



CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C.

Posgrado en materiales poliméricos

Efecto de la incorporación de nanoarcillas sobre las propiedades de materiales compuestos dentales

Tesis que presenta

Juan José Encalada Alayola

En opción al título de

Maestro en Ciencias

Materiales Poliméricos

Directores de tesis:

Dr. José Manuel Cervantes Uc

Dra. Yaymarilis Veranes Pantoja

Mérida, Yucatán, Diciembre de 2017

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Juan Encalada

Juan José Encalada Alayola

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Juan Encalada y Nidia Alayola por brindarme siempre su apoyo incondicional.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. (CICY) y al Centro de Biomateriales (BIOMAT) de la Universidad de La Habana, Cuba, por permitirme realizar este proyecto dentro de sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (No. 589281) para poder realizar mis estudios de maestría, así como la Beca Mixta para movilidad al extranjero (No. 291212).

A mis directores de tesis, el Dr. José Manuel Cervantes Uc y la Dra. Yaymarilis Veranes Pantoja por el asesoramiento y el apoyo brindado durante este trabajo.

A mis tutores de tesis el Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y el Dr. Ricardo Peñaloza Cuevas por sus revisiones y aportaciones a la tesis.

Al Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez y al Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón por la donación de las nanoarcillas.

Al Dr. Wilberth Antonio Herrera Kao y al Q.I. Santiago Duarte Aranda por su apoyo en la caracterización de mis materiales.

Los análisis por difracción de rayos X se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (Financiado por Fomix-Yucatán y Conacyt), Cinvestav-IPN, Unidad Mérida. Agradecemos a la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO y al M.C. Daniel Aguilar Treviño por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas.

A mis compañeros de la Unidad de Materiales (CICY) y a mis compañeras del Centro de Biomateriales (BIOMAT) por su apoyo brindado durante este proyecto.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES.....	3
JUSTIFICACIÓN	6
OBJETIVOS	7
HIPÓTESIS	8
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	9
1.1 Materiales para la restauración dental.....	9
1.1.1 Amalgamas	9
1.1.2 Cementos de ionómero de vidrio.....	10
1.1.3 Resinas compuestas	11
1.2 Nanocompuestos de polímero-arcilla	15
1.2.1 Nanocompuestos.....	15
1.2.2 Minerales de arcilla	16
1.2.3 Tipos de nanocompuestos.....	20
CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL	22
2.1 Materiales	22
2.2 Purificación de la arcilla paligorskita	23
2.3 Silanización de las nanoarcillas.....	23
2.4 Caracterización de las nanoarcillas.....	24
2.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	24
2.4.2 Microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX)	24
2.4.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	25
2.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	25
2.4.5 Difracción de rayos X (XRD)	25
2.4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	25
2.5 Preparación de los materiales compuestos.....	26
2.6 Elaboración de las muestras de ensayo.....	27
2.7 Caracterización de los materiales compuestos	28
2.7.1 Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	28

2.7.2	Análisis termogravimétrico (TGA)	29
2.7.3	Temperatura de transición vítrea (Tg)	29
2.7.4	Ensayos mecánicos a compresión	29
2.7.5	Ensayos mecánicos a flexión	29
2.7.6	Profundidad de curado.....	30
2.7.7	Absorción y solubilidad en agua.....	30
2.8	Análisis estadístico.....	31
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		32
3.1	Funcionalización de la montmorillonita	32
3.1.1	Microscopia electrónica de barrido.....	32
3.1.2	Microanálisis por energía dispersiva de rayos X	32
3.1.3	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	33
3.1.4	Análisis termogravimétrico	35
3.1.5	Difracción de rayos X.....	36
3.1.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	37
3.2	Funcionalización de la paligorskita	39
3.2.1	Microscopia electrónica de barrido.....	39
3.2.2	Microanálisis por energía dispersiva de rayos X	40
3.2.3	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	41
3.2.4	Análisis termogravimétrico	42
3.2.5	Difracción de rayos X.....	43
3.2.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	44
3.3	Resinas compuestas elaboradas con montmorillonita.....	46
3.3.1	Apariencia.....	46
3.3.2	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	46
3.3.3	Análisis termogravimétrico	48
3.3.4	Temperatura de transición vítrea (Tg)	51
3.3.5	Ensayos mecánicos a flexión	52
3.3.6	Análisis por SEM de las superficies de fractura de las resinas dentales	53
3.3.7	Ensayos mecánicos a compresión	54
3.3.8	Profundidad de curado.....	55

3.3.9	Absorción y solubilidad en agua.....	56
3.4	Resinas compuestas elaboradas con paligorskita	58
3.4.1	Apariencia.....	58
3.4.2	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	58
3.4.3	Análisis termogravimétrico	59
3.4.4	Temperaturas de transición vítrea (Tg).....	61
3.4.5	Ensayos mecánicos a flexión	62
3.4.6	Análisis por SEM de las superficies de fractura de las resinas dentales	63
3.4.7	Ensayos mecánicos a compresión	64
3.4.8	Profundidad de curado.....	65
3.4.9	Absorción y solubilidad en agua.....	66
	CONCLUSIONES.....	68
	RECOMENDACIONES	69
	REFERENCIAS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de una restauración con amalgama [20].	9
Figura 1.2 Esquema de una restauración con cemento de ionómero [25].	10
Figura 1.3 Esquema de una restauración con resinas compuestas [29].	12
Figura 1.4 Estructuras químicas de los monómeros utilizados en la elaboración de composites dentales comerciales.	12
Figura 1.5 Mecanismo de reacción del par canforquinona/amina.	14
Figura 1.6 Tipos de nanopartículas.	16
Figura 1.7 Unidades estructurales de los minerales de arcilla.	17
Figura 1.8 Estructura cristalina de la montmorillonita.	19
Figura 1.9 Estructura cristalina de la paligorskita.	20
Figura 1.10 Tipos de nanocompuestos: a) microcompuesto convencional; b) nanocompuestos intercalado y c) nanocompuesto exfoliado.	21
Figura 2.1 Estructuras químicas de los monómeros.	23
Figura 2.2 Estructura química del MPS.	24
Figura 3.1 Micrografías de SEM de las nanoarcillas (a-b) MMT y (c-d) MMT-MPS.	32
Figura 3.2 Espectros de FTIR de las nanoarcillas (a) MMT y (b) MMT-MPS.	34
Figura 3.3 Esquema de la funcionalización de MMT con MPS.	35
Figura 3.4 Curvas de (a) TGA y (b) DTGA de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS.	36
Figura 3.5 Patrones de XRD de las nanoarcillas (a) MMT y (b) MMT-MPS.	37
Figura 3.6 Espectros de XPS de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS: (a) espectro de reconocimiento; (b) espectro de alta resolución de C 1s; (b) espectro de alta resolución de O 1s y (d) espectro de alta resolución de Si 2p.	38
Figura 3.7 Micrografías de SEM de las nanoarcillas (a-b) PAL y (c-d) PAL-MPS.	39
Figura 3.8 Fibras individuales de paligorskita: (a) sin tratamiento y (b) tratadas con silano.	40
Figura 3.9 Espectros de FTIR de las nanoarcillas (a) PAL y (b) PAL-MPS.	42
Figura 3.10 Curvas de (a) TGA y (b) DTGA de las nanoarcillas PAL y PAL-MPS.	43
Figura 3.11 Patrones de XRD de las nanoarcillas (a) PAL y (b) PAL-MPS.	44
Figura 3.12 Espectros de XPS de las nanoarcillas PAL y PAL-MPS: (a) espectro de reconocimiento; (b) espectro de alta resolución de C 1s; (b) espectro de alta resolución de O 1s y (d) espectro de alta resolución de Si 2p.	45
Figura 3.13 Apariencia física de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.	46
Figura 3.14 Espectros de FTIR de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de MMT y (c) resinas compuestas de MMT-MPS.	47
Figura 3.15 Termogramas de TGA de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de MMT y (c) resinas compuestas de MMT-MPS.	49
Figura 3.16 Curvas de DTGA de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de MMT y (c) resinas compuestas de MMT-MPS.	50

Figura 3.17 Productos liberados durante la descomposición del copolímero Bis-GMA/TEEGDMA [80].	50
Figura 3.18 (a) Resistencia y (b) módulo a flexión de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.....	53
Figura 3.19 Superficies de fractura de: (a) resina Bis-GMA/TEEGDMA; (b-c) resina compuesta de MMT y (c) resina compuesta de MMT-MPS.....	54
Figura 3.20 (a) Resistencia y (b) módulo a compresión de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.	55
Figura 3.21 (a) Absorción y (b) solubilidad de las resinas compuestas preparadas con nanoarcillas de MMT y MMT-MPS.	57
Figura 3.22 Hidrólisis de los grupos metoxi del MPS.	57
Figura 3.23 Apariencia física de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.	58
Figura 3.24 Espectros de FTIR de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de PAL y (c) resinas compuestas de PAL-MPS.....	59
Figura 3.25 Termogramas de TGA de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de PAL y (c) resinas compuestas de PAL-MPS.....	60
Figura 3.26 Curvas de DTGA de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de PAL y (c) resinas compuestas de PAL-MPS.....	61
Figura 3.27 (a) Resistencia y (b) módulo a flexión de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.	63
Figura 3.28 Superficies de fractura de: (a) resina Bis-GMA/TEEGDMA; (b-c) resina compuesta de PAL y (c) resina compuesta de PAL-MPS.	64
Figura 3.29 (a) Resistencia y (b) módulo a compresión de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.....	65
Figura 3.30 (a) Absorción y (b) solubilidad de las resinas compuestas preparadas con nanoarcillas de PAL y PAL-MPS.	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación de los minerales de arcilla a partir de sus capas T y O.	18
Tabla 2.1 Propiedades de la montmorillonita comercial.	23
Tabla 2.2 Nomenclatura de las resinas dentales experimentales.	26
Tabla 3.1 Resultados del análisis de elementos de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS determinados por EDX.	33
Tabla 3.2 Resultados del análisis cuantitativo de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS determinados por XPS.	39
Tabla 3.3 Resultados del análisis de elementos de las nanoarcillas PAL y PAL-MPS determinados por EDX.	41
Tabla 3.4 Resultados del análisis cuantitativo de las nanoarcillas PAL y PAL-MPS determinados por XPS.	45
Tabla 3.5 Temperaturas de transición vítrea de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.	52
Tabla 3.6 Profundidades de curado de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.	56
Tabla 3.7 Temperaturas de transición vítrea de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.	62
Tabla 3.8 Profundidades de curado de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.	66

LISTA DE ABREVIATURAS

Bis-GMA: Bisfenol A-diglicidil metacrilato

Bis-EMA: Bisfenol A-dimetacrilato etoxilado

Bis-DMA: Bisfenol A-dimetacrilato

TEGDMA: Dimetacrilato de trietilenglicol

TEEGDMA: Dimetacrilato de tetraetilenglicol

UDMA: Dimetacrilato de uretano

HEMA: Metacrilato de 2-hidroxietilo

CQ: Canforquinona

DMAEMA: Metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo

MPS: Metacriloxypropiltrimetoxisilano

MMT: Montmorillonita

PAL: Paligorskita/Atapulgita

SEM: Microscopia electrónica de barrido

EDS: Espectrometría de dispersión de energía

EDX: Microanálisis por dispersión de energía de rayos X

FTIR: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

TGA: Análisis termogravimétrico

XRD: Difracción de rayos X

XPS: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

DMA: Análisis dinámico-mecánico

RESUMEN

En el presente trabajo se modificaron dos tipos diferentes de nanoarcillas: montmorillonita (MMT) y paligorskita (PAL) con un agente de acoplamiento tipo silano. Las arcillas y organoarcillas obtenidas fueron caracterizadas por Microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS). Se estudió el efecto de la concentración (2, 4, 6, 8 y 10 % p/p) de estas nanoarcillas sobre las propiedades mecánicas a compresión y flexión de materiales compuestos dentales. Además, se realizaron pruebas de profundidad de curado, absorción y solubilidad en agua, según lo establecido en la norma dental ISO 4049. Los resultados de EDX, FTIR, TGA y XPS confirmaron el injerto del silano en estas nanoarcillas. En el caso de las propiedades mecánicas, se observó un incremento en las resistencias de flexión y compresión al incorporar arcillas silanizadas en comparación a las resinas compuestas con arcillas sin silanizar. En las pruebas de profundidad de curado, absorción y solubilidad en agua, únicamente las resinas compuestas con arcillas silanizadas cumplieron con lo establecido por la norma ISO 4049.

ABSTRACT

In the present work, two different types of nanoclays were modified with a silane coupling agent: montmorillonite (MMT) and palygorskite (PAL). Both, clays and organoclays were characterized through Energy Dispersive X-ray Microanalysis (EDX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The effect of the nanoclays concentration (2, 4, 6, 8 and 10% w/w) on the compression and bending properties of dental composite materials was studied. In addition, depth of cure, water absorption and solubility tests were carried out according to ISO 4049 standard. EDX, FTIR, TGA and XPS results confirmed that the silane coupling agent was grafted onto nanoclays. Composite resins prepared with silanized clays exhibited higher flexural and compressive strength than those obtained in composite resins prepared with non-silanized clays. Results on depth of cure, and water absorption and solubility demonstrated that only the composite resins with silanized clays fulfill with the requirements of ISO 4049 standard.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos para uso dental, también conocidos en el área de odontología como resinas compuestas o composites dentales, son materiales que se emplean en la restauración del tejido dental dañado y, tienen tres componentes principales: una matriz orgánica, formada a partir de una mezcla de monómeros acrílicos; un relleno o carga mineral, que consiste en partículas inorgánicas obtenidas de la molienda, trituración o pulverizado de minerales como el cuarzo y; un agente de acoplamiento, que une químicamente las partículas inorgánicas a la matriz [1, 2].

Aunque estos materiales ofrecen ventajas como la conservación de tejido dental sano, coloración similar a la del diente y refuerzo a la estructura dental, las formulaciones comerciales aún presentan algunas desventajas como: alta contracción al polimerizar y baja resistencia a la abrasión. Para tratar de solucionar este problema en los composites comerciales, se ha ido disminuyendo continuamente el tamaño de las partículas inorgánicas incorporadas a la matriz, de lo convencional (macrorellenos) a los microrellenos y, más recientemente a los nanorellenos (nanopartículas) [1, 3]. Entre las partículas de tamaño nanométrico que se han utilizado, las arcillas de diferente tipo han demostrado mejorar el rendimiento mecánico de los composites dentales, cuando éstas se añaden en concentraciones relativamente pequeñas. Los mejores resultados se han observado cuando se consigue dispersar esta carga hasta obtener partículas individuales en la matriz polimérica [4-10].

La montmorillonita es uno de los minerales de arcilla más empleados en la elaboración de nanocompuestos de polímero-arcilla y ha sido ampliamente utilizada en la elaboración de resinas dentales [4, 6, 9]. Debido a su naturaleza hidrofílica, resulta difícil dispersar las partículas de la montmorillonita a nivel nanométrico en matrices poliméricas, las cuales presentan generalmente una naturaleza química diferente (hidrofóbica). Es por esto que la montmorillonita es modificada con compuestos orgánicos que reducen el carácter hidrofílico de sus partículas.

El método más empleado para modificar a la montmorillonita es por medio de reacciones de intercambio catiónico con sales de amonio cuaternario. Sin embargo, aunque este tipo de modificación facilita la dispersión de las partículas de montmorillonita, no proporciona una unión química eficiente entre la arcilla y el polímero. Por esta razón, la superficie de la arcilla se modifica con un agente capaz de reaccionar y formar un enlace químico con los grupos reactivos (Si-OH) localizados en los bordes de la arcilla. Ejemplos de estos agentes de unión o de acoplamiento, son los silanos y, entre éstos, el metacriloxipropiltrimetoxisilano es el más empleado en la industria dental [11].

Otro tipo de arcilla utilizada para elaborar composites dentales, aunque menos estudiada, es la paligorskita [7, 8, 10]. Esta arcilla se diferencia de la montmorillonita en que sus partículas tienen forma fibrilar y no laminar. Esta característica podría facilitar la dispersión de la paligorskita en matrices poliméricas, obteniéndose así mejores propiedades mecánicas. Además, la paligorskita también contiene una gran cantidad de grupos Si-OH en su superficie que pueden reaccionar con diversos agentes de acoplamiento de tipo silano.

Con la finalidad de hacer más entendible el trabajo desarrollado, la presente tesis ha sido dividida en tres capítulos. En el primer capítulo se presentan algunos conceptos necesarios para entender el contenido de la tesis, como las definiciones sobre los materiales de restauración dental y de las nanoarcillas. Las metodologías que se utilizaron para la elaboración de las organoarcillas y para la preparación de las resinas dentales, son presentadas en el capítulo 2. En el mismo capítulo se presentan las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales. En el capítulo final, se muestran los resultados obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización utilizadas, así como la discusión correspondiente a cada uno de ellos. Posteriormente, se presentan las conclusiones a las que se llegaron en este trabajo, algunas recomendaciones para trabajos futuros y las referencias bibliográficas utilizadas.

ANTECEDENTES

La diferencia entre la naturaleza química de las arcillas y la de los polímeros que se utilizan en odontología, conduce a problemas durante la elaboración de los composites dentales así como durante su desempeño mecánico *in vivo*, debido a la incompatibilidad entre ambos. La incorporación de arcillas en su estado prístino termina por producir sistemas altamente heterogéneos, debido a la pobre afinidad química entre los componentes orgánicos e inorgánicos. Por tal motivo, la modificación de las arcillas, antes de su incorporación a las resinas, resulta importante para la obtención de materiales dentales con un buen desempeño mecánico. Estas modificaciones tienen como finalidad mejorar la compatibilidad de la arcilla con la resina y, facilitar la dispersión de las partículas individuales. El mineral de arcilla que más se ha utilizado para la elaboración de resinas compuestas dentales es la montmorillonita. Sin embargo, a pesar de las ventajas que puede proporcionar la incorporación de arcillas silanizada a los composites, la mayoría de las organoarcillas comerciales y las elaboradas experimentalmente para preparar composites dentales, han sido modificadas con surfactantes catiónicos [4, 6, 9, 12, 13].

Mahmoodian *et al.*, evaluaron las propiedades mecánicas a flexión y tensión diametral, de tres tipos de resinas fotopolimerizables de Bis-GMA/TEGDMA reforzadas con arcillas comerciales de montmorillonita: Cloisite® Na⁺, Cloisite® 30B y Cloisite® 93A (de Texas, Estados Unidos), a varias concentraciones (0, 1, 3, 5 y 10% en peso). Los valores de resistencia y módulo a flexión más bajos fueron observados en la resina compuesta que contenía Cloisite Na⁺ (arcilla sin modificar); incluso se observaron propiedades mecánicas inferiores a la resina sin arcilla. Asimismo, se observó un comportamiento similar en las pruebas a tensión diametral. Los análisis de difracción de rayos X (XRD) revelaron que el espacio interlaminar de la arcilla Cloisite® Na⁺ dentro de la resina se mantuvo sin cambios, provocando la aglomeración de las partículas y por lo tanto, un bajo desempeño mecánico del material. Por otra parte, los mejores resultados se obtuvieron en los materiales elaborados con la arcilla Cloisite® 30B [6].

Mucci *et al.*, evaluaron la resistencia y el módulo a compresión de dos tipos de resinas que contenían como relleno partículas de una organoarcilla comercial (Claytone® APA de Wesel, Alemania), en concentraciones de 0, 1, 3 y 5% en peso. Ambas resinas fueron elaboradas sin utilizar un segundo monómero como diluyente (método usualmente empleado para disminuir la viscosidad del monómero base); la primera se elaboró utilizando como monómero base el Bis-GMA, mientras que en la segunda se utilizó el UDMA. Los resultados de las pruebas mecánicas revelaron que la presencia de la arcilla no tiene un efecto importante sobre la resistencia y el módulo a compresión de las resinas. Por otra parte, las imágenes de TEM revelaron la aglomeración de las partículas en todas las formulaciones [9].

Paiva *et al.*, compararon el efecto de la adición de nanopartículas de montmorillonita (Cloisite® 10A) y de sílice pirogénica silanizada (Aerosil® OX-50 de Essen, Alemania) sobre las propiedades de dureza Knoop y flexión en resinas de Bis-GMA/TEGDMA. Las arcillas fueron incorporadas a la resina en concentraciones elevadas: 50, 60 y 70% en peso. Así, en las pruebas de resistencia a la flexión, se observó que los materiales que contenían montmorillonita presentaron valores inferiores en comparación con los materiales que contenían Aerosil® OX-50. En cuanto a los módulos de elasticidad y las pruebas de dureza Knoop, las resinas con ambos tipos de partículas mostraron valores similares [13].

Menezes *et al.*, estudiaron las propiedades a flexión y tensión de resinas dentales, incorporando cargas inorgánicas de dos tipos de montmorillonita comercial: Dellite® 67G y Viscogel® B8 (ambas arcillas modificadas con sales de amonio y de Livorno, Italia), en concentraciones de 0.2, 0.5, 1 y 1.5% en peso. Los resultados mostraron que la incorporación de ambas arcillas mejoró significativamente el desempeño mecánico de los composites. Los mejores resultados se observaron en los sistemas que contenían la concentración más baja de relleno [4].

Por otra parte, son pocos los trabajos realizados hasta el momento donde se ha utilizado paligorskita para elaborar resinas dentales. De hecho, de la revisión bibliográfica realizada solo se encontraron los trabajos de Tian *et al.*, quienes estudiaron el efecto de la

incorporación de partículas de paligorskita silanizada simultáneamente con otros rellenos (vidrios o nylon 6) sobre las propiedades mecánicas a flexión y de fractura de resinas de Bis-GMA/TEGDMA; los mejores resultados de resistencia a la flexión se obtuvieron al incorporar el sistema PAL/vidrio (133 Mpa) en la resina de Bis-GMA/TEGDMA [7, 8, 10].

Así, con base en las mejoras de las propiedades mecánicas, observadas en algunas resinas al incorporar la nanoarcilla MMT en su formulación y, debido a la poca información sobre el efecto de incorporar nanoarcillas de PAL en las propiedades de las resinas compuestas de Bis-GMA/TEGDMA, se decidió realizar un estudio profundo del efecto que produce la adición de éstas dos nanoarcillas, tratadas y sin tratar con un agente de acoplamiento de tipo silano, sobre las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de resinas compuestas dentales.

JUSTIFICACIÓN

Aunque el uso de nanoarcillas, como la montmorillonita, para la elaboración de resinas compuestas dentales no es nuevo, la mayoría de los trabajos que se han realizado hasta el momento emplean montmorillonitas modificadas únicamente con tensoactivos (en particular, sales de amonio). Hasta donde se sabe, no existen trabajos en la literatura donde se utilice una montmorillonita modificada con un tensoactivo y luego con un agente de acoplamiento para la elaboración de resinas compuestas dentales. Por un lado, la modificación de la montmorillonita con tensoactivos puede aumentar la separación de las partículas individuales de la arcilla, lo que facilitaría la exfoliación de las mismas y, por otro, las arcillas modificadas con silanos pueden formar un enlace químico fuerte que mejore la transmisión de los esfuerzos de la matriz al relleno. La adición de una montmorillonita modificada con estas dos moléculas (tensoactivo y silano) a una resina dental, podría mejorar considerablemente las propiedades de la resina compuesta final.

Por otra parte, en la literatura existen muy pocos reportes sobre el uso de nanoarcillas de paligorskita para la elaboración de composites dentales. Hasta este momento, todos los trabajos reportados han sido realizados por los mismos autores y las investigaciones realizadas por ellos se han limitado a estudiar únicamente las propiedades mecánicas a flexión de los composites [7, 8, 10]. Por lo tanto, resulta de gran interés realizar un estudio más profundo de la influencia de esta nanoarcilla sobre otras propiedades de composites dentales, como por ejemplo: resistencia a la compresión, estabilidad térmica, capacidad de absorción y solubilidad en agua, etc.

