

S.G. Prolongo^{*a}, A. Santamaría^{a,b}, M. Campo^a, R. Moriche^a,
M. G. Prolongo^b, A. Ureña^a

^aDpt. Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España.

^b Dpt. Materiales y Producción Aeroespacial, Universidad Politécnica de Madrid, España

Resinas fotocurables nanorreforzadas

RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

Palabras clave:

Resinas fotocurables

Nanopartículas

Nanocomposites

Este trabajo se centra en el desarrollo de resinas fotocurables dopadas con nanorrefuerzos de muy diversa naturaleza, entre los que destacan nanopartículas de diamante, óxido de bario, hidroxiapatita y plata. Estas cargas nanométricas están siendo investigadas, e incluso aplicadas industrialmente, como nanorrefuerzos de resinas termoestables, por muy diversas razones, como aumento de propiedades mecánicas, térmicas y químicas, mejora de la conductividad térmica, la biocompatibilidad y propiedades antimicrobianas, entre otras. El refuerzo de resinas termoestables fotocurables puede ser complejo ya que la carga adicionada puede ejercer apantallamiento a la radiación, limitando alcanzar altos grados de curado. Es por ello, que es necesario el uso de catalizadores y sensibilizadores de radiación UV. Además, para limitar este efecto negativo, se requiere un elevado grado de dispersión del nanorrefuerzo, evitando la presencia de aglomerados micrométricos.

Se ha seleccionado un sistema epoxídico, cuya formulación química es la base común a la mayoría de las resinas de uso odontológico, y se han añadido diversos contenidos de estos nanorrefuerzos. Una vez optimizado el proceso de dispersión se ha procedido a estudiar el efecto de las diferentes cargas en el grado de curado de la resina fotocurable, medido a través de su temperatura de transición vítrea. El grado de curado alcanzado ha sido explicado a través de medidas de transparencia a la luz visible de las muestras, así como de la morfología de las resinas curadas y dopadas.

Photocurable nanodoped resins

ABSTRACT

Keywords:

Photocurable resins

Nanoparticles

Nanocomposites

This work is focus on the development of photocurable resins doped with nanoparticles of very diverse nature, diamond, barium oxide, hydroxyapatite and silver. These nanoreinforcements are being investigated, and even applied industrially, as nanofillers of thermosetting resins, due to the different enhancements and new properties, including increased mechanical, thermal and chemical properties, high electrical and thermal conductivity, improved biocompatibility and antimicrobial properties, among others. The reinforcement of photocurable thermosetting resins can be complex since the added charge can exert shielding to the radiation, limiting to reach high curing degree. For it, it is necessary to use catalysts and sensitizers of UV radiation. In addition, in order to limit this negative effect, a high degree of dispersion of the nanofillers is required, avoiding the presence of micrometric agglomerates.

An epoxy system has been selected, whose is commly used for dental applications, and different contents of nanofillers have been added. Once the dispersion process has been optimized, the effect of the different fillers on the degree of curing of the photocurable resin, measured through its glass transition temperature, has been studied. The degree of curing achieved has been explained through transperance measurements to the visible light of the samples, as well as the morphology of the cured and doped resins.

1 Introducción

Los sistemas epoxi fotocurables han sido ampliamente investigados, especialmente para su uso en aplicaciones odontológicas. Estos sistemas suelen ser formulaciones complejas formadas por monómero mono, di- o tri-funcionales; un sistema iniciador de la polimerización de los radicales libres, habitualmente es una alfa-dicetona (canforoquinona), usada en combinación con un agente reductor, que es una amina alifática terciaria (4-n,n-dimetilaminofetil alcohol, DMAPE). Otros agentes pueden ser adicionados para controlar la cinética de curado, como un sistema acelerador que actúa sobre el iniciador y permite la polimerización en un intervalo clínicamente aceptable, como el dimetilamino etilmetacrilato DMAEM, el etil-4-dimetilaminobenzoato EDMAB o el N,N-cianoetil-metilnilina CEMA [1]; un sistema de estabilizadores o inhibidores, como el éter monometílico de hidroquinona, para maximizar la durabilidad del producto durante el almacenamiento antes de la polimerización y su estabilidad química tras la misma; y por último, absorbentes de la luz ultravioleta por debajo de los 350 nm, como la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, para proveer estabilidad del color y eliminar sus efectos sobre los compuestos amínicos del sistema iniciador capaces de generar decoloraciones a medio o largo plazo [2].

