la viscosidad. Estas observaciones están de acuerdo con resultados encontrados en la bibliografía sobre estabilidad de suspensiones de nanosílica en solventes orgánicos [20].

En la Figura V.2.16 se observa que para las suspensiones de Bis-EMA con 27% p/p de sílica,  $\eta^*$  y  $G'$  se reducen notablemente por la presencia de MPS o GDMAS en la superficie de las partículas. Este es un claro indicio de que la dispersión de las partículas

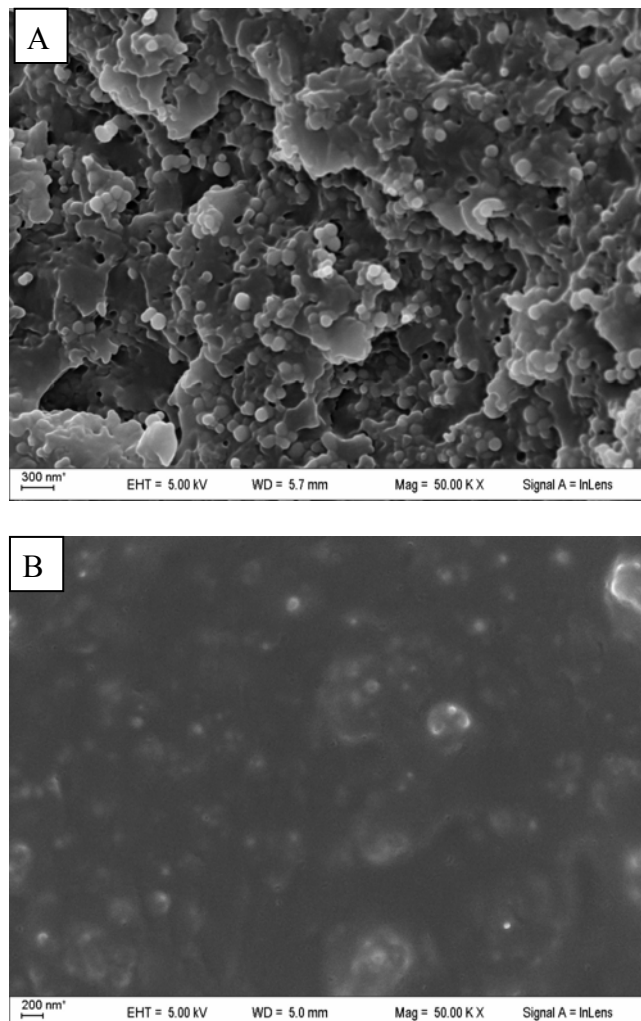
tratadas con silano se ha mejorado en comparación con las partículas sin modificar. Esto se logra mediante la formación de una unión covalente entre el silano y la superficie de la sílica que elimina los grupos silanoles y reduce la interacción de las partículas entre sí. La reducción de  $\eta^*$  y  $G'$  es menos marcada en las suspensiones con partículas modificadas con GDMAS. Esto se atribuye a la posibilidad de que existan interacciones entre las partículas, del tipo puente de hidrógeno a través de los grupos uretanos presentes en la superficie de sílice tratada, lo cual favorecerá la aglomeración y el contacto entre las partículas. Por el contrario, la ausencia de fuertes interacciones hidrógeno entre las partículas modificadas con MPS inhibe la aglomeración y, a su vez reduce  $\eta^*$  y  $G'$ .

A diferencia del monómero Bis-EMA, el Bis-GMA y el UDEMA tienen la capacidad de establecer uniones del tipo puente de hidrógeno a través del oxidrilo y los grupos de uretano, respectivamente. A su vez los grupos uretano presentes en el silano modificador de la superficie de la sílice (GDMAS) pueden formar interacciones H, ya sea con el monómero o con otras partículas. La fuerza relativa de las interacciones entre la sílica y el monómero en comparación con las interacciones existentes entre las partículas de sílica determina si se forma una capa de solvatación y, por lo tanto, la reología de la suspensión. En el caso de las suspensiones basadas en BisTEG cargadas con sílica modificada con GDMAS (Figura V.2.16), los grupos uretano en la superficie de las partículas pueden interactuar mediante puente de H con los OH del monómero BisTEG [21]. Por lo tanto, las partículas son cubiertas por una capa de solvatación de monómero BisTEG lo que evita el contacto de las partículas entre sí y mejora la dispersión. Por el contrario, las interacciones relativamente débiles entre el BisTEG y la sílica modificada con MPS facilita el contacto de las partículas entre sí, lo que aumenta  $\eta^*$  y  $G'$  en comparación con las suspensiones que contienen sílica modificada con GDMAS. Los valores relativamente bajos de la viscosidad dinámica y del módulo de almacenamiento de las suspensiones de UDEMA con partículas tratadas con GDMAS (Figura V.2.18) se atribuyen a las interacciones hidrógeno entre los grupos de uretano presente tanto en la superficie de la sílica como en el monómero UDEMA. Estas interacciones favorecen la dispersión de las partículas y reducen  $\eta^*$  y  $G'$ . Por otra parte, los valores de  $\eta^*$  y  $G'$  en las suspensiones preparadas con sílica modificada con MPS fueron superiores a los de las suspensiones que contienen sílica no tratada. La ausencia de interacciones efectivas entre las partículas modificadas y el monómero UDEMA se opone a la formación de una capa de solvatación alrededor de cada partícula y favorece

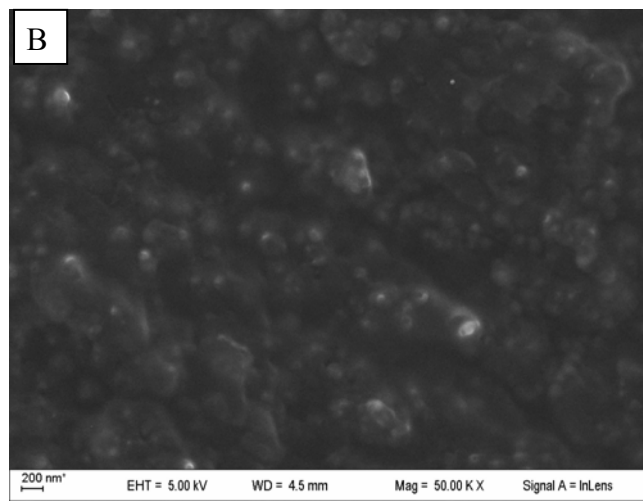
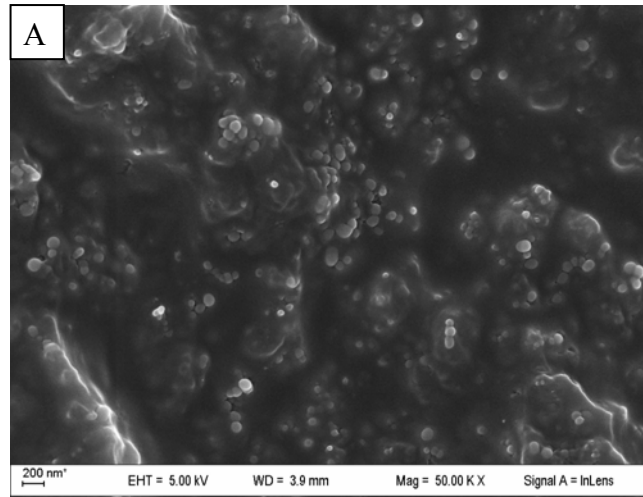
el contacto entre las partículas. Esto se traduce en mayores valores de  $\eta^*$  y  $G'$  en comparación con los de las suspensiones que contienen sílica no tratada o tratada con GDMAS. La respuesta reológica que se muestra en la Figura V.2.18 es un claro indicio de que la modificación de la superficie de sílice con MPS impide la dispersión de las partículas en el monómero UDEMA.

Análisis por FESEM de los materiales obtenidos a partir de la polimerización de las suspensiones.

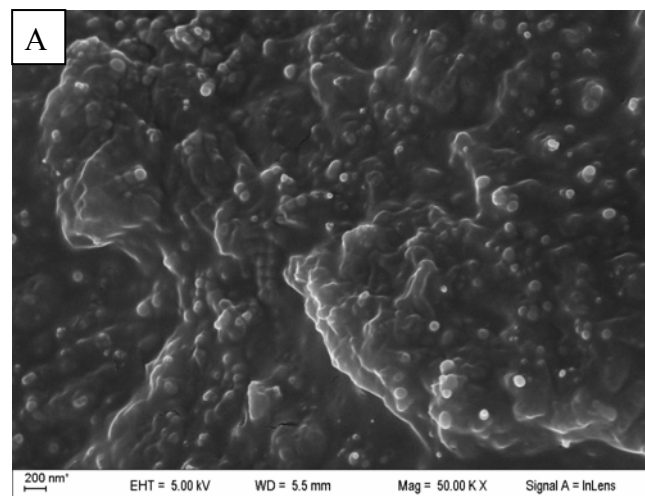
Como no fue posible obtener micrografías TEM de las suspensiones, se procedió a polimerizar las mismas, mediante el agregado de 1% p/p de CQ/EDMAB como sistema iniciador. Las muestras se iluminaron durante 60 s con una lámpara Ultralume, Ultradent con una intensidad de 518 mW. Luego las muestras se fracturaron, se les realizó un metalizado con Au-Pd y se tomaron las micrografías.



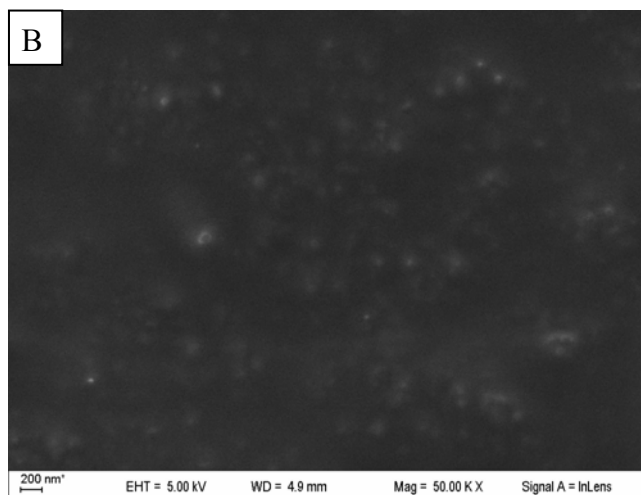
**Figura V.2.19.** Micrografías FESEM de Bis-EMA A) 27 % Aerosil NT, B) 27 % Aerosil MPS.



**Figura V.2.20.** Micrografias FESEM de BisTEG A) 27 % Aerosil NT, B) 27 % Aerosil GDMAS.







**Figura V.2.21.** Micrografías FESEM de UDEMA A) 27 % Aerosil NT, B) 27 % Aerosil GDMAS.

Para todos los monómeros se observa que la adhesión de las partículas modificadas con los silanos a la matriz es mucho mejor que en los casos donde las partículas no son modificadas. Cuando las partículas de Aerosil no son modificadas, se ve que no están cubiertas completamente en la matriz e inclusive se separan de la misma, lo que no ocurre en el caso de las partículas modificadas, que se encuentran completamente cubiertas en la matriz. Esto nos muestra la eficiencia de la modificación superficial en la mejora de la interfaz entre el polímero orgánico y la carga inorgánica.

### **V.2.7 Conclusiones parciales**

1. A partir de los ensayos reológicos se logró determinar el tipo de interacción existente entre las partículas de Aerosil y los diferentes monómeros.
2. La modificación superficial de las partículas de Aerosil con diferentes silanos, los ensayos reológicos correspondientes, y las micrografías FESEM permitieron encontrar formulaciones determinadas para cada tipo de monómero con el objetivo de obtener suspensiones con un contenido de carga alto y viscosidad baja: suspensiones “Trabajables”.

### **V.2.8 Preparación y caracterización de los materiales compuestos.**

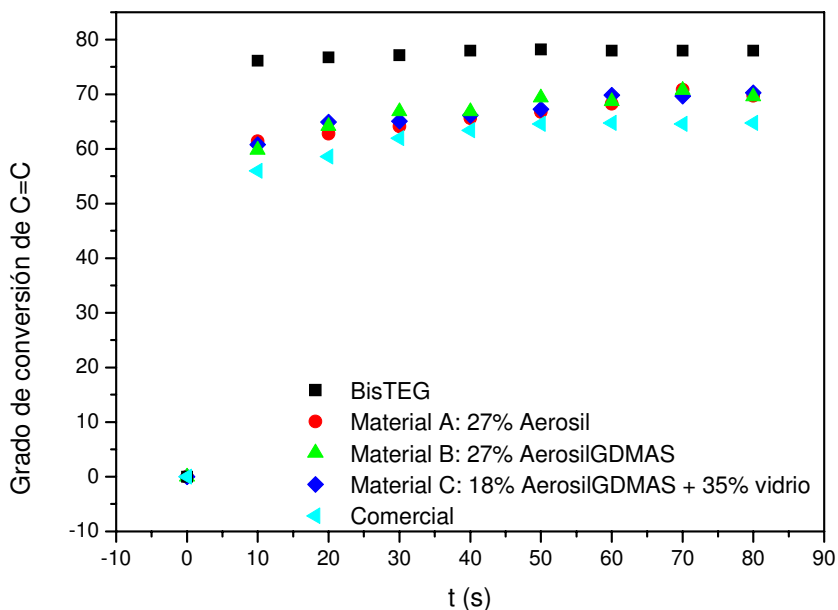
Se prepararon materiales compuestos a partir de la resina Bis-GMA/TEGDMA 70:30, ya que es la combinación más utilizada en la formulación de los materiales comerciales. Se utilizó el sistema iniciador que lleva a mayor conversión a esta resina: 1 % CQ/EDMAB. Los porcentajes y las cargas agregadas se muestran en la Tabla V.2.3. Todos los materiales se prepararon mezclando los componentes con espátula (espatulado). El objetivo de agregar vidrio de tamaño micrométrico (tamaño promedio  $12,5\mu$ ) es mejorar las propiedades mecánicas y estéticas del material, ya que este vidrio contiene alto porcentaje de Bario, además se debe mencionar que el vidrio es de forma irregular. Para aumentar la compatibilidad de esta carga con la matriz se procedió a modificar la superficie del mismo con MPS, siguiendo el tratamiento B descrito anteriormente. A los fines prácticos se les asignó letras a los distintos materiales.

