

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Facultad de Odontología

Departamento de Estomatología

Programa de Doctorado en Medicina Clínica y Salud Pública



TESIS DOCTORAL

INFLUENCIA DE LAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y EL
MÉTODO DE ANÁLISIS EN LA ESTIMACIÓN DEL GRADO
DE CONVERSIÓN DE DIFERENTES COMPOSITOS BULK-FILL

CRISTINA BENAVIDES REYES

Bajo la supervisión y dirección de:

MARÍA PALOMA GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

Granada, 2020

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Cristina Benavides Reyes
ISBN: 978-84-1306-455-0
URI: <http://hdl.handle.net/10481/59889>

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS.....	xix
RESUMEN.....	xxvii

CAPÍTULO 1 : INTRODUCCIÓN

1.1. COMPOSITES	3
1.1.1. COMPOSICIÓN	5
1.1.1.1. Matriz o fase orgánica	6
1.1.1.1.1. Composición	6
1.1.1.1.2. Reacción de polimerización.....	9
1.1.1.1.3. Iniciadores	11
1.1.1.1.4. Unidades de fotopolimerización	13
1.1.1.2. Rellenos.....	16
1.1.2. CLASIFICACIÓN.....	18
1.1.2.1. Clasificación basada en el tamaño del relleno.....	18
1.1.2.2. Clasificación basada en la consistencia	22
1.1.2.3. Clasificación basada en la técnica de colocación	24
1.1.2.3.1. Composites convencionales aplicados incrementalmente.....	24
1.1.2.3.2. Composites de obturación en bloque, en masa o bulk-fill	26
1.1.3. PROPIEDADES	32
1.1.3.1. Propiedades relacionadas con la polimerización	32
1.1.3.1.1. Grado de conversión y características de la red de polímeros	32
1.1.3.1.2. Profundidad de polimerización	37
1.1.3.1.3. Contracción de polimerización	40
1.1.3.1.4. Estrategias para controlar la dinámica de polimerización	45
<u>Alteración de la técnica de fotopolimerización</u>	<u>45</u>



<i>Desarrollo de nuevos sistemas de monómeros</i>	46
a. Polimerización de apertura de anillo.....	46
b. Sistemas de monómeros de alto peso molecular	49
<i>Moduladores de la polimerización</i>	55
1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ. GRADO DE CONVERSIÓN...	56
1.2.1. MÉTODOS PARA DETERMINAR EL GRADO DE CONVERSIÓN	58
1.2.2. ESPECTROSCOPIA	58
1.2.2.1. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	59
1.2.2.1.1. Principios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	62
1.2.2.1.2. Componentes básicos de un espectrómetro	63
1.2.2.1.3. Transmisión FTIR.....	66
1.2.2.1.4. Reflectancia total atenuada (ATR).....	67
1.2.2.2. <i>Espectroscopía Raman</i>	68
1.2.2.2.1. Principios del efecto Raman	68
1.2.2.2.2. <i>Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)</i>	71
1.2.2.2.3. Componentes de un Raman	71
1.2.2.3. <i>FTIR vs. Raman</i>	71
1.2.2. DETERMINACIÓN DEL GC A PARTIR DE UN ESPECTRO	75
1.3. GRADO DE CONVERSIÓN EN COMPOSITOS BULK-FILL.....	76

CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. JUSTIFICACIÓN.....	87
2.2. HIPÓTESIS	89
2.3. OBJETIVOS	89
2.3.1. Objetivo general.....	89
2.3.2. Objetivos específicos.....	90



CAPÍTULO 3: MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. TAMAÑO MUESTRAL Y ANÁLISIS DE POTENCIA.....	95
3.2. MATERIALES.....	96
3.2.1. COMPOSITES	96
3.2.2. MOLDES CILÍNDRICOS.....	100
3.2.3. LÁMPARA DE POLIMERIZACIÓN.....	101
3.2.4. MOLINO DE BOLAS	106
3.2.5. MICROBALANZA.....	107
3.2.6. PRENSA HIDRÁULICA	107
3.3. PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES	108
3.4. ANÁLISIS <i>IN VITRO</i>	110
3.4.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-RAMAN)	111
3.4.2. REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (ATR-FTIR).	112
3.4.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	114
3.5. ANÁLISIS ESPECTRAL.....	115
3.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	117

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	121
4.1.1. COMPARACIÓN EN SUPERFICIE	121
4.1.1.1. Comparación de GC calculado a través de áreas en superficie del <i>composite</i>	123
4.1.1.2. Comparación del GC calculado a través de amplitudes en superficie del <i>composite</i>	124

4.1.2. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD	128
4.1.2.1. Comparación de GC calculado a través de áreas en profundidad	128
4.1.2.2. Comparación del GC calculado a través de amplitudes en profundidad	130
4.2. COMPARACIÓN ENTRE MODOS DE PROCESAMIENTO DEL ESPECTRO: AREA Y AMPLITUD	134
4.2.1. COMPARACIÓN CON FT-RAMAN.....	134
4.2.2. COMPARACIÓN CON ATR-FTIR.....	136
4.2.3. COMPARACIÓN CON FTIR	138
4.3. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD	140
4.3.1. COMPARACIÓN EN ÁREAS INTEGRADAS	141
4.3.2. COMPARACIÓN EN AMPLITUDES.....	143
4.4. COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES COMPOSITES	146
4.4.1. COMPARACIÓN EN FT-RAMAN.....	146
4.4.1.1. Comparación de GC calculado a través de áreas.....	146
4.4.1.1.1. En superficie.....	147
4.4.1.1.2. En profundidad	149
4.4.1.2. Comparación de GC calculado a través de amplitudes	151
4.4.1.2.1. En superficie.....	151
4.4.1.2.2. En profundidad	154
4.4.2. COMPARACIÓN EN ATR-FTIR	156
4.4.2.1. Comparación de GC calculado a través de áreas.....	156
4.4.2.1.1. En superficie.....	157
4.4.2.1.2. En profundidad	158
4.4.2.2. Comparación de GC calculado a través de amplitudes	160
4.4.2.2.1. En superficie.....	160
4.4.2.2.2. En profundidad	163
4.4.3. COMPARACIÓN EN FTIR.....	165
4.4.3.1. Comparación de GC calculado a través de áreas.....	165
4.4.3.1.1. En superficie.....	166
4.4.3.1.2. En profundidad	168
4.4.3.2. Comparación de GC calculado a través de amplitudes	169
4.4.3.2.1. En superficie.....	170

4.4.3.2.2. En profundidad	172
---------------------------------	-----

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN

5.1. METODOLOGÍA Y VALIDEZ INTERNA	179
--	-----

5.2. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	182
--	-----

5.3. COMPARACIÓN ENTRE MODOS DE PROCESAMIENTO DEL ESPECTRO: ÁREA Y AMPLITUD	187
--	-----

5.4. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD	189
---------------------------------------	-----

5.5. COMPARACIÓN ENTRE COMPOSITOS	194
---	-----

5.6. C ONCLUSIONES	204
---------------------------------	-----

REFERENCIAS	207
-------------------	-----

ANEXO	235
-------------	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

%p	Porcentaje en peso
%vol	Porcentaje en volumen
A	Aura Bulk Fill (Composite bulk-fill moldeable)
AF	Admira Fusion (Composite bulk-fill moldeable)
AFF	Admira Fusion Flow (Composite bulk-fill fluido)
AFX	Admira Fusión x-tra (Composite bulk-fill moldeable)
AFXB	Admira Fusion x-base (Composite bulk-fill fluido)
ATR	Reflectancia total atenuada
ATR-FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada
B	Brilliant Everglow™ (Composite convencional moldeable)
BAPO	Óxido de bis-acilfosfina
BHT	Hidroxitolueno butilado
BisEMA o EBPDMA	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado
BisGMA	Metacrilato de glicidilo de bisfenol-A
BF	Brilliant Everglow™ Flow (Composite convencional fluido)
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CQ	Camforquinona
DADMA	Monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímero
DE	Desviación estándar
DEGDMA	Dimetacrilato de dietilenglicol
DMAEMA	Metacrilato de dimetilaminoetilo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido

DTA	Análisis térmico diferencial
E	Energía de los fotones emitidos.
E ₀	Energía del fotón incidente
EDMAB	Benzoato de etil P-dimetilamino
EGDMA	Dimetacrilato de etilenglicol
EPR	Resonancia paramagnética electrónica
F	Filtek™ Bulk Fill Flowable (Composite bulk-fill fluido)
FI	Fotoiniciador
FT	Transformada de Fourier
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FT-Raman	Espectroscopía Raman por transformada de Fourier
FU	Fill-Up!™ (Composite bulk-fill fluido)
GA	G-aenial BULK Injectable (Composite bulk-fill fluido)
GC	Grado de conversión
GE	everX Flow™ Bulk (Composite bulk-fill fluido)
HIP	<i>High power</i> (Alta potencia)
IR	Espectroscopía infrarroja
ISO	Organización Internacional de Normalización
Ivocerin	Dibenzoil germanio
LED	Láseres de iones de argón y diodos emisores de luz
LOP	<i>Low power</i> (Baja potencia)
Lucerin-TPO	Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina
MAPO	Óxido de mono-acilfosfina
MMA	Monometilmetacrilato o metacrilato de metilo
MPS o MPTMS	3-metacriloxipropil trimetoxisilano
ND	Densidad neutra

n.i	No información
OMS	Organización Mundial de la Salud
Ormocera	CERAmicas Orgánicamente Modificadas
PAC	Lámparas de arco de plasma
PMMA	Polimetilmetacrilato
PPD	Fenilpropanodiona
QTH	Bombillas halógenas de cuarzo-tungsteno
RMN	Resonancia magnética nuclear
SDR	Surefil® SDR® Flow+ (Composite bulk-fill fluido)
SF	SonicFill™ 2 (Composite bulk-fill moldeable)
SiMA	Metacrilato de 3-bis (trimetilsililoxi) metilsililpropil glicerol
SOF	<i>Soft Power</i> (Potencia suave)
TCD-DI-HEA	Bis-(acrililoximetil) triciclo (5.2.1.0.sup.2,6) decano
TE	Tetric Evoceram® Bulk Fill (Composite bulk-fill moldeable)
TEEGDMA	Dimetacrilato de tetraetilenglicol
TEGDMA	Dimetacrilato de trietilenglicol
TMPTMA	Trimetacrilato de trimetilolpropano
u.a	Unidades arbitrarias
UDMA	Dimetacrilato de uretano
UDMS	Silano de dimetacrilato de uretano
UV	Ultravioleta
US	Ultrasónico
V	Venus® Bulk Fill (Composite bulk-fill fluido)
VP	Venus® Pearl (Composite convencional moldeable)
XB	Xtra-Base (Composite bulk-fill fluido)
XF	Xtra-Fill (Composite bulk-fill moldeable)

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Componentes principales de un composite dental	5
Figura 1.2. Monómeros de uso común en composites dentales.....	8
Figura 1.3. Representación esquemática de los 3 pasos de la reacción de fotopolimerización	12
Figura 1.4. a. Estructura química de una molécula de 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPTMS). b. Silanización de partículas de sílice con MPTMS. c. Distribución de la matriz orgánica en el caso de las partículas de sílice no silanizadas (izq.) y silanizadas (drcha.). Adaptado de Aydınoglu & Yoruç (2017) con modificaciones.....	17
Figura 1.5. Clasificación de los composites de acuerdo al tamaño del relleno y su distribución	19
Figura 1.6. Técnicas incrementales. Técnicas paralelas (a. gingivo-oclusal, y b. buco-lingual) y técnica oblicua (c)	26
Figura 1.7. Opciones de obturación utilizando composites bulk-fill. a. Composite bulk-fill utilizado como base (rosa) con una capa de recubrimiento de composite convencional (azul). b. Obturación en masa con composite bulk-fill. c. Composite bulk-fill aplicado sobre una base de composite convencional (amarillo).....	28
Figura 1.8. Red de polímeros: a. con baja densidad de entrecruzamientos; b. con alta densidad de entrecruzamientos	36

Figura 1.9. Diagrama que representa la contracción de polimerización de dos monómeros: metilmetacrilato y BisGMA	40
Figura 1.10. Principales problemas asociados a la contracción y al estrés de polimerización	42
Figura 1.11. Factor C. Relación entre preparaciones rectangulares y las preparaciones cavitarias estándar. Adaptado de Feilzer <i>et al.</i> (1987) con modificaciones	44
Figura 1.12. Representación esquemática de la polimerización y la contracción (línea roja) de la cadena de metacrilato (a) y de la polimerización en apertura de anillo del silorano..	47
Figura 1.13. Estructura química de un monómero de silorano.....	49
Figura 1.14. Nuevos monómeros de alto peso molecular. a. Monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímero (DADMA); b. Bis- (acrililoximetil) triciclo (5.2.1.0.sup.2,6) decano (TCD-DI-HEA); c. Trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA); d. Dimetacrilato de uretano modificado con la incorporación de la molécula DuPont (DX-511)	51
Figura 1.15. Esquema que ejemplifica la condensación de silano para preparar una macromolécula orgánico-inorgánica, donde la funcionalidad disponible para la polimerización puede ser metacrilato, vinilciclopropano u otros grupos orgánicos polimerizables. UDMS: silano de dimetacrilato de uretano	54
Figura 1.16. Sistema modulador de la contracción de polimerización	56
Figura 1.17. Modos principales de vibración: a. Tensión (simétrica y asimétrica); b. Flexión: Tijera, balanceo, cabeceo y torsión.....	60
Figura 1.18. a. Interconversión del dominio de tiempo en dominio de frecuencia. b. Interferograma de ondas combinadas y sus frecuencias.	61
Figura 1.19. Componentes básicos de un espectrómetro FTIR. IR: infrarrojo	64
Figura 1.20. Muestra en contacto con el cristal de diamante del ATR.....	67

Figura 1.21. Interacción de la radiación de alta energía con la nube de electrones de los enlaces dentro de una molécula. E_0 : energía del fotón incidente; E : energía de los fotones emitidos..... 69

Figura 1.22. Esquema de los componentes de FT-Raman. CCD: dispositivo de carga acoplada. IR: infrarrojo; ND: densidad neutra..... 72

Figura 1.23. Grado de conversión obtenidos de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas 83

Figura 3.1. Confección de los moldes. **a.** Unidad básica de acero inoxidable. **b.** Partes de las que consta el molde: (1) y (3) con 1 mm de espesor y tiras transparentes de poliéster Mylar en la parte superior e inferior, y (2) de 3 mm de espesor. **c.** Molde final de 5 mm de espesor 100

Figura 3.2. Lámpara de polimerización Bluephase 20i utilizada en el estudio 101

Figura 3.3. Molino de bolas. **a.** Recipiente de paredes esféricas de 10 ml y bolas de 10 mm de diámetro. **b.** Recipiente cerrado. **c.** Pulverisette 23..... 106

Figura 3.4. **a.** Microbalanza Sartorius sobre mesa antibalaceo. **b.** Moldes para la preparación de pastillas de infrarrojos y prensa hidráulica Specac 107

Figura 3.5. **a.** Composites utilizados en el estudio. **b.** Secuencia de colocación de los composites y polimerización..... 109

Figura 3.6. Secuencia de análisis de los especímenes..... 110

Figura 3.7. Espectrómetro Raman JASCO NRS-5100..... 111

Figura 3.8. Espectrómetro FTIR JASCO 6200 con módulo ATR Pro ONE..... 112

Figura 3.9. Proceso para la obtención de la pastilla de IR. **a.** Desmolde del disco de composite. **b.** Mortero de bolas con disco de composite. **c.** Molienda de la sección de composite en el molino de bolas. **d.** Homogeneización en mortero de Ágata. **e.** Polvo procedente del disco de

composite. f. Proceso de pesado del polvo en el plato de la balanza de precisión. g. 2 mg de composite (izq.) y 95 mg KBr (drcha.). h. Mezcla y homogeneización de ambos polvos. i. Molde para la preparación de la pastilla de infrarrojos. j. Prensa hidráulica durante la preparación de la pastilla. k. pastilla de IR. l. Pastilla de IR en soporte para FTIR 113

Figura 3.10. Espectrómetro FTIR JASCO 6200..... 114

Figura 3.11. Picos seleccionados para el cálculo del grado de conversión. u.a: Unidades arbitrarias..... 115

Figura 3.12. Ajuste de curvas para un espectro promedio de compuestos bulk-fill. Se calcularon el área y la amplitud de los dos picos de referencia: 1607 cm^{-1} (doble enlace de carbono aromático, estándar interno, C=C) y 1637 cm^{-1} (metacrilato C=C). u.a: Unidades arbitrarias..... 116

Figura 4.1. Mapas de superposición de GC obtenidos en las distintas pruebas en superficie (0 mm) (a y b) y a 4 mm (c y d) para el estudio de los espectros a través de las áreas integradas (a y c) o las amplitudes (b y d)..... 122

Figura 4.2. Gráfico de barras que representa el grado de conversión (%) en FT-Raman calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (izq.) y a los 4 mm de profundidad (drcha.) de los diferentes composites estudiados. 135

Figura 4.3. Gráfico de barras que representa el grado de conversión (%) en ATR-FTIR calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (izq.) y a los 4 mm de profundidad (drcha.) de los diferentes composites estudiados. 137

Figura 4.4. Gráfico de barras que representa el grado de conversión (%) en FTIR calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (Izq.) y a los 4 mm de profundidad (Drcha.) de los diferentes composites estudiados 139

Figura 4.5. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de las áreas integradas en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill fluidos estudiados.....	141
Figura 4.6. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de las áreas integradas en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables y los composites convencionales estudiados	142
Figura 4.7. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de la amplitud en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill fluidos estudiados.....	144
Figura 4.8. Grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de la amplitud en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables y los composites convencionales estudiados.....	145
Figura 4.9. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FT-Raman en superficie. ..	147
Figura 4.10. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FT-Raman a los 4 mm	150
Figura 4.11. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FT-Raman en superficie.	153
Figura 4.12. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FT-Raman a los 4 mm	155
Figura 4.13. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con ATR-FTIR en superficie.....	157
Figura 4.14. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con ATR-FTIR a los 4 mm	159

Figura 4.15. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con ATR-FTIR en superficie. 162

Figura 4.16. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con ATR-FTIR a los 4 mm 163

Figura 4.17. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FTIR en superficie. 166

Figura 4.18. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FTIR a los 4 mm 168

Figura 4.19. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FTIR en superficie. 171

Figura 4.20. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FTIR a los 4 mm 173

Figura 5.1. Grado de conversión obtenidos de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas en comparación con los resultados obtenidos en este estudio a través de las áreas integradas (iconos negros) o a través de las amplitudes (iconos negros con borde rojo) 199

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Estudios seleccionados que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante técnicas espectroscópicas.78-81

Tabla 3.1. Cálculo del tamaño muestral con OriginPro. a. Para la variable pruebas; b. para la variable composites..... 95

Tabla 3.2. a y b. Características principales de los materiales estudiado	102-105
--	----------------

Tabla 4.1. Grado de conversión (media (desviación estándar)) obtenidos para área relativa o amplitud por FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR en superficie (0 mm).....	126
---	------------

Tabla 4.2. Grado de conversión (media (desviación estándar)) obtenidos para área relativa o amplitud por FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR a los 4 mm	132
--	------------

Tabla 4.3. Diferencias entre los distintos composites analizados con FT-Raman, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	146
---	------------

Tabla 4.4. Diferencias entre los distintos composites analizados con FT-Raman, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	152
---	------------

Tabla 4.5. Diferencias entre los distintos composites analizados con ATR-FTIR, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	156
---	------------

Tabla 4.6. Diferencias entre los distintos composites analizados con ATR-FTIR, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	161
---	------------

Tabla 4.7. Diferencias entre los distintos composites analizados con FTIR, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	165
---	------------

Tabla 4.8. Diferencias entre los distintos composites analizados con FTIR, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	170
---	------------

Tabla 4.9. Resultados y significaciones generales.....	175
---	------------

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

Los composites se encuentran entre los materiales restauradores directos más utilizados en Odontología (Sadowsky 2006; Kwon *et al.* 2012). Estos materiales reemplazan los tejidos dentales y tienen la capacidad de unirse a la estructura dental, además, sus indicaciones se han ampliando debido a la mejora de propiedades como la biocompatibilidad, la estética y la no toxicidad en comparación con otros materiales de restauración; y han demostrado buenas características físicas, mecánicas, térmicas y tribológicas (Yadav y Kumar 2019).

Al abordar la limitada profundidad de polimerización de los composites convencionales, los avances en la tecnología en términos de nuevos monómeros, translucidez, sistemas iniciadores y tecnología de relleno, así como la necesidad de una verdadera alternativa a la amalgama (Fisher *et al.* 2018), han llevado a la comercialización de una nueva clase de composites conocidos como "materiales de obturación en bloque, en masa o composites bulk-fill" (Garoushi *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014). Según los fabricantes, estos materiales polimerizan adecuadamente cuando se colocan en incrementos de hasta 4-5 mm de espesor, mientras se mantiene una baja tensión de contracción de polimerización.

El grado de conversión (GC) es una característica clave en el estudio de los composites dentales, ya que afecta a las propiedades tanto físico-químicas como mecánicas del polímero, así como a su biocompatibilidad (Fronza *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015). Este parámetro representa el porcentaje de dobles enlaces de carbono sin reaccionar C=C en el material polimerizado en relación con el material sin polimerizar (Shin *et al.* 1993). Diferentes técnicas

espectroscópicas vibratorias como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y la espectroscopia Raman (FT-Raman) han sido utilizadas para detectar y analizar las características de la composición estructural y química en diversos materiales. Sin embargo, FT-Raman, FTIR y ATR-FTIR son técnicas espectroscópicas complementarias y dependen de diferentes reglas de selección y propiedades de polarización (Ferracane y Greener 1984; Tarumi *et al.* 1999; Par *et al.* 2015). El grado de conversión parece variar para materiales y procedimientos técnicos similares dependiendo de la preparación de muestras (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000), el método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Rueggeberg *et al.* 1990; Khalil *et al.* 2007).

El objetivo general de esta tesis es determinar la influencia de la técnica espectroscópica (FTIR, ATR-FTIR y FT-Raman), la metodología utilizada para el análisis espectrométrico (área o amplitud), el tipo de material (bulk-fill o convencional) y su consistencia (fluido o moldeable) y la profundidad (superficie (0 mm) y 4 mm) en los valores de grado de conversión de los diferentes composites.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se analizaron 18 composites dentales. Entre ellos, se analizaron 15 composites bulk-fill siendo 9 composites fluidos/inyectables (Admira Fusion Flow (Voco), Admira Fusion x-base (Voco), Fill-Up!TM (Coltene/Whaledent), FiltekTM Bulk Fill Flowable (3M ESPE), G-ænial BULK Inyectable (GC), everX Flow Bulk (CG), Surefil[®] SDR[®] Flow+ (Dentsply), Venus [®] Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Xtra-Base (Voco)) y 6 composites regulares/moldeables (Admira Fusion (Voco), Admira Fusion x-tra (Voco), Aura Bulk Fill (SDI), SonicFillTM 2 (Kerr), Tetric EvoCeram[®]

Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) y Xtra-Fill (Voco)). También se analizaron 3 composites convencionales: Brilliant EverGlow® Flow (Coltene/Whaledent), Brilliant Everglow™ (Coltene/Whaledent) y Venus® Pearl (Heraeus Kulzer).