Inicialmente se utilizó como fuente de energía luminosa una fuente de luz ultravioleta, pero ante sus efectos iatrogénicos y su poca profundidad de polimerización, fue sustituida por otra más próxima a la luz visible, actualmente en uso y desarrollo. Estas fuentes limitan el curado, pero son menos dañinas. También la potencia de las lámparas de curado son determinantes.

La cinética de curado es de especial relevancia, ya que un curado muy rápido genera rápidas contracciones y tensiones residuales [3,4], generando una mala adherencia, mientras que un curado lento es tedioso y puede generar falta de conversión final. Actualmente, se recomienda un curado en etapas, aplicando inicialmente una luz de baja intensidad y se aumenta gradualmente hasta alcanzar una alta intensidad en un determinado tiempo. Este proceso permite el curado moderadamente lento de la resina, reduciendo las tensiones iniciales.

Numerosas investigaciones se han llevado a cabo para mejorar las propiedades térmicas, mecánicas, químicas y bioquímicas de las resinas mediante la adición, primero de cargas micrométricas, posteriormente de refuerzos nanométricos. Existe una gran variedad de partículas de relleno empleadas en función de su composición química, morfología y dimensiones, destacando partículas cerámicas como dióxido de silicio, borosilicatos y aluminosilicatos de litio, cuarzo, zirconia, titania, o partículas de metales pesados, como el bario, estroncio, zinc, aluminio o zirconio, que son radiopacos [5-7].

El uso de nanorrefuerzos, normalmente de tamaño próximo a 10 nm, permitiendo pequeños nanoagregados de tamaño entre 25 y 75 nm, ha permitido fabricar resinas con un alto contenido de carga, de hasta el 79.5% [5].

Este trabajo se desarrolla con objeto de analizar la influencia del contenido y naturaleza del nanorrefuerzo adicionado en el grado de entrecruzamiento de la resina, con objeto de

optimizar su proceso de curado. El abanico de aplicaciones de este proyecto es más ambicioso que el desarrollo de resinas odontológicas, de hecho, el principal objetivo es la optimización de su curado con objeto de procesarlas con impresión 3D, lo que ampliaría y diversificaría la geometría de las piezas, y por tanto, sus aplicaciones. Es por ello que se han seleccionado nanorrefuerzos de muy diversa naturaleza, por diversos motivos, entre ellos, su transparencia y grado de interacción con la radiación UV, lo que principalmente afecta a la cinética de curado de la resina fotopolimerizable. En principio, las nanopartículas con tres dimensiones nanométricas y completamente dispersas y aisladas, e inertes a la radiación UV, no deberían interferir con la radiación ultravioleta, cuya longitud de onda se encuentra entre 400 y 15 nm. Sin embargo, esto no es aplicable para otros nanorrefuerzos, como nanotubos de carbono, con sólo dos dimensiones nanométricas y una longitud próxima a la micra, o las nanoplaquetas gráficas que sólo tienen el espesor nanométrico y las otras dos dimensiones en el plano son micrométricas.

Además de las características geométricas de los nanorrefuerzos, también tienen una gran importancia en el efecto sobre el curado, la interacción de los distintos materiales con la radiación ultravioleta, en función de su transparencia u opacidad. Esto se puede determinar a través de la diferencia entre el índice de refracción de la resina y la carga.

2 Experimental

El monómero base utilizado es Bis-GMA (Bisfenol-A-Glicidil Metacrilato) combinado con TEGDMA (Trietilenglicol dimetacrilato) y un fotoiniciador, canforoquinona. Como nanorrefuerzos, se han utilizado nanopartículas de gran diversidad, que se pueden subdividir en nanopartículas cerámicas: diamante y óxido de bario y nanopartículas metálicas: plata. Todas las nanopartículas tienen un diámetro medio en el rango de 10 -30 nm.

Se utilizó una punta de sonicación para dispersar los nanorrefuerzos en el sistema no-curado mediante ultrasonidos con una amplitud del 50% durante 1 hora. Los contenidos de nanorrefuerzo oscilan desde 0,5 hasta 3,2 % en peso.