Además de lo anterior, el potencial uso de la paligorskita en la formulación de resinas dentales puede proporcionar valor agregado a estos minerales, los cuáles se encuentran de manera considerable en el subsuelo del sur del estado de Yucatán, detonando así la economía de esta zona que posee un bajo grado de desarrollo.

OBJETIVOS

Objetivo principal

Desarrollar y caracterizar nuevos materiales compuestos fotopolimerizables de Bis-GMA y TEEGDMA, reforzados con nanoarcillas de montmorillonita o paligorskita, para su potencial uso en aplicaciones dentales.

Objetivos específicos

- Caracterizar las arcillas mediante FTIR, TGA, SEM, EDX, XRD y XPS.
- Silanizar las nanoarcillas.
- Caracterizar las arcillas silanizadas mediante FTIR, TGA, SEM, EDX, XRD y XPS.
- Elaborar los materiales compuestos (resinas dentales) a partir de Bis-GMA, TEEGDMA y las nanoarcillas.
- Caracterizar las resinas dentales mediante FTIR, TGA, DMA y ensayos mecánicos a compresión.
- Evaluar el potencial uso de las resinas como biomaterial dental con base a la norma ISO 4049 (ensayos mecánicos a flexión, determinación de la profundidad de curado, absorción y solubilidad en agua).

HIPÓTESIS

La incorporación de nanoarcillas modificadas con silano (como la montmorillonita o la paligorskita) a una resina elaborada a partir de Bis-GMA y TEEGDMA, permitirá obtener resinas compuestas dentales con mejores propiedades a las obtenidas utilizando nanoarcillas sin silanizar.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 Materiales para la restauración dental

1.1.1 Amalgamas

Antes de la introducción de los composites, las amalgamas dentales fueron el material de relleno más utilizado en odontología en la restauración de dientes posteriores (Figura 1.1) Estos materiales resultan de la aleación del mercurio (componente principal que suele representar alrededor del 50% en peso) y otros metales como: la plata (35%), el estaño (9%), el cobre (6%) y el zinc (trazas). Las razones de su popularidad se deben a su bajo costo, fácil manipulación, larga durabilidad y elevada resistencia mecánica, en comparación con otros materiales [14-17].

A pesar de lo anterior, las amalgamas presentan algunas desventajas; por ejemplo: son susceptibles a la corrosión, no se adhieren a la superficie del diente, presentan una coloración más oscura que la de los dientes y, a menudo, requieren de la eliminación de estructuras dentales sanas antes de su colocación [18, 19]. Además, pueden liberar pequeñas cantidades de vapor de mercurio, lo que puede conducir a un incremento de los niveles de este metal pesado en el organismo; esto puede resultar sumamente tóxico para el organismo [14, 15]. Como resultado de estas limitaciones, y debido a un aumento en las demandas estéticas de los pacientes, desde principios de los años ochenta, se ha observado una disminución en el uso de la amalgama dental, lo que ha llevado a investigar el uso de materiales alternativos [19].



Figura 1.1 Esquema de una restauración con amalgama [20].

1.1.2 Cementos de ionómero de vidrio

Los cementos de ionómero de vidrio (o simplemente ionómeros de vidrio) (Figura 1.2) fueron desarrollados por Wilson y Kent a finales de los años sesenta y, desde entonces, han experimentado una serie de cambios en su formulación. Convencionalmente, los cementos se formulaban a partir de la mezcla de dos fases: una líquida y otra en forma de polvo; la parte líquida consiste de una solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 50%, mientras que el polvo está formado generalmente de partículas de un vidrio de aluminosilicato. El polvo contiene además iones de calcio y de fluoruro [21-23].

Estos cementos presentan propiedades únicas que los hacen útiles como materiales de restauración en el área clínica dental; por ejemplo: pueden ser manipulados fácilmente, son biocompatibles, tienen propiedades anticariogénicas resultantes de la liberación de flúor y, pueden adherirse químicamente al esmalte y la dentina [18, 24]. Sin embargo, los ionómeros convencionales también presentan algunas desventajas como son: poco margen de tiempo de trabajo y bajas resistencias a la flexión y al desgaste [24].



Figura 1.2 Esquema de una restauración con cemento de ionómero [25].

Para mejorar tanto las propiedades mecánicas como las características de manejo clínico de las versiones convencionales, se han desarrollado materiales híbridos denominados cementos de ionómero de vidrio modificados con resinas. Este tipo de materiales contiene los componentes de un ionómero de vidrio convencional y de una resina fotocurable (para más detalles de este tipo de materiales ver sección 1.1.3) y combina las propiedades favorables de ambos materiales; lo cual da como resultado: materiales con un tiempo de trabajo más prolongado (debido a que la activación de la polimerización es por medio de

luz visible), mayores resistencias a la compresión, flexión y desgaste, además de una mejor adhesión al esmalte y la dentina, gracias a la unión química del ionómero de vidrio y a la adhesión física de la resina [23, 26, 27].

Aunque hay varios tipos de ionómeros de vidrio modificados con resinas, el principio detrás de cada uno de ellos es el mismo; esencialmente, el componente acuoso del cemento convencional se reemplaza por una mezcla de agua con metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Las formulaciones contienen además un sistema de iniciación, compuesto por un iniciador fotoquímico como la canforquinona y un activador como el p-toluen sulfonato de sodio, lo que permite que el cemento sea curado por exposición a la luz [28].

Los sistemas más recientes incluyen otros dimetacrilatos tales como el dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA) y el bisfenol A-glicidil metacrilato (Bis-GMA) [23]. Los cementos de ionómero de vidrio modificados con resina se mezclan de la misma manera que los ionómeros convencionales y permanecen manejables durante al menos 10 minutos (siempre que la luz no se incida sobre ellos). El curado en estos materiales puede ser iniciado mediante la reacción ácido-base debido al ionómero, o bien, por medio de la polimerización fotoquímica iniciada por los componentes de la resina añadida [28].

1.1.3 Resinas compuestas

Las resinas compuestas para uso dental fueron desarrolladas en 1962 por el Dr. Ray Bowen originalmente para la restauración de dientes anteriores (Figura 1.3), aunque hoy día son utilizadas ampliamente en varias aplicaciones de odontología, entre las que destacan: restauraciones de dientes anteriores y posteriores, selladores de fosas y fisuras, incrustaciones y revestimientos dentales (*inlays* y *onlays*), coronas dentales, cementos para prótesis de dientes y dispositivos de ortodoncia. Estos materiales se componen básicamente de dos fases: (i) una fase orgánica, denominada matriz o resina, formada por monómeros de dimetacrilato; un sistema de iniciación y; aditivos adicionales tales como estabilizadores y pigmentos y, (ii) una fase inorgánica, conocida como carga o relleno, generalmente compuesta por partículas cerámicas (por ejemplo: sílice, cuarzo o vidrio de

bario) que le confieren la mayoría de las propiedades mecánicas exhibidas por el material final [1, 19].



Figura 1.3 Esquema de una restauración con resinas compuestas [29].

El monómero 2,2 bis-[p-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano (Bis-GMA) ha sido empleado ampliamente como monómero base de los composites dentales desde que éstos se desarrollaron hace más de cincuenta años; sin embargo, la elevada viscosidad que presenta este monómero es un factor que dificulta la manipulación y colocación de la resina en la cavidad deseada. Por esta razón, el Bis-GMA generalmente se diluye con monómeros de menor viscosidad como el dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), el dimetacrilato de uretano (UDMA) u otros monómeros acrílicos (Figura 1.4) [19, 30].

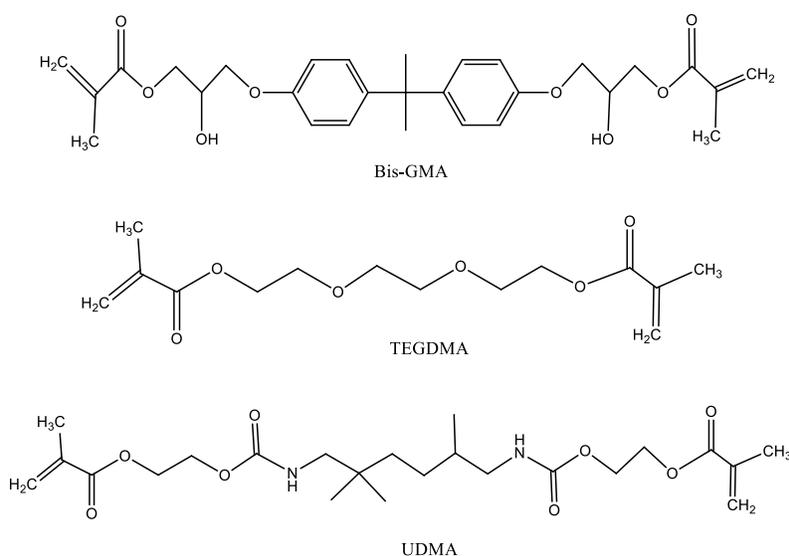


Figura 1.4 Estructuras químicas de los monómeros utilizados en la elaboración de composites dentales comerciales.

Convencionalmente, las resinas compuestas consistían de dos pastas (o un polvo y un líquido), que al mezclarse generaban que el iniciador y el activador entraran en contacto, iniciándose así la reacción de polimerización; sin embargo, al igual que en los sistemas convencionales de ionómero de vidrio, las resinas autopolimerizables presentaban un tiempo de trabajo relativamente corto. De este modo, para superar las citadas limitaciones, el sistema autopolimerizable fue reemplazado por un sistema de iniciación que contiene un iniciador fotoquímico, el cual ofrece un mayor tiempo de trabajo y elimina los procedimientos de mezclado que consumen tiempo y, a menudo, introducen porosidades en las restauraciones [19, 30, 31].

La polimerización de las resinas dentales actuales se inicia mediante fotoiniciadores que se descomponen bajo irradiación con luz visible en la región de 450-480 nm (motivo por el cual algunos fotoiniciadores presentan un color amarillo) mediante el uso de lámparas halógenas o lámparas de emisión por diodos (LED). El fotoiniciador más empleado es la canforquinona (CQ), el cual junto con un co-iniciador (generalmente aminas terciarias) generan los radicales libres que inician la polimerización [2, 30, 31].

Cuando la CQ absorbe luz (ya sea en la región UV de 200-300 nm, o en la región de luz visible a 467 nm) forma un estado excitado, llamado "estado triplete". En este estado, la molécula de CQ puede interactuar con una molécula de amina para generar un complejo de estado excitado, denominado "exciplex". En el exciplex, la CQ abstrae un átomo de hidrógeno de la amina terciaria, dando como resultado la formación de radicales libres. Estos últimos se convierten en las especies reales de radicales libres que inician el proceso de polimerización. A modo esquemático se representan las reacciones involucradas en la Figura 1.5 [32].

de enlaces covalentes Si-O-Si, lo que da lugar a una mejor interacción interfacial entre las partículas inorgánicas y el polímero, mejorando la transmisión de esfuerzos, de la matriz al relleno. De este modo, una amplia variedad de agentes de acoplamiento del tipo silano han sido utilizados para mejorar las interacciones interfaciales entre la matriz y las partículas de relleno. El viniltrimetoxisilano fue uno de los primeros compuestos utilizado como agente de unión en los composites dentales, aunque posteriormente, el metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS) fue adoptado como agente de acoplamiento estándar en la industria dental [19, 30].

Por otro lado, debido a que las propiedades de las resinas dentales están fuertemente influenciadas por las partículas inorgánicas que se le adicionan, estos materiales se clasifican generalmente de acuerdo con el tipo de relleno que se utiliza [34]. Así, la clasificación divide a las resinas de acuerdo al tamaño de sus partículas en: convencionales o de macrorelleno (partículas de 10 a 50 μm); microrelleno (partículas de 0.04 a 0.1 μm), y resinas híbridas (partículas de diferentes tamaños) [1, 19]. La innovación más reciente ha sido el desarrollo de resinas que contienen partículas de escala nanométrica (es decir, partículas que tienen al menos una dimensión en el orden de los 100 nm o menos). Debido a que los nanorellenos tienen dimensiones muy pequeñas, por debajo de la longitud de onda de la luz visible, éstos pasan desapercibidos por el ojo humano y ofrecen la ventaja de mejorar las propiedades ópticas de las resinas [19]. Además, producen mejores resultados de pulido que los macrorellenos y son capaces de proporcionar al material mayor dureza y resistencia a la abrasión [34, 35].

1.2 Nanocompuestos de polímero-arcilla

1.2.1 Nanocompuestos

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más componentes y en donde al menos uno de ellos tiene dimensiones en el intervalo de los nanómetros ($< 100 \text{ nm}$). En el caso de los nanocompuestos poliméricos, ellos pueden definirse como materiales formados de matrices poliméricas con nanopartículas dispersas en su interior. Estas nanopartículas pueden clasificarse, dependiendo de cuántas de sus dimensiones están en el intervalo del

nanómetro, en tres tipos (ver Figura 1.6). Si las tres dimensiones están en escala nanométrica, se denominan nanopartículas isodimensionales y, por lo general, tienen forma esférica, como por ejemplo, las nanopartículas metálicas. Cuando dos dimensiones están en la escala nanométrica y la tercera es más grande, formando así una estructura alargada, se conocen como nanotubos o nanofibras; tales son los casos de los nanotubos de carbono y las nanofibras de celulosa. El tercer tipo de nanopartículas se denomina nanoláminas y se caracterizan por tener solo una dimensión en el intervalo de los nanómetros; en este caso, las partículas están presentes en forma de láminas, de uno a unos pocos nanómetros de espesor y de cientos a miles de nanómetros de longitud; ejemplos de estas partículas son las arcillas laminares [36, 37].

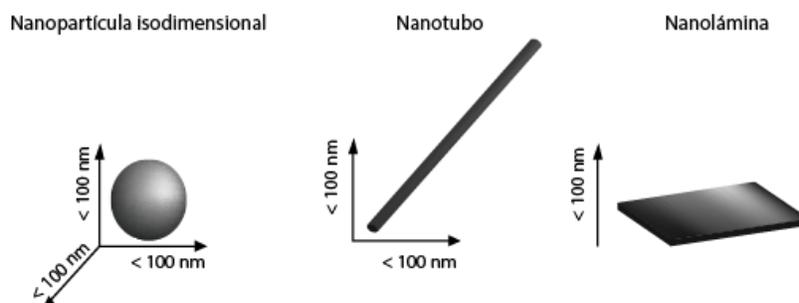


Figura 1.6 Tipos de nanopartículas.

1.2.2 Minerales de arcilla

La arcilla es un material cerámico de grano muy fino ($< 2\mu\text{m}$); desde un punto de vista químico se considera como silicato (o filosilicato) hidratado de aluminio y magnesio que contiene cantidades significativas de hierro, níquel, calcio y otros cationes dentro de su estructura cristalina. Las arcillas se encuentran de manera abundante en la naturaleza y su costo de obtención es relativamente bajo, por ello, se utilizan en muchas aplicaciones como: adsorbentes de contaminantes orgánicos del suelo y agua, pinturas, revestimientos para paredes, productos cosméticos, pesticidas, materiales de construcción y agentes de control reológico, y de liberación de fármacos [38, 39].

Estos minerales tienen dos componentes estructurales básicos: uno es el tetraedro, que consiste de un átomo de silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno y; el otro es el octaedro, en el cual, un átomo de aluminio se encuentra rodeado por 6 átomos de oxígeno

(ver Figura 1.7). La unión de varios tetraedros y octaedros entre sí mismos, da como resultado un conjunto de planos denominados capa tetraédrica (T) y capa octaédrica (O), respectivamente, las cuales constituyen la estructura cristalina de las arcillas [40, 41].

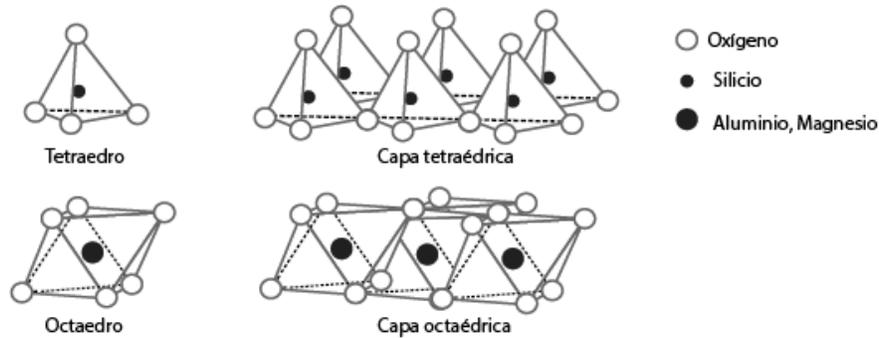


Figura 1.7 Unidades estructurales de los minerales de arcilla.

En algunas ocasiones, el silicio que se encuentra en el tetraedro es sustituido por un átomo de aluminio; lo mismo pasa con el aluminio del octaedro que puede ser sustituido por un átomo de magnesio o de hierro. Este proceso de sustitución de un catión por otro en la estructura cristalina de cualquier tipo de mineral, recibe el nombre de sustitución isomórfica [40, 42]. Cuando los cationes que están involucrados en la sustitución tienen la misma valencia, por ejemplo el Al^{+3} y el Fe^{+3} , los cationes pueden intercambiarse de forma tal, que no alteran las cargas en la estructura de la arcilla. Sin embargo, si los cationes tienen diferente valencia, como es el caso del Si^{+4} y el Al^{+3} en la capa tetraédrica y del Al^{+3} y el Mg^{+2} en la capa octaédrica, la sustitución isomórfica modifica el balance de las cargas y ello determina que la estructura adquiera una carga negativa. Lo anterior ocasionará que la arcilla tenga la capacidad de retener cationes para equilibrar las cargas electrónicas [40, 43].

Los diferentes tipos de arcilla y, las diferencias en sus propiedades físicas y químicas, surgen de las diversas combinaciones de las capas tetraédricas y octaédricas así como de los efectos electrostáticos que las sustituciones tienen en ellas. Así, cuando la estructura cristalina de la arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica seguida de una octaédrica, el mineral resultante se denomina filosilicato del tipo 1:1 o T-O; si por el contrario, el empaquetamiento ocurre entre dos capas tetraédricas y una octaédrica, el mineral se denomina filosilicato del tipo 2:1 o T-O-T [40]. La Tabla 1.1 muestra la

clasificación de algunos minerales de arcilla a partir de las configuraciones de sus capas T-O y T-O-T [41]. Entre las más de cincuenta especies de minerales de arcilla que se conocen, la montmorillonita y la paligorskita son actualmente las arcillas más utilizadas en la elaboración de nanocompuestos poliméricos debido a su abundancia, costos relativamente bajos y, comportamientos químicos ampliamente estudiados.

Tabla 1.1 Clasificación de los minerales de arcilla a partir de sus capas T y O.

Tipo de capa	Grupo	Especie
T-O (o 1:1)	Caolín	Caolinita
		Halliosita
		Dickita
		Nacrita
	Serpentina	Antigorita
		Crisotilo
		Cronstedtita
		Lizardita
T-O-T (o 2:1)	Esmectita	Montmorillonita
		Beidellita
		Nontronita
		Saponita
		Estevensita
		Hectorita
	Micas	Illita
		Moscovita
		Paragonita
		Glauconita
T-O-T (o 2:1) Estructura fibrosa		Flogopita
		Sepiolita
		Paligorskita

La montmorillonita es una arcilla que se compone de láminas formadas por la unión de dos capas tetraédricas de silicio y una capa octaédrica intermedia de aluminio o magnesio. El espesor de las láminas individuales es de aproximadamente 1 nm y sus dimensiones laterales pueden variar, desde los 30 nm hasta varios micrómetros (Figura 1.8). Durante la sustitución isomórfica, la diferencia en valencias induce una carga negativa sobre cada lámina, provocando que diferentes cationes se alojen en la galería para equilibrar las cargas

electrónicas. Si el catión predominante en la galería de la montmorillonita es el Na^+ la arcilla se conoce como montmorillonita de sodio (MMT-Na); por el contrario, si el catión predominante es el Ca^{+2} entonces a la arcilla se le conoce como montmorillonita de calcio (MMT-Ca) [36, 41, 44].

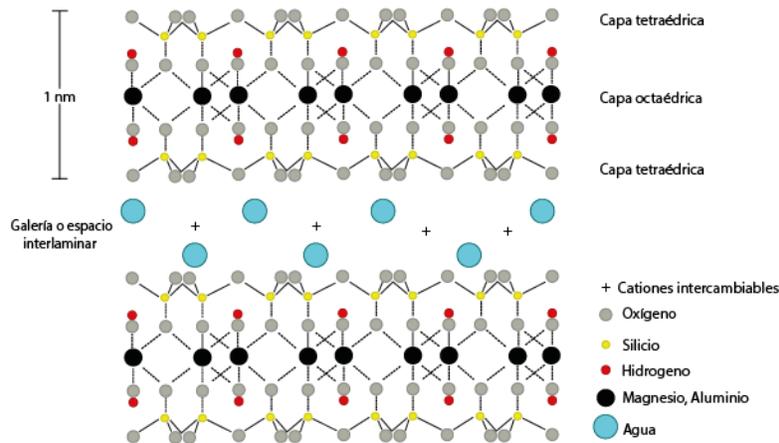


Figura 1.8 Estructura cristalina de la montmorillonita.

Por su parte, la paligorskita (Figura 1.9) es una arcilla, que junto con la sepiolita, componen el grupo de los silicatos pseudolaminares y se caracterizan por tener una morfología en forma de fibras, con un diámetro de 10 a 25 nm y una longitud de varios micrómetros. La paligorskita es un filosilicato 2:1; es decir, está formada por dos capas de tetraedros de silicio unidos mediante átomos de oxígeno, a una capa intermedia de octaedros de aluminio o magnesio; sin embargo, difieren de otros filosilicatos 2:1 en que su capa tetraédrica presenta una inversión cada cuatro unidades. Como resultado de esta inversión, la arcilla adquiere su morfología fibrilar característica y se generan defectos cristalográficos denominados canales zeolíticos, donde residen cationes y donde también puede penetrar agua y otros líquidos [45, 46].

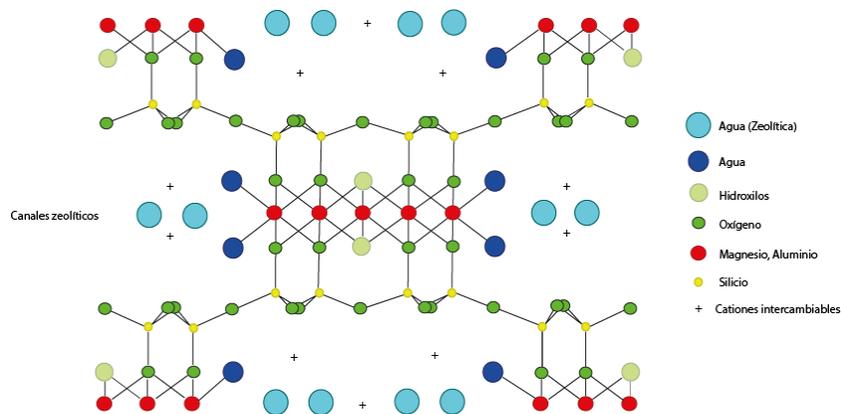


Figura 1.9 Estructura cristalina de la paligorskita.