Se confeccionaron diez moldes de cada composite de 4 mm de diámetro y 5 mm de altura separables en cada milímetro; y se fotopolimerizaron según lo especificado por el fabricante. Para cada molde, las rodajas correspondientes a 0 mm (superficie) y 4 mm de profundidad se analizaron mediante las diferentes técnicas espectroscópicas: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR.

Estas capas se analizaron con ATR-FTIR y FT-Raman. Posteriormente, se pulverizaron y 2 mg del polvo obtenido fue mezclado con 95 mg de bromuro potásico (KBr) para obtener discos bajo presión que se analizaron con FTIR. También se analizaron cinco muestras de cada material sin polimerizar. Se registraron tres espectros de cada parte del molde y de cada muestra del material sin polimerizar con cada una de las técnicas espectroscópicas.

Para el análisis FT-Raman, los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro Raman JASCO NRS-5100 (Jasco Inc., Maryland, EEUU), utilizando un láser de diodo rojo de 785 nm mantenido a 500 mW. Los espectros se adquirieron entre 1500-1750 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} , tiempo de exposición de 10 segundos con 10 acumulaciones.

Para el análisis ATR-FTIR, las muestras se analizaron con el espectrómetro FTIR JASCO 6200 (Jasco Inc.) equipado con un accesorio ATR con punta de diamante (ATR Pro ONE, Jasco Inc.). Todos los espectros fueron adquiridos entre 600 y 4000 cm^{-1} , con una resolución espectral de 1 cm^{-1} y tiempo de adquisición de 10 segundos con 10 acumulaciones.

Los datos espectrales de FTIR se recogieron con un espectrómetro FTIR JASCO 6200 (Jasco Inc.) con un soporte de transmisión acoplado. Los espectros se adquirieron en el modo de transmisión entre 600 y 4000 cm^{-1} , a una resolución de 1 cm^{-1} en 1024 escaneos.

Se utilizó una técnica estándar para estudiar todos los espectros en todas las pruebas. Se consideraron dos picos para el cálculo del GC: 1637 cm^{-1} (metacrilato, C=C) y 1607 cm^{-1} (doble enlace de carbono aromático, estándar interno, C=C). Para los composites basados en tecnología ORMOCER®, se consideró el pico de referencia a 1584 cm^{-1} (C=C), propuesto por varios autores utilizando diferentes análisis espectroscópicos vibracionales (Halvorson *et al.* 2003). Para SDR el pico estándar se consideró a 1600 cm^{-1} de acuerdo a la bibliografía previa, debido a la ausencia de C=C aromáticos en su estructura (Alshali *et al.* 2013; Marovic *et al.* 2015; Yu *et al.* 2017). Asimismo, se obtuvo el área y la amplitud de los picos de referencia para calcular el grado de conversión a 0 y 4 mm de profundidad.

Se calcularon las medias y desviaciones estándar y la normalidad de las variables fue comprobadas mediante el test de Shapiro-Wilk. Las comparaciones por parejas (0 y 4 mm; Área y Amplitud) entre los especímenes se realizaron con el test T-Student.

En el caso de las variables con más de una categoría (técnicas espectroscópicas y materiales) se utilizó el análisis de la varianza (ANOVA) de un factor. También se analizaron interacciones entre factores y se correlacionaron variables mediante el test de Pearson. Se estableció un nivel de significación de $p < 0,05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ATR-FTIR logró valores de GC significativamente más altos que las otras pruebas espectroscópicas. Además, FT-Raman también obtuvo resultados de conversión significativamente más altos que FTIR. Estos resultados fueron coherentes tanto al analizar los datos en conjunto, como al dividir los datos dependiendo de la profundidad estudiada. Los valores significativamente mayores obtenidos por ATR-FTIR y FT-Raman en comparación con FTIR se podrían atribuir, en parte, a la preparación de la muestra, ya que ATR-FTIR y FT-Raman

son técnicas superficiales que no requieren preparación, pero para la preparación de la pastilla de FTIR es necesaria la pulverización de una parte de material. Se utilizó el disco correspondiente a la profundidad de polimerización 0-1 mm y 4-5 mm, por lo que el espectro obtenido es representativo de esos milímetros y no sólo de la superficie como en el caso de los espectros obtenidos con las otras técnicas. Además, a pesar de que la señal para enlaces alifáticos y aromáticos C=C es constante en la espectroscopía IR y Raman, las bandas Raman de enlaces dobles y triples tienden a ser mucho más fuertes que las del IR (Siesler 2012).

Analizando el método espectroscópico, el cálculo del grado de conversión a través del área integrada de los picos logró valores más altos, en conjunto, que al estudiar el grado de conversión a través de la amplitud. Además, el uso de área o amplitud tuvo un impacto diferente dependiendo de los métodos espectroscópicos aplicados: FT-Raman o espectroscopía infrarroja (FTIR y ATR-FTIR). FT-Raman no mostró diferencias estadísticamente significativas entre los dos métodos en el cálculo del GC, pero en profundidad mostró valores GC mayores utilizando la amplitud frente a las relaciones de áreas para los composites bulk-fill fluidos y lo opuesto para los bulk-fill moldeables. Los métodos infrarrojos produjeron mayores valores de GC al utilizar las relaciones de áreas integradas frente a las relaciones de amplitudes, en superficie y en profundidad. La única excepción fueron los composites bulk-fill fluidos, en los que tanto utilizando ATR-FTIR como FTIR, a 0 y a 4 mm, no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los dos métodos de cálculo.

Rueggeberg *et al.* (1990) concluyó que al usar un método apropiado de sustracción de la línea base, no se obtendrían diferencias significativas en el grado de conversión entre la relación de amplitudes o la relación de las áreas integradas de los picos, en cambio, otros trabajos han atribuido la posible variación del cálculo del GC a la influencia del material, a los procedimientos técnicos durante la preparación de la muestra (Ferracane y Greener 1984;

Park 1996; Silikas *et al.* 2000) y al método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Khalil *et al.* 2007). Pianelli *et al.* (1999) observó que el GC calculado usando la relación de área integradas parecía más débil que el obtenido usando la relación de amplitudes con o sin deconvolución, atribuyendo estos resultados a un cambio en un pico cercano ($C=O$; 1715 cm^{-1}) a los picos utilizados para el cálculo del GC tras la polimerización. Este cambio influiría en la localización y ajuste de la línea base, ejerciendo una influencia más marcada en el cálculo del grado de conversión a través de las áreas. Por otro lado, Khalil *et al.* (2007) también usando la espectroscopía FT-Raman informó de lo contrario y obtuvo un mayor GC al estudiar la relación de las áreas. A pesar de que ambos parámetros son utilizados para calcular el grado de conversión, en composites bulk-fill está más extendido el uso de las amplitudes, probablemente por su mayor facilidad de cálculo.

Un grado de conversión mejorado en profundidad es el parámetro clave en esta nueva clase de composites. En el conjunto de los datos no se encontraron diferencias significativas entre el GC en superficie y en profundidad en los composites bulk-fill en contraposición a los composites convencionales, en los que el GC fue significativamente menor en profundidad con las tres técnicas.

ATR-FTIR es el método más utilizado para estudiar el GC de los composites bulk-fill. En nuestro caso, obtuvimos un aumento significativo del GC para Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Xtra-Base (Voco) y un aumento no significativo para Admira Fusión x-base (Voco), Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent), Filtek™ Bulk Fill (3M ESPE) y everX Flow™ Bulk (GC) en profundidad (4 mm) con respecto a la superficie (0 mm) considerando las mediciones FT-Raman; sin embargo, Xtra-Base mostró una tendencia contraria al estudiarlo con ATR-FTIR y FTIR.

En el caso de Venus® Bulk Fill Flow, Marovic *et al.* (2014) y Zorzin *et al.* (2015) encontraron valores superiores en profundidad: de 66,8 a 78,8% y 73,45 a 80,07% respectivamente. Para Xtra-Base, Marovic *et al.* (2014) también encontró valores de GC superiores en profundidad, 67,5%, que en superficie (59,2%). Este autor propuso, además, que el aumento del GC en profundidad con respecto a la superficie se podría deber a la formación de calor debido a la naturaleza exotérmica de la polimerización en masa, dando lugar a un aumento del GC en partes más profundas de una muestra voluminosa, principalmente en compuestos con menor contenido de relleno. Este hecho podría explicar el comportamiento diferente de Venus® Bulk Fill Flow con 65% en peso de relleno (38% en volumen) y Xtra-Base con 75% en peso (58% en volumen) al estudiarlos con ATR-FTIR. Así, el aumento del contenido de relleno reduciría el GC (Halvorson *et al.* 2003). Otros estudios muestran una disminución del GC en profundidad tanto para Venus® Bulk Fill Flow (Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Jain *et al.* 2018) como para Xtra-Base (Papadogiannis *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Lempel *et al.* 2016; Nascimento *et al.* 2018).

Desde un punto de vista clínico, el grado de conversión es uno de los elementos a tener en cuenta al elegir un material restaurador. En este estudio, y de acuerdo con otros autores, el grado de conversión de los composites bulk-fill fue fuertemente dependiente del material (Czasch e Ilie 2013; Ilie *et al.* 2013; Bucuta e Ilie 2014; Marovic *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Li *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015; Garoushi *et al.* 2016).

Centrándose en los materiales individuales, es difícil distinguir las posibles interacciones entre la composición, el método de espectroscopía y análisis en del grado de conversión. No hay consenso sobre los requisitos mínimos de %GC de los materiales restauradores basados en resina, sin embargo, se ha propuesto que una conversión de al menos el 55% es deseable

para un correcto rendimiento mecánico y una adecuada biocompatibilidad (Ferracane *et al.* 1997; Papadogiannis *et al.* 2015).

De acuerdo a este criterio, en nuestro estudio, utilizando FTIR como técnica espectroscópica para calcular el GC, dos composites bulk-fill fluidos no serían clínicamente aceptables; y solo el uso de un composite bulk-fill moldeable sería clínicamente aceptable. Usando FT-Raman, el GC a 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables varía del 42 al 60%; esto disuadiría al clínico de su aplicación, sin embargo, los resultados de estos mismos composites analizados con ATR-FTIR los harían altamente recomendables, con valores de GC que variarían del 60 al 80%.

Por otra parte, utilizando cualquier técnica y modo de procesamiento, ningún composite convencional sería recomendable para su uso en capas de 4 mm de profundidad.

CONCLUSIONES

El método de espectroscopía vibracional y la metodología de análisis de los espectros influyó significativamente en las mediciones de GC. El uso de una metodología estándar de análisis permitió apreciar diferencias relevantes entre el GC obtenido para los composites bulk-fill y convencionales comercializados y la influencia de los diferentes factores analizados. El grado de conversión de los composites bulk-fill no mostró diferencias en profundidad (4 mm) respecto a la superficie (0 mm) en contraposición a los composites convencionales. El grado de conversión es dependiente del material analizado, en especial de las formulaciones de la resina monomérica y las características de relleno.





Introducción

1

Capítulo 1

Introducción

1.1. COMPOSITES

Las resinas compuestas o composites se encuentran entre los materiales restauradores directos más utilizados en Odontología (Sadowsky 2006; Kwon *et al.* 2012). Estos materiales reemplazan los tejidos dentales en apariencia y función, y tienen la capacidad de unirse a la estructura dental. Sus indicaciones se han ido ampliando debido a la mejora de propiedades como la biocompatibilidad, la estética y la no toxicidad en comparación con materiales de restauración más antiguos, demostrando buenas características físicas, mecánicas, térmicas y tribológicas (Yadav y Kumar 2019).

El primer material estético directo fue el cemento silicatado. Este material era muy susceptible a la degradación ácida, con una vida media en la cavidad oral de cuatro o cinco años (Bowen *et al.* 1968). Posteriormente, los cementos de silicato fueron reemplazados por resinas acrílicas, especialmente por polimetilmetacrilato (PMMA), que se introdujo en 1936 y se empleó para incrustaciones, coronas y prótesis parciales fijas (Rueggeberg 2002). Sin embargo, el uso de restauraciones basadas en PMMA fue limitado debido a varias razones: la contracción volumétrica durante la polimerización, la elevada diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre PMMA y el diente, la falta de estabilidad del color y la baja adhesión. Como consecuencia, se encontró una alta incidencia de tinción marginal y caries secundaria en la interfase restauración/diente (Paffenbarger *et al.* 1953; Rueggeberg 2002).

El desarrollo de materiales restauradores de composite comenzó a finales de los años 50 y principios de los 60, cuando Bowen intentó reforzar las resinas epoxi con partículas de relleno con el fin de reducir la contracción de polimerización de los materiales anteriores basados en

PMMA (Bowen 1956, 1962). Bowen desarrolló una nueva resina epoxi orgánica de alto peso molecular y derivados del metacrilato, a los que incorporó partículas de relleno inorgánicas. Este trabajo concluyó con la patente, en 1958, de un material compuesto por un 75% en peso de relleno de cuarzo o vidrio de aluminio-silicato y un 25% en peso de monómero de resina polimerizable, siendo la formulación: 2,2-bis(4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil) propano (metacrilato de glicidilo de bisfenol-A; **BisGMA**). El gran tamaño molecular y la estructura química del BisGMA difuncional dio como resultado una disminución de la contracción de la polimerización en comparación con los PMMA y mejoró el módulo elástico, la resistencia a la tracción y la compresión (Bowen 1956). Sin embargo, la alta viscosidad de BisGMA limitaba la carga de partículas de relleno y se requirió la introducción de un monómero de menor peso molecular, el dimetacrilato de trietilenglicol (**TEGDMA**) para reducir la viscosidad de la mezcla y permitir una mayor carga de relleno y una manipulación apropiada. Además, se utilizó un agente de acoplamiento de silano para recubrir las partículas de relleno de vidrio antes de la incorporación en la matriz de resina, promoviendo la adhesión entre el relleno de vidrio y el comonómero BisGMA/TEGDMA.

Los primeros composites basados en resina se polimerizaban químicamente mediante una reacción de oxidación-reducción (redox) para iniciar la polimerización por radicales libres (Bowen 1956, 1962). A medida que se desarrollaron los composites, se introdujo la polimerización activada por luz y, posteriormente, se agregó un fotoiniciador, la camforquinona, para promover la reacción de polimerización. Simultáneamente, se requirió la adición de un inhibidor, la hidroquinona, para aumentar el tiempo de almacenamiento, la vida media del material y el tiempo de trabajo durante la colocación (Rueggeberg 2002).

Tras casi seis décadas de continua investigación y desarrollo, los composites han ido evolucionando y se han ido mejorando sus propiedades físico-químicas, mecánicas, ópticas, estéticas y de biocompatibilidad. Actualmente, contamos con materiales con una compleja composición; compuestos por sistemas de monómeros variados que, junto con la mejora de la

tecnología de polimerización y manipulación, minimizan los problemas clásicamente asociados a estos materiales. De esta forma, han ido ganando popularidad, hasta posicionarse entre los más utilizados en Odontología, proporcionando una excelente durabilidad, gran resistencia al desgaste y una estética favorable.

1.1.1. COMPOSICIÓN

Un composite es un material que consta de, al menos, dos fases diferenciadas, formado normalmente mediante la combinación de componentes con diferentes estructuras y propiedades (McCabe y Walls 2008).

Los composites dentales están compuestos por tres componentes diferentes. Cada uno tiene su papel en la determinación de las propiedades: matriz o fase orgánica; matriz inorgánica, fase dispersa o material de relleno; y un agente de acoplamiento o unión entre la resina orgánica

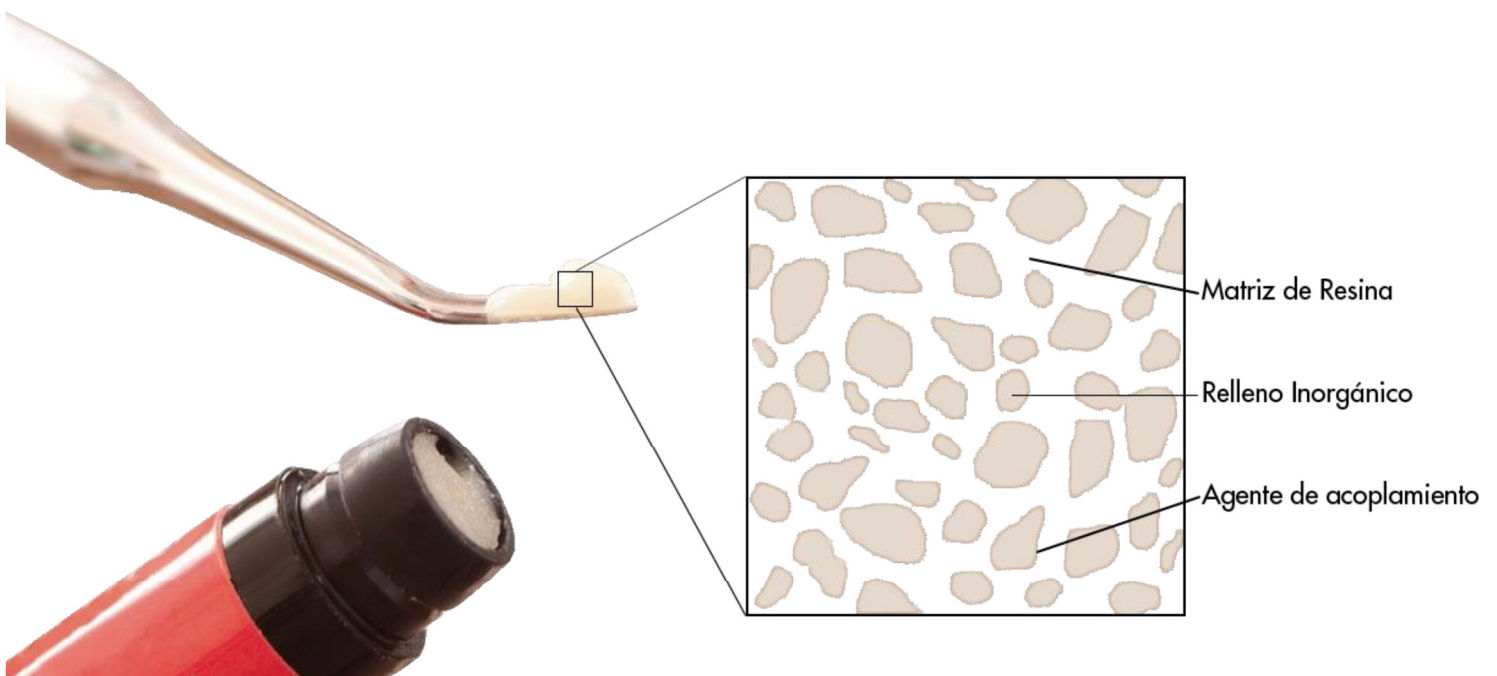


Figura 1.1. Componentes principales de un composite dental.

y el relleno (Figura 1.1). La matriz orgánica es el componente resinoso y está compuesto de monómeros polimerizables que se reticulan por la acción de los radicales libres. La matriz inorgánica tiene una serie de funciones, incluida la mejora de las propiedades físico-mecánicas y la radiopacidad, la modificación del comportamiento de expansión térmica, la reducción de la contracción de polimerización y el control de diversas características estéticas, como el color, la translucidez y la fluorescencia. Los agentes de unión entre el relleno inorgánico y la resina actúan como puentes para conectar la matriz de resina a la superficie de la partícula de relleno.

1.1.1.1. Matriz o fase orgánica

1.1.1.1.1. Composición

La matriz orgánica de las resinas compuestas, está formada básicamente por cuatro elementos: (1) el sistema de monómeros mono, di o trifuncionales, siendo el BisGMA el monómero más usado (Ferracane 1995); (2) un sistema activador/iniciador de la polimerización, que en los composites fotopolimerizables es una alfa-dicetona (camforquinona) (Chen 2010); (3) 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 después de ésta; y (4) absorbentes de luz ultravioleta, como la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, para proporcionar estabilidad del color (Noort 2013).

El componente principal del composite dental es la matriz de resina orgánica. Representa alrededor del 20-40% en peso del material y está formado principalmente por compuestos monoméricos, incluyendo monómeros base, monómeros diluyentes y aditivos (Van Landuyt *et al.* 2011). Los polímeros utilizados en la fabricación de composites se basan normalmente en metacrilatos. Se utilizaron monometilmetacrilatos (**MMA**) en algunos productos iniciales, pero en la actualidad, la mayoría son monómeros de dimetilmetacrilato.

Bowen introdujo el metacrilato de glicidilo de bisfenol A (BisGMA), el primer monómero adecuado para su incorporación en una formulación de resina compuesta para su uso como material de restauración dental directa (Bowen, 1962). El BisGMA deriva de la reacción de bisfenol A y metacrilato de glicidilo (Figura 1.2.a), y superó al MMA debido a su mayor tamaño molecular. Los grupos voluminosos y aromáticos en el centro de la molécula inhiben la rotación alrededor de los enlaces, proporcionando una resina más fuerte y rígida, con menor volatilidad y una disminución de la contracción de polimerización (Peutzfeldt 1997).

Otro grupo de monómeros base, utilizados en los composites dentales actuales, son los dimetacrilatos de uretano (UDMA). Un monómero UDMA tiene un peso molecular similar al de BisGMA (Figura 1.2.c), pero tiene una viscosidad más baja que permite incorporar más carga y una mayor flexibilidad estructural mejorando la tenacidad polimérica (Stansbury y Dickens 2001; Barszczewska-Rybarek 2009).

El dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BisEMA o EBPDMA) es otro monómero base utilizado en los compuestos de resina actuales. BisEMA es un análogo de BisGMA, que tiene una viscosidad menor debido a la ausencia de grupos hidroxilo (Ogliari *et al.* 2008). BisEMA está disponible en diferentes pesos molares, dependiendo de la longitud de la cadena de óxido de etileno entre el núcleo aromático y los grupos funcionales de metacrilato (Figura 1.2.d). Aumentar el grado de etoxilación reduce aún más la viscosidad de BisEMA y aumenta su conversión, pero también disminuye la resistencia a la flexión y aumenta la sorción de agua (Ogliari *et al.* 2008; Durner *et al.* 2015). En los composites actuales se utilizan combinaciones y proporciones variables de monómeros dando como resultado una amplia gama de sistemas de copolímeros.