Material	Carga nanométrica	Carga micrométrica
A	27 % Aerosil	-
B	27 % AerosilGDMAS	-
C	18 % AerosilGDMAS	35 % Vidrio Esstech

**Tabla V.2.3.** Materiales compuestos preparados a partir del Bis-GMA/TEGDMA, con CQ/EDMAB como sistema iniciador.

#### Fotopolimerización de los materiales compuestos.

Se realizó la fotopolimerización de los materiales A, B y C y además de una resina comercial Prodigy A3, Kerr utilizada para restauraciones posteriores. Se siguió por NIR la desaparición del pico a  $6164\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados se muestran en la Figura V.2.22.

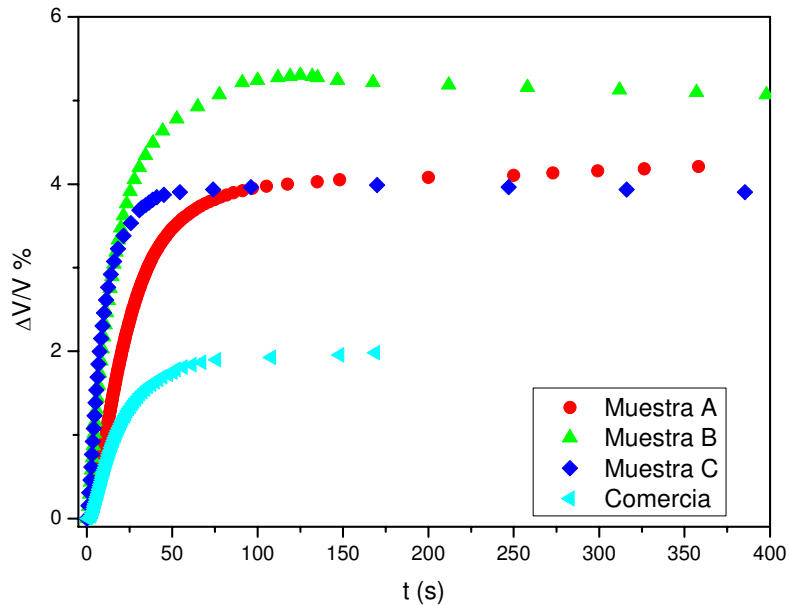


**Figura V.2.22.** Grado de conversión en función del tiempo para los materiales A, B, C y una pasta comercial.

Como se puede ver en la Figura, todas las formulaciones que contiene carga llegan a un menor grado de conversión que en el caso del polímero sin carga. Esto se puede deber a efectos de dispersión, reflexión o absorción de la luz incidente por las partículas. Sin embargo, todos los materiales formulados llegan aproximadamente a un 70 % de conversión, lo cual es aceptable para este tipo de materiales. Por otra parte, la resina comercial llega a menor grado de conversión, 60 %, por lo que en este sentido, podríamos pensar que la presencia de la carga no sería mayor obstáculo en la fotopolimerización alcanzada por los materiales propuestos en esta parte de la tesis.

#### Contracción durante la fotopolimerización de los materiales compuestos.

Se evaluó la contracción durante la polimerización de las muestras A, B y C y de la pasta comercial. Se utilizó el sensor de fibra óptica tipo Fizeau, las muestras se irradiaron con una LED de alta intensidad, 427,5 mW, de iluminación continua y de construcción casera. No se tomaron medidas de la evolución de la temperatura, ya que la carga presente en la muestras disipa el calor durante la polimerización por lo suponemos que el aumento de la temperatura no es significativo con respecto al monómero sin carga.



**Figura V.2.23.** Contracción durante la fotopolimerización medidas con un sensor tipo Fizeau para los materiales A, B, C y una pasta comercial.

La Figura muestra que comparativamente, la pasta comercial contrae menos que los materiales formulados en esta parte de la tesis, contrariamente a lo que se esperaba. Esto puede deberse a que las pastas comercial contienen en general hasta un 70 % p/p de carga, lo cual no es el caso de ninguno de los materiales formulados en esta parte del trabajo. De todas maneras, se observa que la muestra formulada con 18 % de Aerosil modificado y 35 % de vidrio micrométrico contrae menos que la muestra que sólo contienen carga nanométrica modificada, por lo que podemos concluir que el agregado de vidrio de tamaño micrométrico es muy importante para la mejora de la contracción durante la polimerización. Por otra parte, el hecho de que la contracción de la muestra que contiene la carga nanométrica modificada sea mayor que la que contiene la carga nanométrica no modificada, podría explicarse debido a que las partículas de Aerosil no modificadas, interactúan entre sí, formando aglomerados de mayor tamaño, que son los que contribuyen a la mejora de la contracción durante la polimerización, por lo que podríamos pensar que la mejora de esta propiedad depende del tamaño de la carga.

#### Propiedades en flexión en tres puntos y compresión uniaxial.

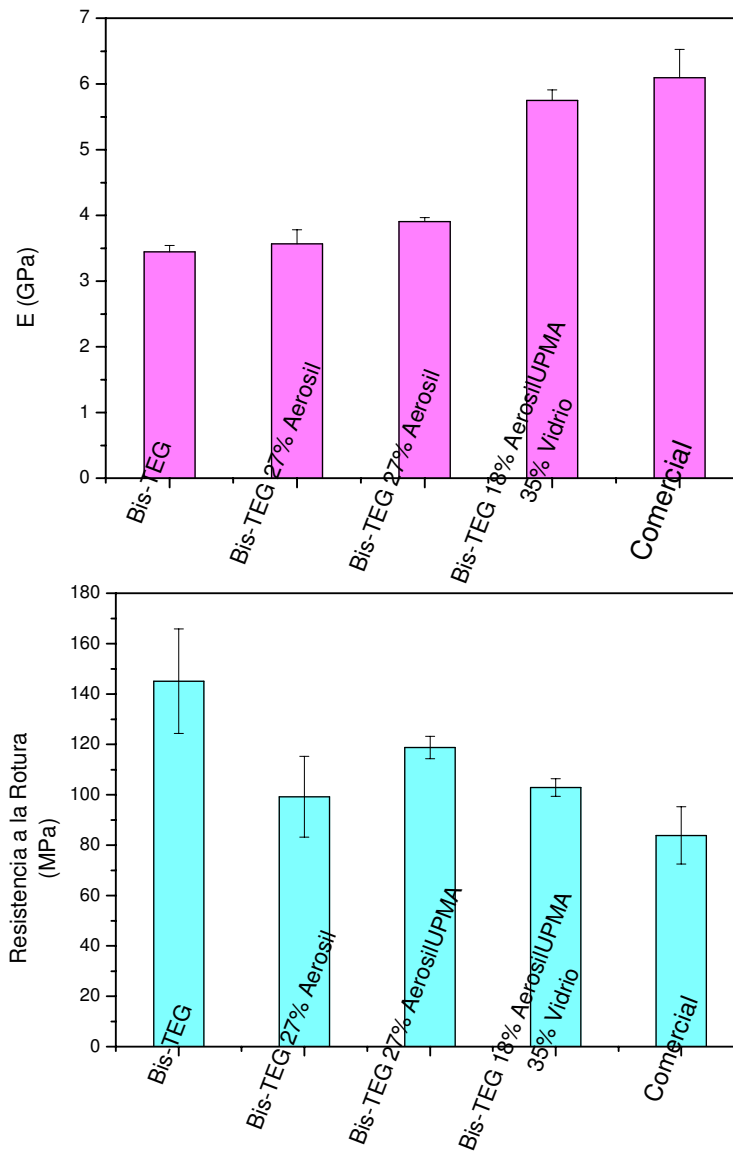
Se midió el módulo en flexión ( $E$ ) y la resistencia a la compresión ( $\sigma_y$ ) en muestras de los materiales A, B y C fotopolimerizadas a temperatura ambiente. Todas las probetas se realizaron por fotopolimerización en moldes de teflón, se iluminaron por

ambas caras durante 60 s. La fuente de luz empleada para curar los materiales compuestos fue una unidad LED Ultralume, Ultradent USA, de intensidad 518 mW. Se ensayaron 3 probetas por muestra.

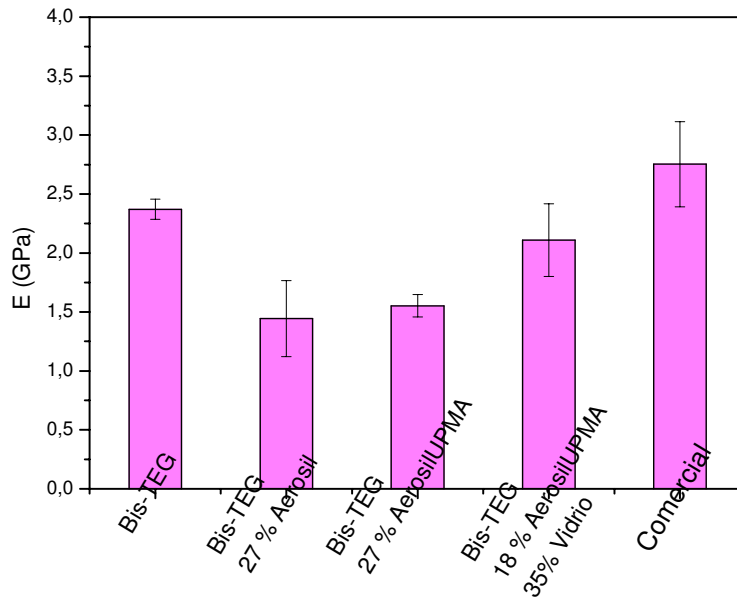
Las características de las mismas se describen a continuación:

1-Probetas de 15 mm de largo por 3.2 mm de ancho y 2.8 mm de espesor, para los ensayos de flexión en 3 puntos.

2-Probetas cilíndricas de 6.3 mm de diámetro y 10 mm de largo, para los ensayos de compresión.



**Figura V.2.24.** Módulo en flexión y resistencia a la rotura para los materiales A, B y C y para una pasta comercial.



**Figura V.2.25.** Módulo en compresión para los materiales A, B y C y para una pasta comercial.

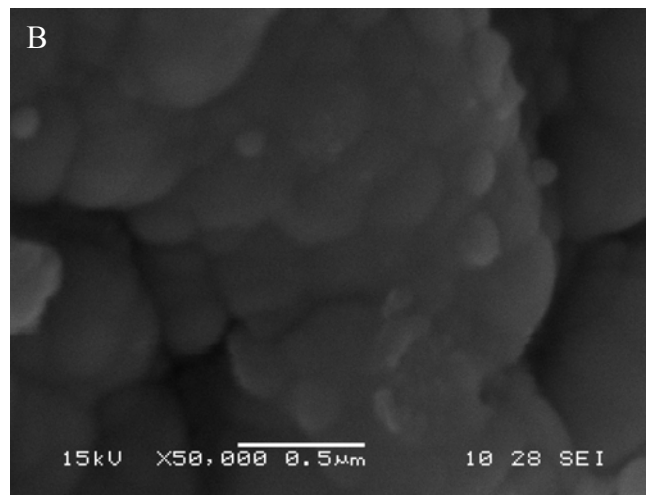
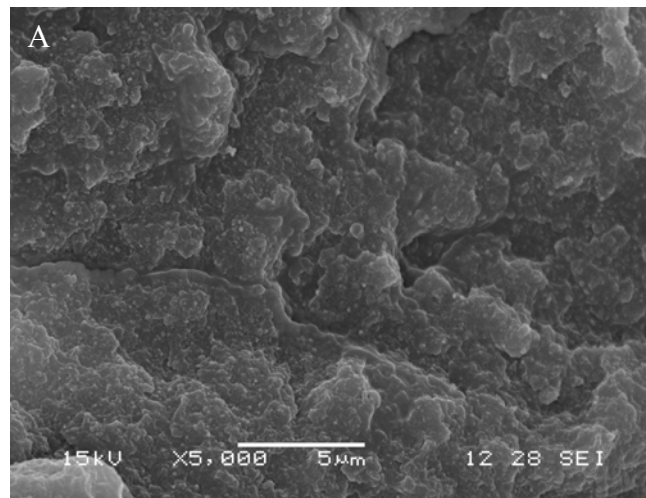
De la Figura V.2.24 se desprende que el módulo en flexión aumenta con el contenido de carga y este efecto es más marcado cuando a la formulación se le agrega la carga micrométrica, material C; por otra parte vemos que el valor del módulo de este último material es similar al de la pasta comercial. En cambio, la resistencia a la rotura muestra una tendencia diferente. En el caso del material B, el cual contiene 27 % de carga nanométrica modificada, el valor de  $\sigma_y$  es ligeramente mayor que para el monómero. En cambio, cuando se le agrega la carga micrométrica, se observa un detrimento en la propiedad, tendencia que también presenta la pasta comercial. Esto puede deberse a la influencia del tamaño y la forma de la carga en el mecanismo de propagación de la fisura y la posterior rotura.

