



# UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA  
DE MURCIA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA SALUD

Departamento de Ciencias de la Salud

“Potencial de la adición de nanofibras de grafeno en  
la resistencia mecánica de resinas autopolimerizables  
para aplicaciones en implanto-prótesis”

Autor:

Miguel Ángel Torres del Castillo

Directores:

Dr. José Miguel Martín Martínez

Dra. María Alejandra Moyano

Dr. Pablo Javier Olabe Sánchez

Murcia, abril de 2016









# UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA  
DE MURCIA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA SALUD

Departamento de Ciencias de la Salud

“Potencial de la adición de nanofibras de grafeno en  
la resistencia mecánica de resinas autopolimerizables  
para aplicaciones en implanto-prótesis”

Autor:

Miguel Ángel Torres del Castillo

Directores:

Dr. José Miguel Martín Martínez

Dra. María Alejandra Moyano

Dr. Pablo Javier Olabe Sánchez

Murcia, abril de 2016





**UCAM**

UNIVERSIDAD CATÓLICA  
DE MURCIA

**AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR DE LA TESIS  
PARA SU PRESENTACIÓN**

Los doctores D. José Miguel Martín Martínez, Dña. María Alejandra Moyano y D. Pablo Javier Olabe Sánchez como Directores<sup>(1)</sup> de la Tesis Doctoral titulada “Potencial de la adición de nanofibras de grafeno en la resistencia mecánica de resinas autopolimerizables para aplicaciones en implanto-prótesis” realizada por D. Miguel Ángel Torres del Castillo en el Departamento de Ciencias de la Salud, **autoriza su presentación a trámite** dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

Lo que firmamos, para dar cumplimiento a los Reales Decretos 99/2011, 1393/2007, 56/2005 y 778/98, en Murcia a 19 de abril de 2016.

Prof. Dr. José Miguel Martín Martínez

Prof. Dra. María Alejandra Moyano

Prof. Dr. Pablo Javier Olabe Sánchez

Servicio de Doctorado. Vicerrectorado de Investigación  
Campus de Los Jerónimos. 30107 Guadalupe (Murcia)  
Tel. (+34) 968 27 88 22 • Fax (+34) 968 27 85 78 - C. e.: doctorado@ucam.edu



**A mi Madre,**

por su apoyo, creer en mí e inculcar valores como el amor, la integridad, actitud positiva, excelencia, compromiso y voluntad que tanto me han ayudado a conseguir metas aparentemente imposibles.



## **Agradecimientos**

Al profesor José Miguel Martín Martínez por la oportunidad de adentrarme en el mundo de la investigación y compartir sus conocimientos sin los cuales no habría sido posible el desarrollo de este trabajo.

Al profesor Andrés Martínez-Almagro por su ánimo, dedicación y guía en el mundo del conocimiento.

A la Dra. Alejandra Moyano que con su apoyo junto a sus consejos científicos han hecho posible este trabajo.

Al Dr. Pablo Javier Olabe Sánchez por su ayuda y colaboración.

A Antonio García Pellicer por su visión innovadora y darme la oportunidad de desarrollar multitud de proyectos en los que sin su apoyo y dedicación no habrían sido posibles.

A Vicente Castañer con el que no dejo de aprender en gestión y empresa, tan necesarios para la materialización de los proyectos.

A mi Padre que siempre ha estado apoyando y sufriendo todos mis proyectos.

A mi mujer por su paciencia y comprensión y a mi hijo por su alegría y positivismo, ayudándome a disfrutar el presente y apreciar lo verdaderamente importante de la vida.

A mi hermano por ayudarme a enfocar y potenciar mi talento.

A Toñy por su dedicación, simpatía y buen humor que tanto me han ayudado.

A Fernando Lizana Murana por aguantarme y ayudarme en mis proyectos.

A todos aquellos que me han ayudado de una u otra manera en mí camino.

A mis detractores por ser mis grandes maestros Zen ayudándome a conocerme mejor a mi mismo y guiarme en el camino hacia el éxito.



## Índice de contenidos

Resumen.....	27
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>31</b>
<b>1. Polímeros utilizados en odontología.....</b>	<b>31</b>
<b>2. Definición de polímero y mecanismos de polimerización.....</b>	<b>31</b>
<b>3. Resinas acrílicas para uso dental.....</b>	<b>38</b>
<i>a. Composición de las resinas acrílicas para uso dental .....</i>	<i>42</i>
<i>i. Resinas termopolimerizables .....</i>	<i>46</i>
<i>ii. Resinas autopolimerizables .....</i>	<i>49</i>
<i>iii. Resinas fotopolimerizables .....</i>	<i>50</i>
<i>b. Estructura y propiedades de las resinas acrílicas para uso dental .....</i>	<i>51</i>
<b>4. Grafeno .....</b>	<b>57</b>
<i>a. Formas alotrópicas del carbono .....</i>	<i>57</i>
<i>b. Definición de grafeno .....</i>	<i>59</i>
<i>c. Síntesis del grafeno.....</i>	<i>60</i>
<i>d. Propiedades del grafeno .....</i>	<i>62</i>
<b>5. Nanofibras de grafeno.....</b>	<b>63</b>
<i>a. Definición de nanofibras y nanotubos de grafeno.....</i>	<i>63</i>
<i>b. Mecanismos de crecimiento de las nanofibras de grafeno .....</i>	<i>68</i>
<i>c. Procesos de fabricación de las nanofibras de grafeno.....</i>	<i>71</i>
<i>i. Fabricación de nanofibras de grafeno en fase vapor sobre un substrato.....</i>	<i>71</i>
<i>ii. Fabricación de nanofibras de grafeno en fase vapor por la técnica del catalizador flotante .....</i>	<i>72</i>
<i>d. Propiedades de las nanofibras de grafeno .....</i>	<i>75</i>
<b>6. Adición de derivados de grafeno a las resinas acrílicas para uso dental.....</b>	<b>76</b>
<b>7. Justificación del trabajo .....</b>	<b>80</b>
<b>II. OBJETIVOS .....</b>	<b>85</b>

<b>III. MATERIAL Y MÉTODO</b> .....	89
<b>1. Material</b> .....	89
<i>a. Nanofibras de grafeno</i> .....	89
<i>b. Resinas autopolimerizables</i> .....	94
<b>2. Método</b> .....	110
<i>a. Preparación de las resinas autopolimerizables con nanofibras de grafeno</i> .....	110
<i>b. Caracterización de las resinas autopolimerizables con nanofibras de grafeno</i> .....	111
<i>i. Propiedades físico-químicas y morfológicas</i> .....	111
<i>ii. Propiedades térmicas y mecánicas</i> .....	115
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	125
<b>1. Influencia de la cantidad de nanofibras de grafeno añadida a una resina acrílica autopolimerizable</b> .....	125
<b>2. Influencia de la adición de grafeno a diferentes resinas acrílicas autopolimerizables</b> .....	148
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	187
<b>VI. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	191

## Índice de figuras

Figura 1. Descomposición del peróxido de benzoilo en dos radicales libres idénticos.....	33
Figura 2. Reacción del radical de peróxido de benzoilo con el monómero de metacrilato de metilo. ....	34
Figura 3. Diagrama de formación de ramificaciones en las cadenas de polímeros por transferencia de cadena.....	36
Figura 4. Estructura del dimetacrilato de etilenglicol (agente de entrecruzamiento). ....	37
Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las esferas de PMMA utilizadas en las resinas acrílicas dentales (x60). ....	42
Figura 6. Esquema del proceso de polimerización para producir esferas de PMMA.....	43
Figura 7. Polimerización del MMA para formar PMMA. ....	44
Figura 8. El inhibidor (hidroquinona) (y) actúa reaccionando con los radicales activos (x) para formar radicales estables (z). ....	45
Figura 9. Mecanismo de estabilización de los radicales por deslocalización del electrón desapareado. ....	45
Figura 10. Microestructura de una resina acrílica mostrando la estructura de esferas de polímero residual en una matriz de monómero recién polimerizado y polímero disuelto. ....	51
Figura 11. Estructuras moleculares del grafito y el diamante.....	58
Figura 12. Estructuras moleculares del fullereno, un nanotubo de carbono de pared simple y del grafeno. ....	59
Figura 13. Estructura de los nanotubos de pared simple (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT).....	64

Figura 14. Disposiciones de las capas de grafeno en las nanofibras de grafeno: perpendicular (1), paralela (2) y oblicua (3) con respecto a la dirección longitudinal.....	65
Figura 15. Modelos tridimensionales de la disposición de las capas de grafeno en las nanofibras de grafeno huecas y sólidas.....	66
Figura 16. Mecanismo de crecimiento de nanofibras de grafeno (50). .....	69
Figura 17. Modelo de crecimiento y engrosamiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas, propuesto por Oberlin y col. (54). .....	69
Figura 18. Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas propuesto por Baker y col. (55).....	70
Figura 19. Esquema del método de producción de nanofibras de grafeno por la técnica del catalizador flotante (50). .....	73
Figura 20. Micrografía TEM de nanofibras de grafeno (estructura stacked cup). .	89
Figura 21. Imágenes TEM de las nanofibras de grafeno (GNFs).....	92
Figura 22. Espectros XPS de: a) O1s; b) C1s y c) Si2p2/3 de las nanofibras de grafeno. ....	93
Figura 23. Componente sólido de la resina Kiero Auto.....	94
Figura 24. Componente sólido de la resina Pi-Ku-Plast. ....	95
Figura 25. Componente sólido de la resina New Outline. ....	96
Figura 26. Espectros IR-ATR del monómero y del polímero de la resina autopolimerizable R1.....	97
Figura 27. Espectros IR-ATR del monómero y del polímero de la resina autopolimerizable R2.....	98
Figura 28. Espectros IR-ATR del monómero y del polímero de la resina autopolimerizable R3.....	99
Figura 29. Fórmula molecular del monómero de MMA y del polímero de PMMA. ....	99

Figura 30. Variación de la pérdida de peso (curva TGA) y de la derivada de la pérdida de peso (curva DTGA) con la temperatura para la resina R1. ....	100
Figura 31. Variación de la pérdida de peso con la temperatura (curva TGA) para la resina R1. ....	101
Figura 32. Variación de la pérdida de peso (curva TGA) y de la derivada de la pérdida de peso (curva DTGA) con la temperatura para la resina R2. ....	102
Figura 33. Variación de la pérdida de peso con la temperatura (curva TGA) para la resina R2. ....	103
Figura 34. Variación de la pérdida de peso (curva TGA) y de la derivada de la pérdida de peso (curva DTGA) con la temperatura para la resina R3. ....	103
Figura 35. Variación de la pérdida de peso con la temperatura (curva TGA) para la resina R3. ....	104
Figura 36. Termograma DSC correspondiente al primer barrido de calentamiento de la resina R1. ....	105
Figura 37. Termograma DSC correspondiente al primer barrido de calentamiento de la resina R2. ....	106
Figura 38. Termograma DSC correspondiente al 1º barrido de calentamiento de la resina R3. ....	106
Figura 39. Termograma DSC correspondiente al 2º barrido de calentamiento de la resina R1. ....	108
Figura 40. Termograma DSC correspondiente al 2º barrido de calentamiento de la resina R2. ....	109
Figura 41. Termograma DSC correspondiente al 2º barrido de calentamiento de la resina R3. ....	109
Figura 42. Relación geométrica entre módulos. ....	118
Figura 43. Curva DMTA típica de un material termoplástico. ....	119
Figura 44. Curva de tensión ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) típica de un ensayo de compresión. ....	120

Figura 45. Micrografías TEM de la resina R1 sin y con distintas cantidades de GNF.....	128
Figura 46. Algunos mecanismos de degradación térmica de polímeros.....	129
Figura 47. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para los materiales de la resina R1 con diferentes cantidades de GNF. Experimentos de TGA.....	131
Figura 48. Variación de la temperatura de inicio de descomposición (T <sub>0</sub> ) y de las temperaturas de máxima velocidad de descomposición en las descomposiciones 1, 2 y 3 de la resina R1 en función del contenido en GNF. ....	133
Figura 49. Termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de la resina R1 con distintas cantidades de GNF.....	134
Figura 50. Termogramas DSC correspondientes al segundo barrido de calentamiento de la resina R1 con distintas cantidades de GNF.....	137
Figura 51. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para la resina R1 con distintas cantidades de GNF. ....	139
Figura 52. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para los materiales de resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA. ....	142
Figura 53. Curva de tensión ( $\sigma$ ) en función de la deformación ( $\epsilon$ ) para los materiales de resina R1 con distintas cantidades de GNF.....	144
Figura 54. Variación del límite elástico de la resina R1 en función de la cantidad de GNF. Ensayos de compresión. ....	145
Figura 55. Variación porcentual del diámetro (izq.) y la altura (der.) de los pilares de materiales de resina R1 sin y con GNF tras realizar los ensayos de compresión. ....	146
Figura 56. Aspecto de los pilares de materiales de resina R1 sin y con distintas cantidades de GNF tras realizar los ensayos de compresión.....	147
Figura 57. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables R1, R2 y R3. Experimentos de DMTA. ....	150

Figura 58. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables R1, R2 y R3. Experimentos de DMTA. ....	151
Figura 59. Micrografías TEM de la resina R1 con distintas cantidades de GNF. .	153
Figura 60. Micrografías TEM de la resina R2 con distintas cantidades de GNF. .	154
Figura 61. Micrografías TEM de la resina R3 con distintas cantidades de GNF. .	155
Figura 62. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para la resina R1 con diferentes cantidades de GNF. Experimentos de TGA.....	156
Figura 63. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para la resina R2 con diferentes cantidades de GNF. Experimentos de TGA.....	157
Figura 64. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para la resina R3 con diferentes cantidades de GNF. Experimentos de TGA.....	157
Figura 65. Variación de la temperatura de inicio de la descomposición térmica de las resinas autopolimerizables en función del contenido de GNF. Experimentos de TGA. ....	159
Figura 66. Variación de la proporción de residuo (% en peso total) de las resinas autopolimerizables en función de la cantidad de GNF. Experimentos de TGA. .	160
Figura 67. Variación de las temperaturas de máxima velocidad de descomposición térmica de las resinas R1 (a), R2 (b) y R3 (c) en función del contenido en GNF. Experimentos de TGA. ....	162
Figura 68. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para las resinas autopolimerizables. Experimentos de TGA. ....	163
Figura 69. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para las resinas autopolimerizables con las cantidades óptimas de GNF. Experimentos de TGA. ....	163
Figura 70. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para la resina R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA. ....	165
Figura 71. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para la resina R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA. ....	166

Figura 72. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para la resina R2 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA. ....	166
Figura 73. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para resina R2 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.....	167
Figura 74. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para la resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA. ....	167
Figura 75. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.....	168
Figura 76. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables. Experimentos de DMTA. ....	168
Figura 77. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables con las cantidades óptimas de GNF. Experimentos de DMTA. ....	169
Figura 78. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables. Experimentos de DMTA. ....	171
Figura 79. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables con las cantidades óptimas de GNF. Experimentos de DMTA. ....	171
Figura 80. Termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de la resina R1 con distintas cantidades de GNF.....	173
Figura 81. Termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de la resina R2 con distintas cantidades de GNF.....	174
Figura 82. Termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de la resina R3 con distintas cantidades de GNF.....	174
Figura 83. Termograma DSC correspondiente al segundo barrido de calentamiento de la resina R1 con distintas cantidades de GNF añadido. ....	175
Figura 84. Termograma DSC correspondiente al segundo barrido de calentamiento de la resina R2 con distintas cantidades de GNF añadido. ....	176

Figura 85. Termograma DSC correspondiente al segundo barrido de calentamiento de la resina R3 con distintas cantidades de GNF añadido. ....	176
Figura 86. Curva de tensión ( $\sigma$ ) en función de la deformación ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) para los materiales de resina R1 con distintas cantidades de GNF.....	178
Figura 87. Curva de tensión ( $\sigma$ ) en función de la deformación ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) para los materiales de resina R2 con distintas cantidades de GNF.....	178
Figura 88. Curva de tensión ( $\sigma$ ) en función de la deformación ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) para los materiales de resina R3 con distintas cantidades de GNF.....	179
Figura 89. Variación del límite elástico en función de la cantidad de GNF añadido a las resinas R1, R2 y R3. Ensayos de compresión.....	180
Figura 90. Variación del diámetro (izq.) y la altura (der.) de los pilares de materiales de resina R1, R2 y R3 sin y con GNF en función del contenido en GNF. ....	181
Figura 91. Aspecto de los pilares de materiales de resinas autopolimerizables con distintas cantidades de GNF tras realizar los ensayos de compresión.....	182



## Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de los polímeros para fabricar bases de dentadura .....	41
Tabla 2. Radiopacificadores para materiales para bases de dentaduras. ....	57
Tabla 3. Características principales de las nanofibras de grafeno (79). ....	90
Tabla 4. Composición porcentual superficial de las nanofibras de grafeno. Deconvolución de los fotopicos XPS de alta resolución. ....	91
Tabla 5. Asignación de las bandas principales de los espectros IR-ATR de las resinas autopolimerizables. ....	97
Tabla 6. Pérdidas de peso y temperaturas de máxima descomposición de las resinas autopolimerizables. Experimentos de TGA. ....	104
Tabla 7. Temperatura y entalpía de post-polimerización residual (J/g de resina) y temperaturas de transición vítrea (Tg) de las resinas autopolimerizables. ....	107
Tabla 8. Composición de las mezclas de resina R1 con nanofibras de grafeno....	125
Tabla 9. Temperaturas y pérdidas de peso de las principales descomposiciones de los materiales de resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de TGA. ....	132
Tabla 10. Entalpía de post-polimerización de la resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DSC (primer barrido de calentamiento). ....	134
Tabla 11. Temperaturas de transición vítrea de la resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DSC (segundo barrido de calentamiento). .....	138
Tabla 12. Temperatura de máximo de tangente delta (Tg) y máximo de tangente delta para la resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA. .....	140
Tabla 13. Módulo elástico (E') a 37°C para los materiales de resina R1 sin y con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA. ....	142

Tabla 14. Entalpías de post-polimerización (experimentos de DSC), temperaturas de inicio de descomposición térmica en atmósfera inerte (experimentos de TGA) y módulo elástico a 37°C (experimentos de DMTA) para las resinas R1, R2 y R3..	150
Tabla 15. Composición de las muestras de resina R1, R2 y R3 con nanofibras de grafeno. ....	152
Tabla 16. Temperatura de inicio de la descomposición (T0) y temperaturas de máxima velocidad de descomposición de las resinas con distintas cantidades de GNF. Experimentos de TGA.....	158
Tabla 17. Temperatura de transición vítrea y máximo de tangente delta para las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.	161
Tabla 18. Módulo elástico medido a 37°C para las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA. ....	170
Tabla 19. Entalpías de post-polimerización (J/g de muestra) de las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DSC (primer barrido de calentamiento). ....	175
Tabla 20. Temperaturas de transición vítrea de las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DSC (segundo barrido de calentamiento). ....	177

## Siglas y abreviaturas

$\sigma$	Tensión
$\gamma$	Deformación
$\varepsilon/\varepsilon_0$	Deformación (ensayos de compresión)
$\Delta H$	Entalpías de post-polimerización o de polimerización residual
CNT	Nanotubo de carbono
CVD	Deposición química en fase vapor
Curvas DTGA	Curvas de la derivada de pérdida de peso en función de la temperatura
Curvas TGA	Curvas de variación de la pérdida de peso en función de la temperatura
DMTA	Análisis dinámico térmico-mecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E'	Módulo elástico o de almacenamiento
E''	Módulo viscoso o de pérdidas
EDGMA	Dimetacrilato de etilenglicol
GNF	Nanofibras de grafeno
GO	Óxido de grafeno
HOPG	Grafito pirolítico altamente orientado
IR-ATR	Espectroscopia infrarroja en modo reflectancia total atenuada
MMA	Metacrilato de metilo
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
PMMA	Polimetilmetacrilato
RRAA	Resinas autopolimerizables
SEM	Microscopía electrónica de barrido
St	Vibración de tensión
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple
Tan $\delta$	Tangente delta
TEM	Micrografía electrónica de transmisión
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico



## Resumen

Los polímeros en Odontología se usan fundamentalmente para fabricar las bases de prótesis removibles (totales o parciales) y fijas implanto-soportadas. Existen muchos otros usos como son las cubetas individuales, placas de ortodoncia, férulas de relajación y quirúrgicas, obturadores para fisuras y comunicaciones oronasales u orosinusales, dientes artificiales...

Las resinas acrílicas son polímeros duros, frágiles y cristalinos. Son incoloros pero fácilmente coloreables. Aunque son materiales termoplásticos, lo que permite fabricar algunos materiales mediante moldeo por inyección, en odontología, sin embargo, las resinas acrílicas se utilizan como materiales termoestables ya que, tras su curado, no se pueden transformar ni moldear.

La incorporación de derivados de grafeno (nanofibras, nanoláminas, ...) a las resinas acrílicas puede constituir una estrategia novedosa para mejorar sus propiedades mecánicas aumentando simultáneamente tanto el módulo elástico como la tenacidad, reduciendo la aparición de grietas y/o la propagación de las mismas, así como disminuyendo el grado de contracción durante de polimerización. No obstante, para poder conseguirlo es imprescindible que las nanopartículas de grafeno estén eficazmente dispersadas en el seno de la matriz polimérica tras producirse su polimerización.

Las nanofibras de grafeno son buenos candidatos para mejorar las prestaciones de las resinas acrílicas autopolimerizables para uso dental, no sólo por su elevada resistencia a la tracción, bajo coeficiente de expansión térmica, gran capacidad de adsorción y de lubricación, flexibilidad y elevada superficie específica, sino también por su gran relación resistencia-peso.

La mayoría de los estudios realizados sobre la incorporación de nanopartículas derivadas del grafeno (nanotubos, nanoláminas y nanofibras) a resinas acrílicas en base a polimetilmetacrilato de metilo se han centrado en aplicaciones como material estructural, material conductor de la electricidad, recubrimientos, etc. Hasta donde sabemos, existen pocos estudios sobre este tipo de materiales compuestos específicos para uso odontológico y éstos incorporan nanotubos de grafeno de pared simple o de pared múltiple al PMMA.

En nuestro trabajo, estudiamos la incorporación de nanofibras de grafeno en el polímero sólido mediante la utilización de una centrífuga dual asimétrica y su posterior adición al monómero líquido, siendo un método eficaz para alcanzar una buena dispersión de las nanofibras en la matriz de resina acrílica cuando la proporción de éstas se encuentra entre 0,1-1% en peso.

## **CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN**

---



## I. INTRODUCCIÓN

### 1. Polímeros utilizados en odontología

Los polímeros en Odontología se usan fundamentalmente para fabricar las bases de prótesis removibles (totales o parciales) y fijas implanto-soportadas. Existen muchos otros usos como son las cubetas individuales, placas de ortodoncia, férulas de relajación y quirúrgicas, obturadores para fisuras y comunicaciones oronasales u orosinusales, dientes artificiales...(1-14).

A lo largo de la historia se han empleado diversos materiales para la fabricación de las bases para dentaduras, tales como madera, hueso, marfil, cerámica, metales y aleaciones metálicas. La selección de los mismos se basaba en la disponibilidad, costo, propiedades físicas, cualidades estéticas y procesabilidad. Las primeras prótesis se formaron al tallar bases de dentaduras a partir de materiales naturales, como la madera, el hueso y el marfil. La introducción y elaboración de los vaciados y los procedimientos de forjado facilitaron el uso de los metales y aleaciones metálicas como materiales viables para bases de dentaduras; posteriormente se utilizó la porcelana. Uno de los materiales que mejores resultados proporcionó fue el caucho vulcanizado. Con el paso del tiempo, para evitar los problemas de estabilidad dimensional, dificultad de coloreado y tendencia a absorber saliva (volviéndolo poco higiénico), otros polímeros desplazaron al caucho vulcanizado. Se emplearon polimetilmetacrilato, poliestireno, polivinilacrílico, poliamidas, etc. De todos ellos, el que mostró mejores propiedades globalmente fue el polimetilmetacrilato y es el más usado para las bases de las dentaduras en los últimos años (15).

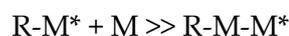
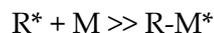
### 2. Definición de polímero y mecanismos de polimerización

Los polímeros son moléculas de elevado peso molecular en forma de cadenas que se construyen a partir de unidades menores denominadas monómeros.

Estos últimos son por lo general líquidos o gases que durante el proceso de polimerización se convierten en sólidos amorfos o cristalinos. La estructura de los polímeros consiste en unidades de repetición del monómero, de manera que su estructura se esquematiza como  $-[M]_n-$ , siendo “n” el número de monómeros enlazados para formar la cadena polimérica.

La conversión de moléculas de monómero a polímeros puede darse mediante reacciones de adición o de condensación.

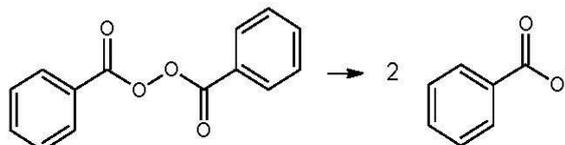
Las resinas acrílicas dentales se producen mediante polimerización por adición (2,3), la cual consiste básicamente en unir dos moléculas para formar una tercera molécula de mayor tamaño. Este tipo de polimerización implica la presencia de especies reactivas junto a los monómeros para formar especies reactivas de mayor tamaño que sean capaces de unirse nuevamente a más unidades de monómero. En términos simples la reacción se puede esquematizar como:



$R^*$  es la especie reactiva inicial y  $M$  es la molécula de monómero.

Las especies reactivas implicadas en la reacción pueden ser de naturaleza iónica o radicalaria. En los polímeros utilizados en odontología, la polimerización por adición de radicales libres es la más extendida. Los radicales libres se producen por agentes reactivos denominados iniciadores. Estos son por lo general moléculas con un enlace relativamente débil capaz de descomponerse para formar dos especies reactivas, cada una con un electrón desapareado.

Uno de los iniciadores más populares en odontología es el peróxido de benzoilo el cual puede descomponerse en dos radicales idénticos que pueden iniciar el proceso de polimerización como se muestra en la figura 1.



**Figura 1. Descomposición del peróxido de benzoilo en dos radicales libres idénticos.**

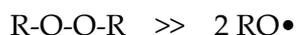
La descomposición del peróxido de benzoilo puede tener lugar por calentamiento o por reacción con un activador químico. El uso de activadores químicos permite realizar reacciones de polimerización a bajas temperaturas. Algunos activadores comúnmente utilizados como iniciadores de peróxidos son las aminas terciarias aromáticas tales como la *N,N'*-dimetil-*p*-toluidina.

Un sistema de activación alternativo consiste en utilizar radiación para promover la descomposición del iniciador. Por ejemplo, la benzoína de metil éter descompone para formar radicales libres cuando es expuesta a la radiación UV y algunas cetonas son capaces de formar radicales libres cuando son expuestas a la radiación visible en presencia de una amina terciaria.

La mayoría de monómeros capaces de polimerizar por adición en presencia de radicales libres son de tipo alqueno, esto es, contienen dobles enlaces carbono-carbono, como el monómero de metacrilato de metilo, de particular importancia en odontología.

La reacción de polimerización es bien conocida y consiste en cuatro etapas principales:

-Activación: Consiste en la descomposición del iniciador peróxido mediante activación térmica (calor), química o radiación, en presencia de los activadores correspondientes.



“R” representa un grupo orgánico.

-Iniciación: La reacción de polimerización se inicia cuando el radical formado durante la etapa de activación reacciona con una molécula de monómero.

En el caso de un radical de peróxido de benzoilo y un monómero de metacrilato sería:  $\text{RO}\bullet + \text{M} \gg \text{RO-M}\bullet$  donde “M” representa una molécula de monómero. La iniciación es en sí una reacción de adición en donde se produce otra especie reactiva radicalaria capaz de volver a reaccionar, como se muestra en la figura 2 para el caso del peróxido de benzoilo y el monómero de metacrilato de metilo.

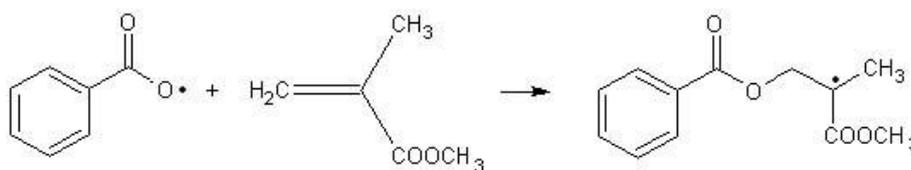
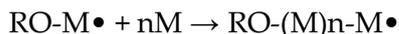


Figura 2. Reacción del radical de peróxido de benzoilo con el monómero de metacrilato de metilo.

-Propagación: Tras la iniciación, cada nuevo radical es capaz de volver a reaccionar con más moléculas de monómero. Cada etapa de la reacción produce nuevas especies reactivas que pueden seguir reaccionando. Una ecuación general para describir esta etapa puede ser:



El valor de “n” describe el número de moléculas de monómero añadidas y por tanto la longitud de la cadena y el peso molecular.

-Terminación: Es posible que la reacción de propagación se extienda hasta agotar los monómeros disponibles. Sin embargo, en la práctica, otras reacciones pueden tener lugar dando como resultado la terminación de la cadena polimérica al producir extremos de cadena no reactivos. Un ejemplo sería:



Otros ejemplos de terminación implican la reacción de las cadenas en crecimiento con moléculas de iniciador, impurezas o disolventes si estuvieran presentes (16).

Los factores más importantes en las propiedades finales del polímero son el peso molecular y el grado de entrecruzamiento y de ramificaciones de cadena.

En las reacciones de polimerización por adición, las etapas de activación, iniciación, propagación y terminación se dan simultáneamente por lo que el polímero finalmente está compuesto por cadenas de distintas longitudes. De ahí que sea difícil definir el peso molecular de un polímero y se hable preferiblemente de pesos moleculares promedio.

Por otro lado, las reacciones de polimerización por adición dan por lo general polímeros lineales. Esto significa que las cadenas no están entrecruzadas ni unidas las unas a las otras. Para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros, se suele incrementar bien el grado de ramificación de las cadenas, bien el grado de entrecruzamiento de las mismas.

La ramificación se produce cuando una cadena en crecimiento sufre una transferencia de cadena con una molécula de polímero. Esto implica la terminación de la cadena en crecimiento, aunque se forma un nuevo radical en la cadena recién adherida la cual continúa creciendo para producir las ramificaciones (Figura 3).

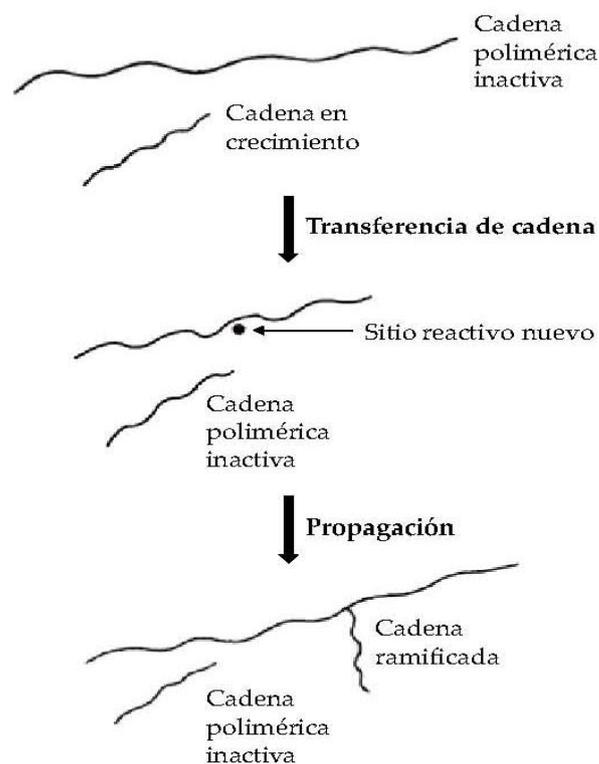


Figura 3. Diagrama de formación de ramificaciones en las cadenas de polímeros por transferencia de cadena.

El entrecruzamiento se produce añadiendo agentes de entrecruzamiento al monómero que está polimerizando. En el caso de las reacciones de polimerización por adición de radicales libres, estos agentes suelen ser alquenos bifuncionales en los que uno de los dos dobles enlaces C=C puede polimerizar en una cadena distinta, ligando así dos cadenas poliméricas contiguas. En la figura 4 se muestra la estructura del dimetacrilato de etilenglicol, un agente de entrecruzamiento comúnmente utilizado en los polímeros de metacrilato.

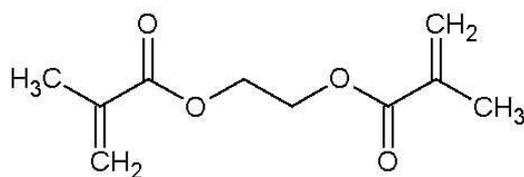


Figura 4. Estructura del dimetacrilato de etilenglicol (agente de entrecruzamiento).

Durante la reacción de polimerización se generan diferentes procesos, incluyendo cambios de fase, de temperatura y dimensionales:

- Cambios de fase: Durante la polimerización, el peso molecular aumenta y se produce enmarañamiento de cadenas, por lo que la viscosidad aumenta. Cuando la reacción está avanzada, el grado de enmarañamiento se hace más importante y el material se vuelve más rígido. En ese estado, la conversión de monómero decrece rápidamente debido a que la cantidad de monómero libre es menor y a que la velocidad de difusión del monómero a través del material viscoso hasta los sitios de polimerización reactivos es muy lenta. Esto hace que el polímero final inevitablemente contenga una pequeña concentración de monómero residual no reaccionado.

- Cambios de temperatura: La mayoría de las reacciones de polimerización son exotérmicas, es decir, generan liberación de calor al medio. Como los polímeros dentales se utilizan en pequeñas cantidades, la reacción de polimerización se puede realizar in situ en muchos casos. Cuando la polimerización se lleva a cabo en la boca de un paciente, el aumento de temperatura y la liberación de calor pueden dañar la pulpa dental, y además se facilita la evaporación de monómero, produciendo poros en el material final.
- Cambios dimensionales: Las reacciones de adición o condensación que tienen lugar durante la polimerización producen una pequeña contracción en volumen ya que las especies resultantes ocupan menos volumen que las dos especies reactivas iniciales. El grado de contracción puede ser significativo. Por ejemplo, en la polimerización de metacrilato de metilo (MMA) a polimetilmetacrilato (PMMA) la contracción volumétrica final es en torno al 21%, lo que es inaceptable para la mayor parte de los materiales dentales. Algunos métodos para reducir esta contracción consisten en mezclar las partículas de monómero con un material inerte como vidrio en polvo o polímero (por ejemplo esferas de PMMA en el caso de las resinas en base a MMA), sobrellenar los moldes, realizar la reacción de polimerización bajo presión...

### **3. Resinas acrílicas para uso dental**

Las resinas acrílicas son polímeros duros, frágiles y cristalinos. Son incoloros pero fácilmente coloreables. Aunque son materiales termoplásticos, lo que permite fabricar algunos materiales mediante moldeo por inyección, en odontología, sin embargo, las resinas acrílicas se utilizan como materiales termoestables ya que, tras su curado, no se pueden transformar ni moldear (17).

Las resinas acrílicas son ampliamente utilizadas en la fabricación de prótesis dentales (17-23). Hoy en día, las resinas acrílicas son los polímeros por excelencia para la fabricación de bases de dentaduras. La base de dentadura es la zona de la dentadura en la que descansan los tejidos blandos, y no incluye a los dientes artificiales. Antes de 1940, el material más utilizado para la fabricación de bases de dentaduras era un caucho natural de elevado entrecruzamiento denominado "vulcanita", siendo difícil de colorear y poseyendo una fuerte tendencia a absorber saliva, haciéndolo poco higiénico.

Los requisitos que los materiales para fabricar bases de dentaduras deben cumplir son los siguientes (16, 18):

- Requisitos físicos: Deben poseer una apariencia similar a la de los tejidos blandos del medio oral, sobre todo en las zonas que serán visibles. El polímero debe tener una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) alta para evitar su ablandamiento y distorsión durante su uso y limpieza. Hay que tener en cuenta que, si bien la temperatura normal en la boca es  $32-37^{\circ}\text{C}$ , el consumo de bebidas calientes (que pueden estar a  $70^{\circ}\text{C}$  o más) así como la limpieza de la prótesis en agua caliente o hirviendo, someten a estos materiales a temperaturas mayores. Por otra parte, los polímeros para uso dental deben poseer una buena estabilidad dimensional para que la dentadura no varíe su forma con el tiempo. En esto influyen no solo los mecanismos de ablandamiento térmico, sino también la liberación de tensiones internas, la polimerización incompleta del material o la absorción de agua. Por otro lado, la densidad del material debe ser baja, para que la prótesis sea ligera y el material debe poseer, además, una elevada conductividad eléctrica para mantener una mucosa oral saludable y responder normalmente a estímulos de calor o frío. Idealmente, una resina para base de dentadura también debe ser radiopaca, para poder realizar diagnósticos radiográficos, útiles en pacientes involucrados en accidentes en los que pueden haber ingerido o inhalado partes de la prótesis.

- Requisitos mecánicos: Aunque existen opiniones diversas, la mayoría de los especialistas consideran que la base de la dentadura debe ser rígida, por lo que se requiere un elevado módulo elástico en el polímero. Por otro lado, se requiere un elevado límite elástico para asegurar que las tensiones generadas durante la mordida y masticación no generen deformaciones permanentes. Una combinación de ambos, permite elaborar prótesis de secciones más pequeñas. Las dentaduras superiores se fracturan invariablemente por el medio debido principalmente a esfuerzos de flexión. Por ello un requerimiento clave en los materiales poliméricos es una elevada resistencia a la flexión.

La fractura de las dentaduras también ocurren a menudo por mecanismos de fatiga, en los que la acumulación de pequeñas tensiones de flexión, tras un periodo de tiempo, llevan a la formación de pequeñas grietas que se propagan dando lugar a la fractura. Por ello, estos materiales deben poseer una elevada resistencia y límite de fatiga. En el caso de las prótesis removibles, existe la posibilidad de daño o rotura accidental si al caerse chocan contra una superficie dura, por lo que estos materiales deben poseer una elevada resistencia al impacto. Finalmente, también es deseable que los materiales poliméricos posean una buena resistencia a la abrasión (relacionada con la dureza) para evitar el excesivo desgaste debido a la limpieza de las prótesis o a la ingesta de alimentos.

-Requisitos químicos: un material para base de dentadura debe ser químicamente inerte, insoluble en los fluidos orales y no debe absorber agua o saliva, pues puede alterar las propiedades mecánicas del material además de ser poco higiénico.

-Requisitos biológicos: el material curado no debe ser irritante o tóxico para el paciente y no debe permitir el crecimiento de bacterias u hongos.

Los polímeros base para fabricar dentaduras se clasifican en 5 tipos descritos en la tabla 1, siendo los de tipo 1 y 2 los más comunes:

**Tabla 1. Clasificación de los polímeros para fabricar bases de dentadura**

Tipo	Clase	Descripción
1	1	Polímeros termocurables, polvo y líquido
1	2	Polímeros termocurables, preforma
2	1	Polímeros autocurables, polvo y líquido
2	1	Polímeros autocurables, polvo y líquido vertibles.
3	-	Polímeros termoplásticos
4	-	Materiales fotopolimerizables
5	-	Materiales polimerizables por microondas

Tabla 1. Clasificación de los polímeros para fabricar bases de dentadura de acuerdo a la norma ISO 1567 (25).

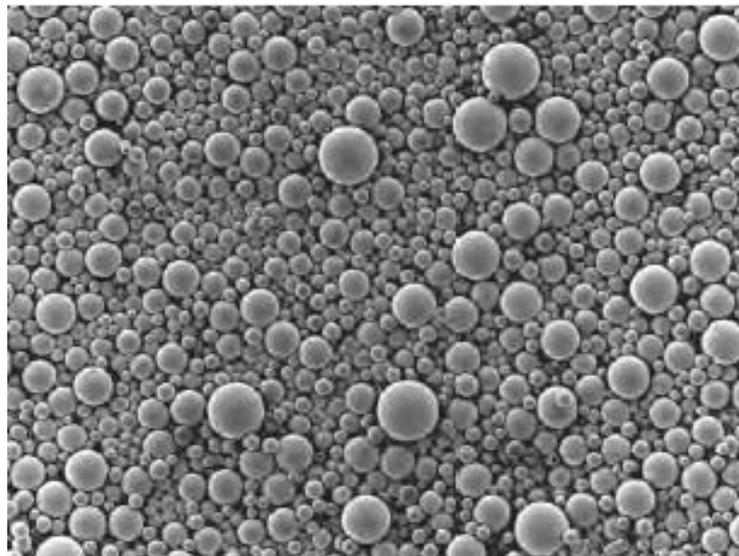
La clasificación de la tabla 1 se basa esencialmente en el tipo de activación del iniciador de la reacción de polimerización distinguiéndose dos tipos de activación:

- Activación física: Se puede producir por temperatura (resinas termopolimerizables), luz visible (resinas fotopolimerizables) o microondas (resinas polimerizables por microondas).

- Activación química: Se produce por adición de aminas terciarias o ácidos sulfínicos (resinas autopolimerizables).