Por otra parte, la naturaleza polar e inorgánica que tienen las arcillas en su estado prístino las incompatibiliza con la mayoría de los polímeros, los cuáles a menudo son de naturaleza orgánica e hidrofóbica (por ejemplo el Bis-GMA). Debido a lo anterior, y con la finalidad de promover una mejor interacción entre las arcillas y los polímeros, éstas necesitan ser modificadas con moléculas orgánicas que reduzcan su carácter hidrófilo. Generalmente, esto puede hacerse mediante reacciones de intercambio iónico, en las cuales, los cationes naturales que residen en las arcillas son reemplazados por tensoactivos catiónicos como por ejemplo, las sales de amonio cuaternarias. Otro método para obtener organoarcillas, es mediante la modificación superficial de las arcillas con moléculas anfifílicas como los silanos, las cuales poseen una parte polar capaz de reaccionar y formar enlaces covalentes con grupos reactivos situados en la superficie de las arcillas (Si-OH y Al-OH) y, otra parte compuesta por grupos hidrofóbicos como por ejemplo, los vinílicos, capaces de reaccionar con los monómeros, durante la reacción de polimerización, que generan la matriz polimérica.

1.2.3 Tipos de nanocompuestos

Dependiendo del grado de separación que las partículas adquieren dentro de la matriz polimérica, los materiales compuestos polímero-arcilla (de estructura laminar) pueden ser clasificados en: materiales convencionales, nanocompuestos intercalados y nanocompuestos exfoliados (ver Figura 1.10). Así, cuando no hay afinidad entre el polímero y la arcilla, el polímero es incapaz de intercalarse entre las partículas y, por lo tanto, se

obtiene un material aglomerado cuyas propiedades permanecen en el mismo intervalo que los materiales compuestos convencionales. Los nanocompuestos intercalados se forman cuando algunas cadenas poliméricas pueden penetrar la estructura laminar de las partículas, dando como resultado un aumento en la separación entre éstas y una morfología construida de secciones alternadas de partículas y cadenas poliméricas. Finalmente, cuando las láminas de las partículas se encuentran totalmente dispersas y desordenadas dentro de la matriz polimérica se obtiene un nanocompuesto exfoliado [36, 37].

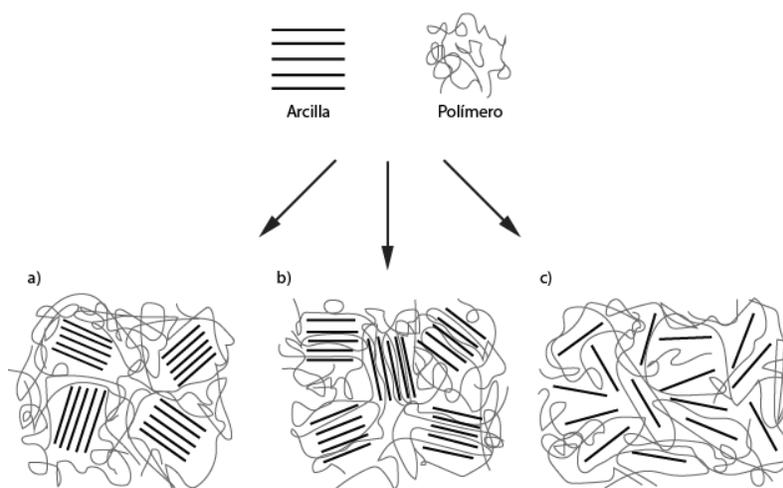


Figura 1.10 Tipos de nanocompuestos: a) microcompuesto convencional; b) nanocompuestos intercalado y c) nanocompuesto exfoliado.

Los nanocompuestos exfoliados suelen ser los más deseados debido a que en este caso las láminas de las nanopartículas se encuentran completamente separadas, aumentando el área de contacto con el polímero y, por ello, se observan mejoras significativas en las propiedades físicas y mecánicas del material compuesto. Desafortunadamente, la exfoliación total de cualquier tipo de nanopartícula es difícil de conseguir. Generalmente, cuando se logra dispersar las nanopartículas, éstas adquieren una morfología con secciones intercaladas y exfoliadas y, en la mayoría de los casos, este comportamiento permite mejorar las propiedades del material compuesto [36, 37].

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los monómeros utilizados para generar la matriz polimérica de los materiales dentales fueron el bisfenol A-glicidil metacrilato (Bis-GMA, de Aldrich) y el dimetacrilato de tetraetilenglicol (TEEGDMA, 90% de pureza de Aldrich). Las estructuras químicas de estos monómeros son mostradas en la Figura 2.1. El sistema iniciador empleado estuvo compuesto por la canforquinona (CQ, 97% de pureza, de Aldrich) y el metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA, 98% de pureza, de Aldrich).

Como material de refuerzo se utilizaron dos tipos de nanoarcillas: una montmorillonita (MMT) modificada orgánicamente y una paligorskita (PAL) de origen local, la cual es conocida también como atapulgita. La montmorillonita utilizada fue Cloisite® 30B de Southern Clay Products (Texas, Estados Unidos) y se utilizó tal como se recibió; de acuerdo a las especificaciones del proveedor, esta arcilla es una montmorillonita natural modificada con una sal de amonio cuaternaria. La Tabla 2.1 muestra las especificaciones reportadas por el fabricante [47]. La arcilla paligorskita se extrajo de una veta localizada en el municipio de Chapab, situada en el oeste de la Península de Yucatán, México; antes de su uso, la arcilla fue purificada con ácido clorhídrico (ver sección 2.2).

Para mejorar la interfase entre las partículas inorgánicas y la matriz polimérica, se utilizó el agente de acoplamiento denominado metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS, 98% de pureza, de Aldrich). Metanol y ácido acético, ambos de grado analítico (ACS) y de J.T. Baker, se utilizaron durante la modificación superficial de las arcillas con el silano. La fuente de luz empleada para el curado de las resinas fue una lámpara de emisión por diodos (LED H de Woodpecker) con un intervalo de longitud de onda de 420-480 nm y una potencia de luz de 1000 mW/cm².

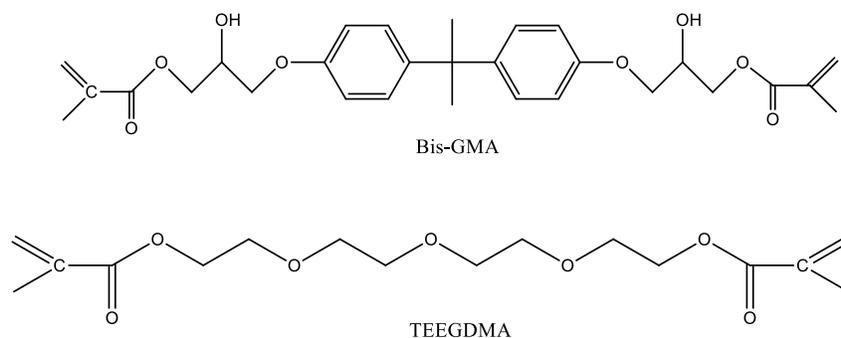


Figura 2.1 Estructuras químicas de los monómeros.

Tabla 2.1 Propiedades de la montmorillonita comercial.

Nombre comercial	Estructura del modificador orgánico	Capacidad de intercambio catiónico	Espacio interlaminar (d_{001})
Cloisite® 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>T: Tallow alkyl (65% C18, 30% C16 y 5% C14)</p>	90 meq/100 g de arcilla	1.85 nm

2.2 Purificación de la arcilla paligorskita

Cien gramos de arcilla cruda fue molida y tamizada a través de una malla 70; se dispersó en 2L de agua destilada y fue tamizada nuevamente con una malla 100 para eliminar los residuos pétreos. Luego, la arcilla fue sujeta a una activación ácida empleando 1L de una solución 1N HCl (37% de pureza, de Aldrich) durante 1 h a 80 °C. Se centrifugó a 2500 rpm durante 20 min y se lavó retirando el sobrenadante; el precipitado fue redispersado en 1L de agua destilada y agitado mecánicamente por 1h. Este proceso se llevó a cabo varias veces hasta que el pH del sobrenadante estuvo cercano a 7. Finalmente, la paligorskita fue secada a 100°C por 24 h [48].

2.3 Silanización de las nanoarcillas

La funcionalización de la arcillas se realizó modificando el procedimiento reportado por Cisneros *et al.*, utilizando el sistema metanol/agua. Primero, se dispersaron partículas de la

arcilla (montmorillonita o paligorskita) en una solución de metanol/agua (proporción 95/5). Después de esto, se adicionó ácido acético a la solución hasta alcanzar un pH 3.5. Este sistema se mezcló mediante agitación magnética durante 1 min a temperatura ambiente (~25 °C) y a velocidad constante. Transcurrido este tiempo, el silano (5% en peso, en relación al peso de la arcilla utilizada) (ver Figura 2.2) se adicionó a la solución y se mantuvo en agitación durante 1 h. Las partículas de la suspensión obtenida fueron separadas mediante decantación a temperatura ambiente. Los sólidos que sedimentaron se lavaron con metanol dos veces para eliminar el silano sin reaccionar y se secaron en una estufa de vacío a 60 °C durante 24 h. Finalmente, el producto obtenido (MMT-MPS y PAL-MPS) fue pulverizado y guardado en un desecador hasta su uso [49].

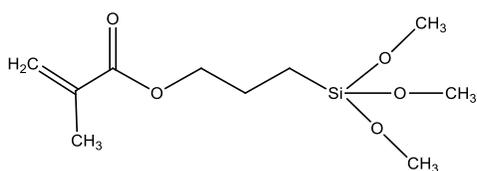


Figura 2.2 Estructura química del MPS.

2.4 Caracterización de las nanoarcillas

2.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología y el tamaño de partícula de las nanoarcillas se observó en un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6360 LV operando a 20 kV. Las muestras fueron analizadas en magnificaciones de 10 000 y 20 000x. Para su observación en el microscopio, las partículas fueron primeramente recubiertas con una capa delgada de oro, en un pulverizador catódico, Denton Vacuum Desk-II durante 1 min.

2.4.2 Microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX)

La composición química elemental de las partículas se estudió mediante microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX), utilizando un sistema de espectrometría de dispersión de energía (EDS) Oxford Inca Energy 200 acoplado al microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6360 LV y operando a 20 kV.

2.4.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Las pruebas de espectroscopia de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet 8700 de Thermo Scientific, en el modo de absorbancia, en un sistema de reflectancia total atenuada (ATR) y, utilizando un cristal de Germanio. El espectro de la muestras fue obtenido en un intervalo de número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y un promedio de 100 barridos.

2.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis de termogravimetría fueron realizados en un analizador termogravimétrico, TGA-7 de Perkin Elmer, utilizando un intervalo de temperatura de 45 a 750 $^{\circ}\text{C}$ y una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno (N_2).

2.4.5 Difracción de rayos X (XRD)

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Bruker D8-Advance, con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operado a un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. Los patrones de difracción fueron obtenidos en el intervalo 2θ , de 3 a 60 $^{\circ}$ con un tiempo de paso de 0.5 s y un tamaño de paso de 0.02 $^{\circ}$. Las fases cristalinas de las arcillas fueron determinadas utilizando la base de datos ICDD-PDF4. La XRD también se utilizó para calcular los espacios entre los planos de las partículas, por medio de la ley de Bragg (Ecuación 2.1).

$$\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde λ es la longitud de onda incidente, d es la separación entre los planos en la red cristalina, y θ es el ángulo entre el rayo incidente y el plano cristalino.

2.4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los análisis de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizaron en un equipo ESCA/SAM modelo 560 de Perkin Elmer con una radiación de $\text{MgK}\alpha_{1,2}$ a 600 W y un ángulo de análisis de 50 $^{\circ}$. Los espectros fueron obtenidos bajo dos diferentes condiciones: (i) un espectro en modo reconocimiento de 0 – 1200 eV para examinar la composición elemental

presente en la superficie (en porcentaje atómico) y (ii) espectros en modo repetitivo (alta resolución) en las ventanas de C 1s, O 1s y Si 2p.

2.5 Preparación de los materiales compuestos

En este estudio se elaboraron dos tipos de materiales compuestos (composites) fotopolimerizables: uno con nanopartículas de montmorillonita y otro con nanopartículas de paligorskita. Las arcillas fueron incorporadas en concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10% en peso; estos porcentajes fueron elegidos con base en reportes de la literatura, donde se observó una mejora en el desempeño mecánico de los composites elaborados [7, 8, 10, 13, 50]. Además de lo anterior, y con la finalidad de evaluar el efecto de la silanización sobre las propiedades de los composites, se prepararon materiales con las nanoarcillas silanizadas a los contenidos señalados previamente. Los composites (con arcillas silanizadas y sin silanizar) también se compararon con un blanco elaborado con solo resina de Bis-GMA/TEGDMA. La Tabla 2.2 muestra la nomenclatura que se utilizó para nombrar a los materiales dentales elaborados.

Tabla 2.2 Nomenclatura de las resinas dentales experimentales.

Contenido de la nanoarcilla (%)	MMT		PAL	
	Sin silano	Con silano	Sin silano	Con silano
0	BCO			
2	MMT-2	MMT-MPS-2	PAL-2	PAL-MPS-2
4	MMT-4	MMT-MPS-4	PAL-4	PAL-MPS-4
6	MMT-6	MMT-MPS-6	PAL-6	PAL-MPS-6
8	MMT-8	MMT-MPS-8	PAL-8	PAL-MPS-8
10	MMT-10	MMT-MPS-10	PAL-10	PAL-MPS-10

La matriz orgánica de las resinas se elaboró de la siguiente manera: primero, el Bis-GMA se mezcló con el TEGDMA en un recipiente de vidrio en una proporción 1:1, luego el fotoiniciador, CQ, se añadió a la mezcla de monómeros, seguido por la adición de la amina terciaria, DMAEMA. Tanto el fotoiniciador como la amina fueron incorporados en proporciones iguales (1:1); ambos en un porcentaje del 0.5% en peso, con respecto al total

del material compuesto. Para evitar la aglomeración de las nanopartículas, las arcillas se añadieron en pequeñas cantidades de forma continua y se mezclaron manualmente con los monómeros y el sistema iniciador hasta su homogenización. Por último, los materiales elaborados fueron guardados en frascos color ámbar y mantenidos en refrigeración hasta su uso.

2.6 Elaboración de las muestras de ensayo

La preparación de las distintas muestras se realizó de acuerdo al procedimiento descrito por la norma ISO 4049 [51] y, en todos los casos se utilizaron moldes metálicos para la elaboración de las probetas. Los moldes utilizados se colocaron sobre un portaobjetos de 1 mm de espesor y una película transparente (acetato); luego se llenaron con la resina de modo que no quedaran burbujas de aire atrapadas en su interior. Sobre el material sin polimerizar se colocó otra película junto con otro portaobjetos mientras se ejercía presión para desplazar el exceso de material y poder conseguir una superficie lisa y un tamaño homogéneo. Tanto la película de acetato como el portaobjetos fueron mantenidos durante la polimerización de las probetas. Para mantener siempre a la misma distancia la lámpara (1 mm), la fuente de luz se colocó por encima del segundo portaobjetos.

El tiempo total de irradiación de las muestras estuvo en función de la prueba a realizar y de las dimensiones de las probetas, garantizando de esta manera el curado de todo el material. Los materiales compuestos utilizados en los ensayos a compresión fueron polimerizados durante 40 s por cada lado del molde (80 s en total). Las muestras para los ensayos a flexión se polimerizaron en 5 pasos; primero en el centro y después en los extremos, por las dos caras del molde, teniendo cada exposición una duración de 40 s (400 s en total). Un procedimiento similar se empleó para elaborar las probetas para los ensayos dinámicos mecánicos (DMA), polimerizando las muestras únicamente por una de las caras del molde (200 s en total). Los materiales dentales utilizados para determinar la profundidad de curado fueron irradiados durante 40 s, por una de las caras del molde. Las muestras para determinar la absorción y solubilidad en agua se polimerizaron en 9 pasos de 40 s, primero en el centro y luego en los bordes en forma circular, sobreponiendo zonas ya irradiadas y

únicamente por una de las caras del molde (360 s en total). Para los análisis por TGA y FTIR, probetas completas fueron polimerizadas por un tiempo de 40 s por ambos lados del molde (80 s en total) y luego fueron trituradas.

Conviene señalar que las muestras para estudiar la profundidad de curado fueron irradiadas en una sola cara porque así lo establece el estándar ISO 4049. En el caso de las muestras de DMA y las de absorción y solubilidad, solo se irradiaron en una cara porque el espesor de estos especímenes es muy pequeño (<1 mm).

Los excedentes de las probetas se retiraron con papel abrasivo grano 320, mientras que un acabado pulido se les dio con papel abrasivo grano 1200. Las dimensiones de cada muestra se midieron con una exactitud de 0.001 mm utilizando un micrómetro (Mitutoyo). Para simular las condiciones clínicas, las probetas para los ensayos mecánicos fueron mantenidas en agua destilada a 37 °C hasta el momento de realizarse las pruebas (7 días). Las propiedades ensayadas fueron evaluadas de acuerdo a la norma dental ISO 4049 (flexión, profundidad de curado, absorción y solubilidad en agua) que lleva por título "Odontología - Materiales de restauración a base de polímeros" [51], la norma ASTM D 695 (ensayos a compresión) [52] y otros métodos reportados en la literatura (análisis dinámico mecánico) [53].

2.7 Caracterización de los materiales compuestos

2.7.1 Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Las pruebas de espectroscopia de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet 8700 de Thermo Scientific, en el modo de absorbancia, en un sistema de reflectancia total atenuada (ATR) y, utilizando un cristal de Germanio. El espectro de las muestras fue obtenido en un intervalo de número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y un promedio de 100 barridos.

2.7.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis de termogravimetría fueron realizados en un analizador termogravimétrico, TGA-7 de Perkin Elmer, utilizando un intervalo de temperatura de 45 a 700 °C y una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno (N₂).

2.7.3 Temperatura de transición vítrea (T_g)

La determinación de la T_g se realizó en un analizador dinámico-mecánico, DMA-7 de Perkin Elmer, utilizando una frecuencia de 1 Hz y un intervalo de temperatura de 35 a 200 °C, con una rampa de calentamiento de 3 °C/min y en atmósfera de nitrógeno (N₂). Las probetas utilizadas fueron barras rectangulares de 30 mm (± 0.1 mm) de longitud, 10 mm (± 0.1 mm) de ancho y 0.5 mm (± 0.1 mm) de espesor.

2.7.4 Ensayos mecánicos a compresión

Los ensayos a compresión fueron realizados de acuerdo a la norma ASTM D 695. Las probetas utilizadas (n=5) fueron cilindros de 8 mm (± 0.1 mm) de altura y 4 mm (± 0.1 mm) de diámetro. Los ensayos se realizaron en una máquina de pruebas universales Shimadzu AG-1 a temperatura ambiente, utilizando una celda de carga de 5 kN y una velocidad de cabezal de 1 mm/min. La resistencia a compresión (σ , MPa) se calculó mediante la Ecuación 2.2.

$$\sigma = \frac{4F}{\pi D^2} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde, F es la carga máxima aplicada (N) y D es el diámetro de la muestra (mm).

2.7.5 Ensayos mecánicos a flexión

Las pruebas de flexión a tres puntos se realizaron utilizando barras rectangulares (n=5) de 25 mm (± 0.1 mm) de longitud, 2 mm (± 0.1 mm) de ancho y 2 mm (± 0.1 mm) de espesor, según lo establecido por la norma ISO 4049. Los ensayos fueron realizados en una máquina de pruebas universales Shimadzu Autograph AGS-X, utilizando una celda de carga de 1 kN, una velocidad de cabezal de 1 mm/min, a temperatura ambiente y con una distancia entre

los soportes de 20 mm. La resistencia (σ , MPa) [51] y el módulo (E , MPa) [54] a flexión se calcularon aplicando la Ecuación 2.3 y la Ecuación 2.4, respectivamente.

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$E = \frac{Fl^3}{4bh^3d} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde, F es la carga máxima (N), l es la distancia entre los soportes (mm), b es el ancho de la muestra (mm), h es el espesor de la probeta (mm) y d es la deflexión (mm) correspondiente a la carga F .

2.7.5.1 Análisis superficial

Las superficies de fractura de las probetas, después de los ensayos a flexión, fueron observadas utilizando un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6360 LV, operando a 20 kV. Las zonas de fractura fueron analizadas en magnificaciones de 100 y 1000x. Para su observación en el microscopio, las muestras se recubrieron con una capa delgada de oro en un pulverizador catódico, Denton Vacuum Desk-II durante 1 min.

2.7.6 Profundidad de curado

La determinación de la profundidad de curado se realizó de acuerdo a la norma ISO 4049 utilizando la técnica de “raspado” que consiste en polimerizar las probetas y luego raspar con la ayuda de una espátula de plástico el material que no polimerizó. Para realizar las pruebas se utilizaron cilindros ($n=6$) de 4 mm (± 0.1 mm) de diámetro y 6 mm (± 0.1 mm) de altura. La profundidad de curado (P_c , mm) se calculó empleando la Ecuación 2.5.

$$P_c = \frac{l}{2} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde, l es la longitud restante (mm) de la probeta después de retirar el material que no polimerizó.

2.7.7 Absorción y solubilidad en agua

La absorción y solubilidad en agua de los materiales se determinó de acuerdo a lo establecido por la norma ISO 4049. Las pruebas se realizaron utilizando discos ($n=5$) de 1

mm (± 0.1 mm) de espesor y 15 mm (± 0.1 mm) de diámetro. Las muestras elaboradas fueron acondicionadas, colocándolas en un desecador a una temperatura de 37 °C y fueron pesadas repetidamente hasta alcanzar una masa constante (m_1); es decir, hasta que la variación en la masa de las probetas fue menor a 0.1 mg en un periodo de 24 h. Posteriormente, las probetas fueron colocadas de manera individual en viales que contenían agua destilada. Estos viales fueron sumergidos en un baño termostático a 37 °C durante un periodo de 7 días. Transcurrido este tiempo, las muestras fueron retiradas del baño, secadas con papel absorbente y pesadas (m_2). Finalmente las probetas fueron colocadas en un desecador a 37 °C y pesadas repetidamente hasta lograr masa constante (m_3), nuevamente. Para calcular la absorción (W_{sp} , $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) y solubilidad (W_{sl} , $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) en agua se utilizó la Ecuación 2.6 y la Ecuación 2.7, respectivamente.

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

$$W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde, m_1 es la masa (μg) inicial de las muestras, m_2 es la masa (μg) de los materiales después de siete días de inmersión en agua destilada, m_3 es la masa (μg) final de los materiales y V es el volumen (mm^3) de las probetas.

2.8 Análisis estadístico

Los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos (flexión y compresión), en las pruebas de profundidad de curado, y los correspondientes a las pruebas de absorción y solubilidad en agua, se analizaron estadísticamente mediante un análisis de varianza de una vía (One-way ANOVA) usando un intervalo de confianza del 95% y la prueba de Tukey.

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Funcionalización de la montmorillonita

3.1.1 Microscopia electrónica de barrido

Las micrografías de SEM de la montmorillonita, antes y después de ser tratada con silano, son mostradas en la Figura 3.1. En las imágenes de la arcilla sin tratamiento (Figura 3.1a-b) se puede observar que las partículas de la montmorillonita presentan una superficie lisa, así como un tamaño de partícula no homogéneo. También se puede notar que las partículas se encuentran altamente aglomeradas, formando apilamientos de tamaño micrométrico. Por otro lado, se pudo comprobar que no hubo cambios evidentes entre la montmorillonita sin tratamiento (Figura 3.1a-b) y la montmorillonita tratada con silano (Figura 3.1c-d), lo cual indica que el ácido utilizado durante la silanización no dañó la morfología de la nanoarcilla.