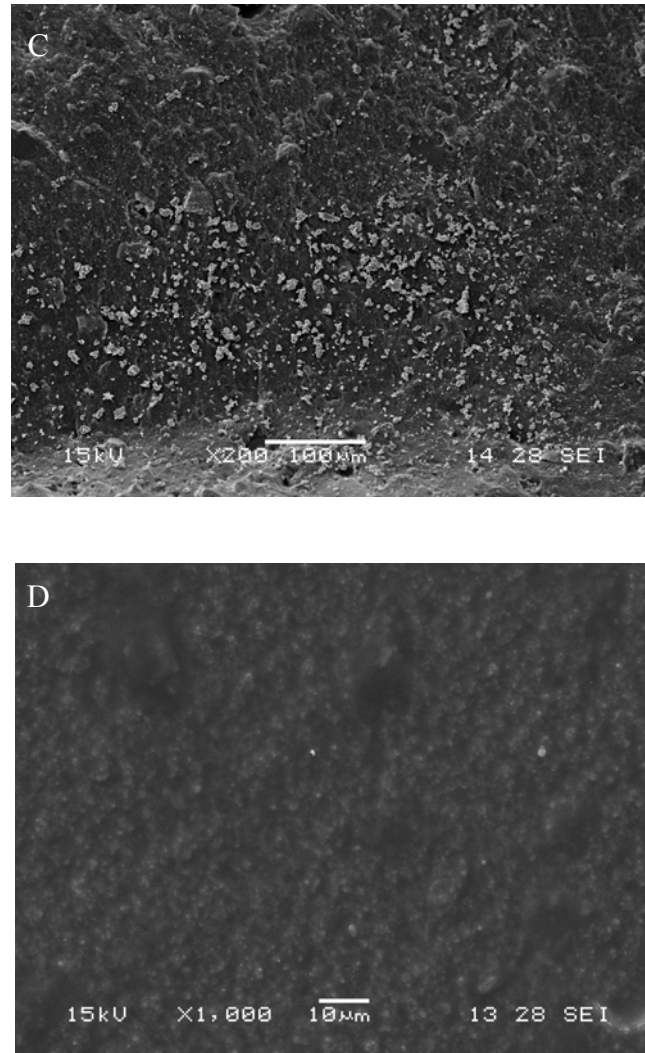
En la figura V.2.25 se presenta el módulo en compresión de los materiales A, B y C y de la pasta comercial. La tendencia muestra que los materiales que contienen sólo carga nanométrica tienen un valor de módulo menor que el monómero. El material C, formulado con carga nanométrica modificada y carga micrométrica presenta un valor similar al del monómero, y en la pasta comercial el valor aumenta, aunque las diferencias entre estos últimos no son tan significativas. De todas maneras los resultados concuerdan con lo que se encuentra informado en bibliografía con respecto al comportamiento de este tipo de materiales, donde se encuentra que las propiedades en

compresión se encuentra principalmente influenciada por cargas de tamaño micrométero, y donde las cargas nanométricas no tienen ninguna influencia [23].

Micrografías SEM de los materiales A, B y C y de la pasta comercial.

Se tomaron imágenes SEM de la superficie de fractura de los materiales. Todos los materiales fueron metalizados con Au-Pd antes del ensayo. Los resultados se muestran a continuación.





**Figura V.2.25.** Micrografías SEM de (A) material A, (B) material B, (C) material C y (D) pasta comercial.

En las micrografías se observa, para el caso de las muestras A y B, las cuales contienen 27 % de carga nanométrica sin modificar y modificada, la misma tendencia observada en el FESEM; la carga modificada se encuentra completamente cubierta por la matriz orgánica. En el caso de la muestra C, la cual contiene carga nanométrica modificada y carga micrométrica, se observa que la carga micrométrica no se encuentra tan cubierta por la matriz y se desprende de la misma, esto podría deberse a que la modificación superficial del vidrio micrométrico no fue suficiente, lo que hace que la interacción entre dicha carga inorgánica y la matriz orgánica no sea eficiente. La micrografía D, correspondiente a la pasta comercial, muestra que la carga que contiene esta pasta se encuentra completamente cubierta por la matriz.



### **V.2.9 Conclusiones parciales**

1. Se logró preparar un material compuesto con alto contenido de carga, 18 % de carga nanométrica y 35 % de carga micrométrica, por espátulado, obteniéndose una pasta trabajable.
2. Se evaluó el grado de conversión de dobles enlaces de dicho material y se vio que llega a un alto grado de polimerización, aproximadamente 70%. Sin embargo, se vio que la contracción durante la polimerización de dicho material fue mayor que la de una pasta comercial.
3. Se evaluaron las propiedades mecánicas del material y observo que dichas propiedades son comparables en todos los casos con la pasta comercial. Sin embargo, de las micrografías SEM se desprende que sería necesario mejorar la compatibilidad de la carga micrométrica con la matriz orgánica.

### **V.2.10 Referencias**

1. M. Braden; The formulation of composite filling materials; *Operative Dentistry*, 1978, Vol 3, pp 97-102.
2. G. L. Adabo, C. A. dos Santos Cruz, R. Garcia Fonseca, L. G. Vaz; The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth; *Jornal of Dentistry*; 2003, Vol 31, pp 353-359.
3. H. Tarumi, M. Torii, Y. Tsuchitani; Relationship between particle size of Barium glass filler and water sorption of Light-cured composite resin; *Dental Materials Journal*; 1995, Vol 14, pp 37-44.
4. S. P. Chinthamanipeta, S. Kobukata, H Nakata, D. A. Shipp; Synthesis of poly(methyl methacrylate)-silica nanocomposites using methacrylate-functionalized silica nanoparticles and RAFT polymerization; *Polymer*; 2008, Vol 49, pp 5636-5642.
5. Y. Gao, S. Sagi, L. Zhang, Y. Liao, D. M. Cowles, Y. Sun, H. Fong; Electrospun nano-scaled glass fiber reinforcement of Bis-GMA/TEGDMA dental composites; *Journal of Applied Polymer Science*; 2008, Vol 110, 2063-2070.
6. E. P. Plueddemann; *Silane Coupling Agents*; 1982, Plenum Press, New York.
7. O. Kim, W. J. Shim; Studies on the Preparation and Mechanical Properties of Esthetic Polymeric Dental Restoratives Using Silane Treated Silica Microfiller via Freeze-Drying; *Polymer Composites*, 2001, Vol 22, pp 650-658.
8. S. Wilson, K. Zhang, J. Antonucci; Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites; *Biomaterials*; 2005, Vol 26, pp 5095-5103.
9. F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H. Gläsel, H. Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, C. Peuker; Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 1. FTIR and multinuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting; *Macromolecular Chemistry and Physics*; 2000, Vol 18, pp 2654-2659.
10. N. Marcovich, M. Reboredo and M. Aranguren; Dependence of the Mechanical Properties of Woodflour-Polymer Composites on the Moisture Content; *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, Vol 68, pp 2069-2076.
11. K. J. M. Söderholm and S. W. Shang; Molecular Orientation of Silane at the Surface of Colloidal Silica; *Journal Dental Research*, 1993, Vol 72, pp 1050-1054.

12. J. Luo, R. Seghi, J. Lannutti; Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites; *Materials, Science and Engineering*, 1997, Vol 5, pp 15-22.
13. T. M. Chen, G. M. Bauer; Solvent Effects on Bonding Organo-silane to Silica Surface; *Journal Dental Research*, 1982, Vol 61, pp 1439-1443.
14. N. Moszner, T. Völkel, S. Cramer von Clausbruch, E. Geiter, N. Batliner, V. Rheinberger; Sol-Gel Materials, 1: Synthesis and Hydrolytic Condensation of New Cross-Linking Alkoxysilane Methacrylates and Light-Curing Composites Based upon the Condensates; *Macromolecular Materials and Engineering*; 2002, Vol 287, 339-347.
15. G. Sócrates; *Infrared Characteristic Group Frequencies*; Second Edition, 1998, John Wiley and Sons.
16. H. Huang, B. You, S. Zhou, L. Wu; Rheological behavior of aqueous organosilicone resin emulsion stabilized by colloidal nanosilica particles; *Journal of Colloid and Interface Science*; 2007, Vol 292, pp 121-127.
17. S. R. Raghavan, H. J. Walls, S. A. Khan; Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding; *Langmuir*; 2000, Vol 16, pp 7920-7930.
18. Sraelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd. ed.; Academic Press: San Diego, USA, 1991.
19. M. Lemon, M.S. Jones, J.W. Stansbury; Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*; 2007, Vol 83, pp 734-746.
20. S. R. Raghavan, J. Hou, G. L. Baker, S. A. Khan; Colloidal interactions between particles with tethered nonpolar chains dispersed in polar media: direct correlation between dynamic rheology and interaction parameters; *Langmuir*; 2000, Vol 16 1066-1077.
21. C.J.E. Floyd, S. H. Dickens; Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems; *Dental Materials*; 2006, Vol 22, pp 1143-1149.
22. S. Jenkins, S. Kirk , M. Persson, Z. Abbas; The role of hydrogen bonding in nanocolloidal amorphous silica particles in electrolyte solutions; *Journal of Colloid and Interface Science*; 2009, Vol 339, pp 351-361.

23. T. Miyasaka, T. Yoshida; Effect of binary and ternary filler mixtures on the mechanical properties of composite resins; Dental Materials Journal; 2000, Vol 19, pp 229-244.

## Capítulo V: Refuerzos

### Parte 3: Partículas prepolimerizadas

#### **V.3.1 Introducción**

Las resinas compuestas dentales han sido desarrolladas para ser usadas como material de obturación en reparaciones anteriores y posteriores. Sin embargo, hay muchos problemas con estos materiales que aún no han sido resueltos. Esto comprende la contracción durante la polimerización y la baja resistencia al desgaste. Por lo que en los últimos años ha habido muchos estudios sobre el desarrollo de rellenos, monómeros, iniciadores de la polimerización, y agentes de acoplamiento para resolver los problemas antes mencionados. Entre ellos, la investigación sobre los rellenos se ha centrado en aumentar la resistencia al desgaste y al pulido.

Las partículas prepolimerizadas resultan muy atractivas para la preparación de los compuestos dentales [1].

Para la síntesis de este tipo de partículas se utiliza el proceso sol-gel, el cual se ha utilizado para incorporar redes inorgánicas altamente entrecruzadas en matrices poliméricas orgánicas. Esto se puede lograr mediante la reacción directa entre ortosilicatos con oligómeros o polímeros orgánicos, que puedan proporcionar una conectividad entre la fase orgánica y la red inorgánica que se forma, por la precipitación de  $\text{SiO}_2$  in situ dentro del elastómero. Otra forma de obtenerlas es por la hidrólisis y condensación de monómeros alcoxisilanos que contienen una fracción orgánica polimerizable unida covalentemente a la red inorgánica, la cual puede ser polimerizada posteriormente.

Esta combinación de polímeros orgánicos con vidrio inorgánico puede reducir la fragilidad de los vidrios inorgánicos puros. El  $\text{SiO}_2$ , como se describió en la sección anterior, actúa como un agente de refuerzo, para impartir mayor dureza, incrementando la resistencia a la compresión y bajando el coeficiente de expansión térmica del material. Los factores importantes para determinar en qué medida estas propiedades se pueden mejorar son la concentración de relleno, la forma y la adherencia entre la sílice y el polímero orgánico [2]. El proceso sol-gel proporciona una vía de síntesis de partículas híbridas orgánicas-inorgánicas, que en las condiciones adecuadas de

preparación de las mismas da como resultado una escala de tamaño de entre 10-100 nm hasta decenas de micrones.

El objetivo de esta parte de la tesis fue sintetizar partículas prepolimerizadas por el método sol-gel para ser utilizadas como refuerzo en la formulación de materiales para uso odontológico como materiales de restauración.

### **V.3.2 Síntesis de partículas prepolimerizadas**

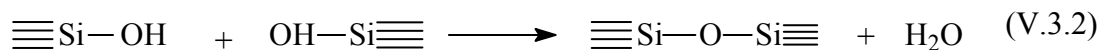
El proceso sol-gel es un método muy conveniente para preparar film orgánicos-inorgánicos a partir de reactivos que contengan grupos alcoxisilanos hidrolizables. Los materiales obtenidos por este método tienen alta estabilidad térmica, densidad y dureza.

Para la síntesis del híbrido orgánico-inorgánico: poli(2-hidroxietilmetacrilato)/sílica ((PHMA)-sílica) se utilizó el método de polimerización sol-gel de TEOS, con catálisis ácida. Está ampliamente informado que en la síntesis de sílica por medio del método sol-gel, cuando la catálisis es básica la etapa de condensación se encuentra muy favorecida. De esta manera se obtienen partículas discretas y muy condensadas, pero el material obtenido es opaco. Sin embargo, cuando se utiliza catálisis ácida la etapa favorecida es la hidrólisis, lo que conduce a obtener una estructura fina de silicatos ramificados y se obtienen materiales transparentes [2-4]. La reacción general que involucra la síntesis por el método sol-gel se muestra a continuación:

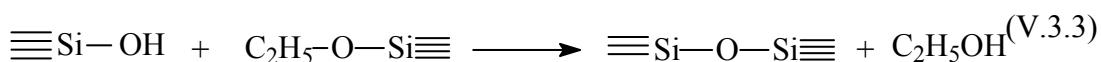
i) Hidrólisis



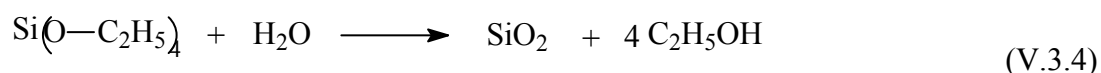
ii) Condensación



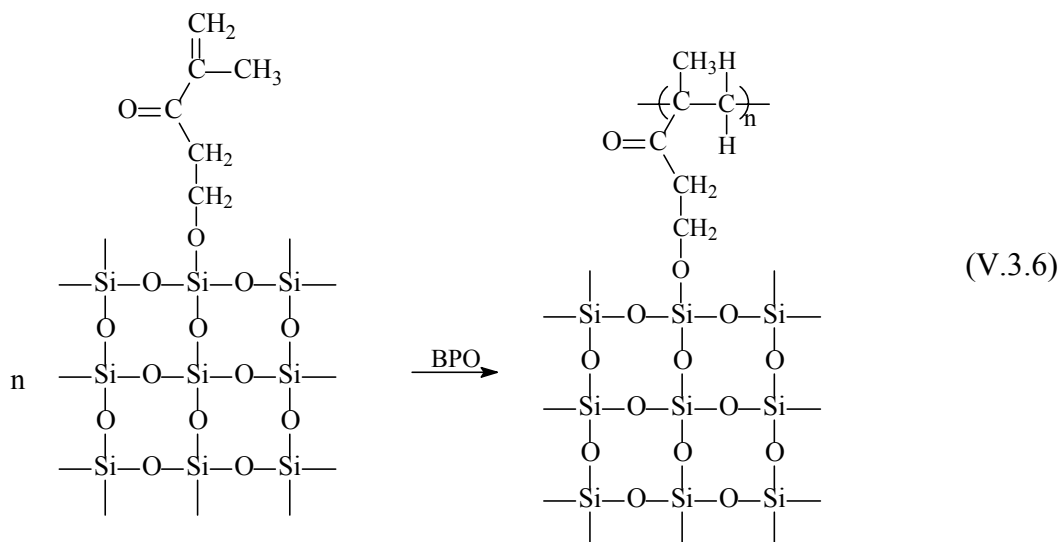
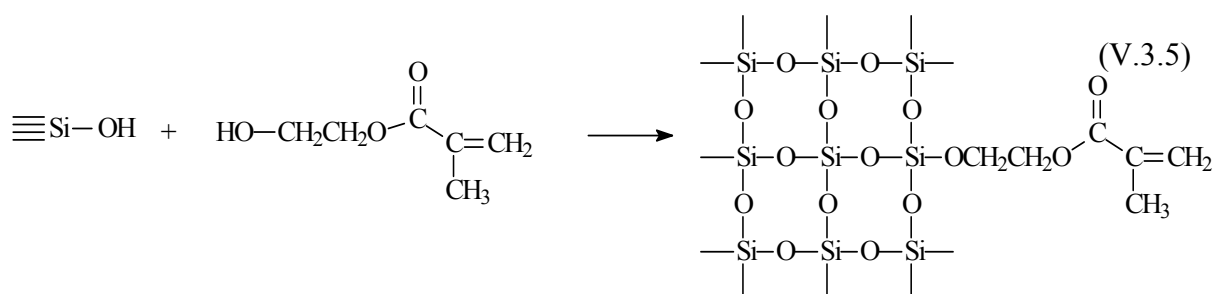
y/o