*a. Composición de las resinas acrílicas para uso dental*

La mayoría de los materiales de tipo 1 y 2 de la tabla 1 se comercializan en dos componentes separados, un polvo y un líquido. El polvo está constituido principalmente por esferas de polimetilmetacrilato con diámetros superiores a 100  $\mu\text{m}$  (Figura 5) (16). Estas esferas se producen por un proceso de polimerización en emulsión en el cual el monómero de metacrilato de metilo, conteniendo un iniciador (normalmente un peróxido), se suspende en forma de micelas en agua (Figura 6). Como endurecedores y estabilizantes se pueden emplear almidón o carboximetil celulosa, pero presentan la desventaja de contaminar potencialmente las esferas de polímero. Para formar las micelas, se eleva la temperatura de la emulsión para producir la descomposición del peróxido (iniciador) y comenzar el proceso de polimerización del metacrilato de metilo; así se forman esferas de PMMA las cuales, después de realizar un proceso de secado, forman un polvo a temperatura ambiente al cual se añade peróxido adicional.



**Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las esferas de PMMA utilizadas en las resinas acrílicas dentales (x60).**

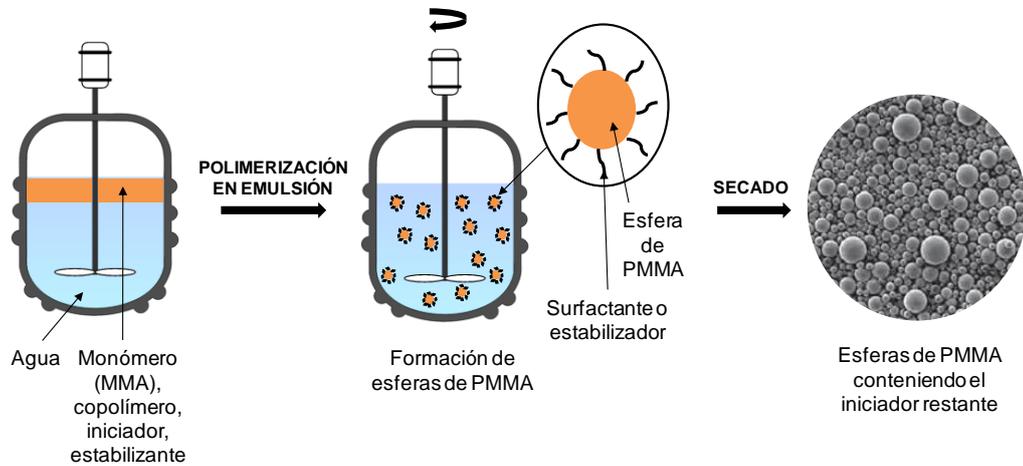


Figura 6. Esquema del proceso de polimerización para producir esferas de PMMA.

El PMMA es un polímero claro y de apariencia vítrea. En general se suelen añadir pigmentos y opacificadores al PMMA para imitar los colores del medio oral, e incluso se añaden pequeñas fibras recubiertas con pigmentos para darles una apariencia veteada. Los pigmentos rosados son los más utilizados y suelen ser sales de cadmio ya que tienen buena estabilidad de color y se precisan pequeñas cantidades. No obstante, debido a la posible toxicidad de los compuestos de cadmio, se están sustituyendo gradualmente por otras sustancias.

Por otra parte, el principal componente del líquido de las resinas acrílicas para uso dental es el monómero de metacrilato de metilo (MMA). Se trata de un líquido incoloro, de baja viscosidad, con un punto de ebullición de 100,3°C y un olor característico debido a su elevada presión de vapor a temperatura ambiente. El MMA pertenece al grupo de monómeros susceptibles de polimerizar por adición mediante radicales libres. Una vez se mezclan el polvo y el líquido, ya sea por activación química o mediante calor, el curado produce la polimerización del MMA para formar polimetilmetacrilato (Figura 7).

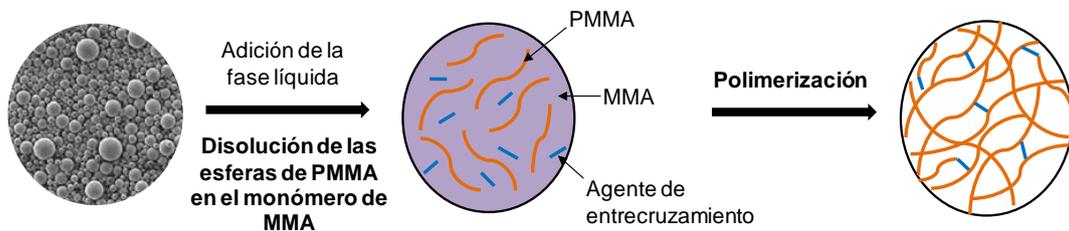


Figura 7. Polimerización del MMA para formar PMMA.

Por lo general, el líquido contiene algunos agentes de entrecruzamiento, siendo el dimetacrilato de etilenglicol (EDGMA) el más común (16,24).

En las formulaciones de las resinas acrílicas para uso dental se suele adicionar un inhibidor para evitar la polimerización del monómero durante su almacenamiento. En ausencia de inhibidor la polimerización del monómero y del agente de entrecruzamiento se produce lentamente, incluso a temperatura ambiente, debido a la formación aleatoria de radicales libres en el líquido. El origen de estos radicales es incierto, pero una vez formados provocan un lento incremento de la viscosidad del líquido y eventualmente su solidificación. El inhibidor, que comúnmente es un derivado de la hidroquinona, actúa reaccionando rápidamente con los radicales formados en el líquido estabilizándolos de forma que no puedan iniciar la polimerización del monómero.

En la figura 8 se muestra el mecanismo de actuación del inhibidor y en la figura 9 se muestra el mecanismo de estabilización del radical formado. La estabilidad de dicho radical se debe a la deslocalización del electrón desapareado que puede ocupar varios sitios en el anillo aromático.

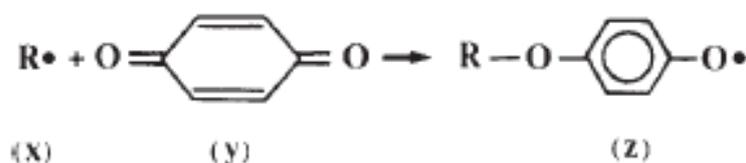


Figura 8. El inhibidor (hidroquinona) (y) actúa reaccionando con los radicales activos (x) para formar radicales estables (z).

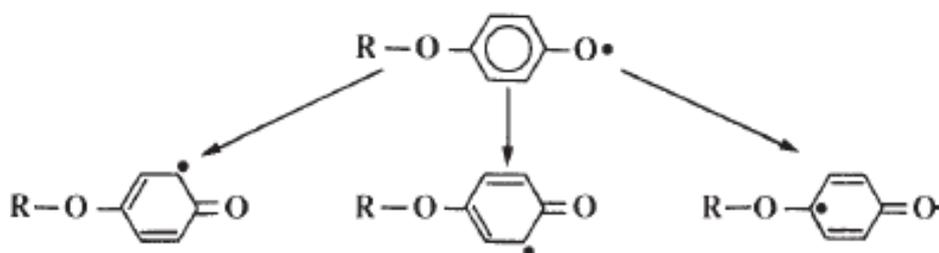


Figura 9. Mecanismo de estabilización de los radicales por deslocalización del electrón desapareado.

Una de las formas de disminuir la formación de radicales libres en el líquido consiste en almacenarlo en un recipiente opaco y oscuro, dado que la luz visible y la radiación UV pueden activar la formación de radicales. Por otra parte, el activador está presente únicamente en las resinas autopolimerizables y suele ser una amina terciaria (17). Su función es reaccionar con el peróxido del polvo para crear los radicales libres que inician la reacción de polimerización del monómero.

*i. Resinas termopolimerizables*

Las resinas termopolimerizables requieren la aplicación de calor para polimerizar. Suelen utilizarse para la construcción de bases definitivas en dentaduras completas y para la fabricación de dientes. También se usan en el rebasado y reparación de prótesis. Se comercializan en forma de polvo y líquido o gel (26-30).

De forma general, las resinas acrílicas termopolimerizables usadas para bases de dentadura requieren mezclar un polvo y un líquido para formar una masa que se vierte en un molde para ser curada. La proporción entre el polvo y el líquido es importante ya que controla la procesabilidad del material así como los cambios dimensionales durante el curado. El monómero de MMA experimenta una contracción durante la polimerización en torno al 21%. Esta contracción de polimerización se reduce considerablemente si se utiliza una mezcla con una relación polvo/líquido alta. Sin embargo, si la relación polvo/líquido es demasiado elevada, la mezcla se vuelve difícil de manejar y no fluye adecuadamente en los moldes. Además, la cantidad de monómero es insuficiente para unir las microesferas de polímero, dando lugar una elevada porosidad y aspecto granular del polímero (16). En las resinas termopolimerizables, para lograr una buena procesabilidad a la par que se produzca una baja contracción de polimerización (en torno al 5-6%), se suele utilizar una proporción polvo/líquido en peso de 2,5:1.

La mezcla se suele realizar colocando el líquido en un recipiente y añadiendo lentamente el polvo de forma que cada partícula se moje por el monómero. La mezcla se agita y a continuación se deja reposar hasta que alcanza una consistencia adecuada para su empaquetamiento. Durante este tiempo debe colocarse una tapa sobre el recipiente para minimizar la evaporación del monómero y evitar la formación de porosidad, un aspecto opaco y manchas superficiales.

Esta etapa se denomina etapa arenosa debido al aspecto de la mezcla. Tras un corto periodo de tiempo la mezcla se vuelve pegajosa, formando hilos en la espátula si se continúa mezclando; esa etapa se denomina etapa filamentosa o pegajosa. El siguiente estadio es el denominado de masilla de trabajo, en donde el material adquiere mayor cohesión y menor pegajosidad, pudiendo ser moldeado como plastilina sin adherirse a las paredes del recipiente. Es en este momento cuando debe introducirse en el molde. Si se espera más tiempo, el material adquiere una consistencia cauchosa y luego comienza a endurecer, siendo difícil de moldear.

Las transiciones entre los estados arenoso, fibroso, masilla de trabajo, cauchoso y duro, se deben a cambios físicos durante el mezclado. Las pequeñas esferas de polímero se disuelven en el monómero ocasionando un aumento de la viscosidad. Las esferas de mayor tamaño absorben monómero y se hinchan, aumentando también la viscosidad. Durante este proceso, el monómero permanece aún sin polimerizar.

El tiempo necesario para llegar a la etapa de masilla de trabajo se denomina tiempo de mezcla, mientras que el tiempo durante el cual el material permanece en la etapa de masilla de trabajo y es moldeable se denomina tiempo de trabajo. Los fabricantes de resinas intentan combinar un tiempo de mezclado corto con un tiempo de trabajo largo, mediante el control del tamaño de las esferas y del peso molecular del polímero. Las esferas pequeñas con un bajo peso molecular se disuelven más rápidamente.

Las resinas termopolimerizables se preparan colocando la mezcla del polvo y del líquido entre dos moldes de yeso y aplicando presión (utilizando una prensa roscada) durante todo el proceso de polimerización. La aplicación de presión permite asegurar que la mezcla se distribuye por todo el molde y se reducen los cambios dimensionales producidos por la contracción durante la polimerización. La aplicación de una presión demasiado baja o la utilización de una cantidad de mezcla insuficiente pueden dar lugar a la formación de poros. Por otra parte, las resinas termopolimerizables también pueden ser moldeadas por inyección. En este caso, se utilizan las resinas suministradas como preformas (tipo 1, clase 2).

En cuanto al curado de la resina, éste se realiza cuando el MMA polimeriza a PMMA. Normalmente el proceso se lleva a cabo introduciendo la prensa con el molde que contiene la mezcla en un baño de agua o en un horno. Existen muchos ciclos de curado y su elección depende de los siguientes factores:

- El iniciador de peróxido de benzoilo comienza a descomponer rápidamente formando radicales libres por encima de 65°C.

- La reacción de polimerización es muy exotérmica.

- El punto de ebullición del monómero es de 100,3°C y si la temperatura de la mezcla se eleva por encima de este punto, el monómero comienza a hervir formando poros en las zonas más calientes del molde.

- Es importante alcanzar un alto grado de conversión de polimerización, ya que tanto la presencia de monómero residual como la de polímero de bajo peso molecular, da lugar a propiedades mecánicas pobres y aumenta la posibilidad de reacciones alérgicas.

Teniendo en cuenta estos factores, cada fabricante suele recomendar ciclos de curado específicos. Un ciclo muy común consiste en calentar la prensa que contiene el molde a 70°C durante 7 horas seguido de un calentamiento a 100°C durante 3 horas. Durante las primeras 7 horas se produce la mayor parte de la polimerización, alcanzando el material temperaturas cercanas a 100°C debido a la exotermicidad de la reacción de polimerización y siendo las últimas 3 horas necesarias para asegurar la completa polimerización de las zonas de menor espesor de material, en las que la exotermicidad de la reacción es menor.

Antes del desmoldeo, la prensa se deja enfriar a temperatura ambiente, lo que puede producir la creación de tensiones internas en el material ya que el coeficiente de expansión térmica de la resina es unas diez veces mayor que el del yeso; por ello se recomienda enfriar lentamente.

*ii. Resinas autopolimerizables*

Las resinas acrílicas autopolimerizables tienen su campo de aplicación en las reparaciones de prótesis parciales o totales, en el rebase directo e indirecto de las mismas y en la construcción de portaimpresiones individuales. Se comercializan también como mezclas bicomponentes de un polvo y un líquido y su composición es casi igual que la de las resinas termopolimerizables, a excepción de que el activador se incluye en el líquido (26,31-34).

En el caso de las resinas autopolimerizables, el mezclado del polvo y del líquido se realiza de la misma forma que para las resinas termopolimerizables. Tras realizar la mezcla se produce un aumento gradual de la viscosidad del material hasta llegar al estado de masilla de trabajo, debido a una combinación de cambios físicos y químicos. Las esferas de polímero más pequeñas se disuelven en el monómero mientras que las de mayor tamaño se hinchan por absorción del mismo. A este proceso le acompaña el comienzo de la polimerización del MMA debido a la interacción entre el iniciador de peróxido (incluido en el polvo) y el activador (incluido en el líquido), proceso que también contribuye al aumento de la viscosidad. Por lo general, las resinas autopolimerizables alcanzan el estado de masilla de trabajo pronto y muestran un tiempo de trabajo corto. A los pocos minutos de alcanzar la consistencia de masilla, la velocidad de polimerización aumenta rápidamente ocasionando un gran incremento de la temperatura y haciendo que el material se vuelva duro y poco manejable (16).

El corto tiempo de trabajo, la mayor proporción de monómero residual y las propiedades mecánicas inferiores (debido a la menor conversión de polimerización) en comparación con las resinas termopolimerizables, restringen por lo general la utilización de las resinas autopolimerizables en reparaciones y rebases. También presentan menor estabilidad del color, debido a la presencia de aminas terciarias que se oxidan fácilmente, y muestran una mayor absorción y adsorción de agua.

Existe un tipo de resinas autopolimerizables que son vertibles y que se suelen utilizar para fabricar bases de dentaduras. En estas resinas la proporción polvo/líquido es baja, dando lugar a una consistencia muy fluida. La mezcla se coloca en un molde flexible (por ejemplo de silicona) y se deja curar a una temperatura ligeramente por encima de la temperatura ambiente. Estas resinas se desmoldean con rapidez y facilidad, pero se produce una mayor polimerización residual dando lugar a menores propiedades mecánicas. Para mejorar sus propiedades, las resinas autopolimerizables vertibles se pueden curar a temperatura moderada y aplicando presión, lo que aumenta el grado de conversión y promueve una mayor adaptación del material al molde al disminuir la contracción durante la polimerización.

### *iii. Resinas fotopolimerizables*

Las resinas fotopolimerizables para bases de dentaduras fueron introducidas en el mercado en 1983 (34-39). Para polimerizarlas se emplea una fuente de luz de longitud de onda entre 400-500 nm, no siendo necesario el enmuflado, el encerado y el uso de tanques de hervido.

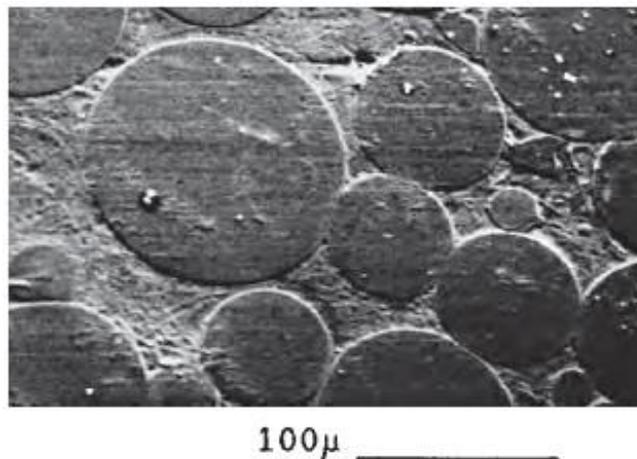
Las resinas fotopolimerizables están formadas típicamente por una mezcla de monómero de dimetacrilato de uretano, partículas nanométricas de sílice y microesferas de PMMA. Se añaden pequeñas cantidades de iniciadores fotosensibles (canforoquinonas) y activadores (aminas) como fuentes de radicales libres (40). Generalmente, el material se suministra pre-mezclado en forma de láminas flexibles protegidas de la luz. Éstas no pueden ser curadas bajo presión en un molde, sino que son expuestas a la radiación a presión atmosférica. Por otro lado, la superficie del material es recubierta por un compuesto no reactivo (carboximetil celulosa) para inhibir la polimerización por el oxígeno.

Entre las ventajas de este tipo de resinas se encuentra su amplia versatilidad, un contenido en monómero residual mínimo, un tiempo de trabajo corto y propiedades físicas similares a las de las resinas acrílicas termopolimerizables. Entre sus desventajas están la elevada absorción de agua y la pobre adhesión a los dientes (41). Estos materiales son muy útiles cuando se producen bases de dentaduras huecas.

Se puede emplear radiación microondas para activar la polimerización. En este caso, se puede concentrar el calor específicamente en la resina acrílica, aumentando la eficiencia respecto a otros métodos de activación.

#### *b. Estructura y propiedades de las resinas acrílicas para uso dental*

Las resinas acrílicas de uso dental pueden ser consideradas como materiales compuestos en los que las esferas residuales de PMMA, que inicialmente formaban parte del polvo, se integran en una matriz de material recién polimerizado (Figura 10) (16).



**Figura 10. Microestructura de una resina acrílica mostrando la estructura de esferas de polímero residual en una matriz de monómero recién polimerizado y polímero disuelto.**

El grado en que las esferas se integran en la matriz polimérica afecta a las propiedades mecánicas del material. Durante la mezcla y el estado de masilla de trabajo, el monómero del líquido es capaz de penetrar las capas más externas de las esferas de polímero, las cuales son susceptibles de disolverse en el mismo debido a su bajo entrecruzamiento de cadenas.

Durante la polimerización del monómero, las esferas y la matriz se integran debido a que las cadenas de polímero se intercalan. El grado de intercalación depende del peso molecular de las esferas de polímero, la relación polímero/monómero y el tiempo en que polímero y monómero están en contacto antes de la polimerización. En las resinas termopolimerizables, el material permanece a menudo en el estado de masilla de trabajo durante varios minutos antes de ser empaquetado y curar, lo cual deja un tiempo adecuado para que el monómero se intercale entre las esferas de polímero. En las resinas autopolimerizables, en cambio, el monómero comienza a polimerizar inmediatamente tras mezclar el líquido con el polvo, dando lugar a un menor tiempo para la intercalación.

En cuanto a las propiedades físicas de las resinas acrílicas, desde un punto de vista estético, son materiales adecuados para fabricar bases de dentaduras. Se encuentran disponibles en un amplio abanico de tonalidades y grados de opacidad. El valor de la temperatura de transición vítrea puede variar dependiendo del peso molecular promedio y del nivel de monómero residual. Un valor típico de  $T_g$  para una resina termopolimerizable es  $105^{\circ}\text{C}$ , lo cual está muy por encima de las máximas temperaturas que alcanzan durante un uso normal. Algunos pacientes pueden causar distorsiones al lavar las prótesis en agua hirviendo ya que el módulo elástico decrece y la fluencia aumenta cerca de la  $T_g$ .

Las temperaturas de transición vítrea de las resinas autopolimerizables suelen ser menores que las de las resinas termopolimerizables, siendo  $90^{\circ}\text{C}$  un valor típico, y pueden reducirse hasta los  $60^{\circ}\text{C}$  o menos si el peso molecular del polímero es bajo o si existe demasiado monómero residual.

Esto ocurre cuando el material no se cura correctamente y es más común en las resinas autopolimerizables. Las resinas fotopolimerizables poseen los mayores valores de Tg entre todos los productos acrílicos para uso dental.

Las resinas acrílicas tienen bajo peso específico (aprox. 1,2 g/cm<sup>3</sup>) debido a que están compuestas por átomos ligeros como el C, O e H. Esto permite fabricar prótesis más ligeras y, en el caso de las prótesis superiores, minimiza el desplazamiento debido a las fuerzas gravitacionales.

Sin embargo, esta es también la razón de que no sean radiopacas por sí mismas, ya que el C, O e H son pobres absorbentes de rayos X. Dado que la absorción de rayos X es una de las principales técnicas de análisis utilizadas en la detección de fragmentos inhalados o ingeridos, esto constituye una desventaja.

Las resinas acrílicas se pueden considerar buenos aislantes térmicos, lo que supone también una desventaja, ya que los tejidos orales se guían por estímulos térmicos para mantener una buena salud oral de la mucosa. Al usar prótesis fabricadas con este material, los pacientes pueden perder parte de los reflejos que les protegen de la ingesta de bebidas o alimentos demasiados fríos o calientes.

En relación a las propiedades mecánicas, comparados con las aleaciones de Cr/Co y acero inoxidable, las resinas acrílicas son materiales blandos, flexibles y poco resistentes. Construyendo las bases de dentadura con suficiente espesor, sin embargo, las resinas acrílicas proporcionan una rigidez y resistencia adecuadas. Generalmente, la resistencia transversal de una resina acrílica es suficiente para resistir la fractura por las fuerzas masticatorias. Sin embargo, tanto la resistencia a la fatiga como la resistencia al impacto son relativamente bajas y pueden dar lugar a la fractura del material. La resistencia al impacto de un material es esencialmente una medida de su tenacidad y mide la energía necesaria para iniciar y propagar una grieta en el seno del mismo. Las resinas acrílicas se describen como materiales sensibles a la entalla, ya que estos puntos sirven de inicio para la formación y propagación de dichas grietas.

El agrietamiento también puede aparecer en la superficie de la resina acrílica y puede originarse por tres mecanismos principales: ciclos de secado y absorción de agua (pacientes que tienen como hábito ponerse y quitarse la dentadura a menudo) que originan tensiones en la superficie del material; la colocación de dientes de cerámica con un coeficiente de expansión térmica distinto al de la resina acrílica, lo cual origina agrietamiento en la base de los mismos; y adición de nuevo monómero de MMA durante la reparación de la resina.

Los valores de dureza Vickers de las resinas acrílicas son relativamente bajos, especialmente si se comparan con las aleaciones usadas en odontología. Esto predispone a estos materiales a ser desgastados por la abrasión de ciertos alimentos, productos limpiadores ...

En cuanto a las propiedades químicas y biológicas, las resinas acrílicas absorben agua lentamente hasta alcanzar el equilibrio en un 2% de absorción tras un periodo que dura entre varios días y semanas, según la dureza de la dentadura. En las capas superficiales, en cambio, la pérdida y ganancia de agua se da rápidamente (sobre todo si existe agrietamiento) y aunque esto produce cambios dimensionales insignificantes, la absorción de agua está asociada a la habilidad de ciertos microorganismos de colonizar la superficie de la resina acrílica. Sin embargo el crecimiento de los mismos puede prevenirse con una limpieza frecuente.

La porosidad también es una característica importante. El metacrilato de metilo y otros monómeros se evaporan fácilmente a temperatura ambiente. Si esto ocurre durante el manejo o procesado de la resina, el material resultante será poroso y esto no sólo debilitará el material, sino que también puede dar lugar a malos olores o sabores, ya que los poros pueden alojar residuos o partículas contaminantes (17).

Se han reportado muy pocos casos de alergias a las resinas acrílicas y en particular a los residuos de monómero de MMA.

Sin embargo, pacientes que no son alérgicos aún pueden sufrir irritaciones si los niveles de monómero residual son elevados (16, 42). La norma ISO 1567 para bases de dentaduras (43) determina los valores máximos de monómero residual permitidos según el tipo de resina acrílica: 2,2% para los tipos 1, 3, 4 y 5 (resinas termopolimerizables, termoplásticos, resinas fotopolimerizables y polimerizables por microondas); y 4,5% para los de tipo 2 (resinas autopolimerizables). En la misma norma se insta a los fabricantes de resinas a recomendar las condiciones óptimas de curado para cada resina, ya que ésta es la mejor forma de reducir la proporción de monómero residual.

Algunas de las resinas acrílicas descritas anteriormente han sido modificadas para mejorar propiedades tales como la resistencia al impacto, resistencia a la fatiga o radiopacidad (16).

La resistencia al impacto de un polímero acrílico puede mejorarse significativamente añadiendo un elastómero. El elastómero es capaz de absorber la energía del impacto previniendo la fractura de la resina. Una alternativa a la adición directa de elastómeros en la formulación es la utilización de copolímeros acrílico-elastómero, como el metacrilato de metilo-butadieno o el metacrilato de metilo-butadieno-estireno. Aunque estos copolímeros pueden aumentar hasta 10 veces la resistencia al impacto, no son utilizados normalmente debido a su elevado precio.

Por otro lado, la resistencia a la fatiga de las resinas acrílicas se ha intentado mejorar mediante la adición de nanofibras de carbono. Si éstas se encuentran correctamente orientadas, mejoran las propiedades del material aumentando su dureza y su resistencia a la flexión y reduciendo la posibilidad de fractura por fatiga. Las nanofibras se pueden utilizar como fibras aisladas o como tejidos, pero en cualquier caso deben estar en íntimo contacto con la matriz de resina, por lo que a veces son funcionalizadas y preimpregnadas de resina formando una fina lámina que es añadida luego a la base de la dentadura.

Sin embargo, esta técnica no es muy utilizada porque se necesita un alto grado de alineación de las fibras de forma que coincidan con las zonas de la dentadura sometidas a mayores esfuerzos de tensión; además, si la adhesión entre las fibras y la matriz de resina no es buena se puede llegar a debilitar la estructura.

Por otra parte, el proceso de fabricación de la dentadura se complica y el aspecto final de la misma empeora debido al color negro de las fibras.

Como alternativa a la adición de fibras de carbono se han probado las fibras de aramida, polietileno y la fibra de vidrio.

Las fibras de aramida son de particular interés ya que tienen una resistencia a la tracción mucho mayor que las de poliamida y un módulo elástico unas 20 veces superior al de las fibras de vidrio comunes; también poseen una mayor mojabilidad por los monómeros de metacrilato de metilo no requiriendo tratamientos superficiales previos para ser incorporadas como refuerzo aunque su color amarillento pueden perjudicar la apariencia del mismo. El refuerzo con fibras de vidrio es potencialmente el método más simple para mejorar la resistencia de una resina acrílica, pero se deben solventar algunos inconvenientes relacionados con la preparación de la fibra de vidrio y la orientación de las fibras. Una adhesión pobre entre la fibra y la matriz puede deteriorar más que mejorar las propiedades mecánicas del material, por lo que recientes estudios proponen preimpregnar las fibras con polímero antes de incorporarlas a la matriz resínica.

Finalmente, se han realizado numerosos intentos para dotar de un cierto grado de radiopacidad a las resinas acrílicas para bases de dentaduras. En la tabla 2 se resumen algunos de los métodos sugeridos, los cuales se basan principalmente en incorporar sustancias que contengan átomos de mayor número atómico que el C, H y O. Una opción es incorporar sulfato de bario, pero se necesitan grandes cantidades (en torno al 20%) para conseguir una radiopacidad suficiente, lo que deteriora las propiedades mecánicas de la misma.

La alternativa más prometedora es incorporar aditivos con bromo o co-monómeros.

**Tabla 2. Radiopacificadores para materiales para bases de dentaduras.**

Aditivo radiopacificador	Comentarios
Insertos metálicos o polvos metálicos	Pueden debilitar la estructura y la apariencia final es deficiente
Sales inorgánicas, ej. sulfato de bario	Radiopacidad insuficiente a bajas concentraciones
Co-monómeros conteniendo metales pesados, ej. acrilato de bario	El polímero posee propiedades mecánicas pobres
Co-monómeros conteniendo halógenos o aditivos, ej. metacrilato de tribromofenilo	Los aditivos pueden actuar como plastificantes y los co-monómeros son caros

## 4. Grafeno

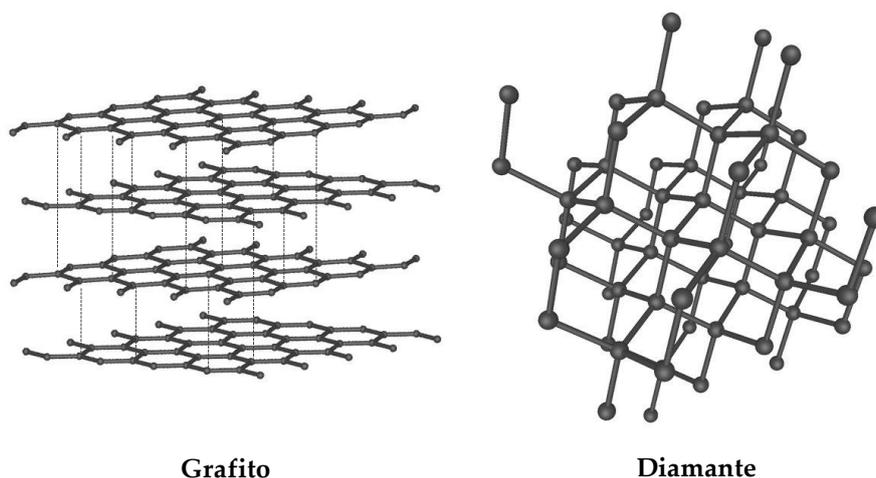
### *a. Formas alotrópicas del carbono*

El carbono es un sólido a temperatura ambiente y dependiendo de las condiciones de formación puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas o como carbono amorfo.

Las primeras formas alotrópicas conocidas del carbono fueron el grafito y el diamante. En el grafito, cada átomo de carbono está unido a otros tres en un plano de celdas hexagonales.

Estos planos están unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals. En el caso del diamante, cada átomo se une a otros cuatro átomos de carbono dando lugar a una estructura tridimensional rígida e isotropa.

En la figura 11 se muestra la estructura molecular del grafito y del diamante.



**Figura 11. Estructuras moleculares del grafito y el diamante.**

Recientemente se han descubierto otras estructuras alotrópicas del carbono. Así, en 1985 H. Kroto descubrió los fullerenos, donde los átomos de carbono se combinan formando hexágonos y pentágonos en una estructura cerrada en forma de esfera.

En 1991 el japonés S. Iijima (44) descubrió los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés) y los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) en 1993 (45). Estos consisten en estructuras de redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas.

Finalmente, en 2004 Konstantin Novoselov y Andrew Geim consiguieron aislar por primera vez el grafeno a partir de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, de sus siglas en inglés). En la figura 12 se muestran las estructuras moleculares de un fullereno, un nanotubo de carbono de pared simple y del grafeno.

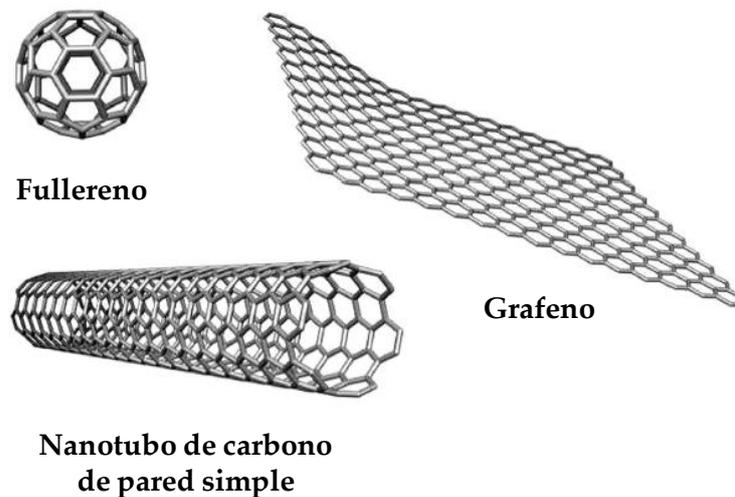


Figura 12. Estructuras moleculares del fullereno, un nanotubo de carbono de pared simple y del grafeno.

### *b. Definición de grafeno*

El grafeno puede definirse como un material bidimensional donde cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono mediante enlaces  $sp^2$  para formar una lámina plana con estructura semejante a la de un panal de abeja (46).

El término grafeno se propuso en 1986 para definir a cada una de las capas del grafito. En 2004 los científicos K. Novoselov y A. Geim consiguieron aislar láminas individuales de grafeno mediante una técnica de exfoliación mecánica consistente en la exfoliación repetida de una pieza de grafito empleando cinta adhesiva “*Scotch Tape*”.

Hasta ese momento se creía que el grafeno solo podía existir como constituyente básico de otros materiales gráfiticos, ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables, por lo que su obtención aislada abrió la puerta a una nueva línea de investigación, la de los materiales bidimensionales.

En 2010, A. Geim y K. Novoselov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por sus innovadores experimentos con el grafeno, un material bidimensional con unas propiedades físico-químicas extraordinarias (47).

### *c. Síntesis del grafeno*

En la actualidad existen muchos métodos para obtener grafeno, si bien ninguno es perfecto, ya que generalmente los que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio razonable y los que generan altos rendimiento de producción presentan mayor número de defectos.

La exfoliación mecánica consiste en ir separando las capas de HOPG manualmente con cinta adhesiva.

Actualmente este procedimiento se está simplificando de tal forma que lo que se hace es una primera exfoliación empleando cinta adhesiva; posteriormente, el grafito depositado en la cinta se presiona sobre una superficie (generalmente sobre un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub>) y después se frota suavemente la parte trasera de la cinta para asegurar el contacto entre el HOPG y el sustrato.

Finalmente, se retira lentamente la cinta adhesiva dejando monoláminas de grafeno depositadas sobre el sustrato, junto con copos de varias capas de grafeno y material grafitico. Este método permite obtener grafenos de alta calidad estructural y gran tamaño (~200  $\mu\text{m}$ ), pero tiene el inconveniente de que el rendimiento que se alcanza es muy bajo y, dado que no es posible posicionar estas láminas de manera controlada, no es un método adecuado para producir grafeno a escala industrial.

La exfoliación en fase líquida es una alternativa a la exfoliación mecánica que se basa en aumentar la distancia interlaminar entre las capas de grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) y poder separar las láminas.

Entre las distintas estrategias que se emplean para separarlas fácilmente se incluye la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl y SbF<sub>5</sub> entre otras) o polímeros que generan compuestos de intercalación del grafito que son exfoliados por ultrasonidos.

Otra alternativa es oxidar previamente el grafito para obtener el óxido de grafeno (GO).

Los dos procedimientos anteriores forman parte del grupo de los denominados métodos *top-down*, que producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones.

Por otro lado, se encuentran los métodos *bottom-up* en los que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno. Este es el caso de la descomposición térmica del carburo de silicio (SiC), mediante evaporación de los átomos de silicio del cristal de SiC y grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono.

La deposición química en fase vapor o CVD (del inglés *Chemical Vapour Deposition*) es otro método *bottom-up* basado en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico (generalmente níquel o cobre), de tal forma que los átomos resultantes de la descomposición se reorganizan formando una o varias láminas de grafeno.

Otra técnica *bottom-up*, es el crecimiento molecular de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno u otros hidrocarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados para producir grafenos.

Existen otros métodos para la obtención de grafeno, como son la apertura de nanotubos y nanofibras, la intercalación de metales alcalinos en el grafito, la fotoexfoliación del grafito o la segregación y precipitación de carbono en sustratos metálicos.

#### *d. Propiedades del grafeno*

El grafeno es un cristal bidimensional de espesor correspondiente a un solo átomo de carbono, lo que le confiere algunas de sus extraordinarias propiedades, entre las cuales cabe destacar (46):

- Es casi completamente transparente y tan denso que ni siquiera el helio lo atraviesa;
- Es más duro que el diamante y 200 veces más resistente que el acero;
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono;
- Es capaz de soportar la radiación ionizante;
- Prácticamente no tiene efecto joule, esto es, no genera calor como fruto del movimiento de electrones cuando actúa como conductor;
- Tiene alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de campo (*field-effect transistor* o *FET*, en inglés);
- Tiene un gap de energía nulo lo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y un semiconductor;
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

## 5. Nanofibras de grafeno

### *a. Definición de nanofibras y nanotubos de grafeno*

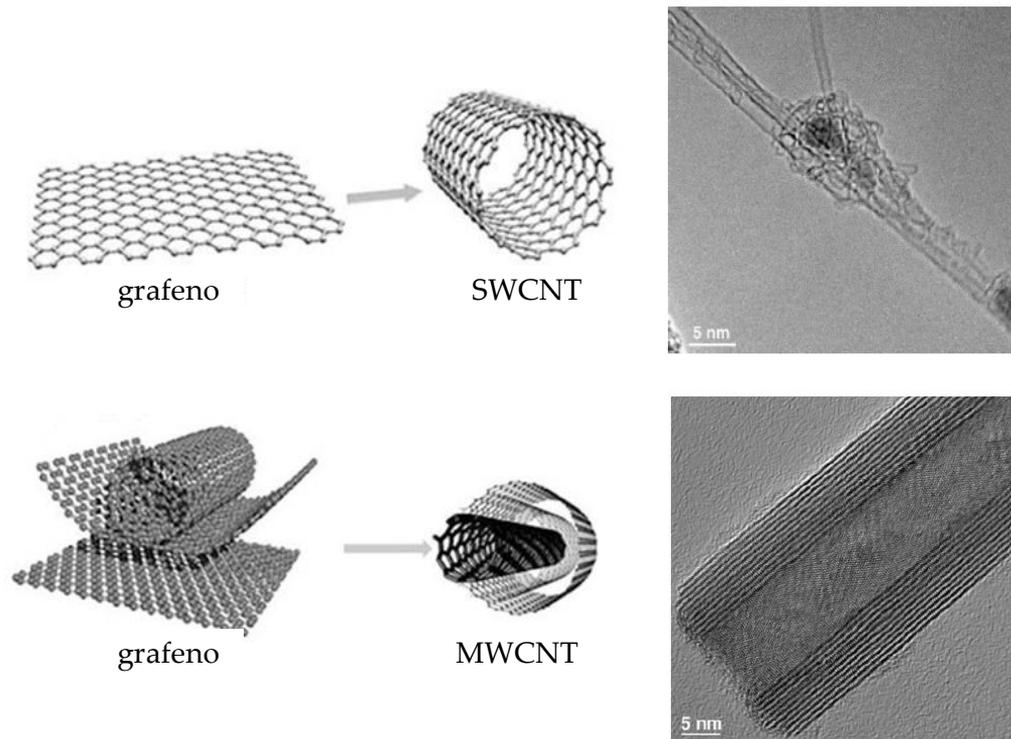
Desde un punto de vista estructural, los filamentos nanocarbonosos se pueden clasificar como nanotubos y nanofibras de carbono. Idealmente, los nanotubos pueden describirse como capas de grafeno enrolladas para formar cilindros, bien de pared simple o bien de pared múltiple como cilindros concéntricos.

El término nanofibra se utiliza para describir aquellas estructuras filamentosas de diámetro mayor que los nanotubos. De manera característica, presentan un diámetro comprendido entre 50 y 500 nm y una longitud entre 50 y 100  $\mu\text{m}$ . No deben confundirse las nanofibras, discontinuas, con las fibras de carbono que son continuas y que poseen varias micras de diámetro.

Dado que el descubrimiento de estas nanoestructuras es anterior a la adopción del término “grafeno”, actualmente muchos autores se refieren a ellos como nanotubos y nanofibras de grafeno. Aunque el enlace químico y estructura del grafeno se describieron durante el decenio de 1930 y Philip Russell Wallace calculó por primera vez en 1949 su estructura electrónica de bandas (48), el grafeno recibió poca atención durante décadas al pensarse que era un material inestable termodinámicamente, ya que se pensaba que las fluctuaciones térmicas destruirían el orden del cristal ocasionando que el cristal 2D se fundiese.

Bajo este prisma se entiende la revolución que significó que Geim y Novosiólov consiguiesen aislar el grafeno a temperatura ambiente. Pero la palabra grafeno se adoptó oficialmente en 1994, después de haber sido designada de manera indistinta –en el campo de la ciencia de superficies– como «monocapa de grafito».

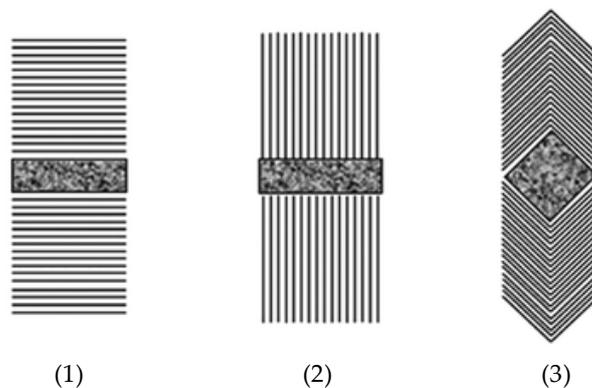
En la figura 13 se muestra la estructura de los nanotubos de carbono de pared simple y de pared múltiple, así como una imagen de micrografía electrónica de transmisión (TEM) de los mismos (48,49).



