

Volumen Libre y Propiedades Mecánicas de Resinas Acrílicas Polimerizadas con Microondas

L.C. Damonte ^{1,2}, M. J. Azzarri ^{3,4}, M.S. Cortizo ⁴ y J.L. Alessandrini ^{1,4,5}



¹ Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina
² IFLP, CONICET, Argentina.

³ Materiales Dentales. Facultad de Odontología. Universidad Nacional de La Plata, Argentina
⁴ INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina
⁵ CIC, Provincia de Buenos Aires, Argentina

INTRODUCCION

El principal constituyente macromolecular de los materiales usados para prótesis dentales es polímero de ésteres metacrílicos. Estos compuestos polimerizan mediante tratamientos térmicos, con luz ultravioleta o con microondas. Este último procedimiento ofrece mayor homogeneidad del producto final y menor tiempo de curado [1-2].

Las propiedades mecánicas, tales como dureza (Rockwell (ASTM D785)) y resistencia al impacto (método Charpy), así como la cinética de liberación de monómeros sin reaccionar hacia la cavidad bucal dependen de la potencia de la microonda y del tiempo de exposición [2].

La espectroscopia de vidas medias de positrones (PALS) se ha revelado como una herramienta muy atractiva y sofisticada para la determinación del tamaño del volumen libre en huecos del orden del ángstrom, y su concentración en polímeros [3].

EXPERIMENTAL

El material comercial marca Ruthinium Micro Poll (Ruthinium (Badia Polesine (RO), Italy)) se presenta separadamente como polvo y líquido: el primero contiene al polímero, al iniciador y el material inorgánico de relleno y el segundo, el monómero y el agente entrecruzante. El polímero se identificó mediante espectroscopia infrarroja (IR) como polimetacrilato de metilo (PMMA) y se determinó la distribución de peso molecular mediante cromatografía por exclusión de tamaño (SEC/GPC).

Las muestras fueron curadas en cuatro condiciones de potencia y tiempo, con una mufra especial de policarbonato provista por el fabricante. Dos condiciones adicionales fueron descartadas por apartarse de las características del material para uso clínico.

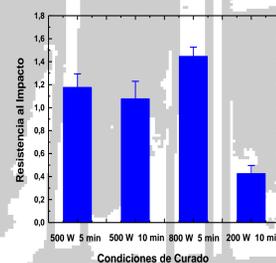
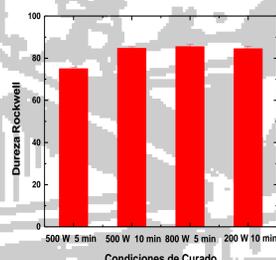
RESULTADOS

SEC/GPC. El peso molecular (promedio peso) del PMMA es $M_w = 1,182 \times 10^6$ y el índice de polidispersidad $M_w/M_n = 6,6$. El líquido contiene metacrilato de metilo y (agente entrecruzante) dimetacrilato de etilenglicol (espectroscopia IR).

Propiedades Mecánicas.

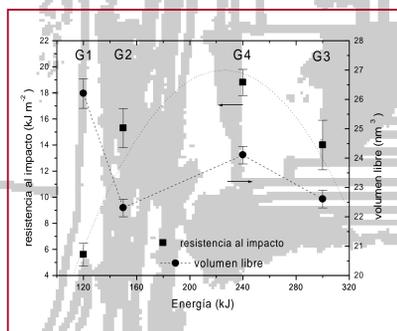
Tabla 1. Dureza Rockwell. (a): Son estadísticamente equivalentes. Impacto. (b): No hay diferencias estadísticas significativas. (Análisis sobre seis muestras independientes).

Muestra	Curado	Dureza	Impacto (kJ/m ²)
G1	10min-200W	84,66 (a)	5,6
G2	5min-500W	75,16	14,1 (b)
G3	10min-500W	85,66 (a)	15,2
G4	5min-800W	84,83 (a)	18,8 (b)



Comparación propiedades mecánicas-volumen libre.

Se representan gráficamente la resistencia al impacto y el volumen libre en función de la energía de las microondas (kJ).



La dureza de la muestra es insensible a las diferentes condiciones de polimerización por lo que se omite su comparación.

Las muestras G2-G4, verifican una correlación positiva entre la resistencia al impacto y el volumen libre obtenido por PALS.

El máximo de las dos propiedades para la condición G4 hacen a ésta más conveniente que la propuesta por el fabricante (G2).