Posteriormente se adiciona el iniciador en un porcentaje del 1,5%, y se procede a su curado en una cámara ultravioleta, de longitud de onda 400-500 nm y potencia 1000 mW/cm², durante un tiempo controlado entre 2 y 32 minutos.

El grado de curado se estudió a través del seguimiento de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina, usando un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), Mettler Toledo, aplicando varios barridos consecutivos, desde -20 a 210°C, a una velocidad de barrido de 10°C/min.

La evolución del curado en función del contenido y naturaleza de los nanorrefuerzos analizada por DSC fue justificada e interpretada a través de micrografías obtenidas de las muestras curadas mediante microscopía óptica de transmisión (TOM) usando un microscopio Leica.



3 Resultados

3.1 Influencia de la naturaleza y contenido del nanorrefuerzo.

Con objeto de validar el seguimiento de la temperatura de transición vítrea para el análisis del avance del curado de la resina, inicialmente es necesario analizar su valor en función de la adición de los nanorrefuerzos. Es conocido que la temperatura de transición vítrea de una resina termoestable curada, con elevado grado de conversión, puede variar en función de la presencia de nanorrefuerzos. Normalmente, nanorrefuerzos rígidos, correctamente distribuidos y dispersos por la matriz, pueden inducir un significativo aumento de la Tg de la matriz debido al impedimento estérico que éstos generan al ocupar el volumen libre, limitando así los movimientos moleculares de los segmentos de cadena. Además, si los nanorrefuerzos contienen grupos químicos funcionales que pueden interactuar con la resina termoestable, esto influye más aún en la modificación de la temperatura de transición vítrea, especialmente si puede haber reacción química entre los grupos funcionales del nanorrefuerzo y algún monómero de la resina, que modifique la estequiometría del sistema. Pero este segundo fenómeno no ha sido estudiado en este trabajo, con objeto de que exista una elevada correlación de la Tg de la resina con su grado de conversión.

Tabla 1. Temperatura de transición vítrea de la resina pura y nanorreforzada al máximo tiempo de exposición (32 min)

Nanorrefuerzo	%	Tg ^{1*} (°C)	Tg ^{2**} (°C)
Resina pura	0	58,3	60,2
Nanodiamante	0,8	53,8	67,0
Nanodiamante	3,2	58,4	70,6
Hidroxiapatita	0,8	53,4	56,0
Plata	0,8	57,4	59,7
Óxido de bario	0,8	53,4	54,1

* Tg¹ = temperatura de transición vítrea medida en el primer barrido, y por tanto, la alcanzada mediante la exposición UV

**Tg² = temperatura de transición vítrea medida en el segundo barrido, lo que implica un postcurado térmico dinámico hasta 210°C.

Este primer estudio nos muestra un resultado interesante. La resina epoxi fotocurable tiene una temperatura de transición vítrea de 58 – 60°, la cual se consigue durante la primera exposición de la resina a la radiación UV con un tiempo inferior a 8 minutos. Esta temperatura se mantiene invariante a pesar de aumentar el tiempo de exposición a la radiación UV o al aplicar sucesivos barridos térmicos, lo que nos indica que su grado de conversión es máximo. El grado de curado que se obtiene, por tanto, es aceptable para la aplicación dental debido a que los materiales que se utilizan presentan un rango de curado entre el 43 y el 75 % [8].

La resina nanorreforzada no tiene el mismo comportamiento y depende de la naturaleza y contenido de nanorrefuerzo. En general, se aprecia que al adicionar la mayoría de las nanopartículas, BaO, Ag y HA, la conversión máxima se alcanza mediante fotopolimerización, manteniéndose constante la Tg en consecutivos barridos térmicos. En el caso

de la adición de nanopartículas de BaO y HA parece que hay una ligera reducción de la temperatura de transición vítrea de la resina nanorreforzada, pero los autores desconocen la causa. Probablemente sea un efecto de apantallamiento de la radiación UV por presencia de las nanopartículas.

Más relevante y significativo, es el valor y la variación de la Tg de la resina cuando se añaden nanopartículas de diamante. En el primer barrido de DSC, la Tg medida es igual o ligeramente inferior a la medida para la resina pura, lo que está en concordancia con los resultados anteriores. Sin embargo, este sistema sí podría sufrir postcurado térmico, de forma que la Tg de las resinas nanorreforzadas con nanopartículas de diamante es superior a la de la resina sin reforzar, y además este valor aumenta al incrementar el contenido de nanopartículas de diamante adicionado.