**Figura 13. Estructura de los nanotubos de pared simple (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT).**

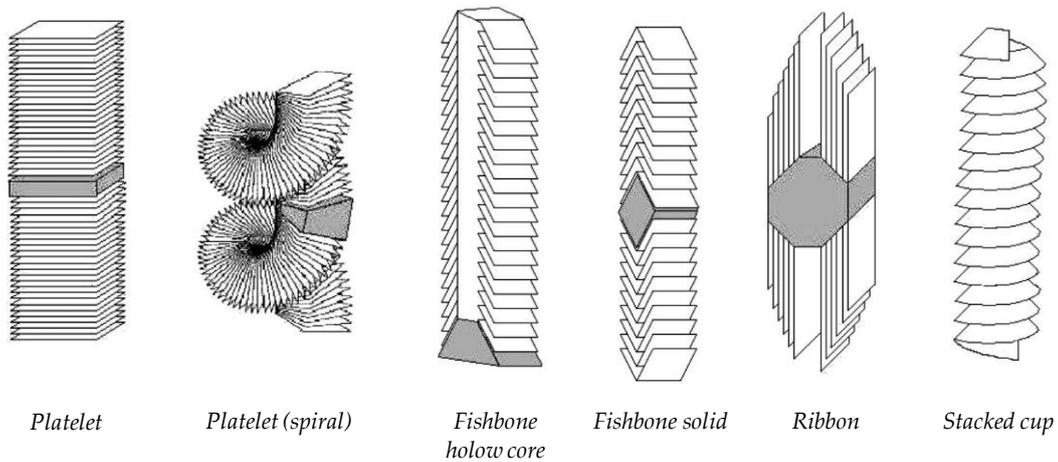
El diámetro interno de los SWCNTs varía entre 0,4 y 2,4 nm y su longitud desde pocas micras a varios milímetros. Los MWCNTs pueden considerarse como SWCNTs concéntricos, de diámetros crecientes y dispuestos coaxialmente. El número de capas de los MWCNTs oscila entre 2 y 50, de forma que el diámetro externo puede ser superior a 10 nm. La distancia entre las paredes concéntricas es de aproximadamente 0,34 nm, similar a la distancia que existe entre las capas de una estructura tridimensional de grafito (50).

En cuanto a las nanofibras de carbono o nanofibras de grafeno (GNF), existen varios tipos, pudiéndose diferenciar en primer lugar entre nanofibras huecas y nanofibras sólidas o macizas. Existen tres tipos de GNF sólidas dependiendo de la disposición de las capas de grafeno que las constituyen, como se observa en los modelos bidimensionales de la figura 14, las cuales corresponden a: (1) disposición perpendicular con respecto a la dirección longitudinal de la nanofibra, (2) disposición paralela y (3) disposición oblicua.



**Figura 14. Disposiciones de las capas de grafeno en las nanofibras de grafeno: perpendicular (1), paralela (2) y oblicua (3) con respecto a la dirección longitudinal.**

Las nanofibras con disposición perpendicular son denominadas de tipo “platelet”, “nanorods” o “nanowires”; las que presentan disposición paralela se denominan de tipo “ribbon” o cinta; y las que presentan disposición oblicua se denominan de tipo “fishbone”, “herringbone” o raspa de pescado. El diámetro de las nanofibras es generalmente superior al de los nanotubos y puede superar 150 nm. En el caso de las GNF huecas, la disposición de los planos basales o capas de grafeno puede ser cualquiera de las mostradas en la figura 14, pero dejando un canal interno hueco, tal y como se muestra en los modelos tridimensionales de la figura 15 (51).



**Figura 15. Modelos tridimensionales de la disposición de las capas de grafeno en las nanofibras de grafeno huecas y sólidas.**

Los diferentes tipos de nanofibras de grafeno se pueden describir como:

- GNF tipo *platelet*: la estructura fibrilar está compuesta por pequeñas capas de grafito dispuestas perpendicularmente a lo largo del eje. Suelen poseer un diámetro desde 20 hasta algo más de 100 nm. La fibra tiene que poseer una cantidad de hidrógeno considerable para poder estabilizar los extremos de las capas gráficas. Pueden ser o bien rectas o bien estar enrolladas como un espiral. Generalmente la partícula catalítica está en medio de la fibra dando lugar a un crecimiento en dos sentidos opuestos.

- GNF tipo *fishbone*: los planos grafiticos están inclinados respecto al eje longitudinal de la fibra. También se necesita hidrógeno para estabilizar los extremos de los planos. Las GNFs de este tipo pueden tener un hueco central o ser macizas. No hay consenso en la bibliografía sobre la forma de la sección transversal de la fibra, ya que algunos autores aseguran que la sección es poligonal (cuadrada, hexagonal) mientras que otros consideran que corresponde a conos o conos truncados.
- GNF tipo *ribbon*: los planos grafiticos son paralelos al eje longitudinal de la fibra, como en los nanotubos de carbono, pero los planos son rectos y no están enrollados sobre sí mismos y por lo tanto no tienen sección cilíndrica.
- GNF tipo *stacked cup*: es el último tipo de GNF descubierto hasta la fecha. Presentan una morfología única en la que los planos de grafeno están inclinados desde el eje de la fibra, dejando los bordes de dichos planos expuestos tanto en el exterior como en el interior de la fibra. Esto hace que sean fácilmente funcionalizables mediante tratamientos químicos o térmicos para facilitar su unión a diferentes matrices. Este tipo de fibras son huecas y recientemente Kim y col. (52) demostraron que tienen una sección transversal circular y son diferentes a las GNFs *fishbone*, aunque ambas vistas al microscopio electrónico de transmisión (TEM) tienen la misma proyección de planos.

Aunque la diferencia en tamaño entre los nanotubos de grafeno y las nanofibras pueda parecer insignificante, sus implicaciones son importantes. En los nanotubos, las fuerzas de Van der Waals provocan la formación de cuerdas o su aglomeración tras ser dispersados.

Además, debido a su menor tamaño, las fuerzas de Van der Waals son más fuertes que en las nanofibras, siendo necesario utilizar dispersantes químicos o técnicas de funcionalización para mantenerlas dispersas. En cambio, las nanofibras se afectan menos por las fuerzas de Van der Waals y tienden a mantenerse dispersas durante más tiempo, pudiendo utilizarse métodos de dispersión menos agresivos (53).

#### ***b. Mecanismos de crecimiento de las nanofibras de grafeno***

En la figura 16 se muestra un esquema de las etapas habituales en el mecanismo de formación de las nanofibras de grafeno. En dicho mecanismo, uno de los más aceptados, existe una primera etapa de adsorción y descomposición del hidrocarburo, o del monóxido de carbono, sobre la partícula metálica que actúa como catalizador (Fe, Co, Ni).

Tras esta etapa, los átomos de carbono que quedan sobre la superficie del metal reaccionan con éste, formando un carburo superficial que es inestable en las condiciones de reacción y que se descompone rápidamente. Este proceso de segregación del carburo permite que el carbono se introduzca en el seno de la partícula metálica y difunda a través de ella o de su superficie.

La fuerza impulsora de este proceso es un gradiente de temperatura en la partícula metálica o bien un gradiente de concentración en carbono en la misma. Finalmente, una vez que el carbono alcanza el exterior de la partícula precipita y sale de la misma formando los filamentos. Estos filamentos pueden ser sólidos o huecos. La presencia de un tipo de filamento u otro se ha adscrito al tamaño de partícula metálica, a su estado y a la diferente interacción metal-soporte.

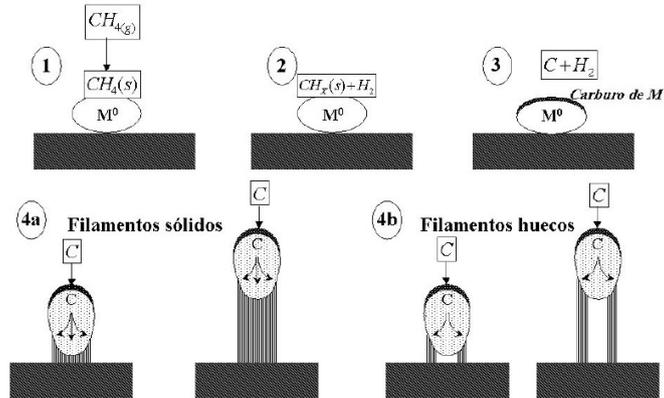


Figura 16. Mecanismo de crecimiento de nanofibras de grafeno (50).

Oberlin y col. (54) llevaron a cabo en 1976 excelentes estudios sobre el crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas mediante técnicas de caracterización microestructural. Estos investigadores explicaron que la deposición pirolítica de carbono es responsable del engrosamiento de los filamentos, y que dicho proceso de engrosamiento es concomitante con el proceso de crecimiento, y en consecuencia muy difícil de evitar. Una vez que el proceso de crecimiento finaliza tiene lugar el proceso de engrosamiento pirolítico, responsable de un aumento continuado en diámetro de los filamentos de carbono (Figura 17).

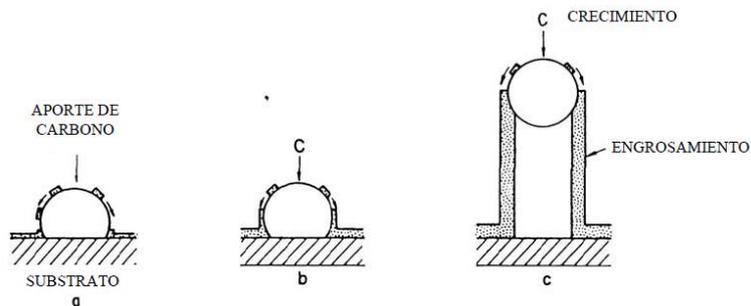
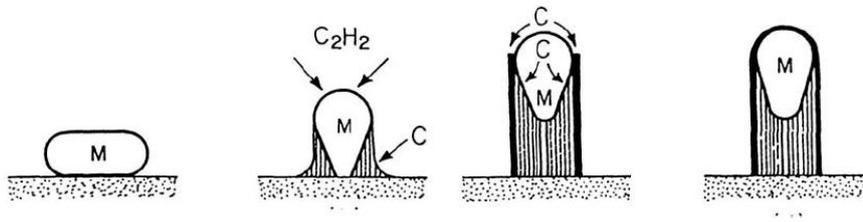


Figura 17. Modelo de crecimiento y engrosamiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas, propuesto por Oberlin y col. (54).

Por otro lado, Baker y col. (55) estudiaron el crecimiento de los filamentos de carbono por microscopía electrónica, a partir de la pirólisis de acetileno sobre partículas de níquel en atmósfera controlada. Como conclusión de estos trabajos propuso un modelo de crecimiento basado en la difusión de carbono a través de las partículas catalíticas (Figura 18). El proceso de crecimiento de los filamentos se detiene cuando la partícula catalítica es envenenada, es decir, cuando es recubierta por un exceso de carbono.



**Figura 18. Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas propuesto por Baker y col. (55).**

De esta forma, a los tipos de crecimiento de nanofibras de carbono anteriormente señalados hay que sumar los casos en los que las nanofibras son recubiertas por carbono de origen pirolítico mediante un proceso denominado deposición química en fase vapor o CVD (*Chemical Vapour Deposition*) partiendo de filamentos (nanotubos y nanofibras de carbono) ya crecidos. Con este método se pueden llegar a alcanzar diámetros de varias decenas de micrómetros, dependiendo del tiempo de residencia de las nanofibras, de la naturaleza del gas en el reactor, de la temperatura y de la proporción de carbono/hidrógeno en la atmósfera precursora.

### *c. Procesos de fabricación de las nanofibras de grafeno*

#### *i. Fabricación de nanofibras de grafeno en fase vapor sobre un sustrato*

Las nanofibras de grafeno, al igual que los nanotubos de carbono, pueden ser fabricadas mediante CVD sobre un sustrato sobre el que se depositan partículas precursoras. Dicho proceso de producción es discontinuo, ya que es necesaria la separación posterior de las nanofibras producidas sobre el sustrato, y consta esencialmente de tres etapas.

La primera etapa consiste en la reducción del catalizador a su estado elemental, que es la forma activa a partir de la cual crecen los filamentos. Este catalizador es sembrado previamente sobre el sustrato en forma de nitrato, carbonato o compuesto organometálico, para posteriormente hacerle pasar una corriente reductora de hidrógeno ( $H_2$ ).

Después de la etapa de reducción se cambia la corriente de hidrógeno que entra al reactor por una mezcla de la fuente de carbono (un hidrocarburo o monóxido de carbono) e hidrógeno y se incrementa la temperatura (entre 500 y 1100°C).

A partir de este momento comienza la nucleación y crecimiento de las fibras, a medida que la fuente de carbono se va descomponiendo y difundiendo a través del catalizador. La orientación de la “alfombra” de fibras formada está influenciada por la gravedad y por el sentido del flujo a través del lecho. La velocidad de crecimiento de las fibras puede ser de varios milímetros por minuto. Si se desea engrosar el filamento catalítico, existe una tercera y última etapa donde se corta el flujo de hidrógeno y se mantiene el de la fuente carbonosa.

A partir de este momento comienza el engrosamiento pirolítico de las fibras ya formadas (ya que el hidrógeno inhibe parcialmente el proceso de crecimiento en fase vapor), depositándose carbono sobre las paredes de los filamentos y aumentando su diámetro hasta decenas de micras si fuera necesario. La longitud y el grosor de los filamentos se controlan seleccionando los tiempos de la segunda y de la tercera etapa, respectivamente.

Otro parámetro muy importante que afecta en gran medida a la morfología de los filamentos es la temperatura del reactor. Si la temperatura es baja la cinética de generación de los nanofilamentos es muy lenta, aunque se inhibe la formación de hollín. En cambio, si la temperatura es alta se incrementa la cinética de formación de los filamentos, pero al mismo tiempo se puede descontrolar la deposición de carbono amorfo sobre los filamentos, lo que puede engrosar su diámetro hasta el orden de micrómetros.

El flujo de gas, el metal usado como catalizador (Fe, Co, Ni, Cu, Pt...), así como su estado original (nitrato, carbonato, organometálico...) y el modo en cómo se dispersa el catalizador en el sustrato (tamaño de la partícula catalítica), también afectan al producto final que se forma en el sustrato (56).

La limitación más importante de este método es la imposibilidad de desarrollarlo industrialmente a precios competitivos, ya que se trata de un proceso discontinuo y de producciones muy limitadas. Sus principales ventajas son la versatilidad y el buen control de los diferentes parámetros que afectan al crecimiento de las fibras.

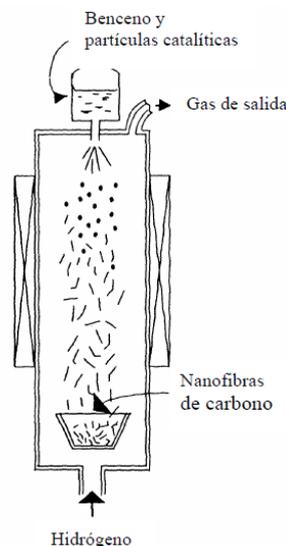
#### *ii. Fabricación de nanofibras de grafeno en fase vapor por la técnica del catalizador flotante*

Otra de las variantes de producción de nanofibras de grafeno es la técnica del catalizador flotante. En este método, los compuestos generadores de partículas catalíticas metálicas y los gases de reacción se introducen de manera continua en la cámara de reacción (Figura 19), de tal manera que los catalizadores van fluyendo por el volumen del horno, dando lugar al crecimiento de nanofibras de carbono a partir de los gases.

Así, cuando alcanzan el colector a la salida del horno se han producido nanofibras de carbono de unos 20-200  $\mu\text{m}$  de longitud y con diámetros comprendidos entre varias decenas y varias centenas de nanómetros.

Con este método se consigue un proceso continuo de fabricación de nanofibras de carbono, que en cantidades masivas presentan a simple vista el mismo aspecto que los negros de carbono o que las fibras de carbono comerciales molidas, es decir, se trata de un material pulverulento negro muy fino y con una densidad aparente muy baja.

La calidad estructural de las nanofibras de grafeno es inferior a la de los nanotubos, pues mientras estos últimos presentan los planos basales muy bien ordenados, las nanofibras crecidas mediante la técnica del catalizador flotante muestran una estructura más irregular, los planos basales están más desordenados, así como contienen una mayor proporción de carbono amorfo y pirolítico. Es importante tratar de impedir la formación incontrolada e indeseada de hollín, tanto en forma de bolas como en forma de engrosamiento excesivo de los filamentos formados. La fuente de formación de hollín corresponde a hidrocarburos poliaromáticos que pueden condensar sobre la fibra cuando la corriente sale de la parte caliente del reactor.



**Figura 19. Esquema del método de producción de nanofibras de grafeno por la técnica del catalizador flotante (50).**

El proceso de producción de nanofibras de grafeno en fase vapor por la técnica del catalizador flotante se realiza generalmente a temperaturas comprendidas entre 800 y 1200°C, más altas que en el método del substrato al ser el tiempo de residencia mucho menor, para que la cinética y los rendimientos sean adecuados.

Los materiales de partida son una fuente gaseosa de carbono (hidrocarburos o monóxido de carbono), en presencia de partículas catalíticas metálicas no soportadas sobre un substrato. Dichas partículas catalíticas son elementos del grupo VIII de la tabla periódica (Fe, Ni, Co) o aleaciones de los mismos.

Estas partículas metálicas catalizan el crecimiento de un filamento primario que posteriormente engrosa por deposición de carbono de origen pirolítico. Entre los hidrocarburos precursores que mejor resultado han ofrecido en cuanto a morfología y densidad para la producción de nanofibras de grafeno por esta técnica se encuentran el benceno, el metano y el acetileno. Las nanofibras de grafeno producidas a partir de monóxido de carbono presentan morfologías más irregulares (aspectos agusanados y helicoidales), y longitudes sensiblemente menores.

El principal inconveniente de este proceso respecto al del substrato es la dificultad de controlar las distintas variables del proceso. El tiempo de residencia de los filamentos dentro del reactor es muy pequeño, siendo la cinética muy alta. Obtener el producto deseado con un rendimiento y selectividad elevados no es evidente. Por otro lado, si el tiempo de residencia o la cantidad de catalizador no están optimizados se pueden formar fibras secundarias sobre fibras primarias ya formadas.

No obstante, la facilidad de producción en continuo de las nanofibras de grafeno usando la técnica del catalizador flotante, frente al método discontinuo del catalizador soportado en substrato fijo, hace que el precio de este tipo de nanofibras sea sensiblemente inferior para aplicaciones que admiten las imperfecciones estructurales intrínsecas a este método de fabricación (50).

*d. Propiedades de las nanofibras de grafeno*

Las características que poseen las nanofibras de grafeno hacen de ellas un material con un gran potencial para la fabricación de materiales compuestos. Entre las principales propiedades que presentan las nanofibras de grafeno se encuentran (57):

- Alta conductividad eléctrica
- Alta conductividad térmica
- Alta resistencia a la tracción
- Baja densidad
- Bajo coeficiente de expansión térmica
- Son materiales reciclables
- Propiedades anticorrosivas
- Gran capacidad de adsorción y de lubricación

Además, las nanofibras de grafeno presentan una elevada área superficial (de 300 a 700 m<sup>2</sup>/g), siendo casi la totalidad de su superficie activa, con sitios fácilmente disponibles para la interacción química o física, particularmente de adsorción.

También son capaces de adsorber y retener hidrógeno molecular. La gran relación resistencia-peso junto con su flexibilidad las hacen ideales para la fabricación de materiales compuestos.

Los módulos de Young de las nanofibras son elevados y varían en función de su relación de aspecto, habiéndose publicado valores de módulos de Young de hasta 0,87 veces el de los nanotubos de carbono (58).

Cada uno de los tipos de filamentos de carbono tiene aplicaciones específicas basadas en su morfología. Los filamentos de carbono de estructura grafitica (SWCNT, MWCNT, NFG) comparten muchos campos de aplicación, mientras que las nanofibras de grafeno crecidas en fase vapor tienen un campo de aplicación algo más reducido.

Existen aplicaciones para las cuales el único requerimiento del material es un proceso de limpieza y funcionalización, ya que sobre las nanofibras se deposita un recubrimiento muy fino de compuestos policíclicos aromáticos condensados durante el proceso de producción. Esta deposición tiene lugar durante el proceso de enfriamiento del gas que acompaña a las nanofibras en el sistema de recogida de producto.

Estas aplicaciones son principalmente las relacionadas con la introducción de las NFG en matrices poliméricas, debido a la capacidad de las nanofibras de impartir propiedades térmicas y eléctricas, a la actuación de las nanofibras como moderadores del coeficiente de expansión térmica, y a la capacidad de reforzar matrices poliméricas.

## **6. Adición de derivados de grafeno a las resinas acrílicas para uso dental**

La incorporación de derivados de grafeno (nanofibras, nanoláminas, ...) a las resinas acrílicas puede constituir una estrategia novedosa para mejorar sus propiedades mecánicas aumentando simultáneamente tanto el módulo elástico como la tenacidad, reduciendo la aparición de grietas y/o la propagación de las mismas, así como disminuyendo el grado de contracción durante de polimerización. No obstante, para poder conseguirlo es imprescindible que las nanopartículas de grafeno estén eficazmente dispersadas en el seno de la matriz polimérica tras producirse su polimerización.

Se han propuesto diferentes métodos en la literatura para incorporar nanopartículas de carbono y de grafeno en resinas acrílicas. Los más comunes son la mezcla en disolución, la mezcla en fundido y la polimerización in situ (59).

En el método de la mezcla en disolución, tanto el polímero como las nanopartículas deben estar disueltos en uno o varios disolventes orgánicos o en agua, de manera que después de mezclar ambos componentes es indispensable realizar una o varias etapas de secado para eliminar completamente el disolvente. Con esta técnica se consigue una distribución homogénea de nanopartículas en el polímero pero, en general, es necesario funcionalizar las nanopartículas de carbono para conseguir una buena dispersión en el disolvente; incluso tras las numerosas etapas de secado, el material compuesto acrílico-grafeno contiene disolvente residual, lo que supone un importante detrimento de propiedades.

En el método de la mezcla en fundido, usada sobre todo en matrices de polímeros termoplásticos, no se requiere la adición de disolventes pero, debido a la elevada viscosidad de los polímeros, las nanopartículas no se dispersan suficientemente, a diferencia del método de la mezcla en disolución. Si se utilizan métodos de homogeneización más agresivos se puede provocar el deterioro de las nanopartículas (ruptura de fibras o láminas).

Por último, la técnica de polimerización in situ consiste en dispersar las nanopartículas de carbono en el monómero líquido añadiendo posteriormente el iniciador y, en algunos casos, también polímero, iniciándose la polimerización por aplicación de calor o de radiación. Se consigue una buena intercalación de las nanopartículas en el seno del polímero, con una importante formación de enlaces covalentes cuando se usan nanopartículas funcionalizadas.

Distintos autores han estudiado variantes del método de mezcla en disolución para incorporar derivados de grafeno a resinas acrílicas (60-62) siendo su principal inconveniente el disolvente residual (presente a pesar de utilizar diversas etapas de filtrado y secado) el cual causa un detrimento de las propiedades mecánicas del material compuesto.

La técnica de la mezcla en fundido también ha sido muy utilizada en la incorporación de derivados de grafeno a polímeros (63, 64).

Este método presenta el inconveniente de requerir grandes cantidades tanto de PMMA como de nanofibras o nanotubos de grafeno para obtener mejoras significativas en las propiedades del material compuesto, además de que se necesitan altas temperaturas de procesamiento y la homogeneidad de la dispersión de las nanopartículas es menor que la obtenida mediante mezcla en disolución.

Según la literatura, la polimerización *in situ* es la técnica más utilizada para preparar materiales compuestos de PMMA con derivados de grafeno, sobre todo en Medicina y en Odontología. Para ello se dispersan las nanopartículas en el componente líquido de la resina o en un disolvente adecuado, añadiendo posteriormente la mezcla al polímero sólido y polimerizando (65-70).

En este caso, la utilización de ultrasonidos para dispersar las partículas en el monómero es clave. También se puede dispersar las nanopartículas en el polímero sólido y luego añadir el monómero líquido (71).

En todos los casos, la interacción entre las nanopartículas y la matriz polimérica suele ser pobre, por lo que el método no es óptimo. Por ello algunos autores introducen modificaciones a este método.

Jia y col. (72) prepararon materiales compuestos de PMMA con CNTs mediante polimerización *in situ* mezclando los monómeros de MMA con distintas cantidades de CNT en presencia de bis-azaisobutironitrilo (AIBN) como iniciador radicalario, observando que a medida que se aumentaba la cantidad de CNT añadido era necesario aumentar tanto la cantidad de AIBN como el tiempo de mezcla para poder realizar la polimerización, siendo más efectivo añadir el AIBN antes que los CNTs.

Thomassin y col. (73) utilizaron un método similar pero con óxido de grafeno (GO), señalando que éste puede llegar a actuar como surfactante adsorbiéndose en la interfase entre las partículas de PMMA polimerizadas y la mezcla de disolventes de manera que se obtenían partículas de polímero ( $<1\mu\text{m}$ ) rodeadas por láminas de GO.

Finalmente, Goncalves y col. (74) presentan una alternativa diferente al partir de una dispersión de óxido de grafeno (GO) en cloruro de tionilo (SOCl<sub>2</sub>), un iniciador de polimerización por transferencia atómica (bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo) y MMA, los cuales polimerizaron *in situ* creando nanofibras de grafeno funcionalizadas con PMMA.

Estas nanofibras podían ser utilizadas como carga (filler) en la preparación de materiales compuestos de PMMA consiguiendo una elevada homogeneidad en su distribución. Sin embargo, el proceso de preparación de las cargas era largo (varios días) y requería la utilización de disolventes orgánicos.

También se han desarrollado métodos que combinan la mezcla en disolución con la técnica de polimerización *in situ*.

Qasim y col. (75) utilizaron tres resinas acrílicas fotopolimerizables comerciales disolviéndolas en tetrahidrofurano (THF) mediante agitación magnética a las que añadieron posteriormente SWCNTs. Una vez que la mezcla era homogénea se colocaba en moldes dejando evaporar el disolvente. Finalmente, el curado de la resina se completaba irradiándola con luz visible.

En otro estudio, Pham y col. (76) obtuvieron materiales compuestos utilizando un látex de PMMA positivamente cargado (preparado por polimerización *in situ* del MMA dispersado en agua en presencia de un iniciador y aplicando calor) que mezclaron con una dispersión de GO en agua, tratándola con hidracina.

Varela-Rizo y col. (77-79) comparan el efecto de añadir nanofibras de carbono funcionalizadas y sin funcionalizar a PMMA empleando varios métodos: mezcla en fundido, “*solvent-casting*” y polimerización *in situ*. Observaron que la agitación en el método de la mezcla en fundido disminuía la longitud de las nanofibras haciendo que su incorporación al PMMA fuera menos eficaz.

En cuanto a los métodos de *solvent-casting* y polimerización in situ, las condiciones de agitación no eran tan agresivas por lo que no observaron ruptura de las nanopartículas, pero la funcionalización de las mismas era crucial para garantizar la estabilidad de las dispersiones en los disolventes orgánicos.

La mayoría de los estudios realizados sobre la incorporación de nanopartículas derivadas del grafeno (nanotubos, nanoláminas y nanofibras) a resinas acrílicas en base a polimetilmetacrilato de metilo se centran en aplicaciones como material estructural, material conductor de la electricidad, recubrimientos, etc.

Existen pocos estudios sobre materiales compuestos de PMMA para el uso odontológico (60, 64-71, 75) y en éstos se incorporan nanotubos de grafeno de pared simple o de pared múltiple o nanoláminas de grafeno.

Hasta donde sabemos, no se han publicado estudios científicos sobre la incorporación de nanofibras de grafeno a resinas acrílicas para uso dental.

## 7. Justificación del trabajo

Las resinas autopolimerizables en base a polimetilmetacrilato (PMMA) son los materiales más utilizados en el laboratorio dental. Sin embargo, presentan una baja resistencia al impacto y una baja resistencia transversal y de flexión, derivada de la formación y propagación de grietas cuando se someten a esfuerzos mecánicos.

Se sabe que los polímeros reforzados con fibras poseen un mayor módulo y resistencia específica que los materiales poliméricos convencionales gracias a la distribución de tensiones entre las fibras que son capaces de soportar estas tensiones sin sufrir prácticamente deformación. La unión entre el nano refuerzo y la matriz polimérica es uno de los aspectos críticos que explican el aumento de propiedades mecánicas en ese tipo de materiales compuestos.

Las nanofibras de grafeno son buenos candidatos para mejorar las prestaciones de las resinas acrílicas autopolimerizables para uso dental, no sólo por su elevada resistencia a la tracción, bajo coeficiente de expansión térmica, gran capacidad de adsorción y de lubricación, flexibilidad y elevada superficie específica, sino también por su gran relación resistencia-peso.

La mayoría de los estudios realizados sobre la incorporación de nanopartículas derivadas del grafeno (nanotubos, nanoláminas y nanofibras) a resinas acrílicas en base a polimetilmetacrilato de metilo se han centrado en aplicaciones como material estructural, material conductor de la electricidad, recubrimientos, etc. Hasta donde sabemos, existen pocos estudios sobre este tipo de materiales compuestos específicos para uso odontológico y éstos incorporan nanotubos de grafeno de pared simple o de pared múltiple al PMMA.



## **CAPÍTULO II. OBJETIVOS**

---



## II. OBJETIVOS

### Primero

Desarrollar un material compuesto de matriz polimérica en base a resinas acrílicas autopolimerizables de uso dental y nanofibras de grafeno, para mejorar las propiedades mecánicas de las primeras.

### Segundo

Incorporar de manera efectiva las nanofibras de grafeno en la matriz de resina autopolimerizable.

### Tercero

Estudiar la influencia de la cantidad de nanofibras de grafeno añadida a la resina acrílica autopolimerizable en las propiedades del material compuesto.

### Cuarto

Estudiar la influencia del tipo de resina autopolimerizable en la mejora de propiedades del material compuesto que contiene nanofibras de grafeno.



## **CAPÍTULO III. MATERIAL Y MÉTODO**

---



### III. MATERIAL Y MÉTODO

#### 1. Material

##### *a. Nanofibras de grafeno*

Las nanofibras de grafeno (GNF) utilizadas en este estudio fueron suministradas por Graphenano S.L. (Yecla, Murcia). Sus diámetros varían desde una decena de nanómetros hasta alrededor de 100 nm y pueden alcanzar longitudes de hasta 1000  $\mu\text{m}$ , con una separación entre los planos de grafito de 0,335-0,342 nm (80). En la tabla 3 se resumen las principales características de las GNFs utilizadas en este trabajo, suministradas por el proveedor.

En la figura 20 se muestra la micrografía de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la GNF usada en este trabajo, donde se puede observar que ésta presenta una estructura denominada “*stacked cup*” o de copas apiladas, en la que los planos de grafeno están inclinados desde el eje de la fibra, dejando expuestos tanto en el exterior como en el interior de la fibra, los bordes de dichos planos. Esto origina un interior de la fibra hueco.

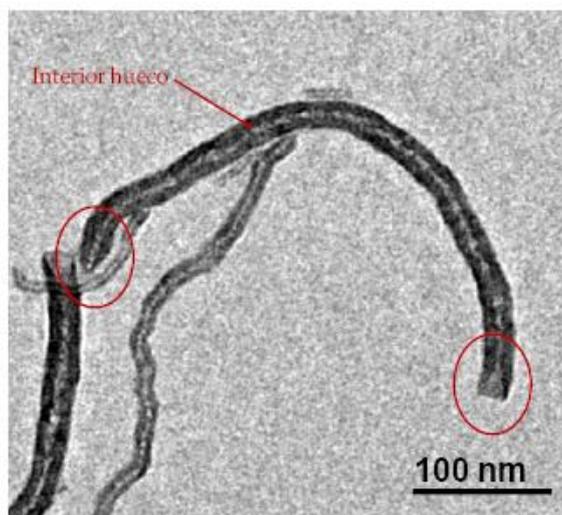


Figura 20. Micrografía TEM de nanofibras de grafeno (estructura stacked cup).

Tabla 3. Características principales de las nanofibras de grafeno (80).

Características	Propiedades	GNF		
Características	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	70-250		
Texturales	Área de microporos (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	2-50 (2-20)		
	Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,3-1,6		
Grado de grafitización	DRX: npg <sup>b</sup>	10-25 (npg del grafito ≈ 95)		
	Raman: ID/IG <sup>c</sup>	0.95-1,05 (ID/IG del grafito ≈ 0,6)		
Características Físico-Químicas	Diámetro de la fibra (nm) <sup>d</sup>	5-160		
	Longitud de la fibra (nm) <sup>d</sup>	>20		
Químicas	Contenido en catalizador (%) (CNF brutas, sin purificar)	12-20		
	Análisis elemental del producto (libre de restos de catalizador)	C	O	H
	(% mol)	75-93	2,5-22	4,5-5,5
Características térmicas	Temperatura de oxidación (°C) <sup>e</sup>	350-680 (520-640)		
	Productos de descomposición/ oxidación térmica	CO, CO <sub>2</sub> principalmente		

<sup>a</sup> Entre paréntesis: % de área de microporos respecto al área superficial total.

<sup>b</sup> número de planos de grafeno en el cristal (npg = Lc/d002); d002 es el espaciado interlamilar; Lc es el tamaño medio de los cristales en la dirección perpendicular a los planos basales de grafeno.

<sup>c</sup> ID/IG: cociente entre las intensidades de las bandas D y G en el espectro Raman.

<sup>d</sup> Determinado por conteo de al menos 200 GNFs en micrografías de microscopía electrónica de transmisión.

<sup>e</sup> Entre paréntesis: rango de temperaturas correspondientes al máximo de oxidación.

En la figura 21 se muestran las micrografías TEM de las GNFs a distintos aumentos, las cuales muestran una elevada heterogeneidad tanto en los diámetros como en las longitudes de las mismas.

La composición química, estado químico y estructura electrónica de las GNFs se evaluaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las nanofibras están compuestas por 91 %at de carbono, 2,5 %at de silicio y 6,5 %at de oxígeno, siendo la relación O:C igual a 1:14.

La presencia de silicio se atribuye a residuos del proceso de síntesis, ya que este elemento puede actuar como soporte sobre el que crecen las nanofibras (81-83). Por otro lado, la baja proporción de oxígeno indica que éste proviene del proceso de síntesis y no de una funcionalización posterior ya que, según la literatura, la relación O:C se encuentra en torno a 1:10 y 1:14 en las nanofibras sin funcionalizar (84-85).

En la secuencia de figuras 22 a-c se muestran las deconvoluciones de los fotopicos XPS de alta resolución correspondientes a los fotopicos de O1s, C1s y Si2p3/2 respectivamente las cuales se han asignado a partir de las energías de enlace registradas en la bibliografía (85).

A partir de estas curvas se determinaron los tipos de enlace de los elementos en las GNFs, los cuales se resumen en la tabla 4. El análisis químico superficial de las GNFs mostró un elevado contenido en grupos C=C y C-H (84 %at) como era de esperar. También se encontró un elevado contenido en grupos oxidados (16%at), fundamentalmente grupos hidroxilo y, en menor proporción, grupos carbonilo (4%at) y carboxilo (2%at).

**Tabla 4. Composición porcentual superficial de las nanofibras de grafeno. Deconvolución de los fotopicos XPS de alta resolución.**

Fotopico	Energía de enlace (eV)	Tipo de enlace	Porcentaje (%at)
C1s	284,5	C-C, C=C	84
	285,9	C-O	10
	287,2	C=O	4
	290	COOR	2
O1s	532	C=O	19
	533,8	C-O	52
	535,3	OH	29
Si2p	104	SiO2	46
	105,5	Si-O	54

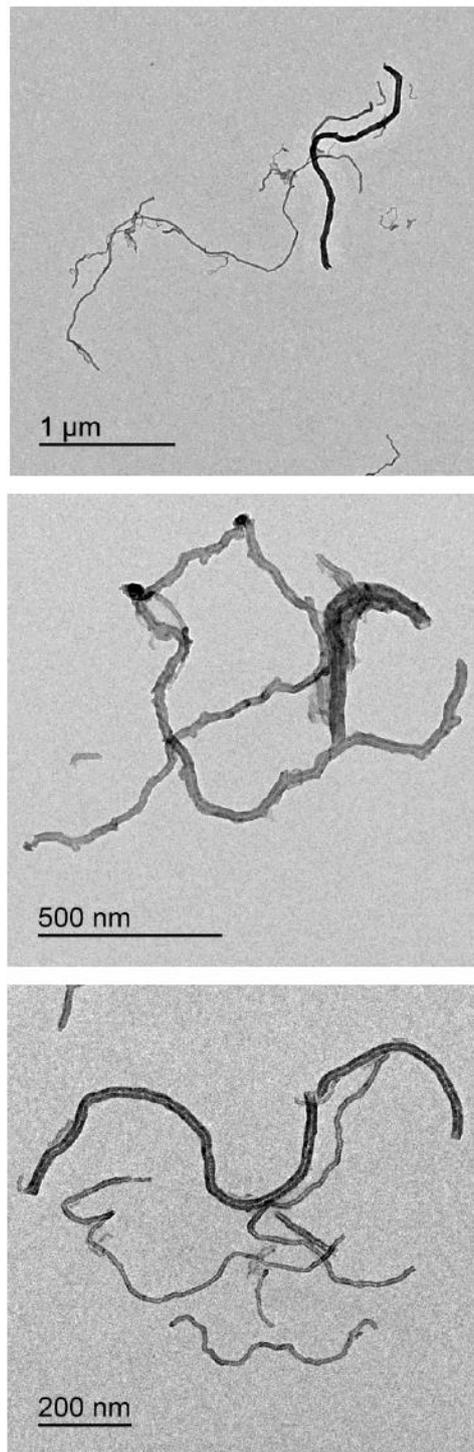


Figura 21. Imágenes TEM de las nanofibras de grafeno (GNFs).

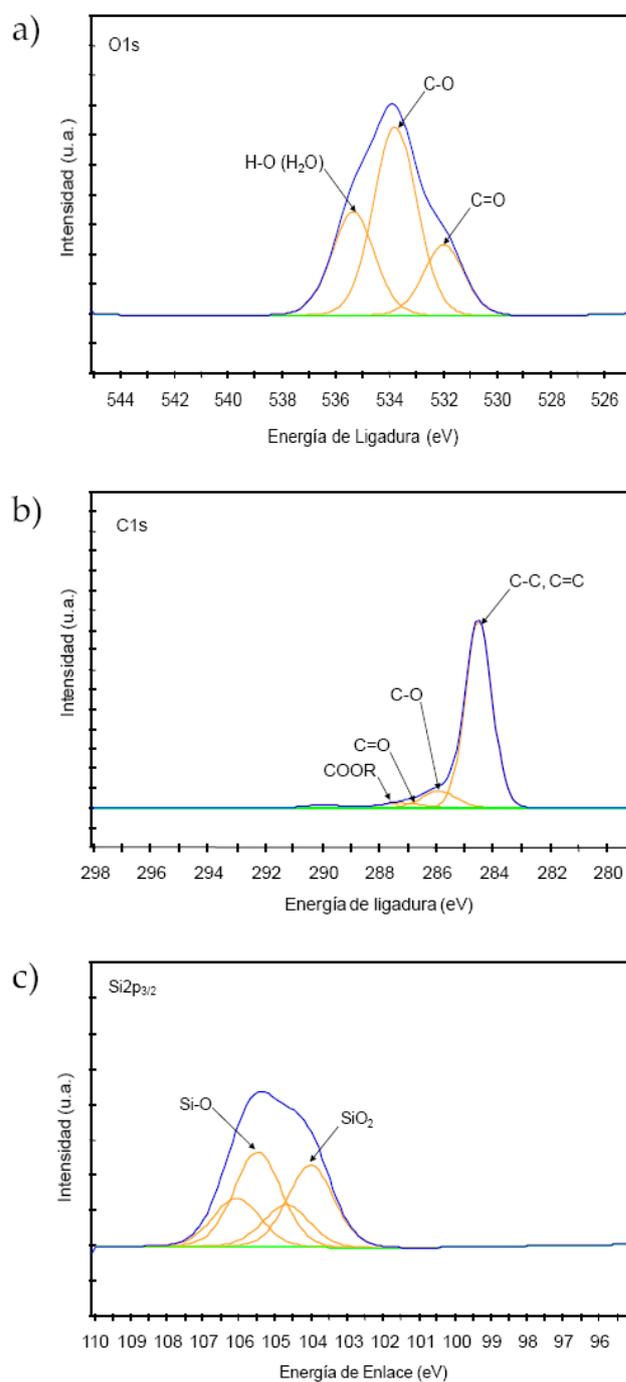
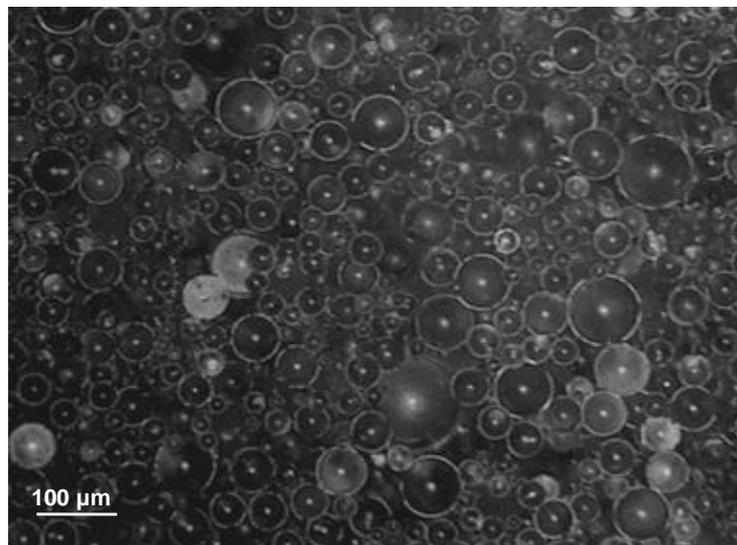


Figura 22. Espectros XPS de: a) O1s; b) C1s y c) Si2p<sub>2/3</sub> de las nanofibras de grafeno.