Si la reacción es completa, entonces el proceso se puede expresar según:



Para la síntesis de las partículas híbridas orgánica-inorgánicas se utilizó el método sol-gel de hidrólisis y condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) mediante catálisis ácida. La síntesis se completó con la polimerización por radicales libres del hidroxietilmetacrilato (HEMA), usando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador. Las reacciones de condensación entre los grupos silanoles y el HEMA se muestran a continuación [5]:



La polimerización por sol-gel del TEOS catalizada por ácido se realizó siguiendo relaciones molares determinadas [6-7]:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{TEOS}]} = 2 \quad \frac{[\text{HCl}]}{[\text{TEOS}]} = 1,85 \cdot 10^{-2} \quad (\text{V.3.7})$$

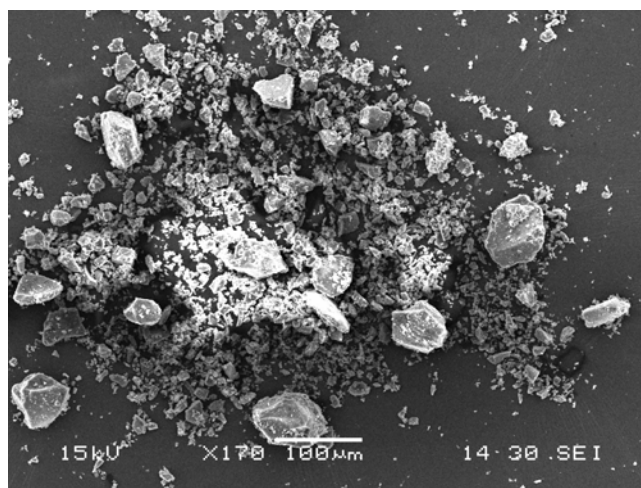
El contenido de sílica en las partículas resultantes puede ser ajustado variando la relación de la concentración de  $[\text{HEMA}]/[\text{TEOS}]$  según:

$$\frac{m_2}{m_1} = \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{TEOS}}} \quad (\text{V.3.8})$$

Donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de TEOS y HEMA, respectivamente,  $\alpha$  es el contenido de sílica y  $M_{SiO_2} = 60$  g/mol y  $M_{TEOS} = 208$  g/mol. Esta predicción es teórica y se hace suponiendo que la reacción sol-gel es completa. En este trabajo se realizaron los cálculos para obtener partículas con 30, 40, 50, 60 y 70 % de sílica. El procedimiento de síntesis se describe a continuación.

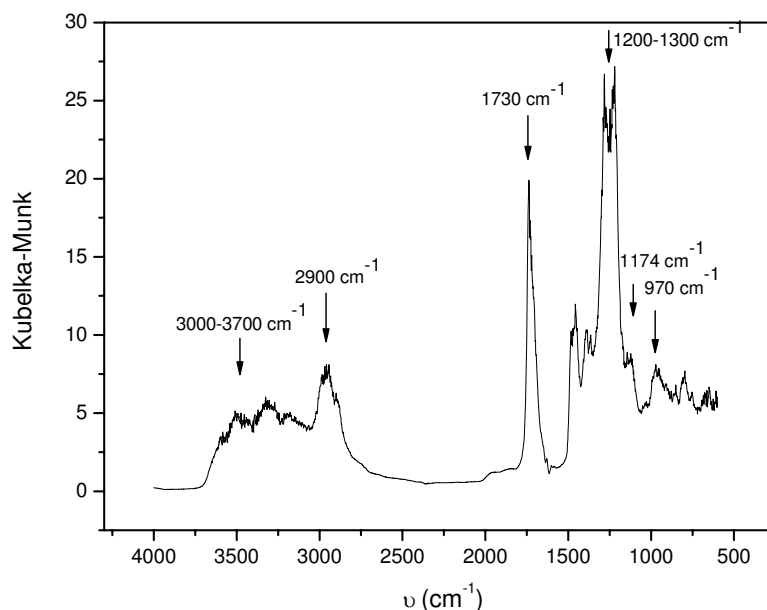
Se preparó una solución acuosa de HCl a la que se le añade la masa calculada de TEOS, según el porcentaje de sílica requerido y se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, para que el TEOS hidrolice completamente. Simultáneamente se prepara una solución de HEMA y BPO (2 % en peso con respecto al HEMA), la cual también se agita durante 30 minutos. Luego se agrega la solución de HEMA, manteniendo la agitación, a la solución de TEOS. La mezcla resultante se agita vigorosamente durante 30 minutos más; después de este tiempo la solución se vierte en moldes de teflón y se llevan a estufa a 60 °C durante 2 horas y luego a 90 °C durante 18 horas.

Se obtuvieron films transparentes y frágiles, los cuales se cortaron manualmente y se pulverizaron en un molinillo; teniendo como producto final polvos blancos, de tamaño en el orden de los micrones, los cuales fueron caracterizados por SEM y por espectroscopia IR utilizando la técnica DRIFT. Los polvos fueron diluidos 1:1 con KBr, las medidas se llevaron a cabo en el rango entre 4000-600  $cm^{-1}$ . El número de scans por espectro fue 128 y la resolución de 2  $cm^{-1}$ .



**Figura V.3.1.** Imagen SEM de las partículas obtenidas conteniendo 50 % de sílica.





**Figura V.3.2.** Espectro DRIFT de las partículas obtenidas por síntesis sol-gel con 30 % de sílica.

En la imagen obtenida por SEM se observa que mediante la síntesis se obtienen partículas con una distribución bimodal de tamaños, donde aparecen partículas de aproximadamente 100 micrones y partículas mucho más pequeñas. También se ve que la forma de las partículas es irregular.

En el espectro se observa una banda ancha entre 3000 y 3700  $\text{cm}^{-1}$  relacionada al estiramiento del grupo O-H, unido a carbono o a silicio; específicamente la banda en 970  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación del enlace O-H unido a silicio. La banda presente a 2900  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los estiramientos C-H del poli(2-hidroxietilmetacrilato). La banda en 1730  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia del grupo carbonilo del polímero. La banda doble entre 1200 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  es la banda característica de la presencia de sílica (estiramientos Si-O-Si) y por último, la banda en 1174  $\text{cm}^{-1}$  es la que corresponde al estiramiento Si-O-C, lo que confirmaría la condensación de las partículas de sílica formadas con el HEMA [8].

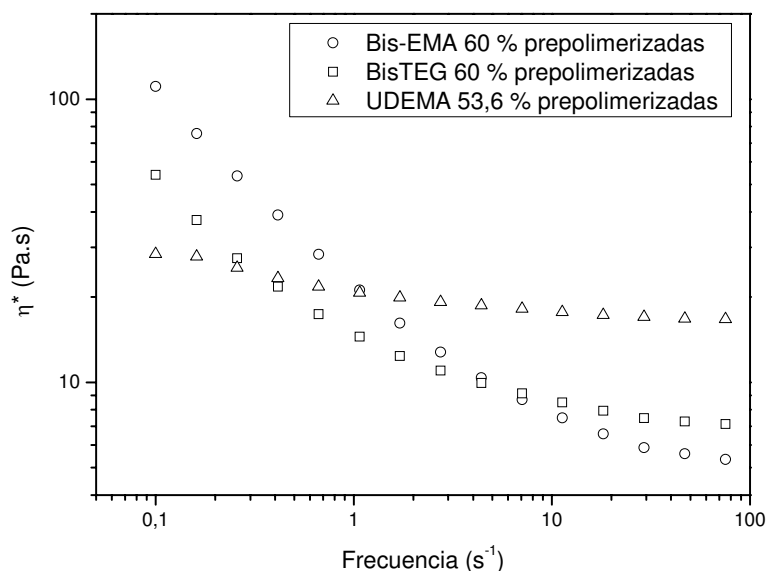
### **V.3.3 Incorporación de las partículas en los monómeros**

Las partículas prepolimerizadas sintetizadas con un contenido de 50 % de sílica se incorporaron a los diferentes monómeros estudiados mediante la técnica de espátulado, con lo que se obtuvieron pastas de color amarillento pálido. Se incorporó la máxima

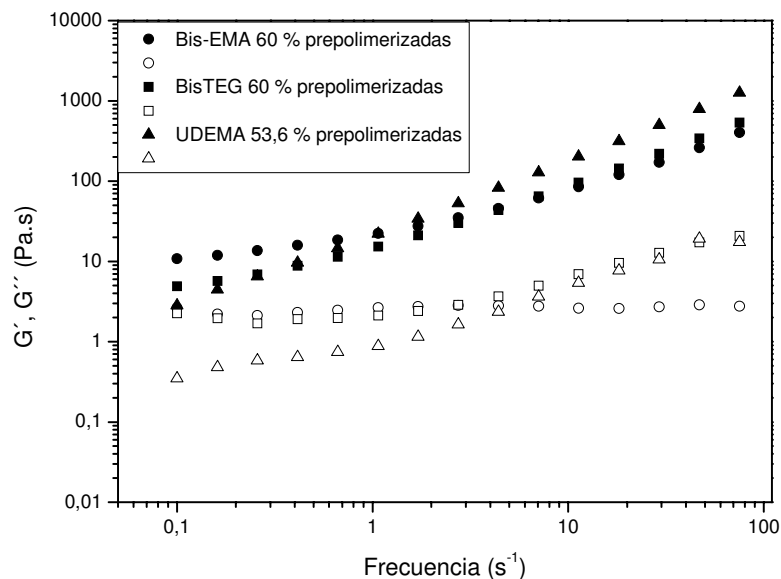
proporción de partículas que resultó en pastas trabajables. El porcentaje máximo a incorporar depende del tipo de monómero. En el caso de sistema Bis-GMA/TEGDMA 70:30, se logró la incorporación de 60 % en peso de partículas de (PHMA)-sílica; para el caso del Bis-EMA también se logró incorporar 60 %, pero para el UDEMA, solo se pudo agregar el 53,6 % de partículas, obteniendo una “pasta trabajable”. Esto se explica debido a que al estar trabajando con partículas de tamaño micrométrico, cuya área superficial es menor que las de tamaño nanométrico, la incorporación de las mismas depende de la viscosidad intrínseca de cada monómero. Como se mostró en el capítulo IV, el UDEMA es la resina más viscosa de las utilizadas en esta tesis, por lo que admite una menor concentración de partículas de tamaño micrométrico.

#### Caracterización reológica de las pastas obtenidas.

Las propiedades reológicas de las pastas a estudiar fueron medidas usando un reómetro Anton Paar (Physica MCR 301). Todos los experimentos fueron realizados a 30 °C, usando una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y gap  $H=1\text{mm}$ , a una deformación de 10 % que garantiza el rango viscoelástico lineal de las muestra. La frecuencia de oscilación sinusoidal se varió entre  $0,1\text{-}100\text{ s}^{-1}$ . Las curvas de la viscosidad dinámica ( $\eta^*$ ), el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ) se muestran en las siguientes figuras:



**Figura V.3.3-A.** Viscosidad compleja vs frecuencia para pastas preparadas con los distintos monómeros y partículas prepolimerizadas.