Es complicado confirmar mediante DSC si existe entalpía de reacción de postcurado térmico en el primer barrido, ya que en el termograma apenas se aprecia una caída de la línea base (Fig.1).



Figura 1. Termogramas de resina epoxi reforzada con 3,2% nanodiamante

Se desconocen las causas de este aumento de temperatura de transición vítrea, ya que como se ha confirmado antes, esta resina, en principio, no tiene capacidad de postcurar térmicamente. Sin embargo este significativo aumento de Tg, de 7 – 11°C, no puede estar asociado al impedimento estérico que las rígidas nanopartículas de diamante ejercen limitando los movimientos moleculares de la red entrecruzada. Por otro lado, es claro que el nanodiamante es completamente inerte y no puede reaccionar con el sistema epoxídico. Por ello, la explicación que inicialmente dan los autores a este hecho, es que el nanodiamante actúe como catalizador de la reacción de postcurado del sistema. Esta es una primera hipótesis, que no se ha podido corroborar en bibliografía y que será investigada en profundidad en próximos trabajos.

3.2 Influencia del tiempo de exposición a la radiación.

En la siguiente tabla se recogen los valores de la temperatura de transición vítrea de la resina pura y nanorreforzada con distintas nanopartículas en función del tiempo de exposición a la radiación ultravioleta.

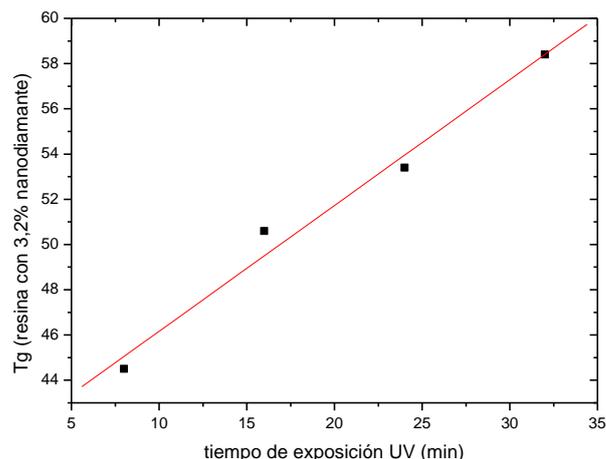


Tabla 2. Temperatura de transición vítrea de la resina pura y nanorreforzada a diversos tiempos de exposición a la radiación UV.

Nanorrefuerzo	%	Tiempo exposición (min)	Tg ^{1*} (°C)	Tg ^{2**} (°C)
Resina pura	0	8	58,3	60,2
		16	59,0	-
		24	60,2	-
Nanodiamante	0,8	8	47,3	63,5
		16	51,2	66,0
		24	47,7	62,2
		32	51,8	67,0
Nanodiamante	3,2	8	44,5	93,4
		16	50,6	67,3
		24	53,4	72,1
		32	58,4	70,6
Hidroxiapatita	0,8	24	57,6	61,6
		32	53,4	56,0
Plata	0,8	8	60,4	65,1
		16	55,6	62,2
		24	52,6	61,1
		32	57,4	59,7
Óxido de bario	0,8	8	59,9	56,0
		16	55,5	-
		24	58,9	67,5
		32	53,4	54,1

En principio, los tiempos de exposición UV aplicados son suficientes para alcanzar el máximo de conversión. De hecho, se puede afirmar que la resina pura y la mayoría de los sistemas nanorreforzados ya alcanzan la máxima conversión con 8 minutos de exposición, excepto la resina reforzada con nanopartículas de diamante. En este caso, como ya se ha mencionado anteriormente, con sólo la exposición a radiación ultravioleta no se alcanza el valor de Tg esperado debido a que las nanopartículas actúan como puntos de absorción y dispersión de la luz [9,10], 58 – 60°C, sino que es alrededor de 44 – 53 °C, independientemente del tiempo de exposición. Hay que destacar que para el mayor contenido en nanodiamante, 3,2%, la Tg aumenta proporcionalmente con el tiempo de exposición (Fig 2) y parece que a 32 min sí se alcanza el valor esperado. La relación de aumento es $0,56 \pm 0,05$ °C/min ($R=0,991$).