### *b. Resinas autopolimerizables*

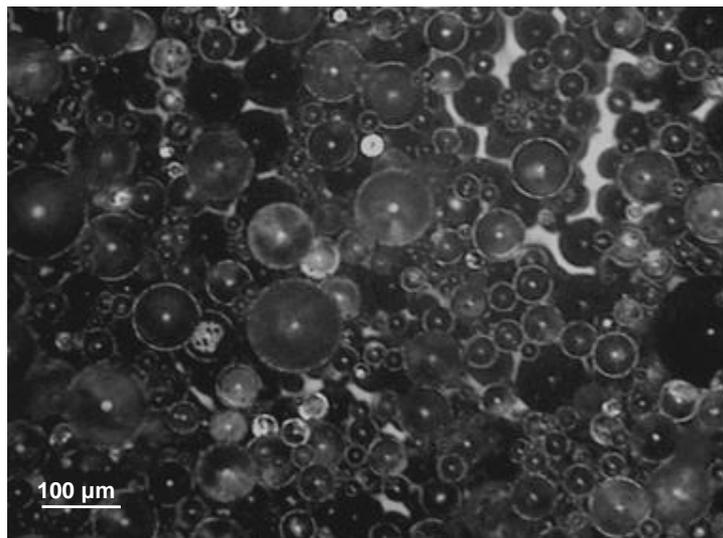
En este estudio se han empleado tres resinas acrílicas autopolimerizables comerciales.

La resina Kiero Resina Auto (Kuss Dental S.L., Madrid), denominada como R1 en este estudio, es una resina autopolimerizable en base metacrilato de metilo (MMA) que posee un catalizador libre de aminas terciarias, y carece de cadmio. Se utiliza para producir prótesis definitivas y provisionales, composturas y rebases. El tiempo de fase líquida y plástica es de 3 y 4 minutos respectivamente y la relación de mezcla es de 10 g de polvo por 5-7 ml de líquido. En la figura 23 se muestra una micrografía de microscopía óptica del aspecto del componente sólido de la resina que muestra la presencia de esferas de PMMA de diferentes diámetros que oscilan entre 15 y 70 micras. La polimerización de la resina se ha realizado a 45-55°C bajo una presión de 2-3 bares durante 20-30 minutos. El color de la resina polimerizada es rosa opaco.



**Figura 23. Componente sólido de la resina Kiero Auto.**

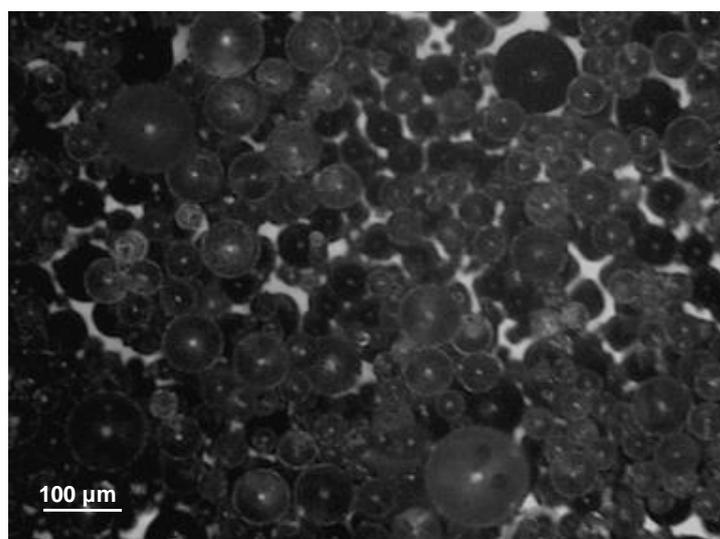
La resina Pi-Ku-Plast (*Bredent Group Spain S.L., Valencia*), denominada como R2 en este estudio, es una resina de pincel autopolimerizable en base MMA indicada para el modelado de construcciones protésicas (piezas secundarias en ataches o coronas, unión de piezas sin tensión de coronas para soldar o en cera para colar, creación de muñones falsos, modelado de cofias sobre escayola, etc.) mediante la técnica de sal y pimienta. Polimeriza a presión y temperatura ambiente y su color final es amarillo translúcido. En la figura 24 se muestra el aspecto del componente sólido de la resina observado con microscopio óptico observándose que está constituido por esferas de PMMA de diferentes diámetros que oscilan entre 15 y 80 micras.



**Figura 24. Componente sólido de la resina Pi-Ku-Plast.**

La resina *New Outline* (*Anaxdent GmbH, Stuttgart, Alemania*), denominada como R3 en este estudio, es una resina autopolimerizable en base MMA, libre de cadmio y con bajo contenido en monómero residual, indicada para la fabricación de prótesis temporales.

En la figura 25 se muestra el aspecto del componente sólido de la resina observado con microscopio óptico, observándose que está constituido por esferas de PMMA de diferentes diámetros que oscilan entre 30 y 70 micras. Se ha polimerizado a 40°C y 2 bares de presión durante 2 minutos. El aspecto final de la misma es de color blanco.



**Figura 25. Componente sólido de la resina New Outline.**

La caracterización química de las resinas se llevó a cabo mediante espectroscopia IR-ATR. En la secuencia de figuras 26 a 28 se comparan los espectros del monómero y del polímero para las resinas R1, R2 y R3 respectivamente. La asignación de las bandas principales se muestra en la tabla 5.

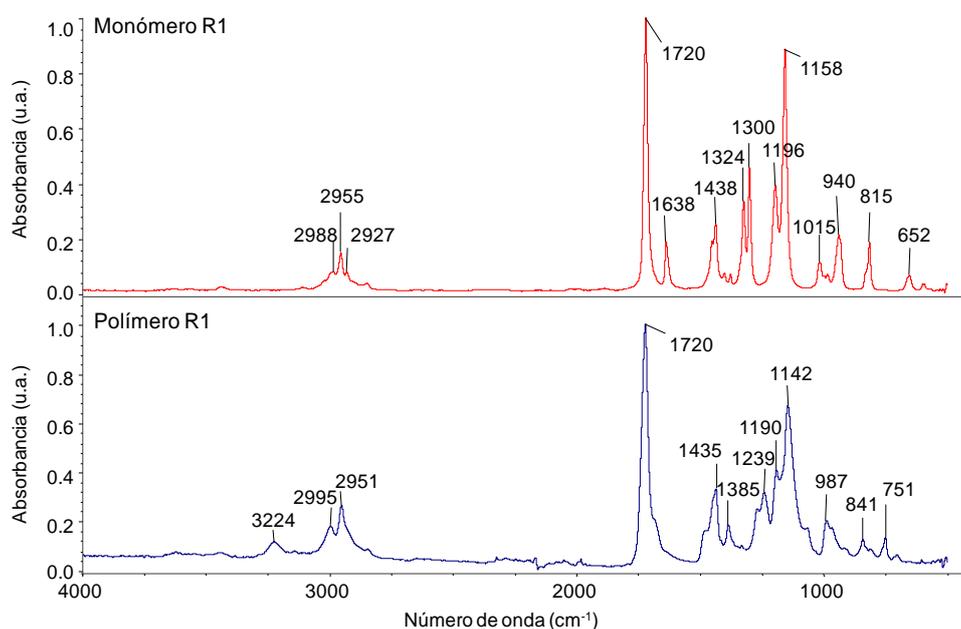
Tanto en los espectros IR de los monómeros como en los de los polímeros, aparecen las bandas típicas de las vibraciones de tensión del enlace C-H de metilos y metilenos a 2995 y 2927  $\text{cm}^{-1}$  y una banda intensa debida enlace C=O del grupo carbonilo sobre 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Además, los espectros IR de los monómeros de metilmetacrilato (MMA) de las resinas R1, R2 y R3 muestran una banda en torno a 1638  $\text{cm}^{-1}$  debida a los enlaces C=C que no aparece en los espectros de los polímeros de polimetilmetacrilato (Figura 29).

Aparte, tras la polimerización de las resinas, los espectros IR se diferencian en la intensidad de las bandas a 1324-1300  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al enlace C-O-C, las cuales son más intensas en los monómeros que en los polímeros.

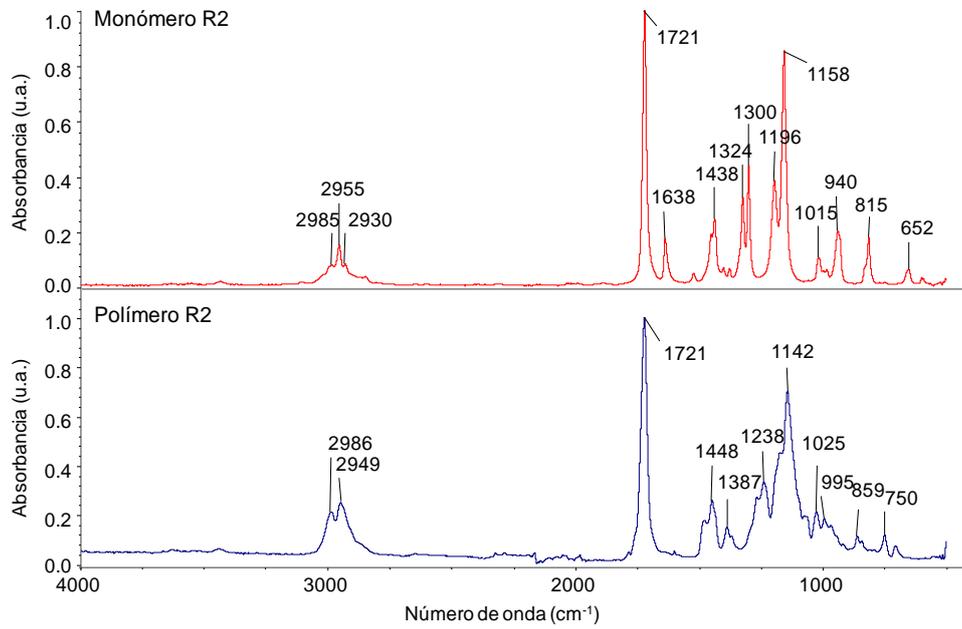
**Tabla 5. Asignación de las bandas principales de los espectros IR-ATR de las resinas autopolimerizables.**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
2995-2927	C-H st de metilos y metilenos
1721, 1720, 1718	C=O st del grupo carbonilo
1638, 1637	C=C st del MMA
1324, 1323, 1300, 1239, 1238	C-O-C st del MMA y PMMA

st: vibración de tensión.



**Figura 26. Espectros IR-ATR del monómero y del polímero de la resina autopolimerizable R1.**



**Figura 27. Espectros IR-ATR del monómero y del polímero de la resina autopolimerizable R2.**

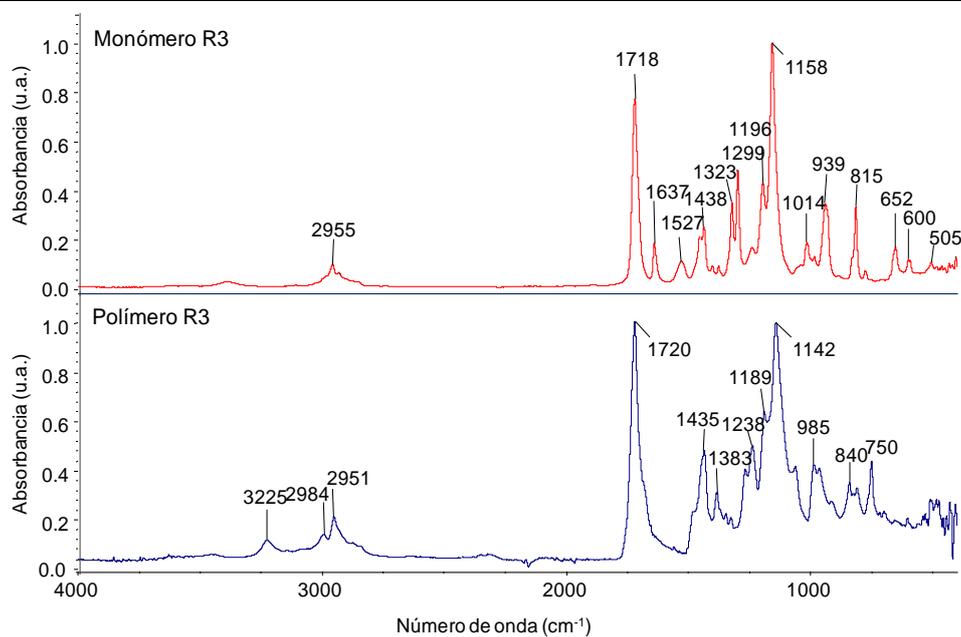


Figura 28. Espectros IR-ATR del monómero y del polímero de la resina autopolimerizable R3.

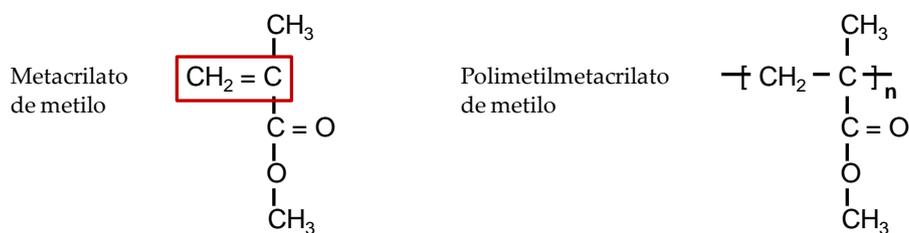
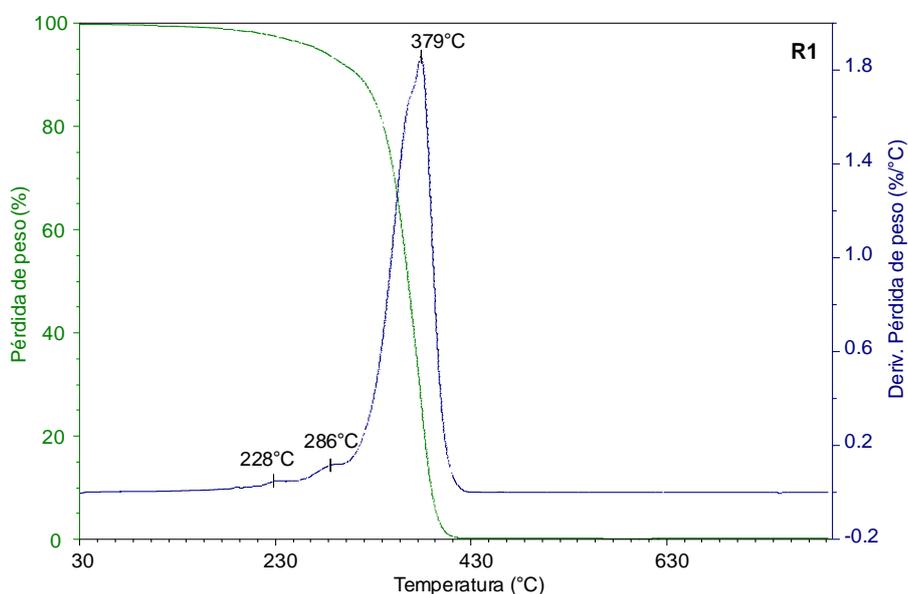


Figura 29. Fórmula molecular del monómero de MMA y del polímero de PMMA.

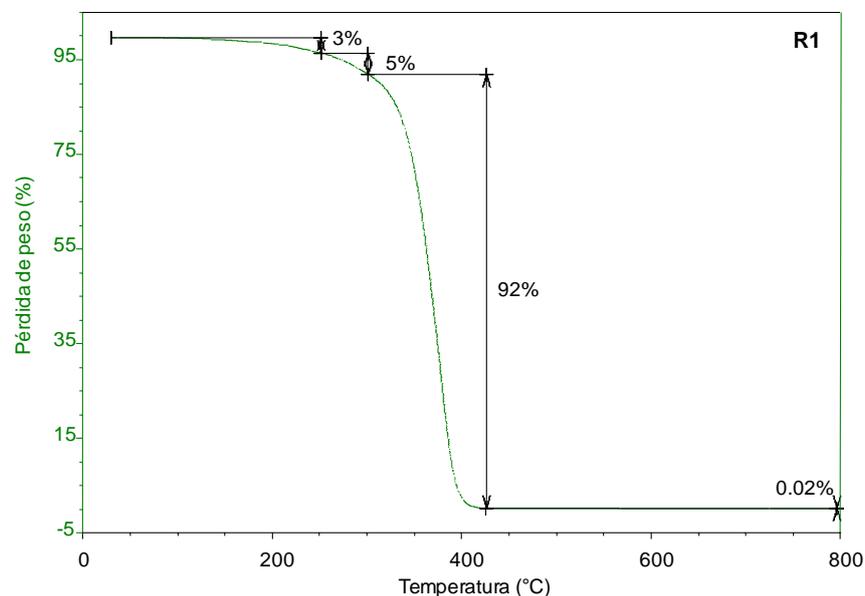
Las propiedades térmicas de las resinas autopolimerizables se analizaron mediante análisis termogravimétrico. A partir de las curvas de variación de la pérdida de peso en función de la temperatura (curvas TGA) se calcularon los porcentajes de pérdida de peso de cada descomposición y a partir de las curvas de derivada de pérdida de peso en función de la temperatura (curvas DTGA) se

calcularon las temperaturas de velocidad máxima de descomposición en cada intervalo.

En la figura 30 se muestran las curvas TGA y DTGA para la resina R1. La descomposición térmica de la resina R1 tiene lugar en dos etapas principales. Por debajo de 300°C se produce la pérdida de los monómeros de metacrilato de metilo no polimerizados y cerca de 300°C también puede producirse la descomposición de segmentos cortos de cadena (85,86). La segunda descomposición a 300-430°C con una velocidad máxima de descomposición a 379°C corresponde a la cadena polimérica principal y es la dominante. En la figura 31 y en la tabla 6 se muestran las pérdidas de peso en todas las descomposiciones de la resina R1, mostrando que contiene 8% de pérdida de peso del monómero residual y segmentos cortos de cadena y 92% de pérdida de peso de la cadena polimérica principal, siendo la proporción de residuo sólido despreciable (lo que indica que no contiene materiales inorgánicos).



**Figura 30. Variación de la pérdida de peso (curva TGA) y de la derivada de la pérdida de peso (curva DTGA) con la temperatura para la resina R1.**



**Figura 31. Variación de la pérdida de peso con la temperatura (curva TGA) para la resina R1.**

Las curvas TGA y DTGA de la resina R2 se muestran en la figura 32. En la resina R2 aparecen tres descomposiciones principales.

La primera descomposición por debajo de 300°C se atribuye a la descomposición de monómero residual de MMA. La segunda descomposición, con una velocidad máxima de descomposición a 387°C, se atribuye a la descomposición de la cadena principal. Además, aparece una tercera descomposición que no se muestra en la resina R1, a 428°C que puede atribuirse a la presencia de algún aditivo.

En la figura 33 y en la tabla 6 se muestran las pérdidas de peso en todas las descomposiciones de la resina R2, mostrando que contiene 11% de pérdida de peso del monómero residual y segmentos cortos de cadena y 82% de pérdida de peso de la cadena polimérica principal, siendo la proporción de residuo sólido despreciable (lo que indica que no contiene materiales inorgánicos). Además, existe 5% en peso de un aditivo de alto peso molecular.

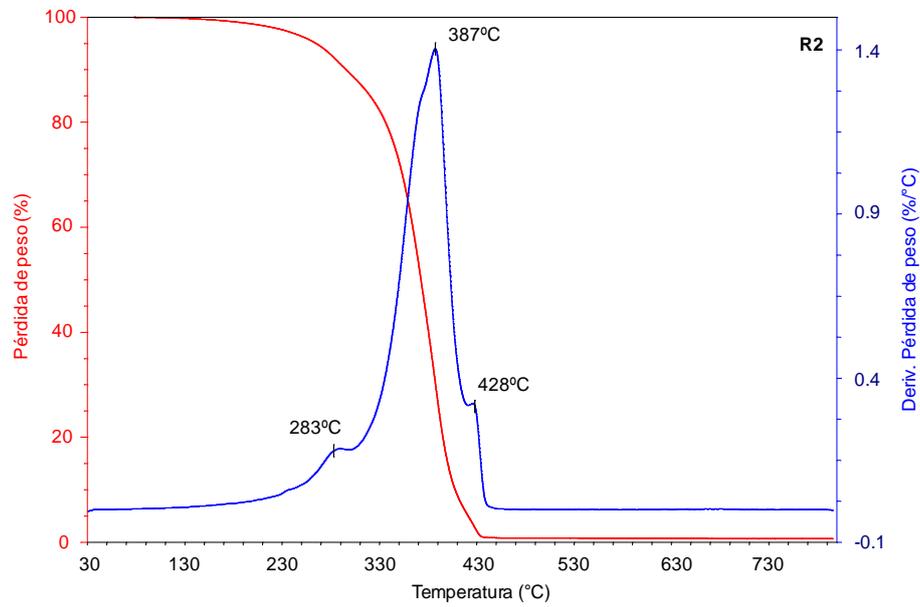
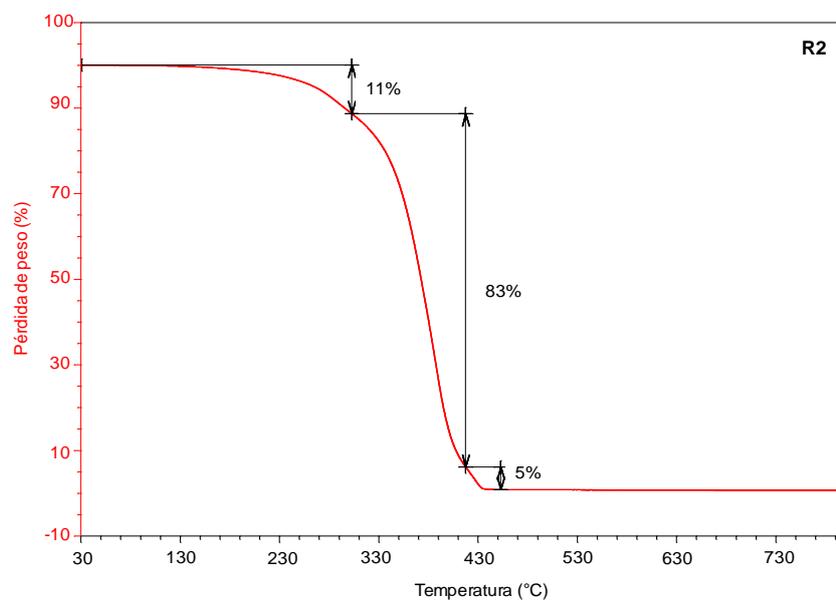


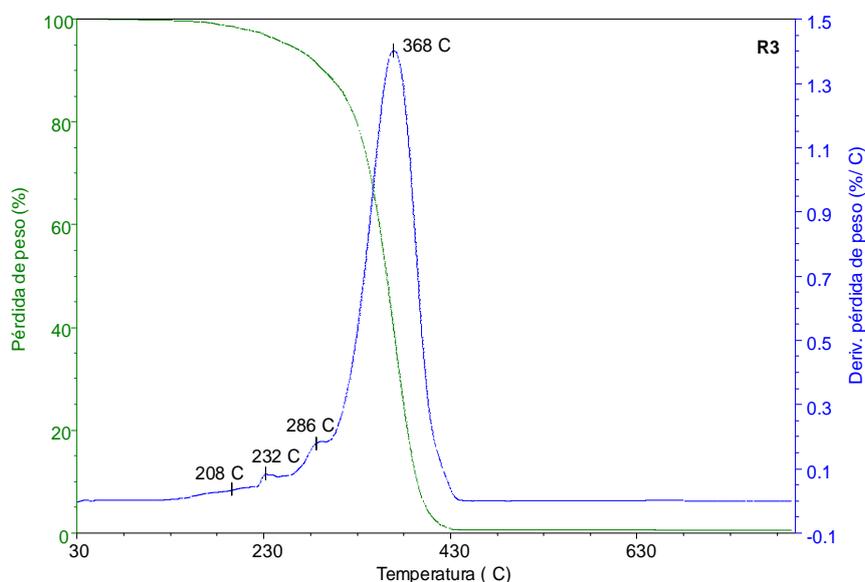
Figura 32. Variación de la pérdida de peso (curva TGA) y de la derivada de la pérdida de peso (curva DTGA) con la temperatura para la resina R2.



**Figura 33. Variación de la pérdida de peso con la temperatura (curva TGA) para la resina R2.**

En la figura 34 se muestran las curvas TGA y DTGA para la resina R3. La descomposición térmica de la resina R3 es similar a la de la resina R1, distinguiéndose también dos etapas de descomposición. Entre 130-300°C tiene lugar la descomposición del monómero sin reaccionar en varias etapas, con velocidades máximas de descomposición a 208, 232 y 286°C, y entre 300-440°C se produce la descomposición de la cadena polimérica principal.

En la figura 35 y en la tabla 6 se muestran las pérdidas de peso en todas las descomposiciones de la resina R3, mostrando que contiene 11% de pérdida de peso del monómero residual y segmentos cortos de cadena y 88% de pérdida de peso de la cadena polimérica principal, siendo la proporción de residuo sólido despreciable (lo que indica que no contiene materiales inorgánicos).



**Figura 34. Variación de la pérdida de peso (curva TGA) y de la derivada de la pérdida de peso (curva DTGA) con la temperatura para la resina R3.**

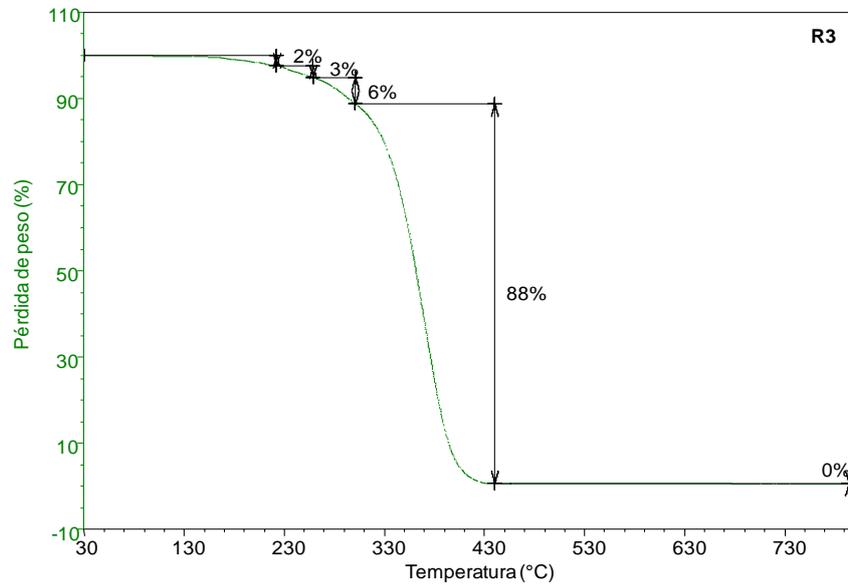


Figura 35. Variación de la pérdida de peso con la temperatura (curva TGA) para la resina R3.

Tabla 6. Pérdidas de peso y temperaturas de máxima descomposición de las resinas autopolimerizables. Experimentos de TGA.

Resina	Temperatura (°C)					Pérdida de peso (%)					Residuo
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	1	2	3	4	5	
R1	-	228	286	379	-	0	3	5	92	0	0
R2	-	-	283	387	428	0	0	11	83	5	1
R3	208	232	286	368	-	2	3	6	88	0	1

Las propiedades estructurales de las resinas autopolimerizables se estudiaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). A partir del termograma DSC del primer barrido de calentamiento se calculó la entalpía de polimerización residual y a partir del segundo barrido de calentamiento se determinó la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>).

En la secuencia de figuras 36 a 38 se muestran las curvas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de las resinas R1, R2 y R3 respectivamente.

La polimerización de las resinas acrílicas a menudo es incompleta, quedando monómero sin reaccionar. Al realizar un primer calentamiento hasta 160°C en atmósfera inerte controlada, aparece un proceso exotérmico en todas las resinas que se atribuye a la post-polimerización térmica de monómero residual, siendo cuantificable la energía asociada a dicho proceso.

Como se resume en la tabla 7, las resinas R1 y R3 muestran mayores entalpías de post-polimerización a la de la resina R2, por lo que puede asumirse que el grado de post-polimerización es mayor para la resina R2 preparada por el método de sal y pimienta que para el resto. Además, la temperatura de inicio de la post-polimerización es menor en la resina R2, siendo parecidas y mayores en las resinas R1 y R3.

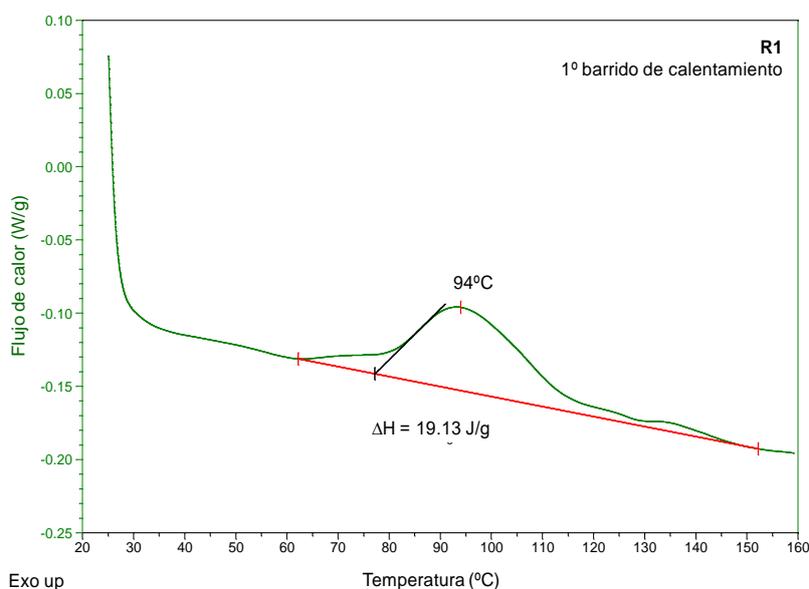


Figura 36. Termograma DSC correspondiente al primer barrido de calentamiento de la resina R1.

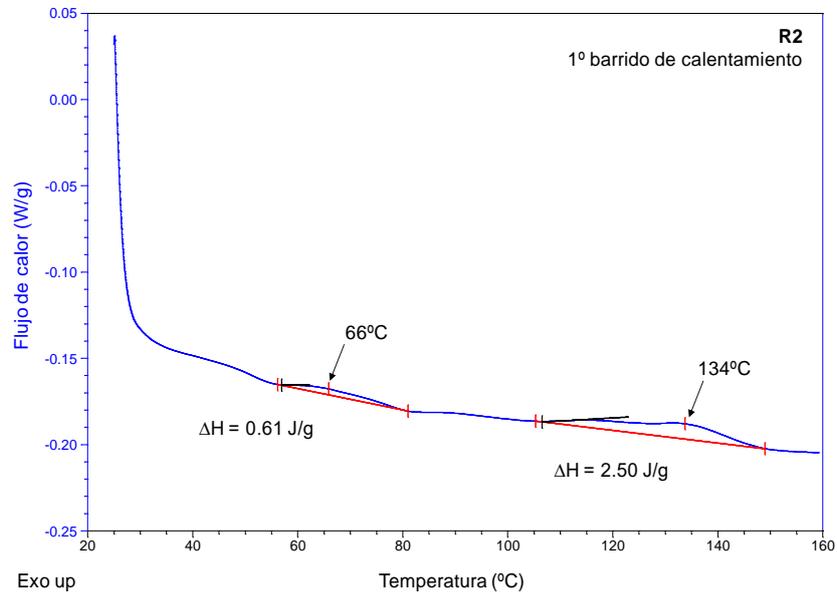


Figura 37. Termograma DSC correspondiente al primer barrido de calentamiento de la resina R2.

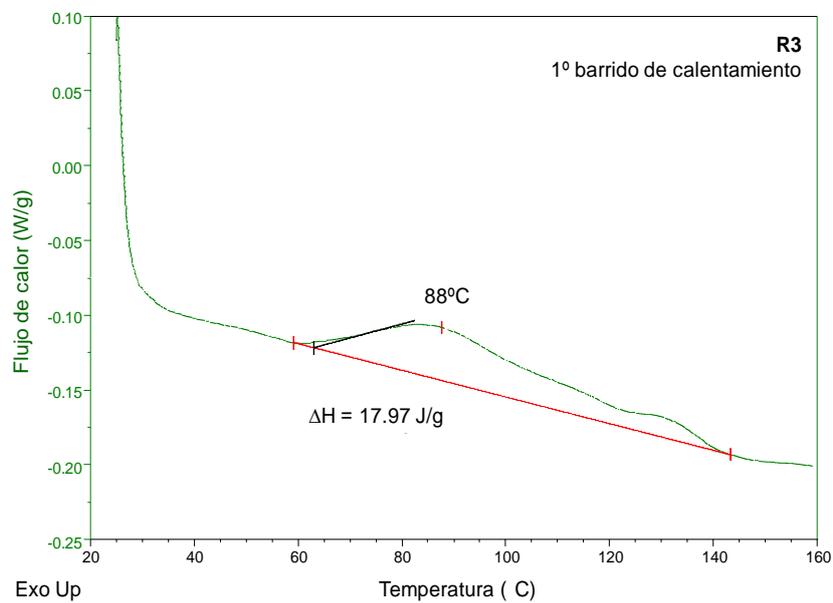


Figura 38. Termograma DSC correspondiente al 1º barrido de calentamiento de la resina R3.

**Tabla 7. Temperatura y entalpía de post-polimerización residual (J/g de resina) y temperaturas de transición vítrea (Tg) de las resinas autopolimerizables.**

Resina	T <sub>1</sub> (°C)	ΔH <sub>1</sub> (J/g)	T <sub>2</sub> (°C)	ΔH <sub>2</sub> (J/g)	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)
R1	94	19	-	-	103	166
R2	66	1	134	2	92	-
R3	88	18	-	-	79	149

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite determinar las transiciones térmicas de los materiales poliméricos.

La temperatura de transición vítrea o Tg es la temperatura a la cual se da una pseudotransición termodinámica en materiales amorfos o semicristalinos, de forma que, por debajo de la Tg, el movimiento de las cadenas poliméricas del material está muy restringido, haciendo que se comporte como un sólido rígido y quebradizo, mientras que por encima de la Tg el movimiento de las cadenas aumenta, haciendo que el material adquiera un comportamiento elástico.

En el contexto de los materiales dentales, sobre todos los utilizados para la fabricación de dentaduras, la determinación de la Tg es importante debido a su relación con las condiciones de modelado. Bajos valores de Tgs conllevan la formación de tensiones internas relativamente bajas pero que pueden influir en el curado de los materiales termopolimerizables, dando lugar a altos contenidos de monómero residual.

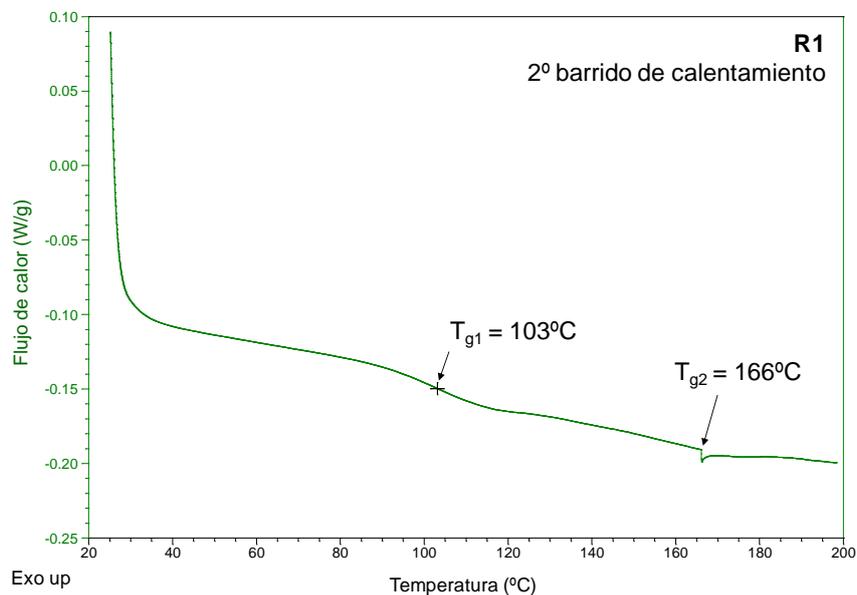
Varios factores relacionados con la estructura química pueden afectar a los valores de Tg incluyendo la tacticidad, la presencia de sustituyentes y ramificaciones. En el caso del PMMA, la configuración isotáctica muestra una Tg a 40°C, la atáctica a 105°C y la sindiotáctica a 160°C.

Típicamente, la Tg de un material dental termopolimerizable se encuentra cercana a 105°C (88). Aunque esta temperatura es algo mayor que la temperatura de servicio normal de este tipo de materiales, dado que el módulo de elasticidad disminuye y la fluencia aumenta considerablemente a temperaturas cercanas a la

de la transición vítrea, los pacientes pueden ocasionar distorsiones en las dentaduras con prácticas como sumergir las mismas en agua hirviendo para esterilizarlas. Por tanto, una  $T_g$  elevada no sólo es indicativa de una mayor conversión de polimerización (puesto que implica una menor cantidad de monómero residual) sino que ayuda a garantizar mejores condiciones de servicio.

Las temperaturas de transición vítrea se calcularon a partir de las curvas DSC correspondientes al segundo barrido de calentamiento, las cuales se muestran en la secuencia de figuras 39 a41.

De acuerdo con la tabla 7, las resinas R1 y R3 muestran dos valores de  $T_g$  mientras que la resina R2 muestra sólo uno. La primera transición vítrea de la resina R1 se da a mayor temperatura que la de la resina R2, siendo la de la resina R3 la más baja, lo cual dotaría a esta última de peores propiedades mecánicas.



**Figura 39. Termograma DSC correspondiente al 2º barrido de calentamiento de la resina R1.**

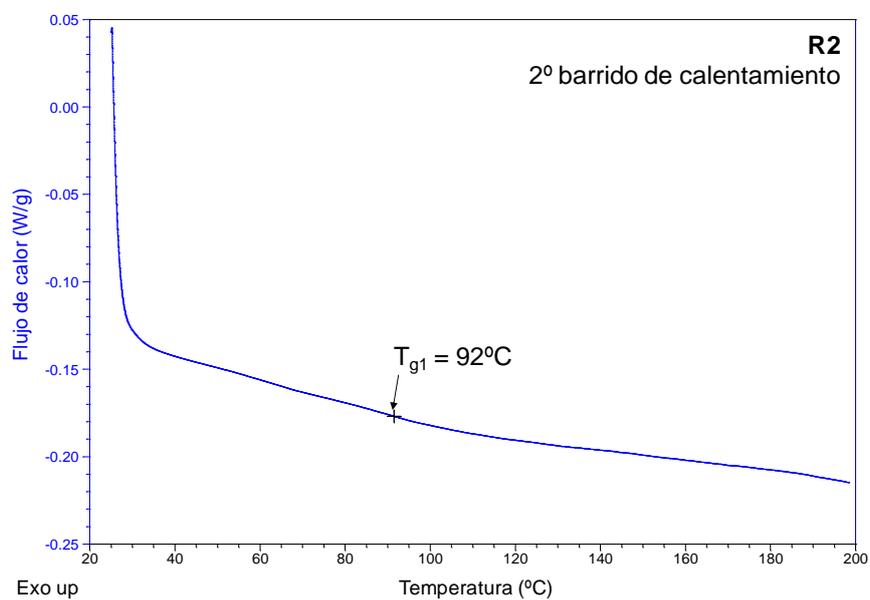


Figura 40. Termograma DSC correspondiente al 2º barrido de calentamiento de la resina R2.

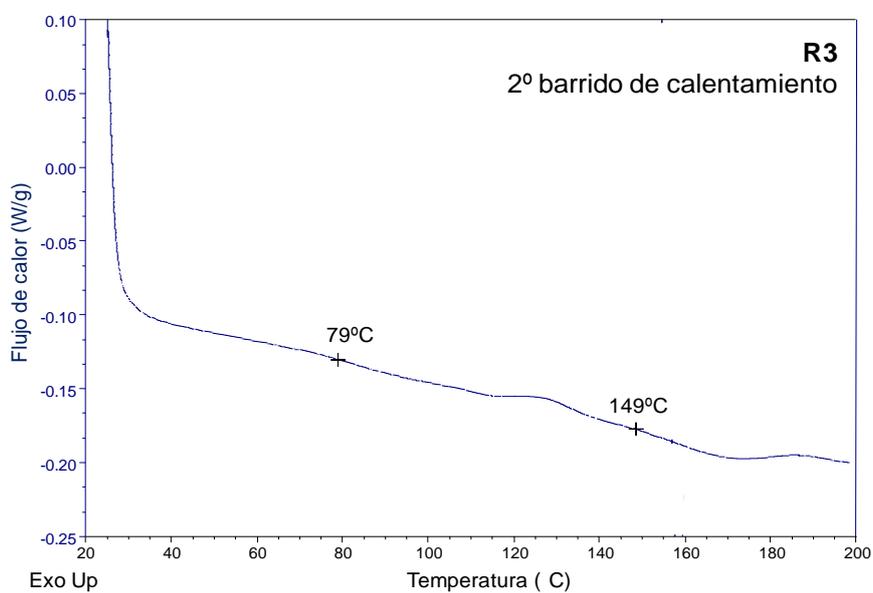


Figura 41. Termograma DSC correspondiente al 2º barrido de calentamiento de la resina R3.