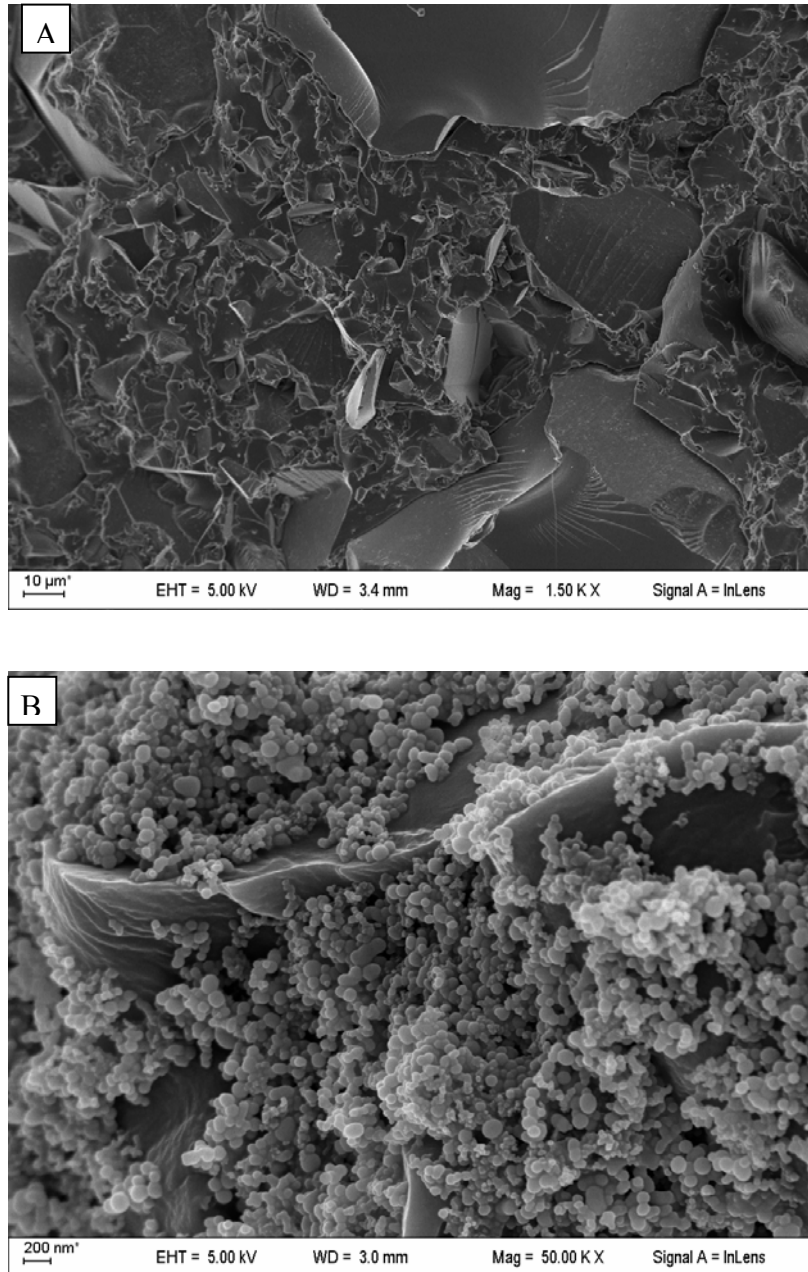
**Figura V.3.3-B.** Módulos de pérdida y de almacenamiento vs frecuencia para las pastas de la Figura V.3.2-A. Los símbolos llenos corresponden al módulo de pérdida.

De la Figura V.3.3 se desprende que todas las pastas presentan pseudoplasticidad. Sin embargo, la medida la pasta preparada a partir de UDEMA no sería confiable ya que al terminar el ensayo, se observó que la pasta había separado en fases, mostrando que este material no es estable en las condiciones del ensayo y que no hay compatibilidad entre este monómero y la carga agregada. Con respecto al comportamiento de los otros dos materiales, podemos concluir que para tan altos porcentajes de carga, es una ventaja que presenten un comportamiento pseudoplástico tan marcado, ya que cuando son manipulados y agregados en las cavidades, la viscosidad disminuirá y fluirán adaptándose a las mismas [9]. Por otra parte, del ensayo se desprende que para la misma cantidad de carga, la viscosidad a bajas frecuencias es menor para el material preparado con BisTEG, por lo que podríamos pensar que las partículas prepolimerizadas tienen mejor afinidad con este monómero y la pasta con alto contenido de carga es más ‘trabajable’.

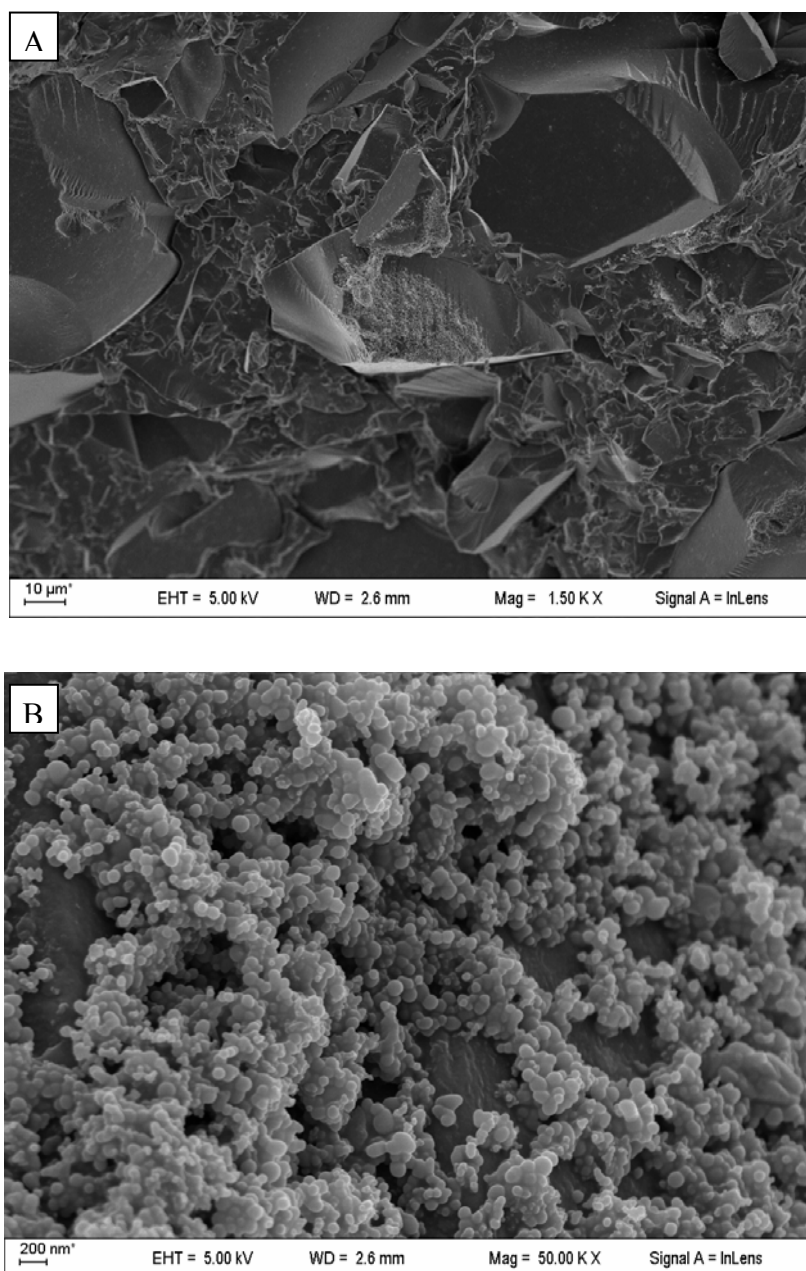
#### Análisis por FESEM de los materiales obtenidos a partir de la polimerización de las pastas.

Como no fue posible obtener micrografías TEM de las pastas obtenidas, al igual que en el caso de las suspensiones con Aerosil, se procedió a polimerizar las mismas mediante el agregado de 1% p/p de CQ/EDMAB como sistema iniciador. Las muestras

se iluminaron durante 60 s con una lámpara Ultralume, Ultradent con una intensidad de 518 mW. Luego las muestras se fracturaron, se les realizó un metalizado con Au-Pd y se tomaron las micrografías.



**Figura V.3.4.** Micrografías FESEM de Bis-EMA 60 % prepolimerizadas.



**Figura V.3.5.** Micrografías FESEM de BisTEG 60 % prepolimerizadas.

Las micrografías SEM de alta resolución sirvieron para confirmar que las partículas prepolimerizadas presentaron mayor adherencia con la matriz orgánica BisTEG. En las imágenes se vio que estas muestras contenían menos burbujas, mostrando una textura más continua e integrada con la matriz. En ambos monómeros se observó la forma irregular de las partículas de tamaño micrométrico y un resultado interesante que se encontró es que en algunas partes, al aumentar la magnificación se encontró abundante cantidad de partículas esféricas de tamaño nanométrico, como se observa en las Figuras

V.3.4 y 5 B, por lo que podemos concluir que a partir de este método de síntesis se obtienen partículas con una distribución bimodal de tamaño, desde los micrones hasta los nanómetros y también de formas, ya que van desde formas muy irregulares hasta partículas esféricas.

### **V.3.4 Preparación y caracterización de los materiales compuestos.**

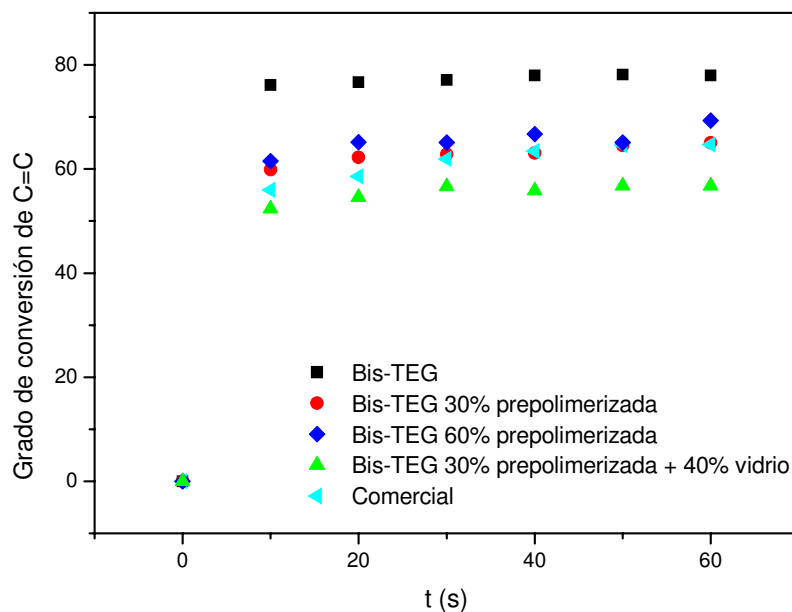
Se prepararon materiales compuestos a partir de la resina Bis-GMA/TEGDMA 70:30, ya que es la combinación más utilizada en la formulación de los materiales comerciales. Se utilizó el sistema iniciador que lleva a mayor conversión a esta resina: 1 % CQ/EDMAB. Los porcentajes y las cargas agregadas se muestran en la Tabla V.3.1. Todos los materiales se prepararon mezclando los componentes con espátula (espatulado). Se agregó vidrio de tamaño micrométrico (tamaño promedio 12,5 $\mu$ ) hasta llegar a una formulación que contenga 70 % p/p de la carga, como la mayoría de los materiales comerciales. Para aumentar la compatibilidad de esta carga con la matriz se procedió a modificar la superficie del mismo con MPS, siguiendo el tratamiento B descrito en el capítulo V, parte 2. A los fines prácticos se les asignó letras a los distintos materiales.

Material	Partículas prepolimerizadas	Vidrio Esstech
D	30 %	-
E	60 %	-
F	30 %	40%

**Tabla V.3.1.** Materiales compuestos preparados a partir del Bis-GMA/TEGDMA, con CQ/EDMAB como sistema iniciador.

#### Fotopolimerización del material compuesto.

Se realizó la fotopolimerización de los materiales que se describen en la Tabla V.3.1 y además de una resina comercial Prodigy A3, Kerr utilizada para restauraciones posteriores. Se siguió por NIR la desaparición del pico a 6164  $\text{cm}^{-1}$ .

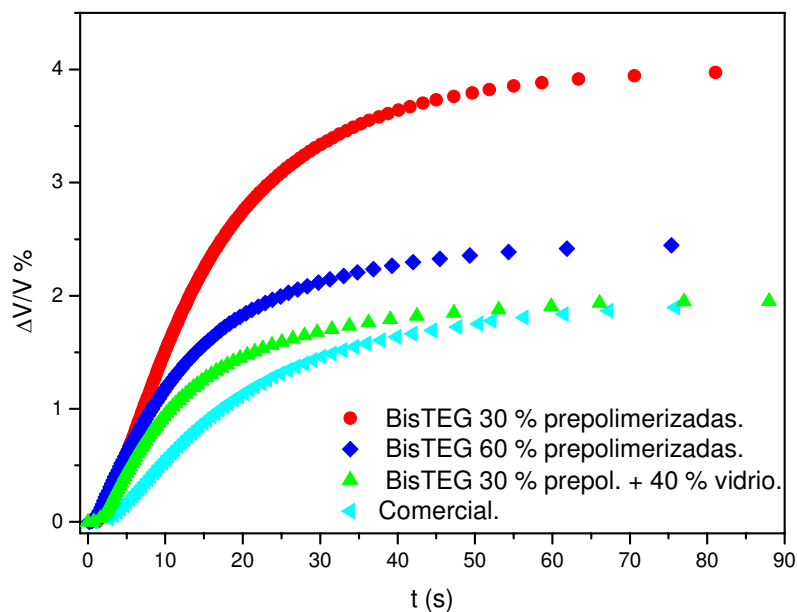


**Figura V.3.6.** Grado de conversión en función del tiempo para los materiales D, E, F y una pasta comercial.

En la Figura se observa que todos los materiales llegan a menor grado de polimerización que la resina sin carga. Esto se puede atribuir a la dispersión, absorción o reflexión de la luz incidente por la carga. Además se ve que la muestra formulada con partículas prepolimerizadas y con el vidrio comercial es la que menos grado de conversión alcanza. De todas maneras, llega a un 55 % de polimerización, lo cual es aceptable para este tipo de materiales.

#### Contracción durante la fotopolimerización.

Se evaluó la contracción durante la polimerización de las muestras D, E y F y de la pasta comercial. Se utilizó el sensor de fibra óptica tipo Fizeau, las muestras se irradiaron con una LED de alta intensidad, 427,5 mW, de iluminación continua y de construcción casera. No se realizó la corrección de las curvas por efecto de la expansión/contracción térmica, ya que la carga presente en las muestras disipa el calor durante la polimerización por lo suponemos que el aumento de la temperatura durante la fotopolimerización no es significativo [10-11].



**Figura V.3.7.** Contracción durante la fotopolimerización medidas con un sensor tipo Fizeau para los materiales D, E, F y una pasta comercial.

De la Figura se desprende que la muestra conteniendo una combinación de partículas prepolimerizadas y vidrio comercial contrae un porcentaje similar a la muestra de la pasta comercial. Además, es la muestra que contiene mayor porcentaje de carga. Esto nos sirve para confirmar que es el tamaño de la carga y la concentración de la misma lo que permite mejorar esta propiedad, tendencia que ya se evidencio en el estudio de la contracción durante la fotopolimerización de las muestras con cargas de tamaño nanométrico.