CONCLUSIONES

Los espectros de vidas medias de las resinas acrílicas se descomponen en tres componentes exponenciales, características de polímeros amorfos. La vida media τ_3 obtenida en todos los casos es del mismo orden de magnitud que la del polímero puro PMMA [9].

Siendo la composición inicial para todas las muestras la misma, nuestros resultados han permitido seleccionar las condiciones óptimas de polimerización por microondas.

Se ha demostrado que la condición G1 presenta menor conversión con monómero sin polimerizar siendo no apropiada para el uso específico en boca.

OBJETIVOS

Analizar mediante espectroscopia de aniquilación de positrones (PALS) una resina comercial polimerizada con microondas con diferentes potencias y tiempos de curado.

Correlacionar los volúmenes libres obtenidos por PALS con las propiedades mecánicas (resistencia al impacto, dureza).

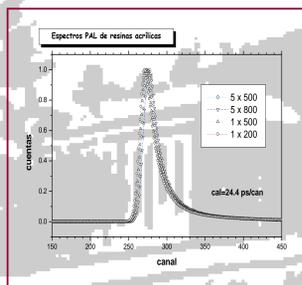
La dureza se evaluó mediante el sistema Rockwell y la resistencia al impacto por el método Charpy.

Las medidas PALS se realizaron con un equipo convencional de coincidencias rápido-rápido con detectores plásticos, con resolución temporal (FWHM) para ^{60}Co de 0,250ns. La fuente radiactiva de $^{22}\text{NaCl}$ 10 μCi , depositada sobre una lámina de kapton (1,42 g/cm³), fue ubicada entre dos piezas de espectros de aniquilación fueron registrados a temperatura ambiente y se analizaron con los programas POSITRONFIT [4] y CONTIN [5,6].



Aniquilación de Positrones:

Estadística de los espectros PALS: 3×10^6 cuentas, material de referencia Hf metálico ($\tau = 200\text{ps}$). Los resultados obtenidos por ambos métodos de análisis (POSITRONFIT y CONTIN) son similares:



Las vidas medias τ_1 y τ_2 están asociadas a aniquilación de positrones localizados en regiones de diferentes densidades electrónicas. La componente más larga, τ_3 , da cuenta del decaimiento de o-Ps (orto-positronio), representa la distribución de huecos en el material polimérico compuesto.

Modelo cuántico simple (Tao-Eldrup [7,8]) supone un o-Ps atrapado en un hueco esférico (volumen V_3) de radio R representado por un pozo de potencial rectangular:

$$\tau_3 = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R+1.66} + \frac{1}{2\pi} \text{sen} \left(\frac{2\pi R}{R+1.66} \right) \right]^{-1}$$

La intensidad I_3 está relacionada con la densidad de huecos, en términos de la fracción de volumen libre f_v del polímero:

$$f_v = AI_3V_3, A = cte$$

Tabla 2. Parámetros de aniquilación de positrones: $\langle \tau \rangle = I_1\tau_1 + I_2\tau_2 + I_3\tau_3$, valores obtenidos por POSITRONFIT. τ_3 , V_3 y f_v , valores obtenidos por CONTIN.

Muestra	$\langle \tau \rangle$ (ns)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	V_3 (Å ³)	f_v (Å ³)
G1	0.782	2.12(2)	24.1(3)	109.1	26.3
G2	0.779	2.03(1)	22.8(3)	96.8	22.1
G3	0.769	1.98(1)	24.2(3)	94.1	22.7
G4	0.799	2.02(1)	24.8(4)	96.3	23.9

Referencias

- [1] Jacob J, Chia LHL, Boey FYC, J. Applied Polymer Sci. **63** (1997) 787.
- [2] Azzarri MJ, Cortizo MS, Alessandrini JL, J.Dentistry **31** (2003) 463.
- [3] Positron Annihilation ICPA 11, Ed. YC Jean, M Eldrup, DM Schrader, RN West., Mat.Sci.Forum **255-257** (1997).
- [4] Kirkegaard P, Eldrup M, Mogensen OE, Pedersen N, Comp.Phys.Commun. **23** (1981) 307.
- [5] Gregory RB, J.Appl.Phys. **70** (1991) 4665.
- [6] S.W.Provencher, Comput.Phys.Commun. **27** (1982) 213.
- [7] Tao SJJ, Chem.Phys. **56** (1972) 5499.
- [8] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood JN, Chem. Phys. **63** (1981) 51.
- [9] K.Suvegh(1) M.Klapper, A.Domján, S.Mullins, W.Wunderlich y A.Vétes, Macromolecules **32** (1999) 1147.