## 2. Método

### *a. Preparación de las resinas autopolimerizables con nanofibras de grafeno*

La resina R1 se preparó por adición lenta del polvo (polímero) sobre el líquido (monómero), homogeneizando la mezcla con una espátula. La proporción polvo/líquido fue de 2 g/1,2 g respectivamente.

Una vez alcanzada la etapa de masilla de trabajo (aprox. 2 minutos), la mezcla se vertió en un molde de silicona (*Dubli-Basic 1:1, BasicDental, Petrer, Alicante*) y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 55°C durante 30 minutos. Pasado este tiempo, la mezcla polimerizada se retiró de la olla y se dejó a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas.

En la resina R3 se siguió el mismo procedimiento de polimerización con la particularidad de que la proporción polvo/líquido fue de 2 g/1 g respectivamente y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 40°C durante 2 minutos. Pasado este tiempo, la mezcla polimerizada se retiró de la olla y se dejó a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas.

La resina R2, en cambio, se preparó por el método de “sal y pimienta” que consiste en mojar un pincel en monómero, untar el polímero en él y a continuación depositar la mezcla en el molde correspondiente, repitiéndose este procedimiento cuantas veces fueron necesarias para rellenar el molde. La proporción polvo/líquido utilizada fue de 1,8 g/0,6 g según las sugerencias en la literatura (89) y se controló mediante pesada de los moldes. No fue necesario realizar una polimerización posterior.

Para preparar las mezclas de resina y nanofibras de grafeno (GNF), se añadió la cantidad correspondiente de GNF (que se descontó de la cantidad total de polvo) al polímero y la mezcla se homogeneizó en un equipo de doble centrífuga orbital *Speed-Mixer (Hauschild Engineering, Hamm, Alemania)* a 3400 rpm durante 6 minutos.

Esta mezcla se añadió lentamente sobre el líquido, utilizando una espátula para homogeneizar. Una vez alcanzada la etapa de masilla de trabajo, se colocó en el molde correspondiente y se polimerizó siguiendo los mismos pasos descritos para la resina sin GNF. Para las mezclas resina R2+ GNF, tras homogeneizar la mezcla sólido-GNF en el equipo de doble centrífuga, se polimerizó mediante la técnica de sal y pimienta.

### ***b. Caracterización de las resinas autopolimerizables con nanofibras de grafeno***

#### *i. Propiedades físico-químicas y morfológicas*

##### 1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión (TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Las aplicaciones de la técnica TEM son muy numerosas tanto en ciencia de materiales como en ciencia biomédica. Se puede determinar la morfología (forma, dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra), la cristalografía (posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.), así como la composición química del material.

Tanto la morfología de las nanofibras de grafeno como el grado de dispersión de las mismas en el seno de las resinas autopolimerizables se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los estudios se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión de 120 kV, marca JEOL modelo JEM-1400 Plus (Tokyo, Japón) equipado con una cámara de adquisición de imágenes modelo GATAN marca ORIUS. Las muestras se cortaron mediante microtomía obteniendo secciones de 80-100 nm de espesor, las cuales se depositaron sobre una rejilla de cobre. Se obtuvieron imágenes con aumentos entre 5  $\mu\text{m}$  y 50 nm.

## 2. Espectroscopia infrarroja en modo ATR (IR-ATR)

La caracterización química de un material puede realizarse mediante espectroscopia infrarroja. Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra provoca cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales que contiene. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopia infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio (4000-600  $\text{cm}^{-1}$ ) y el infrarrojo cercano (14000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), que proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa. La técnica de transformada de Fourier, que permite mediante una operación matemática, convertir un espectro en dominio del tiempo a un espectro en dominio de frecuencia, permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

La técnica de reflectancia total atenuada (ATR) es un modo de trabajo en el que el haz IR se hace incidir sobre un cristal o prisma de alto índice de refracción. El haz IR se refleja en el interior del cristal y crea una onda evanescente que penetra en la muestra. Ésta debe estar en íntimo contacto con el cristal. Parte de la energía de la onda evanescente es absorbida y la radiación reflejada se conduce al detector. Se trata de un método muy versátil que permite la medida de muestras líquidas y sólidas sin prácticamente preparación de las mismas.

La caracterización química de las resinas acrílicas se realizó mediante espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (IR-ATR). Para ello se utilizó un espectrómetro JASCO FTIR 4700 (Jasco Inc., Easton, EEUU) registrando el espectro en la región del infrarrojo medio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$  y un ángulo de incidencia del haz IR de 45°. Este equipo dispone de un divisor de haz de KBr encapsulado en Germanio y un detector DLaTGS. Los estudios se llevaron a cabo en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

### 3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza química de cada átomo emisor en la superficie del material.

Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón sale con una energía cinética  $E_K$ , la diferencia entre ambas proporciona la energía de ligadura ( $E_L$ ) del átomo en particular, que es característica de cada elemento químico.

$$E_L = h\nu - E_K$$

El XPS requiere trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío. Esto se consigue mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas con vacíos previos obtenido por bombas rotatorias de aceite. Esta técnica es capaz de obtener la composición química de la superficie de los materiales en 1-2 nm de profundidad. Además, permite conocer la composición superficial de un material e incluso su estado de oxidación. Se pueden detectar todos los elementos químicos, exceptuando el hidrógeno, y la sensibilidad depende de cada elemento en particular.

El estudio mediante XPS de las nanofibras de grafeno se realizó en un espectrómetro de rayos X K-Alpha (*Thermo Scientific, Southend-on-Sea, Reino Unido*). Se empleó radiación Al-K (1486,6 eV) y un monocromador de alta resolución. Los estudios se llevaron a cabo en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

*ii. Propiedades térmicas y mecánicas*1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico se registra de manera continua la pérdida de masa de una muestra bajo atmósfera controlada, bien en función de la temperatura o bien en función del tiempo.

En el primer caso (experimentos dinámicos) la temperatura de la muestra se aumenta de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo).

En el segundo caso (experimentos isotermos), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma, curva de descomposición térmica ó curva TGA. Los resultados del análisis a menudo se representan como la derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura ó el tiempo (curva DTGA).

Las variaciones de masa tienen lugar cuando la muestra pierde material ó reacciona con la atmósfera circundante. Esto produce pasos ó rampas en las curvas TGA y picos en las curvas DTGA. Varios procesos pueden ocasionar una pérdida ó ganancia de masa en una determinada muestra, incluyendo la evaporación de constituyentes volátiles, el secado, la desorción y adsorción de gases, humedad u otras sustancias volátiles, la pérdida de agua de cristalización, la oxidación de metales en atmósfera de aire u oxígeno, la descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en atmósfera de aire u oxígeno, y la descomposición térmica en atmósfera inerte con la formación de productos gaseosos (pirólisis).

Para realizar los ensayos de termogravimetría de las resinas autopolimerizables se utilizó un analizador TGA Q500 (TA Instruments, New Castle, DW, USA). Se colocó una muestra de material de 8-10 mg en un crisol de platino y se calentó desde 30°C hasta 800°C en atmósfera de nitrógeno (60 ml/min) con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

## 2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido ó DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado (experimento isoterma) ó cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas.

Se trata de una técnica cuantitativa que permite obtener información de las temperaturas a las cuales tienen lugar los cambios energéticos y del calor o entalpía involucrados en el proceso.

Un equipo DSC dispone de dos cápsulas: una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control de temperatura comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso endotérmico ó exotérmico el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas (90).

Para los estudios DSC de las resinas termopolimerizables con y sin GNF se empleó un calorímetro diferencial de barrido DSC Q100 (TA *Instruments, Lukens Drive, New Castle, DW; USA*). La muestra -9-11 mg- se colocó en un crisol de aluminio cerrado herméticamente junto con un crisol de referencia vacío y ambos se introdujeron en el horno del equipo DSC haciendo pasar una corriente de nitrógeno seco (50 ml/min) para evacuar los volátiles que se desprenden durante el experimento.

En primer lugar se estabilizó la temperatura a 25°C; luego se realizó un barrido de calentamiento a 5°C/min hasta 160°C para evaluar el grado de conversión de la polimerización; se volvió a estabilizar la temperatura a 25°C y se realizó un segundo barrido de calentamiento a 5°C/min hasta 200°C para calcular la Tg de las resinas. A partir del termograma DSC del primer barrido de calentamiento se calculó la entalpía de post-polimerización residual y a partir del segundo barrido de calentamiento se determinaron las temperaturas de transición vítrea (Tg) de las resinas.

### 3. Análisis dinámico termo-mecánico (DMTA)

El análisis dinámico termo-mecánico ó DMTA es una técnica de caracterización de materiales poliméricos o de materiales con comportamiento viscoelástico. La viscoelasticidad es un comportamiento reológico que presentan ciertos materiales que exhiben tanto propiedades viscosas como propiedades elásticas cuando se deforman.

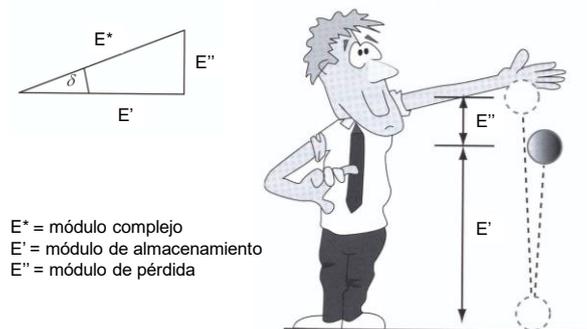
La técnica de DMTA consiste en aplicar una pequeña deformación cíclica continuada a la muestra. Debido al carácter viscoelástico de ciertos materiales, si la frecuencia de la tensión que produce la deformación es muy alta o la temperatura es baja, las cadenas moleculares no tienen tiempo suficiente para relajarse y, por lo tanto, se crea una diferencia de fase entre la tensión aplicada al material,  $\sigma(t)$ , y la deformación que se produce en el mismo,  $\gamma(t)$ . Esta técnica permite medir esa diferencia de fase y a partir de ella calcular el módulo elástico o módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y el módulo viscoso ó módulo de pérdidas ( $E''$ ). Ambos módulos se relacionan con la tangente del ángulo de desfase, también conocida como tangente delta ó factor de pérdida, mediante la expresión:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Mediante la técnica de DMTA se pueden detectar los cambios que se producen en los estados de movimientos a escala molecular, cambios que no se pueden estudiar mediante otras técnicas de análisis térmico. Las medidas se hacen en función de la temperatura a una frecuencia de deformación fija (barrido de temperatura) ó en función de la frecuencia de deformación manteniendo la temperatura constante (barrido de frecuencias) (91).

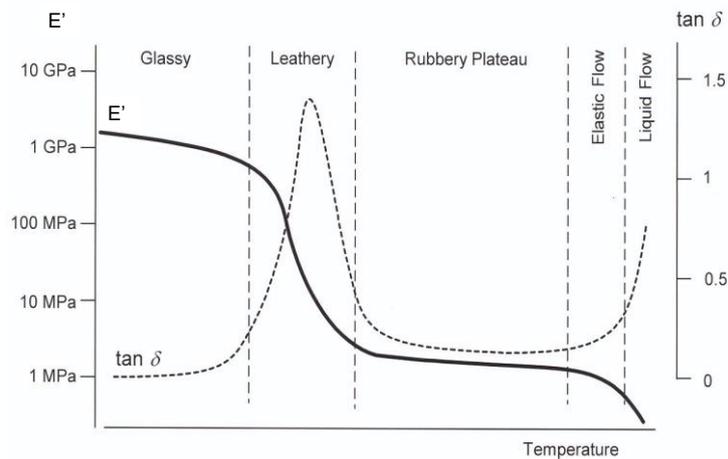
El módulo elástico  $E'$  es proporcional a la energía mecánica almacenada en la muestra durante el periodo de tensión. Por el contrario, el módulo viscoso o de pérdidas  $E''$  describe la energía disipada (perdida en forma de calor) durante el ciclo de tensión en el material. Un elevado módulo  $E''$  indica comportamiento viscoso y por lo tanto propiedades de amortiguación muy marcadas. Finalmente, un valor de  $\tan \delta$  elevado indica un alto grado de disipación de la energía y por tanto un alto grado de deformación no-elástica (92).

En la figura 42 se esquematiza la relación geométrica entre los módulos  $E'$ ,  $E''$  y  $\delta$ , siendo  $E^*$  el módulo complejo: Una bola que cae sobre una superficie dura no recupera su altura inicial debido a la pérdida de energía.



**Figura 42. Relación geométrica entre módulos.**

En la figura 43 se muestra una curva típica de DMTA de un material termoplástico. En el estado vítreo el módulo de almacenamiento  $E'$  es del orden de varios GPa, mientras que el módulo de pérdidas  $E''$  es pequeño. Las propiedades mecánicas del material cambian notoriamente en la región de la transición vítrea, ya que el valor de  $E'$  decrece varios órdenes de magnitud y el valor de  $E''$  muestra un máximo característico. A continuación le sigue una región en la que el material es blando (*plateau* o meseta cauchosa) y a mayores temperaturas, el material se vuelve aún más blando y comienza a fluir. Esto se observa por la gran disminución del módulo  $E'$  junto con un gran incremento de  $\tan \delta$ .



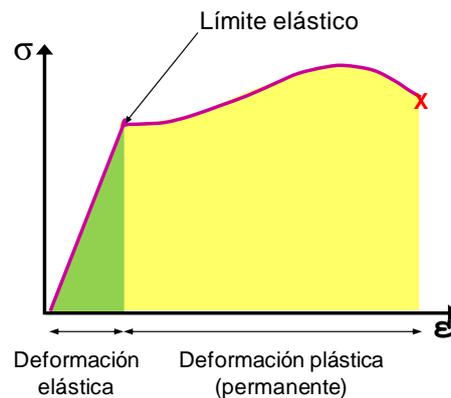
**Figura 43. Curva DMTA típica de un material termoplástico.**

Para realizar los ensayos dinámico termo-mecánicos de las resinas sin y con GNF se prepararon películas de dimensiones 30x13x3 mm en un molde de silicona. Se utilizó un analizador DMA Q800 (TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, DW, USA) y una geometría de flexión en tres puntos (3-point bending). Se utilizó una amplitud de deformación de 10  $\mu\text{m}$  y una frecuencia de 1 Hz. El barrido de temperaturas se realizó entre  $-50^{\circ}\text{C}$  y  $250^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 4. Ensayos de resistencia a la compresión

Un ensayo de compresión permite determinar la resistencia de un material o su deformación frente a un esfuerzo de compresión, es decir, permite determinar sus propiedades mecánicas. A partir de la curva de tensión vs deformación como la que se muestra en la figura 44 se pueden calcular diferentes parámetros:

- Resiliencia: medida de la capacidad de un material para absorber energía sin deformación plástica permanente (área bajo la curva verde de la figura 44);
- Tenacidad: medida de la capacidad de un material para absorber energía sin fracturarse (área bajo la curva verde y amarilla de la figura 44);
- Módulo de Young: parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico (calculado como la pendiente de la curva de tensión vs deformación antes del límite elástico, en materiales elásticos lineales e isótropos);
- Límite elástico: tensión máxima que un material elasto-plástico puede soportar sin sufrir deformaciones permanentes.



**Figura 44.** Curva de tensión ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) típica de un ensayo de compresión.

Para realizar los ensayos de compresión se prepararon pilares macizos de resina sin y con GNF de aproximadamente 5,6 mm de diámetro y 6 mm de altura. Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos Instron 4411 (Instron España y Portugal, Cerdanyola, Barcelona, España). La velocidad de acercamiento de los platos de compresión fue de 1 mm/min y el ensayo se detuvo al alcanzar el umbral de carga máxima (5 kN). A partir de las curvas de esfuerzo ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) se calculó el módulo de Young y el límite elástico de las resinas sin y con GNF.



## **CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---



## IV.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Influencia de la cantidad de nanofibras de grafeno añadida a una resina acrílica autopolimerizable

Una de las principales ventajas de las nanofibras de grafeno es que la adición de pequeñas cantidades (<5% en peso) pueden originar grandes cambios en las propiedades mecánicas y físico-químicas del material al que se añaden, siempre y cuando exista una buena dispersión e interacción de las mismas con la matriz de dicho material (93).

Se estudió la influencia de adicionar diferentes cantidades de nanofibras de grafeno (GNF) a la resina acrílica autopolimerizable R1. Se añadieron cantidades de GNF comprendidas entre 0,12-5% en peso a la resina R1 y las muestras preparadas se caracterizaron mediante diversas técnicas experimentales. En la tabla 8 se muestra la composición de las muestras estudiadas. Las formulaciones contienen 38% en peso de componente líquido (monómero de MMA) y 61% en peso de componente sólido (polímero de PMMA), restando la cantidad de GNF adicionada al componente sólido.

Tabla 8. Composición de las mezclas de resina R1 con nanofibras de grafeno.

GNF %	Monómero %	Polímero %
0,00	38,51	61,49
0,12	37,42	62,46
0,33	37,73	61,94
0,49	38,00	61,51
0,71	37,50	61,79
1,01	37,62	61,37
3,00	37,80	59,20
5,00	37,55	57,45

Conseguir la dispersión uniforme de las nanopartículas de GNF y evitar su aglomeración espontánea debido a las fuerzas de van der Waals entre las mismas, es el primer paso en el procesado de un buen material compuesto nanoreforzado.

La existencia de aglomeraciones disminuye sustancialmente las propiedades mecánicas del material compuesto, por lo que se precisa utilizar un método que permita separar y estabilizar las nanopartículas en la matriz para conseguir el mayor rendimiento mecánico.

Un buen nivel de dispersión de las nanopartículas no solo permite que el refuerzo tenga más área disponible para la unión con la matriz polimérica, sino que también evita que los aglomerados actúen como puntos de concentración de esfuerzos (94).

El grado de homogeneidad de la distribución de las nanofibras de grafeno en la resina R1 se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la figura 45 se muestran las micrografías TEM de la resina R1 sin y con diferentes cantidades de GNF.

Normalmente, las nanofibras de grafeno se dispersan muy bien en la resina R1, en la que encuentran como fibras aisladas. Para bajas cantidades de nanofibras de grafeno (0,12% en peso), éstas se dispersan dando lugar a zonas con pequeños agregados de las mismas.

Además, generalmente, las nanofibras están separadas las unas de las otras y las de mayor longitud se encuentran estiradas dentro de la matriz de resina. Conforme aumenta la cantidad de GNF, se forman agregados de mayor tamaño y las nanofibras dentro de estos agregados están más enmarañadas.

Con cantidades de GNF entre 0,71 y 1,01% en peso, las nanofibras tienden a formar agregados de gran tamaño y se observa una mayor aglomeración de nanofibras cortas alrededor de las nanofibras largas.

La resistencia térmica no es un requerimiento esencial para las resinas acrílicas utilizadas en odontología, ya que durante su procesado y utilización no son expuestas a temperaturas demasiado bajas o altas.

Aún así, el estudio de las propiedades térmicas de los materiales de resina R1 con GNF proporciona información sobre su estructura, grado de polimerización e interacción de las GNFs con la matriz acrílica.

Las propiedades térmicas de la resina R1 sin y con GNF se evaluaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

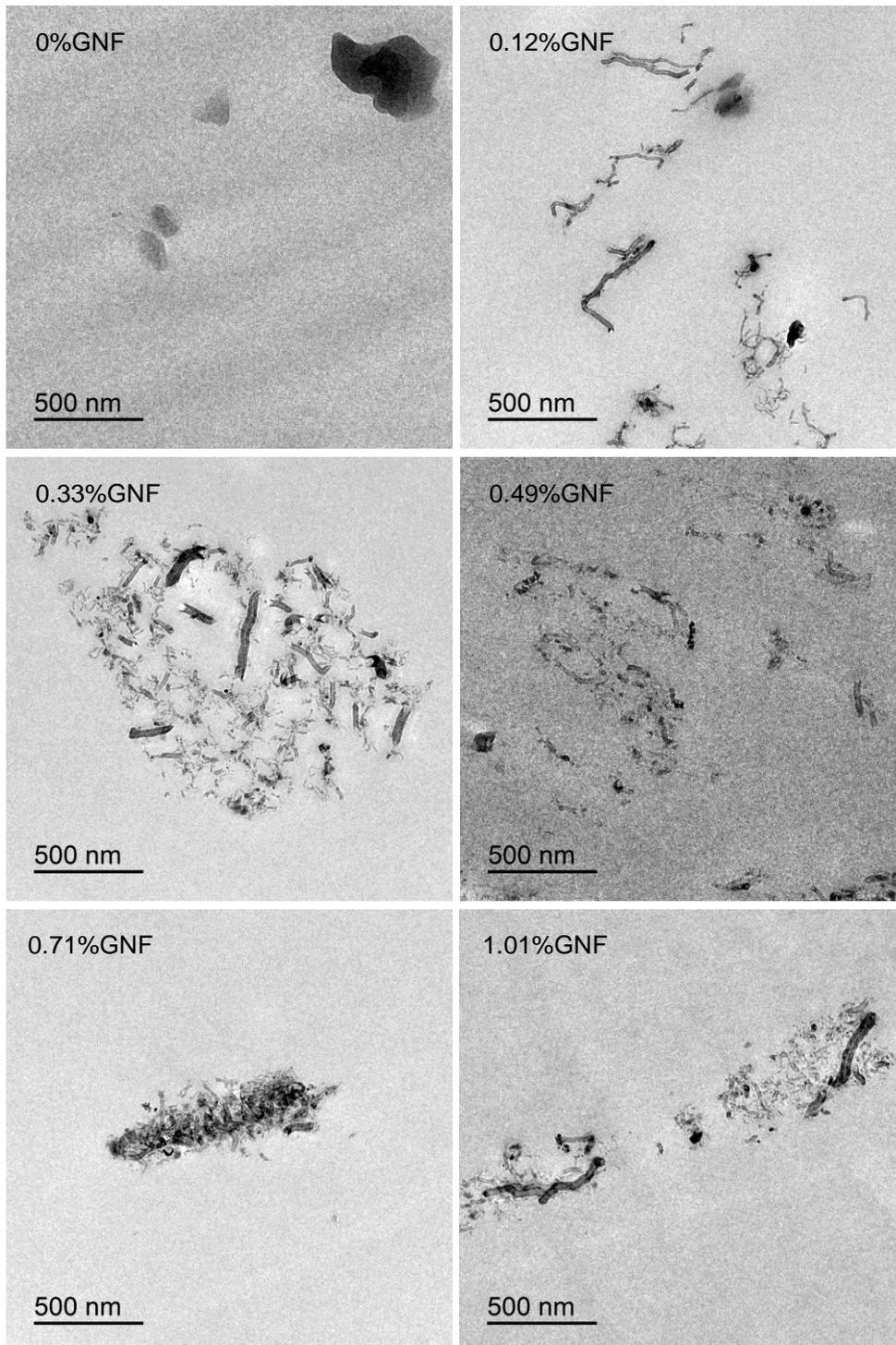


Figura 45. Micrografías TEM de la resina R1 sin y con distintas cantidades de GNF.

Los compuestos poliméricos (orgánicos) son estables en rangos de temperaturas relativamente bajas (100-600°C) en comparación con los materiales inorgánicos. Al aumentar la temperatura, la probabilidad de ruptura de cualquier enlace se incrementa, aunque son los enlaces más débiles los que se rompen con más facilidad.

Los procesos de degradación térmica son variados y conllevan una disminución de peso molecular, fenómenos de reticulación y variaciones estructurales.

Entre los cambios más comunes (Figura 46) se incluyen la escisión de cadena al azar (en donde la ruptura de la cadena se produce en localizaciones aparentemente al azar); la escisión al final de la cadena (en donde unidades monoméricas individuales se eliminan sucesivamente en el extremo de la cadena); la escisión de grupos laterales (en donde se pierden átomos o grupos pendientes); y el entrecruzamiento (en donde se crean nuevos enlaces entre cadenas). Por lo general, la descomposición térmica de un polímero implica varios procesos simultáneamente (94).

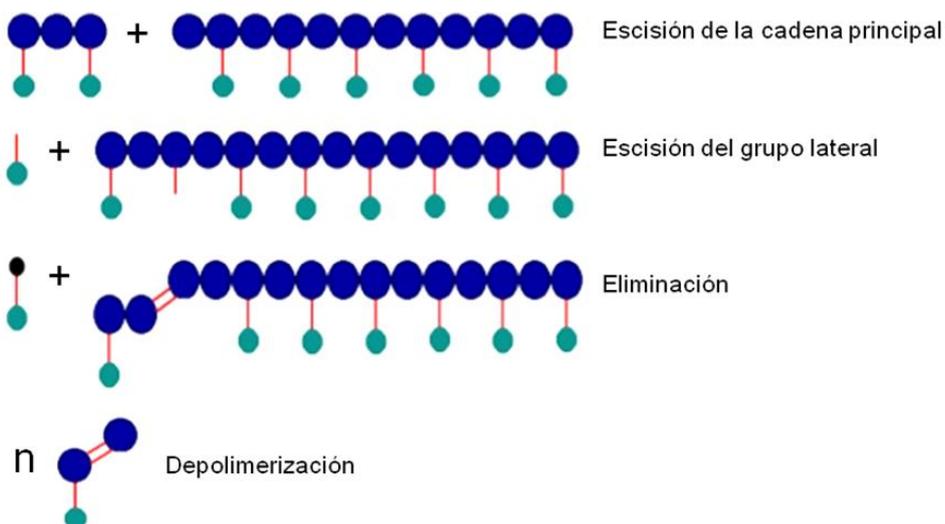


Figura 46. Algunos mecanismos de degradación térmica de polímeros.

El polimetilmetacrilato (PMMA) descompone casi totalmente para dar lugar a metilmetacrilato (MMA) debido a que los grupos metilo bloquean la transferencia intramolecular de hidrógeno facilitando los mecanismos de escisión de cadena o de grupos laterales frente a los mecanismos de eliminación.

En la bibliografía consultada no existe un acuerdo sobre la asignación de las principales descomposiciones en el análisis termogravimétrico (en atmósfera inerte) de las resinas acrílicas en base PMMA.

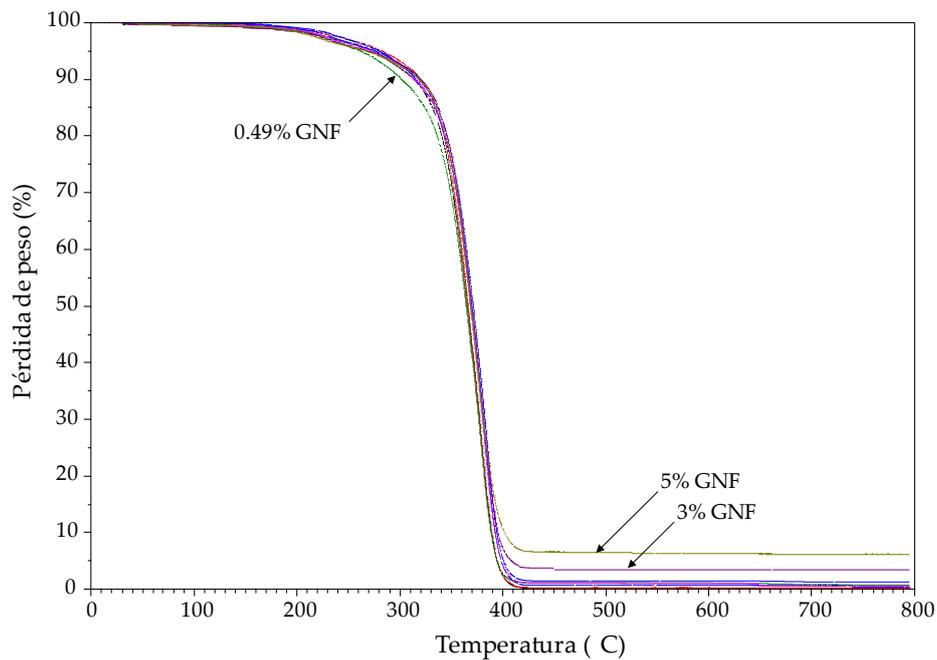
Algunos autores señalan que las descomposiciones térmicas dependen del iniciador radicalario utilizado en la formulación (95), mientras que otros autores consideran que depende del peso molecular promedio del PMMA (96).

La tendencia general es considerar tres descomposiciones principales (95-98). En el estudio de Manring y col. (98) se describen las diferentes etapas involucradas en la descomposición térmica del PMMA, identificando una primera etapa de descomposición entre 180 y 270°C en donde la cadena se degrada por transferencia radicalaria en las terminaciones insaturadas (grupos vinílicos).

También identifican una segunda etapa de descomposición a 270-300°C iniciada por escisiones de cadena de tipo cabeza-cabeza débiles en enlaces H-H, así como otra etapa correspondiente a la pérdida de peso principal a 350-400°C, debido a la escisión homolítica del grupo metoxicarbonilo (ruptura de un enlace químico con formación de dos radicales libres) acompañada de beta-eliminación de un hidrógeno para formar MMA y una cadena polimérica terminada en un doble enlace C=C. Esta última etapa es dominante con respecto a la ruptura aleatoria dentro de la cadena polimérica principal, por lo que se obtiene un residuo prácticamente nulo al final del experimento.

La estabilidad térmica de la resina R1 con diferentes cantidades de GNF se analizó mediante TGA. Los termogramas TGA de la figura 47 muestran la variación de la pérdida de peso en función de la temperatura para las muestras de resina R1 con cantidades de GNF comprendidas entre 0 y 5% en peso.

La resina autopolimerizable R1 comienza a descomponer a 167°C (Tabla 9). Cuando se añade una cantidad de GNF igual o menor al 1% en peso, la temperatura de inicio de la descomposición aumenta, siendo este aumento más significativo cuando se añade un 0,33% en peso de GNF. Por tanto, a bajas cantidades de GNF, la estabilidad térmica de la resina R1 aumenta.



**Figura 47. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para los materiales de la resina R1 con diferentes cantidades de GNF. Experimentos de TGA.**

**Tabla 9. Temperaturas y pérdidas de peso de las principales descomposiciones de los materiales de resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de TGA.**

GNF (%)	Temperatura (°C)				Pérdida de peso (%)				Residuo
	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	Int.1	Int. 2	Int. 3	Int. 4	
0	167	228	286	379	3	5	92	0	0 (0,24)
0,12	190	240	291	379	3	4	93	0	0 (0,27)
0,33	204	232	290	384	3	5	91	<1	0 (0,32)
0,49	182	226	288	380	4	5	89	1	1 (0,77)
0,71	194	219	300	374	4	5	90	0	1 (1,19)
1,01	197	225	300	384	4	5	90	0	1 (1,19)
3,00	165	227	291	375	4	4	88	<1	3 (3,41)
5,00	177	220	288	373	4	4	85	<1	6 (6,22)

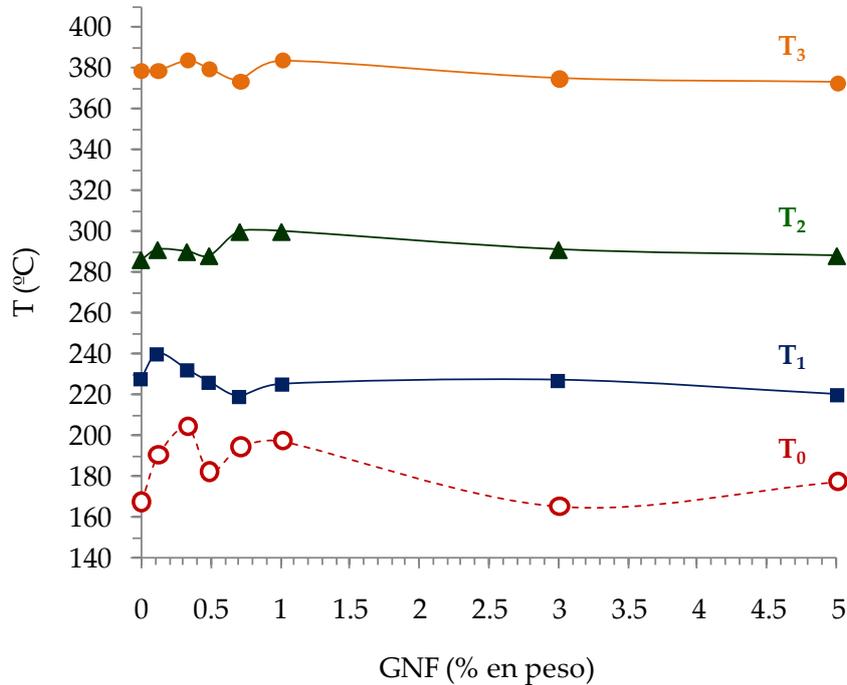
T<sub>0</sub>: temperatura de inicio de la descomposición (1% de pérdida de peso).

T<sub>1-3</sub>: temperaturas de máxima velocidad de descomposición de los intervalos 1, 2 y 3.

Por otro lado, se observan las tres descomposiciones principales de la resina R1 sin GNF con temperaturas de máxima velocidad de descomposición a 228, 286 y 379°C, atribuibles a las tres descomposiciones del PMMA descritas en la literatura.

Al añadir GNF a la resina R1, las temperaturas de máxima velocidad de descomposición se modifican (Figura 48). Así, las temperaturas de descomposición T<sub>0</sub>, T<sub>1</sub> y T<sub>3</sub> aumentan al adicionar hasta 0,33% GNF, mientras que para cantidades de GNF mayores de 0,5-1% de GNF las temperaturas T<sub>0</sub> y T<sub>1</sub> disminuyen y las temperaturas T<sub>2</sub> y T<sub>3</sub> aumentan.

Estas variaciones concuerdan aceptablemente con el grado de dispersión de las GNFs en la matriz acrílica. Por otra parte, el aumento del porcentaje de residuo corresponde a las nanofibras de grafeno, ya que las pérdidas de peso producidas corresponden aproximadamente al contenido de GNF que se ha añadido (expresado en % entre paréntesis en la tabla 9).



**Figura 48.** Variación de la temperatura de inicio de descomposición (T<sub>0</sub>) y de las temperaturas de máxima velocidad de descomposición en las descomposiciones 1, 2 y 3 de la resina R1 en función del contenido en GNF.

La adición de GNF también afecta a la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y al grado de polimerización de la resina R1, lo que se ha evidenciado mediante experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Durante el primer DSC barrido de calentamiento aparece un proceso exotérmico entre 60 y 150°C que se debe a una post-polimerización de monómero residual, calculándose la entalpía asociada a dicho proceso (entalpía de post-polimerización) para cuantificar el grado de conversión de polimerización de la resina R1. En la figura 49 se comparan los termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de la resina R1 con distintas cantidades de GNF y en la tabla 10 se incluye la entalpía de post-polimerización ( $\Delta H$ ), en Julios por gramo de muestra, calculada a partir de dichas curvas.

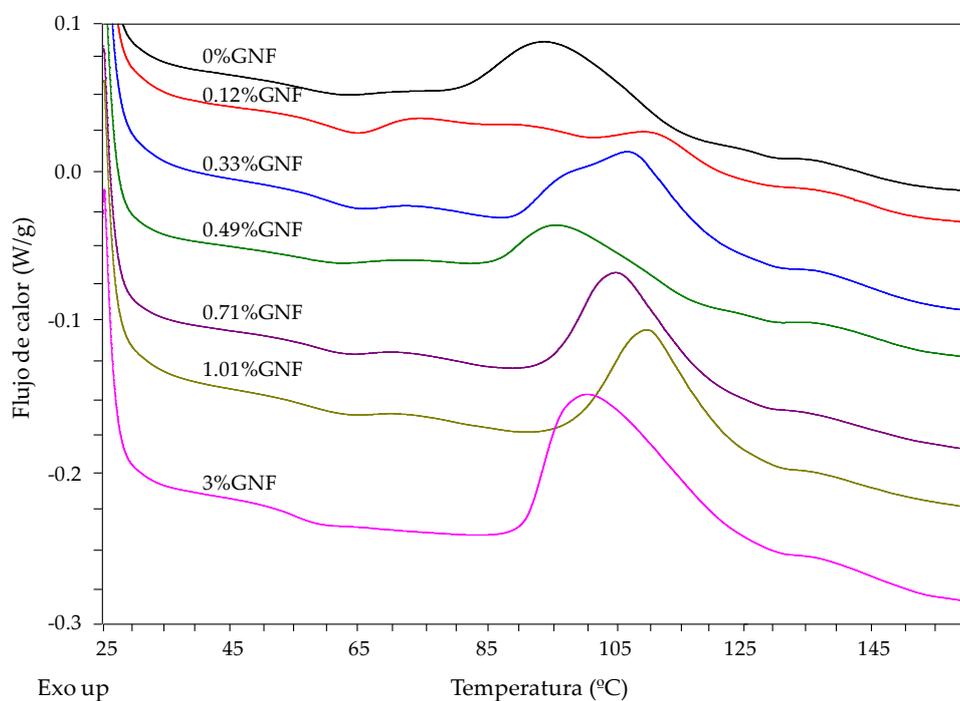


Figura 49. Termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de la resina R1 con distintas cantidades de GNF.

Tabla 10. Entalpía de post-polimerización de la resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DSC (primer barrido de calentamiento).

GNF (% en peso)	$\Delta H$ (J/g)
0	19
0,12	15
0,33	22
0,49	17
0,71	20
1,01	20
3	34

Los termogramas DSC de la figura 49 muestran el inicio de la transición vítrea alrededor de 50°C y, antes de que se complete, aparece un proceso de post-polimerización.

Esta post-polimerización supone una entalpía de polimerización de 19 J/g en la resina R1 sin grafeno. Cuando se añade 0,12 o 0,49% en peso de GNF a la resina R1, la entalpía de polimerización residual disminuye, mientras que la adición de cantidades de GNF elevadas (3% en peso) dificulta la polimerización de la resina R1, dando lugar a una mayor entalpía de post-polimerización.

Por otra parte, en general la temperatura de post-polimerización de la resina R1 en el máximo de los termogramas DSC de la figura 49 disminuye al adicionar GNF, salvo cuando se adiciona 3% de GNF. Sin embargo, la adición de 0,12% de GNF genera dos picos de post-polimerización a menor y mayor temperatura respectivamente que el del pico de la resina R1, indicando la existencia de dos estructuras distintas.

Dado que las nanofibras de grafeno son buenos conductores térmicos y que el proceso de post-polimerización de la resina R1 necesita un aporte de calor para completarse, se esperaría que la adición de las GNF diera lugar a una mayor conversión de polimerización de la resina acrílica.

Sin embargo, los resultados de DSC y TEM, parece ser que la entalpía de post-polimerización depende del grado de dispersión de las nanofibras en la matriz de resina R1 ya que sólo en los casos en que esta dispersión es óptima (0,12 y 0,49% en peso de GNF añadido), el grado de conversión es mayor que el de la resina R1 sin GNF.

A partir del segundo DSC barrido de calentamiento se determinaron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los materiales de resina R1 sin y con GNF. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica en los materiales amorfos.

Este tipo de materiales son sólidos por debajo de su  $T_g$  y se vuelven blandos y elásticos por encima de la misma.

Por debajo de la  $T_g$  las cadenas de polímero no poseen suficiente energía para reordenarse o rotar sobre sí mismos, de ahí que se comporten como un vidrio frágil. Cuando se calientan, se produce un incremento gradual de volumen y energía hasta alcanzar la  $T_g$ , momento en el cual las cadenas se vuelven móviles y el polímero se vuelve más plástico o cauchoso. Si se sigue aumentando la temperatura, el polímero funde.

En el contexto de los materiales dentales, sobre todo los utilizados para la fabricación de bases de dentaduras, la determinación de la  $T_g$  es importante debido a su relación con las condiciones de modelado.

Una elevada  $T_g$  es recomendable para evitar cambios dimensionales debido a fluencia; una  $T_g$  baja conlleva a la formación de pequeñas tensiones internas que pueden influir en el curado del material, dando lugar a altos valores de monómero residual (99).

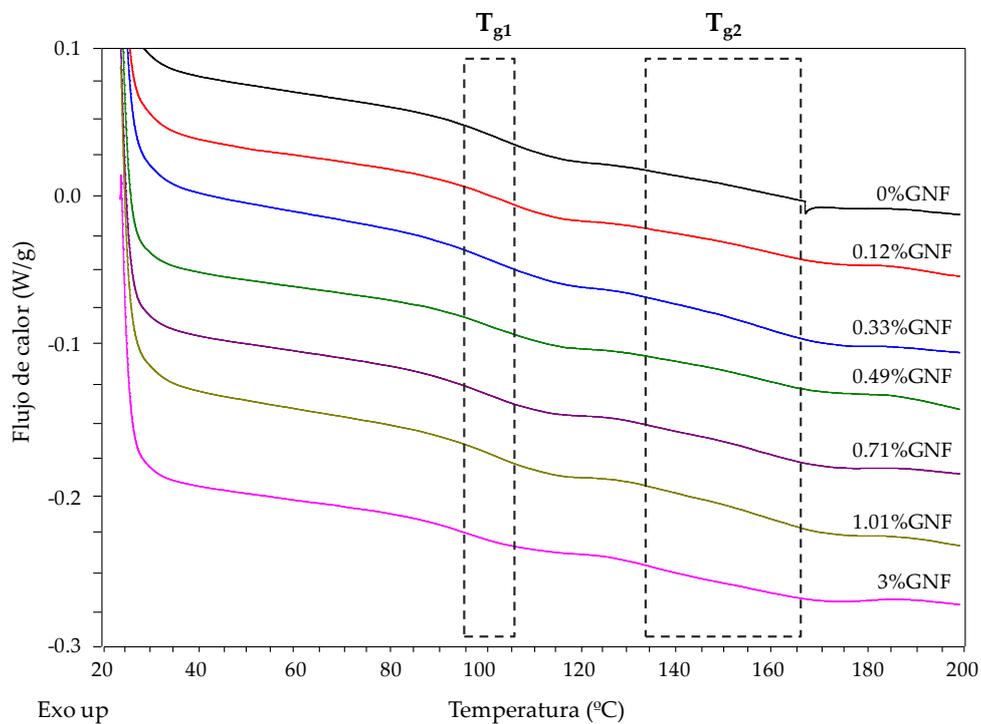
Varios factores relacionados con la estructura química del polímero afectan a la  $T_g$ , como son la tacticidad, el grado de enmarañamiento y la presencia de sustituyentes. Así, el PMMA isotáctico posee una  $T_g$  baja ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ), el atáctico una  $T_g$  intermedia ( $105^\circ\text{C}$ ) y el sindiotáctico muestra la mayor  $T_g$  ( $160^\circ\text{C}$ ).