#### Propiedades en flexión en tres puntos y compresión uniaxial.

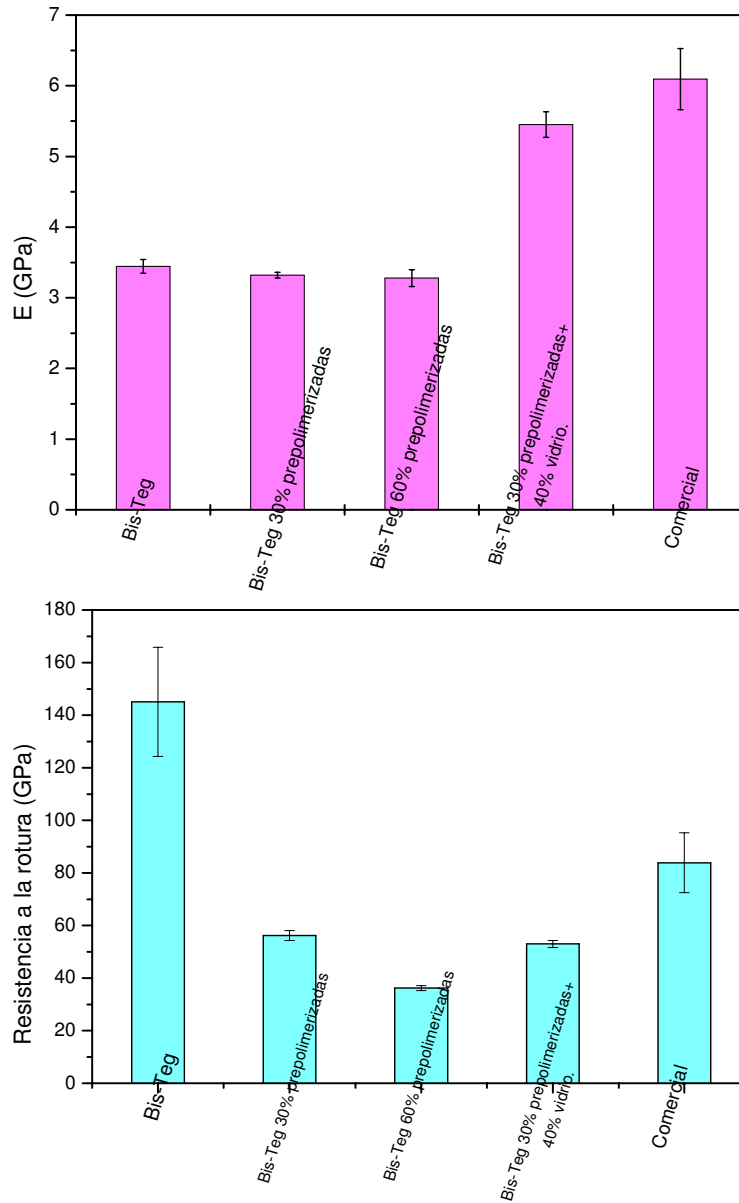
Se midió el módulo en flexión ( $E$ ) y la resistencia a la compresión ( $\sigma_y$ ) en muestras de los materiales D, E y F fotopolimerizadas a temperatura ambiente. Todas las probetas se realizaron por fotopolimerización en moldes de teflón, se iluminaron por ambas caras durante 60 s. La fuente de luz empleada para curar los materiales compuestos fue una unidad LED Ultralume, Ultradent USA, de intensidad 518 mW. Se ensayaron 3 probetas por muestra.

Las características de las mismas se describen a continuación:

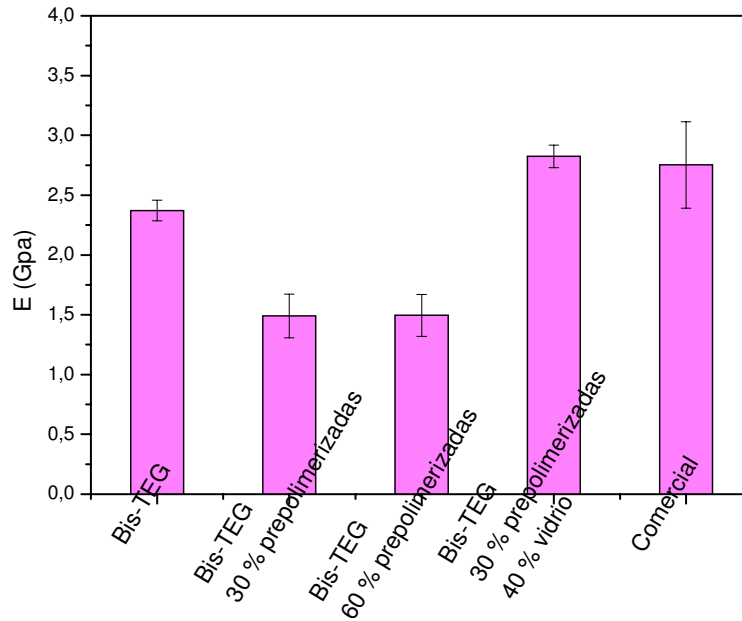
1-Probetas de 15 mm de largo por 3.2 mm de ancho y 2.8 mm de espesor, para los ensayos de flexión en 3 puntos.



2-Probetas cilíndricas de 6.3 mm de diámetro y 10 mm de largo, para los ensayos de compresión.



**Figura V.3.8.** Módulo en flexión y resistencia a la rotura para los materiales D, E y F y para una pasta comercial.



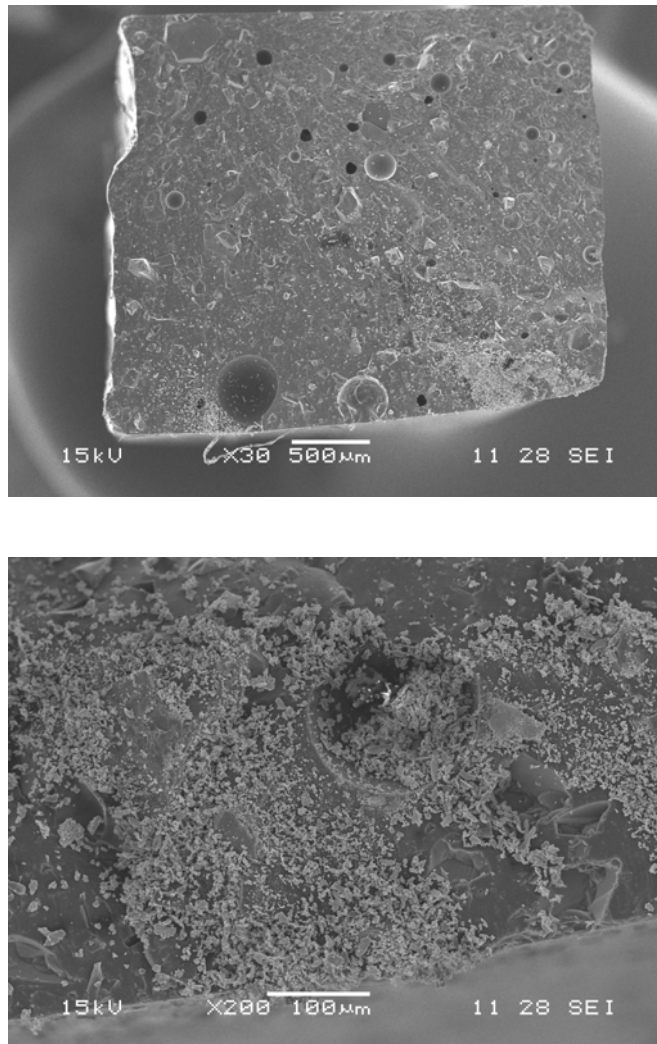
**Figura V.3.9.** Módulo en compresión para los materiales D, E, F y para una pasta comercial.

De los resultados obtenidos del ensayo en flexión en tres puntos se desprende que el módulo aumenta significativamente en el material F y que el valor alcanzado es similar al de la resina comercial. Sin embargo, se observa que en las muestras que contienen solo partículas prepolymerizadas los valores del módulo no difieren mucho del monómero. Esto nos lleva a pensar que las mejoras de las propiedades mecánicas en este caso son atribuidas a la presencia del vidrio comercial y no de las partículas prepolymerizadas. Por otra parte, los valores de resistencia a la rotura en todos los materiales compuestos son significativamente menores que el del monómero sin carga. Esto se puede atribuir a que la presencia de la carga aumenta la velocidad de propagación de la fractura a partir de un determinado porcentaje de carga [1]. Si comparamos estos resultados con los obtenidos en la sección anterior, para la resistencia a la rotura de los materiales obtenidos con partículas esféricas de tamaño nanométrico (material B), podemos concluir que en este caso, la forma, el tamaño y la afinidad con la matriz son los factores determinantes para que esta propiedad se vea tan disminuida.

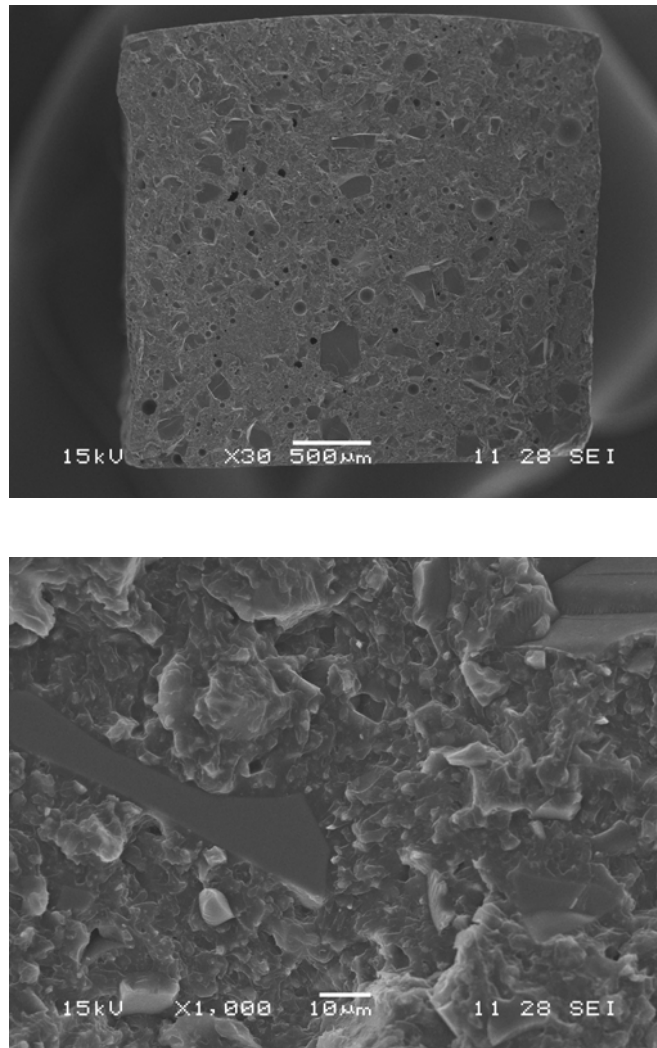
Resultados interesantes se obtienen en el caso del módulo en compresión, debido a la utilidad para la cual son desarrollados estos materiales. De la Figura V.3.9 se desprende que esta propiedad aumenta considerablemente con respecto al monómero sin carga y con respecto a las muestras que no contienen vidrio comercial, es más, en este

caso disminuye. Con este resultado re-confirmamos que es el agregado de vidrio comercial es lo que contribuye principalmente a la mejora de las propiedades mecánicas y estos resultados están de acuerdo con lo que se encuentra informado en bibliografía para estudios hechos con distintos materiales comerciales, los cuales contiene diferentes tipos de partículas en cuanto al tamaño y la forma [12].

Caracterización por SEM.



**Figura V.3.10.** Micrografías SEM del material compuesto preparado con 30 % de partículas prepolimerizadas.



**Figura V.3.11.** Micrografías SEM del material compuesto preparado con 30 % de partículas prepolimerizadas y 40 % vidrio.

En la micrografía a baja magnificación de la Figura V.3.10 se observan gran cantidad de burbujas en la muestra preparada con 30 % de partículas prepolimerizadas. Lo cual no ocurre cuando a la formulación se le agrega el vidrio comercial. Por otra parte, de las micrografías a alta magnificación se puede concluir que la formulación con 30 % de partículas prepolimerizadas y 40 % de vidrio es más homogénea, no se observan desprendimientos de partículas en la superficie, y por otra parte es interesante ver que no se pueden distinguir unas de otras.

### **V.3.5 Conclusiones Parciales**

1. Se lograron sintetizar partículas híbridas orgánicas-inorgánicas con distinto contenido de sílica mediante una técnica muy versátil como es el método sol-gel.
2. Se pudo incorporar un alto porcentaje de las partículas prepolimerizadas a los monómeros Bis-EMA y BisTEG, y se pudo determinar que dichas partículas tienen una distribución bimodal de tamaño y forma.
3. Se formuló un material compuesto con alto contenido de carga, con partículas prepolimerizadas y vidrio comercial, el cual presenta propiedades mecánicas, grado de conversión y contracción durante la polimerización comparables con una pasta comercial.

### **V.3.6 Referencias**

1. K. Kim, Y. Kim, O. Okuno; Microfracture mechanisms of composite resins containing prepolymerized particles fillers; Dental Materials Journal; 2000, Vol 19, pp 23-33.
2. C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, B. Brady; Polymer; In situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate): morphology and dynamic mechanical properties; 1992, Vol 33, pp 1486-1495.
3. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, C. S. Ashley; Sol-gel transition in simple silicates; Journal Non-Crystalline Solids; 1982, Vol 48, pp 47-64.
4. E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie; Sol-gel processing of silica. II. The role of the catalyst; Journal Non-Crystalline Solids; 1986, Vol 87, pp 185-198.
5. D. Lin, Ch. Chen, Ch. Chang, Y. Su, L. Cheng; Observation of Nano-Particles in Silica/poly(HEMA) Hybrid by Electron Microscopy; Journal of Polymer Research; 2002, Vol 9, pp 115-118.
6. P. Hajji, L. David, J. F. Gerard, J. P. Pascault, G. Vigier; Synthesis, Structure and Morphology of Polymer-Silica Hybrid Nanocomposites Based on Hidroxyethyl Methacrylate; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics; 1999, Vol 37, pp 3172-3187.
7. Y. Wei, D. Jin, Ch. Yang, G. Wei; A Fast Convenient Method to Prepare Hybrid Sol-Gel Materials with Low Volume-Shrinkages; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1996, Vol 7, pp 191-201.
8. K. Schulze, A. Zaman, K. J. M. Söderholm; Effect of filler fraction on strength, viscosity and porosity of experimental compomer materials; Journal of Dentistry; 2003, Vol 46, pp 333-350.
9. D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J. G. Grasselli; The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules; Academic Press Limited.
10. V. Mucci, G. Arenas, R. Duchowicz, W. D. Cook, C. Vallo; Influence of thermal expansion on shrinkage during photopolymerization of dental resins based on bis-GMA/TEGDMA; Dental Materials; 2009, Vol 25, pp 103–114.
11. G. Arenas, C. Noriega, C. Vallo, R. Duchowicz; Polymerization shrinkage of a dental resin composite determined by a fiber optic Fizeau interferometer; Optics Commun; 2007, Vol 271, pp 581–586.