Pero lo que realmente vuelve a ser significativo y reproducible, es el increíble aumento de la temperatura de transición vítrea de la resina fotocurable dopada con nanopartículas de diamante durante el segundo barrido térmico de DSC. De hecho, finalmente se puede concluir que la resina dopada con 3,2% en peso de nanodiamante tiene una Tg en el rango entre 62 y 93 °C, estando la media de las medidas en 70°C. Este fenómeno se puede justificar por el curado térmico de los monómeros de TEGDMA, similares a los ya publicados por S. Ban y col. [11] que se promueven al aumentar la conductividad térmica mediante la adición de nanodiamante [12].

**Figura 2.** Relación lineal entre la Tg y el tiempo de exposición UV para el sistema epoxi reforzado con 3,2% nanodiamante

4 Conclusiones

La presencia de nanopartículas de plata, hidroxiapatita y óxido de bario no afectan significativamente al curado de una resina fotocurable, al menos cuando está bien dispersa y en contenidos iguales o inferiores al 0,8% en peso. Al curar con una lámpara convencional, 8 minutos es un tiempo de exposición suficiente para alcanzar la máxima conversión, valores mayores no aportan ninguna mejora. En principio, la adición de estos nanorrefuerzos no modifica o disminuye ligeramente la temperatura de transición vítrea de la resina. Esto puede ser explicado por un ligero efecto de apantallamiento de la luz ultravioleta, pero que en principio es despreciable.

Significativo es el comportamiento de la resina nanorreforzada con partículas de diamante. Su presencia hace que inicialmente la temperatura de transición vítrea de la matriz sea inferior lo que, en un principio, podría explicarse por un fenómeno de apantallamiento de la radiación ultravioleta. De mayor interés es el fenómeno observado al proceder a realizar un postcurado térmico dinámico hasta 210°C, en este sistema, y contrariamente con lo que ocurre con la resina pura y los otros sistemas nanorreforzados estudiados, la temperatura de transición vítrea aumenta por encima del valor de la Tg de la resina pura. Este fenómeno podría ser explicado por un posible efecto catalítico del diamante, que favoreciese la reacción térmica de los monómeros, en concreto el TEGDMA, que sí posee la cualidad de postcurar térmicamente.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al proyecto MAT2016-78825-C2-1-R del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad.



Referencias

- [1] Rosa WL de O da, Piva E, Silva AF. *J Dent* **43** pág 765–76 (2014).
- [2] Daniele F, Silami J, Tonani R, Alandia- CC, Pires-de-souza FDCP. *Braz Dent J* **27** pág 95–100 (2016).
- [3] Ferracane JL, Hilton TJ. *Dent Mater* **32** pág 1–10 (2015).
- [4] Di Franciscantonio M, Boaro LCC, Arana-Chavez VE, Braga RR, Giannini M. *Int J Adhes Adhes* **65** pág 1–10 (2016).
- [5] Furtos G, Baldea B, Silaghi-Dumitrescu L, Moldovan M, Prejmerean C, Nica L. *Dent Mater J* **31** pág 266–72 (2013).
- [6] Wu J, Weir MD, Melo MAS, Xu HHK. *J Dent* **43** pág 317–26 (2015).
- [7] He J, Söderling E, Lassila LVJ, Vallittu PK. *Dent Mater* **28** pág e110–7 (2012).
- [8] Carreno NL V, Oliveira TCS, Piva E, Leal FB, Lima GS, Moncks MD, W. Raubach CW, Ogliari FA, *Nano-Micro Lett* **4** pág 189–96 (2012).
- [9] Rodrigues de Menezes, L, Oliveira da Silva, E. *Mat Res* **19** pág 236–42 (2016).
- [10] Vul AY, Eydelman ED, Sharonova L V., Aleksenskiy AE, Konyakhin S V. *Diam Relat Mater* **20** pág 279–84 (2011).
- [11] Ban, S, Takahashi, Y, Tanase, H, Hasegawa, J. *Dent Mater J* **9** pág 153–62 (1990).
- [12] Wang W, Bian W, Yang Y. *IEEE Int Conf Dielectr* **1–2** pág 868–71 (2016).