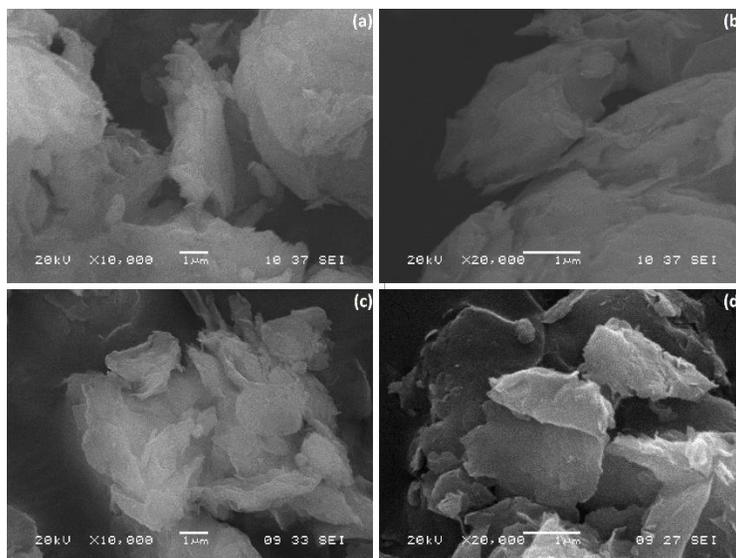


Figura 3.1 Micrografías de SEM de las nanoarcillas (a-b) MMT y (c-d) MMT-MPS.

3.1.2 Microanálisis por energía dispersiva de rayos X

Los resultados del análisis elemental por EDX de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS se resumen en la Tabla 3.1. En los resultados de ambas muestras se observa la presencia de los elementos típicos que constituyen la estructura de los aluminosilicatos: oxígeno, aluminio y silicio, así como la presencia de los elementos que se encuentran dentro de la galería y componen la estructura del modificador orgánico: nitrógeno y carbono. También

se detectaron elementos metálicos como el hierro y el magnesio, los cuales se localizan en las capas octaédricas de las arcillas, debido a la sustitución isomórfica del Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mg^{2+} por Al^{3+} ; además de algunos cationes residuales (calcio, sodio y potasio) que se encuentran equilibrando el desbalance de las cargas electrónicas que provoca la sustitución, y que no se reemplazaron con el modificador orgánico de la arcilla comercial. Por otra parte, en el análisis elemental de MMT-MPS se observó un incremento en la concentración del silicio (de 14.5 a 20.38 % en peso), lo que sugiere que el silano se encuentra en la superficie de la arcilla.

Tabla 3.1 Resultados del análisis de elementos de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS determinados por EDX.

Elemento	MMT	MMT-MPS
	Peso (%)	Peso (%)
C	25.20 (± 1.9)	21.84 (± 2.0)
N	3.77 (± 1.1)	3.25 (± 0.4)
O	48.93 (± 1.3)	44.30 (± 1.8)
Mg	0.77 (± 0.1)	0.89 (± 0.1)
Al	5.58 (± 0.4)	7.36 (± 0.7)
Si	14.50 (± 1.1)	20.28 (± 1.7)
Fe	1.20 (± 0.1)	2.03 (± 0.5)
Na	0.17 ($\pm <0.01$)	-
Ca	0.07 ($\pm <0.01$)	-
K	-	0.18 ($\pm < 0.01$)

3.1.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La Figura 3.2 muestra los espectros de FTIR de la arcilla Cloisite® 30B (silanizada y sin silanizar), donde se observa la presencia de bandas características relacionadas con las vibraciones de los principales grupos de la montmorillonita y de la sal de amonio cuaternaria. Por ejemplo, se observa la presencia de bandas en 3635 cm^{-1} y, en 3378 y 1642 cm^{-1} debido al estiramiento de los OH estructurales y a las vibraciones de estiramiento y de flexión de los OH del agua, respectivamente [55-57]. También se observa una banda en

1020 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace Si-O-Si. Las bandas en 917, 884 y 851 cm^{-1} están asociadas con las vibraciones de flexión del grupo hidroxilo coordinado con los cationes metálicos (Al-Al-OH, Al-Fe-OH y Al-Mg-OH) [58-60]. La montmorillonita también muestra una banda de baja intensidad en 796 cm^{-1} , que se atribuye a impurezas de cuarzo y cristobalita; lo cual concuerda con los resultados obtenidos por XRD [58-60]. Por su parte, la sal de amonio en la arcilla exhibe bandas en 2934, 2849 y 1470 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento asimétrico, estiramiento simétrico y flexión del enlace C-H, respectivamente [55-57].

Por otro lado, el espectro de la Figura 3.2b corroboró la funcionalización de la montmorillonita con el silano, por la aparición de una nueva banda en 1709 cm^{-1} , atribuida al estiramiento del carbonilo (C=O) existente en la estructura química del silano. Interesantemente, la banda del C=O que originalmente absorbe alrededor de 1720 cm^{-1} fue desplazada a 1709 cm^{-1} . Este hecho podría estar relacionado con la formación de interacciones, probablemente del tipo de puentes de hidrógeno, entre la arcilla y el silano, como se esquematiza en la Figura 3.3 [61].

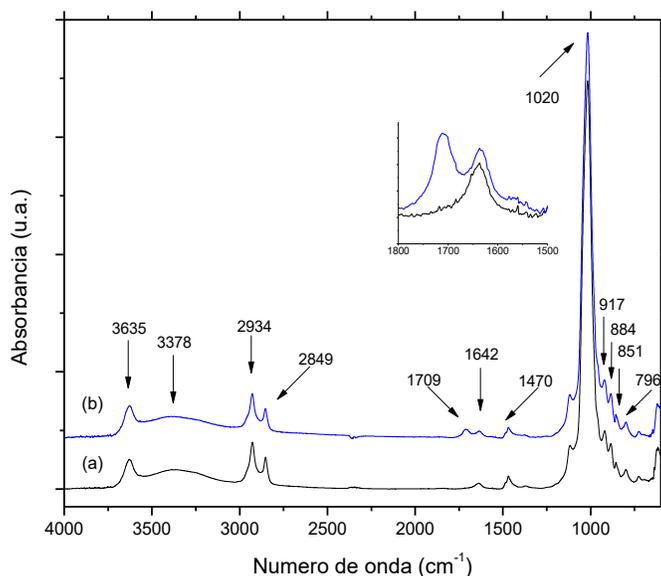


Figura 3.2 Espectros de FTIR de las nanoarcillas (a) MMT y (b) MMT-MPS.

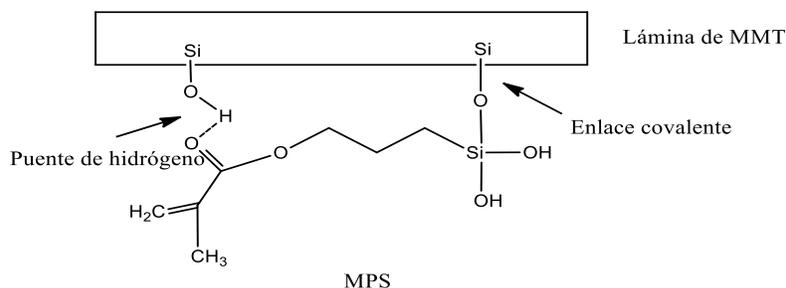


Figura 3.3 Esquema de la funcionalización de MMT con MPS.

3.1.4 Análisis termogravimétrico

La Figura 3.4a muestra los termogramas de TGA de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS, mientras que las curvas de DTGA obtenidas en cada termograma son mostradas en la Figura b. Como puede verse en las curvas de la primera derivada (Figura 3.4b), la arcilla MMT presenta dos eventos térmicos situados a 286 y 400 °C, debido a la descomposición de los componentes orgánicos provenientes de la sal de amonio. Asimismo, se observa un tercer evento a una temperatura mayor a 600 °C, debido a la deshidroxilación de las láminas del silicato [62]. Por otra parte, en las curvas de DTGA de la montmorillonita silanizada se observó un desplazamiento en los picos de descomposición a temperaturas más altas con respecto a los de montmorillonita sin silanizar (de 286 a 298 °C y de 400 a 425 °C); lo que podría indicar que el silano reaccionó con los hidroxilos presentes en la estructura del modificador orgánico de la MMT.

En cuanto a los productos que se originan durante la degradación del surfactante en la arcilla, estudios anteriores realizados por medio de técnicas acopladas TGA-FTIR, mostraron la liberación de productos como: agua, aminas, aldehídos, ácidos carboxílicos, compuestos alifáticos y CO₂, los cuales se generan ya sea mediante la reacción de eliminación de Hofmann o por medio de una reacción de sustitución nucleofílica S_N2. La eliminación de Hofmann se produce en presencia de un anión básico, tal como hidróxido, que extrae un átomo de hidrógeno del carbono-β del amonio cuaternario, produciendo un grupo amino y un grupo amina terciaria. Teniendo en cuenta estas observaciones y la composición química de las nanoarcillas, se ha sugerido que Cloisite® 30B es más propenso a la reacción de

eliminación de Hofmann ya que su estructura química tiene dos grupos hidroxilo [57, 63, 64].

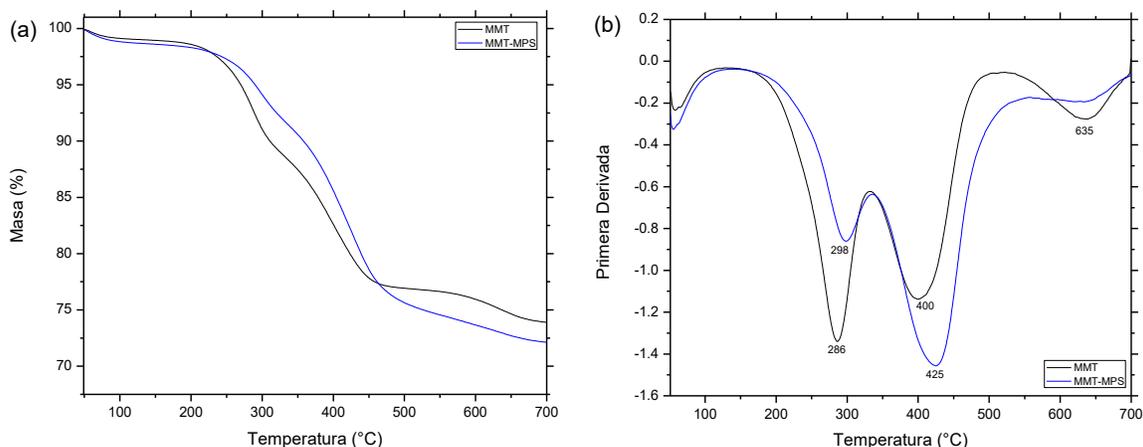


Figura 3.4 Curvas de (a) TGA y (b) DTGA de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS.

3.1.5 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X del Cloisite® 30B (con y sin silano) (Figura 3.5) revelaron la presencia de tres fases cristalinas en la arcilla: montmorillonita ($\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cuarzo (SiO_2) y cristobalita (SiO_2). La montmorillonita muestra cuatro picos de reflexión en $2\theta = 4.86, 19.78, 35.01$ y 54.19° correspondientes a los planos de difracción (001), (020), (110) y (210), respectivamente, mientras que la sal de amonio, según Assaedi *et al.*, presenta cuatro reflexiones en $2\theta = 4.84, 9.55, 24.49$ y 29.44° [65, 66]. Las impurezas de cuarzo y cristobalita fueron identificadas con los picos de reflexión en $2\theta = 22.08^\circ$ y 26.69° , respectivamente.

El pico de mayor intensidad en $2\theta = 4.86$ fue utilizado para calcular el espacio basal entre dos láminas adyacentes. Así, de acuerdo a la ley de Bragg, el espacio basal para el Cloisite® 30B sin silano fue de 1.81 nm; valor similar al reportado por el fabricante (1.85 nm) [47]. Después de tratar la montmorillonita con silano, no se observó un cambio en la posición del plano (001). Por lo tanto, se puede afirmar que el espacio basal del Cloisite® 30B no experimentó cambios después de la silanización. Estos resultados sugieren que los grupos Si-OH del MPS reaccionaron con las láminas de la arcilla y, en caso de que el silano pudiera

haber reaccionado con los OH del modificador orgánico (como lo sugieren los resultados del TGA), este evento no cambió la distancia interlamilar de la arcilla.

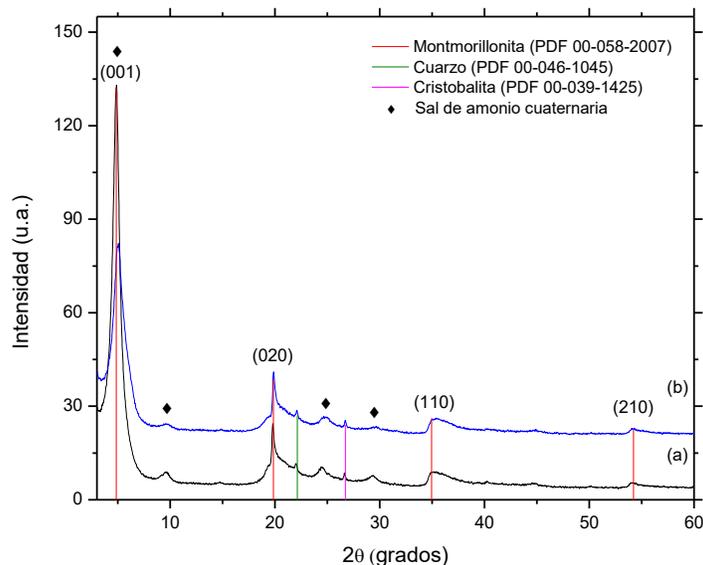


Figura 3.5 Patrones de XRD de las nanoarcillas (a) MMT y (b) MMT-MPS.

3.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La Figura 3.6 ilustra los espectros de reconocimiento de XPS y los espectros de alta resolución (ventanas) de C 1s, O 1s y Si 2p, correspondientes a las nanoarcillas MMT y MMT-MPS. La composición superficial de las arcillas determinada a partir de los análisis por XPS y expresada cuantitativamente en porcentaje atómico, es mostrada en la Tabla 3.2. Así, en los espectros completos de ambas arcillas (Figura 3.6a) se observan los elementos presentes en la superficie de sus partículas: aluminio, carbono, oxígeno y silicio. En las muestras no se observó la presencia del nitrógeno presente en la estructura química del modificador orgánico. Este hecho podría estar asociado con la profundidad de análisis de la técnica así como con la cantidad del elemento presente en la arcilla. A diferencia del análisis por EDX que puede brindar información sobre superficies con espesores del orden de μm , el análisis por XPS proporciona información sobre capas más superficiales (del orden de los nm) [67]. Por lo tanto, debido a que el nitrógeno se encuentra en la galería de las arcillas; es decir, por debajo de las capas tetraédricas y octaédricas (las cuales, son también del orden de los nm), es probable que esto, dificulte la detección del nitrógeno.

Por otro lado, después de que la montmorillonita fue tratada con silano se observó que la posición de los picos de O 1s y Si 2p se desplazaron ligeramente a una mayor energía de enlace (532.24 y 102.96 eV, respectivamente), en comparación con los picos de la montmorillonita sin tratamiento (531.9 y 102.54 eV, respectivamente) (ver Figura 3.6b-c). El pequeño cambio en la posición de los picos en los espectros de alta resolución de O 1s y Si 2p de la montmorillonita silanizada sugiere la presencia del silano en la organoarcilla [62]. De forma similar, en el análisis cuantitativo (Tabla 3.2) se observa un aumento en la concentración de silicio de 19.27% de MMT a 22.16% para MMT-MPS. Después de la silanización, se observó que las concentraciones de oxígeno y silicio incrementaron mientras que la concentración de carbono disminuyó. Esto posiblemente se debe a que después de la reacción de silanización, las sales de amonio quedaron cubiertas con silano, el cual no es tan rico en carbono, en comparación con el surfactante, como sugiere Ianchis *et al.* [62].

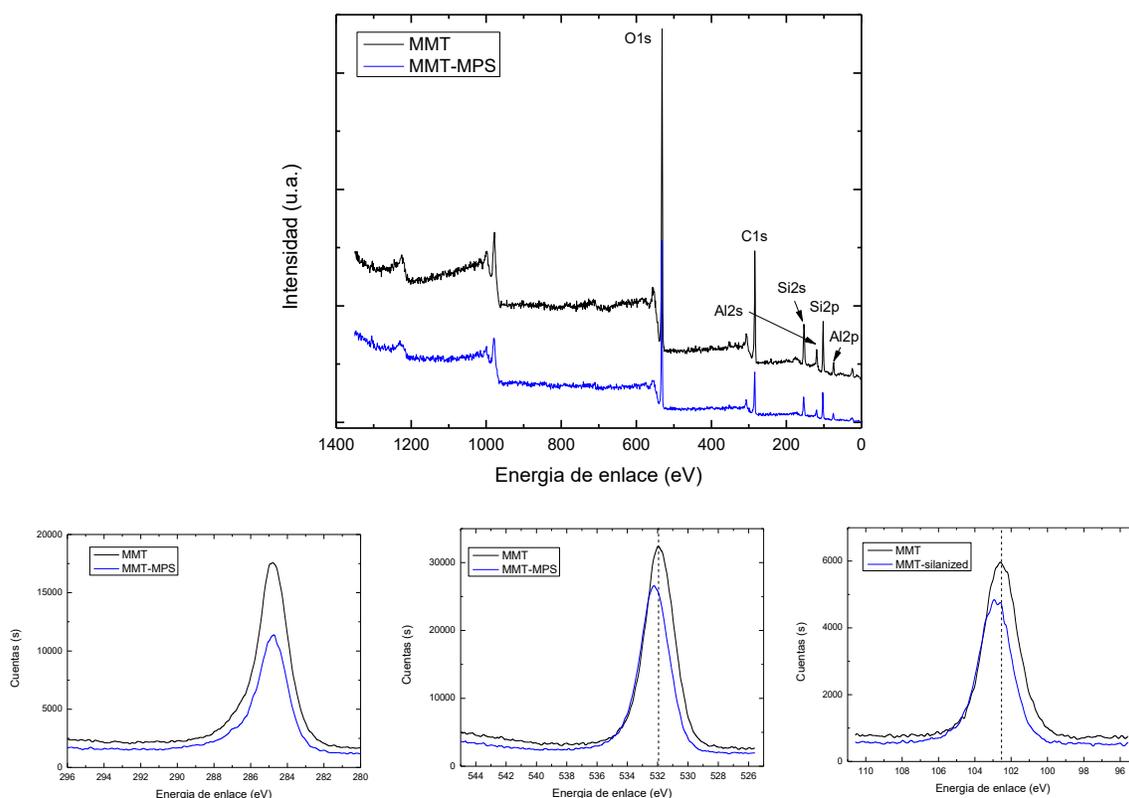


Figura 3.6 Espectros de XPS de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS: (a) espectro de reconocimiento; (b) espectro de alta resolución de C 1s; (c) espectro de alta resolución de O 1s y (d) espectro de alta resolución de Si 2p.

Tabla 3.2 Resultados del análisis cuantitativo de las nanoarcillas MMT y MMT-MPS determinados por XPS.

Elemento (% Atómico)	MMT	MMT-MPS
Oxígeno (O1s)	43.86	45.31
Silicio (Si2p)	19.27	22.16
Carbono (C1s)	36.87	32.53

3.2 Funcionalización de la paligorskita

3.2.1 Microscopia electrónica de barrido

La Figura 3.7 muestra las micrografías de SEM de las nanoarcillas, PAL y PAL-MPS, donde se puede observar la morfología fibrilar característica de la paligorskita. Un análisis morfológico más detallado de las arcillas revela cambios evidentes entre la paligorskita sin tratamiento y la paligorskita tratada con silano. Por un lado, la arcilla sin tratamiento (Figura 3.7a-b) presenta partículas altamente aglomeradas, debido a las fuerzas de Van der Waals y a los puentes de hidrógeno que se forman entre las fibras. Por otro lado, la paligorskita tratada con silano (Figura 3.7c-d) exhibe fibras con un grado de aglomeración menor, además de fibras libres. Esto sugiere que las interacciones entre las partículas individuales de la paligorskita disminuyeron después del tratamiento con silano, lo cual impidió la reaglomeración de las fibras, tal y como se sugiere en la Figura 3.8.

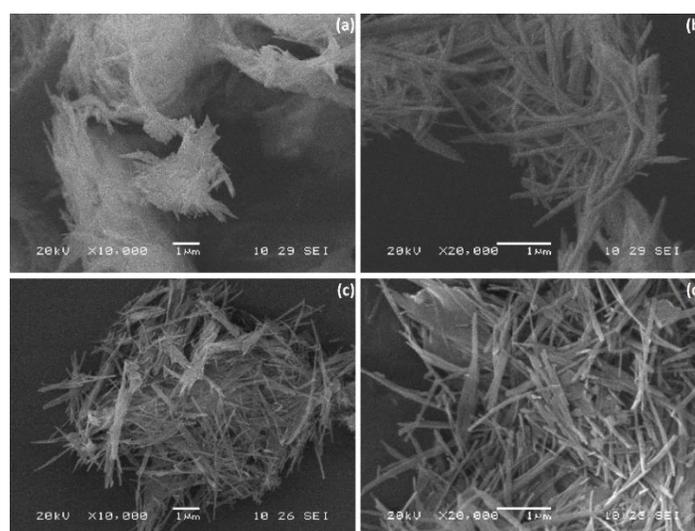


Figura 3.7 Micrografías de SEM de las nanoarcillas (a-b) PAL y (c-d) PAL-MPS.

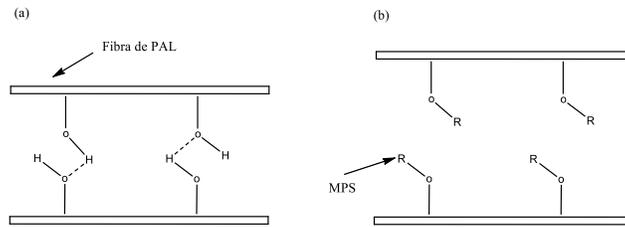


Figura 3.8 Fibras individuales de paligorskita: (a) sin tratamiento y (b) tratadas con silano.

3.2.2 Microanálisis por energía dispersiva de rayos X

La Tabla 3.3 muestra los resultados del análisis elemental por EDX de las nanoarcillas PAL y PAL-MPS. Como se puede ver, la paligorskita se compone, como todos los aluminosilicatos, esencialmente de: oxígeno, aluminio y silicio, además de otros elementos como hierro y magnesio. Adicionalmente, la arcilla contiene pequeñas cantidades de impurezas de calcio, sodio y potasio. La presencia de carbono en las muestras podría deberse a la existencia de carbonatos, como por ejemplo: la calcita; mientras que la presencia de cloro se podría deber a las sales formadas por el tratamiento con el HCl, utilizado durante la purificación de la arcilla prístina. Estos resultados coinciden con los obtenidos por FTIR (impurezas de calcita) y XRD (impurezas de cloruro de sodio). Por otra parte, al comparar el contenido de silicio de la paligorskita con el de la paligorskita modificada, se puede observar que la cantidad presente en PAL-MPS es parecida al de la PAL. Esto indica que la cantidad de silano injertada en la superficie de la paligorskita es relativamente pequeña; lo cual, como se mostrará más adelante fue comprobado mediante XPS.

Tabla 3.3 Resultados del análisis de elementos de las nanoarcillas PAL y PAL-MPS determinados por EDX.

Elemento	PAL	PAL-MPS
	Peso (%)	Peso (%)
C	19.7 (± 6.5)	13.5 (± 4.9)
O	50.4 (±2.0)	45.0 (± 4.9)
Na	1.1 (± 1.0)	0.8 (1.0)
Mg	3.5 (± 0.7)	4.3 (± 0.9)
Al	3.5 (± 0.7)	4.3 (± 0.6)
Si	17.7 (± 3.7)	24.6 (± 5.0)
Cl	2.5 (± 2.4)	3.0 (± 2.7)
K	0.3 (± 0.1)	0.4 (± 0.1)
Ca	0.3 (± 0.1)	0.5 (± 0.2)
Fe	1.1 (± 0.5)	-

3.2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros de FTIR de la arcilla PAL y la organoarcilla PAL-MPS son mostrados en la Figura 3.9. En ellos, se puede observar que las principales bandas de absorción en las arcillas se deben a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si y a los diferentes tipos de moléculas de agua (absorbida, coordinada y zeolítica) presentes en estos minerales. Así, la banda ubicada en 3627 cm^{-1} es señalada en todas las referencias bibliográficas como una banda característica de la paligorskita y corresponde al estiramiento de los OH en Al-OH-Al [45, 68-70].