En la resina R1 sin GNF aparecen dos transiciones vítreas (Figura 50 y tabla 11).

La primera transición vítrea ( $T_{g1}$ ) aparece a  $103^\circ\text{C}$ , indicando que existe PMMA atáctico, y se mantiene aproximadamente igual ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ) al añadir cantidades de GNF inferiores al 1,01% en peso. Esta  $T_g$  se desplaza a menor temperatura cuando aumenta el contenido en GNF al 3% en peso.

En la tabla 11 se muestra que los mayores cambios corresponden a la segunda transición vítrea ( $T_{g2}$ ) de la resina R1 que se debe al PMMA sindiotáctico.

La Tg2 de la resina R1 aparece 6°C antes cuando se añade 0,12 o 0,33% en peso de GNF. Al adicionar cantidades de GNF entre 0,49 y 1,01% en peso, la Tg2 aparece 11°C antes. Finalmente, cuando la cantidad de GNF es 3% en peso, la Tg2 aparece 32°C antes. En consecuencia, la adición de GNF disminuye la Tg2 de la resina R1 indicando que se intercala entre las cadenas de PMMA sindiotáctico, facilitando el movimiento de las mismas a menor temperatura, tanto más cuanto mayor cantidad de GNF se añade.



**Figura 50. Termogramas DSC correspondientes al segundo barrido de calentamiento de la resina R1 con distintas cantidades de GNF.**

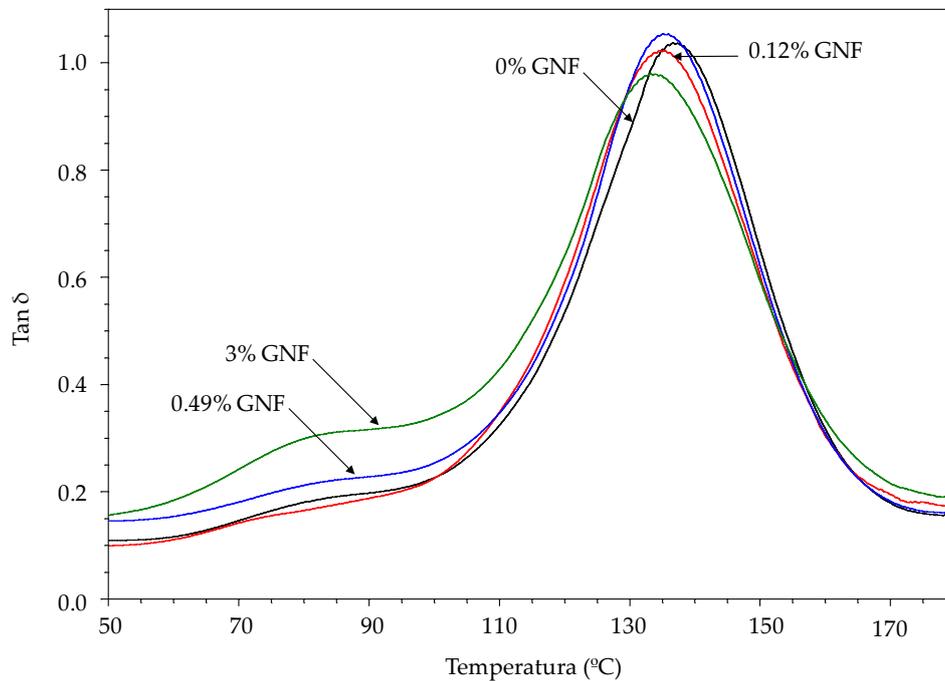
**Tabla 11. Temperaturas de transición vítrea de la resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DSC (segundo barrido de calentamiento).**

GNF (% en peso)	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)
0	103	166
0,12	105	160
0,33	100	160
0,49	100	155
0,71	98	155
1,01	103	155
3	94	134

La temperatura de transición vítrea también se puede calcular a partir de experimentos de análisis dinámico termo-mecánicos. Esta técnica permite calcular el módulo elástico o de almacenamiento ( $E'$ ), el módulo viscoso o módulo de pérdidas ( $E''$ ) y la tangente delta o factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ).

Las curvas de variación de tangente delta en función de la temperatura reflejan los cambios en los movimientos de las cadenas poliméricas a nivel molecular, y el pico de tangente delta máxima muestra el inicio del movimiento segmentario de las cadenas poliméricas (es decir se relacionan con la transición vítrea del polímero) y por tanto la temperatura a la que aparece se corresponde con la Tg del polímero.

La variación de la tangente delta con la temperatura para los materiales de resina R1 sin y con GNF se muestra en la figura 51. En todos los materiales aparece una relajación estructural principal en torno a 140°C (Tg) y otra secundaria en torno a 80°C. La relajación a menor temperatura se debe a la post-polimerización de la resina R1, mientras que la relajación a mayor temperatura es debida al PMMA.



**Figura 51. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para la resina R1 con distintas cantidades de GNF.**

En la tabla 12 se incluyen los valores de máximo de tangente delta correspondientes a la relajación estructural principal (el máximo de la relajación secundaria no pudo determinarse).

La Tg calculada por DMTA disminuye 2°C al añadir pequeñas cantidades de GNF, manteniéndose prácticamente invariable para cantidades de GNF entre 0,71 y 1,01% en peso. Un desplazamiento de la Tg a mayores temperaturas indica un mayor entrecruzamiento pues el movimiento de las cadenas se restringe (86).

Tanto los resultados de DSC como los de DMTA indican que la adición de pequeñas cantidades (0,12-1,01% en peso) de GNF a la resina R1 desplaza la Tg a menores temperaturas, evidenciando un menor grado de entrecruzamiento y/o un efecto plastificante de las nanofibras en la matriz acrílica.

Al añadir mayor cantidad de nanofibras de grafeno (3 y 5% en peso), tanto las propiedades térmicas como las mecánicas disminuyen, de acuerdo con el menor valor de la Tg.

**Tabla 12. Temperatura de máximo de tangente delta (Tg) y máximo de tangente delta para la resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.**

GNF (% en	T <sub>g</sub> (°C)	Máx. Tan Delta
0	137	1,04
0,12	135	1,02
0,33	135	1,04
0,49	135	1,05
0,71	137	1,03
1,01	138	1,02
3	133	0,98
5	135	0,93

Un ensanchamiento del pico de tangente delta puede indicar un aumento de la separación de fases (matriz polimérica y refuerzo de nanofibras), mientras que la altura del pico de tangente delta puede asociarse a las interacciones polímero-GNF.

Zeng et al. (63) analizaron la variación de las propiedades dinamo-termomecánicas de PMMA al añadirle nanofibras o nanotubos de carbono, mostrando que la movilidad molecular del polímero se restringía, lo que se asociaba a una disminución de la altura del máximo en el pico de tan delta.

En los materiales de resina R1 con GNF, cuando la proporción de GNF que se adiciona es igual o mayor al 3% en peso, se observa una mayor separación de fases (ensanchamiento de la curva de tangente delta) y una menor movilidad molecular (menor valor de máximo de tangente delta) respecto a la resina R1 sin GNF.

Por otro lado, las mejores propiedades mecánicas para todos los materiales se obtienen por debajo de los 115°C, ya que para estas temperaturas el valor de la tangente delta es inferior a 0,5 (lo que indica un dominio de la componente elástica o de sólido del material).

Por tanto, el valor del máximo de tangente delta (Tabla 12) disminuye al adicionar las mayores cantidades de GNF, indicando que se restringe la movilidad de las cadenas poliméricas debido a que se producen interacciones entre la superficie de las GNFs y la matriz acrílica.

Mediante experimentos de DMTA también se estudió la variación del módulo elástico con la temperatura para los materiales de resina R1 sin y con GNF (Figura 52). La resina R1 sin GNF muestra un valor de módulo constante al aumentar la temperatura (zona vítrea) seguido de un descenso suave debido al inicio de la transición vítrea y, antes que se complete, se produce un aumento del módulo elástico debido a la post-polimerización térmica. Posteriormente, al aumentar la temperatura se produce un marcado descenso del módulo elástico debido a la finalización de la transición vítrea seguido del inicio de la meseta cauchosa. La adición de GNF no cambia estos procesos, pero al adicionar cantidades de GNF menores o iguales al 0,33% en peso, el módulo elástico a 37°C disminuye respecto al de la resina R1 sin GNF (Tabla 13). La adición de un 0,49% en peso de GNF, en cambio, aumenta el módulo elástico de la resina autopolimizable R1 en todo el intervalo de temperaturas estudiado, siendo el módulo elástico a 37°C un 69% mayor que el de la resina sin GNF. A temperaturas por encima de los 180°C la resina comienza a descomponer, por lo que no se observa la típica subida de módulos que experimentan los materiales poliméricos termoestables. Al aumentar la cantidad de GNF por encima del 1% en peso se produce un descenso del módulo elástico y se acentúa el proceso de post-polimerización, lo que indica un deterioro de propiedades mecánicas debido a la existencia de aglomerados de GNF en la matriz polimérica. En la tabla 13 se muestran los valores de módulo elástico a 37°C obtenidos a partir de las curvas de variación de  $E'$  con la temperatura, y se muestra el marcado descenso del  $E'$  cuando se adiciona 3 y 5% en peso de GNF a la resina R1.

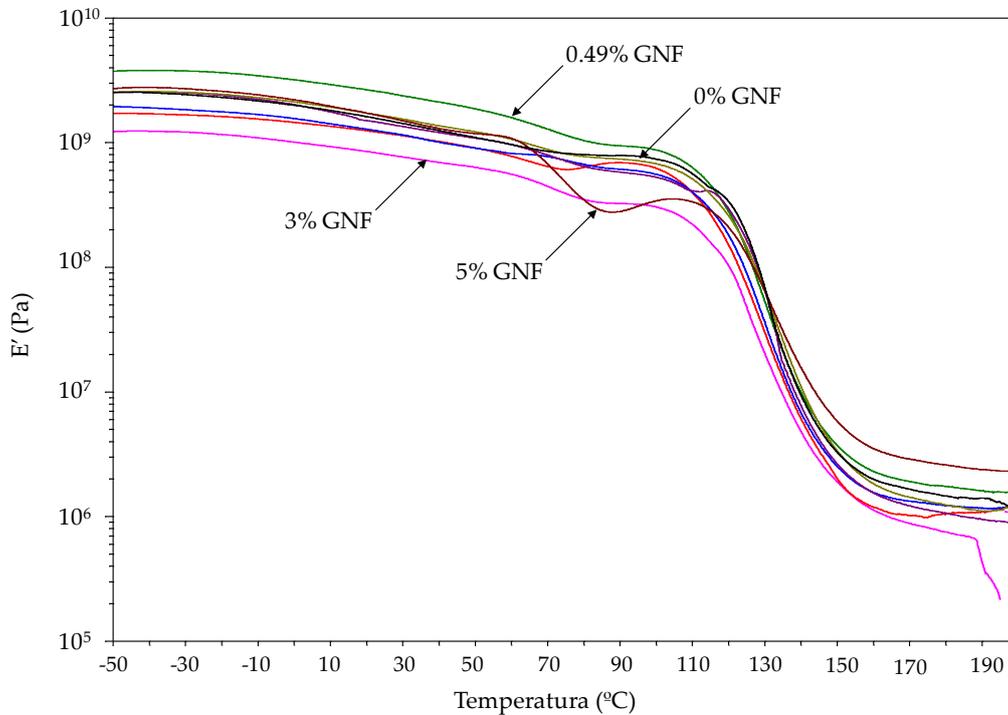


Figura 52. Variación del módulo elástico ( $E'$ ) frente a la temperatura para los materiales de resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.

Tabla 13. Módulo elástico ( $E'$ ) a 37°C para los materiales de resina R1 sin y con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.

GNF (% en peso)	$E'$ a 37°C (MPa)
0	1294
0,12	1052
0,33	1042
0,49	2181
0,71	1241
1,01	1415
3	715
5	1345

El PMMA es el material por excelencia para la fabricación de bases de dentadura. Sin embargo, una de las principales causas de fractura en este tipo de prótesis se debe a la baja resistencia al impacto y a la baja resistencia transversal.

Es común observar bases de dentaduras fracturadas por la mitad lo que se ocasiona por la deformación cíclica de la base de dentadura durante su uso que da lugar a un fallo por fatiga derivado de la iniciación y propagación de grietas.

Comparados con los materiales poliméricos convencionales, los polímeros reforzados con fibras poseen un mayor módulo y resistencia gracias a la distribución de tensiones entre las fibras que son capaces de soportar estas tensiones sin sufrir prácticamente deformación (100).

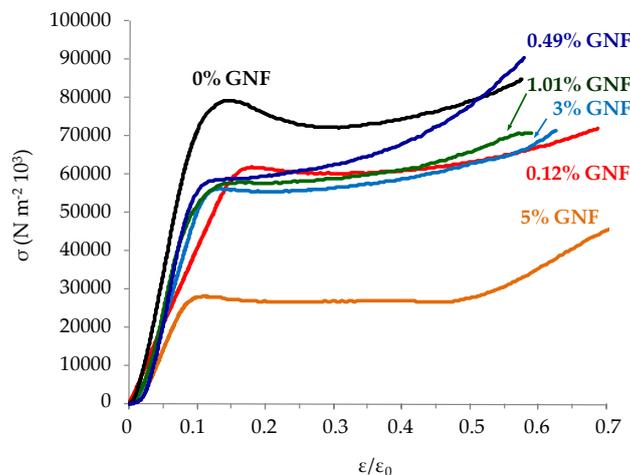
La interacción entre el nanoreforzo y la matriz polimérica es uno de los aspectos críticos que explican el aumento de propiedades mecánicas en un material compuesto, ya que cuanto mayor sea la fuerza de estas interacciones, mejores propiedades se obtendrán. Estas interacciones también son críticas en las extraordinarias propiedades del reforzo a nivel macroscópico (59). Entre los diferentes mecanismos de mejora de la tenacidad de la matriz polimérica por adición de nanomateriales se ha mostrado que existen dos que se relacionan con las interacciones matriz-refuerzo:

-Desviación de grieta: cuando la grieta se aproxima a una nanopartícula se produce una desviación de la misma, lo que requiere una buena unión de la misma a la matriz polimérica.

-“*Crack bridging*”: las nanopartículas crean un puente en las nano y microfracturas, lo que se facilita usando nanopartículas con alta relación de aspecto (relación longitud/diámetro de las nanopartículas).

En este estudio se ha evaluado la resistencia mecánica de los materiales de resina R1 con distintas cantidades de GNF mediante ensayos de compresión de pilares cilíndricos macizos preparados con los mismos. La carga máxima aplicada sobre los pilares fue 5 kN y se promediaron los resultados obtenidos para cuatro pilares por muestra. En la figura 53 se muestran las curvas de tensión en función de la deformación de los materiales de resina R1 sin y con GNF.

Todas las curvas muestran una parte inicial lineal correspondiente al comportamiento elástico del material seguida del punto de fluencia (marcado como un pico) seguido a su vez de la deformación plástica del material que se muestra como un ligero aumento de la tensión en un amplio rango de deformaciones.



**Figura 53. Curva de tensión ( $\sigma$ ) en función de la deformación ( $\epsilon$ ) para los materiales de resina R1 con distintas cantidades de GNF.**

A partir de las curvas de tensión en función de la deformación se calculó el límite elástico. Como se muestra en la figura 54, el límite elástico de la resina R1 disminuye al añadir GNF.

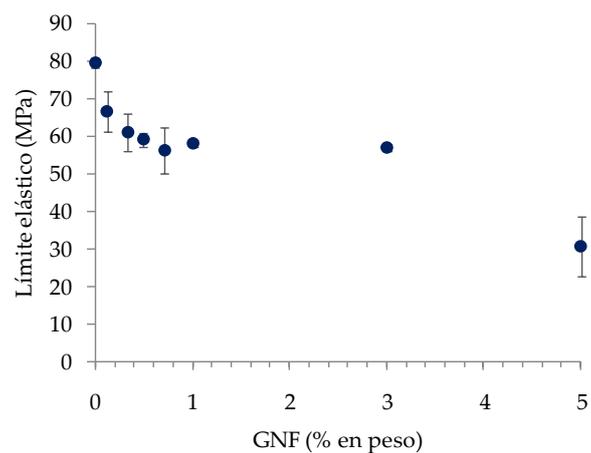
Esto significa que la resina R1 pasa de deformarse de forma elástica a deformarse de forma plástica bajo menores esfuerzos mecánicos cuando se añade GNF como refuerzo.

Cuando se añade 5% en peso de GNF se produce una fuerte caída del límite elástico debido a la pérdida de cohesión de la resina R1. Esto concuerda con el ensanchamiento de las curvas de tangente delta en función de la temperatura observadas para los materiales de resina R1 con 3 y 5% en peso de GNF que muestran una mayor separación de fases.

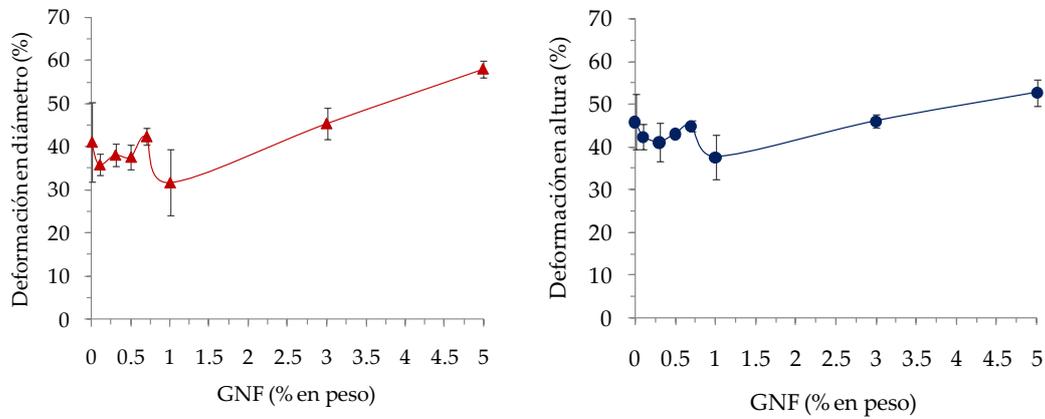
Por otra parte, la adición de 0,12% de GNF da lugar a una mayor elongación de la resina R1, y al adicionar mayores cantidades de GNF hasta 3% en peso se produce una mayor deformación al aumentar la deformación.

Se siguió el cambio dimensional de los pilares de materiales de resina R1 sin y con GNF tras realizar el ensayo de compresión, midiendo tanto los cambios en el diámetro como en la altura de los pilares al inicio y final del ensayo.

En la figura 55 se representa dicha variación en términos porcentuales. Al adicionar cantidades de GNF iguales o menores al 1% en peso se observa una deformación similar a la de la resina R1 sin GNF, pero añadiendo cantidades de GNF mayores (3 y 5%) no sólo la deformación aumenta, sino que se forman y propagan una gran cantidad de grietas.



**Figura 54. Variación del límite elástico de la resina R1 en función de la cantidad de GNF. Ensayos de compresión.**



**Figura 55. Variación porcentual del diámetro (izq.) y la altura (der.) de los pilares de materiales de resina R1 sin y con GNF tras realizar los ensayos de compresión.**

En la figura 56 se muestra el aspecto de los pilares de resina R1 sin y con GNF tras ser ensayados en ensayos de compresión. Además de la formación de grietas para cantidades de GNF mayores del 1,01% en peso, se observa una mayor rugosidad superficial en los pilares con elevado contenido en GNF (3 y 5% en peso).



**Figura 56. Aspecto de los pilares de materiales de resina R1 sin y con distintas cantidades de GNF tras realizar los ensayos de compresión.**

La adición de pequeñas cantidades de nanofibras de grafeno a la resina acrílica autopolimerizable R1 puede mejorar sus propiedades mecánicas. Cantidades menores o iguales al 0,49% en peso de GNF se dispersan eficazmente en la resina acrílica autopolimerizable R1 y aumentan el grado de polimerización de la misma.

La temperatura de transición vítrea disminuye al adicionar las nanofibras de grafeno a la resina R1, indicando la intercalación de las mismas entre las cadenas del polímero acrílico (efecto plastificante). Esto también ocasiona una disminución del límite elástico de la resina acrílica, imparte tenacidad y permite aplicar esfuerzos mecánicos de compresión sin que aparezcan grietas.

El mejor balance de propiedades (mayor módulo elástico, mayor tenacidad, mayor grado de conversión durante la polimerización, menor porcentaje de agrietamiento) se obtiene al añadir 0,5% en peso de nanofibras de grafeno a la resina acrílica autopolimerizable R1. Con cantidades de GNF mayores al 3% en peso, no sólo empeora la procesabilidad de la resina R1, sino también el acabado final y las propiedades mecánicas.

## **2. Influencia de la adición de grafeno a diferentes resinas acrílicas autopolimerizables**

Las resinas acrílicas utilizadas en odontología para la fabricación de bases de dentaduras difieren en composición y en el método general de polimerización necesario para alcanzar las propiedades finales de las mismas, pudiendo ser autopolimerizables, termopolimerizables o fotopolimerizables. Incluso dentro de un mismo tipo de resina, el tipo de aditivos incorporado puede modificar no sólo las condiciones específicas de polimerización, sino también el tiempo de trabajo, el modo de aplicación y el acabado superficial de la misma, además de sus propiedades mecánicas.

En este trabajo se ha estudiado el efecto de añadir distintas cantidades de nanofibras de grafeno a tres resinas autopolimerizables comerciales distintas denominadas R1, R2 y R3. Las tres resinas se presentan en forma de polvo (polímero) y líquido (monómero).

La resina denominada R1 consiste en una resina en base a metacrilato de metilo, que posee un catalizador libre de amina terciaria y cadmio y está indicada para la terminación de esqueléticos, rebases de prótesis completas o parciales, prótesis provisionales o composturas.

A pesar de tratarse de una resina autopolimerizable, una vez preparada, debe ser sometida a un proceso de polimerización bajo condiciones de presión y temperatura controladas para alcanzar una completa polimerización.

La resina denominada R2 también es una resina en base a metacrilato de metilo, pero a diferencia de la anterior, está indicada para ser procesada mediante la técnica de “sal y pimienta” no necesitando un proceso de polimerización posterior bajo presión y temperatura. Se utiliza para el modelado de piezas secundarias en ataches o coronas de todo tipo, para la unión de las piezas sin tensión, la creación de muñones falsos y el modelado de cofias sobre escayolas.

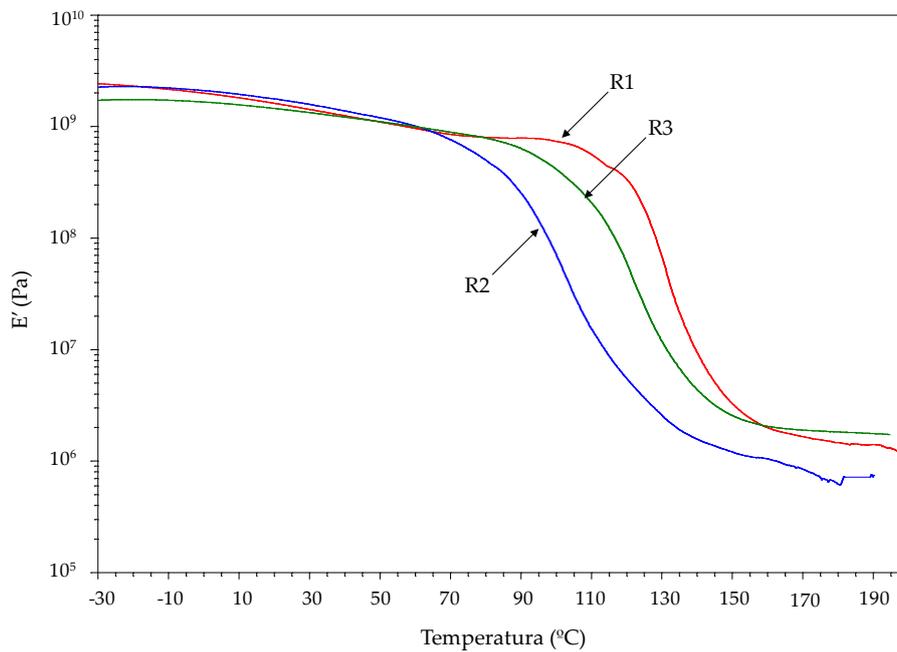
La resina denominada R3 es una resina autopolimerizable en base a metacrilato de metilo, libre de cadmio, indicada para la fabricación de prótesis temporales, que puede aunque no necesariamente debe polimerizarse bajo presión y temperatura.

La resina R2 posee un mayor grado de polimerización que las resinas R1 y R3, como lo demuestra la menor entalpía de post-polimerización obtenida en los experimentos de calorimetría diferencial de barrido de las mismas (Tabla 14). Esto puede deberse al método de polimerización por la técnica de “sal y pimienta”. La resina R2 también posee una Tg menor que las otras resinas, pasando del estado vítreo al cauchoso antes (Figuras 57 y 58), y muestra un pico de tangente delta más ancho, indicativo de una mayor separación de fases.

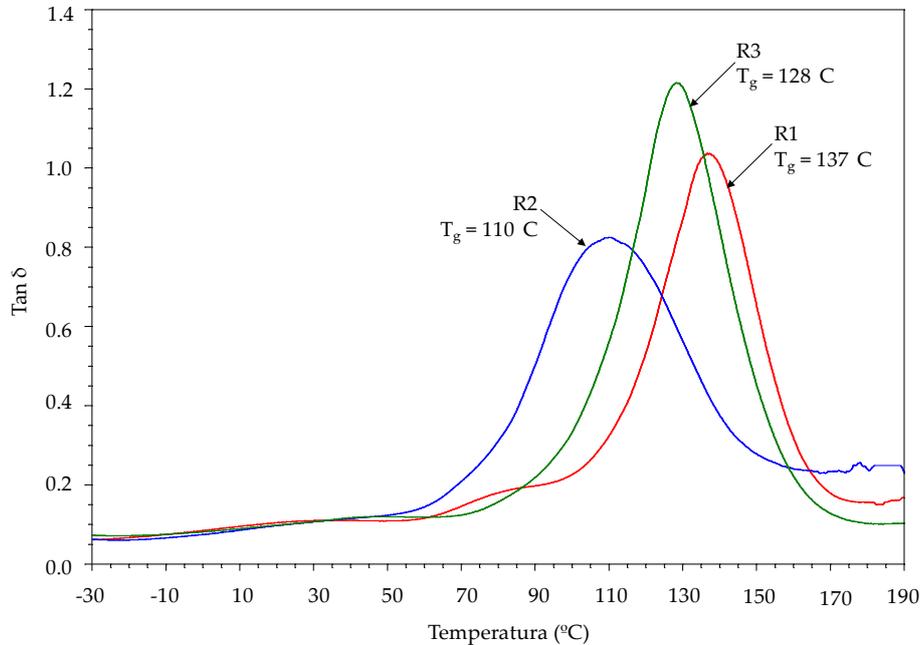
Por otro lado, las resinas R1 y R3 poseen una mayor estabilidad térmica que la resina R2, como lo indica la mayor Tg y la mayor temperatura de inicio de descomposición térmica de las mismas (Tabla 14).

**Tabla 14. Entalpías de post-polimerización (experimentos de DSC), temperaturas de inicio de descomposición térmica en atmósfera inerte (experimentos de TGA) y módulo elástico a 37°C (experimentos de DMTA) para las resinas R1, R2 y R3.**

Resina	$\Delta H_{POL.RES.}$ (J/g)	T <sub>0</sub> (°C)	E' a 37°C (MPa)
R1	19	167	1294
R2	3	187	1439
R3	12	180	683



**Figura 57. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables R1, R2 y R3. Experimentos de DMTA.**



**Figura 58. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables R1, R2 y R3. Experimentos de DMTA.**

A las tres resinas autopolimerizables se les añadieron diferentes cantidades de nanofibras de grafeno (0,1-0,2% en peso, 0,5% en peso y 0,8-1% en peso). En la tabla 15 se resumen las formulaciones estudiadas.

La distribución de las distintas cantidades de nanofibras de grafeno en las resinas R1, R2 y R3 se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la resina R1 se obtiene una buena dispersión de las nanofibras de grafeno que, a pesar de formar agregados, se mantienen por lo general separadas las unas de las otras dentro de los mismos (Figura 59) sobre todo cuando se adicionan cantidades bajas de GNF (0,1-0,5% en peso).

Al aumentar la cantidad de nanofibras añadidas (1% en peso), los agregados aumentan considerablemente de tamaño y se observa una mayor aglomeración de nanofibras cortas alrededor de las nanofibras largas.

**Tabla 15. Composición de las muestras de resina R1, R2 y R3 con nanofibras de grafeno.**

Nomenclatura	Resina	GNF %	Monómero %	Polímero %
R1	R1	0,00	38,51	61,49
R1_0,1	R1	0,12	37,42	62,46
R1_0,5	R1	0,49	38,00	61,51
R1_1	R1	1,01	37,62	61,37
R2	R2	0,00	25,46	74,54
R2_0,2	R2	0,21	17,31	82,48
R2_0,5	R2	0,46	15,41	84,13
R2_0,8	R2	0,80	20,99	78,21
R3	R3	0,00	35,35	64,65
R3_0,1	R3	0,10	33,54	66,36
R3_0,5	R3	0,51	33,68	65,81
R3_1	R3	1,01	33,50	65,49

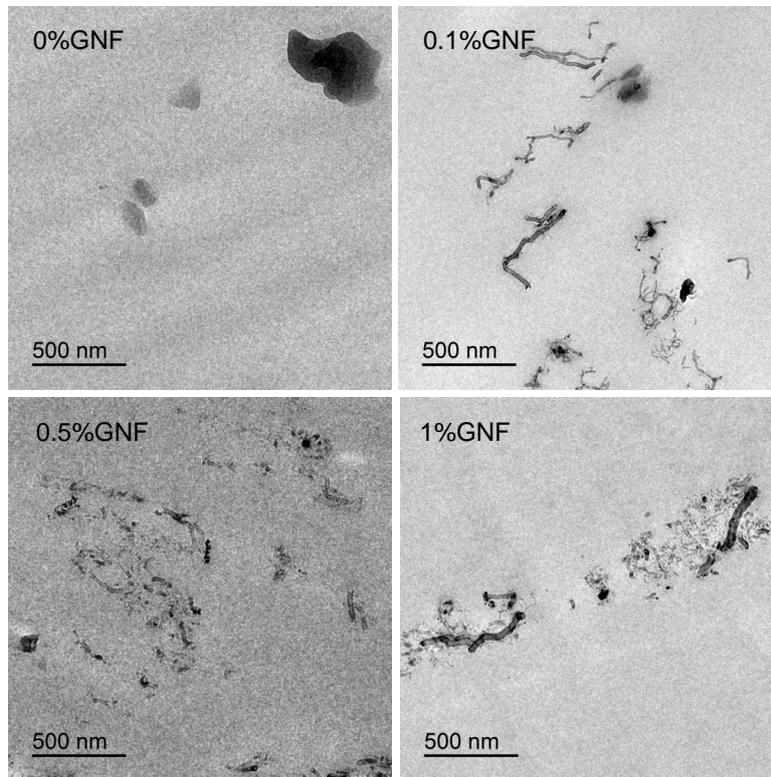
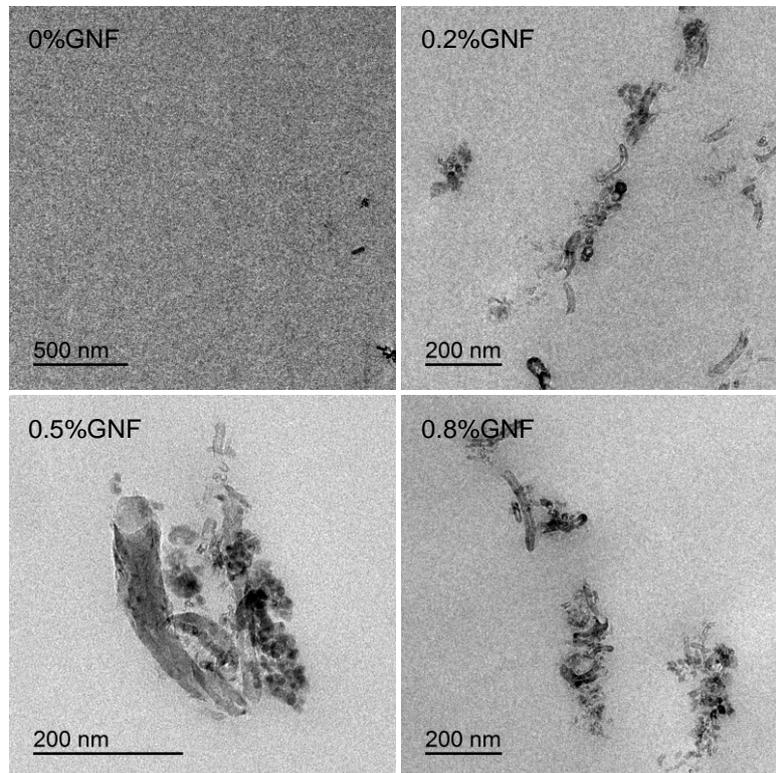


Figura 59. Micrografías TEM de la resina R1 con distintas cantidades de GNF.

En la figura 60 se muestran las micrografías TEM de la resina R2 sin GNF y con 0,2, 0,5 y 0,8% en peso de GNF. En este caso también se observa que la adición de pequeñas cantidades de GNF genera una buena distribución de los agregados dentro de la matriz polimérica.

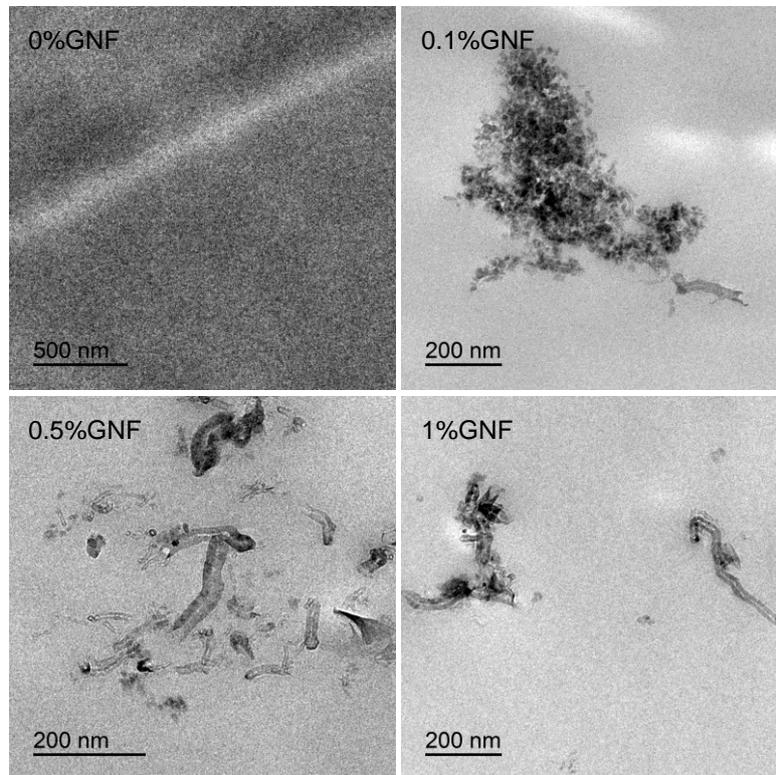
Sin embargo, la separación de las nanofibras dentro de dichos agregados es mucho menor que en la resina R1. Los agregados son de mayor tamaño y las nanofibras se encuentran tanto más juntas cuanto mayor es la proporción de GNF añadida a la resina R2.



**Figura 60. Micrografías TEM de la resina R2 con distintas cantidades de GNF.**

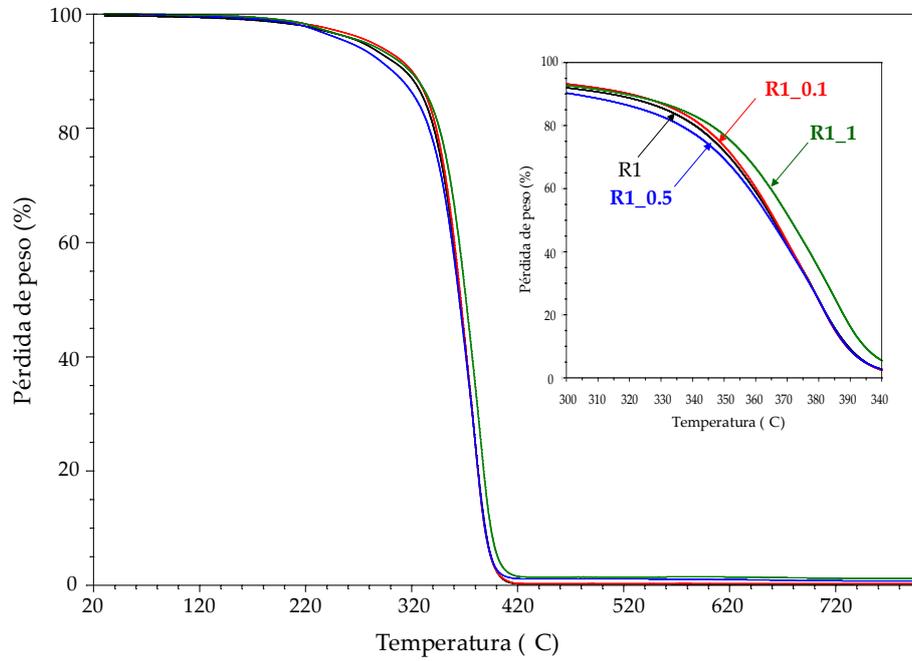
En la figura 61 se muestran las micrografías TEM de la resina R3 sin y con distintas cantidades de GNF. También en este caso existe una buena distribución de agregados de GNF en el seno de la matriz polimérica.

El tamaño de los agregados es mayor que los de la resina R1 pero menor que los de la resina R2. La dispersión de las nanofibras dentro de los agregados es menor que en las resinas R1 y R2. La mayor dispersión y homogeneidad de nanofibras en la resina R3 se consigue añadiendo 0,51% en peso de GNF.



**Figura 61. Micrografías TEM de la resina R3 con distintas cantidades de GNF.**

La descomposición térmica de las resinas acrílicas con distintas cantidades de GNF se estudió mediante análisis termogravimétrico. La variación de la pérdida de peso con la temperatura de las resinas R1, R2 y R3 sin y con GNF se muestra en la secuencia de figuras 62, 63 y 64 respectivamente.



**Figura 62. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para la resina R1 con diferentes cantidades de GNF. Experimentos de TGA.**

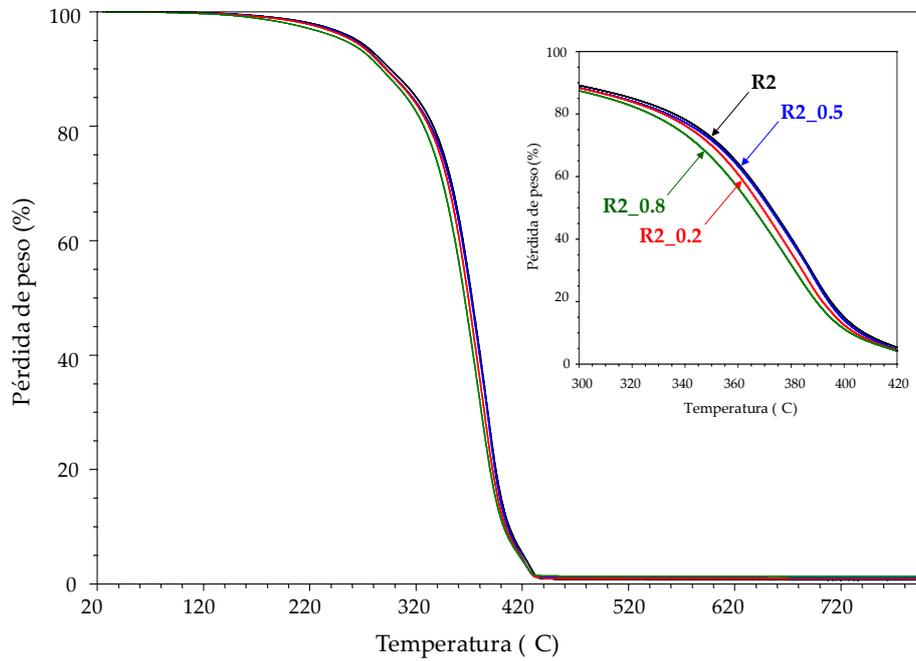


Figura 63. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para la resina R2 con diferentes cantidades de GNF. Experimentos de TGA.