12. K. Kim, J. Ong, O. Okuno; The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites; The Journal of Prosthetic Dentistry; 2002, Vol 87, pp 642-649.

## Capítulo VI: Conclusiones

Durante el desarrollo de esta Tesis, se estudió la eficiencia de distintos sistemas fotoiniciadores basados en combinaciones de CQ con aminas. Se determinó que cuando la CQ se encuentra disuelta en los monómeros se fotoblanquea más rápidamente que cuando se encuentra disuelta en etanol. La velocidad de fotodescomposición es un parámetro relevante de los sistemas fotoiniciadores ya que resulta en una disminución de la absorbancia de la muestra y en consecuencia en una penetración más profunda de la luz a través de espesor. Esto es particularmente importante en la polimerización de espesores gruesos (~ 1-2 mm) en los cuales la atenuación de la luz se traduce en bajos niveles de polimerización y, por lo tanto, propiedades mecánicas no adecuadas para la aplicación. Se observó que el sistema iniciador CQ/EDMAB es la combinación más eficiente para alcanzar mayor grado de conversión, y se estableció la concentración óptima del sistema iniciador a utilizar.

Por otra parte, se estudió un nuevo fotoiniciador: DMPA, el cual se fotodescompone en tiempos adecuados para la utilidad que se les dará a los materiales formulados con el mismo. Este fotoiniciador absorbe en la región UV, y se descompone mediante un mecanismo que no requiere el uso de un agente reductor (Norrish Tipo I). La fotofragmentación procede de forma directa a través de un  $\alpha$ -clivaje en el enlace adyacente al grupo carbonilo en ausencia de coiniador. Además este iniciador es incoloro, y los fotoproductos que se forman también lo son, por lo que no deja el material coloreado, una ventaja estética muy importante con respecto al sistema CQ/amina. También se determinó que los monómeros activados con DMPA alcanzan niveles de conversión adecuados para una concentración de iniciador similar a la de los sistemas activados con CQ/amina. Esto añadido a las ventajas mencionadas anteriormente, hace a la DMPA atractiva para ser usada como fotoiniciador de las resinas dentales.

Se estudió la reactividad de distintos monómeros metacrilato adecuados para la formulación de materiales dentales. Se determinó el orden de reactividad de los mismos: Bis-GMA/TEGDMA ~ Bis-EMA < UDEMA. Las diferencias en el comportamiento en la polimerización de los monómeros se deben a las distintas estructuras químicas de los grupos espaciadores que conectan a los grupos metacrilatos. El UDEMA es el monómero comparativamente más reactivo y alcanza el mayor grado de conversión



indistintamente de cual sea el sistema fotoiniciador. La mayor reactividad de este monómero puede explicarse mediante la formación de un radical en el nitrógeno del carbamato, lo cual incrementa la cantidad de sitios radicalarios reactivos.

La contracción de las resinas se estudió durante la polimerización mediante un sensor interferométrico tipo Fizeau. Se demostró que los cambios volumétricos que tienen lugar durante la polimerización dependen de la contracción química y de la expansión y contracción asociadas a los efectos térmicos resultantes de la alta exotermia de la reacción. Paralelamente, se analizó el efecto de la atenuación de la radiación a lo largo del espesor y de la evolución de la temperatura durante la polimerización sobre la conversión de monómero. De los resultados obtenidos se concluye que la temperatura de curado y la atenuación de la luz resultan en efectos contrapuestos. Esto es, que en muestras de distinto espesor, la conversión global de monómero puede ser la misma, a pesar de tener historias térmicas marcadamente diferentes.

Se estudiaron materiales preparados a partir de una carga inorgánica: Montmorillonita orgánicamente modificada. Se logró obtener suspensiones estables con 1, 2, 3 y 5 % p/p de arcilla en dos de los monómeros metacrilato utilizados en esta tesis. Se observó que dicha carga se encuentra intercalada y también formando agregados. La presencia de Montmorillonita no afecta la velocidad de polimerización ni el grado de conversión final de los monómeros estudiados. Sin embargo, no se observaron mejoras en las propiedades mecánicas, ni en las propiedades barreras de los materiales preparados.

Se encontró un método eficiente para la modificación superficial de partículas de sílica (Aerosil) con un silano comercial. Con el objetivo de aumentar la compatibilidad de las partículas con la matriz orgánica, se sintetizaron silanos de cadenas más larga. A través de los estudios reológicos se pudo determinar cual es el silano más conveniente a utilizar en la modificación de las partículas de manera de obtener suspensiones con alto contenido de carga y buena trabajabilidad. La formación de una capa de solvatación alrededor de las partículas de sílica depende de la capacidad de formar puentes de H de las partículas y de los monómeros. Cuando la superficie de la sílica es modificada con un silano, la capacidad de formar puente de H se ve disminuida. Dependiendo del tipo de silano con el que se modifique la superficie, la interacción con los diferentes monómeros también varía. El Bis-EMA tiene una baja capacidad de formar puente de H, por lo que la mejor interacción con la sílice modificada se logra, cuando el modificador es el MPS, el cual no puede formar puentes de H. En cambio, cuando la

superficie es modificada con silanos con capacidad de formar puentes de H, GDMAS, se logra mejor interacción con los monómeros UDEMA y BisTEG, los cuales si pueden formar puentes de H.

Se prepararon materiales compuestos, a partir de la resina BisTEG, partículas de Aerosil modificadas con silano y vidrio comercial de tamaño micrométrico. Los estudios de fotopolimerización demostraron que los materiales llegan a un alto grado de conversión, a pesar de la presencia de la carga. La caracterización mecánica de los materiales preparados demostró que, los valores de sus propiedades medidas en flexión y compresión son comparables con las de un material comercial que se ensayó a modo de comparación.

Se sintetizaron partículas híbridas orgánico-inorgánicas, mediante la técnica sol-gel. Se logró incorporar un alto porcentaje de estas partículas a los monómeros, debido a la gran compatibilidad de las mismas con la matriz orgánica. Se preparó un material compuesto con estas partículas y vidrio comercial, el cual presenta propiedades mecánicas, grado de conversión y contracción durante la polimerización comparables con una pasta comercial. La reducción en los valores de contracción se atribuye a que se incorporó una gran proporción de relleno (70 % en peso).

Apéndice 1: Actinometría Química

**Introducción.**

Según el "Glosario de términos utilizados en Fotoquímica", un actinómetro es un sistema químico o un dispositivo físico por el cual puede ser determinado el número de fotones en un haz de luz en forma integral o por unidad de tiempo. En un actinómetro químico (AQ) la conversión fotoquímica está directamente relacionada con el número de fotones absorbidos. La actinometría química se emplea en fotoquímica como un método relativamente simple y exacto para la medición de radiación, desde aproximadamente hace 50 años.

Debido a los recientes progresos en el desarrollo de detectores de radiación, semiconductores y equipos electrónicos, hay dispositivos físicos equipados con una lectura directa que se han vuelto cada vez más populares entre los fotoquímicos para la medida de la radiación. Por ejemplo, en el caso de irradiación de geometrías simples, con frecuencia se prefieren los dispositivos físicos a AQs porque son fáciles, rápidos y precisos. Sin embargo, estas excelentes propiedades son inherentes sólo a un pequeño número de radiómetros eléctricamente calibrados (ECR), los cuales están disponibles en unos pocos laboratorios equipados con alta tecnología. ECR son termopilas especiales o radiómetros piezoeléctricos, que pueden ser calibrados de manera absoluta por sustitución eléctrica sin necesidad de ningún estándar. Sin embargo, la mayoría de los detectores físicos, como las termopilas, piezoeléctricos o fotodiodos son sólo estándares secundarios, cuyas respuestas pueden estar sujetas a cambios. La sensibilidad de un piezoeléctrico puede disminuir con el uso debido a los daños en la superficie causados por la radiación de alta potencia. Lo mismo es válido para las termopilas. La sensibilidad espectral de los fotodiodos de silicio se puede alterar aun sin que estos se usen, sólo por envejecimiento. También ocurren daños visualmente imperceptible en los fotodiodos durante la exposición a niveles altos de radiación (generalmente más de 10 mW/cm<sup>2</sup>), resultando en una disminución irreversible de la sensibilidad y heterogeneidades graves en la superficie. En consecuencia, es muy recomendable la recalibración ocasional con un patrón de este tipo de detectores de radiación.

A diferencia de los detectores físicos, los AQs conducen a medidas precisas de la radiación absoluta, si se utilizan de acuerdo con los procedimientos recomendados. Se ha demostrado que estos AQs son reproducibles y no exigen ninguna recalibración.

#### Requisitos de un actinómetro químico.

Un actinómetro químico deberá cumplir los siguientes requisitos:

1. El sistema fotoquímico debe ser simple y estar bien estudiado. La fotoreacción deben ser reproducible en condiciones experimentales fácilmente controlables y bien definidas. Los rendimientos cuánticos para un gran número de longitudes de onda debe estar correctamente establecidos.
2. Los componentes químicos deben ser térmicamente estable para excluir complicaciones debido a reacciones oscuras.
3. Los métodos de análisis deben ser sencillos. Siempre se prefiere el análisis directo espectrofotométrico.
4. El sistema debe presentar gran sensibilidad.
5. El manejo del sistema fotoquímico y la evaluación del número de fotones absorbidos debe ser simple y directa.
6. Los reactivos actinométricos deben ser fáciles de sintetizar y purificar. Preferiblemente debe estar disponibles comercialmente.

Los AQs que se encuentran tabulados en la bibliografía deben cumplir con los requisitos mencionados anteriormente en diversos grados. Cada sistema particular tiene también sus desventajas y dependiendo de la experiencia fotoquímica prevista, es muy apropiado hacer una cuidadosa selección del actinómetro químico.

#### Campos de aplicación de la actinometría química

Es importante mencionar que los actinómetros químicos sólo cubren el rango de longitud de onda entre  $130 \text{ nm} \leq \lambda \leq 750 \text{ nm}$ .

En los experimentos fotoquímicos que implican geometrías de irradiación complejas, el uso de los AQs es la mejor estrategia a los efectos de medir la radiación absoluta con respecto a los dispositivos físicos. Y, en general, en los laboratorios con equipos poco sofisticado, pero donde los investigadores tienen experiencia en las técnicas de química, la actinometría química es el procedimiento estándar para la medida de la radiación.

Por otra parte, en los laboratorios donde se utilizan dispositivos físicos para las medidas de la radiación, se necesitan estándares para la calibración de sus detectores y los AQ son la primera opción para este procedimiento. Para los detectores con respuestas independientes de la longitud de onda, como las termopilas y los piezoeléctricos, la calibración con AQ es especialmente fácil, ya que la calibración en una sola longitud de onda es suficiente.

Las medidas de las energías del pulso láser se pueden hacer con piezoeléctricos. Con láseres de alta potencia, la mayoría de los AQs probablemente perderán precisión y sensibilidad debido a los múltiples procesos que ocurren cuando la densidad de fotones es alta. Sin embargo, si la linealidad de la lectura de los piezoeléctricos está garantizada, una calibración periódica con AQs a una potencia del láser reducida es una manera fácil de controlar la correcta medida de la potencia. Para este propósito se pueden utilizar los AQs que se han investigado para los altos flujos de fotones usando excitación láser.

#### Potenciales errores en actinometría química.

Una descripción detallada del sistema químico, las limitaciones y las posibles fuentes de errores para cada AQ deben ser explicitadas en todas las publicaciones donde se utilice la técnica. A continuación sólo se discuten aspectos generales.

##### 1. Índice de refracción

Para la determinación de la potencia de irradiación de un rayo, se debe realizar una corrección por las pérdidas por reflexión. Suponiendo que la radiación incidente golpea la superficie de la muestra en un ángulo recto, la pérdida por reflexión en el límite entre dos materiales de índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$  se puede calcular a través de la ley de Fresnel. Cuando se evaluaron distintos AQs en diferentes solventes, se determinó que el error cometido en el caso de omitir esta corrección es de a lo sumo el 0,4%.

##### 2. Temperatura.

La influencia de la variación de la temperatura se ha investigado sólo para un pequeño número de AQs. La temperatura puede influir en un sistema actinométrico a través de la dependencia del rendimiento cuántico, de la densidad de los solventes con la temperatura y de las posibles reacciones oscuras, competitivas.

Los rendimientos cuánticos fotoquímicos generalmente no dependen de la temperatura o sólo lo hacen ligeramente. Los cambios inducidos por la temperatura en

la densidad conducen a un cambio en la concentración y, en consecuencia, un cambio aparente en la conversión química. Este efecto puede ser fácilmente anulado por la medida de la conversión a la temperatura de calibración del AQ o por cálculos utilizando valores tabulados de la densidad. Sin embargo, grandes variaciones se pueden por la influencia de eventuales reacciones oscuras que podrían tener lugar con el cambio de temperatura. Por lo tanto, no es recomendable realizar medidas actinométricas a diferentes temperaturas de las tabuladas para cada AQ.

### 3. Absorción por fotoproductos.

Lo ideal sería que, en el rango de longitud de onda de un AQ en particular, los fotoproductos no deberían absorber. En este caso, un gran número de medidas actinométricas se pueden realizar. Pero si los fotoproductos absorben, esto conduce a una reducción en la conversión. Esta dificultad se debe tener muy en cuenta y se recomienda hacer una extrapolación de los datos cuando la conversión infinitamente baja.