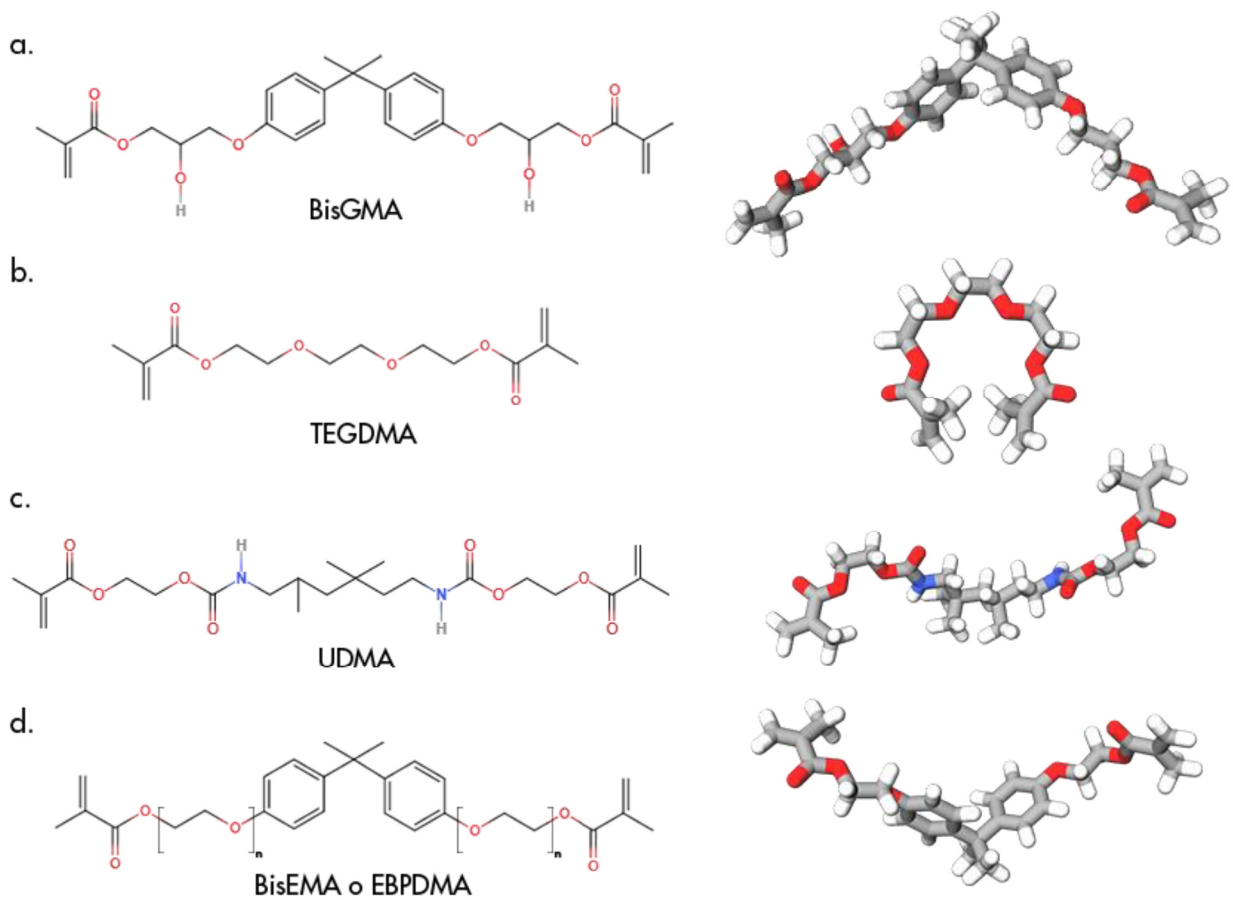


Figura 1.2. Monómeros de uso común en composites dentales. *a.* Metacrilato de glicidilo de bisfenol A (BisGMA); *b.* Dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA); *c.* Dimetacrilato de uretano (UDMA); *d.* Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BisEMA o EBPDMA).

En los compuestos de resina a base de BisGMA, la alta viscosidad de BisGMA generalmente se reduce mezclándolo con un monómero de menor peso molecular, facilitando así la incorporación de partículas inorgánicas y mejorando la homogeneización. El diluyente más utilizado para BisGMA es TEGDMA (Figura 1.2.b). Otros monómeros diluyentes incluyen metacrilato de metilo, dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), dimetacrilato de dietilenglicol (DEGDMA) y dimetacrilato de tetraetilenglicol (TEEGDMA).

TEGDMA (Figura 1.2.b) tiene una estructura molecular lineal flexible con una viscosidad menor ($\eta=0,006$ Pa.s) que BisGMA ($\eta=1200$ Pa.s) (Peutzfeldt 1997; Davy *et al.* 1998; Pfeifer *et al.* 2011; de Godoy Fróes-Salgado *et al.* 2015). Diluir BisGMA con TEGDMA da como resultado una disminución considerable de la viscosidad, permitiendo que se incorpore más carga. Se ha demostrado que esto aumenta el grado de conversión, pero reduce el módulo y aumenta la contracción por polimerización volumétrica y el estrés por contracción. Además, la inclusión de TEGDMA reduce la temperatura de transición vítrea y la rigidez de la red de polímeros (Cramer *et al.* 2011).

Desde mediados de la década de 2000, los nuevos sistemas de monómeros han evolucionado y ahora se usan en algunos composites con el objetivo de mejorar sus propiedades, particularmente la contracción de polimerización. Incluyen algunos monómeros de alto peso molecular y monómeros que polimerizan por apertura de anillo en lugar de crecimiento de cadena (Ferracane 2011). Estos monómeros se analizarán más adelante (*ver sección 1.1.3.1.4*).

La matriz de resina también contiene un sistema activador/iniciador para lograr la polimerización. El sistema activador/iniciador elegido depende del método de polimerización (polimerización química o fotopolimerización). También se incorpora un inhibidor de la reacción para prolongar la vida útil del composite y evitar su polimerización prematura, aumentando la estabilidad química del material no polimerizado (Noort 2013).

1.1.1.1.2. Reacción de polimerización

La reacción de polimerización de los monómeros de dimetacrilato es compleja y consta de tres fases: iniciación (activación), propagación y terminación.

La iniciación ocurre cuando un radical libre reacciona con una molécula de monómero dando como resultado la formación de un monómero excitado, que es capaz de reaccionar

adicionalmente con otro monómero formando un polímero (Figura 1.3.a). La fase de propagación implica la reacción continua de los monómeros con la cadena del polímero excitado a través de la formación de enlaces covalentes (Figura 1.3.b), lo que resulta en la formación de un macrorradical. Este proceso continúa hasta que se alcanza la conversión máxima de enlaces de carbono dobles (C=C) en enlaces simples entre carbonos (C-C) (Schneider *et al.* 2010). La terminación de la reacción de polimerización ocurre cuando dos radicales se unen y reaccionan (Figura 1.3.c) eliminando sus elementos reactivos (Cramer *et al.* 2011).

A diferencia de los monómeros de monometacrilato, que polimerizan reaccionando con otras moléculas en cada lado y formando una cadena de polímero lineal, los monómeros de dimetacrilato utilizados en los composites modernos pueden unirse con moléculas adyacentes en cuatro puntos, dando como resultado una red de polímero reticulado. El grado de reticulación de dimetacrilatos tiene un efecto importante en sus propiedades y en la cinética de polimerización (Leprince *et al.* 2013).

La polimerización de dimetacrilatos se caracteriza por dos puntos críticos de demarcación macroscópica: el punto de gel y el punto de vitrificación. El punto de gel representa el punto en el que aparece por primera vez una red de polímeros infinitamente reticulada, y va acompañada de un aumento en la viscosidad y un flujo más deficiente (Leprince *et al.* 2013). Se espera que el grado de conversión de los dimetacrilatos en el punto de gel sea inferior al 1-5% (Stansbury *et al.* 2005). El punto de vitrificación representa la etapa en que el polímero pasa de gel a un estado vítreo acompañado por un aumento significativo en módulo y viscosidad. Cuando se alcanza el punto de vitrificación, los grupos reactivos de dimetacrilato son cada vez menos capaces de migrar a los sitios de reacción que en la etapa de gel. En consecuencia, la reacción de propagación se vuelve más lenta y la polimerización finalmente cesa en un proceso conocido como autodesaceleración u obstáculo estérico. La autodesaceleración da como resultado una conversión de monómero

incompleta, en la cual del 25 al 50% residual de los grupos metacrilato permanecen sin reaccionar (Ruyter y Svendsen 1978; Asmussen 1982; Ruyter y Øysaed 1987) (Figura 1.3.c).

La autodesaceleración temprana durante la polimerización de reticulación por radicales libres de monómeros multifuncionales, produce redes de estructura heterogénea (Krzeminski *et al.* 2010; Di Lorenzo y Seiffert 2015). La red polimerizada final se describe como una red que tiene grupos densamente reticulados llamados microgeles que aparecen en los sitios de inicialización de la polimerización y están interconectados por dominios intersticiales libremente reticulados (Krzeminski *et al.* 2010). Esta microheterogeneidad estructural ha sido confirmada experimentalmente por una variedad de técnicas, que incluyen mediciones termomecánicas, análisis dieléctrico, técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear y microscopía de fuerza atómica (Kannurpatti *et al.* 1998; Krzeminski *et al.* 2010). La existencia de heterogeneidad y su extensión en una red de polímeros tienen una fuerte influencia en las propiedades mecánicas, viscoelásticas y de permeación del material (Di Lorenzo y Seiffert 2015).

1.1.1.1.3. Iniciadores

La mayoría de las moléculas fotoiniciadoras en los composites activados por luz son sistemas de dos componentes: el fotoiniciador que es capaz de absorber directamente la luz dando como resultado una especie excitada, y un coiniciador (agente reductor) que reacciona con el fotoiniciador excitado para producir un radical libre (Ogunyinka *et al.* 2007).

La camforquinona (CQ) es un fotoiniciador que absorbe la luz en el rango de 400 a 500 nm. Aunque CQ puede iniciar la fotopolimerización por sí sola, normalmente se incluye un agente reductor de amina alifática terciaria (coiniciador), como el metacrilato de

dimetilaminoetilo (DMAEMA), para una polimerización más eficiente (Ogunyinka *et al.* 2007).

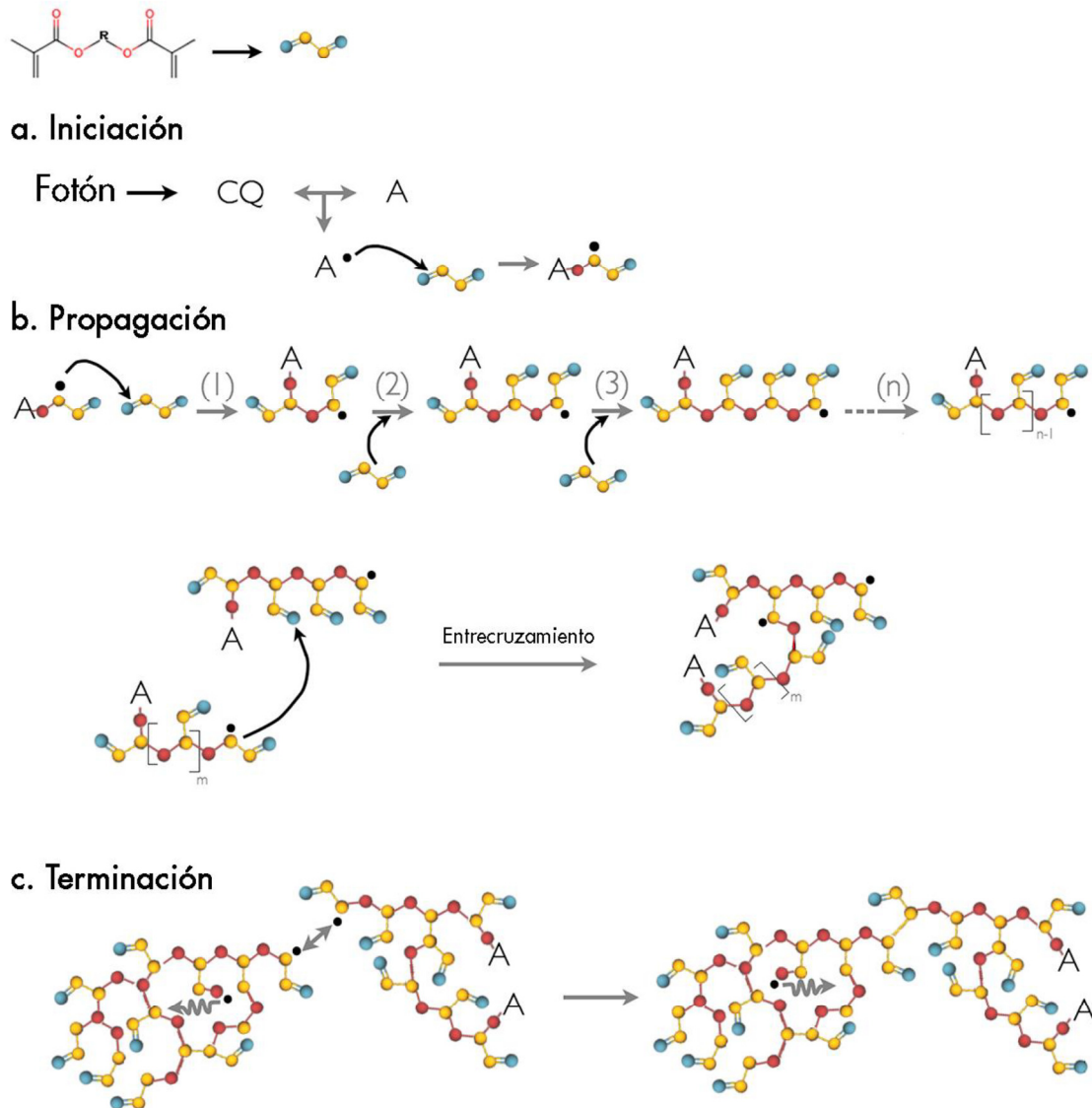


Figura 1.3. Representación esquemática de los 3 pasos de la reacción de fotopolimerización. **a. Iniciación:** durante la iniciación, se genera un radical libre mediante la activación de una molécula fotosensible o fotoiniciador por un fotón de longitud de onda específica. El radical libre recién formado reacciona rápidamente con un monómero cercano, abriendo su enlace C=C. **b. Propagación:** sigue una reacción en cadena, por la cual el polímero crece por la consecutiva apertura de enlaces C=C por el radical y la adición de unidades de monómero. El polímero puede crecer linealmente por reacción con monómeros (reacciones 1, 2, 3, n),

dejando enlaces dobles sin reaccionar o "pendientes"; o crecer tridimensionalmente al reaccionar con otra cadena de polímero, creando enlaces cruzados. c. Terminación: la adición de unidades continúa hasta que los radicales libres reaccionan entre sí para formar un enlace covalente estable a través de la reacción de terminación bimolecular. La última imagen es una representación simplificada de una red de polímero de dimetacrilato tridimensional, con conversión de doble enlace incompleta con dobles enlaces carbono-carbono sin reaccionar. En esta etapa se representa un radical atrapado con movilidad segmentaria (representada por una flecha gris ondulada). La flecha gris doble indica radicales a punto de reaccionar (terminación bimolecular). CQ: camforquinona; A: amina terciaria; •: especie radical. (1), (2), (3) y (n) representan los pasos teóricos de la adición lineal de monómero; (n) y (m): unidades de monómero.

La desventaja principal del proceso de fotopolimerización es la limitación en la profundidad de polimerización, particularmente en los compuestos de primera generación. Esto requiere que la restauración se coloque gradualmente en múltiples capas para garantizar una polimerización completa. Los composites fotopolimerizables generan más tensiones de polimerización que los autopolimerizables, ya que estos últimos se polimerizan más lentamente y contienen más porosidades que pueden actuar como sitios para aliviar el estrés (Condon y Ferracane 2000).

1.1.1.1.4. Unidades de fotopolimerización

Además de la composición del material, los procedimientos de fotopolimerización afectan significativamente la eficiencia de la polimerización. El rango de salida espectral, la intensidad de la luz, la duración de la exposición y el modo de aplicación de la luz de polimerización son factores que han demostrado afectar la calidad y cantidad de la polimerización (Rueggeberg 1999).

Se utilizan cuatro tipos diferentes de fuentes de luz: bombillas halógenas de cuarzo-tungsteno (QTH), lámparas de arco de plasma (PAC), diodos emisores de luz (LED) y láseres de iones de argón.

QTH irradia luz ultravioleta y blanca que se filtra para eliminar el calor. El rendimiento espectral generado por estas unidades varía de 400 a 800 mW/cm², que se superpone con el rango de fotoabsorción de CQ (400-500 nm) (Malhotra y Mala 2010). Debido a su producción de intensidad relativamente baja, las unidades de curado QTH requieren un tiempo de curado largo de aproximadamente 60 s (Rueggeberg *et al.* 1994), por otro lado, se ha demostrado que dejan menos cantidad de monómero residual cuando son suficientemente irradiado, en comparación con las unidades LED y PAC (Filipov y Vladimirov 2006).

Las unidades LED emiten luz a una longitud de onda específica entre 460 y 480 nm (Noort 2013). Esto está dentro del rango de fotoabsorción de 400-500 nm de CQ, lo que significa que toda la luz emitida se usa dando una mayor eficiencia que QTH. Además, estas unidades tienen una efectividad más larga en comparación con QTH, con una disminución mínima de intensidad con el tiempo (Christensen 2002). Se considera que las unidades LED son similares o mejores que las unidades QTH en términos de grado de conversión (GC) (Hasler *et al.* 2006; Korkmaz y Attar 2007; Ye *et al.* 2007), microfiltración en los márgenes de esmalte y dentina (Sensi *et al.* 2006; Attar y Korkmaz 2007), deformación por contracción (Uhl *et al.* 2005; Lopes *et al.* 2008), tasa de desgaste (Ramp *et al.* 2006), propiedades de flexión (Keogh *et al.* 2004), y dureza de los compuestos de resina curada (de Araújo *et al.* 2008; Lima *et al.* 2008). Además, la profundidad de curado con unidades LED es mayor que la de los dispositivos QTH (Mills *et al.* 2002; Owens 2016), y tienden a dar como resultado un menor amarilleo del material polimerizado (Brackett *et al.* 2007). Por otro lado, se ha demostrado que los LED tardan más en lograr el curado máximo de los compuestos de resina microhíbrida e híbrida (Leonard *et al.* 2002) y puede no respaldar las afirmaciones de los fabricantes de intensidades mínimas (Owens y Rodriguez 2007).

Las lámparas de arco de plasma (PAC) son unidades de curado de alta intensidad que proporcionan una alta producción de energía. Esto permite un tiempo de polimerización

corto y un curado más eficiente, por ejemplo, un tiempo de 10 s desde una lámpara PAC es equivalente a 40 s desde una unidad de curado QTH (Sakaguchi y Powers 2012). Estos sistemas tienen un espectro de emisión estrecho, que varía de 370 a 450 nm o de 430 a 500 nm. Se ha demostrado que dan una mayor tasa de conversión (D'Alpino *et al.* 2007) y una profundidad de curado que las unidades QTH (Hasegawa *et al.* 2001). Por otro lado, los compuestos curados con una unidad PAC tienden a mostrar una mayor contracción de polimerización que los curados con unidades QTH (Park *et al.* 2006). Además, los composites fotopolimerizados con lámparas PAC han mostrado valores de dureza más bajos en comparación con los curados con LED o QTH (Yazici *et al.* 2007).

Aunque los fabricantes afirman que un tiempo de polimerización de 3 s es adecuado con las lámparas PAC, se recomiendan tiempos más largos y la colocación incremental de composite para garantizar unas propiedades mecánicas óptimas (Jiménez-Planas *et al.* 2008).

También debe tenerse en cuenta que las unidades de curado que emiten luz de un rango de longitud de onda estrecho, como LED y PAC, están optimizadas para materiales que contienen CQ como fotoiniciador. Por lo tanto, para los materiales que contienen otros sistemas fotoiniciadores que absorben la luz a una longitud de onda más corta que CQ, se debe usar una luz de curado con un rango de longitud de onda más amplio, como el emitido por QTH, para garantizar una fotoabsorción y polimerización adecuadas (Park *et al.* 1999; Mills *et al.* 2002).

Las lámparas láser son otras unidades de fotocurado de alta intensidad que producen luz monocromática en un rango de longitud de onda muy estrecho (Kelsey *et al.* 1989). A diferencia de otras fuentes de luz, los láseres generan un calor mínimo y, debido a su coherencia óptica, su intensidad no está influenciada por la distancia (Malhotra y Mala 2010). Por lo tanto, las luces láser, como el láser de argón, se consideran las unidades de fotopolimerización de preferencia para los materiales colocados en áreas inaccesibles,

como los dientes posteriores (Jiménez-Planas *et al.* 2008). A pesar de que los láseres proporcionan una mayor profundidad de polimerización en comparación con las unidades convencionales de curado con luz visible (Fleming y Maillat 1999), se ha demostrado que producen un mayor desgaste (St-Georges *et al.* 2002), contracción de polimerización y microfiltración (Sfondrini *et al.* 2001).

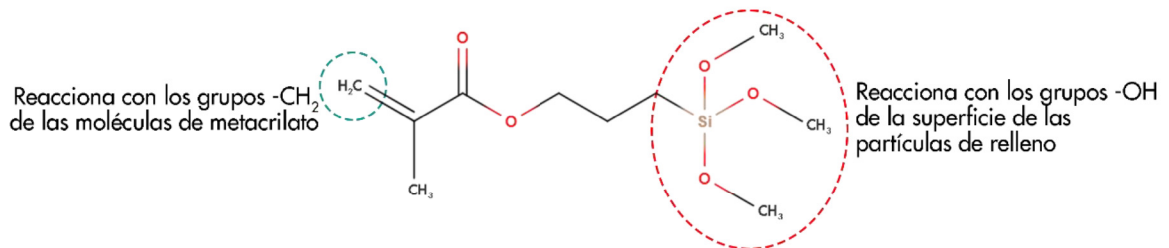
1.1.1.2. Rellenos

Las partículas de carga inorgánicas se incorporan a los compuestos de resina para mejorar su resistencia y propiedades mecánicas (Ferracane 1987). También mejoran la estética, la radiopacidad, el manejo del material y están indirectamente involucrados en la reducción de la contracción de polimerización al reducir la proporción de la matriz orgánica en la mezcla final (Ilie e Hickel 2011b). El tamaño de las partículas de relleno ha disminuido a lo largo de los años desde la microescala a la nanoescala con el fin de mejorar el brillo del material y la capacidad de pulido. Sin embargo, la disminución del tamaño del relleno aumenta el área de superficie en relación al volumen de los rellenos, lo que en consecuencia da como resultado la reducción de la carga de relleno alcanzable e influye negativamente en la resistencia del material y su manipulación (Ferracane 1995). Los rellenos están compuestos por una gran variedad de materiales inorgánicos, como polimorfos del cuarzo, borosilicatos, vidrios de silicato de aluminio y litio, y sílice amorfa. Para mejorar la radiopacidad del compuesto se incorporan, en las formulaciones actuales, vidrios de óxido basados en metales como el bario, el estroncio o el zinc (Øysæd y Ruyter 1986; Chen 2010).