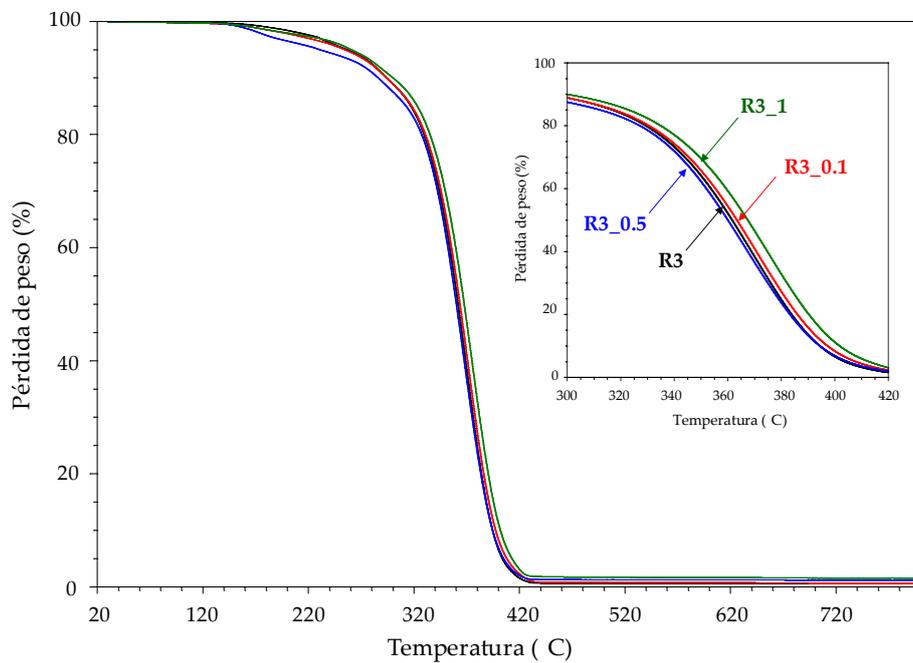


Figura 64. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para la resina R3 con diferentes cantidades de GNF. Experimentos de TGA.

Como se observa en la secuencia de figuras 62-64, la variación de la pérdida de peso en función de la temperatura de las resinas R1, R2, y R3 no se modifica sustancialmente al añadir GNF. Si se amplía el intervalo de temperaturas en el que se produce la transición vítrea, se observa que la adición de 0,8-1% en peso de GNF, tanto a la resina R1 como a la resina R3 cambian su estabilidad térmica en mayor medida que en la resina R2.

En la tabla 16 se muestra la temperatura de inicio del proceso de descomposición térmica y las temperaturas de máxima velocidad de descomposición para las resinas autopolimerizables en función del contenido en GNF añadido.

**Tabla 16. Temperatura de inicio de la descomposición (T<sub>0</sub>) y temperaturas de máxima velocidad de descomposición de las resinas con distintas cantidades de GNF. Experimentos de TGA.**

Material	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)
R1	167	-	228	286	379	-
R1_0,1	190	-	240	291	379	-
R1_0,5	182	-	226	288	380	-
R1_1	197	-	225	300	384	-
R2	187	-	-	283	387	428
R2_0,2	179	-	-	282	385	425
R2_0,5	183	-	-	283	388	425
R2_0,8	165	-	-	281	379	424
R3	180	-	232	286	368	-
R3_0,1	166	-	250	287	370	-
R3_0,5	156	172	228	285	367	-
R3_1	167	174	254	285	375	-

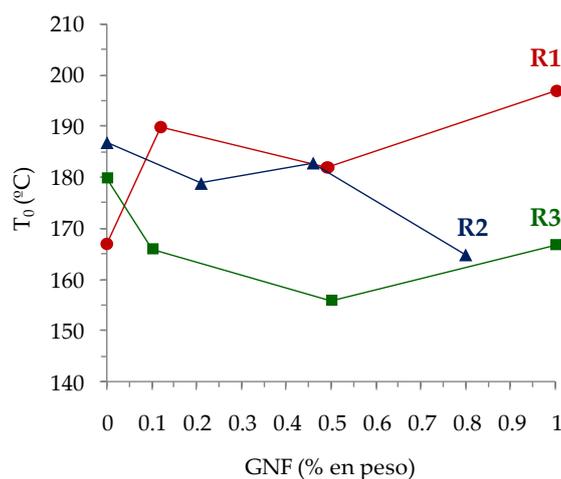
La figura 65 muestra que las propiedades térmicas de la resina R1 mejoran al añadir GNF ya que la descomposición se inicia a mayores temperaturas que en la resina sin GNF. En el caso de la resina R2, la adición de 0,1 o 0,5% en peso de GNF no varía prácticamente la temperatura de inicio de la descomposición pero con cantidades mayores (0,8% en peso) la resina comienza a descomponer 22°C antes que la resina sin GNF.

Por otra parte, la adición de GNF a la resina R3 disminuye su temperatura de descomposición, independientemente de la cantidad de GNF añadido.

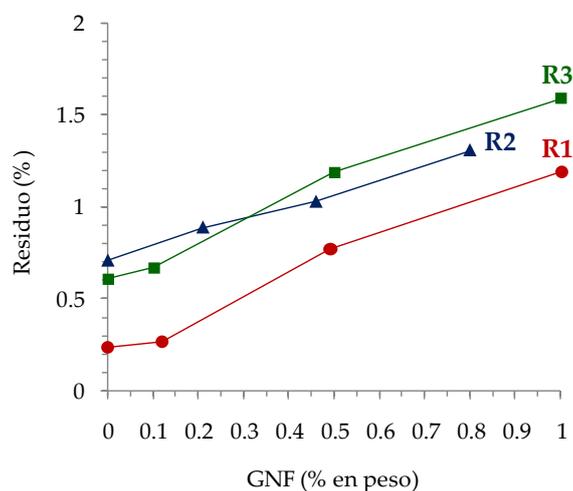
Tanto la resina R1 como la resina R3 muestran las tres descomposiciones principales mencionadas en la literatura para las resinas en base PMMA (94-97) correspondientes a la transferencia radicalaria en las terminaciones insaturadas (entre 170-275°C), escisiones de cadena de tipo cabeza-cabeza en enlaces H-H (entre 275-300°C) y ruptura homolítica para dar lugar a monómeros de MMA (entre 300-430°C).

La resina R2, en cambio, muestra dos descomposiciones a mayor temperatura similares a las observadas para las resinas R1 y R3, pero presenta una descomposición adicional entre 420 y 455°C que puede deberse a la presencia de algún aditivo.

Para las tres resinas, el residuo remanente tras el tratamiento térmico aumenta al hacerlo la cantidad de GNF que se adiciona, siendo mayor en general para las resinas R2 y R3 que para la resina R1 (Figura 66).



**Figura 65. Variación de la temperatura de inicio de la descomposición térmica de las resinas autopolimerizables en función del contenido de GNF. Experimentos de TGA.**



**Figura 66.** Variación de la proporción de residuo (% en peso total) de las resinas autopolimerizables en función de la cantidad de GNF. Experimentos de TGA.

Por otra parte, la figura 67 muestra que las temperaturas de máxima velocidad de descomposición de las resinas autopolimerizables no se modifican sustancialmente al añadir GNF. En la resina R3, con contenidos en GNF añadido iguales o mayores al 0,5% en peso, se observa una descomposición adicional a bajas temperaturas (174-175°C) que supone cerca del 4% de la pérdida de peso.

Tampoco varía de forma significativa la temperatura de transición vítrea de las resinas R1, R2 y R3 al añadir cantidades de GNF menores o iguales al 1% en peso. En la tabla 17 se muestran los valores de Tg de las resinas con distintas cantidades de GNF, calculadas a partir de experimentos de DMTA. Tanto para la resina R1, como para las resinas R2 y R3, la Tg no varía en más de 2°C al añadir GNF a la formulación.

En las figuras 68 y 69 se comparan las curvas de variación de la pérdida de peso en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables sin grafeno y con las cantidades óptimas de grafeno en cada caso respectivamente.

Se observa un comportamiento similar en ambos casos: una mayor velocidad de descomposición para la resina R1 con y sin GNF (evidenciada por una mayor pendiente en la curva); una mayor estabilidad térmica para la resina R2 con y sin GNF; y una menor estabilidad térmica para la resina R3 con y sin GNF.

**Tabla 17. Temperatura de transición vítrea y máximo de tangente delta para las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.**

Material	T <sub>g</sub> (°C)	tan δ
R1	137	1,03
R1_0,1	135	1,02
R1_0,5	135	1,05
R1_1	138	1,02
R2	110	0,82
R2_0,2	107	0,87
R2_0,5	107	0,83
R2_0,8	110	0,82
R3	137	0,77
R3_0,1	140	0,95
R3_0,5	135	0,77
R3_1	140	0,94

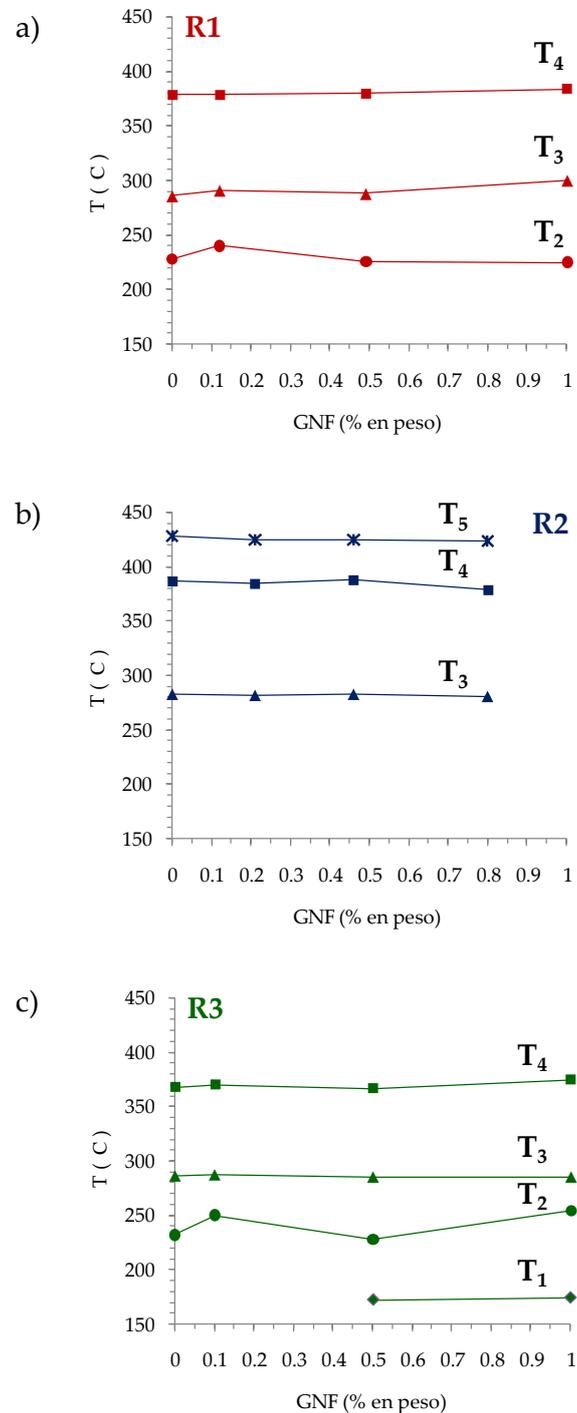


Figura 67. Variación de las temperaturas de máxima velocidad de descomposición térmica de las resinas R1 (a), R2 (b) y R3 (c) en función del contenido en GNF. Experimentos de TGA.

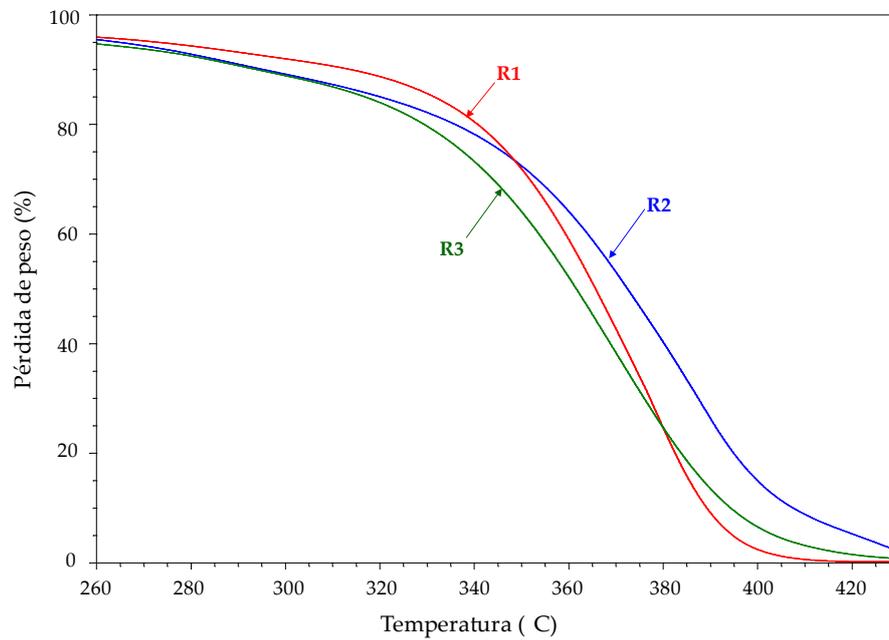


Figura 68. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para las resinas autopolimerizables. Experimentos de TGA.

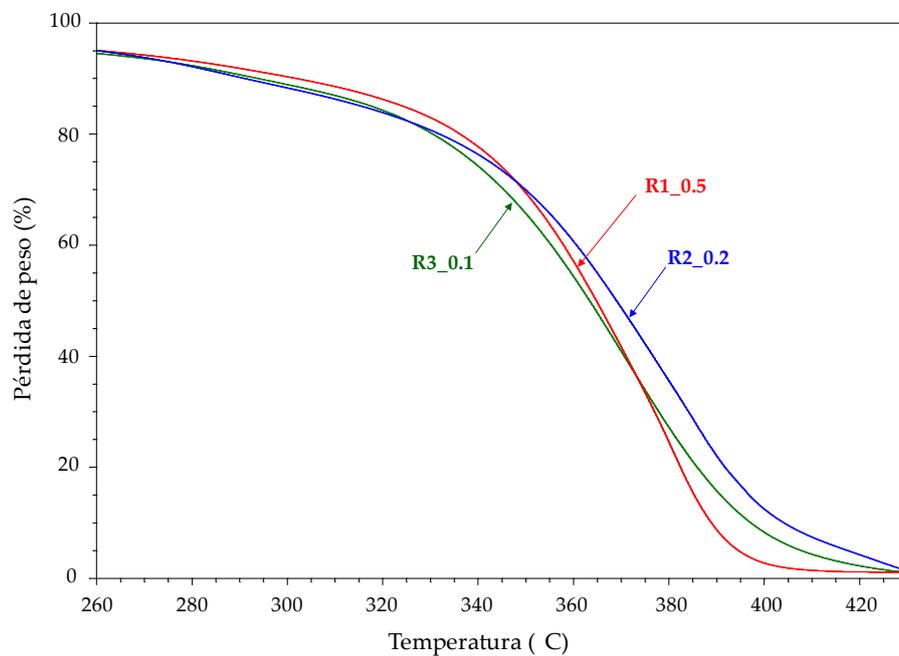


Figura 69. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para las resinas autopolimerizables con las cantidades óptimas de GNF. Experimentos de TGA.

En la figura 70 se muestra la curva de variación de tangente delta en función de la temperatura para la resina R3 con distintas cantidades de GNF.

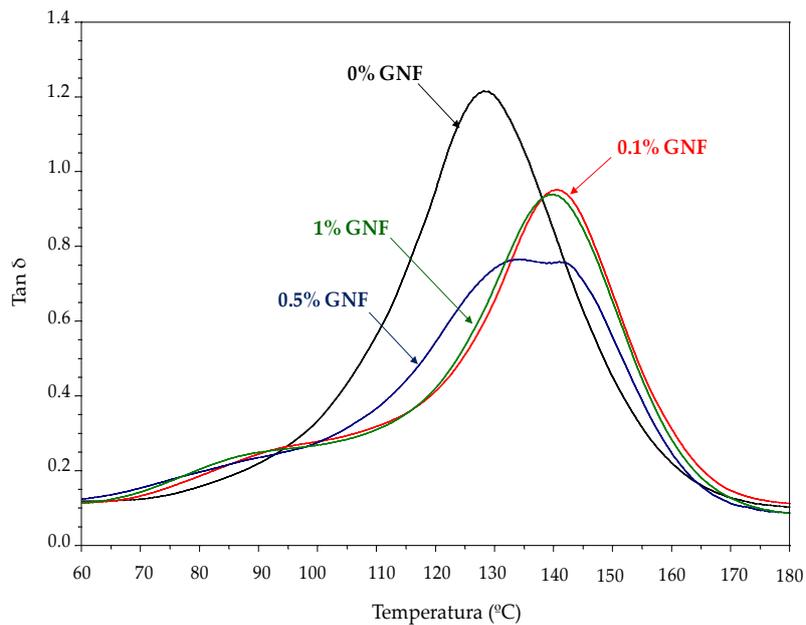
El pico de tangente delta se hace menos ancho al añadir 0,1 o 1% en peso de GNF, lo cual indica una menor separación de fases respecto al material con 0,5% en peso de GNF o a la resina R3 sin GNF. Esta menor separación de fases da lugar a una mejora de las propiedades finales del material, obteniéndose también un aumento del módulo elástico en todo el intervalo de temperaturas estudiado para los materiales con 0,1 y 1% en peso de GNF (Figura 71).

Para la resina R2, la anchura del pico de tangente delta no varía al adicionar cantidades de GNF menores o iguales al 0,5% en peso. Cuando se añade, en cambio, 0,8% en peso de GNF, la anchura del pico de tangente delta aumenta y con ello la separación de fases (Figura 72).

Para la resina R2 con 0,2% en peso de GNF, una separación de fases similar junto con una buena homogeneidad de la dispersión de nanofibras de grafeno en el seno de la matriz acrílica, provoca un gran incremento del módulo elástico en todo el intervalo de temperaturas estudiado (Figura 73). Al aumentar la cantidad de GNF al 0,5% en peso, si bien no se observa una separación de fases mayor, las micrografías TEM indican una mayor aglomeración de las nanofibras en la matriz polimérica, con lo que no pueden alcanzarse las propiedades mecánicas óptimas y el módulo elástico es similar al de la resina sin GNF. Lo mismo ocurre con contenidos en GNF mayores en donde, además de presentar mayor segregación de fases, se forman agregados de nanofibras de mayor tamaño.

No se observa un ensanchamiento del pico de tangente delta al añadir cantidades hasta 1% en peso de GNF a la resina R1, por lo que la separación de fases es similar en la resina sin y con GNF (Figura 74). Si bien con la adición de 0,1% en peso de GNF se consigue una buena dispersión de las nanofibras en la matriz polimérica, el módulo elástico disminuye respecto al de la resina R1 sin GNF (Figura 75).

En cambio, añadiendo 0,5% en peso de GNF, no sólo se consigue una buena dispersión de las GNFs sino que el módulo elástico aumenta notablemente. Para cantidades mayores de GNF (1% en peso), se forman agregados y el módulo elástico es parecido al de la resina R1.



**Figura 70. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para la resina R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.**

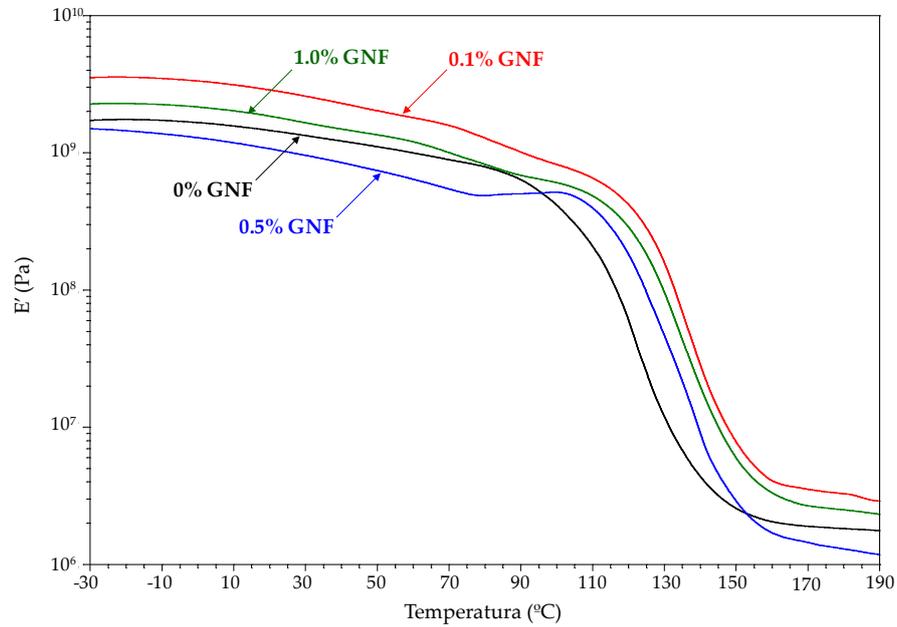


Figura 71. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para la resina R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.

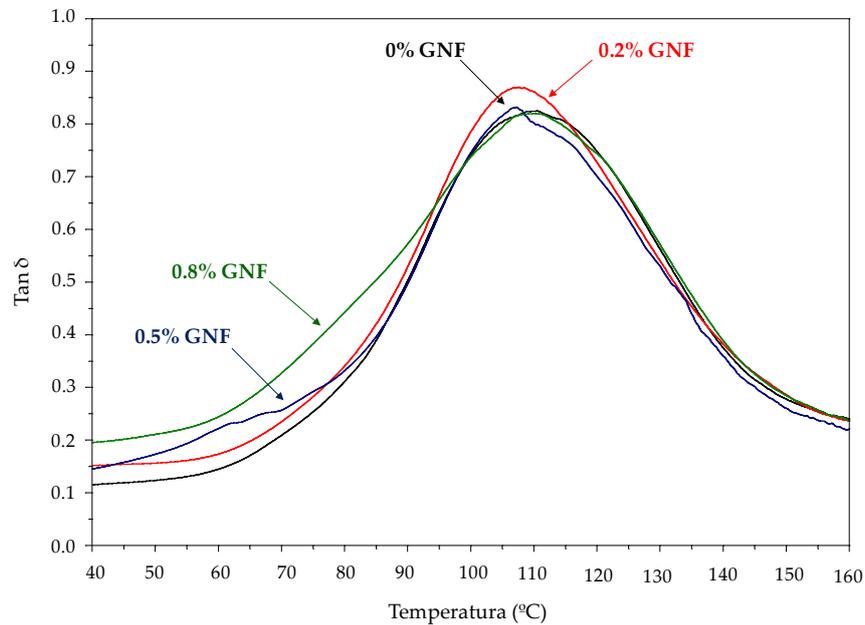


Figura 72. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para la resina R2 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.

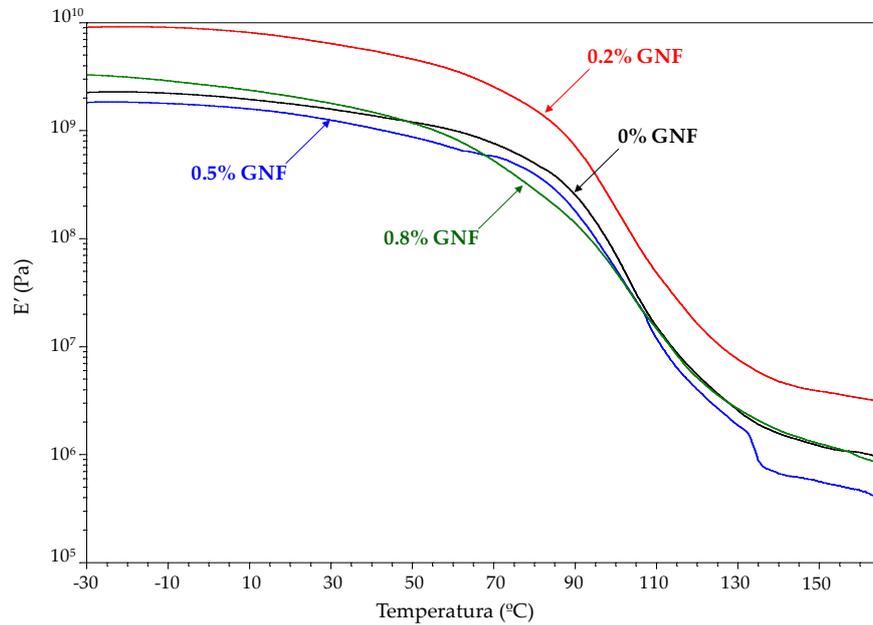


Figura 73. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para resina R2 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.

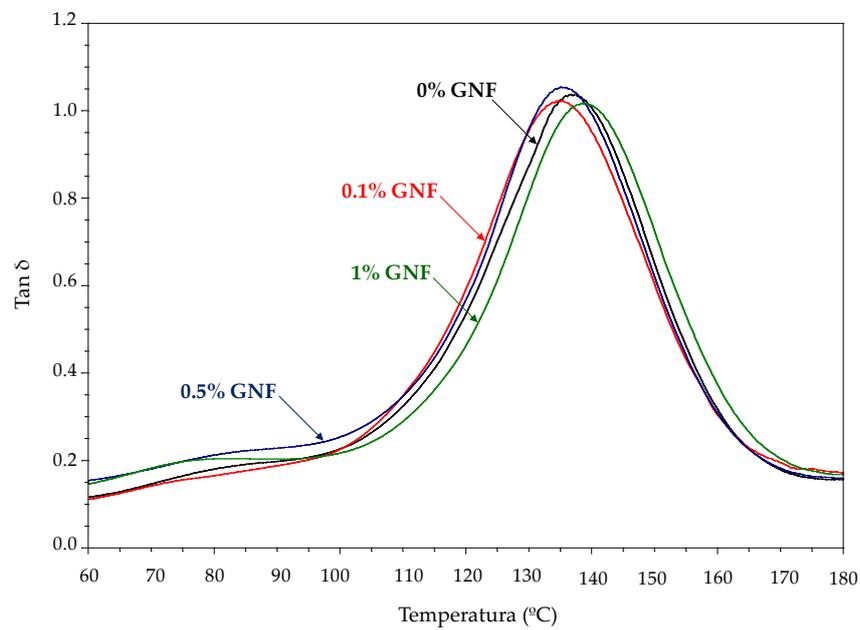


Figura 74. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para la resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.

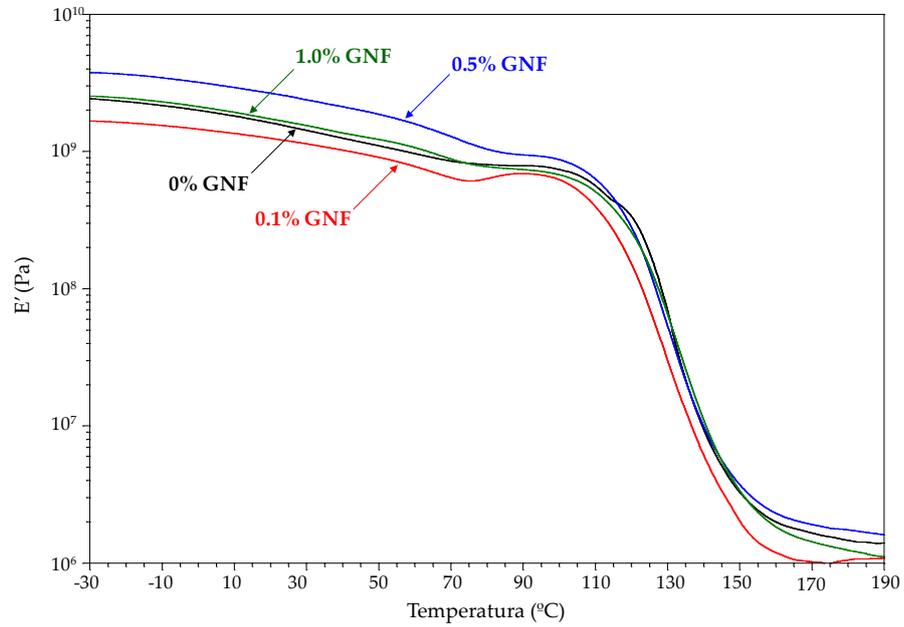


Figura 75. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para resina R1 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.

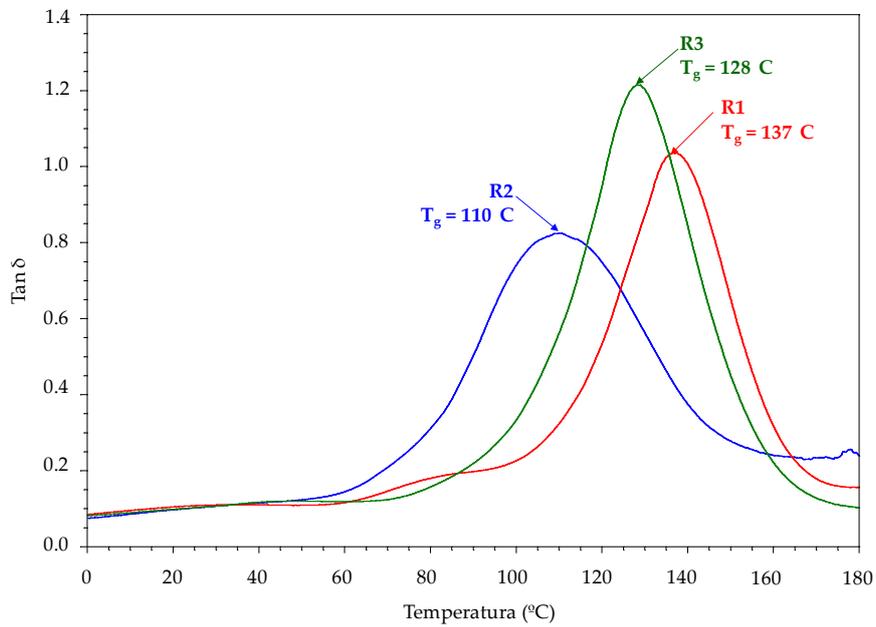
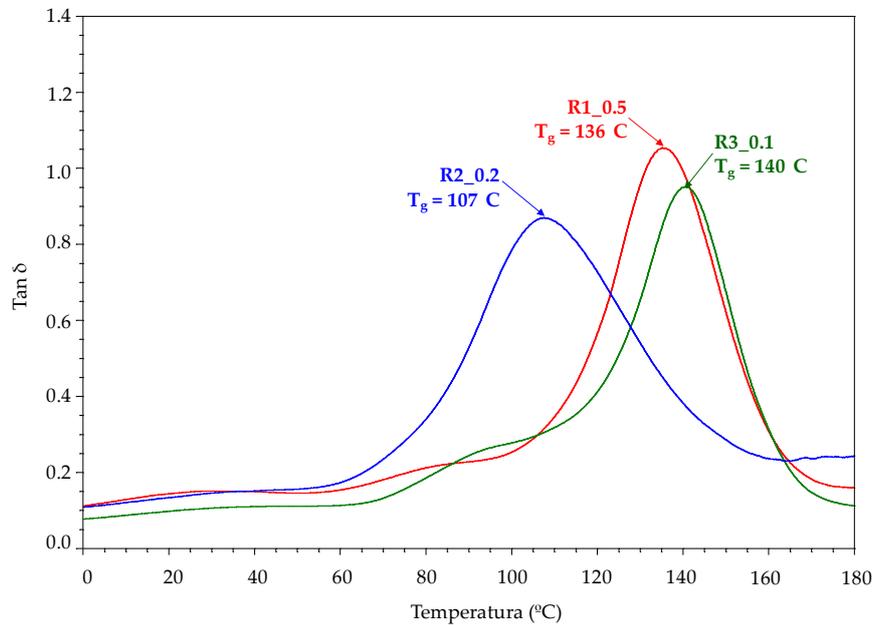


Figura 76. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables. Experimentos de DMTA.



**Figura 77. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables con las cantidades óptimas de GNF. Experimentos de DMTA.**

En las figuras 76 y 77 se comparan las curvas de variación de la tangente delta en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables sin grafeno y con las cantidades óptimas de grafeno respectivamente. Se observa que al añadir la cantidad óptima de GNF a cada resina, en el caso de las resinas R1 y R2 la T<sub>g</sub> no se ve modificada mientras que en el caso de la resina R3 la T<sub>g</sub> se desplaza a mayores temperaturas.

La misma comparación pero esta vez, en términos de módulo elástico en función de la temperatura se muestra en las figuras 78 y 79. Se observa un incremento del módulo elástico en las tres resinas al añadir la cantidad óptima de GNF, en particular, al añadir un 0,2% en peso de GNF a la resina R2.

En la tabla 18 se muestran los valores del módulo elástico medido a 37°C para las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de GNF. El módulo elástico de las resinas aumenta al añadir diferentes cantidades de GNF para cada una, siendo máximos al añadir 0,5% en peso a la resina R1, 0,2% en peso a la resina R2 y 0,1% en peso a la resina R3.

**Tabla 18. Módulo elástico medido a 37°C para las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DMTA.**

<b>Material</b>	<b>E' a 37°C (MPa)</b>
R1	1294
R1_0,1	1052
<b>R1_0,5</b>	<b>2181</b>
R1_1	1415
R2	1439
<b>R2_0,2</b>	<b>5771</b>
R2_0,5	1114
R2_0,8	1580
R3	683
<b>R3_0,1</b>	<b>2379</b>
R3_0,5	882
R3_1	1532

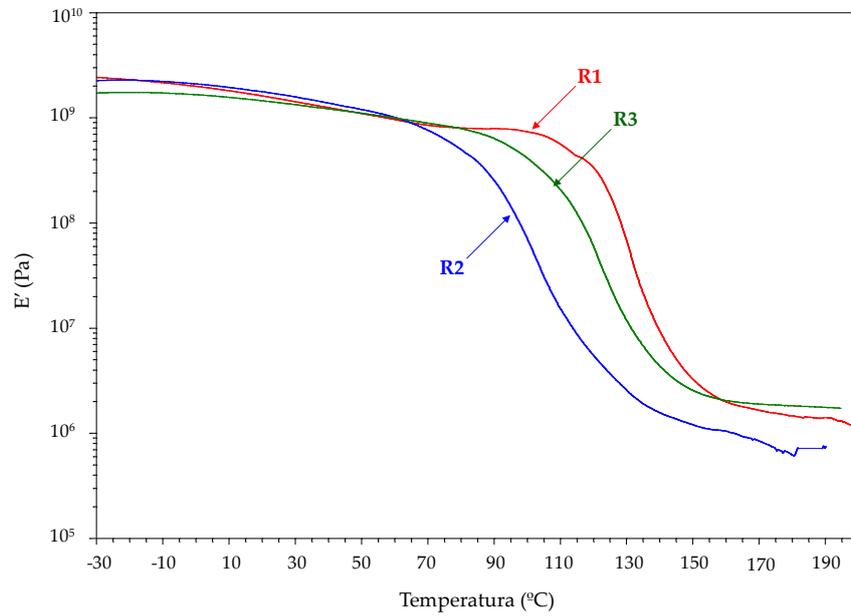


Figura 78. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables. Experimentos de DMTA.

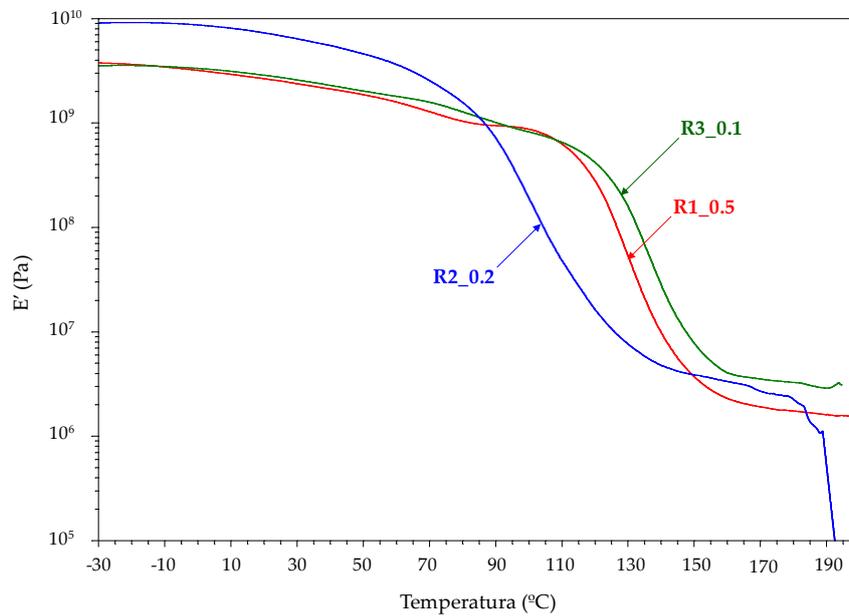


Figura 79. Variación del módulo elástico en función de la temperatura para las resinas autopolimerizables con las cantidades óptimas de GNF. Experimentos de DMTA.

Por otra parte, en las curvas de variación del módulo elástico en función de la temperatura, obtenidas en los ensayos DMTA, también se pueden observar procesos de post-polimerización. En las figuras 69, 71 y 73 aparecen los procesos de post-polimerización como hombros a 80-90°C en las curvas de variación de módulo elástico en función de la temperatura. Estos procesos de post-polimerización también se pueden evidenciar en los termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento.

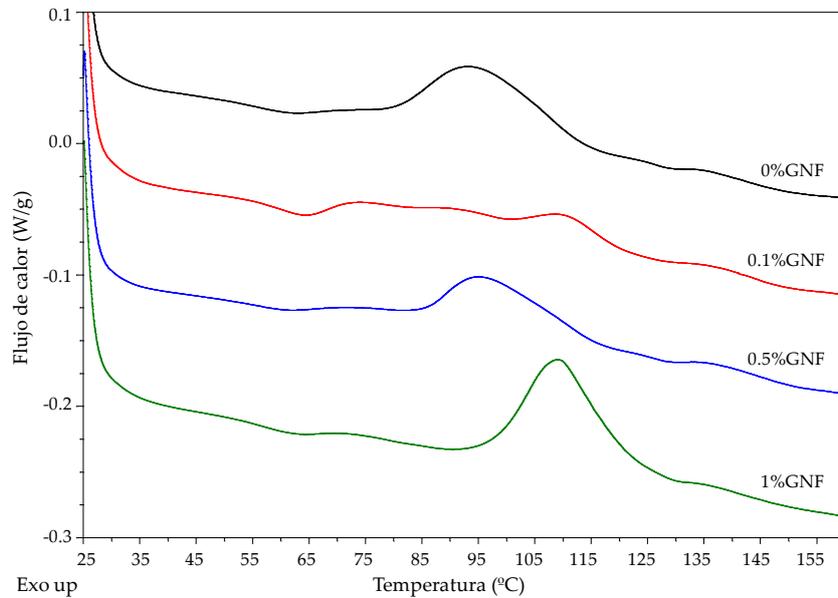
Las figuras 80, 81 y 82 muestran los termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de las resinas R1, R2 y R3 sin y con GNF respectivamente. La resina R2 muestra una mayor polimerización, seguida de la resina R3 y en último lugar por la resina R1.

Como se muestra en la tabla 19 y en la figura 80, la adición de 0,1 o 0,5% en peso de GNF a la resina R1 aumenta la polimerización de la misma.

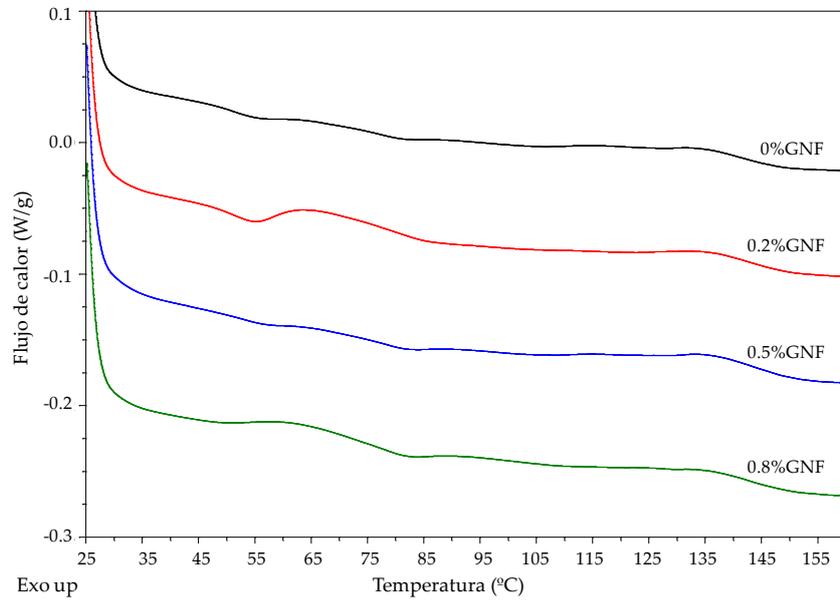
Esto puede deberse a una mayor disipación del calor de polimerización debido a la adición de GNFs que son buenos conductores térmicos y eléctricos (65). A mayor contenido en GNF añadido, en cambio, la formación de agregados de GNF da lugar a una menor disipación del calor de polimerización y por ello la resina R1 con 1% en peso de GNF presenta una entalpía de post-polimerización parecida a la de la resina R1 sin GNF. La resina R2 presenta una baja polimerización residual y la adición de nanofibras de grafeno no la modifica sustancialmente (Figura 81). En el caso de la resina R3, el grado de polimerización disminuye conforme aumenta el contenido en GNF añadido, siendo esta disminución más significativa al añadir 1% en peso (Figura 82).

En las figuras 83, 84 y 85 se comparan los termogramas DSC correspondientes al segundo barrido de calentamiento de las resinas R1, R2 y R3 respectivamente, con distintas cantidades de GNF añadidas y en la tabla 20 se muestran las Tgs calculadas a partir de las mismas. La adición de GNF a la resina R1 apenas modifica la Tg1, si bien desplaza la Tg2 a menores temperaturas, sobre todo cuando se añaden cantidades iguales o superiores al 0,5% en peso de GNF. En el caso de la resina R2, la adición de GNF no modifica la Tg del material.