Las bandas situadas en 3550 y 3387 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de estiramiento del agua coordinada (con los cationes octaédricos: Al-Fe-OH y Al-Mg-OH) y zeolítica, respectivamente, mientras que la banda en 1654 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión del agua absorbida [45, 68-71]. También, se observan tres bandas de absorción en el intervalo de 1190 - 984 cm^{-1} asociadas con las vibraciones del enlace Si-O-Si [45, 68, 70], y otra en 912 cm^{-1} debido a las vibraciones de flexión del enlace de Al-OH-Al [45, 69]. Finalmente, las arcillas exhiben una banda de baja intensidad en 876 cm^{-1} la cual se atribuye a impurezas de calcita [45, 69].

Por otra lado, en el espectro de PAL-MPS (Figura b) se observó una nueva señal en 1716 cm^{-1} atribuida al carbonilo del grupo éster del silano. Estos resultados corroboran la funcionalización de la paligorskita con el agente de acoplamiento. El cambio en la posición de la banda del C=O (de 1720 a 1716 cm^{-1}) en PAL-MPS, sugiere que se están formando puentes de hidrógeno entre la arcilla y el silano [61], tal y como se sugirió previamente.

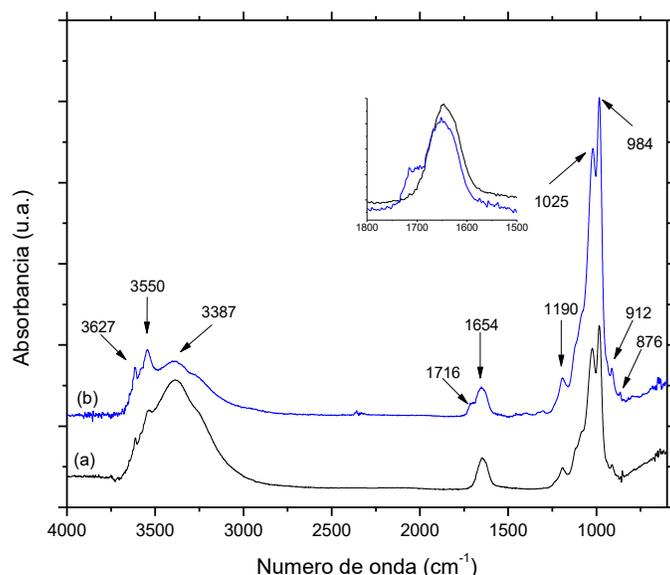


Figura 3.9 Espectros de FTIR de las nanoarcillas (a) PAL y (b) PAL-MPS.

3.2.4 Análisis termogravimétrico

Los termogramas de TGA de la paligorskita (silanizada y sin silanizar) y sus respectivas curvas de DTGA se muestran en la Figura 3.10. En el termograma de la paligorskita sin silanizar (Figura 3.10a) se observa que la arcilla presenta una pérdida de masa de casi 30%, mientras que en sus curvas de DTGA (Figura 3.10b) se observan claramente solo dos fenómenos degradativos a los 71 y 156 °C atribuidos a la eliminación del agua absorbida y zeolítica, respectivamente; sin embargo, un análisis más detallado revela la presencia otro evento a los 414 °C , el cual ha sido relacionado con la eliminación del agua coordinada [72].

En contraste, en el termograma de la paligorskita silanizada se observó una menor pérdida de agua (absorbida y zeolítica) en comparación con el termograma de la paligorskita sin modificar (Figura 3.10a). Esta diferencia en la disminución de masa confirma que la modificación superficial de la paligorskita con el silano reduce la naturaleza hidrofílica de la

arcilla (como sucede con el tensoactivo en la montmorillonita), hecho que concuerda con los resultados obtenidos por SEM. Por otro lado, en las curvas de DTGA de PAL-MPS se observan otros evento térmicos (flechas rojas) alrededor de los 93 y 215 °C, atribuidos al silano presente en la arcilla. En este sentido, se ha reportado que entre los 50 y 150 °C [61] se elimina el silano físicamente absorbido en la superficie de las partículas, mientras que a temperaturas entre 200-600 °C se elimina el silano unido químicamente a la arcilla [73].

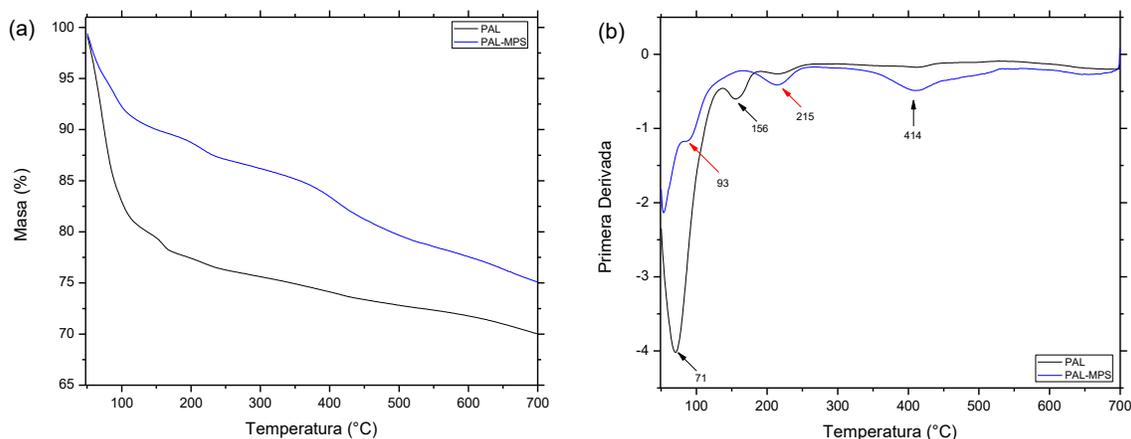


Figura 3.10 Curvas de (a) TGA y (b) DTGA de las nanoarcillas PAL y PAL-MPS.

3.2.5 Difracción de rayos X

Los patrones de XRD de la paligorskita, antes y después de ser tratada con silano, son mostrados en la Figura 3.11. Así, en los difactogramas de ambas arcillas se observa la presencia de dos fases cristalinas: paligorskita ($Mg_5(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2 \cdot H_2O$) y halita (NaCl). La paligorskita muestra picos de reflexión en $2\theta = 8.46, 13.96, 16.36, 19.96, 20.80, 24.53, 28.61$ y 35.46° atribuidos a la difracción en los planos Si-O-Si (110), (200), (130), (040), (121), (240), (400) y (102) de la estructura cristalina de la arcilla, respectivamente [74-76].

Por su parte, la halita muestra reflexiones en $2\theta = 27.53, 45.54, 53.83$ y 56.70° . Las impurezas del mineral halita (NaCl) probablemente se deban a la formación de esta sal durante el tratamiento ácido de la arcilla con HCl y los iones de Na^+ presentes en el agua y/o en el mineral. Por otro lado, no se observaron cambios evidentes en los picos de difracción de la paligorskita tratada con silano (Figura 3.11b) con respecto a los de la

paligorskita sin tratamiento (Figura 3.11a); lo que indica que la reacción de silanización no cambió la estructura cristalina de esta nanoarcilla.

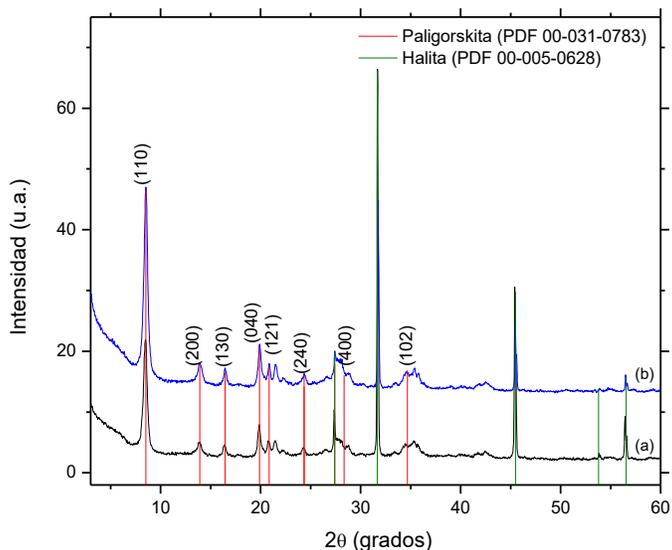


Figura 3.11 Patrones de XRD de las nanoarcillas (a) PAL y (b) PAL-MPS.

3.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los espectros de reconocimiento de XPS de la PAL y PAL-MPS son mostrados en la Figura 3.12. Se puede observar que los principales elementos presentes en la superficie de las partículas de las arcillas son: oxígeno, carbono, aluminio, silicio y magnesio, aunque existen otros elementos de menor importancia. Para corroborar la funcionalización de la paligorskita con el silano, se realizaron espectros de alta resolución del C 1s (Figura 3.12a), O 1s (Figura 3.12b) y Si 2p (Figura 3.12c) en ambas muestras.

De este modo, después de que la paligorskita fue tratada con silano se observó que la posición de los picos de O 1s y Si 2p se desplazó ligeramente a una mayor energía de enlace (532.47 y 103.17 eV, respectivamente) en comparación con los picos de la paligorskita sin tratamiento (532.25 y 102.97 eV, respectivamente). De manera similar, en el análisis cuantitativo (ver Tabla 3.4) se observó un incremento en las concentraciones de estos elementos: de 58.54 a 59.08% para el oxígeno y de 28.62 a 29.81% para el silicio. Tanto el desplazamiento de los picos, como el incremento en la concentración de estos elementos sugieren que la cantidad presente de silano en la paligorskita silanizada fue menor al logrado con la montmorillonita silanizada (Tabla 3.2).

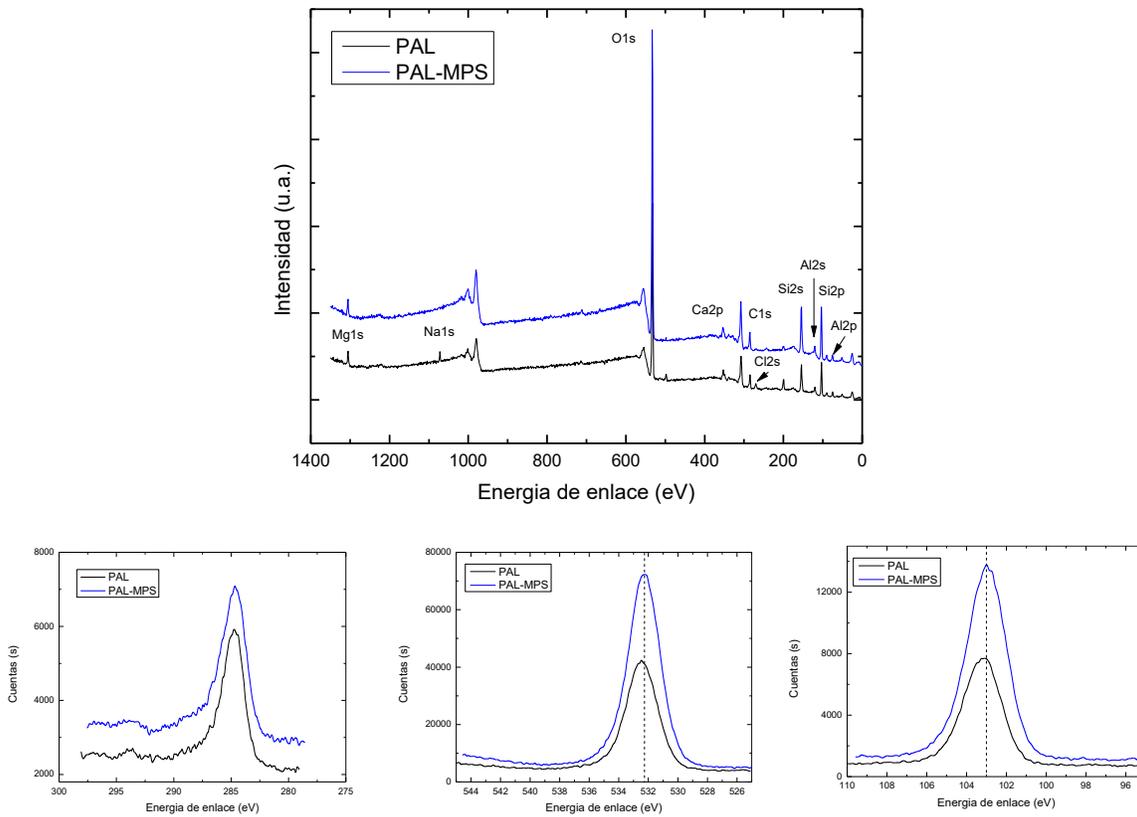


Figura 3.12 Espectros de XPS de las nanoarcillas PAL y PAL-MPS: (a) espectro de reconocimiento; (b) espectro de alta resolución de C 1s; (c) espectro de alta resolución de O 1s y (d) espectro de alta resolución de Si 2p.

Tabla 3.4 Resultados del análisis cuantitativo de las nanoarcillas PAL y PAL-MPS determinados por XPS.

Elemento (% Atómico)	PAL	PAL-MPS
Oxígeno (O 1s)	58.54	59.08
Silicio (Si 2p)	28.62	29.81
Carbono (C 1s)	12.84	11.11

3.3 Resinas compuestas elaboradas con montmorillonita

3.3.1 Apariencia

La apariencia física de la resina de Bis-GMA/TEEGDMA (BCO) y de la serie de composites de MMT y MMT-MPS se muestra en la Figura 3.13. Como se puede observar, la resina sin relleno es completamente transparente, con un tono ligeramente amarillo. Las resinas compuestas con 2% de arcilla (con silano y sin silano) mostraron una transparencia parecida al material de referencia. Los composites con mayor contenido de arcilla (> 2% en peso) presentaron tonos más oscuros (un amarillo más intenso) conforme se incrementaba el porcentaje de arcilla debido a la concentración de las partículas.

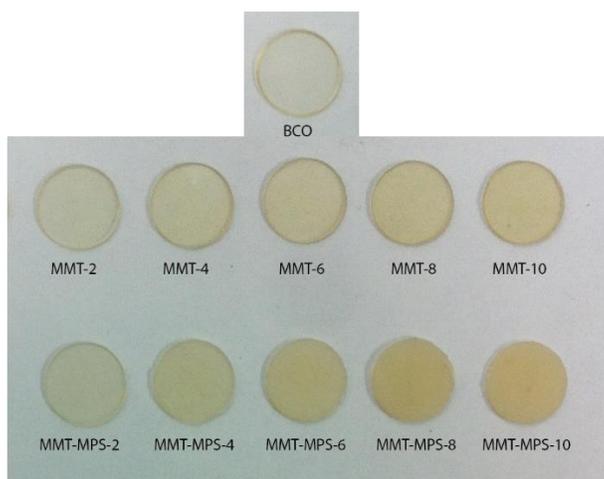


Figura 3.13 Apariencia física de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.

3.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La Figura 3.14 muestra los espectros de FTIR de la resina de Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS. Claramente se puede notar que todos los espectros de FTIR de las resinas compuestas son semejantes al de la resina sin relleno. Esto se debe a que el copolímero Bis-GMA/TEEGDMA es el componente principal en estos materiales y a que muchas de las bandas de las arcillas se superponen (por ejemplo: los metilenos del surfactante en la montmorillonita o el carbonilo de la montmorillonita silanizada) con las bandas del copolímero.

De esta manera, la banda en 3344 cm^{-1} es asignada al estiramiento de los OH, que se encuentran en la estructura química del Bis-GMA. Las bandas en 2951 y 2877 cm^{-1} son

atribuidas a las vibraciones de los estiramientos asimétrico y simétrico del enlace C-H, mientras que la banda de mayor intensidad alrededor de 1723 cm^{-1} es atribuida al carbonilo, existente en la estructura química del copolímero. Por otro parte, las bandas en 1608 y 1130 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones del doble enlace C=C del anillo aromático del Bis-GMA y a las vibraciones del enlace C-O-C del TEEGDMA, respectivamente [77, 78]. La banda a 1640 cm^{-1} es atribuida a las vibraciones del doble enlace C=C de los grupos vinilo (debido al monómero residual) y, es fundamental para la determinación del grado de conversión de las resinas compuestas, el cual, generalmente se encuentra entre 55 y 73% [79].

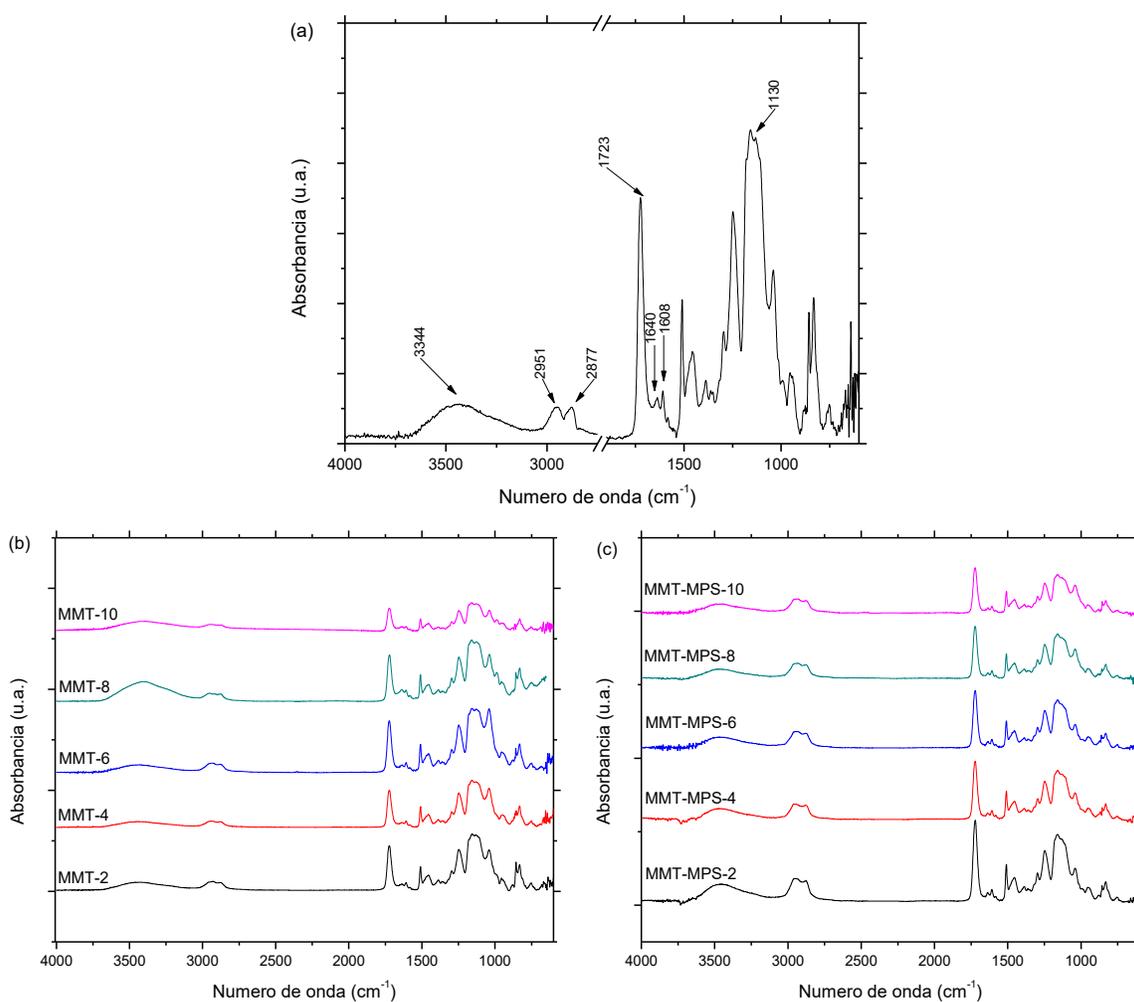


Figura 3.14 Espectros de FTIR de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de MMT y (c) resinas compuestas de MMT-MPS.

3.3.3 Análisis termogravimétrico

Los termogramas de TGA y las curvas de DTGA de la resina de Bis-GMA/TEGDMA y de los materiales compuestos de montmorillonita (silanizada y sin silanizar) se muestran en la Figura 3.15 y en la Figura 3.16, respectivamente. Como puede observarse en la Figuras 3.15a-c, todos los materiales mostraron una elevada estabilidad térmica, debido a que la descomposición inicial de ellos se produce alrededor de los 250 °C. Por otro lado, las curvas de DTGA (Figura 3.16a-c) revelaron dos eventos térmicos situados alrededor de los 380 y 435 °C, los cuáles han sido asociados con la descomposición del copolímero. En este sentido, se ha reportado que durante el primer evento térmico se liberan productos como el ácido metacrílico y el metacrilato de 2-hidroxietilo, mientras que durante el segundo evento se liberan compuestos fenólicos (ver Figura 3.17) [80].

Además de lo anterior, las curvas de DTGA (Figura 3.16b) de la serie de resinas compuestas de MMT sin silanizar exhibieron un pequeño hombro (evento térmico) alrededor de los 290 °C. De acuerdo a Rigoli *et al.*, a esta temperatura se descomponen los monómeros que quedaron sin reaccionar [81]. Interesantemente, en las curvas de DTGA (Figura 3.16c) de las resinas compuestas con MMT-MPS no se observa este evento térmico. Esto probablemente es debido a que las arcillas silanizadas también contienen un grupo vinilo, que es susceptible de reaccionar con los enlaces C=C de los monómeros de la resina.

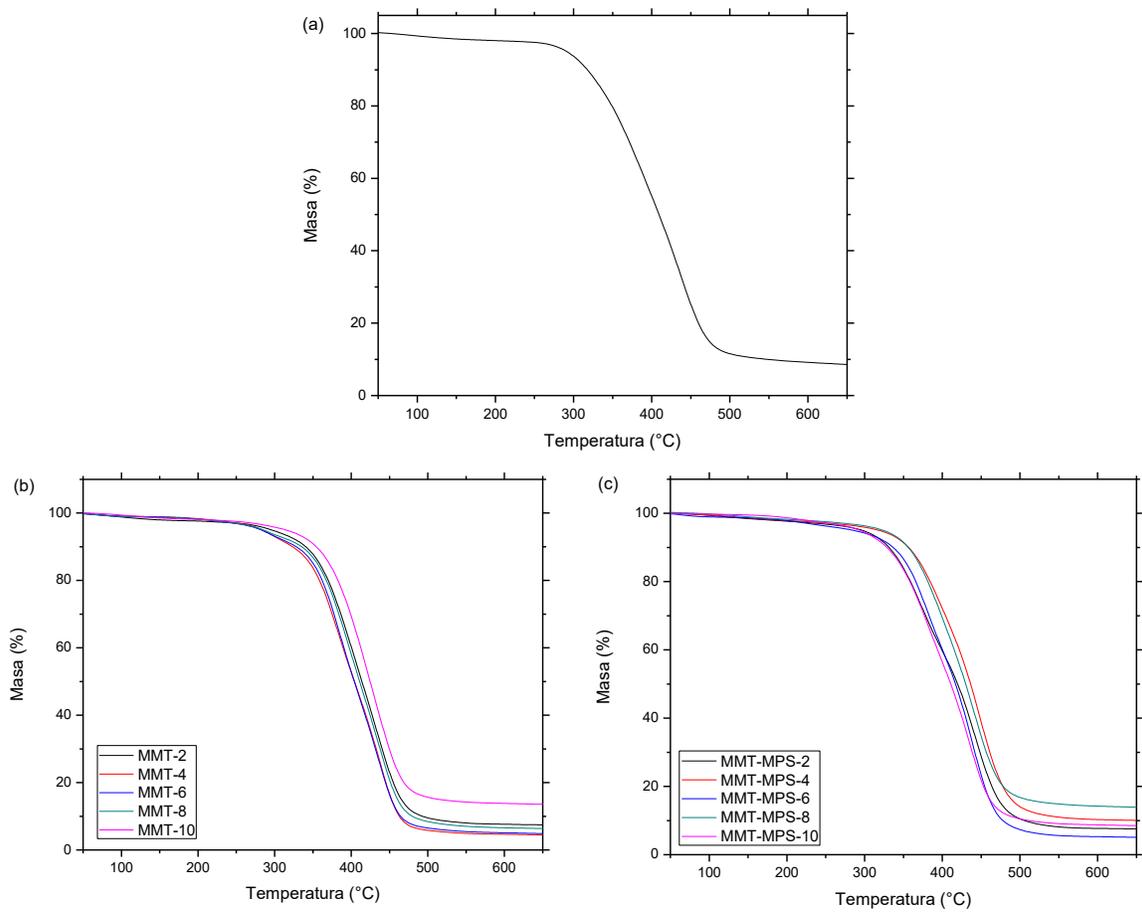


Figura 3.15 Termogramas de TGA de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de MMT y (c) resinas compuestas de MMT-MPS.