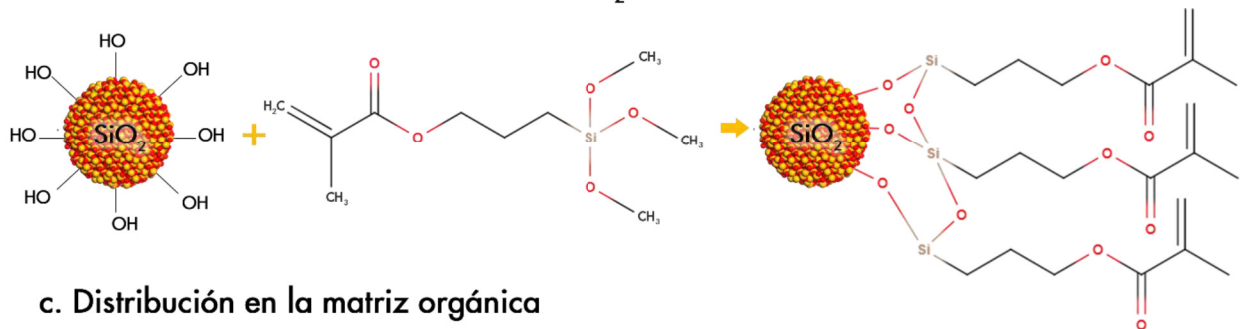
Como los rellenos y la matriz orgánica no tienen afinidad química entre sí, normalmente se usa un agente de acoplamiento para unir las dos fases diferentes. El agente de acoplamiento de silano más utilizado es el 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (**MPS** o **MPTMS**) (Matinlinna *et al.* 2004; Noort 2013). Esta molécula bifuncional es capaz de reaccionar con las partículas

de relleno a través de sus grupos metoxisilano, y con la matriz de resina a través de sus grupos metacrilato (Figura 1.4).

a. 3-metacriloxi propil trimetoxisilano (MPTMS)



b. Reacción de silanización del sílice (SiO_2) con MPTMS



c. Distribución en la matriz orgánica

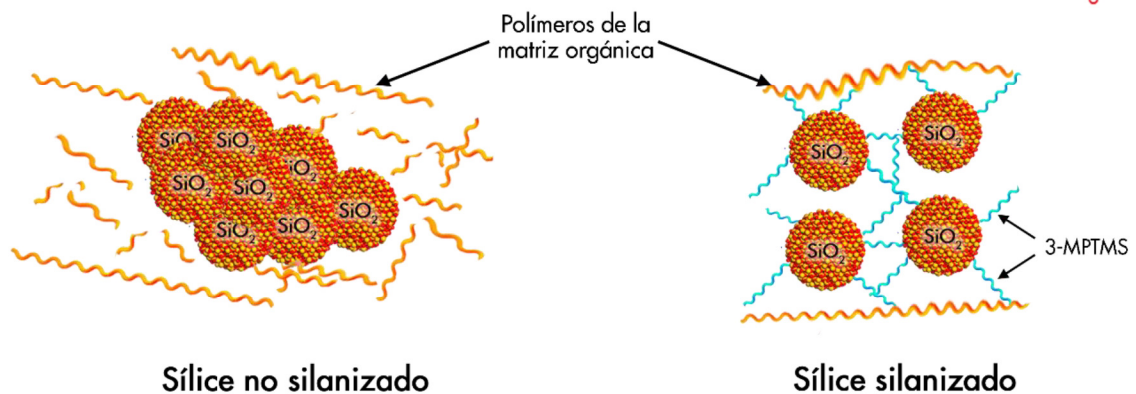


Figura 1.4. a. Estructura química de una molécula de 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPTMS). b. Silanización de partículas de sílice con MPTMS. c. Distribución de la matriz orgánica en el caso de las partículas de sílice no silanizadas (izq.) y silanizadas (dcha.). Adaptado de Aydınoglu y Yoruç (2017) con modificaciones.

El uso de un agente de acoplamiento de silano es crítico para establecer las propiedades finales del material. Ayuda a proteger los rellenos contra fracturas, mejora la distribución del estrés en la interfase entre el relleno y la matriz, y mejora la resistencia hidrolítica y la estabilidad del compuesto (Calais y Soderholm 1988; Mohsen y Craig 1995). Se ha demostrado que los compuestos de resina que carecen de un tratamiento adecuado de silano en su relleno, experimentan una reducción dramática en sus propiedades mecánicas. Tanto la resistencia a la compresión como el umbral de fatiga se redujeron en aproximadamente un 30% cuando no se usó un agente de acoplamiento basado silano (McCabe y Walls 2008).

1.1.2. CLASIFICACIÓN

En un intento por proporcionar una indicación clínica clara para los composites comerciales, se desarrollaron criterios de clasificación determinados principalmente por el sistema de relleno. Los criterios se basan predominantemente en la cantidad de fracción de carga inorgánica o el tamaño promedio de partícula (Ilie e Hickel 2011b).

1.1.2.1. *Clasificación basada en el tamaño del relleno*

La clasificación de los composites dentales más utilizada es la propuesta por Lutz y Phillips (1983) basada en la distribución específica del tamaño de la carga y la cantidad de carga incorporada. Su sistema divide los composites en tradicionales, de microrrelleno y en compuestos híbridos, el último de los cuales comprende una mezcla de partículas de vidrio y microrrelleno.

Con la evolución de la nanotecnología y el uso de nanopartículas en compuestos de resina, se han agregado nuevos tipos a este sistema de clasificación, incluidos los compuestos de resina de nanorrelleno, nanohíbrido y microhíbrido.

Los composites tradicionales o de macrorrelleno representan los materiales de primera generación. Normalmente están formulados con 60-80% en peso de cuarzo o rellenos de vidrio (McCabe y Walls 2008). Este grupo de materiales tiene un tamaño medio de partícula de 10-20 μm , pero puede contener partículas de hasta 50 μm de tamaño. El uso de estos materiales ha sido limitado debido a su baja resistencia al desgaste y sus bajas propiedades estéticas (Figura 1.5.a).

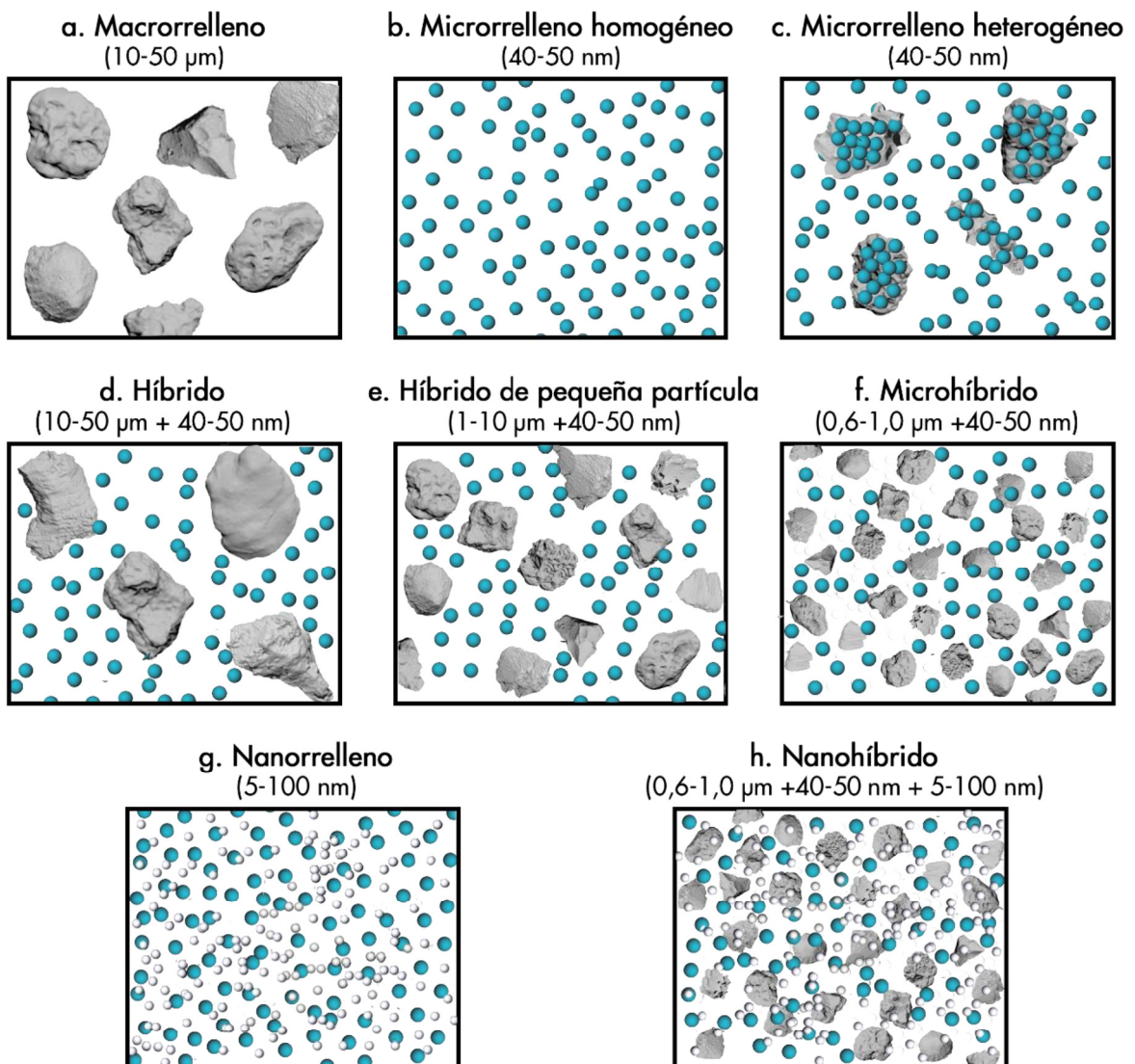


Figura 1.5. Clasificación de los composites de acuerdo al tamaño del relleno y su distribución.

Los composites de microrrelleno se desarrollaron para superar los problemas estéticos de los materiales tradicionales. Estos materiales contienen cargas de sílice coloidal (alrededor del 20% en volumen) con un tamaño de partícula que varía de 40 a 50 nm, y se conocen como composites de microrrelleno homogéneos. Su pequeño tamaño de partícula aumenta el área de superficie, y esto limita la carga de relleno de la resina a solo 30-60% en peso. Dado que normalmente se requiere un contenido de relleno de 60-87% para lograr propiedades mecánicas adecuadas, tales como módulo y resistencia al desgaste (Lohbauer *et al.* 2006), los composites de microrrelleno no se consideran adecuados para su aplicación en regiones expuestas a altas fuerzas oclusales (**Figura 1.5.b**).

El nivel de relleno de estas resinas es bajo y, para aumentar la carga, se desarrolló un procedimiento de dos etapas para su incorporación. Primero se preparan piezas de resina prepolimerizadas que contienen una alta carga de relleno de sílice. Estas piezas se trituran para dar partículas de 10-40 μm de diámetro y luego se usan como rellenos para cargas adicionales de resina. El material finalmente obtenido contiene partículas de relleno de material compuesto y se conoce como composite de microrrelleno heterogéneo (**Figura 1.5.c**). Aunque la carga de relleno de las partículas prepolimerizadas puede ser tan alta como la de los composites de macrorrelleno tradicionales, el contenido global de vidrio inorgánico suele ser considerablemente menor, alrededor del 50% en peso (Anusavice *et al.* 2013).

Los compuestos de resina híbrida son materiales caracterizados por tener propiedades estéticas intermedias, pero con un excelente rendimiento mecánico mediante la incorporación de partículas de relleno de una amplia gama de tamaños. Cuando se introdujo por primera vez, el tamaño de partícula de los composites híbridos estaba dentro del rango de 10-50 μm y 0,04-0,05 μm (**Figura 1.5.d**) (Ferracane 2011). El uso de diferentes tamaños de relleno permitió un empaquetamiento eficiente en el menor volumen posible e hizo posibles cargas de relleno de hasta el 90% en peso.

Para mejorar la capacidad de pulido de los compuestos híbridos, estos materiales se formulan actualmente utilizando un tamaño de partícula más pequeño en el rango de 1-10 μm junto con partículas de 0,04-0,05 μm . Los compuestos resultantes se conocen como compuestos híbridos de partículas pequeñas, o compuestos de relleno medio (**Figura 1.5.e**).

Otros refinamientos en el tamaño de partícula han dado como resultado compuestos híbridos que contienen partículas más pequeñas, en el rango de 0,6-1 μm con aquellos en el rango de partículas submicrónicas 0,04-0,05 μm . Estos se describieron inicialmente como minirrellenos, pero finalmente se denominaron microhíbridos (**Figura 1.5.f**). Estos materiales se consideran generalmente compuestos universales, ya que su combinación de resistencia y capacidad de pulido los hace aptos para poder usarse en la mayoría de las situaciones, tanto en el sector anterior como en el posterior (Ferracane 2011).

Los compuestos de nanorrelleno se introdujeron en el mercado a principios de la década de 2000 y contienen nanopartículas esféricas de sílice coloidal discretas o nanómeros (5-100 nm). También contienen aglomeraciones de partículas descritas como "nanoclusters", en las que el tamaño del grupo puede ser significativamente superior a 100 nm, con una mejora resultante en la carga de relleno (Cramer *et al.* 2011) (**Figura 1.5.g**). Dado que los procedimientos de molienda no pueden reducir el tamaño de partícula de relleno por debajo de 100 nm, estas nanopartículas se sintetizan utilizando un proceso químico especial, conocido como técnica de "sol-gel" (solución-gelificación) (Mitra *et al.* 2003). Las principales ventajas de los compuestos de resina de nanorrelleno son su mayor resistencia al desgaste (Yap *et al.* 2004) y su alta capacidad de pulido (Turssi *et al.* 2000). Los nanoclusters proporcionan un mecanismo de refuerzo distinto con un entrecruzamiento mejorado entre los nanorrellenos y la matriz de resina en comparación con los sistemas de microrrellenos o híbridos, lo que mejora significativamente su resistencia y seguridad (Beun *et al.* 2007; Curtis *et al.* 2009). Debido a la alta carga de relleno que se puede obtener, la contracción de polimerización también se reduce (Moszner y Salz 2001). El principal inconveniente de los composites de

nanorrelleno es que tienden a ser gruesos y pegajosos, y se colapsan durante la aplicación clínica (Al-Ahdal *et al.* 2014). Además de las nanopartículas y los nanoclusters que componen los composites de nanorrelleno, los compuestos nanohíbridos contienen rellenos de vidrio molido de diámetro de 0,6-3,0 μm (Figura 1.5.h). Estos composites combinan las características de desgaste proporcionadas por el pequeño tamaño de las partículas en los nanoclusters aglomerados con las características de manejo y la estética mejoradas de los microhíbridos. Sin embargo, un estudio que evaluó una serie de composites comercializados como nanohíbridos en comparación con materiales de nanorrelleno y microhíbridos demostró que los materiales nanohíbridos tenían una resistencia a la tracción inferior en comparación con los de nanorrelleno y microhíbridos, y una resistencia al desgaste similar o ligeramente mejor en comparación con los microhíbridos en términos de pulido de la superficie (Moraes *et al.* 2013).

La clasificación de los composites basada en el tamaño del relleno ha mostrado una correlación útil con el rendimiento estético, superficial y mecánico, especialmente con los primeros tipos de composites que simplemente variaban en el tamaño y la carga del relleno, como los materiales de macrorrelleno, microrrelleno e híbridos. Sin embargo, la utilidad de esta clasificación puede verse comprometida ya que la mayoría de los composites actuales son microhíbridos o nanohíbridos. Además, la creciente variedad en las formas de relleno, así como la de materiales de relleno, de distribución de la carga y de los componentes de la matriz orgánica de los composites actuales pueden afectar el rendimiento de los materiales. Por lo tanto, las propiedades finales dependen más del material que de la clasificación del tamaño de la carga.

1.1.2.2. *Clasificación basada en la consistencia*

En términos de consistencia, las primeras formulaciones de composites dentales se consideraron como composites "regulares o moldeables".

A mediados de 1990, se comercializaron composites fluidos y compactables (Kasraei *et al.* 2011).

Los composites fluidos son materiales restauradores a base de resina de baja viscosidad en los que la cantidad de relleno se reduce en un 20-25%, con un aumento correspondiente en la cantidad de la matriz de resina (Helvatjoglu-Antoniades *et al.* 2006; Baroudi *et al.* 2007); dando como resultado materiales menos rígidos y con un módulo de elasticidad un 20-30% menor que los compuestos híbridos convencionales (Labella *et al.* 1999). Estos composites fluyen libremente sobre las paredes de la cavidad asegurando la máxima adaptación. Los composites fluidos a menudo se emplean para pequeñas cavidades oclusales o para sellar la dentina antes de colocar el material obturador.

Debido al bajo nivel de partículas de relleno, los composites fluidos son más propensos a la contracción y al desgaste (Bayne *et al.* 1998; Labella *et al.* 1999), por lo que normalmente no se utilizan en grandes cavidades. Para evitar la reducción de las propiedades mecánicas y el aumento de la contracción asociada con un contenido de relleno reducido, se pueden producir composites fluidos agregando agentes modificadores como tensioactivos, que reducen la viscosidad sin la necesidad de una gran reducción en el contenido de relleno. En consecuencia, los materiales con comportamiento fluido no necesariamente tienen propiedades mecánicas significativamente más bajas en comparación con los composites regulares y su uso puede ser aceptable en situaciones de bajo estrés (Bayne *et al.* 1998). En un estudio que evaluó el porcentaje de volumen de relleno y las propiedades mecánicas de varios composites fluidos de nueva generación, algunos de ellos mostraron un contenido de relleno y fuerza similares a los compuestos de resina moldeables (Salerno *et al.* 2011). Además, los composites fluidos de primera generación se han comparado favorablemente con los materiales híbridos regulares en términos de abrasión al cepillado, a pesar de su menor contenido de relleno. Esto se atribuyó principalmente a la incorporación de partículas de microrrelleno de pequeño tamaño

que proporcionan un espacio entre partículas más pequeño, en comparación con partículas más grandes, mejorando así la resistencia al desgaste (Bayne *et al.* 1998).

Los composites compactables tienen una consistencia más densa que las formulaciones de composites moldeables. Esto se logra mediante un ligero aumento (1-2% en volumen) en la carga de relleno (Noort 2013), que a menudo se puede lograr modificando la distribución del tamaño del relleno o mediante la adición de otros tipos de partículas como las fibras (Choi *et al.* 2000). Esta modificación del contenido de relleno proporciona a los composites dentales compactables una consistencia diferente que se caracteriza por una menor adherencia y una mayor viscosidad. Los composites compactables están indicados en la restauración de cavidades de dientes posteriores (Leinfelder *et al.* 1999). Sin embargo, estos materiales tienden a ser más opacos, con menores propiedades superficiales. A pesar de la mayor carga de relleno, las propiedades mecánicas no son significativamente diferentes de las de los compuestos microhíbridos. Además, debido a su alta viscosidad, la adaptación puede ser un problema y existe una mayor posibilidad de atrapar o incluir aire dejando espacios en la restauración o en los márgenes. También presentan una tensión de contracción de polimerización significativamente mayor que los compuestos híbridos moldeables (Chen *et al.* 2001).

1.1.2.3. Clasificación basada en la técnica de colocación

1.1.2.3.1. Composites convencionales aplicados incrementalmente

Para garantizar las propiedades óptimas de una restauración convencional de resina compuesta fotopolimerizable, el material debe colocarse de forma incremental en múltiples capas que no excedan un espesor de 2 mm (Rueggeberg *et al.* 1994; McCabe y Walls 2008; Sakaguchi y Powers 2012). Además de asegurar la máxima polimerización, la colocación incremental tiene la ventaja de reducir el estrés de contracción de polimerización y la deflexión cuspídea como resultado de la reducción del factor C (Lee *et al.* 2007; Park

et al. 2008). Así, cada incremento se puede colocar de manera que se unan menos paredes y, por lo tanto, reducir el factor C de ese incremento (McCabe y Walls 2008). Además, se ha demostrado que la colocación incremental mejora la resistencia de los dientes debilitados a la fractura cuspídea, en comparación con los restaurados mediante un procedimiento de relleno en masa (**bulk**) (Wieczkowski *et al.* 1988).

Se han propuesto diferentes técnicas incrementales (Chandrasekhar *et al.* 2017), desde las más clásicas en las que los incrementos se pueden colocar de forma oblicua (zig-zag) o de forma paralela (incrementos buco-linguales (técnica vertical) u ocluso-gingivales (técnica horizontal)) (Figura 1.6); hasta las técnicas basadas en principios funcionales y anatómicos como las técnicas de estratificación por capas (Vanini 1996; Klaff 2001), de restauración centrípeta (Coli y Brännström 1993), de incrementos divididos (Tjan *et al.* 1992; Spreafico y Gagliani 2000), de acumulación sucesiva de cúspides (Mackenzie *et al.* 2009), de dentina-esmalte (Javaheri 2001; Hilton *et al.* 2013), la técnica de tres puntos (Giachetti *et al.* 2006), la técnica de doble tono y la técnica de estratificación policromática (Manauta y Salat 2012).

Se ha demostrado que tanto la técnica paralela como la oblicua minimizan los efectos de contracción de pared a pared (McCabe y Walls 2008).

El procedimiento de obturar una cavidad de clase II en incrementos buco-linguales (laterales) da como resultado una deflexión cuspídea significativamente menor en comparación con el relleno de la cavidad en incrementos ocluso-gingivales, o en masa (Park *et al.* 2008). Sin embargo, todavía existe cierta controversia sobre si la técnica incremental se asocia con menos deflexión cuspídea que la obturación en masa o en bloque. En el estudio de Versluis *et al.* (1996), la contracción de polimerización utilizando la técnica de relleno incremental o en masa se evaluó mediante análisis de elementos finitos, que tiene en cuenta la forma y el tamaño de los dientes restaurados, mostrando que la tensión de contracción por tracción generada en la interfase de la restauración es

significativamente mayor cuando se utiliza una técnica de obturación incremental en comparación con la técnica en masa



Figura 1.6. Técnicas incrementales. Técnicas paralelas (a. gingivo-oclusal, y b. buco-lingual) y técnica oblicua (c.).

Además, cuando se evaluó el estrés de contracción de ambas técnicas midiendo la desviación total de la cúspide, la técnica incremental generó un movimiento significativamente mayor en comparación con la obturación en masa al utilizar dos unidades de fotopolimerización diferentes (Abbas *et al.* 2003). En otros estudios, no fue evidente una diferencia significativa en la desviación cuspídea entre las técnicas de colocación masiva e incremental (Rees *et al.* 2004).

A pesar de esta controversia, la técnica incremental ha sido la técnica estándar para obturar con composites convencionales, ya que asegura un curado completo en las áreas más profundas de la restauración, junto con un mejor empaquetamiento y adaptación del relleno dentro de la cavidad (Tjan *et al.* 1992).

1.1.2.3.2. Composites de obturación en bloque, en masa o bulk-fill

Aunque la restauración de cavidades con composite fotopolimerizable utilizando la técnica incremental ha sido el estándar durante muchos años, esta técnica tiene la desventaja de aumentar la sensibilidad de la técnica de obturación al prolongar el procedimiento

restaurador y aumentar el riesgo de atrapar o incluir aire y contaminación entre las capas, especialmente cuando se restaura una cavidad profunda (Abbas *et al.* 2003).

Un intento de superar estos problemas fue la técnica de iluminación transesmalte, que implica la fotopolimerización del composite, colocado en masa, desde las direcciones oclusal y bucal y lingual, y por lo tanto a través del esmalte dental (Campodonico *et al.* 2011). Midiendo el perfil de microdureza, esta técnica mostró una profundidad de polimerización mejorada para restauraciones colocadas en masa (hasta 3,5 mm), sin aumento en la deflexión cusplídea en comparación con la técnica incremental (Belvedere 2001; Amaral *et al.* 2002; Campodonico *et al.* 2011).