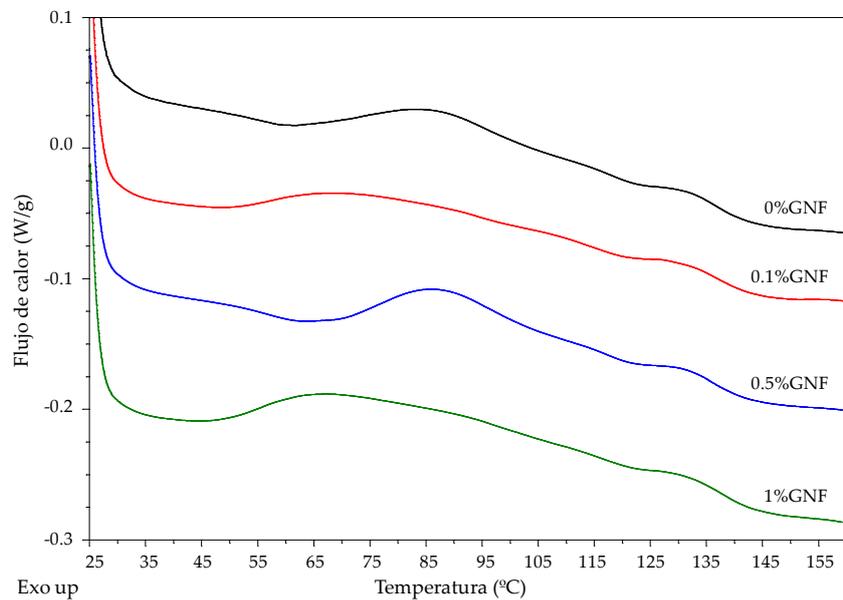
Finalmente, la resina R3 muestra un aumento de su Tg1 con la adición de GNF, mientras que su Tg2 aumenta ligeramente con cantidades iguales o superiores al 0,5% en peso de GNF añadido.



**Figura 80. Termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de la resina R1 con distintas cantidades de GNF.**



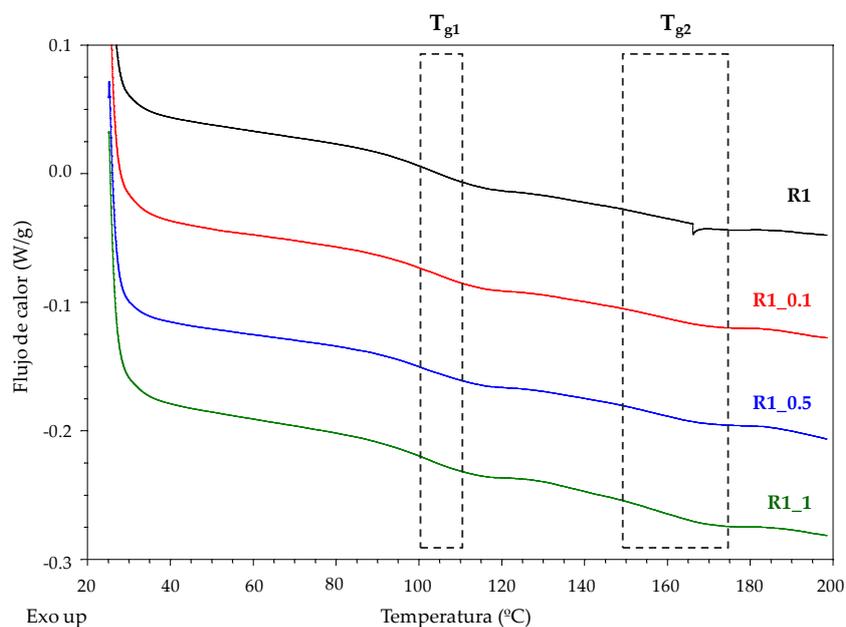
**Figura 81. Termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de la resina R2 con distintas cantidades de GNF.**



**Figura 82. Termogramas DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de la resina R3 con distintas cantidades de GNF.**

**Tabla 19. Entalpías de post-polimerización (J/g de muestra) de las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DSC (primer barrido de calentamiento).**

Material	$\Delta H$ (J/g)
R1	19
R1_0,1	15
R1_0,5	17
R1_1	20
R2	3
R2_0,2	5
R2_0,5	5
R2_0,8	5
R3	12
R3_0,1	13
R3_0,5	14
R3_1	18



**Figura 83. Termograma DSC correspondiente al segundo barrido de calentamiento de la resina R1 con distintas cantidades de GNF añadido.**

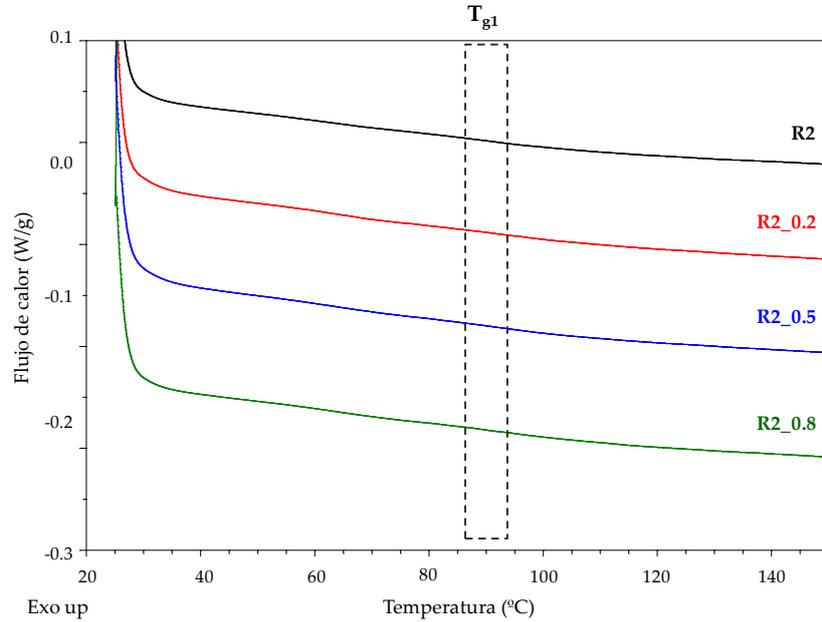


Figura 84. Termograma DSC correspondiente al segundo barrido de calentamiento de la resina R2 con distintas cantidades de GNF añadido.

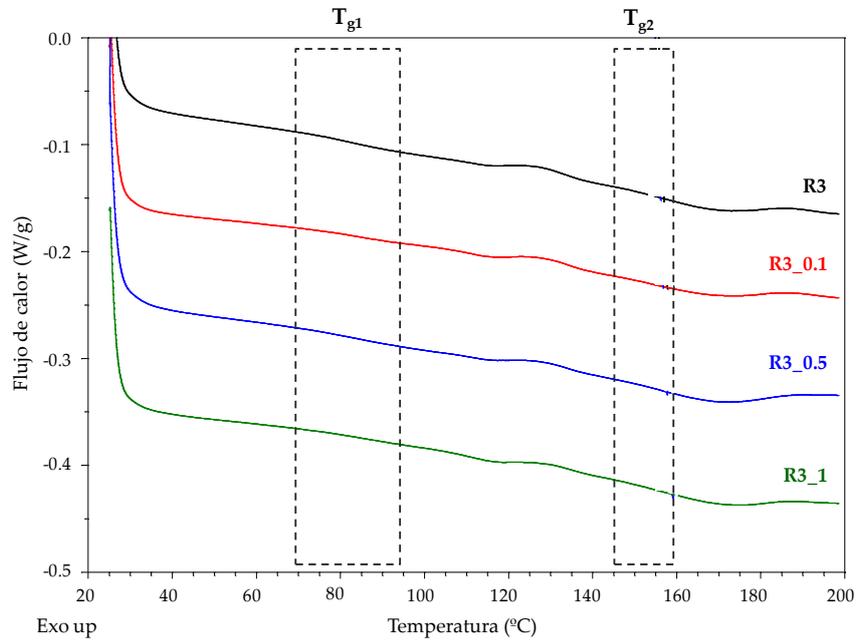


Figura 85. Termograma DSC correspondiente al segundo barrido de calentamiento de la resina R3 con distintas cantidades de GNF añadido.

**Tabla 20. Temperaturas de transición vítrea de las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de GNF. Experimentos de DSC (segundo barrido de calentamiento).**

Material	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)
R1	103	166
R1_0,1	105	160
R1_0,5	100	155
R1_1	103	155
R2	92	-
R2_0,2	92	-
R2_0,5	92	-
R2_0,8	89	-
R3	79	149
R3_0,1	86	149
R3_0,5	85	154
R3_1	90	153

Las propiedades mecánicas de los materiales de las resinas R1, R2 y R3 con distintas cantidades de nanofibras de grafeno añadido se evaluaron mediante ensayos de compresión de pilares cilíndricos macizos preparados con los mismos. La carga máxima aplicada sobre los pilares fue de 5 kN y se promediaron los resultados obtenidos para cuatro pilares por muestra.

Las figuras 86, 87 y 88 muestran las curvas de tensión vs deformación representativas de los materiales de resinas R1, R2 y R3 sin y con GNF respectivamente.

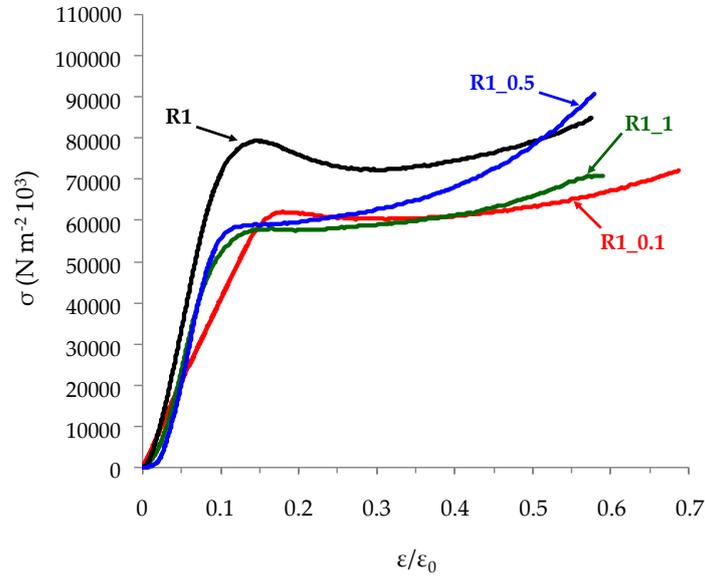


Figura 86. Curva de tensão ( $\sigma$ ) em função de la deformación ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) para los materiales de resina R1 con distintas cantidades de GNF.

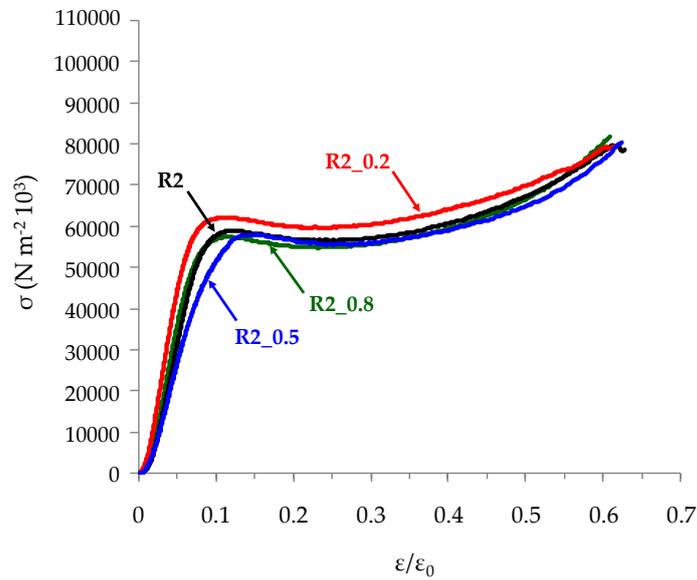


Figura 87. Curva de tensión ( $\sigma$ ) em função de la deformación ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) para los materiales de resina R2 con distintas cantidades de GNF.

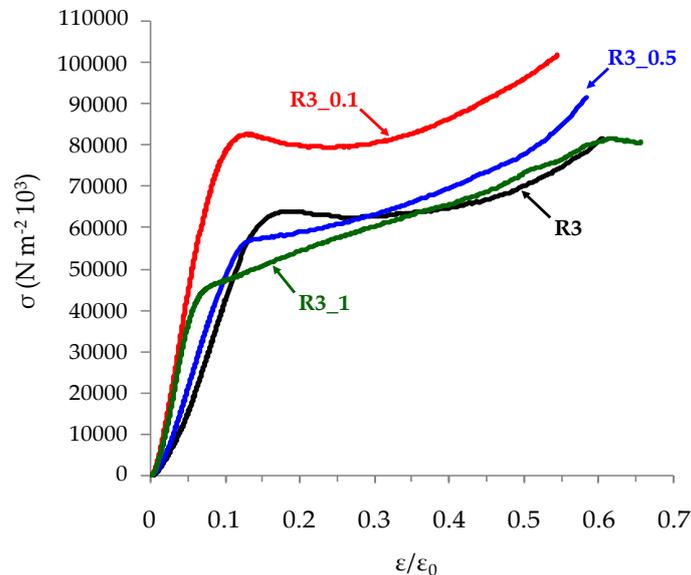


Figura 88. Curva de tensión ( $\sigma$ ) en función de la deformación ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) para los materiales de resina R3 con distintas cantidades de GNF.

A partir de las curvas de tensión vs deformación se determinó el límite elástico de los diferentes materiales. En la figura 89 se muestra la variación del límite elástico de las resinas en función del contenido en GNF. Como se vio anteriormente, el límite elástico de la resina R1 disminuye al añadir GNF y también lo hacen los porcentajes de deformación en diámetro y altura (Figura 90).

Por tanto, la adición de las nanofibras de grafeno a la resina R1 favorece la deformación plástica frente a la deformación elástica y otorga una mayor resistencia a la deformación a la resina R1. Por otro lado, la adición de nanofibras de grafeno a la resina R1 no modifica la rugosidad superficial y evita la formación de grietas (Figura 91).

En el caso de la resina R2, la adición de GNF no varía el límite elástico de la resina (Figura 89). Si bien la deformación es menor en los materiales con 0,2 y 0,5% en peso de GNF, al adicionar cantidades mayores se provoca una deformación igual o mayor a la de la resina R2 sin GNF (Figura 90).

La rugosidad superficial de la resina R2 tampoco varía con la adición de GNF y la formación de grietas se inhibe añadiendo un 0,2% en peso de nanofibras (Figura 91).

Finalmente, la adición de 0,1% en peso de GNF a la resina R3 favorece la deformación elástica frente a la deformación plástica de la resina, manteniéndose el cambio dimensional, la formación de grietas durante el ensayo de compresión y la rugosidad superficial, similar a los de la resina R3 sin GNF (Figuras 79 a 81). Añadiendo cantidades de GNF mayores (0,5 y 1% en peso) la formación de grietas es más significativa ocasionando un gran descenso del límite elástico y un aumento del cambio dimensional bajo el esfuerzo de compresión aplicado (Figuras 79 a 81).

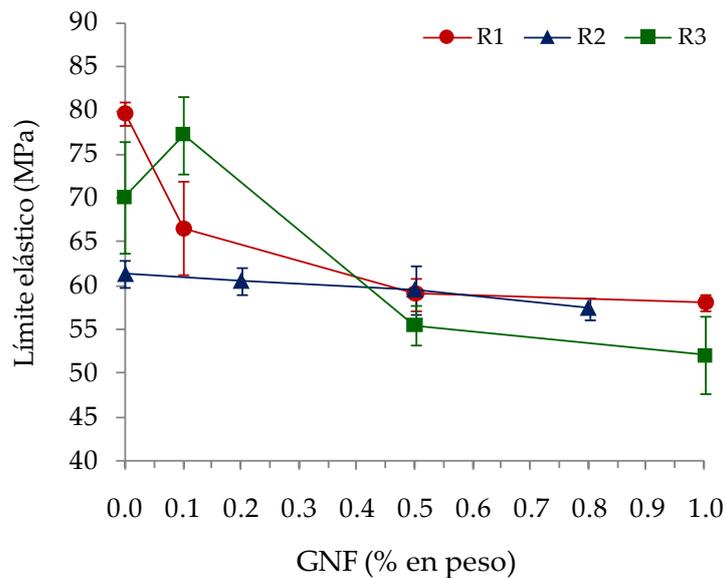
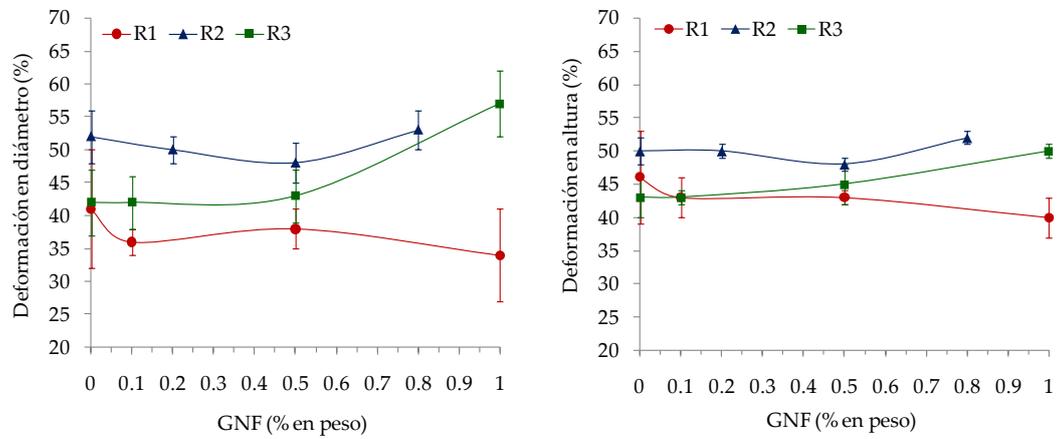


Figura 89. Variación del límite elástico en función de la cantidad de GNF añadido a las resinas R1, R2 y R3. Ensayos de compresión.



**Figura 90.** Variación del diámetro (izq.) y la altura (der.) de los pilares de materiales de resina R1, R2 y R3 sin y con GNF en función del contenido en GNF.



Figura 91. Aspecto de los pilares de materiales de resinas autopolimerizables con distintas cantidades de GNF tras realizar los ensayos de compresión.

Las resinas autopolimerizables comerciales estudiadas en este trabajo, si bien se basan en PMMA, poseen diferentes propiedades térmicas y mecánicas debidas probablemente a la presencia de aditivos. Estas diferencias hacen que la adición de nanofibras de grafeno produzca también unas modificaciones diferentes en cada resina.

En resina R1, al añadir GNF las propiedades térmicas mejoran ya que aumenta la temperatura de inicio de la descomposición térmica. También mejoran las propiedades mecánicas, inhibiéndose la formación de grietas en los pilares ensayados bajo esfuerzos de compresión. La proporción óptima de GNF a añadir es 0,5% en peso. La adición de cantidades mayores de GNF provoca la formación de agregados de nanofibras en la matriz polimérica y una disminución del módulo elástico a 37°C.

La resina R2 posee un mayor grado de polimerización que las resinas R1 y R3, con y sin GNF. La adición de nanofibras de grafeno a la resina R2 no modifica su grado de polimerización, aunque adicionando cantidades elevadas (0,8% en peso), las propiedades térmicas empeoran y se observa mayor separación de fases. Las nanofibras se dispersan peor en la resina R2 que en la resina R1. La proporción de GNF óptima para la resina R2 es 0,2% en peso, cantidad con la cual se inhibe la formación de grietas bajo esfuerzos de compresión. Sin adicionar GNF o adicionando cantidades mayores al 0,2% en peso, se produce agrietamiento.

La adición de nanofibras de grafeno a la resina R3 produce un detrimento de las propiedades térmicas así como una disminución del grado de polimerización de la misma. Esto está relacionado con una peor dispersión de las nanofibras en la matriz polimérica con respecto a las resinas R1 y R2. Si bien añadiendo 0,1 o 1% en peso de GNF a la resina R3 se consigue una menor separación de fases y un mayor módulo elástico a 37°C, no se evita la formación de grietas en el material al ser sometido a esfuerzos de compresión.







## **CAPÍTULO V. CONCLUSIONES**

---







## V. CONCLUSIONES

### Primera

El material desarrollado compuesto de matriz polimérica en base a resinas acrílicas autopolimerizables de uso dental y nanofibras de grafeno presenta unas propiedades físicas que mejoran sus cualidades mecánicas, observando diferencias en función del porcentaje de nanofibras de grafeno adheridas.

### Segunda

La incorporación de nanofibras de grafeno en el polímero sólido mediante la utilización de una centrífuga dual asimétrica y su posterior adición al monómero líquido constituye un método eficaz para alcanzar una buena dispersión de las nanofibras en la matriz de resina acrílica cuando la proporción de éstas se encuentra entre 0,1-1% en peso.

### Tercera

En nuestro trabajo, el mejor balance de propiedades (mayor módulo elástico, mayor tenacidad, mayor grado de conversión durante la polimerización, menor porcentaje de agrietamiento) se obtiene al añadir 0,49% en peso de nanofibras de grafeno a la resina acrílica autopolimerizable R1. Cantidades menores o iguales al 0,49% en peso de nanofibras de grafeno se dispersan eficazmente en la resina acrílica autopolimerizable denominada R1, aumentan el grado de polimerización de la misma, disminuyen la temperatura de transición vítrea y su límite elástico, imparte tenacidad y permite aplicar esfuerzos mecánicos de compresión sin que aparezcan grietas. Con cantidades de nanofibras de grafeno añadidas mayores al 3% en peso, no sólo empeora la procesabilidad de la resina R1, sino también el acabado final y las propiedades mecánicas.

### **Cuarta**

Las resinas autopolimerizables comerciales estudiadas en este trabajo, si bien están basadas en PMMA, poseen diferentes propiedades térmicas y mecánicas que hacen que la adición de nanofibras de grafeno produzca también modificaciones diferentes en cada resina.

En la resina R1 la proporción óptima de nanofibras de grafeno a añadir es 0,5% en peso, mejorando sus propiedades térmicas y mecánicas. En la resina R2, ésta es 0,2% en peso, inhibiendo la formación de grietas bajo esfuerzos de compresión. Mientras que la adición de nanofibras de grafeno a la resina R3 produce un detrimento de las propiedades térmicas así como una disminución del grado de polimerización.

## **CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA**

---



**VI. BIBLIOGRAFÍA**

1. Imazato S, Ma S, Chen JH, Xu HH. Therapeutic polymers for dental adhesives: loading resins with bio-active components. *Dent Mater.* 2014 Jan;30(1):97-104.
2. Mohammadi Z, Abbott PV. On the local applications of antibiotics and antibiotic-based agents in endodontics and dental traumatology. *Int Endod J.* 2009 Jul;42(7):555-67.
3. Stein PS, Sullivan J, Haubenreich JE, Osborne PB. Composite resin in medicine and dentistry. *J Long Term Eff Med Implants.* 2005;15(6):641-54.
4. Basting RT, Rodrigues AL Jr, Serra MC. The effect of 10% carbamide peroxide, carbopol and/or glycerin on enamel and dentin microhardness. *Oper Dent.* 2005 Sep-Oct;30(5):608-16.
5. Müssig E, Lux CJ, Staehle HJ, Stellzig-Eisenhauer A, Komposch G. Applications for direct composite restorations in orthodontics. *J Orofac Orthop.* 2004 Mar;65(2):164-79.
6. Leggat PA, Kedjarune U, Smith DR. Toxicity of cyanoacrylate adhesives and their occupational impacts for dental staff. *Ind Health.* 2004 Apr;42(2):207-11.
7. Patino MG, Neiders ME, Andreana S, Noble B, Cohen RE. Collagen as an implantable material in medicine and dentistry. *J Oral Implantol.* 2002;28(5):220-5.
8. Willershausen B, Köttgen C, Ernst CP. The influence of restorative materials on marginal gingiva. *Eur J Med Res.* 2001 Oct 29;6(10):433-9.
9. Petersson LG, Twetman S, Pakhomov GN. The efficiency of semiannual silane fluoride varnish applications: a two-year clinical study in preschool children. *J Public Health Dent.* 1998 Winter;58(1):57-60.
10. Giudice M, Colella G, Marra A. [The clinical applications of biomaterials]. *Minerva Stomatol.* 1993 Sep;42(9):399-412.
11. Sfondrini G, Fraticelli D, Bianchi S, Resta G. [Composite materials in pedodontics]. *Minerva Stomatol.* 1979 Jan-Mar;28(1):15-22.
12. Presa AN. [Composites: clinical applications]. *Rev Asoc Odontol Argent.* 1975 Oct-Dec;63(10-12):213-7.

13. Paul JE. New applications for composites. A pinned composite care technique. *Dent Update*. 1973 Nov-Dec;1(4):198-9.
14. Lee HL, Orłowski JA, Rogers BJ. A comparison of ultraviolet-curing and self-curing polymers in preventive, restorative and orthodontic dentistry. *Int Dent J*. 1976 Jun;26(2):134-51.
15. Granger CS. Estudio in vitro de la adherencia de *Candida albicans* a las resinas acrílicas [tesis doctoral]. Madrid: Catálogo Cisne, Universidad Complutense de Madrid - AECID; 2002.
16. McCabe JF, Walls AWG. *Applied Dental Materials*. 9<sup>a</sup> ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd.; 2008.
17. Gladwin M, Bagby M. *Clinical Aspects of Dental Materials; Theory, Practice and Cases*. 4<sup>a</sup> ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins; 2013.
18. Caysik S, Jagger RG. The effect of cross-linking chain length on mechanical properties of a dough-molded poly(methylmethacrylate) resin. *Dent Mater*. 1992; 8: 153-157.
19. Pătroi D, Gociu M, Prejmerean C, Colceriu L, Silaghi Dumitrescu L, Moldovan M, Naicu V. Assessing the biocompatibility of a dental composite product. *Rom J Morphol Embryol*. 2013;54(2):321-6.
20. Gociu M, Pătroi D, Prejmerean C, Păstrăv O, Boboia S, Prodan D, Moldovan M. Biology and cytotoxicity of dental materials: an in vitro study. *Rom J Morphol Embryol*. 2013;54(2):261-5.
21. Araújo PC, Garbín CA, Moimaz SA, Saliba NA, Arcieri RM. Dental students' familiarity with the medical management of dental patients at Brazilian dental schools. *J Dent Educ*. 2013 May;77(5):621-5.
22. Gound TG, Sather JP, Kong TS, Makkawy HA, Marx DB. Graduating dental students' ability to produce quality root canal fillings using single- or multiple-cone obturation techniques. *J Dent Educ*. 2009 Jun;73(6):696-705.
23. Golbabaie F, Mamdouh M, Jelyani KN, Shahtaheri SJ. Exposure to methyl methacrylate and its subjective symptoms among dental technicians, Tehran, Iran. *Int J Occup Saf Ergon*. 2005;11(3):283-9.

24. Rajaniemi R, Tola S. Subjective symptoms among dental technicians exposed to the monomer methyl methacrylate. *Scand J Work Environ Health*. 1985 Aug;11(4):281-6.
25. UNE-EN ISO 1567:2000. Odontología. Polímeros para base de prótesis dentales. 2000.
26. Deguchi O. *Prostodoncia Total*. 5ª Edición. México: UNAM; 1995.
27. Murthy SS, Murthy GS. Argon Ion Laser Polymerized Acrylic Resin: A Comparative Analysis of Mechanical Properties of Laser Cured, Light Cured and Heat Cured Denture Base Resins. *J Int Oral Health*. 2015 Jun;7(6):28-34.
28. Hatim NA, Al-Tahho OZ. Comparative evaluation of color change between two types of acrylic resin and flexible resin after thermo cycling. An in vitro study. *J Indian Prosthodont Soc*. 2013 Sep;13(3):327-37.
29. Jnanadev KR, Satish Babu CL, Shilpa Shetty S, Surendra Kumar GP, Sheetal HS. Disinfecting the acrylic resin plate using electrolyzed acid water and 2% glutaraldehyde: a comparative microbiological study. *J Indian Prosthodont Soc*. 2011 Mar;11(1):36-44.
30. Al-Rifaiy MQ. The effect of mechanical and chemical polishing techniques on the surface roughness of denture base acrylic resins. *Saudi Dent J*. 2010 Jan;22(1):13-7.
31. Więckiewicz M, Miernik M, Więckiewicz W. Use of light-cured resin to manufacture occlusal splints: report of two cases. *Braz Dent J*. 2012;23(4):457-60.
32. Okumura T, Okanoya K, Tani J. Application of light-cured dental adhesive resin for mounting electrodes or microdialysis probes in chronic experiments. *J Vis Exp*. 2007;(6):249.
33. Luo Y, Wang W, Yang Z. [Clinical evaluation of two temporary restoration materials: Composite and self-cured acrylic resin]. *Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi*. 2003 Jun;21(3):222-5.
34. Melinte V, Buruiana T, Aldea H, Matiut S, Silion M, Buruiana EC. Photopolymerizable phosphate acrylates as comonomers in dental adhesives with or without triclosan monomer units. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2014 Jan;34:176-85.

35. Gajewski VE, Pfeifer CS, Fróes-Salgado NR, Boaro LC, Braga RR. Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. *Braz Dent J.* 2012;23(5):508-14.
36. Lin-Gibson S, Sung L, Forster AM, Hu H, Cheng Y, Lin NJ. Effects of filler type and content on mechanical properties of photopolymerizable composites measured across two-dimensional combinatorial arrays. *Acta Biomater.* 2009 Jul;5(6):2084-94.
37. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent.* 2000;12(6):300-8.
38. Davidenko N, Cohen ME, Diaz JM, Sastre R. Development of new photopolymerizable dental sealants. *J Biomater Sci Polym Ed.* 1998;9(9):891-903.
39. Abadie MJ, Appelt BK. [Photocalorimetry of photopolymerizable dental resins. Preliminary study]. *J Biomater Dent.* 1987 Mar;3(1):17-27.
40. Serrano Hernández L, Barceló Santana FH, Santos Espinoza A. Deflexión transversa de materiales alternativos a base de polímeros para fabricación de base de dentadura. *Rev Odont Mex.* 2013;17(3):146-151.
41. Andreopoulos AG, Polyzois GL, Demetriou PP. Repairs with visible light-curing denture base materials. *Quintessence Int.* 1991;22(9):703-706.
42. Solórzano Lemus F, Venegas Lancón RD, Moreno Maldonado V, López Morales S. Determinación de monómero residual de metacrilato de metilo en 3 diferentes marcas comerciales para base de dentadura por cromatografía de gases. *Rev Odonto Mex.* 2010;14(2):91-98.
43. ISO 20795-1:2013. Dentistry Base Polymers.
44. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 1991;354:56-58.
45. Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature.* 1993;363:603-605.
46. García Martínez V. Estudio de la estabilidad del oxido de grafeno con el tiempo [trabajo de fin de máster]. Oviedo: Universidad de Oviedo; 2013.
47. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater.* 2007 Mar;6(3):183-91.
48. Wallace PR. The Band Theory of Graphite. *Phys Rev.* 1947;71(9):622-634.

49. Vidu R, Rahman M, Mahmoudi M, Enachescu M, Poteca T, Opris I. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. *Front Syst Neurosci.* 2014 Jun; 20.
50. Morales Antigüedad G. Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de carbono para aplicaciones tecnológicas [tesis doctoral]. Madrid: Universidad Complutense de Madrid; 2008.
51. Martín Gullón I, Vera J, Conesa JA, González JL, Merino C. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalyst in a floating catalyst reactor. *Carbon.*2006;44:1572-1580.
52. Kim YA, Hayashi T, Naokawa S, Yanagisawa T, Endo M. Comparative study of herringbone and stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon.*2005;43:3005-3008.
53. Pyrograf Products Inc. A comparison of carbon nanotubes and carbon nanofibers [sede web]. Ohio: Pyrograf Products Inc. [acceso 6 de Agosto de 2015]. Disponible en: [http://pyrografproducts.com/Merchant5/merchant.mvc?Screen=carbon\\_nanotubes\\_vs\\_carbon\\_nanofibers](http://pyrografproducts.com/Merchant5/merchant.mvc?Screen=carbon_nanotubes_vs_carbon_nanofibers).
54. Oberlin A, Endo M, Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J Cryst Growth.*1976;32:335-349.
55. Baker RTK, Barber MA, Feates FS, Harris PS, White RJ. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *J Catal.* 1972;26:51-62.
56. Park C, Keane MA. Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel. *J Catal.* 2004;221:386-399.
57. Juanico Lorán JA. Síntesis y caracterización de nanofibras de carbono para su aplicación en la adsorción de gases tóxicos [trabajo de fin de máster]. México: IAEA Publications; 2004.
58. Merino del Amo N. Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanofibras de carbono [tesis doctoral].Madrid: Universidad Complutense de Madrid; 2010.
59. Galpaya D, Wang M, Liu M, Motta N, Waclawik E, Yan C. Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites. *Graphene.* 2012;1:30-49.

60. Wallin TJ. Mechanical properties of polymer nanocomposites based on functionalized graphene sheets [trabajo de fin de carrera]. Virginia: College of William and Mary; 2010.
61. Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, Adamson DH, Schniepp HC, Chen X, Ruoff RS, Nguyen ST, Aksay IA, Prud'homme RK, Brinson LC. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nanotechnol.* 2006;3:327-331.
62. Zhang HB, Zheng WG, Yan Q, Jiang ZG, Yu ZZ. The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites. *Carbon.* 2012;50:5117-5125.
63. Zeng J, Saltysiak B, Johnson WS, Schiraldi DA, Kumar S. Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiber composites. *Compos Part B-Eng.* 2004;35:245-249.
64. Marrs BH. Carbon nanotube augmentation of a bone cement polymer [tesis doctoral]. Kentucky: University of Kentucky; 2007.
65. Pienkowski DA, Andrews RJ, inventores; University of Kentucky Research Foundation, titular. Polymethylmethacrylate augmented with carbon nanotubes. Patente estadounidense. US-6599961-B1. 29-07-2003.
66. Pienkowski DA, Andrews RJ, inventores y titulares. Prepared by mixing and disaggregating of the carbon nanotubes; use in medicine or dentistry as a bone cement, dental restoration or prosthesis. Patente estadounidense. US-20020001620-A1. 3-1-2002.
67. Wang R, Tao J, Yu B, Dai L. Characterization of multiwalled carbon nanotube-polymethyl methacrylate composite resins as denture base materials. *J Prosthet Dent.* 2014;3(4):318-326.
68. Wsamama SM. The effect of incorporating carbon nanotubes on impact, transverse strength, hardness, and roughness to high impact denture base material. *J Baghdad Coll Dent.* 2015;27(1):96-99.
69. Ghosh M. A comparative study of flexural strength on microadditions of graphene and carbon nanotubes to polymethylmethacrylate: An in vitro study [trabajo de fin de máster]. Karnataka: Rajiv Gandhi University of Health Sciences; 2013.
70. Turagam N, Mudrakola DP. Effect of micro-additions of carbon nanotubes to polymethylmethacrylate on reduction in polymerization shrinkage. *J Prosthodont.* 2013;22:105-111.

71. Scotti K. Mechanical properties evaluation of denture base PMMA enhanced with single-walled carbon nanotubes [trabajo de fin de máster]. Indiana: Purdue University Indianapolis; 2010.
72. Jia Z, Wang Z, Xu C, Liang J, Wei B, Wu D, Zhu S. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Mat Sci Eng A-Struct.* 1999;271:395-400.
73. Thomassin JM, Trifkovic M, Alkarmo W, Detrembleur C, Jerome C, Macosko C. Poly(methyl methacrylate)/graphene oxide nanocomposites by a precipitation polymerization process and their dielectric and rheological characterization. *Macromolecules.* 2014;47:2149-2155.
74. Gonçalves G, Marques P, Barros-Timmons A, Bdkin I, Singh MK, Emami N, Grácio J. Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. *J Mater Chem.* 2010;20:9927-9934.
75. Qasim SB, Al Kheraif AA, Ramakrishaniah R. An investigation into the impact and flexural strength of light cure denture resin reinforced with carbon nanotubes. *World Appl Sci J.* 2012;18(6):808-812.
76. Pham VH, Dang TT, Hur SH, Kim EJ, Chung JS. Highly conductive poly(methyl methacrylate) (PMMA)-reduced graphene oxide composite prepared by self-assembly of PMMA latex and graphene oxide through electrostatic interaction. *Appl Mater Interfaces.* 2012;4:2630-2636.
77. Varela-Rizo H, Rodriguez-Pastor I, Martín-Gullón I. Effect of solvent nature in casting-based carbon nanofiber/poly(methyl-methacrylate) nanocomposites. *J Appl Polym Sci.* 2012;125:3228-3238.
78. Varela-Rizo H, Bittolo-Bon S, Rodriguez-Pastor I, Valentini L, Martín-Gullón I. Processing and functionalization effect in CNF/PMMA nanocomposites. *Compos Part A-Appli S.* 2012;43:711-721.
79. Varela-Rizo H, Montes de Oca G, Rodriguez-Pastor I, Monti M, Terenzi A, Martín-Gullón I. Analysis of the electrical and rheological behavior of different processed CNF/PMMA nanocomposites. *Compos Sci Technol.* 2012;72:218-224.
80. Graphenano [Internet]. Yecla: Graphenano [actualizado 23 Febrero 2016; citado 25 Enero 2016] Ficha técnica nanofibras de grafeno; Disponible en: <http://www.graphenano/aplicaciones.com>

81. Vera-Agullo J, Varela-Rizo H, Conesa JA, Almansa C, Merino C, Martín-Gullón I. Evidence for growth mechanism and helix-spiral cone structure of stacked-cup carbon nanofibres. *Carbon*. 2007;45:2751-2758.
82. Toebes ML, Heeswijk JMP, Bitter JH, Dillen AJ, Jong KP. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon*. 2004;42:307-315.
83. Bachmatiuk A, Börrnert F, Schäffel F, Zaka M, Martynkova GS, Placha D, et al. The formation of stacked-cup carbon nanotubes using chemical vapor deposition from ethanol over silica. *Carbon*. 2010;48:3175-3181.
84. Lakshminarayanan PV, Toghiani H, Pittman CU. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*. 2004;42:2433-2442.
85. Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF, Muilenberg GE. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation; 1979.
86. Xiong M, You B, Zhoua S, Wu L. Study on acrylic resin/titania organic-inorganic hybrid materials prepared by the sol-gel process. *Polymer*. 2004;45(9):2967-2976.
87. Hugues C, Bressy C, Bartolomeo P, Margailan A. Complexation of an acrylic resin by tertiary amines: synthesis and characterization of new binders for antifouling paints. *Eur Polym J*. 2003;39(2):319-326.
88. Shahabudin N. Copolymers of methyl methacrylate and palm oil-based macromer as dental materials [tesis doctoral]. Kuala Lumpur: University of Malaya Students Repository; 2011.
89. Kwon TY, Ha JY, Chun JN, Son JS, Kim KH. Effects of prepolymerized particle size and polymerization kinetics on volumetric shrinkage of dental modeling resins. *Biomed Res Int*. 2014;2014:914739.
90. Suriñach S, Baro MD, Bordas S, Clavaguera N, Clavaguera-Mora MT. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1992;31(1):11-17.
91. González Benito FJ. Tema 10: Métodos de análisis térmico [monografía en internet]. Madrid: OpenCourseWare de la Universidad Carlos III de Madrid; 2008 [acceso 28 de Octubre de 2014]. Disponible en: <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes MeTODOS DE ANALISIS TERMICO.pdf>.

92. Wagner M. Dynamic mechanical analysis. En: Wagner M. Thermal Analysis in Practice. Schwerzenbach: Mettler Toledo Collected Applications; 2009. 194-223.
93. Guinaldo Fernández E. Procesos de fabricación de nanocomposites poliméricos con fines estructurales [tesina fin de máster]. España: Universidad Nacional de Educación a Distancia; 2011 [acceso 6 de noviembre de 2015]. Disponible en: <http://es.slideshare.net/jendark/procesos-de-fabricacin-de-nanocomposites-polimricos-con-fines-estructurales>.
94. Beyler CL, Hirschler MM. Thermal Decomposition of Polymers. En: Di Nenno PJ, editor. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. 3ª ed. Massachusetts: National Fire Protection Association; 2001. p. 110-131.
95. Hu Y-H, Chen C-Y. The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). Polym Degrad Stabil. 2003;82:81-88.
96. Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., Oget N., Mieloszynski J.L. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modeling of DTG and TG curves. Polym Degrad Stabil. 2003;79:271-281.
97. Galka P, Kowalonek J, Kaczmarek H. Thermogravimetric analysis of thermal stability of -poly(methyl methacrylate) films modified with photoinitiators. J Therm Anal Calorim. 2014;115:1387-1394.
98. Manring LE, Sogah DY, Cohen GM. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. Macromolecules. 1989;22:4652-4654.
99. Shahabudin N., Seng Neon G., Abu Kasim N.H. Copolymers of methyl methacrylate and palm oil-based alkyd for application as dental materials. Progress in Polymer Research UKM [revista en internet] 2015 [fecha de consulta]. Disponible en: [http://www.academia.edu/4950728/COPOLYMERS\\_OF\\_METHYL\\_METHACRYLATE\\_AND\\_A\\_PALM\\_OIL-BASED\\_ALKYD\\_FOR\\_APPLICATION\\_AS\\_DENTAL\\_MATERIALS](http://www.academia.edu/4950728/COPOLYMERS_OF_METHYL_METHACRYLATE_AND_A_PALM_OIL-BASED_ALKYD_FOR_APPLICATION_AS_DENTAL_MATERIALS).
100. John J, Gangadhar SA, Shah I. Flexural strength of heat-polymerized polymethyl methacrylate denture resin reinforced with glass, aramid or nylon fibers. J Prosthet Dent. 2001;86(4):424-427.