### 4. Grado de absorción del actinómetro químico.

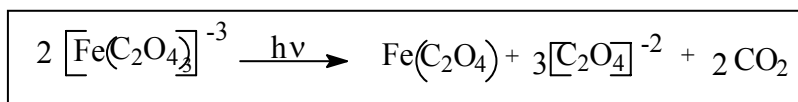
Algunos AQ están diseñados para la absorción incompleta de la luz. Esta disposición es particularmente ventajosa para el caso de los altos flujos de fotones, ya que el volumen irradiado puede ser grande, evitando así los problemas la falta de homogeneidad durante la fotorreacción. Dado que en este caso se introducen errores adicionales por reflexiones de la luz y son necesarias medidas de transmisión durante la irradiación, estos sistemas son desfavorables para medidas a niveles bajos de radiación.

Los AQs que exhiben absorción completa de la radiación permiten medidas convenientes y una fácil evaluación y son los preferidos. Cuando la absorbancia es alta la profundidad de penetración de la radiación es pequeña. Por lo tanto, a altos flujos de fotones, por ejemplo, de rayos láser, los problemas graves surgen por la falta de homogeneidad, que no se puede superar incluso con una agitación efectiva. Esta posible fuente de error no está suficientemente discutida en la literatura. Debido a que a altas absorbancia la fotorreacción se produce sólo en un volumen muy pequeño de reacción múltiples procesos fotónicos se puede esperar cuando los flujos de fotones son altos [1].

Con el objetivo de obtener los valores exactos de la intensidad emitida por las lámparas con las que cuenta el grupo de investigación de Materiales Dentales, se realizó la correspondiente caracterización por actinometría química.

## 2. Descripción de la técnica.

La intensidad de una fuente de luz puede ser medida por un fotómetro, por bioensayos o por actinometría química. La actinometría es un método químico para contar fotones emitidos por la luz de determinada longitud de onda (monocromática) que consiste en la absorción de dichos fotones por un actinómetro químico de eficiencia cuántica conocida. El ferrioxalato de potasio es el actinómetro más común que se usa en la región UV y visible por su alta sensibilidad, fácil operación y versatilidad en un amplio rango de longitudes de onda. Cuando una solución de ferrioxalato es expuesta a longitudes de onda menores a 490 nm, los iones de ferrioxalato se fotodescomponen según la siguiente reacción [2]:



La cantidad de catión ferroso producido se mide por espectrofotometría, por determinación del complejo del catión con 1,10-fenantrolina a 510 nm. El catión férrico aparentemente solo forma un complejo muy débil con la 1,10-fenantrolina y este complejo es transparente a 510 nm [3, 4, 5]. La fotorreducción del ferrioxalato de potasio como actinómetro químico para determinar flujos de radiación incidente, así como los rendimientos cuánticos del sistema, fue desarrollada por Parker y sus colaboradores en 1956 [4].

### Ventajas del uso de este actinómetro.

1. Es fácil y rápido para usar.
2. No depende de un gran número de lecturas diferentes para determinar la cantidad de conversión.
3. Los rendimientos cuánticos están correctamente tabulados.
4. Puede usarse en la región azul del espectro visible.
5. No es necesario agitación.
6. El oxígeno no debe ser excluido.
7. Los rendimientos cuánticos son relativamente insensibles a la longitud de onda, concentración, temperatura y a la intensidad de la luz.

### Desventajas del uso de este actinómetro.

1. Se requieren tiempos de irradiación muy cortos para consumir una cantidad considerable del actinómetro. Por lo tanto, este actinómetro debería emplearse en el caso de que la intensidad de la luz no varíe mucho, y las medidas deberían hacerse en intervalos de tiempo cortos y luego puede interpolarse a tiempos más largos.
2. Debido a su alta absorción, incluso en la región visible, el filtrado de la luz, en el caso de ser necesario, debe ser hecho correctamente o se tendrán que hacer tediosas correcciones.
3. El índice de refracción del agua puede ser considerablemente diferente al de un solvente orgánico. Esto puede causar errores significativos.

### Preparación de las soluciones.

Se prepararon dos soluciones de sulfato férrico, de concentraciones diferentes, ya que dependiendo de la longitud de onda la lámpara a caracterizar será la solución que se debe usar. Ambas soluciones se titularon con un estándar de EDTA usando tiocianato de potasio como indicador. También se prepararon dos soluciones estándar de oxalato de potasio, de tal manera que su molaridad sea seis veces la de las respectivas soluciones de Fe (III). En el momento de realizar la medida se prepara la solución del actinómetro: en un matraz de 100 ml se agregan 5 ml de la solución de Fe (III) y 5 ml de la solución de oxalato, y se lleva a volumen con agua bidestilada. Las soluciones stocks de hierro y oxalato pueden conservarse indefinidamente, pero la solución de actinómetro solo dura aproximadamente un mes.

### Medida de las intensidades

Se pipetea dentro del recipiente de reacción 3 ml de la solución de actinómetro. Se irradia por el periodo de tiempo apropiado, el cual se determina experimentalmente, de manera que la absorbancia caiga dentro del rango de medida confiable en el espectrofotómetro: 0,2-0,8. La solución irradiada se agita vigorosamente y se toma una alícuota de 1 ml, la cual se coloca en un matraz de 10 ml; en dicho matraz se agregan 2 ml de una solución 0,2 % de 1,10-fenantrolina, 1 ml de buffer acetato de sodio, y se lleva a volumen con agua bidestilada. El blanco se prepara de la misma manera, pero con 1 ml de la solución del actinómetro no irradiada. Se toman las medidas de absorbancia a 510 nm, luego de una hora de preparado el complejo. Se debe controlar



que la absorbancia del blanco no cambie en el tiempo, y sea menor de 0.06, de lo contrario se debe preparar una nueva solución de actinómetro.

#### Calculo de la intensidad de la luz.

De las tablas de bibliografía [4] se selecciona el rendimiento cuántico de producción del catión ferroso, dependiendo de la concentración de la solución utilizada y de la longitud de onda de la lámpara. Usando la absorbancia, se calcula la intensidad de la luz usando la siguiente fórmula:

$$I(\text{einsteins} / \text{min}) = \frac{AV_2V_3}{\varepsilon d \Phi_\lambda t V_1}$$

Donde:

A=Absorbancia a 510 nm de la solución de actinómetro irradiada corregida por la absorción del blanco.

d= Longitud del camino óptico de la celda usada para la medida de A.

$\varepsilon$ = Coeficiente de extinción del complejo de Fe (II) con 1,10-fenantrolina a 510 nm = 1,11 L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>.

$\Phi_\lambda$  = Rendimiento cuántico de la producción de Fe (II) a la longitud de onda de la luz usada.

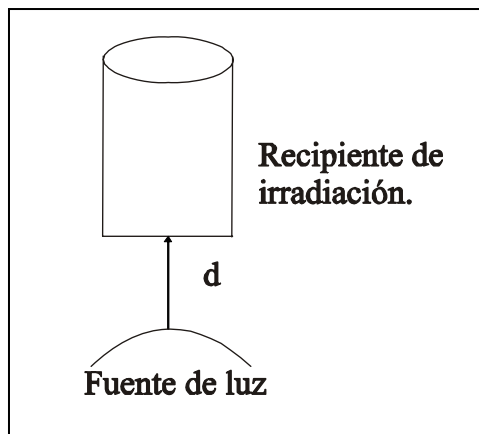
V<sub>1</sub>= Volumen en ml de la alícuota de solución de actinómetro irradiada que se compleja.

V<sub>2</sub> = Volumen en L de la solución de actinómetro irradiada.

V<sub>3</sub> = Volumen en ml de matraz utilizado para preparar el complejo (10 ml).

t = tiempo de irradiación en minutos.

Se realizaron también medidas de intensidad de la luz que atraviesa dos tipos de geometrías, para determinadas lámparas y potencias. Esto se realizó colocando en el fondo del recipiente de irradiación una goma negra con la geometría requerida e irradiando a través de ella. Las geometrías fueron un círculo de 1 cm de diámetro (área 0,785 cm<sup>2</sup>) y un rectángulo de (2 cm<sup>2</sup>). Esto permite calcular la irradiancia de las lámparas para una geometría determinada. También se realizaron medidas a distintas distancias (d) del fondo del recipiente de irradiación, para una de las lámparas UV (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema del dispositivo para medir la intensidad de la luz a una distancia  $d$  del fondo del recipiente de irradiación.

### **3. Resultados obtenidos de la caracterización de las lámparas.**

En esta tesis, se utilizó el método para caracterizar lámparas de  $\lambda = 470$  nm (visible),  $\lambda = 365$  nm,  $\lambda = 375$  nm y  $\lambda = 390$  nm (ultravioleta), para lo cual se utilizaron dos concentraciones diferentes de ferrioxalato, siguiendo las modificaciones de la técnica original [5]. Cabe mencionar que las lámparas de ensamblado casero cuentan con un interruptor para selección de intensidad, por lo que esto también se muestra en las tablas de los resultados.

El mayor inconveniente que se presenta en la utilización de esta técnica es que el actinómetro se descompone con la luz natural, por lo que se tomó la precaución de trabajar en cuarto rojo. Las medidas de absorbancia se tomaron en un espectrofotómetro con arreglo de diodos, Agilent 8453, todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) bajo atmósfera de aire, se utilizaron celdas de plástico descartables, de 1 cm x 1 cm x 3 cm.

En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos para las dos concentraciones y todas las intensidades medidas.

**Actinometría: Ferrioxalato 0.15 M,  $\lambda = 470$  nm**

Lámpara	Tiempo	Potencia teórica	Geometría	Medida (einst/sg)	Intensidad (mW)	Irradiancia (mW/cm <sup>2</sup> )
LED (1)	80 s	W1	-	$3.29 \cdot 10^{-8}$	8.3	-
LED (1)	40 s	W2	-	$7.7 \cdot 10^{-8}$	19.5	-
LED (1)	40 s	W3	-	$1.16 \cdot 10^{-7}$	29.5	-
LED (1)	40 s	W3	Circular	$2.30 \cdot 10^{-8}$	5.8	7.4
LED (1)	40 s	W3	Rect.	$2.60 \cdot 10^{-8}$	7.8	3.9
Ultraled (2)	10 s	W1	-	$4.63 \cdot 10^{-7}$	117	-
Ultraled (2)	10 s	W5	-	$1.36 \cdot 10^{-6}$	343.9	-
Ultraled (2)	10 s	W10	-	$5.46 \cdot 10^{-5}$	427.5	-
Ultralume (3)	10 s	-	-	$2.04 \cdot 10^{-6}$	517.6	-
Ultralume (3)	10 s	-	Circular	$1.15 \cdot 10^{-6}$	290.5	370
Valo (4)	2 s	-	-	$2.71 \cdot 10^{-6}$	686.9	-
Valo (4)	2 s	-	Circular	$2.36 \cdot 10^{-6}$	599.0	763
Valo (4)	2 s	-	Rect.	$2.30 \cdot 10^{-6}$	583.1	291.6

**Tabla 1.** Resultados de la actinometría para las lámpara de emisión en el visible. LED (Light Emitting Diode): OTLH'-0090-BU, Optotech. Inc. de construcción casera. Ultraled: LED de intensidad variable y para uso continuo, de construcción casera. Ultralume, Ultradent: lámpara comercial utilizada por los odontólogos. Valo: lámpara comercial, muy nueva en el mercado y de muy alta intensidad.

**Actinometría: Ferrioxalato 0.02 M, lámparas UV.**

El grupo de investigación en Materiales Dentales cuenta con varias lámparas UV, todos de construcción caseras, por lo que en la tabla se listan según la longitud de onda a la que emiten.

Lámpara	Tiempo	Potencia teórica	Geometría	Medida (einst/sg)	Intensidad (mW)	Irradiancia (mW/cm <sup>2</sup> )
365	10 s	W1	-	$2.69 \cdot 10^{-7}$	88.0	-
365	5 s	W2	-	$4.73 \cdot 10^{-7}$	154.6	-
365	5 s	W3	-	$6.11 \cdot 10^{-7}$	199.9	-
365	5 s	W3	Circular	$4.22 \cdot 10^{-7}$	138.2	176.0
365	5 s	W3	Rectangular	$4.30 \cdot 10^{-7}$	140.6	70.3
375	10 s	W1	-	$2.22 \cdot 10^{-7}$	70.6	-
375	5 s	W2	-	$4.24 \cdot 10^{-7}$	134.8	-
375	5 s	W3	-	$5.69 \cdot 10^{-7}$	181.0	-
375	5 s	W3	Circular	$3.49 \cdot 10^{-7}$	110.9	141.3
375	5 s	W3	Rectangular	$3.42 \cdot 10^{-7}$	108.8	54.4
390	40 sg	W1	-	$8.21 \cdot 10^{-8}$	25.1	-
390	20 sg	W2	-	$1.84 \cdot 10^{-7}$	56.2	-
390	10 sg	W3	-	$2.98 \cdot 10^{-7}$	91.3	-
390	40 sg	W1	Distancia 5cm	$1.23 \cdot 10^{-8}$	3.8	-
390	40 sg	W1	Distancia 10 cm	$3.48 \cdot 10^{-9}$	1.1	-

**Tabla 2.** Resultados de la actinometría para las lámpara de emisión en el UV.

**Referencias**

1. H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt; Chemical Actinometry; International Union of Pure and Applied Chemistry; 1989, Vol 61, pp 187-210.
2. Y. Quan, S. O. Pehkonen, M. B. Ray; Evaluation of different lamp emission models using novel application of Potassium Ferrioxalate actinometry; Industrial and Engineering Chemistry Research; 2004, Vol 43, 948-955.
3. J. Lee, H. H. Seliger; Quantum yield of the Ferrioxalate actinometer; The Journal of Chemical Physics; 1964, Vol 40, 519-523.
4. C.G. Hatchard and C. A. Parker "A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer". Proc. Roy. Soc. 1956, Vol A235, pp 518-536.
5. Handbook of Photochemistry de S. L. Murov, I. Carmichael y G. L. Hug 2nd ed., 1993, Marcel Dekker , Inc. New York.