Al abordar la limitada profundidad de polimerización de los materiales convencionales de resina compuesta; los avances tecnológicos en términos de nuevos monómeros, translucidez, sistemas iniciadores y tecnología de relleno, así como la necesidad de una verdadera alternativa a la amalgama, debido en parte a la prohibición de los productos que contienen mercurio y al programa global de "reducción gradual de amalgama" instituido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Fisher *et al.* 2018), han llevado a la incorporación de una nueva clase de composites conocidos como "materiales de obturación en bloque, en masa o composites bulk-fill" (Garoushi *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014). Según los fabricantes, estos materiales polimerizan adecuadamente cuando se colocan en incrementos de hasta 4-5 mm de espesor, mientras se mantiene una baja tensión de contracción de polimerización.

Aunque el concepto de "obturación en masa" no se considera nuevo, ya que una serie de materiales de relleno en masa se comercializaron a principios de 1990 (por ejemplo: SureFil® (Dentsply, Konstanz, Alemania), Alert™ (Pentron Clinical, Orange, California, EEUU) y Quixfil (Dentsply), estos materiales ni fueron investigados ni fueron populares en ese momento en comparación con los materiales de obturación en masa actualmente comercializados.

Según las diferentes estrategias de colocación, los composites bulk-fill se pueden clasificar en dos grupos: composites bulk-fill de base o fluidos y composites bulk-fill de cuerpo completo o moldeables.

Los composites bulk-fill de base generalmente tienen baja viscosidad, lo que permite su colocación a través de una pequeña boquilla desde una jeringa, facilitando la adaptación en cavidades menos accesibles. Generalmente, estos compuestos tienen un contenido de relleno más bajo, lo que hace que la superficie sea menos resistente al desgaste; por tanto, los composites bulk-fill fluidos se aplican como una base de la cavidad, seguido de la colocación de una capa de recubrimiento final con un composite convencional (**Figura 1.7.a**). Los composites bulk-fill moldeables o de cuerpo completo son el único tipo de composite bulk-fill verdadero, ya que toda la cavidad se puede restaurar hasta el nivel oclusal en un solo incremento (**Figura 1.7.b**). Sin embargo, la mayoría de fabricantes aconsejan una capa de recubrimiento con composite universal (**Figura 1.7.a**) o una base de composite fluido convencional (**Figura 1.7.c**). Estos materiales generalmente tienen cargas de relleno más altas, lo que los hace altamente viscosos, y hace que la superficie sea más resistente al desgaste.



Figura 1.7. Opciones de obturación utilizando composites bulk-fill. **a.** Composite bulk-fill utilizado como base (rosa) con una capa de recubrimiento de composite convencional (azul). **b.** Obturación en masa con composite bulk-fill. **c.** Composite bulk-fill aplicado sobre una base de composite convencional (amarillo).

Los composites bulk-fill actuales incluyen materiales con consistencia fluida, como SureFil® SDR® flow (Dentsply), Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer, Wehrheim, Alemania), Xtra-Base (Voco, Cuxhaven, Alemania), Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE, St. Paul, Minnesota, EEUU), Admira Fusion Flow y x-base (Voco), Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent, Langenau, Alemania), G-ænial BULK Injectable (GC corporation, Tokio, Japón) y everX Flow™ (GC corporation) así como materiales de consistencia regular, o moldeables, como Admira Fusion y Admira Fusion x-tra (Voco), Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE), Xtra-Fill (Voco), SonicFill™ y SonicFill™ 2 (Kerr, Orange, CA, EEUU), QuiXfill y Quixx Posterior (Dentsply), everX Posterior (GC corporation), Aura Bulk Fill (SDI, Victoria, Australia).

Las indicaciones de los fabricantes con respecto a la profundidad de polimerización de 4-5 mm de estos compuestos se han confirmado para la mayoría de los materiales al utilizar las pruebas de perfil de raspado y microdureza (Lima *et al.* 2018). Cuando se evalúa el perfil del GC, incluso se han demostrado profundidades de hasta 8 o 9 mm con algunos materiales (Flury *et al.* 2012; Czasch e Ilie 2013; Finan *et al.* 2013; Alrahlah *et al.* 2014; Li *et al.* 2015). Un estudio que evaluó el perfil del GC de algunos composites bulk-fill en comparación con los materiales convencionales también ha demostrado una mayor profundidad de polimerización, de hasta 4 mm más alejados del haz de luz, lo que hace que el posicionamiento y la orientación de la luz sean menos críticos (Li *et al.* 2015). Por otro lado, algunos estudios han demostrado una profundidad significativamente menor analizando el perfil de microdureza de algunos materiales, incluidos los composites fluidos SureFil® SDR® (Flury *et al.* 2012) y SonicFill™ (Garcia *et al.* 2014), que la afirmada por los fabricantes.

El mayor grado de conversión de los composites bulk-fill en profundidad ha sido confirmado por la mayoría de los estudios y se atribuye al uso de sistemas de fotoiniciadores más

potentes, al aumento de la traslucidez y a la incorporación de nuevos monómeros y moduladores de la reacción.

Los compuestos a base de resina fotopolimerizables contienen fotoiniciadores, que se descomponen por radiación a través de la luz visible azul en especies reactivas que activan la polimerización. Esto implica que sea necesaria una cantidad suficiente de luz con una longitud de onda dentro del espectro de absorción del fotoiniciador para iniciar la reacción de polimerización. La mayoría de los materiales bulk-fill contienen camforquinona como fotoiniciador primario y una amina terciaria como coiniciador. Sin embargo, numerosos fotoiniciadores se han considerado como sistemas alternativos, por ejemplo, fenilpropanodiona (PPD), óxidos de mono o bis-acilfosfina (MAPO y BAPO), benzoil germanio y bencilo. Cada molécula CQ convertida genera un solo radical libre que iniciará la polimerización. Otros fotoiniciadores pueden generar varios radicales activos por molécula, por ejemplo, dos para MAPO y cuatro para BAPO. Nuevos fotoiniciadores como los derivados de dibenzoil germanio son mucho más reactivos a la luz que CQ. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) contiene un derivado del dibenzoil germanio, denominado Ivocerin, como fotoiniciador adicional además del fotoiniciador CQ/amina (Moszner *et al.* 2008a). Ivocerin presenta un coeficiente de absorción alto y un máximo de longitud de onda en el rango de 370-460 nm para permitir que el material se polimerice más rápidamente y con mayor profundidad de curado. Sin embargo, la mayoría de fabricantes omiten el dato del fotoiniciador incorporado a sus productos.

El grado de conversión está limitado principalmente por la atenuación de la luz de polimerización, que está inversamente correlacionada con la traslucidez del material (Bucuta e Ilie 2014; Li *et al.* 2015). La mayoría de los composites bulk-fill tienen una mayor traslucidez (Bucuta e Ilie 2014), que implica un compromiso de las propiedades estéticas. La coincidencia de los índices de refracción de la matriz y el relleno, y los cambios en el tamaño, la forma y el recubrimiento del relleno pueden influir en la transmisión de luz a

través de un composite (Sideridou *et al.* 2002). Las estrategias empleadas son diferentes dependiendo de los fabricantes (Bucuta e Ilie 2014). Por ejemplo, Surefil® SDR® (Dentsply), Xtra-Base y Xtra-Fill (Voco) contienen partículas de relleno más grandes. Con respecto a su forma, la forma regular como en Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent), mejora la translucidez (Arikawa *et al.* 2007). Por otro lado, los bulk-fill de nanorrelleno, con un diámetro menor que la longitud de onda de la luz, no pueden dispersar la luz y por tanto, mejoran también la traslucidez (Ilie *et al.* 2013a, 2013b).

Además, el fabricante afirma que el composite bulk-fill SureFil® SDR® Flow (Dentsply), tiene un grupo fotoactivo especial incrustado en el monómero a base de uretano que interactúa con CQ (*ver sección 1.1.3.1.4.*), e impulsa el proceso de polimerización (Li *et al.* 2015).

Se han llevado a cabo una serie de estudios sobre materiales bulk-fill para evaluar su GC (Marovic *et al.* 2015), la contracción de polimerización, el estrés de contracción (Ilie e Hickel 2011a; El-Damanhoury y Platt 2014; Garcia *et al.* 2014; Marovic *et al.* 2015), la deflexión cuspídea (Campodonico *et al.* 2011; Moorthy *et al.* 2012), la microfiltración (Moorthy *et al.* 2012), la calidad marginal (Roggendorf *et al.* 2011), la adhesión a la dentina del fondo de la cavidad (Van Ende *et al.* 2013), y su rendimiento físico-mecánico (El-Safty *et al.* 2012; Leprince *et al.* 2014). Recientemente, Cidreira Boaro *et al.* (2019), agrupó todos estos estudios en una revisión sistemática y metaanálisis en la que comparó las resinas compuestas bulk-fill y las convencionales en términos de contracción de polimerización, estrés de polimerización, deflexión cuspídea, calidad marginal, grado de conversión, microdureza, resistencia a la flexión, resistencia a la fractura y rendimiento clínico (Veloso *et al.* 2019). Este metaanálisis concluyó que los composites bulk-fill muestran menos contracción, tensión de polimerización, deflexión de la cúspide y microdureza que los composites convencionales; mientras que ambos materiales presentaron una calidad marginal, resistencia a la flexión y resistencia a la fractura similares. Aunque la

deformación por contracción de polimerización de los materiales bulk-fill fluidos es comparable a la de los compuestos de resina fluidos convencionales (Garcia *et al.* 2014), su proceso de polimerización ocurre a una velocidad más lenta, con un estrés de contracción de polimerización significativamente menor en comparación con los convencionales (Ilie e Hickel 2011a; El-Damanhoury y Platt 2014). Además, los materiales bulk-fill con viscosidad regular mostraron una contracción similar entre sí.

El grado de conversión de los composites bulk-fill de consistencia fluida fue similar a las resinas compuestas convencionales con un espesor de hasta 2 mm y mayor que los composites convencionales cuando se estudió un espesor mayor de 2 mm. A pesar de estas diferencias *in vitro*, el rendimiento clínico de los composites bulk-fill y convencionales fue similar en ensayos clínicos aleatorizados (Cidreira Boaro *et al.* 2019).

En el caso de SureFil® SDR® Flow (Dentsply), el bajo estrés de contracción se ha atribuido a la incorporación de un modulador de polimerización dentro de su estructura de uretano, que ralentiza la conversión de doble enlace y, por lo tanto, permite que ocurra un flujo más viscoso y una relajación de la red antes de la vitrificación (Ilie e Hickel 2011a). Además, la baja tensión de contracción de bulk-fill fluidos, como SureFil® SDR® Flow (Dentsply), Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) y Filtek Bulk Fill flowable (3M ESPE) se atribuye a su menor módulo de flexión y menor contenido de relleno en comparación con los composites convencionales de viscosidad regular y los bulk-fill moldeables (El-Damanhoury y Platt 2014).

1.1.3. PROPIEDADES

1.1.3.1. *Propiedades relacionadas con la polimerización*

1.1.3.1.1. Grado de conversión y características de la red de polímeros

El grado de conversión (GC) de un composite representa el grado en que los dobles enlaces de monómero se convierten en enlaces simples durante la reacción de polimerización. El

GC refleja el grado de polimerización y es crucial para determinar el rendimiento mecánico del material y su biocompatibilidad. Se ha demostrado que la resistencia, el módulo, la dureza y la solubilidad están directamente relacionados con el grado de conversión de monómero (Ferracane 1985; Ferracane y Greener 1986; Hofmann *et al.* 2002; Durner *et al.* 2012).

Debido a la temprana gelificación y vitrificación de los composites de dimetacrilato fotopolimerizable, la conversión de la matriz polimérica nunca se completa al 100%, demostrándose que se produce entre el 52 y el 77%, con la mayoría de los materiales entre 55 al 60% (Asmussen 1982; Ruyter y Øysaed 1987). Los dobles enlaces no convertidos pueden representar grupos reactivos laterales o monómeros libres. El GC final está influido por factores intrínsecos, como la estructura química de los monómeros, las propiedades del relleno y la concentración del fotoiniciador; y por factores extrínsecos como la temperatura atmosférica y la intensidad de la luz de polimerización (Sideridou *et al.* 2002; Leprince *et al.* 2013). Además, el GC de los composites está muy influenciado por el tipo y la proporción de monómeros base y los diluyentes que forman la matriz orgánica (Stansbury y Dickens 2001; Sideridou *et al.* 2002; Gajewski *et al.* 2012). Las dos características principales de un monómero que afectan al GC y la reactividad son la viscosidad inicial del monómero y la flexibilidad de su estructura química (Dickens *et al.* 2003). Se ha demostrado que el GC de diferentes sistemas de monómeros aumenta en el siguiente orden: BisGMA<BisEMA<UDMA<TEGDMA (Sideridou *et al.* 2002), mientras que, en otro estudio, BisEMA mostró un GC más alto en comparación con UDMA (Gajewski *et al.* 2012).

BisGMA se considera el monómero más viscoso y menos flexible, debido enlace intermolecular de hidrógeno resultante de sus grupos hidroxilo (-OH) laterales y la presencia de núcleos aromáticos rígidos en su estructura. Esto dificulta la movilidad inicial de las moléculas de BisGMA durante la polimerización y conduce a la gelificación a baja conversión y, en consecuencia, a un GC bajo (Gajewski *et al.* 2012).

BisEMA es un monómero más reactivo que BisGMA, principalmente debido a la ausencia de grupos hidroxilo en su estructura, lo que reduce su viscosidad. Además, BisEMA puede tener en su estructura espaciadores alifáticos de óxido de etileno mayores que los de BisGMA, lo que resulta en una mayor flexibilidad y reactividad de BisEMA en comparación con BisGMA (Ogliari *et al.* 2008).

El monómero UDMA es viscoso debido a la interacción intermolecular de enlaces de hidrógeno entre sus grupos imino ($-NH$) y carbonilo ($-C=O$). Sin embargo, la viscosidad de UDMA es mucho menor que la de BisGMA debido a que el enlace de hidrógeno formado con sus grupos ($-NH$) es más débil en comparación con la de los grupos ($-OH$) (Khatri *et al.* 2003). Además, la presencia de los grupos uretano ($-NH-(C=O)-O-$) en la estructura de UDMA es responsable de las reacciones de transferencia de cadena que ofrecen una ruta alternativa para una polimerización adicional. Estas reacciones dan como resultado una mayor movilidad de los radicales en la red y, en consecuencia, una mayor polimerización y conversión de monómeros (Sideridou *et al.* 2002).

TEGDMA mostró la mayor reactividad y conversión en comparación con otros monómeros debido a su baja viscosidad y flexibilidad estructural, y a menudo se usa como diluyente para mejorar la reactividad de los sistemas BisGMA (Sideridou *et al.* 2002). Se ha demostrado que el aumento de la proporción molar de TEGDMA en los sistemas UDMA y BisGMA aumenta significativamente la velocidad de polimerización, el GC y la cantidad de enlaces cruzados de la red de polímeros (Floyd y Dickens 2006).

Por otra parte, se ha señalado que el GC está influenciado por la concentración del fotoiniciador en diferentes composites que contienen el sistema CQ/amina (Shintani *et al.* 1985; Alvim *et al.* 2007). Una mayor concentración de fotoiniciadores puede mejorar el GC y las propiedades mecánicas del polímero (Peutzfeldt y Asmussen 1989; Cook 1992; Yoshida y Greener 1994; Kalliyana Krishnan y Yamuna 1998; Moin Jan *et al.* 2001). Sin embargo, por encima de cierto umbral no se observó ningún beneficio al aumentar la

concentración del fotoiniciador (Yoshida y Greener 1994; Jakubiak *et al.* 2001). Además, la estética puede verse afectada al aumentar la concentración de fotoiniciador debido su color. Por ejemplo el color amarillo de la CQ (Taira *et al.* 1988; Kalliyana Krishnan y Yamuna 1998; Park *et al.* 1999), que aunque el viraje a este color logra reducirse durante el proceso de fotoactivación, parte de la CQ puede permanecer sin reaccionar debido a una irradiación insuficiente (Janda *et al.* 2004). También pueden estar involucrados otros efectos físicos, como el efecto de protección interna, cuando el fotoiniciador sin reaccionar atenúa la luz de irradiación y evita la formación de radicales libres dentro de las capas más profundas del composite (Jakubiak *et al.* 2001). Para disminuir el efecto amarillento de CQ, se ha combinado con coiniciadores incoloros como el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina (Lucerin-TPO) o 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD), que tienen un pico espectral de absorbancia máxima a una longitud de onda más baja (por debajo de 390 nm) (Park *et al.* 1999). Se ha demostrado que PPD produce una tasa de polimerización más baja que CQ, y esto puede disminuir el estrés de polimerización sin afectar al GC final (Asmussen y Peutzfeldt 2003; Emami y Söderholm 2005; Ogunyinka *et al.* 2007).

Un aumento en la carga de relleno también produce una disminución en el GC (Halvorson *et al.* 2003; Garoushi *et al.* 2008; Leprince *et al.* 2011). Esto se ha explicado por la movilidad restringida de las especies reactivas y el aumento localizado de la viscosidad dentro de las regiones de interfase con los rellenos (Beun *et al.* 2007). También se ha encontrado que el tamaño y la geometría del relleno tienen un efecto significativo en el GC, particularmente a un tamaño de partícula de 250, 450 o 500 nm; que se explicó por el efecto de dispersión de la luz cuando el tamaño de las partículas de relleno se aproxima a la longitud de onda de la luz de polimerización (Turssi *et al.* 2000; Amirouche-Korichi *et al.* 2009).

Se ha demostrado que el aumento de la temperatura de un composite desde la temperatura ambiente hasta la corporal produce un aumento del 6-10% en el GC y su correspondiente

aumento en la dureza y la velocidad de polimerización (Daronch *et al.* 2006; Price *et al.* 2011). El aumento de la temperatura reduce la viscosidad y aumenta la movilidad molecular, lo que permite una mayor conversión antes de la vitrificación (Daronch *et al.* 2006). Además, la conversión del monómero posterior al curado puede estimularse calentando el material a una temperatura muy superior a la temperatura ambiente, para regenerar la movilidad de los grupos reactivos. Tratamientos térmicos de este tipo se han utilizado para mejorar las propiedades de las restauraciones indirectas de composite (McCabe y Walls 2008; Santana *et al.* 2009).

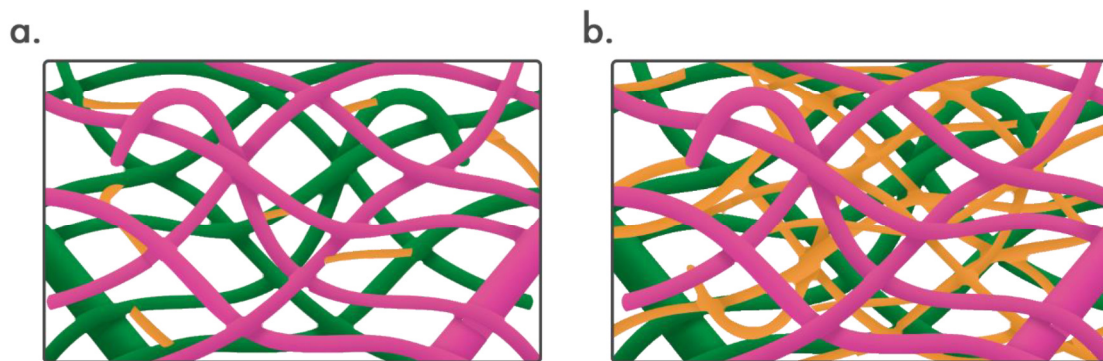


Figura 1.8. Red de polímeros: **a.** con baja densidad de entrecruzamientos; **b.** con alta densidad de entrecruzamientos.

Aunque un GC más alto generalmente se asocia con propiedades mecánicas mejoradas (Ferracane 1985, 1995) y menos elución de monómeros (Durner *et al.* 2012), los polímeros con un GC similar pueden diferir en la estructura interna y la densidad de enlaces cruzados, que son factores críticos en términos de la estabilidad higroscópica y química del polímero y en su rendimiento viscoelástico (Nielsen 1969; Ferracane 2006). Una red polimérica altamente reticulada tiene menos volumen libre que una red ligeramente reticulada. Esto se atribuye al mayor número de uniones químicas en el primer caso, que acerca las cadenas de polímeros con un espaciamiento intramolecular más pequeño y que reduce la apertura de la red y restringe la difusión de solventes y monómeros residuales dentro y fuera de la estructura polimérica y mejora su estabilidad (Ferracane 2006) (Figura 1.8). Aunque las

redes de polímeros de dimetacrilato están, generalmente, altamente reticuladas, se han observado ligeras variaciones en la densidad de reticulación de diferentes materiales (expresadas como diferencias en la temperatura de transición vítrea o el grado de ablandamiento químico). Dichas variaciones se confirmaron para los composites basados en diferentes monómeros o aquellos polimerizados bajo diferentes condiciones de irradiación de luz (Feng y Suh 2006; Park *et al.* 2009).

1.1.3.1.2. Profundidad de polimerización

Una de las principales desventajas del proceso de fotopolimerización es la profundidad de curado. La energía de la luz disminuye exponencialmente a medida que viaja a capas más profundas del composite como resultado de la absorción y dispersión de la luz, con una disminución en el GC y comprometiendo las propiedades físicas, de biocompatibilidad y de estabilidad del material (Price *et al.* 2000; Campodonico *et al.* 2011). El grosor máximo de cada capa de composite que se puede aplicar y curar adecuadamente se conoce como profundidad de polimerización, y depende de varios factores, incluidas las condiciones de irradiación y las propiedades del material; como su tono, opacidad, cantidad y tamaño de relleno, tipo de fotoiniciador y concentración; y el ratio del índice de refracción del relleno y la resina (Shortall 2005; Lazarchik *et al.* 2007; Moore *et al.* 2008; Shortall *et al.* 2008; Leprince *et al.* 2011).

La irradiancia del haz de luz de polimerización suele ser más alta en la superficie del compuesto de resina y disminuye a medida que la luz se refleja en la superficie, se dispersa o se absorbe dentro de las capas más profundas del material. Se ha demostrado que aumentar el contenido de relleno y el tamaño de relleno aumentan el efecto de la dispersión y atenuación de la luz (Emami y Söderholm 2005), sin embargo, las partículas de relleno con un diámetro cercano a la longitud de onda crítica de la luz de curado (0,1 μm - 1,0 μm) se ha demostrado que contribuyen a una mayor dispersión y atenuación de la luz que las

partículas más grandes (Lazarchik *et al.* 2007; Malhotra y Mala 2010). Además, la dispersión de la luz aumenta cuando aumenta la diferencia entre el índice de refracción de los rellenos y la matriz de resina. En consecuencia, el tamaño de los rellenos incorporados debe aprovecharse para reducir el desajuste del índice de refracción de relleno/resina que contribuye tanto a la profundidad de polimerización como al cambio de translucidez del material después de la polimerización (Shortall *et al.* 2008). Aumentar la concentración del fotoiniciador CQ por encima de cierto límite reduce la intensidad de la luz de polimerización dentro de capas más profundas del composite y, en consecuencia, reduce la profundidad de polimerización. Esto se ha atribuido al "efecto de filtro interno" cuando el fotoiniciador sin reaccionar, debido a la alta concentración en capas más superficiales, puede absorber la luz y evitar la formación de radicales libres en capas más profundas del material (Jakubiak *et al.* 2001). Además, una mayor absorbancia de la luz se asocia con mayores concentraciones de colorantes más oscuros, estabilizadores ultravioletas (UV) y tintes fluorescentes que pueden influir en la efectividad del proceso de fotopolimerización (Malhotra y Mala 2010).