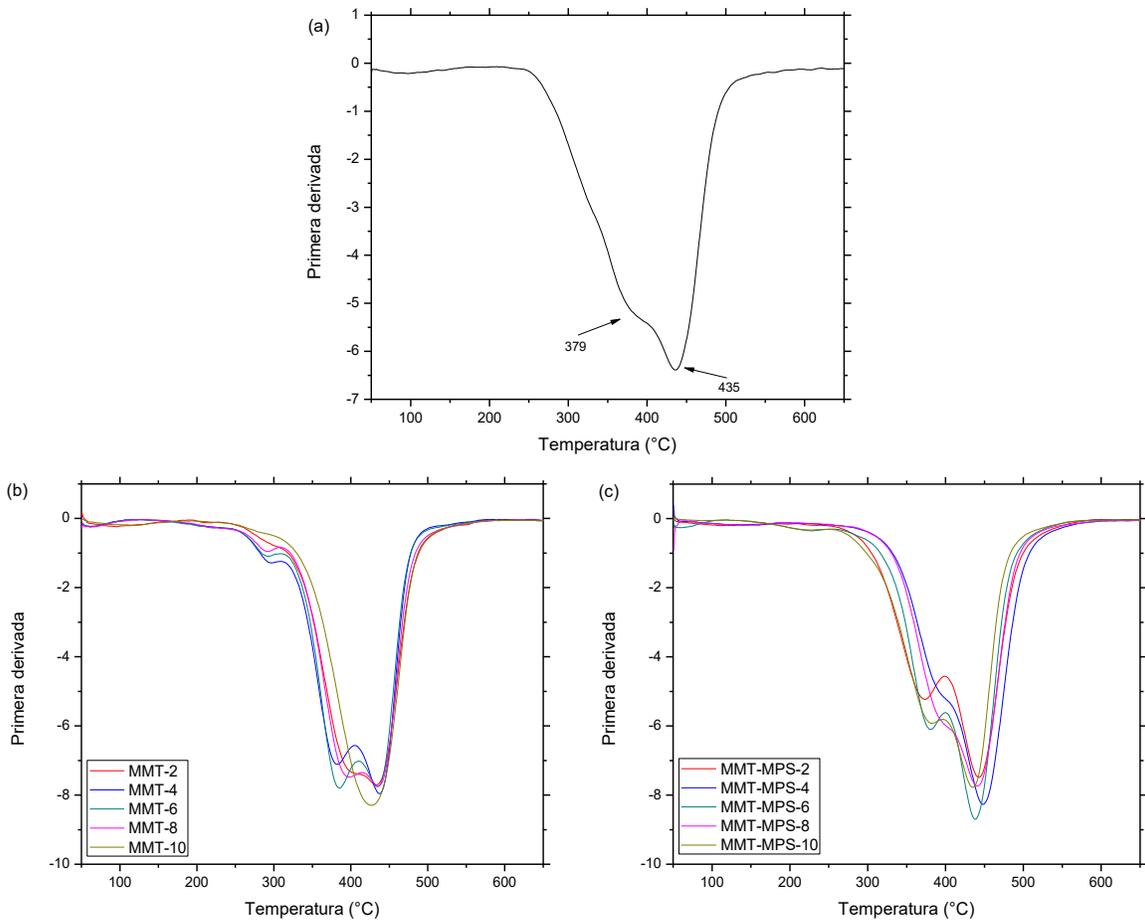


Figura 3.16 Curvas de DTGA de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de MMT y (c) resinas compuestas de MMT-MPS.

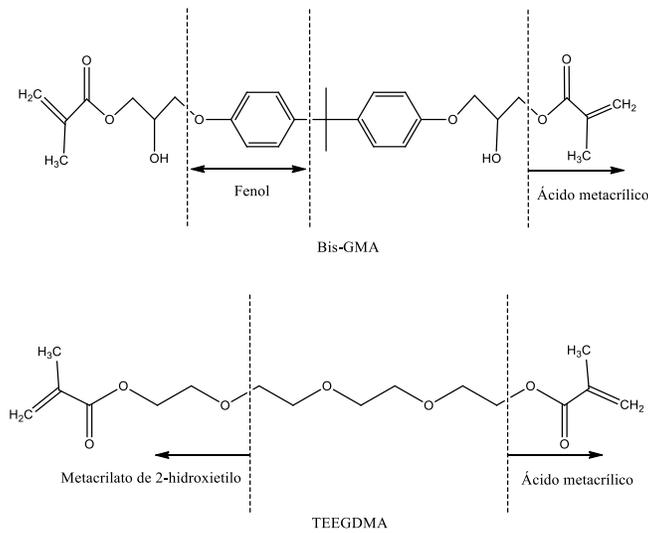


Figura 3.17 Productos liberados durante la descomposición del copolímero Bis-GMA/TEGDMA [80].

3.3.4 Temperatura de transición vítrea (Tg)

Las temperaturas de transición vítrea obtenidas mediante DMA para la resina de Bis-GMA/TEGDMA y para la serie de resinas elaboradas con montmorillonita (silanizada y sin silanizar), son mostradas en la Tabla 3.5. La Tg es una de las propiedades más importantes en los materiales poliméricos ya que determina el estado físico y las propiedades mecánicas del material final; aunque la Tg de un material dental solo es relevante si se encuentra dentro del intervalo de las temperaturas intraorales (~37 °C). Si las temperaturas intraorales exceden la Tg pueden dar como resultado un ablandamiento del material y, consecuentemente, una falla en la restauración [53]. De este modo, se puede observar en la Tabla que todos los materiales presentan una Tg superior a las temperaturas intraorales.

Por otro lado, los resultados también muestran que las resinas elaboradas con nanoarcillas silanizadas presentan temperaturas de transición vítrea más bajas que las resinas que contenían arcillas sin silanizar. Además, también se observa que cuanto mayor es el contenido de la arcilla, la Tg de la resina compuesta aumenta. La reducción observada en la Tg para los composites que contenían arcillas silanizadas es un fenómeno que ya ha sido observado cuando se incorporan nanopartículas de este tipo en matrices de Bis-GMA/TEGDMA [61, 82]. De acuerdo Xiong *et al.*, las partículas de la montmorillonita se comportan mecánicamente como láminas flexibles; por lo tanto, pueden mejorar la movilidad de las cadenas de polímero unidas químicamente a la arcilla, lo que da como resultado una reducción de la Tg [83].

Tabla 3.5 Temperaturas de transición vítrea de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.

Contenido de la nanoarcilla (%)	Tg (°C)	
	MMT	MMT-MPS
0	110	
2	108	90
4	110	90
6	110	96
8	112	96
10	112	96

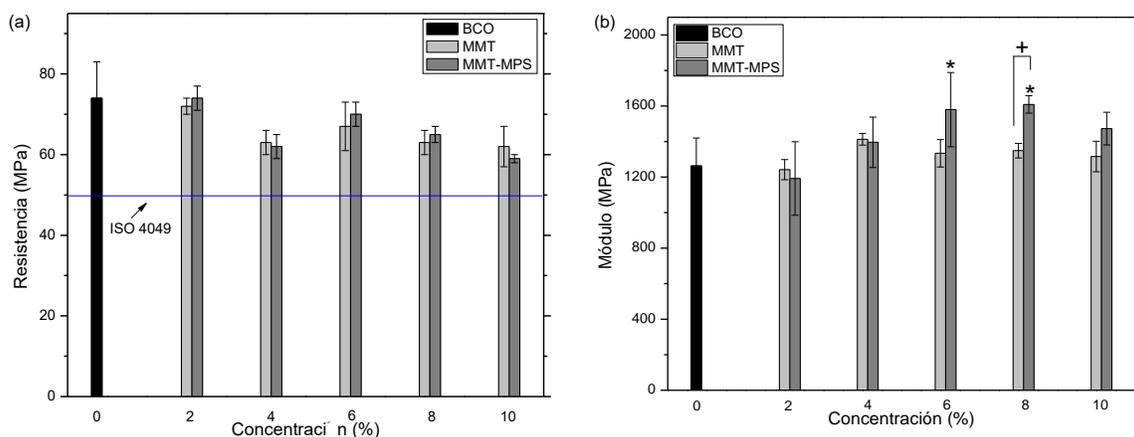
3.3.5 Ensayos mecánicos a flexión

Generalmente las propiedades de las resinas dentales son evaluadas de acuerdo a los requerimientos de la norma internacional ISO 4049 para determinar su potencial uso como biomaterial de restauración; ejemplo de esto son la resistencia a la flexión, profundidad de curado, absorción y solubilidad en agua, etc. En el caso de la resistencia a flexión, la norma establece una resistencia mínima de 50 MPa. De esta manera, se puede notar que, en general, todas las resinas compuestas preparadas con montmorillonita (silanizada y sin silanizar) (Figura 3.18a) presentaron valores más altos que lo establecido por la norma dental; es decir, cumplieron exitosamente con este requerimiento.

Por otro lado, no se observaron cambios significativos entre los valores de resistencia a flexión de los composites de MMT y los valores de los composites de MMT-MPS. También se observó que la incorporación de estas nanoarcillas a la resina de Bis-GMA/TEEGDMA no mejora su resistencia a la flexión, sino por el contrario, tiende a disminuir levemente; es decir, la carga inorgánica se comporta más, como un relleno, en lugar de como un refuerzo. Si bien es cierto que se ha señalado que las propiedades mecánicas de las resinas pueden ser mejoradas mediante la incorporación de nanoarcillas (u otras nanopartículas), estas mejoras sólo se pueden alcanzar si se consigue dispersar las partículas individuales de las arcillas. Como se verá más adelante al analizar las superficies de fractura de las resinas

mediante SEM (Figura 3.19), las partículas de MMT no se dispersaron en la matriz sino que se encontraron altamente aglomeradas.

Además de lo anterior, la incorporación de arcillas a la resina de Bis-GMA/TEGDMA puede hacer que los composites aumenten su absorción de agua (debe recordarse que las probetas se mantuvieron almacenadas en agua antes de realizar el ensayo), plastificando el material y reduciendo tanto su módulo como su resistencia. A pesar de esto, la Figura 3.18b, muestra que los composites MMT-MPS-6 y MMT-MPS-8 presentaron un ligero aumento en el módulo a flexión con respecto a la resina sin relleno (BCO). Esto podría estar relacionado con la menor absorción de agua de estos materiales (ver resultados de las pruebas de absorción y solubilidad en agua) ya que los composites que contienen arcilla silanizada absorben menos agua que las que no han sido silanizadas; por lo tanto, son menos susceptibles a la plastificación.



* Indica diferencia estadística significativa respecto del control.
 + Indica diferencia estadística significativa respecto a la arcilla sin silanizar.

Figura 3.18 (a) Resistencia y (b) módulo a flexión de la resina Bis-GMA/TEGDMA y de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.

3.3.6 Análisis por SEM de las superficies de fractura de las resinas dentales

La Figura 3.19a muestra el análisis por SEM de las superficies de fractura de las probetas de flexión de la resina de Bis-GMA/TEGDMA, mientras que las superficies de fractura de las probetas de los composites de MMT y MMT-MPS (ambos con una concentración de 8% en peso de arcilla) son observadas en la Figura 3.19b y en la Figura 3.19d, respectivamente; las

micrografías fueron tomadas con un aumento de 100X. En primera instancia se puede observar que la superficie de la resina sin relleno es completamente lisa, mientras que las resinas compuestas muestran una superficie rugosa.

Al aumentar la magnificación de las micrografías de 100 a 1000X (ver Figura 3.19c y Figura 3.19e) de las resinas compuestas se observa la presencia de partículas aglomeradas (círculos blancos) en el material. Este hecho podría explicar por qué las resinas compuestas no tuvieron un desempeño mecánico superior al de la resina sin relleno, ya que es conocido que las aglomeraciones tienden a reducir las propiedades mecánicas de los materiales que los contienen, debido a que actúan como concentradores de esfuerzos, favoreciendo la propagación de grietas en el material [9].

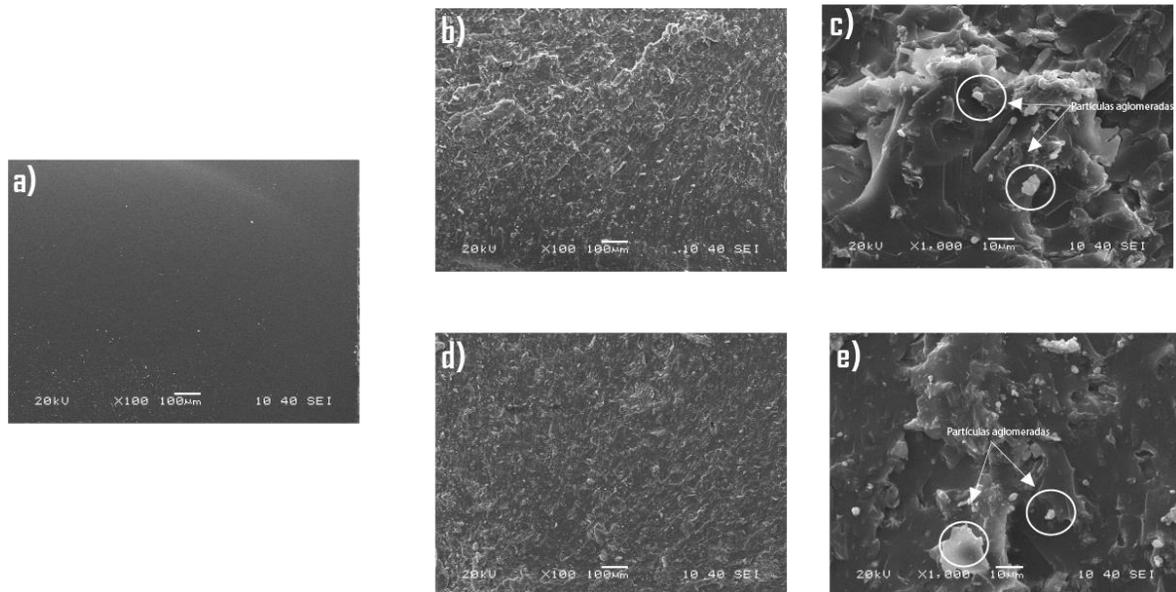


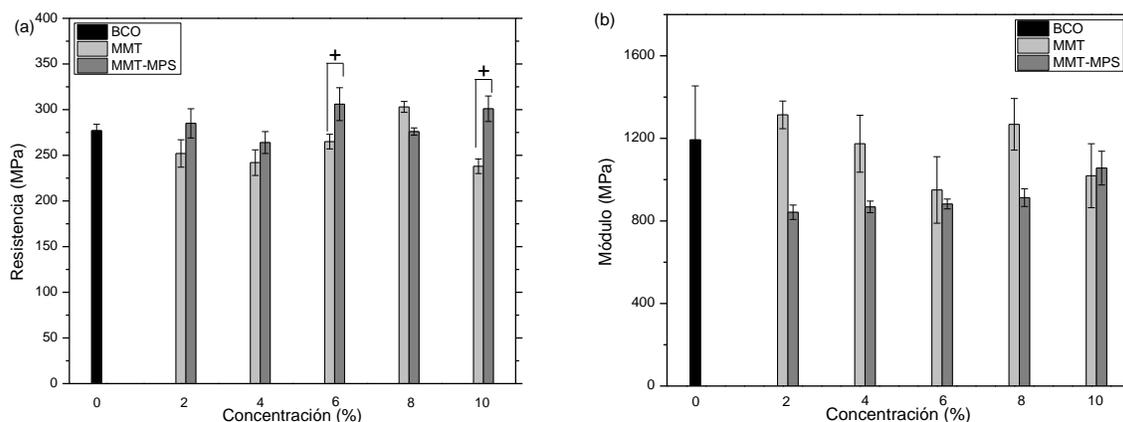
Figura 0.1 Superficies de fractura de: (a) resina Bis-GMA/TEGDMA; (b-c) resina compuesta de MMT y (c) resina compuesta de MMT-MPS.

3.3.7 Ensayos mecánicos a compresión

Los resultados de las propiedades mecánicas a compresión de la resina de Bis-GMA/TEGDMA (BCO) y de sus composites con MMT y MMT-MPS son presentados en las gráficas de la Figura 3.20. Aunque la norma internacional sobre resinas dentales (ISO 4049) solo incluye pruebas mecánicas a flexión, existen otras propiedades mecánicas que deben ser evaluadas como parte de una caracterización integral, ya que las resinas dentales no van

a funcionar solo bajo esas condiciones, sino que van a estar sometidas continuamente a fuerzas (por ejemplo: compresivas) durante la masticación. Por tal motivo, la determinación de la resistencia y el módulo a compresión en estos materiales resulta de gran importancia.

Así, en los resultados de la resistencia a compresión (Figura 3.20a) se observa que las resinas preparadas con montmorillonita silanizada (composites MMT-MPS-6 y MMT-MPS-10) presentan valores significativamente más altos que las resinas con arcillas sin silanizar. Por el contrario, en los resultados de módulo a compresión, las resinas compuestas de MMT mostraron valores más altos que las resinas compuestas de MMT-MPS a diferencia de lo observado en los resultados a flexión. Lo anterior probablemente se debe a los diferentes tipos de carga utilizadas en ambos ensayos. No obstante, la incorporación de nanoarcillas de montmorillonita (con silano y sin silano) no aumentó los valores de resistencia y de módulo a compresión de la resina de Bis-GMA/TEGDMA, debido fundamentalmente al aglomeramiento de las nanopartículas.



+ Indica diferencia estadística significativa respecto a la arcilla sin silanizar.

Figura 3.20 (a) Resistencia y (b) módulo a compresión de la resina Bis-GMA/TEGDMA y de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.

3.3.8 Profundidad de curado

Los resultados obtenidos en las pruebas de profundidad de curado de la resina de Bis-GMA/TEGDMA y de sus composites de MMT y MMT-MPS son resumidos en la Tabla 3.6. La norma dental ISO 4049 establece que estos materiales deben tener una profundidad de

curado mayor a 2 mm y que la pérdida del material sin polimerizar debe ser inferior a 0.5 mm; es decir, la profundidad de curado óptima deber ser igual o superior a 2.5 mm.

En este estudio, todas las resinas preparadas con montmorillonita (silanizada y sin silanizar), incluyendo la muestra de control, presentaron valores de profundidad de curado superiores a los 2.5 mm. No se observaron cambios significativos entre los valores de profundidad de las resinas compuestas de MMT y las de MMT-MPS. Asimismo, tampoco se encontraron diferencias en los valores de profundidad de los composites y la resina sin relleno.

Tabla 3.6 Profundidades de curado de la resina Bis-GMA/TEGDMA y de las resinas compuestas de MMT y MMT-MPS.

Contenido de la nanoarcilla (%)	Profundidad de curado (mm)	
	MMT	MMT-MPS
0	2.995 (\pm 0.001)	
2	2.993 (\pm 0.001)	2.993 (\pm 0.001)
4	2.993 (\pm 0.001)	2.993 (\pm 0.001)
6	2.990 (\pm 0.002)	2.990 (\pm 0.002)
8	2.990 (\pm 0.007)	2.990 (\pm 0.007)
10	2.987 (\pm 0.004)	2.987 (\pm 0.007)

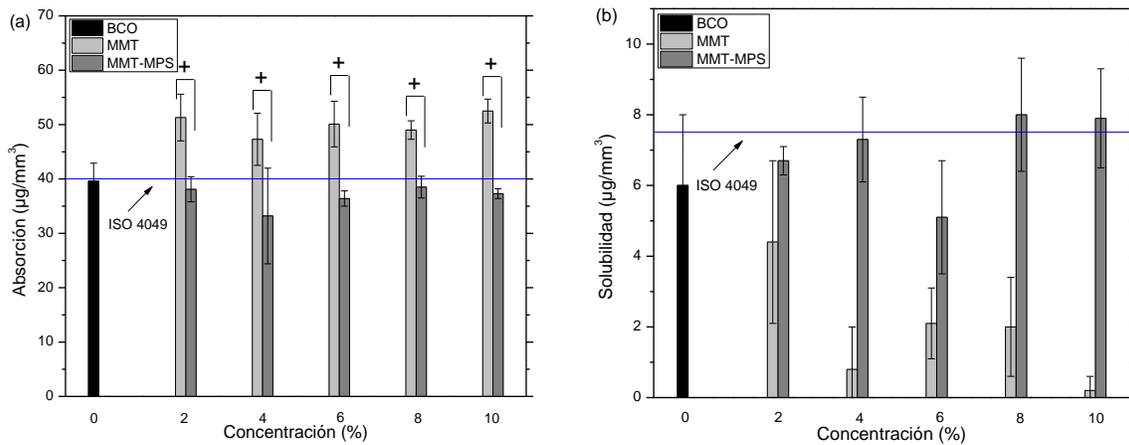
3.3.9 Absorción y solubilidad en agua

En la Figura 3.21 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de absorción y solubilidad en agua de la resina de Bis-GMA/TEGDMA y de los materiales compuestos de MMT y MMT-MPS. Según la norma ISO 4049, las resinas dentales deben mostrar una capacidad de absorción $\leq 40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ y de solubilidad $\leq 7.5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Como se puede notar, los materiales con arcillas silanizadas absorbieron menor cantidad de agua que los composites preparados con arcillas sin silanizar; además fueron los únicos materiales que mostraron valores por debajo del límite establecido por el estándar internacional ISO 4049 ($\leq 40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) (ver Figura 3.21a). En las arcillas, el agua se absorbe preferentemente en la superficie de las partículas; sin un enlace químico entre la arcilla y la matriz, los sitios hidrofílicos (Si-OH, Al-OH, Mg-OH) expuestos en la superficie de la

montmorillonita atraen agua. Por esta razón, en la serie de resinas de MMT-MPS, los enlaces químicos existentes entre el silano y la arcilla disminuyeron el número de sitios hidrofílicos y, por lo tanto, la absorción de agua.

En contraste, en las pruebas de solubilidad (Figura 3.21b) todas las resinas elaboradas con montmorillonita (silanizada y sin silanizar) incluyendo la resina sin relleno, cumplieron con lo establecido por la norma dental. Interessantemente, los composites de MMT-MPS fueron los que mostraron mayor solubilidad. Lo anterior posiblemente se debe a que en los composites de MMT-MPS el número de grupos (por ejemplo los grupos metoxi que no se hidrolizaron durante la silanización) que pueden solubilizarse es mayor debido al silano (ver Figura 3.22).