En general, la profundidad de polimerización aumenta cuando se usan materiales más translúcidos y más claros en comparación con los más oscuros y los materiales muy cargados de relleno (Harrington y Wilson 1993; Shortall 2005; Moore *et al.* 2008). Los materiales con relleno microhíbrido y nanohíbrido muestran una mayor profundidad de curado en comparación con los composites de microrrelleno (Lazarchik *et al.* 2007). Además, la profundidad de curado aumenta significativamente al aumentar el tiempo de polimerización y disminuir la distancia entre la punta de la luz y la superficie del material (Lazarchik *et al.* 2007; Ilie e Hickel 2011b; Leprince *et al.* 2012).

La profundidad se puede evaluar utilizando una gran variedad de técnicas, incluida la prueba de raspado (ISO 4049), el uso del penetrómetro (Shortall *et al.* 1995; El-Nawawy *et al.* 2012), microscopía óptica (DeWald y Ferracane 1987), o comparando el GC y la microdureza a diferentes profundidades con los valores en superficie (Beun *et al.* 2007;

Flury *et al.* 2012; Czasch e Ilie 2013). La evaluación de la relación en el GC entre las superficies inferior y superior se considera una de las técnicas más sensibles para evaluar la profundidad de polimerización (DeWald y Ferracane 1987), y se ha encontrado que se correlaciona con los valores de microdureza.

La prueba de raspado se usa para la evaluación de la profundidad de polimerización, según lo sugerido por la Organización Internacional de Normalización (ISO). La prueba de raspado implica el llenado de un molde en forma de tubo con el material de prueba y su fotopolimerización desde un extremo. Posteriormente, el material se empuja fuera del tubo. El material blando, sin polimerizar, se raspa con una espátula de plástico y luego se estima la profundidad de curado dividiendo la altura de la porción endurecida restante por dos. Se ha encontrado que esta técnica se correlaciona bien con la microscopía óptica, en la cual se puede observar un límite visual entre el material polimerizado y el material no polimerizado. Sin embargo, ambas técnicas sobrestiman considerablemente la profundidad de polimerización en comparación con pruebas más sensibles como el análisis de la microdureza o del GC (DeWald y Ferracane 1987; Flury *et al.* 2012; Garcia *et al.* 2014). Cabe destacar que, aunque se puede exhibir un GC y una dureza similares en superficie y en profundidad, las partes más profundas pueden tener una menor densidad de reticulación del polímero debido a una polimerización más lenta, como han revelado las pruebas de ablandamiento con etanol (Asmussen y Peutzfeldt 2003).

Un estudio reciente ha definido la profundidad de polimerización como la profundidad a la que el material se transforma de un estado vítreo a gomoso. Según esta definición, se sugirió que las técnicas que podrían detectar esta transición, como la calorimetría diferencial de barrido o la microscopía de fuerza atómica, serían más válidas para evaluar la profundidad de curado que las técnicas convencionales como la prueba de raspado, la microdureza, y las mediciones del GC, lo que resultaría en sobreestimar la profundidad de curado (Leprince *et al.* 2012). Sin embargo, la evaluación del GC todavía se mantiene

como la herramienta más útil en la evaluación de la cantidad de monómero residual sin reaccionar y la susceptibilidad de un material a la elución y la degradación hidrolítica (Ferracane 2006; Durner *et al.* 2012).

1.1.3.1.3. Contracción de polimerización

Cuando un monómero acrílico se convierte en un polímero, se produce una contracción volumétrica. Esto se explica por la disminución de la distancia molecular durante la polimerización. Antes de la polimerización, las fuerzas de van der Waals mantienen los monómeros separados aproximadamente 0,3-0,4 nm pero, durante el proceso de polimerización, estas fuerzas dan paso a enlaces covalentes de menor distancia, de aproximadamente 0,15 nm y en consecuencia se produce una contracción volumétrica (Noort 2013) (Figura 1.9). Se ha demostrado que la contracción volumétrica de los composites se sitúa en un rango de entre 1,7-7,1% en volumen, con la mayoría en el rango de 2-3% de reducción (Kleverlaan y Feilzer 2005).

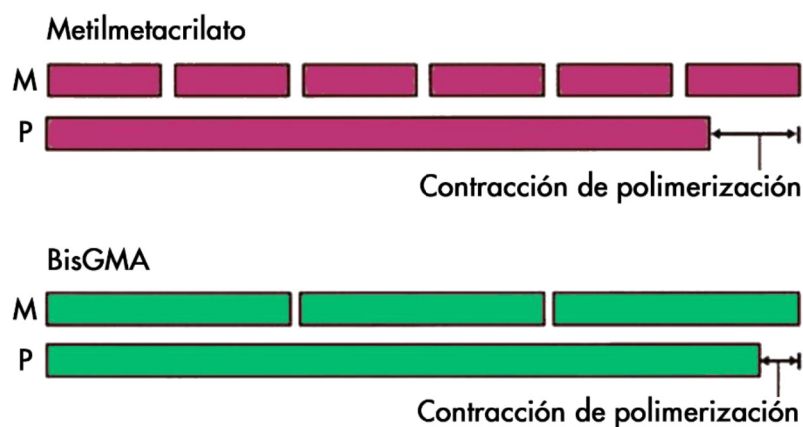


Figura 1.9. Diagrama que representa la contracción de polimerización de dos monómeros: metilmetacrilato y BisGMA. M: monómero; P: polímero.

La contracción de polimerización se considera uno de los principales problemas asociados a los composites actuales (Figura 1.10). Si la unión entre el diente y la restauración no es adecuada, la contracción de la polimerización puede provocar la separación entre el material y las paredes de la cavidad formando una falta de adaptación en la interfase. Esta brecha facilita la microfiltración de fluidos orales y bacterias en el margen de la restauración, lo que resultaría en sensibilidad postoperatoria y caries secundaria a largo plazo (Opdam *et al.* 1998). La cantidad total de contracción volumétrica que tiene lugar depende de la cantidad de material utilizado y, por lo tanto, del tamaño de la cavidad y otros factores clínicos.

Otro efecto potencialmente grave de la contracción, que es clínicamente más importante que la contracción en sí, es el estrés ejercido sobre los tejidos dentales. Esto sucede cuando la unión entre la restauración y la pared de la cavidad es lo suficientemente fuerte como para provocar una desviación cuspídea y microcracks en el esmalte por la acción de tracción del material en el proceso de contracción (Jantarat *et al.* 2001; Tantbirojn *et al.* 2004). El estrés por contracción se considera el principal factor causal del fracaso temprano de las restauraciones de composite, y también se cree que es responsable de algunos casos de dolor y sensibilidad postoperatorios, e incluso puede causar la fractura dental (Ferracane 2005).

En términos generales, el grado de tensión de contracción de polimerización es directamente proporcional a la cantidad de deformación por contracción dentro del material. Muchos factores pueden afectar la cantidad de contracción del material, incluido el peso molecular del monómero, la cantidad de relleno, el GC, la cantidad de material (tamaño de la cavidad) y el mecanismo de polimerización (Silikas *et al.* 2000; Stansbury *et al.* 2005).

La contracción de un composite durante la polimerización es considerablemente menor que la observada con resina acrílica. Esto ocurre porque el peso molecular de los monómeros utilizados en los compuestos de resina como BisGMA es mayor que el de los monómeros de MMA utilizados en la resina acrílica convencional.

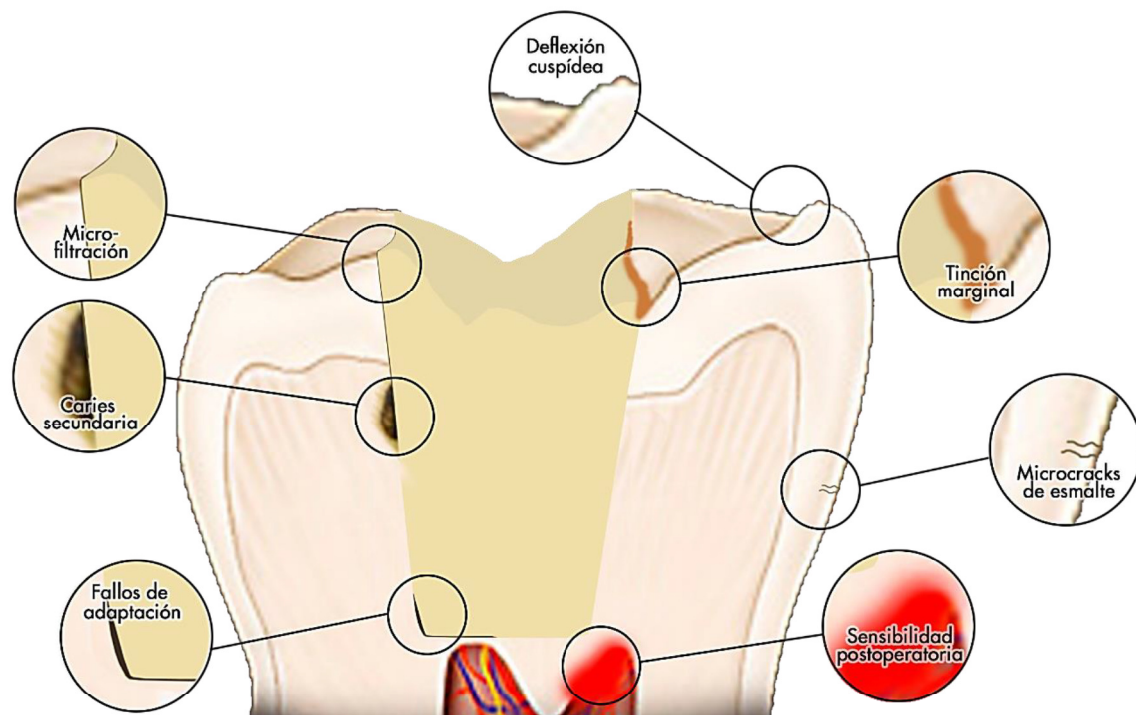


Figura 1.10. Principales problemas asociados a la contracción y al estrés de polimerización.

El uso de moléculas de monómero más grandes reduce la concentración de grupos reactivos en un volumen dado de material y, por lo tanto, reduce la contracción de reacción resultante (McCabe y Walls 2008). La contracción de polimerización de las resinas MMA puras es del 22% en volumen, mientras que para una resina BisGMA suele ser más baja, aproximadamente del 7,5% en volumen (Noort 2013) (Figura 1.9). La incorporación de rellenos inorgánicos en un composite basado en resina da como resultado una notable disminución en la contracción de polimerización. Los composites híbridos regulares

experimentan una contracción del 1,9-3,5% en volumen al polimerizar, mientras que los compuestos de resina compactables, altamente rellenos, sufren la contracción más baja, un 1,7% en volumen. Por otro lado, los composites de resina fluida, con bajo relleno, exhiben valores de contracción más altos que varían de un 4,0 a un 5,5% en volumen (Weinmann *et al.* 2005).

Feilzer *et al.* (1987) mostraron que la magnitud esperada de la tensión de contracción podría estimarse a partir de la relación entre las áreas unidas y no unidas, también conocido como el "factor de configuración" o simplemente el "factor C". Cuanto mayor sea el factor C, mayor será el nivel de estrés. Esto puede explicarse por la relación entre el factor C y la capacidad del material para fluir durante la polimerización, que disipa la tensión de contracción. Cuando existe una pequeña proporción de área de superficie unida al área de superficie libre del material de relleno, como en la restauración de cavidades de clase IV (bajo factor C), el flujo de pregelificación ocurre fácilmente sobre el área libre y el estrés se minimiza en la interfase. Cuando hay poca superficie libre del material, como en las cavidades de clase I (alto factor C), es posible un menor flujo y se produce una tensión mayor en la interfase (Figura 1.11). Sin embargo, también debe considerarse el efecto del volumen y la masa del composite sobre la cantidad resultante de la tensión de contracción (Watts y Satterthwaite 2008). Se ha verificado que el estrés por contracción y la microfiltración son mayores en restauraciones de mayor diámetro y profundidad, lo que indica que el estrés por contracción parece estar más relacionado con el tamaño de la restauración que con su factor C (Braga *et al.* 2006).

Entre las propiedades del material que se cree que reducen la acumulación temprana de tensión en la interfase está la capacidad de experimentar flujo plástico durante las primeras fases de la polimerización. Esto permite que parte de la contracción tenga lugar sin la acumulación de estrés en la interfase (Davidson y De Gee 1984).

Se ha demostrado que velocidades de polimerización más lentas se asocian con una menor acumulación de tensión y mejores puntuaciones en la integridad interfacial, ya que permiten que tenga lugar un mayor flujo plástico (Feilzer *et al.* 1990). También se ha demostrado que el grado de deformación por contracción y, en consecuencia, el estrés, está directamente relacionado con el GC (Condon y Ferracane 2000; Silikas *et al.* 2000).

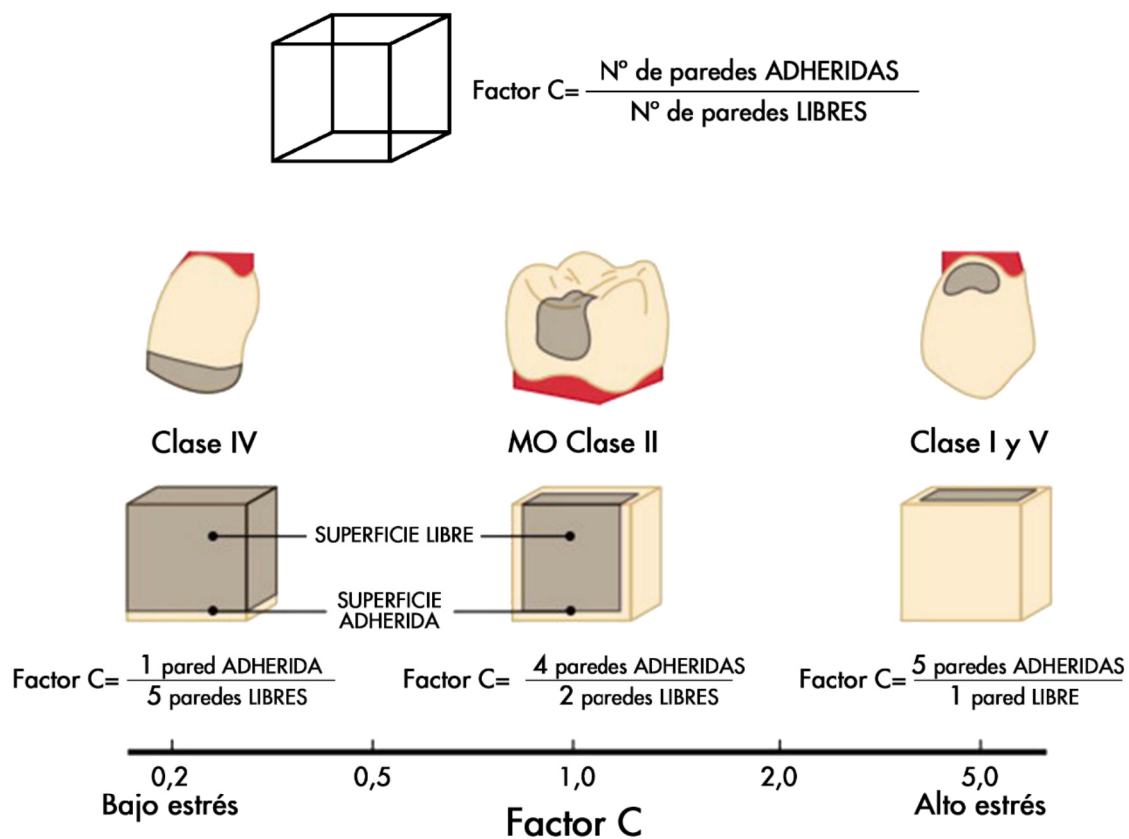


Figura 1.11. Factor C. Relación entre preparaciones rectangulares y las preparaciones cavitarias estándar. Adaptado de Feilzer *et al.* (1987) con modificaciones.

Dado que el tipo y la cantidad de fotoiniciador afectan directamente la tasa de polimerización y al GC, se podría considerar que estos dos factores también afectarían la tasa y la magnitud final del estrés (Braga y Ferracane 2002; Schneider *et al.* 2008).

El aumento de la concentración de inhibidor reduce la velocidad de polimerización y el estrés de contracción sin comprometer significativamente el GC final (Braga y Ferracane 2002). Además, el uso de un fotoiniciador alternativo, como fenilpropanodiona, combinado con CQ puede reducir la tasa de estrés sin afectar las propiedades finales o el rendimiento del material.

De acuerdo con la Ley de Hooke, el estrés está determinado por la contracción volumétrica (deformación) y el módulo elástico del material. Los estudios *in vitro* han demostrado que la tensión interfacial durante la contracción de polimerización de un compuesto de resina se correlaciona positivamente con la rigidez y el módulo de elasticidad del material de fraguado. El módulo elástico también aumenta a medida que avanza la reacción de polimerización (Braem *et al.* 1987).

Sin embargo, el grado de contracción volumétrica parece ser más dominante para determinar la tensión generada que el módulo elástico del material. Un buen ejemplo de esto ocurre con los composites fluidos, que son menos rígidos y tienen un módulo de elasticidad un 20-30% menor que los composites híbridos convencionales (Labella *et al.* 1999).

Se puede esperar que estos materiales exhiban menor tensión de contracción que los convencionales. Sin embargo, los estudios mostraron que los composites fluidos generalmente muestran mayor contracción de polimerización que los composites convencionales, lo que resulta en un mayor estrés de contracción, a pesar de su módulo elástico más bajo (Braga *et al.* 2003; Cadenaro *et al.* 2009).

1.1.3.1.4. Estrategias para controlar la dinámica de polimerización

Alteración de la técnica de fotopolimerización

Un método para reducir el estrés causado por la contracción de la polimerización es proporcionar una tasa inicial de polimerización más baja (Jiménez-Planas *et al.* 2008).

Esto puede reducir la acumulación de estrés al proporcionar un tiempo más prolongado para la relajación del estrés antes de que se alcance la fase de gel, y se puede lograr mediante el uso de una técnica de curado de "inicio suave", en la que la polimerización comienza con una baja intensidad de luz y termina en alta intensidad (Davidson y Davidson-Kaban 1998). Esto provoca la máxima conversión después de que se haya aliviado gran parte del estrés. Algunas unidades de fotopolimerización proporcionan automáticamente una o más secuencias de exposición de inicio suave. Por ejemplo, algunos producen una salida de 100 mW/cm² durante 10 s, seguido de un aumento inmediato a la salida de 600 mW/cm² durante 30 s. Hay una variedad de técnicas de aplicación de luz disponibles para la polimerización de inicio suave, incluidos los modos escalonados, en rampa y de retraso de pulso (Anusavice *et al.* 2013).

Por otro lado, se ha sugerido que el beneficio de la técnica de inicio suave para reducir el estrés por contracción de polimerización puede ser limitado debido al hecho de que la mayor parte del estrés normalmente ocurre durante y después de la etapa de vitrificación (Charton *et al.* 2007). Además, se ha demostrado que el estrés de polimerización reducido de una técnica de inicio suave está asociado con una reducción del GC (Lu *et al.* 2005) y que la reducción de la velocidad de polimerización con inicio suave produce redes de polímeros con menor densidad de reticulación con mayor ablandamiento en solventes y menor módulo elástico en comparación con las técnicas de polimerización estándar (Feng y Suh 2006).

Desarrollo de nuevos sistemas de monómeros

a. Polimerización de apertura de anillo

La polimerización de los monómeros de metacrilato convencionales implica conectar monómeros lineales desplazándolos más próximos, lo que resulta en una reducción en el volumen. Sin embargo, si los compuestos de resina se basan en monómeros cíclicos, que

se polimerizan abriéndose y extendiéndose uno hacia el otro, esto puede dar una contracción volumétrica significativamente menor en comparación con los compuestos a base de metacrilato (Moszner y Salz 2001) (Figura 1.12).

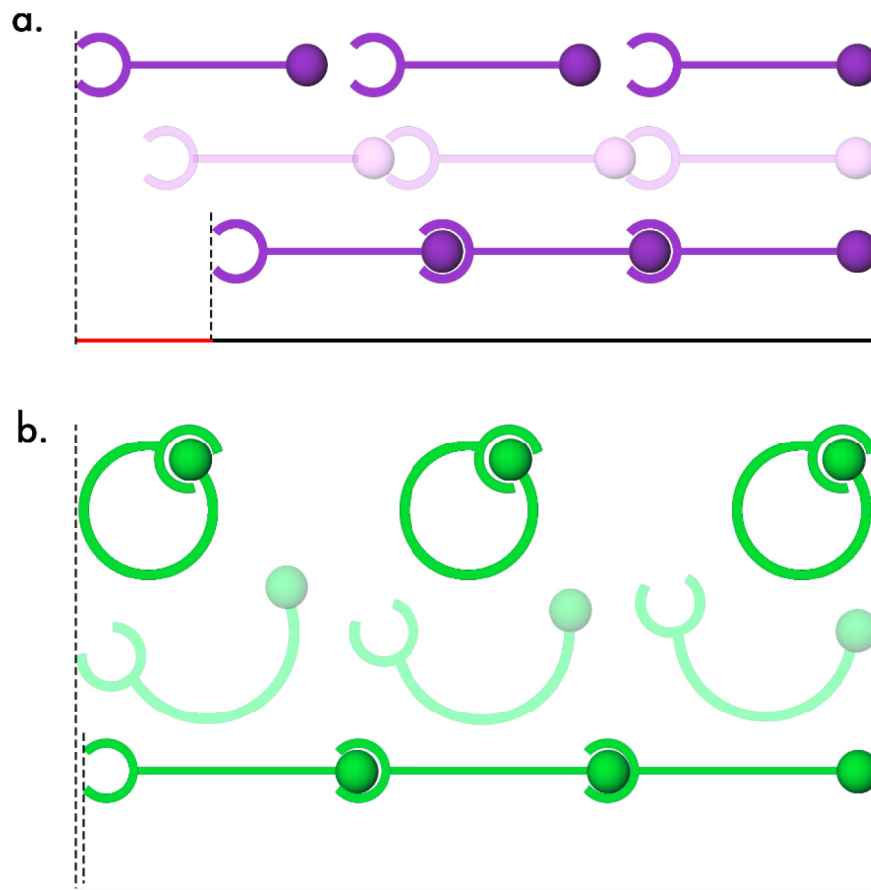


Figura 1.12. Representación esquemática de la polimerización y la contracción (línea roja) de la cadena de metacrilato (a) y de la polimerización en apertura de anillo del silorano (b).

La aplicación de la polimerización de apertura de anillo en las restauraciones dentales ha sido un objetivo a largo plazo que se remonta incluso al trabajo original de Bowen en 1956, cuando utilizó resinas epoxi reforzadas como material de relleno directo antes de la introducción de materiales a base de BisGMA. Las resinas epoxi tienen un comportamiento

de polimerización único, con poca contracción volumétrica. La polimerización ocurre a través de los grupos epóxido, anillos de tres miembros que contienen un átomo de oxígeno. En el grupo epóxido, el anillo está en una condición ligeramente inestable y es susceptible de abrirse y combinarse con compuestos nucleofílicos. Sin embargo, las resinas epoxi tempranas no se usan como material de relleno directo debido a su endurecimiento lento (Peutzfeldt 1997).

Weinmann *et al.* (2005) describió la síntesis de un tipo alternativo de monómero de apertura de anillo de baja contracción, conocido como "silorano". La terminología de silorano se deriva de un nuevo monómero, que comprende un núcleo de siloxano cíclico unido a cuatro grupos reactivos de oxirano (**Figura 1.13**). Los anillos de oxirano de tipo óxido de ciclohexeno son significativamente más reactivos que sus análogos epoxi simples. La estructura hidrofóbica de siloxano equilibra la hidrofilia potencial del esqueleto de poliéter generado por la polimerización de apertura de anillo, mejorando así la biocompatibilidad en comparación con los compuestos convencionales basados en metacrilato (Palin *et al.* 2005a). También se ha demostrado que el potencial mutagénico de varios siloranos analizados por distintas pruebas fue mucho menor que el de los oxiranos (Schweickl *et al.* 2004).

La polimerización catiónica del silorano implica la apertura del anillo de oxirano, y puede activarse mediante un sistema de fotopolimerización visible con CQ como fotoiniciador, una amina aromática terciaria como agente reductor y una sal de yodo como donador de electrones que crea las especies catiónicas activas (Cramer *et al.* 2011). Esta química innovadora del silorano con polimerización de apertura de anillo fue el primer compuesto dental que demostró una contracción por debajo del 1% (Weinmann *et al.* 2005). La investigación ha concluido que posee una integridad marginal mejorada (Weinmann *et al.* 2005) y una disminución en la microfiltración (Palin *et al.* 2005b) en comparación con los compuestos de metacrilato. Los materiales catiónicos de silorano y metacrilato con radicales

libres proporcionaron propiedades comparables, tanto antes como después del almacenamiento de agua, aunque el silorano demostró un mejor mantenimiento de las propiedades mecánicas iniciales durante el almacenamiento a largo plazo en alcohol (Cramer *et al.* 2011). Estas características mejoradas de los monómeros de silorano sirven para aumentar su potencial de uso como materiales dentales restauradores. Sin embargo, su práctica en la clínica dental sigue siendo limitada debido a su alto coste e incompatibilidad con los adhesivos a base de dimetacrilato y los composites basados en resina.

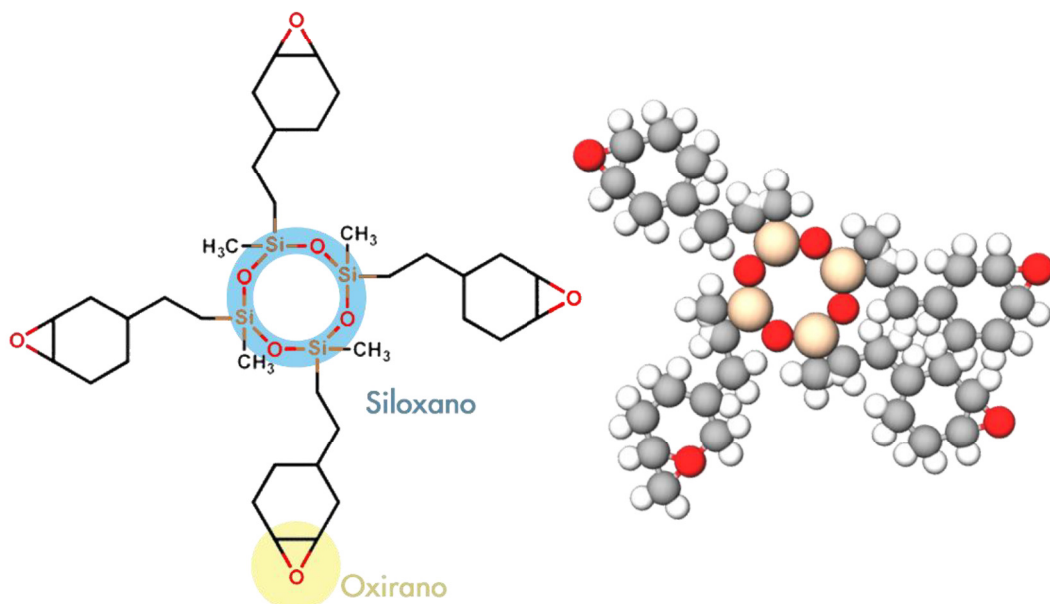


Figura 1.13. Estructura química de un monómero de silorano.

b. Sistemas de monómeros de alto peso molecular

Los monómeros de alto peso molecular están asociados con una menor contracción volumétrica en comparación con los monómeros clásicos, ya que tienen una menor densidad de sitios reactivos por unidad de masa. El uso de monómeros de alto peso molecular ha sido el concepto que ha primado en la síntesis de la mayoría de los nuevos

sistemas de composites. Uno de estos sistemas de monómeros de alto peso molecular es el monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímico (DADMA) utilizado en algunos composites como N'Durance (Septodont, Saint-Maur-des-Fossés, Francia). Los DADMA tienen una estructura central derivada de un ácido dímico hidrogenado, un derivado del ácido linoleico, que es un componente importante de los ácidos grasos de muchos aceites vegetales, como el aceite de soja y algodón (Lu *et al.* 2010) (Figura 1.14.a).

En comparación con los monómeros de dimetacrilato convencionales, como BisGMA o UDMA, los monómeros DADMA tienen un peso molecular más alto con una viscosidad relativamente baja (Trujillo-Lemon *et al.* 2006). Su polimerización implica un proceso controlado de separación de fases inducida por polimerización que se asocia con cierta recuperación de volumen y relajación del estrés (Lu *et al.* 2010).

Se ha demostrado que los monómeros DADMA alcanzan un GC más alto, poseen una contracción de polimerización más baja (2,4% en volumen) y una sorción de agua más baja en comparación con los monómeros convencionales. Además, DADMA proporciona polímeros de alta flexibilidad y bajo módulo de elasticidad (Trujillo-Lemon *et al.* 2006; Boaro *et al.* 2010).

TCD-DI-HEA (bis- (acriloiloximetil) triciclo (5.2.1.0.sup.2,6) decano) es otro monómero de alto peso molecular incorporado en algunos composites actuales, como Venus® Diamond y Venus® Pearl (Heraeus Kulzer) (Figura 1.14.b). Similar a BisGMA, la estructura del TCD-DI-HEA contiene un núcleo rígido, lo que resulta en una polimerización de baja contracción. Sin embargo, TCD-DI-HEA es un monómero de baja viscosidad que, según el fabricante, no requiere el uso de diluyentes responsables de la alta contracción de polimerización de los compuestos a base de BisGMA (Ilie e Hickel 2011b).

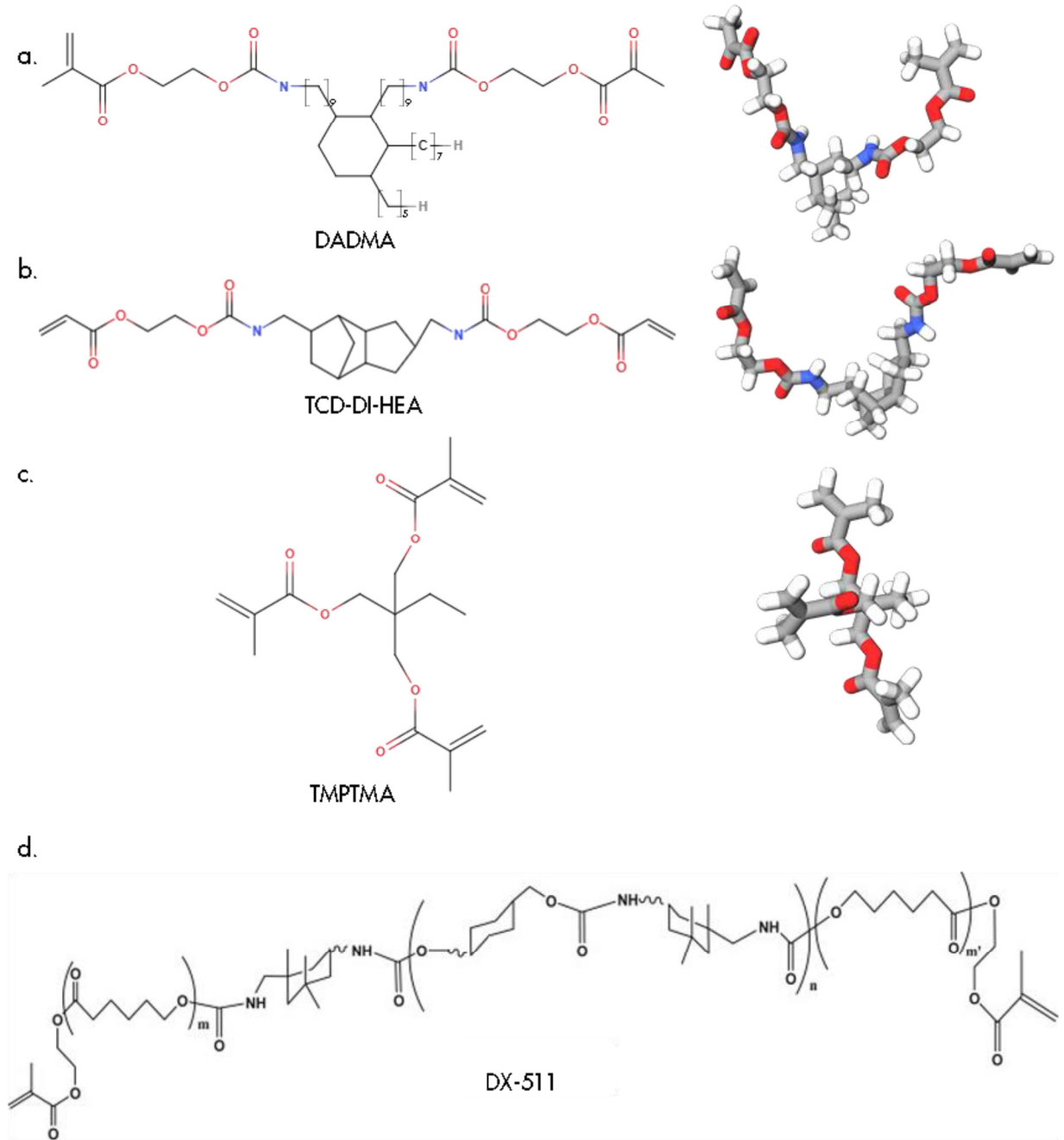


Figura 1.14. Nuevos monómeros de alto peso molecular. **a.** Monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímero (DADMA); **b.** Bis-(acrililoximetil) triciclo (5.2.1.0^{sup}.2,6) decano (TCD-DI-HEA); **c.** Trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA); **d.** Dimetacrilato de uretano modificado con la incorporación de la molécula DuPont (DX-511).

Se ha demostrado que los compuestos de resina basados en TCD-DI-HEA dan menor contracción (1,8% en volumen) y estrés de polimerización en comparación con aquellos composites convencionales basados en dimetacrilatos (Kurokawa *et al.* 2007; Boaro *et al.* 2010).

Otro monómero nuevo basado en metacrilato de alto peso molecular ha sido la base del desarrollo de un nuevo composite de baja contracción, Kalore (GC), por DuPont (Figura 1.14.d). Este material está basado en dimetacrilato de uretano modificado con la incorporación de la molécula DuPont, DX-511. Esto da como resultado un monómero con un núcleo rígido largo y alto peso molecular, el doble que el de BisGMA o UDMA, reduciendo así la deformación molecular y la contracción de polimerización.

El monómero resultante también se caracteriza por tener brazos laterales flexibles para preservar su reactividad (Terry *et al.* 2009; Ilie e Hickel 2011b). Estudios recientes han informado de una menor tensión de contracción (Kleverlaan y Feilzer 2005; Oliveira *et al.* 2015; Soares *et al.* 2017), pero mayor absorción de agua y expansión higroscópica en comparación con los compuestos a base de silorano de baja contracción (Wei *et al.* 2011).

El trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) es un monómero trifuncional de baja viscosidad que puede actuar como agente de reticulación en matrices poliméricas (Figura 1.14.c). Lo contienen composites como Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent). Este monómero se usó por primera vez como relleno prepolimerizado, para mejorar la resistencia al desgaste en composites microrrelleno (Suzuki y Leinfelder 1994) y en composites experimentales (Kawai *et al.* 1998). Más recientemente, Ghasaban *et al.* (2011) demostró que actuando como agente de reticulación, TMPTMA mejoró las propiedades mecánicas de los adhesivos de cianoacrilato utilizados para la fijación de fracturas óseas. Aunque estos estudios mostraron resultados prometedores para este monómero, todavía existe una falta de información sobre el uso de TMPTMA para mejorar las propiedades químicas y mecánicas de las matrices orgánicas. Sin embargo, da Silva *et al.* (2016) mostraron que al utilizar

TMPTMA como monómero diluyente en varias matrices, éstas obtuvieron mejores resultados en grado de conversión, dureza y densidad de entrecruzamientos concluyendo que el monómero trifuncional TMPTMA tiene el potencial de formular matrices orgánicas para producir composites dentales.

En 1998, se introdujo en el mercado un nuevo polímero inorgánico-orgánico reticulado tridimensionalmente basado en oligómeros, denominado "Ormocera" (CERAmicas ORgánicamente Modificadas. ORMOCER®) y desarrollado por el Instituto Fraunhofer para la investigación del Silicato (Wolter *et al.* 1994; Ilie e Hickel 2011b; Monsarrat *et al.* 2017). Son sintetizados a partir de uretano multifuncional y alcoxisilanos de tioéter(met)acrilato como precursores del proceso de solución y gelificación (sol-gel). Los grupos alcoxisililo del silano permiten la formación de una red inorgánica de vidrio de sílice mediante reacciones de hidrólisis y policondensación (Monsarrat *et al.* 2017). Esto da como resultado una matriz de cadenas principales largas de sílice inorgánica con cadenas laterales orgánicas, capaces de reaccionar durante la polimerización usando fotoiniciadores convencionales (Moszner *et al.* 2008b). En general, las Ormoceras aún pueden considerarse compuestos de vidrio y la principal desviación de la química convencional radica en la naturaleza de la fase de resina (Klapdohr y Moszner 2005). Los oligómeros dentro de las Ormoceras consisten en moléculas condensadas (silano) similares a las utilizadas para funcionalizar la superficie de los rellenos en compuestos de resina convencionales. Hidrolizando y condensando silanos, se pueden obtener oligómeros de composición y estructura específicas (Figura 1.15). El objetivo principal de las moléculas de Ormocera es aumentar la cantidad de silicio en los compuestos de resina, un cambio comercializado como un aumento en el contenido de relleno.

Además, los oligómeros pueden reemplazar a BisGMA, TEGDMA y otros dimetacrilatos convencionales siempre que su viscosidad e hidrofobicidad permitan propiedades de manipulación y carga de relleno apropiadas (Moszner *et al.* 2002).

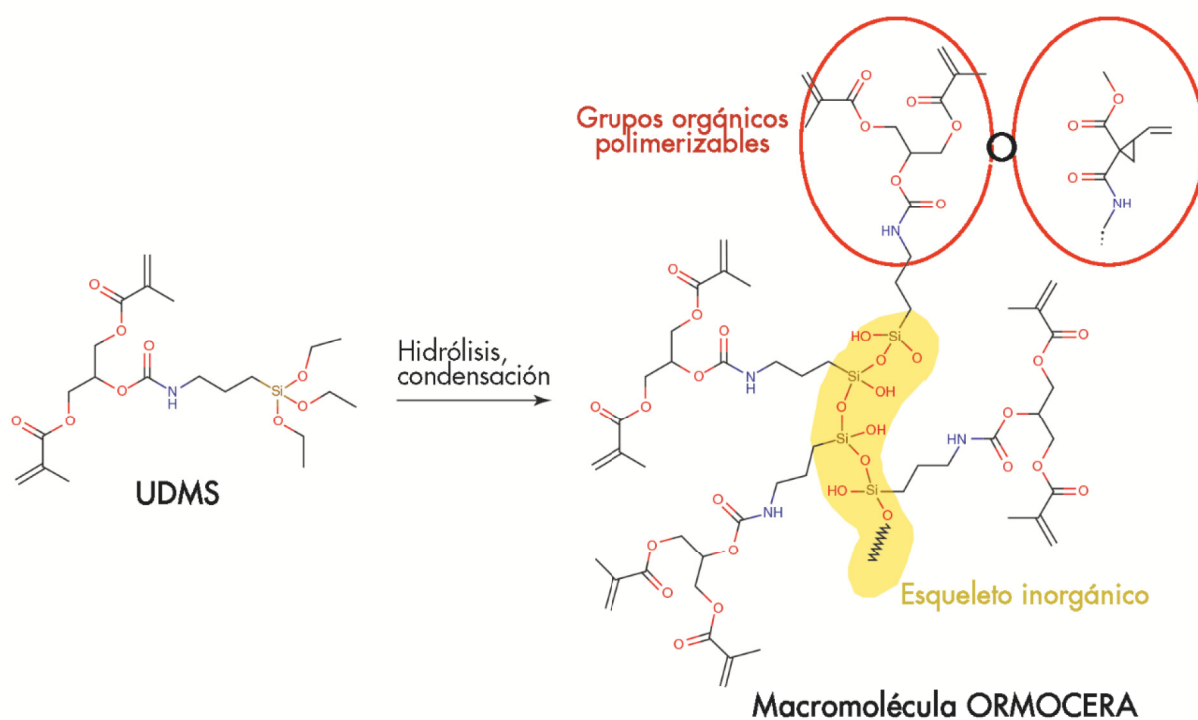


Figura 1.15. Esquema que ejemplifica la condensación de silano para preparar una macromolécula orgánico-inorgánica, donde la funcionalidad disponible para la polimerización puede ser metacrilato, vinilciclopropano u otros grupos orgánicos polimerizables. UDMS: silano de dimetacrilato de uretano.

Estos materiales demostraron tener tasas de desgaste más bajas en comparación con otros materiales (Tagtekin *et al.* 2004; Lins *et al.* 2019), y una contracción igual a la de los compuestos híbridos, a pesar de tener menos contenido de relleno (Lins *et al.* 2019). Sin embargo, debido a problemas con el aumento de escala de los prototipos y las propiedades de manejo, se tuvo que agregar metacrilato convencional a la matriz de ormocera de los primeros productos comerciales, disminuyendo las prometedoras ventajas iniciales. Además, se sabe poco sobre el diseño real de las moléculas orgánicas-inorgánicas en materiales comerciales, y se requiere una caracterización más profunda para correlacionar los cambios de composición con los resultados clínicos. Se ha demostrado que un material

comercial basado en Ormocera funciona tan bien como otros compuestos de resina clínicamente validados después de 3 años (Mahmoud *et al.* 2014). Estudios adicionales determinarán el rendimiento a largo plazo de los Ormoceras actuales.

Moduladores de la polimerización

En algunos composites, como el composite fluido SureFil® SDR® flowable bulk-fill, se aplica una química única para reducir el nivel de tensión de contracción.

En el material fluido SureFil® SDR®, la resina se basa en un monómero UDMA modificado con la adición de un modulador de polimerización fotoactiva en su estructura molecular (Figura 1.16). El fabricante afirma que los moduladores de polimerización interactúan con CQ durante la polimerización para controlar el desarrollo del módulo.

Esto permite que la red de polímeros se establezca de manera ordenada y con buen ritmo, lo que permite que el estrés se absorba a medida que la reacción progresa sin disminuir su velocidad o afectar su GC (Noort 2013). Aunque se ha demostrado que el composite fluido SureFil® SDR® flowable sufre una contracción de polimerización del 3,1% en volumen, que es significativamente mayor que la de los compuestos convencionales y de baja contracción (Burgess y Cakir 2010), otro estudio ha revelado valores considerablemente menores de tensión de contracción y tasa de contracción de este material en comparación con los compuestos convencionales a base de dimetacrilatos (Ilie e Hickel 2011a). Además, en un estudio *in vitro* que evaluó la calidad marginal de este composite aplicado en una técnica de relleno en masa frente a los composites convencionales, Surefil® SDR® no mostró falta de rendimiento adhesivo en términos de calidad marginal con el esmalte y la dentina en comparación con los materiales aplicados incrementalmente (Roggendorf *et al.* 2011).

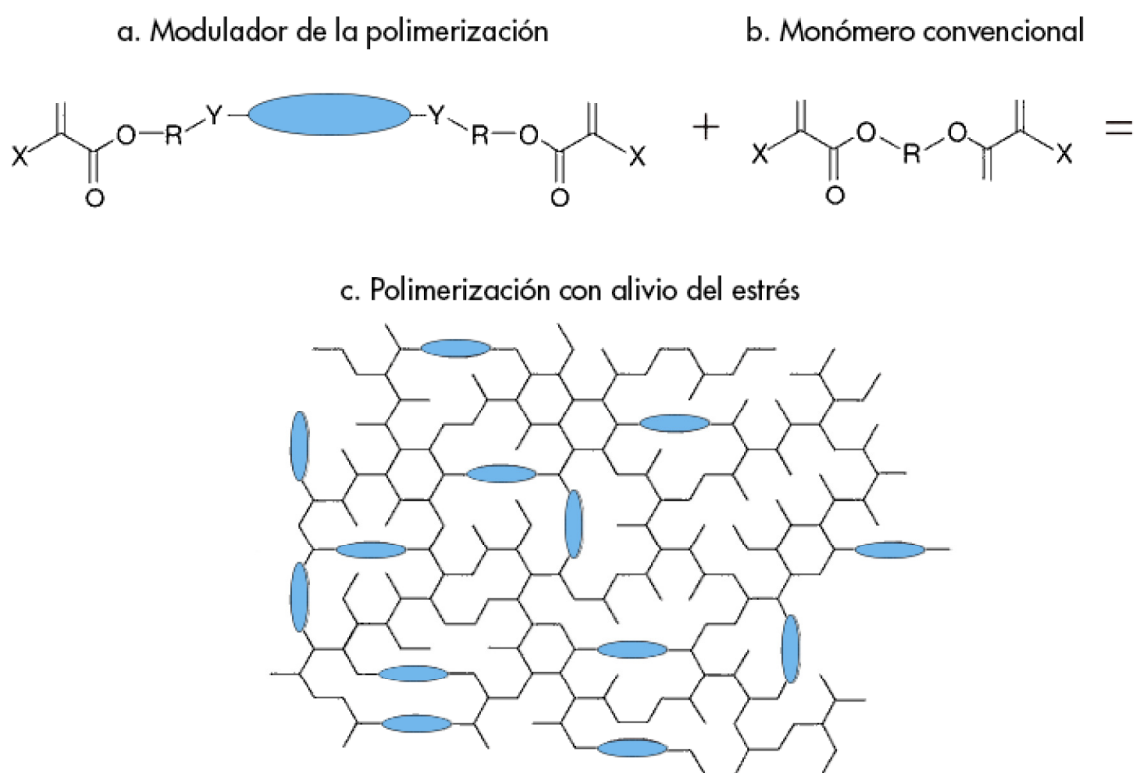


Figura 1.16. Representación esquemática de la reacción de polimerización de Surefil® SDR®. Incorporación del sistema modulador de la contracción de polimerización en el esqueleto de la resina.