+ Indica diferencia estadística significativa respecto a la arcilla sin silanizar.

Figura 3.21 (a) Absorción y (b) solubilidad de las resinas compuestas preparadas con nanoarcillas de MMT y MMT-MPS.

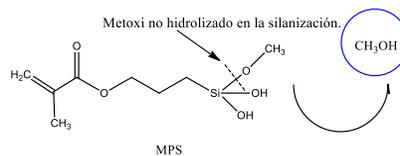


Figura 3.22 Hidrólisis de los grupos metoxi del MPS.

3.4 Resinas compuestas elaboradas con paligorskita

3.4.1 Apariencia

En la Figura 3.23 se muestra la apariencia física de la resina de Bis-GMA/TEGDMA (BCO), así como la de la serie de resinas compuestas de PAL y PAL-MPS. En la imagen se puede apreciar que la resina sin relleno y los composites PAL-2 y PAL-MPS-2 mostraron un aspecto completamente transparente, aunque ligeramente amarillento. Por su parte, los composites con mayor contenido de arcilla (> 2% en peso) mostraron coloraciones más oscuras (más amarillentas), a medida que se aumentaba el contenido de la arcilla.

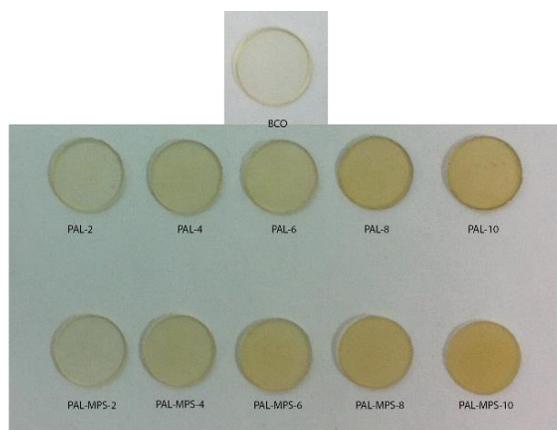


Figura 3.23 Apariencia física de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.

3.4.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La Figura 3.24 muestra los espectros de FTIR de la resina de Bis-GMA/TEGDMA y de sus composites con PAL y PAL-MPS. Como se mencionó anteriormente, los espectros de las resinas compuestas (Figura b-c) muestran una similitud con el espectro FTIR de la resina sin relleno (Figura a), debido a que el copolímero Bis-GMA/TEGDMA es el componente principal de su formulación. De este modo, se observan bandas debido a las vibraciones de los metilenos (2951 y 2877 cm^{-1}), carbonilos (1723 cm^{-1}), C=C del grupo vinilo de los monómeros (1640 cm^{-1}), vibraciones del anillo aromático (1608 cm^{-1}) y grupos hidroxilos (3344 cm^{-1}) [77, 78].

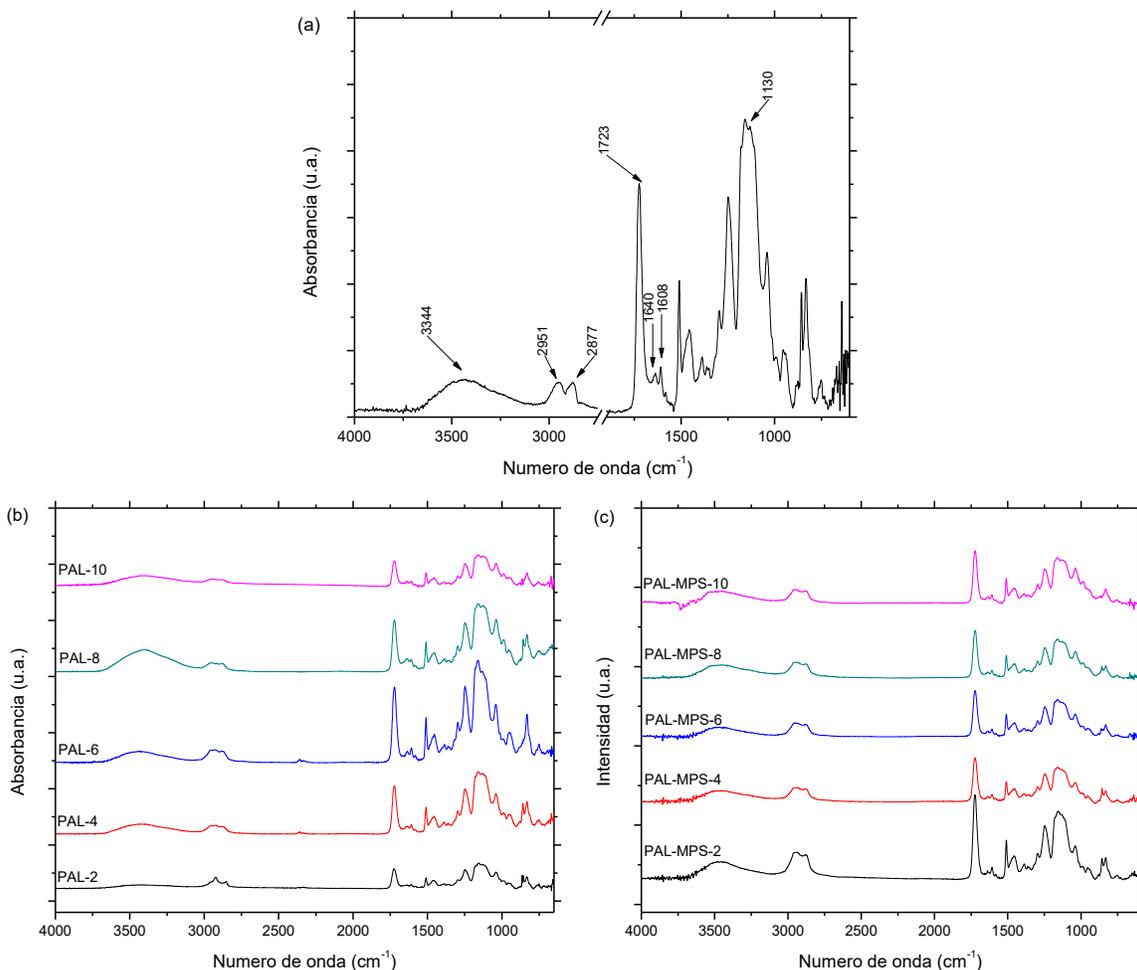


Figura 3.24 Espectros de FTIR de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de PAL y (c) resinas compuestas de PAL-MPS.

3.4.3 Análisis termogravimétrico

Los termogramas de TGA y las curvas de DTGA de la resina de Bis-GMA/TEEGDMA, así como de los materiales compuestos de PAL y PAL-MPS, se muestran en la Figura 3.25 y Figura 3.26, respectivamente. Así, en los termogramas (Figura 3.25a-c) se observa que tanto la resina sin relleno como las resinas compuestas de paligorskita (silanizada y sin silanizar) presentan una elevada estabilidad térmica. La descomposición inicial de estas resinas ocurre a temperaturas mayores a los 250 °C. Por otro lado, en las curvas de DTGA (Figura 3.26a-c) todas las muestras presentaron dos etapas principales de degradación, ubicadas aproximadamente a 380 y 435 °C aproximadamente, las cuáles se atribuyen a la descomposición del copolímero [80]. Además de lo anterior, en las curvas de DTGA (Figura

3.26b) de ambos sistemas (resinas compuestas de PAL y PAL-MPS) se observó otro evento térmico cerca de los 290 °C; temperatura a la cual se ha señalado que se descomponen los monómeros que quedaron sin reaccionar [81]. En contraste con la serie de resinas formuladas con MMT-MPS, este evento térmico sigue presente en las resinas compuestas de PAL-MPS; esto probablemente se debe a que la cantidad de silano injertado en la paligorskita es pequeña (de acuerdo a los análisis de EDX y XPS); por lo tanto, no existen otros grupos vinilos por los cuales pueden reaccionar los monómeros de la resina.

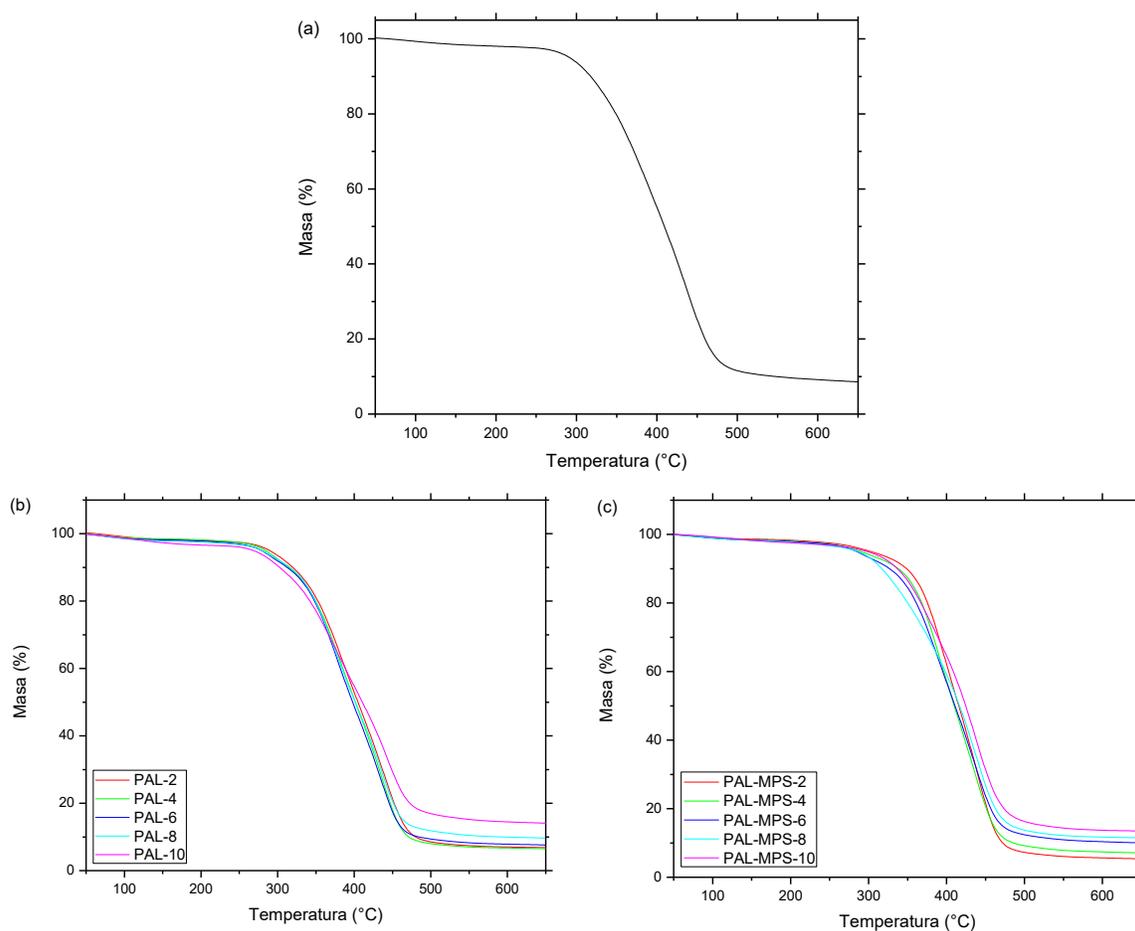


Figura 3.25 Termogramas de TGA de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de PAL y (c) resinas compuestas de PAL-MPS.

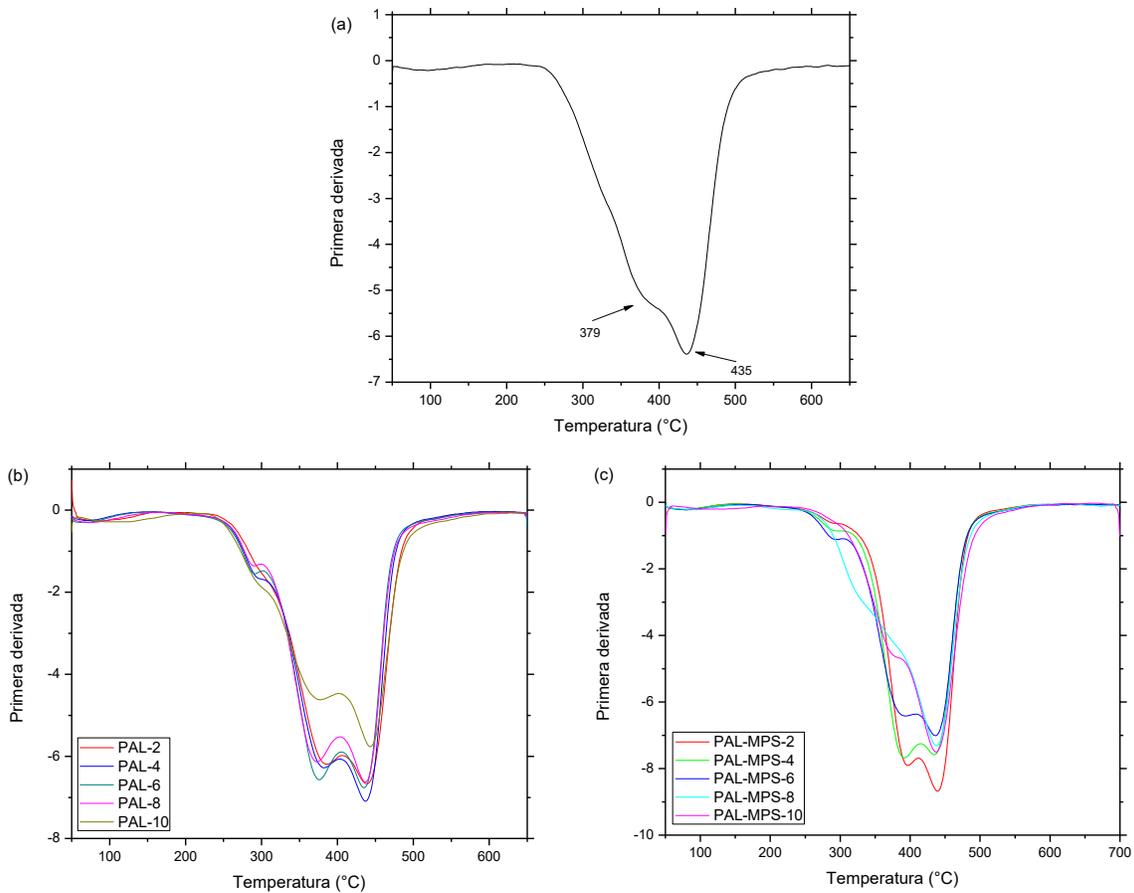


Figura 3.26 Curvas de DTGA de (a) resina sin relleno; (b) resinas compuestas de PAL y (c) resinas compuestas de PAL-MPS.

3.4.4 Temperaturas de transición vítrea (T_g)

Los valores de las temperaturas de transición vítrea (T_g) de la resina de Bis-GMA/TEGDMA y de sus resinas compuestas con PAL y PAL-MPS determinadas por DMA, se presentan en la Tabla 3.7. Como se puede observar las temperaturas de transición vítrea no varían mucho en los materiales compuestos elaborados con PAL y PAL-MPS en comparación con la resina sin relleno.

En la literatura existe una enorme discrepancia con respecto al valor de la T_g para las resinas compuestas de Bis-GMA/TEGDMA; por ejemplo, se han reportados de T_g de: 112, 118, 121, 130, 136, 143 y hasta 147 °C [61, 84]. Lo anterior puede deberse a varios factores; por ejemplo: tiempo de curado del material, concentración de los monómeros, concentración del iniciador y concentración de la carga inorgánica. No obstante, los valores de T_g para los

composites de PAL y PAL-MPS desarrollados en este trabajo se encuentran cercanos a los reportados por otros autores [53] y, son ligeramente superiores a los obtenidos para las resinas formuladas con MMT.

Además, en contraste con los resultados observados en los composites de MMT-MPS, en los composites con PAL-MPS no se observó una disminución en la Tg del material respecto de las resinas preparadas con PAL sin silanizar; este comportamiento podría estar asociado con la estructura en forma de fibras de la paligorskita y no de láminas como la MMT (la cual se ha señalado le da flexibilidad a las cadenas poliméricas).

Tabla 3.7 Temperaturas de transición vítrea de la resina Bis-GMA/TEGDMA y de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.

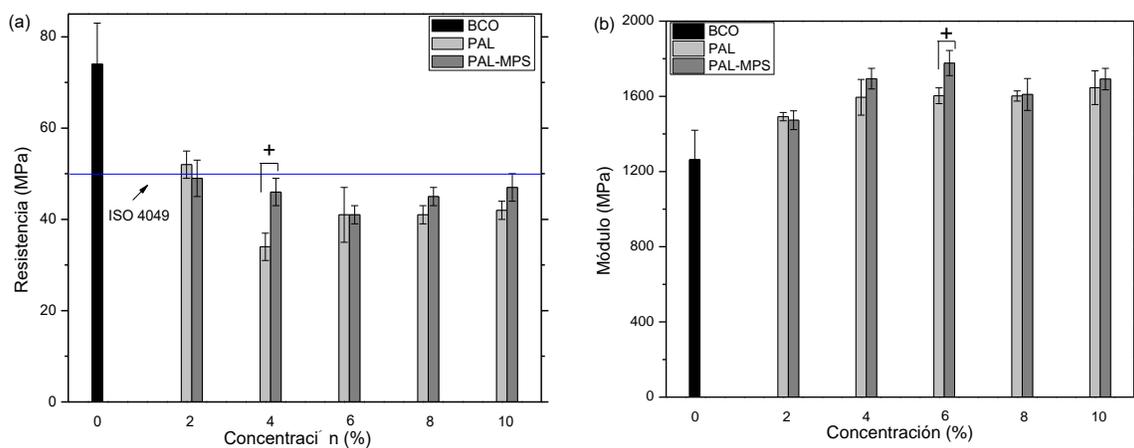
Contenido de la nanoarcilla (%)	Tg (°C)	
	PAL	PAL-MPS
0	110	
2	111	110
4	112	110
6	116	112
8	116	112
10	116	112

3.4.5 Ensayos mecánicos a flexión

Los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas a flexión de la resina de Bis-GMA/TEGDMA (BCO) y de sus resinas compuestas preparadas con las nanoarcillas PAL y PAL-MPS son presentados en la Figura 3.27. Como se puede observar (ver Figura 3.26a), únicamente las formulaciones con las concentraciones más bajas de arcillas (PAL-2 y PAL-MPS-2) cumplieron con el mínimo de resistencia a flexión (50 MPa), establecido por la norma ISO 4049. Se observa también que, en general, la nanoarcilla paligorskita (con silano y sin silano) se comporta como un relleno, debido a que no se observa mejoras en la resistencia a flexión de los composites con respecto a la resina de Bis-GMA/TEGDMA, sino por el contrario, este parámetro tiende a disminuir al aumentar la concentración de arcilla en el material.

Estos resultados contrastan con los obtenidos en las resinas compuestas de MMT, en donde todas las formulaciones cumplieron con el valor de resistencia a flexión mínima establecido en el estándar. Esto probablemente se debe a la naturaleza química de las nanoarcillas; debe recordarse que las arcillas de MMT contienen un modificador orgánico en sus galerías (sal de amonio) lo que reduce considerablemente la hidrofiliidad de las partículas, y por ende son más compatibles con la matriz polimérica, en comparación con el sistema PAL.

En el caso del módulo elástico de flexión (Figura 3.27b), se aprecia que esta propiedad tiende a aumentar al incrementarse la concentración de la carga inorgánica, en comparación con la resina sin relleno (BCO). En este sentido, es un hecho bien conocido que la incorporación de partículas inorgánicas incrementa el valor del módulo elástico de los materiales. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas entre los módulos a flexión de los composites de PAL y los de PAL-MPS.



+ Indica diferencia estadística significativa respecto a la arcilla sin silanizar.

Figura 3.27 (a) Resistencia y (b) módulo a flexión de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.

3.4.6 Análisis por SEM de las superficies de fractura de las resinas dentales

El examen visual de las superficies de fractura de las probetas de PAL (Figura 3.28b-c) y PAL-MPS (Figura 3.28d-e) utilizadas en los ensayos mecánicos a flexión (ambas en concentraciones del 8%), reveló que las resinas compuestas presentan una superficie rugosa, mientras que la superficie de la resina sin relleno (Figura 3.28a) es completamente lisa. Además de lo anterior, en las micrografías de los composites se observa la presencia

de porosidades (círculos rojos) y aglomeraciones de partículas (círculos blancos), lo cual explica porque los composites no mostraron un desempeño mecánico superior al de la resina de Bis-GMA/TEEGDMA. Como se mencionó anteriormente, estas imperfecciones reducen las propiedades de los materiales que las contienen.

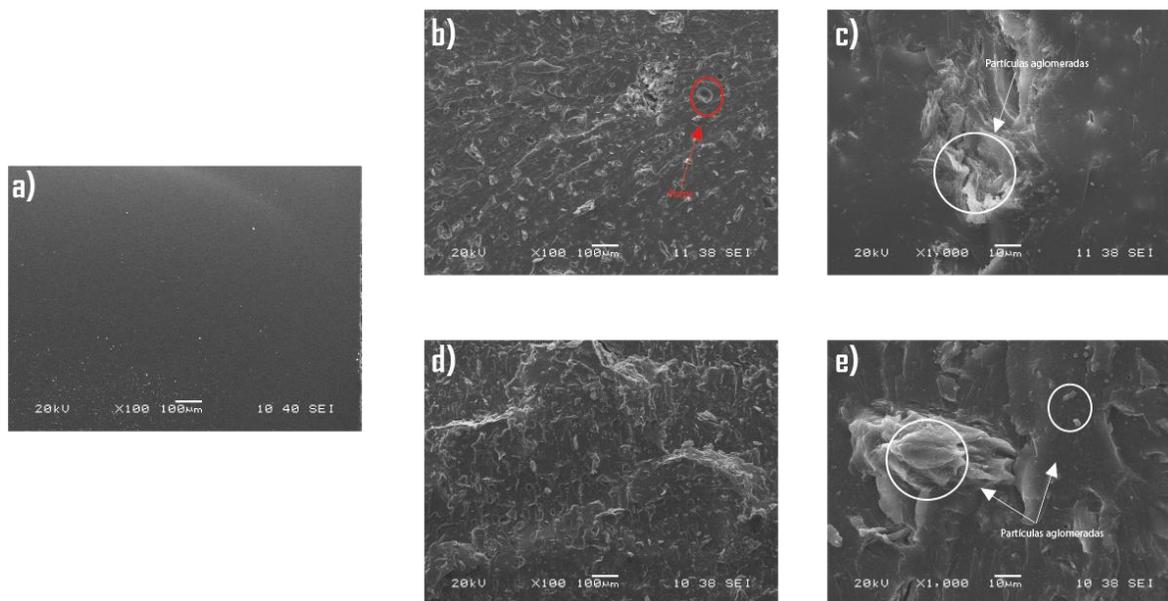
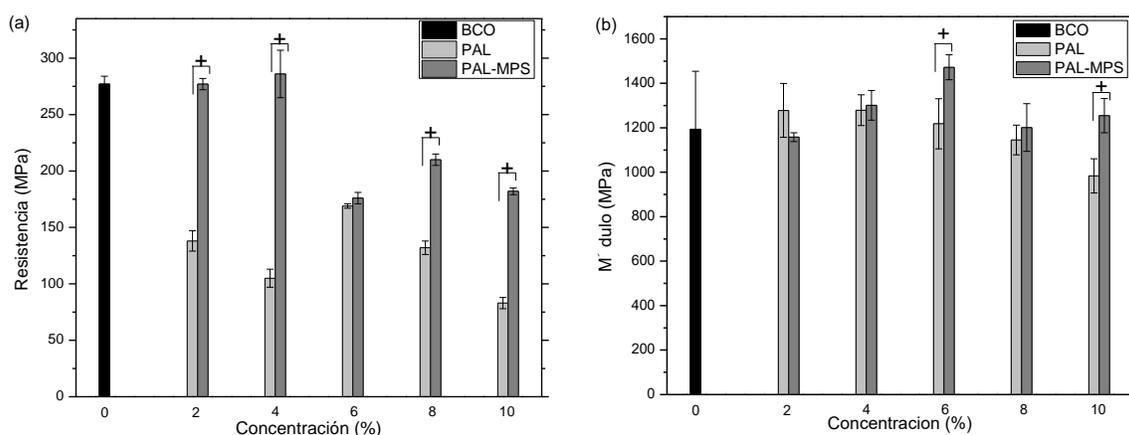


Figura 3.28 Superficies de fractura de: (a) resina Bis-GMA/TEEGDMA; (b-c) resina compuesta de PAL y (c) resina compuesta de PAL-MPS.

3.4.7 Ensayos mecánicos a compresión

La Figura 3.29 muestra los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas a compresión de la resina de Bis-GMA/TEEGDMA (BCO) y de sus materiales compuestos con PAL y PAL-MPS. Como se puede notar, los composites con organoarcillas de paligorskita mostraron valores de resistencia y módulos más altos, en comparación con los composites con paligorskita sin modificar. Este hecho puede deberse a que el tratamiento de las partículas con el silano disminuyó las interacciones que mantenían las fibras aglomeradas, lo cual mejoró la dispersión de las mismas en la resina. Sin embargo, como en los casos anteriores, la arcilla paligorskita (con silano y sin silano) se comportó como un relleno y no como un refuerzo al no aumentar las propiedades del material compuesto en relación a la resina sola.

En contraste con las formulaciones con MMT-MPS, las resinas con PAL-MPS produjeron materiales con valores resistencia a compresión más altos en comparación con los composites con arcillas sin silanizar. Esto podría deberse a que después de la silanización las fibras de la paligorskita se encontraban más dispersas, mientras que las láminas de la montmorillonita se mantuvieron altamente aglomeradas aún después del tratamiento con silano (como revelaron las micrografías de SEM de estas nanoarcillas, mostradas anteriormente).



+ Indica diferencia estadística significativa respecto a la arcilla sin silanizar.

Figura 3.29 (a) Resistencia y (b) módulo a compresión de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.

3.4.8 Profundidad de curado

En la Tabla 3.8 se reportan los resultados obtenidos en las pruebas de profundidad de curado de la resina de Bis-GMA/TEEGDMA y de sus composites con PAL y PAL-MPS. Se observa que todos los composites cumplen con lo establecido por la norma ISO 4049 (profundidad de curado > 2 mm y pérdida del material sin polimerizar < 0.5 mm). Por otra parte, no se observaron diferencias significativas en los valores de curado entre los composites de PAL y los composites de PAL-MPS. A pesar de lo anterior, se observó que las formulaciones con mayor contenido de arcilla (PAL-10 y PAL-MPS-10) muestran valores de profundidad de curado significativamente más bajos que la resina sin relleno, lo cual puede deberse a que altos contenidos de arcilla dificulta el paso de la luz. Estos resultados

contrastan a los obtenidos en los composites a base de montmorillonita (con silano y sin silano) donde no se observaron diferencias en las resinas compuestas y la resina sin relleno.

Tabla 3.8 Profundidades de curado de la resina Bis-GMA/TEEGDMA y de las resinas compuestas de PAL y PAL-MPS.

Contenido de la nanoarcilla (%)	Profundidad de curado (mm)	
	PAL	PAL-MPS
0	2.995 (\pm 0.001)	
2	2.993 (\pm 0.002)	2.993 (\pm 0.001)
4	2.993 (\pm 0.001)	2.993 (\pm 0.001)
6	2.991 (\pm 0.002)	2.991 (\pm 0.003)
8	2.991 (\pm 0.002)	2.990 (\pm 0.004)
10	2.988* (\pm 0.005)	2.988* (\pm 0.005)

* Indica diferencia estadística significativa respecto del control.

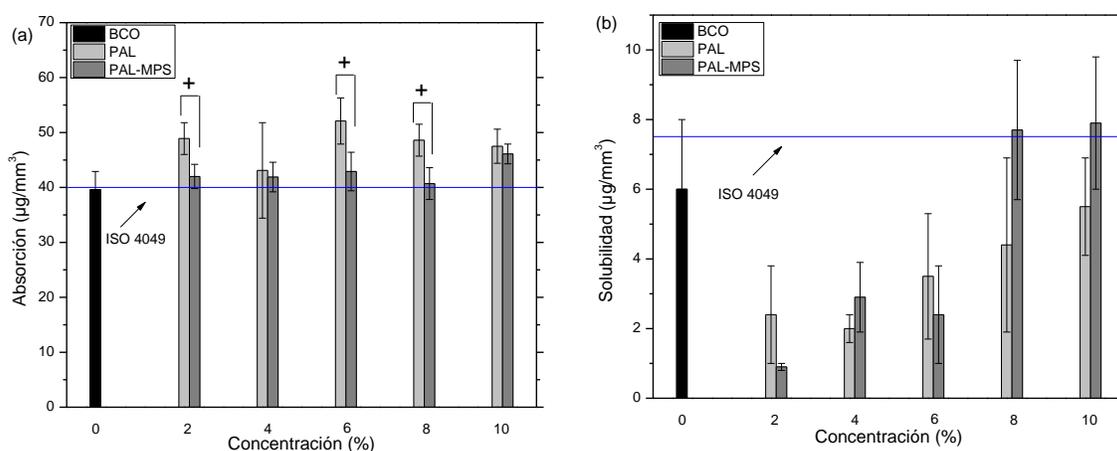
3.4.9 Absorción y solubilidad en agua

Los resultados obtenidos en las pruebas de absorción y solubilidad en agua para la resina de Bis-GMA/TEEGDMA (BCO) y para sus composites con PAL y PAL-MPS, son presentados en la Figura 3.30. Se observó que las resinas compuestas de PAL-MPS mostraron menor capacidad de absorción de agua, en comparación con las resinas compuestas de PAL. Esto puede deberse a que el silano le confiere a la arcilla, al enlazarse con la superficie de las partículas, un carácter hidrofóbico actuando como una barrera que dificulta la absorción del agua. Los resultados de absorción (Figura 3.30a) también mostraron que solo los composites con arcillas de PAL-MPS cumplen con los requerimientos de absorción $\leq 40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ fijados por la ISO 4049.

Por otra parte, en las pruebas de solubilidad (Figura 3.30b) toda la serie de composites de PAL y PAL-MPS presentaron valores de solubilidad menores al límite establecido por la norma dental ($\leq 7.5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$). Estadísticamente, no se encontraron diferencias en los valores de solubilidad entre las resinas compuestas de PAL y las resinas compuestas de PAL-MPS. No obstante, se observa que la solubilidad de las resinas compuestas aumenta al incrementar el contenido del relleno inorgánico en la matriz. Esto puede ser explicado, si se

considera que cuando los composites se encuentran en un medio acuoso, algunos de sus componentes (como monómeros sin reaccionar) se disuelven y migran de la resina, dando una pérdida de peso en el material (lo cual se mide como solubilidad) [85]. En este sentido, y de acuerdo a lo observado en los análisis de TGA de los composites de PAL y los de PAL-MPS, el evento térmico relacionado con los monómeros sin reaccionar aumenta conforme se incrementa la cantidad de arcilla; por lo tanto, la solubilización de estos monómeros también debe aumentar conforme se incrementa el contenido de arcilla.

Por otro lado, los composites elaborados con arcillas de paligorskita (con silano y sin silano) mostraron un comportamiento similar al de las resinas compuestas de montmorillonita (con silano y sin silano). Sin embargo, en las pruebas de solubilidad, los composites de PAL-MPS mostraron un comportamiento completamente diferente al de los composites de MMT-MPS (donde se observa que los composites con arcilla silanizada presentan una solubilidad mayor que los composites con montmorillonita sin silanizar) lo cual, probablemente se debe al bajo contenido de silano injertado en la paligorskita.



+ Indica diferencia estadística significativa respecto a la arcilla sin silanizar.

Figura 3.30 (a) Absorción y (b) solubilidad de las resinas compuestas preparadas con nanoarcillas de PAL y PAL-MPS.

CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- Los resultados de EDX, FTIR, TGA y XPS confirmaron la funcionalización de la montmorillonita y la paligorskita con el silano.
- Los patrones de XRD mostraron que la reacción de silanización no modificó la estructura cristalina de las nanoarcillas.
- Mientras menor fue la concentración de la nanoarcilla (MMT o PAL) mayor transparencia presentaron las resinas compuestas.
- Los composites con arcillas silanizadas (de montmorillonita y paligorskita) cumplieron con los requerimientos establecidos por la norma dental ISO 4049 en las pruebas de profundidad de curado, y las relacionadas con absorción y solubilidad en agua.
- Las resinas compuestas con nanoarcillas silanizadas de MMT-MPS y PAL-MPS mostraron un aumento en los valores de resistencia a flexión y compresión en comparación con los composites con nanoarcillas sin silanizar.
- Tanto en los ensayos mecánicos a flexión como en los de compresión se observó que las arcillas se comportan como un relleno y no como un refuerzo de la resina de Bis-GMA/TEEGDMA.
- Aunque algunas propiedades de las resinas compuestas elaboradas con montmorillonita exhiben un comportamiento similar al de las elaboradas con paligorskita (por ejemplo: apariencia, estabilidad térmica, absorción en agua), en la mayoría de ellas difieren considerablemente (por ejemplo: transiciones vítreas, resistencias y módulos a flexión y compresión, profundidad de curado y, solubilidad en agua).

RECOMENDACIONES

A pesar de haber obtenido resultados satisfactorios en este trabajo, se recomienda realizar estudios complementarios que puedan ayudar a mejorar aún más los resultados obtenidos en varias de las etapas de este trabajo. Entre las recomendaciones se encuentran las siguientes:

- Realizar pruebas de grado de conversión de las resinas mediante FTIR.
- Realizar ensayos de dureza y desgaste.

REFERENCIAS

1. Ferracane, J.L., *Resin composite-State of the art*. Dental Materials, 2011. **27**(1): p. 29-38.
2. Moszner, N. and U. Salz, *Recent Developments of New Components for Dental Adhesives and Composites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2007. **292**(3): p. 245-271.
3. Talib, R., *Dental Composites : A Review*. The Journal of Nihon University School of Dentistry, 1993. **35**(3): p. 161-170.
4. Menezes, L.R.d. and E.O.d. Silva, *The Use of Montmorillonite Clays as Reinforcing Fillers for Dental Adhesives*. Materials Research, 2016. **19**: p. 236-242.
5. Discacciati, J.A.C. and R.L. Oréfice, *Structural analysis on photopolymerized dental resins containing nanocomponents*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(11): p. 3883-3893.
6. Mahmoodian, M., B. Pourabbas, and Amirhosein Baghaee Arya, *Preparation and Characterization of Bis-GMA/TEGDMA/Clay Nanocomposites at Low Filler Content Regimes*. Journal of Composite Materials, 2010. **44**(11): p. 1379-1395.
7. Tian, M., et al., *Fabrication and evaluation of Bis-GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate*. Dental Materials, 2008. **24**(2): p. 235-243.
8. Tian, M., et al., *Bis-GMA/TEGDMA dental composites reinforced with electrospun nylon 6 nanocomposite nanofibers containing highly aligned fibrillar silicate single crystals*. Polymer, 2007. **48**(9): p. 2720-2728.
9. Mucci, V., J. Pérez, and C.I. Vallo, *Preparation and characterization of light-cured methacrylate/montmorillonite nanocomposites*. Polymer International, 2011. **60**(2): p. 247-254.
10. Zhang, L., et al., *Bis-GMA/TEGDMA dental composites reinforced with nano-scaled single crystals of fibrillar silicate*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(9): p. 2521-2524.
11. Veranes-Pantoja, Y., et al., *Estudio de minerales cubanos para la preparación de resinas compuestas*. Minería & Geología, 2004. **20**(1-2): p. 10.
12. Mortazavi, V., et al., *The effect of nanoclay filler loading on the flexural strength of fiber-reinforced composites*. Dental Research Journal, 2012. **9**(3): p. 273-280.
13. de Paiva Campos, L.M., et al., *Polymerization shrinkage evaluation on nanoscale-layered silicates: Bis-GMA/TEGMA nanocomposites, in photo-activated polymeric matrices*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(6): p. n/a-n/a.
14. Dutton, D.J., et al., *The association between amalgam dental surfaces and urinary mercury levels in a sample of Albertans, a prevalence study*. Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 2013. **8**(1): p. 22.
15. Bates, M.N., *Mercury amalgam dental fillings: An epidemiologic assessment*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2006. **209**(4): p. 309-316.

16. Palkovicova, L., et al., *Maternal amalgam dental fillings as the source of mercury exposure in developing fetus and newborn*. J Expos Sci Environ Epidemiol, 2007. **18**(3): p. 326-331.
17. O'Brien, W.J., *Dental Materials and Their Selection*. Third ed. 2002.
18. Dowling, A.H. and G.J.P. Fleming, *The impact of montmorillonite clay addition on the in vitro wear resistance of a glass-ionomer restorative*. Journal of Dentistry, 2007. **35**(4): p. 309-317.
19. Mui Siang, S., S. Alan, and U.J.Y. Adrian, *Dental Nanocomposites*. Current Nanoscience, 2006. **2**(4): p. 373-381.
20. *Dental amalgam*. Available from: <http://dentalcibao.com/wp-content/uploads/2017/05/img-denta-servicio-4.jpg>.
21. Nicholson, J.W., *Chemistry of glass-ionomer cements: a review*. Biomaterials, 1998. **19**(6): p. 485-494.
22. Lin, A., N.S. McIntyre, and R.D. Davidson, *Studies on the Adhesion of Glass-ionomer Cements to Dentin*. Journal of Dental Research, 1992. **71**(11): p. 1836-1841.
23. Hill, E.E., *Dental Cements for Definitive Luting: A Review and Practical Clinical Considerations*. Dental Clinics of North America, 2007. **51**(3): p. 643-658.
24. Shiu-yin Cho, A.C.C., *A Review of Glass Ionomer Restorations in the Primary Dentition*. J Can Dent Assoc, 1999. **65**(9): p. 491-495.
25. *Glass ionomer*. Available from: <https://www.gacetadental.com/wp-content/uploads/2014/05/A10-300x199.jpg>.
26. Wan, A.C.A., A.U.J. Yap, and G.W. Hastings, *Acid-base complex reactions in resin-modified and conventional glass ionomer cements*. Journal of Biomedical Materials Research, 1999. **48**(5): p. 700-704.
27. Vermeersch, G., G. Leloup, and J. Vreven, *Fluoride release from glass-ionomer cements, compomers and resin composites*. Journal of Oral Rehabilitation, 2001. **28**(1): p. 26-32.
28. Wilson, A.D., *Glass-ionomer cement origins, development and future*. Clinical Materials, 1991. **7**(4): p. 275-282.
29. *Composite resin*. Available from: <https://www.traceybell.co.uk/wp-content/uploads/2016/03/dental-bonding.jpg>.
30. Cramer, N.B., J.W. Stansbury, and C.N. Bowman, *Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials*. Journal of Dental Research, 2011. **90**(4): p. 402-416.
31. Cook, W.D., D.R. Beech, and M.J. Tyas, *Structure and properties of methacrylate based dental restorative materials*. Biomaterials, 1985. **6**(6): p. 362-368.
32. Kamoun, E.A., et al., *Carboxylated camphorquinone as visible-light photoinitiator for biomedical application: Synthesis, characterization, and application*. Arabian Journal of Chemistry, 2016. **9**(5): p. 745-754.
33. Habib, E., et al., *Inorganic Fillers for Dental Resin Composites: Present and Future*. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2016. **2**(1): p. 1-11.
34. Klapdohr, S. and N. Moszner, *New Inorganic Components for Dental Filling Composites*. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, 2005. **136**(1): p. 21-45.
35. Chen, M.H., *Update on dental nanocomposites*. J Dent Res, 2010. **89**(6): p. 549-60.

36. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000. **28**(1): p. 1-63.
37. Carastan, D.J. and N.R. Demarquette, *Polystyrene/clay nanocomposites*. International Materials Reviews, 2007. **52**(6): p. 345-380.
38. Chen, B., *Polymer-clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms*. British Ceramic Transactions, 2004. **103**(6): p. 241-249.
39. Rodrigues, M.G.F., *Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil*. Cerâmica, 2003. **49**: p. 146-150.
40. Gürses, A., *Introduction to Polymer-Clay Nanocomposites*. 2015. 360.
41. Jawaid, M., Qaiss, Abou el Kacem, Bouhfid, Rachid *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*. 2016. 391.
42. Piscitelli, F., et al., *Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **351**(1): p. 108-115.
43. Casanova, E., *Introducción a la ciencia del suelo*. 2005.
44. Sinha Ray, S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
45. Yan, W., et al., *FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012. **97**: p. 1052-1057.
46. Wang, W. and A. Wang, *Recent progress in dispersion of palygorskite crystal bundles for nanocomposites*. Applied Clay Science, 2016. **119**, Part 1: p. 18-30.
47. BYK Cloisite® 30B Nanoclay. 24-Oct-2016; Available from: <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=1213e923b3544011850ad51fa523571c>.
48. Barrios, M.S., et al., *Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties*. Applied Clay Science, 1995. **10**(3): p. 247-258.
49. Cisneros-Pineda, O.G., et al., *Towards optimization of the silanization process of hydroxyapatite for its use in bone cement formulations*. Materials Science and Engineering: C, 2014. **40**: p. 157-163.
50. Campos, L.M.d.P., et al., *Evaluation of polymerization shrinkage in dental restorative experimental composites based: BisGMA/TEGDMA, filled with MMT*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(24): p. n/a-n/a.
51. *STANDARD ISO 4049: Dentistry - Polymer-based restorative materials*. 2009. p. 1-28.
52. *STANDARD ASTM D 695: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics*. 2002. p. 1-8.
53. Sideridou, I.D., M.M. Karabela, and C.S. Spyroudi, *Dynamic mechanical analysis of a hybrid and a nanohybrid light-cured dental resin composite*. J Biomater Sci Polym Ed, 2009. **20**(12): p. 1797-808.

54. Rüttermann, S., et al., *Impact of replacing Bis-GMA and TEGDMA by other commercially available monomers on the properties of resin-based composites*. Dental Materials, 2010. **26**(4): p. 353-359.
55. Silvino, A.C., et al., *Poly(lactide)/clay nanocomposites: A fresh look into the in situ polymerization process*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**(2): p. 1217-1224.
56. Saha, C., T.K. Chaki, and N.K. Singha, *Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane and PU/clay nanocomposites based on an aliphatic diisocyanate*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**(5): p. 3328-3334.
57. Cervantes-Uc, J.M., et al., *Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR*. Thermochemica Acta, 2007. **457**(1-2): p. 92-102.
58. Temuujin, J., et al., *Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia)*. Ceramics International, 2004. **30**(2): p. 251-255.
59. Hayati-Ashtiani, M., *Use of FTIR Spectroscopy in the Characterization of Natural and Treated Nanostructured Bentonites (Montmorillonites)*. Particulate Science and Technology, 2012. **30**(6): p. 553-564.
60. VANTELON, D., et al., *Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region*. Clay Minerals, 2001. **36**(3): p. 369-379.
61. Sideridou, I.D. and M.M. Karabela, *Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites*. Dental Materials, 2009. **25**(11): p. 1315-1324.
62. Ianchis, R., et al., *Advanced functionalization of organoclay nanoparticles by silylation and their polystyrene nanocomposites obtained by miniemulsion polymerization*. Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(11): p. 1233.
63. Liu, G., et al., *Characterization of Organic Surfactant on Montmorillonite Nanoclay to Be Used in Bitumen*. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010. **22**(8): p. 794-799.
64. Xie, W., et al., *Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(9): p. 2979-2990.
65. Assaedi, H., F.U.A. Shaikh, and I.M. Low, *Effect of nano-clay on mechanical and thermal properties of geopolymer*. Journal of Asian Ceramic Societies, 2016. **4**(1): p. 19-28.
66. Guo, S. and G. Zhang, *Green synthesis of a bifunctional Fe-montmorillonite composite during the Fenton degradation process and its enhanced adsorption and heterogeneous photo-Fenton catalytic properties*. RSC Advances, 2016. **6**(4): p. 2537-2545.
67. Velásquez, P., et al., *XPS, SEM, EDX and EIS study of an electrochemically modified electrode surface of natural chalcocite (Cu₂S)*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **510**(1): p. 20-28.
68. Middea, A., et al., *Evaluation of Fe(III) adsorption onto palygorskite surfaces*. Applied Surface Science, 2013. **282**: p. 253-258.

69. García-Romero, E., M.S. Barrios, and M.A. Bustillo Revuelta, *CHARACTERISTICS OF A Mg-PALYGORSKITE IN MIOCENE ROCKS, MADRID BASIN (SPAIN)*. Clays and Clay Minerals, 2004. **52**(4): p. 484-494.
70. Zhang, Y., et al., *A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue*. Chemical Engineering Journal, 2015. **262**(Supplement C): p. 390-398.
71. Li, B.-y., et al., *Suspension polymerization of methyl methacrylate stabilized solely by palygorskite nano fibers*. Chinese Journal of Polymer Science, 2014. **32**(2): p. 123-129.
72. Cheng, H., J. Yang, and R.L. Frost, *Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TG-MS) of selected Chinese palygorskites—Implications for structural water*. Thermochimica Acta, 2011. **512**(1): p. 202-207.
73. Zha, C., et al., *Constructing Covalent Interface in Rubber/Clay Nanocomposite by Combining Structural Modification and Interlamellar Silylation of Montmorillonite*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(21): p. 18769-18779.
74. Tian, G., et al., *Attapulgite Modified with Silane Coupling Agent for Phosphorus Adsorption and Deep Bleaching of Refined Palm Oil*. Adsorption Science & Technology, 2014. **32**(1): p. 37-48.
75. Xue, S., M. Reinholdt, and T.J. Pinnavaia, *Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent*. Polymer, 2006. **47**(10): p. 3344-3350.
76. Yang, H., H. Pu, and F. Gong, *Attapulgite grafted with polystyrene via a simultaneous reverse and normal initiation atom transfer radical polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2016. **54**(11): p. 1508-1516.
77. Collares, F.M., et al., *Discrepancies in degree of conversion measurements by FTIR*. Brazilian Oral Research, 2014. **28**: p. 9-15.
78. Thorat, S., et al., *Preparation and characterization of a BisGMA-resin dental restorative composites with glass, silica and titania fillers*. Dental Materials Journal, 2012. **31**(4): p. 635-644.
79. Chung, K.H. and E.H. Greener, *Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins*. Journal of Oral Rehabilitation, 1990. **17**(5): p. 487-494.
80. Teshima, W., et al., *Thermal degradation of photo-polymerized BisGMA/TEGDMA-based dental resins*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **84**(1): p. 167-172.
81. Rigoli, I.C., et al., *Thermal decomposition of copolymers used in dental resins formulations photocured by ultra blue IS*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **105**(6): p. 3295-3300.
82. Kumar, S.R., I.K. Bhat, and A. Patnaik, *Novel dental composite material reinforced with silane functionalized micro-sized gypsum filler particles*. Polymer Composites, 2017. **38**(2): p. 404-415.
83. Xiong, J., et al., *Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(1): p. 132-137.

84. Santana, I.L., et al., *Thermal behavior of direct resin composites: glass transition temperature and initial degradation analyses*. Revista Odonto Ciência, 2011. **26**: p. 50-55.
85. Toledano, M., et al., *Sorption and solubility of resin-based restorative dental materials*. Journal of Dentistry, 2003. **31**(1): p. 43-50.