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ. GRADO DE CONVERSIÓN

Los composites, como el material dental más utilizado y por su gran variedad de aplicaciones, han sufrido una gran evolución desde que se introdujeron en el mercado con el objetivo de cumplir diferentes requisitos mecánicos, biológicos y estéticos (Ilie e Hickel 2011b).

Los avances en la formulación de materiales como la morfología de relleno mejorada, los avances en la matriz polimérica y las nuevas tecnologías aplicadas al desarrollo de nuevos monómeros pueden mejorar las desventajas de estos materiales (Leprince *et al.* 2013).

El grado de conversión (GC) se puede definir como la medida en que los monómeros reaccionan para formar polímeros o como la relación de enlaces dobles C=C que se convierten en enlaces simples C-C (Yoshida y Greener 1994). Un alto grado de polimerización es una característica esencial del material para obtener propiedades físicas y mecánicas óptimas y asegurar la biocompatibilidad (Knezevic *et al.* 2001; Calheiros *et al.* 2008; Krifka *et al.* 2012) y tiene un impacto crucial en el éxito de una restauración.

El GC puede estar relacionado y por tanto, puede afectar, a múltiples propiedades como la dureza, la resistencia, el módulo elástico, la sorción de agua, la solubilidad, la estabilidad del color, la estabilidad dimensional con la microfiltración consecuente, caries secundaria y posibles reacciones pulpares (Calheiros *et al.* 2008; Ferracane 2011; Krifka *et al.* 2012).

Como ya se ha comentado en secciones anteriores, varios factores como el tamaño y la carga de partículas de relleno, el tipo y la cantidad de monómero, el tipo y la concentración del iniciador de polimerización (Turssi *et al.* 2005; Miletic y Santini 2012), el tono y la translucidez del material (Tarle *et al.* 1998), la intensidad y la longitud de onda de la fuente de luz y el tiempo de irradiación (Uctasli *et al.* 2005) pueden influir en el GC de estos materiales.

Lo ideal sería que todos los monómeros fueran convertidos en polímero durante la reacción de polimerización. Sin embargo, la conversión nunca se completa, alcanzando un grado de conversión de aproximadamente 50% a 75% para los composites convencionales (Tarle *et al.* 2006); para los composites de relleno en masa, los valores varían de 50% a 81% (Czasch e Ilie 2013; Tarle *et al.* 2015; Cidreira Boaro *et al.* 2019) y para composites convencionales o bulk-fill precalentados de 67% a 84% (Tauböck *et al.* 2015). Los valores de GC a las 24 h tras el fotopolimerizado varían entre un 68% y un 86% (Tauböck *et al.* 2015).

1.2.1. MÉTODOS PARA DETERMINAR EL GRADO DE CONVERSIÓN

El GC se determina evaluando la relación de la concentración residual de los dobles enlaces alifáticos C=C en una muestra polimerizada con respecto al número total de enlaces C=C en el material no polimerizado (Moraes *et al.* 2008). Hay varias técnicas disponibles para evaluar GC de los composites dentales, incluidas las que detectan directamente la cantidad de C=C restante en el material y las que evalúan el GC indirectamente a través de la evaluación de sus propiedades micromecánicas y la contracción de polimerización. Aunque las técnicas indirectas son más sencillas, estos métodos proporcionan solo datos relativos y deben correlacionarse con los resultados obtenidos mediante pruebas directas.

Las técnicas directas incluyen la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la reflectancia total atenuada (ATR) (Stansbury y Dickens 2001), la espectroscopía micro-Raman (Gauthier *et al.* 2005), la resonancia paramagnética electrónica (EPR) (Sustercic *et al.* 1997), la resonancia magnética nuclear (RMN) (Morgan *et al.* 2000), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico diferencial (DTA) (Imazato *et al.* 2001). Entre estos, la espectroscopía es la técnica más utilizada para estimar el GC y dentro de ella, FTIR ha sido el método tradicionalmente más referenciado, dejando paso a la espectroscopía Raman y ATR como métodos más utilizados para medir el GC en la actualidad.

1.2.2. ESPECTROSCOPIA

Actualmente, la espectroscopia es uno de los métodos más utilizados para determinar la conversión de monómero a polímero. En general, la espectroscopía es el uso de la luz, el sonido o la emisión de partículas para estudiar las propiedades de la materia. De particular interés para la ciencia de los materiales dentales es la espectroscopia vibracional, que se basa en la interacción entre la luz y las moléculas de la materia (Larkin 2011; Siesler 2012).

Los átomos en las moléculas están en estado de vibración constante; y en eso se basa la espectroscopía vibracional.

Hay dos tipos principales de vibraciones: tensión y flexión. La tensión es un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace (longitud del enlace). Las vibraciones de tensión pueden ser simétricas o asimétricas dependiendo de la dirección de las vibraciones interatómicas para dos o más enlaces (**Figura 1.17.a**).

La flexión es un cambio en el ángulo entre los enlaces atómicos y se puede clasificar además como balanceo, tijera, cabeceo y torsión (Siesler 2012) (**Figura 1.17.b**). El balanceo es un cambio en el ángulo entre un grupo de átomos y el resto de la molécula cuando los átomos se doblan en la misma dirección. La tijera es similar al balanceo, pero los átomos se doblan en direcciones opuestas. Durante el balanceo y la tijera, los átomos permanecen en el mismo plano que el resto de la molécula. El cabeceo es un cambio en el ángulo entre el plano de un grupo de átomos y el plano del resto de la molécula. La torsión es un cambio en el ángulo entre los planos de dos átomos o dos grupos de átomos dentro de la molécula. El cabeceo y la torsión también se conocen como vibraciones fuera del plano (Larkin 2011).

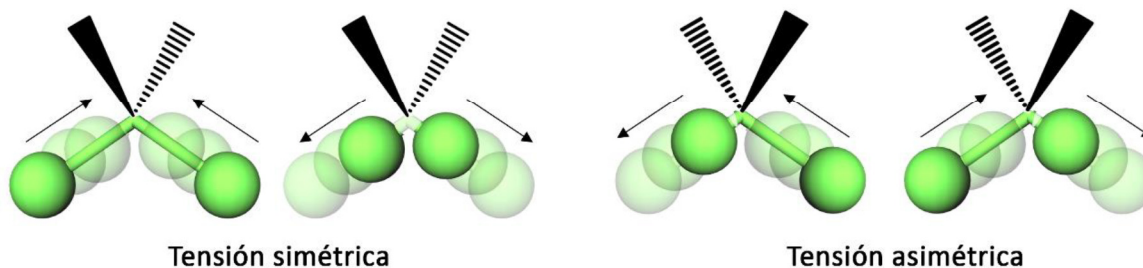
Las vibraciones de los grupos atómicos dentro de las moléculas son importantes porque afectan a la radiación electromagnética durante la interacción. Cuando la luz interactúa con una molécula, excita ciertos tipos de vibraciones que resultan en absorción de luz, reflexión o dispersión.

La espectroscopía infrarroja (**IR**) se basa en la absorción de luz, la espectroscopía Raman en dispersión de luz y ambas se utilizan en estudios de materiales dentales (Steele 2006).

1.2.2.1. *Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)*

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (**FTIR**) es una técnica química analítica que permite obtener un espectro infrarrojo de absorción o emisión de un sólido, líquido o gas, proporcionando un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por el cual es posible realizar una identificación de los materiales.

a. Vibración de tensión



b. Vibración de flexión

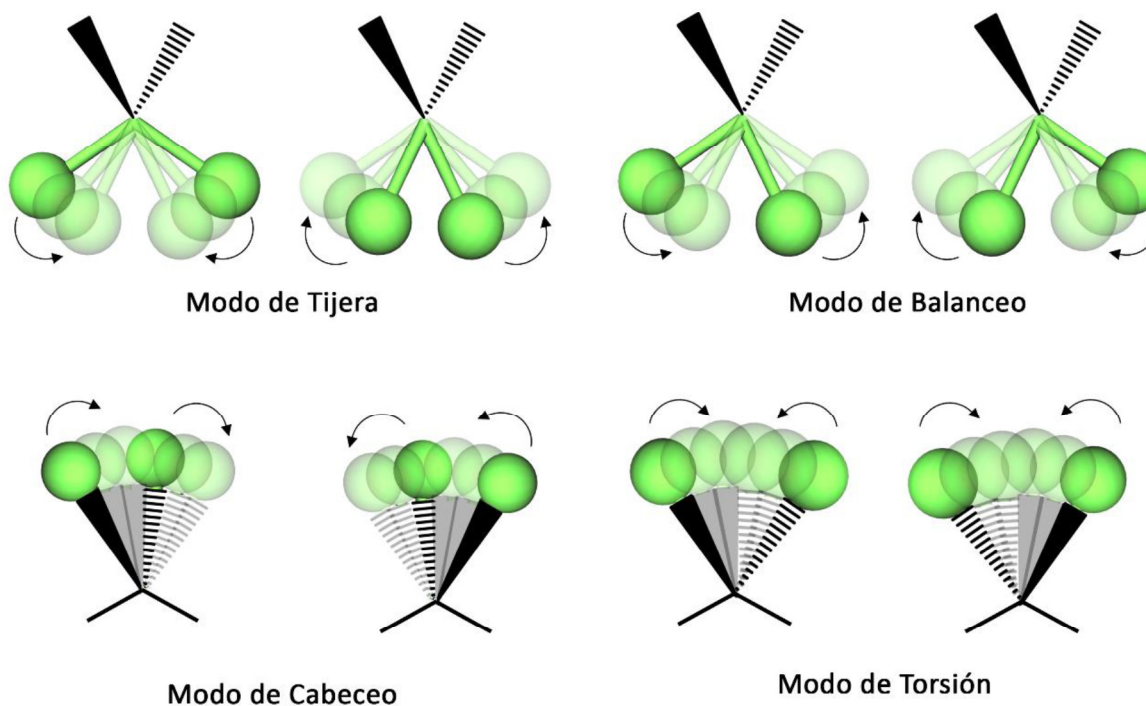


Figura 1.17. Modos principales de vibración: a. Tensión (simétrica y asimétrica); b. Flexión: tijera, balanceo, cabeceo y torsión.

El término espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier implica que se requiere una transformación matemática, transformada de Fourier, capaz de interconvertir señales entre el

dominio del tiempo (onda electromagnética representada en el tiempo de forma sinusoidal) y el dominio de la frecuencia (onda electromagnética en el dominio de la frecuencia representada por una única frecuencia) (Figura 1.18). Con ella se consigue obtener el espectro real a partir de los datos sin procesar.

La luz infrarroja se puede clasificar según el número de onda en infrarrojo lejano ($10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo cercano ($4000\text{-}12800\text{ cm}^{-1}$).

El objetivo principal de la espectroscopía IR es determinar los grupos químicos funcionales en la muestra que permiten la identificación y caracterización estructural de sustancias gaseosas, líquidas o sólidas, sabiendo que los diferentes grupos funcionales absorben en frecuencias características de la radiación IR (Larkin 2011; Siesler 2012).

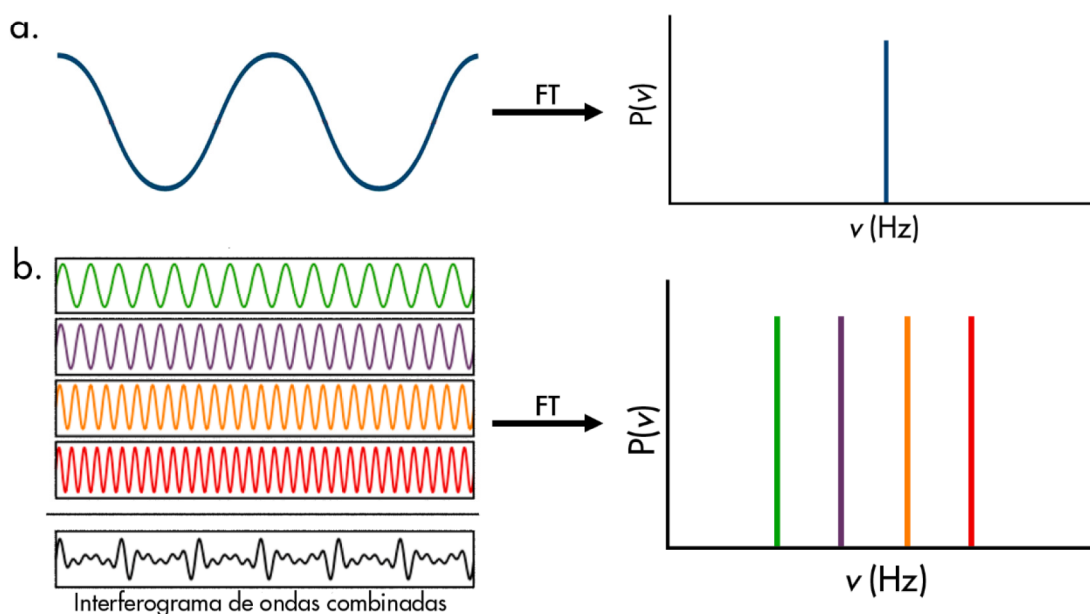


Figura 1.18. a. Interconversión del dominio de tiempo en dominio de frecuencia a través de la transformada de Fourier (FT). b. Interferograma de ondas combinadas y sus frecuencias calculadas.

El análisis químico de muchos compuestos orgánicos se realiza mediante espectroscopía IR ya que la energía de las vibraciones moleculares se produce en el espectro infrarrojo, en muchos

casos en un rango muy estrecho. El espectro infrarrojo cubre todos los grupos funcionales, ya que sus frecuencias de vibración están dentro del rango IR medio, entre 625 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} (Siesler 2012). Mientras que los compuestos orgánicos tienen espectros muy ricos y detallados, los compuestos inorgánicos son generalmente más simples. Cada grupo funcional se identifica por su vibración característica, frecuencia que corresponde a regiones bien definidas del espectro infrarrojo. Estas regiones también se conocen como "regiones de huellas digitales".

La espectroscopía IR no solo puede detectar modos vibratorios de la molécula completa, sino que también puede detectar vibraciones localizadas (vibraciones de enlaces individuales y grupos funcionales dentro de una molécula compleja) (Siesler 2012). La región del infrarrojo medio es la más usada, ya que proporciona una mayor información sobre las estructuras moleculares.

El estiramiento y la flexión son las vibraciones más comunes detectadas en las moléculas de los composites dentales. FTIR es ampliamente utilizado en investigación para medir el grado de conversión de metacrilatos (Leung *et al.* 2005; Ho y Young 2006; Barszczewska-Rybarek 2012).

1.2.2.1.1. Principios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía FTIR se basa en la interacción entre la radiación electromagnética en la región infrarroja y los enlaces químicos entre los átomos que comprenden un material.

Cuando un material se expone a la radiación infrarroja, parte de esta energía se absorbe y el resto se transmite. Si se coloca un detector sensible a la radiación IR en la trayectoria del haz transmitido, se puede determinar la forma en que ha cambiado el haz. Este es el principio básico del espectrómetro IR (Larkin 2011; Siesler 2012).

La radiación infrarroja absorbida hace que los enlaces entre los átomos en las moléculas oscilen y vibren en sus frecuencias resonantes. Los diferentes enlaces tienen diferentes fuerzas y absorben varias longitudes de onda de radiación. Las frecuencias resonantes corresponden a niveles discretos de energía vibracional.

La absorción de la radiación infrarroja provoca un cambio en el momento dipolar (distribución de electrones) del enlace. Esto conduce a transiciones entre los niveles de energía (Larkin 2011). Las frecuencias/niveles de energía resonante vibracional dependen tanto del tamaño de los átomos como de la densidad electrónica del enlace. FTIR puede mostrar más fácilmente las vibraciones asimétricas de los grupos polares, ya que el momento dipolar de los enlaces polares puede deformarse con más intensidad que los enlaces no polares (Larkin 2011).

Las posiciones de las bandas de absorción en la región IR del espectro electromagnético se presentan como números de onda, que son directamente proporcionales a la frecuencia de radiación. Una unidad de número de onda se expresa en cm^{-1} , y la intensidad de la banda se puede expresar en términos de transmitancia o absorbancia. La transmitancia se define como la relación entre la intensidad de los haces transmitidos y los incidentes, y la absorbancia es el logaritmo del recíproco de la transmitancia (Moraes *et al.* 2008).

El espectro FTIR generalmente se puede dividir en dos regiones (Larkin 2011; Siesler 2012): (1) la región con absorción entre $1300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ se debe principalmente a las vibraciones asociadas con grupos funcionales específicos; y (2) la segunda región con absorción de $500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se conoce como la región de huellas y está asociada con las vibraciones de la molécula completa.

1.2.2.1.2. Componentes básicos de un espectrómetro

Un espectrómetro FTIR está basado en el uso de un interferómetro de Michelson. En el interferómetro de Michelson, el haz de radiación se desdobra y una mitad va un espejo fijo y la otra a un espejo móvil.

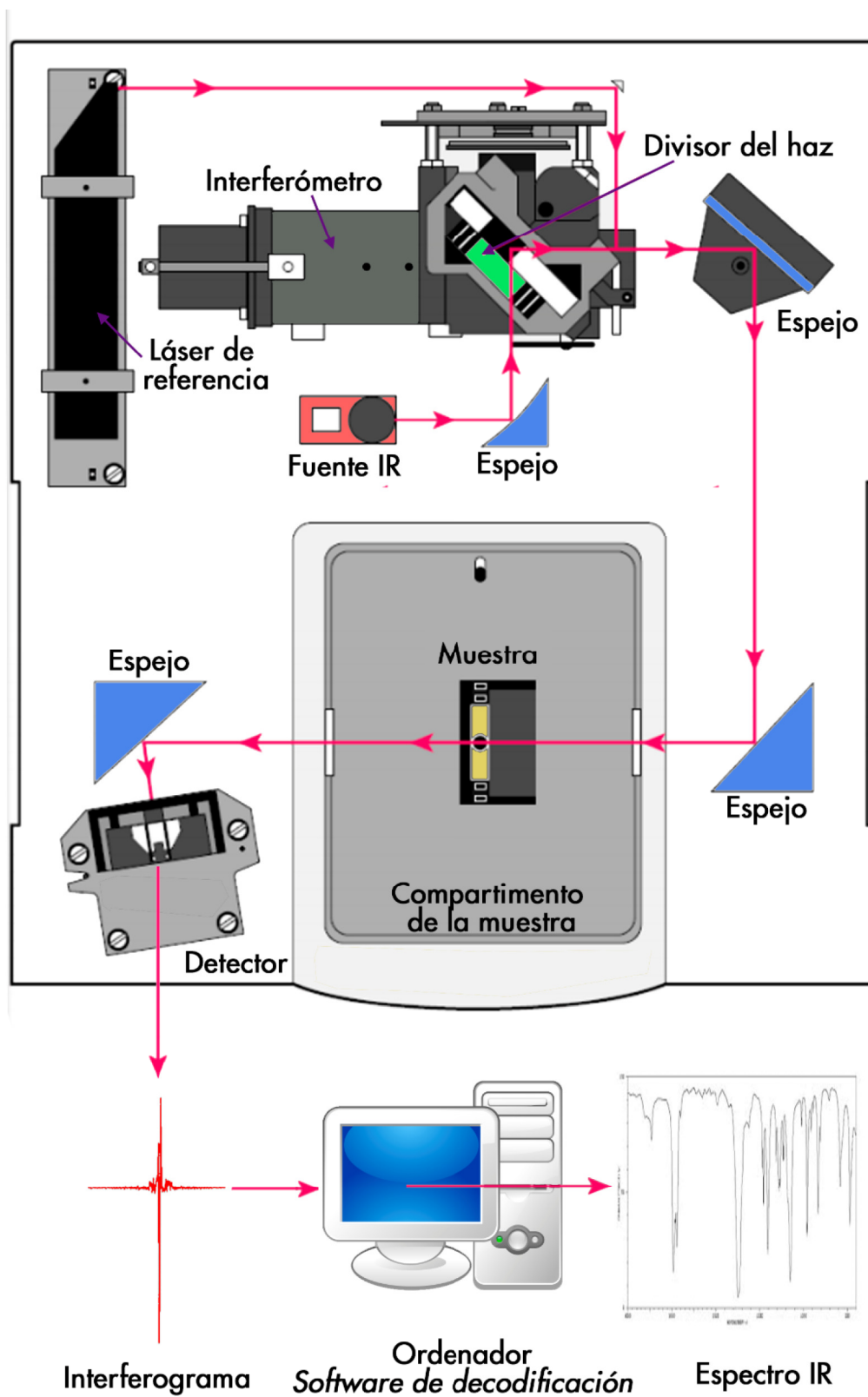


Figura 1.19. Componentes básicos de un espectrómetro FTIR. IR: infrarrojo.

El espejo móvil produce un desfase de las diferentes frecuencias de la fuente cuando las radiaciones vuelven a superponerse tras el divisor de haz y esta superposición de las ondas desfasadas genera un interferograma continuo.

En el instrumento FTIR la muestra se dispone tras la generación de las interferencias, y tras la muestra se encuentra el detector. Los componentes principales de un espectrómetro son: una fuente IR, un interferómetro, un detector IR y un software de decodificación (**Figura 1.19**).

La fuente IR emite radiación IR dentro de las frecuencias de interés en un patrón muy estable de intensidades sobre su rango de frecuencia definido. El haz IR se dirige al interferómetro, donde tiene lugar la codificación de la información espectral. Esto se logra dividiendo los rayos IR incidentes en dos caminos por medio de un divisor de haz. Cada ruta conduce a un espejo, que simplemente envía los haces de vuelta al divisor de haces donde se recombinan. Esta configuración hace que los haces interfieran constantemente a medida que se recombinan. El haz IR sale del interferómetro y es desviado por espejos antes de llegar a la muestra y posteriormente al detector. El detector mide la intensidad total de la radiación IR en todas las frecuencias y esta medida se lee en múltiples ocasiones por segundo para generar una señal eléctrica conocida como interferograma.

El interferograma contiene información sobre todas las frecuencias presentes en el haz y el ordenador decodifica los datos del interferograma a través de la herramienta matemática, la transformada de Fourier, para obtener una curva de energía. La curva de energía muestra la intensidad de la radiación que llega al detector en cada número de onda (Larkin 2011).

Para obtener el espectro de una muestra de material se requieren dos interferogramas. El primero es un interferograma de fondo que contiene información sobre la absorción de las moléculas presentes en la atmósfera a medida que el haz pasa a través de los componentes del espectrómetro. El segundo interferograma se obtiene cuando la muestra de material se coloca en la trayectoria del haz infrarrojo codificado, y contiene la absorción tanto de la

muestra como de las moléculas atmosféricas. Restar el espectro de fondo del espectro de muestra elimina todas las absorciones contenidas en el mismo, de modo que las señales de absorción en el espectro final se deben simplemente a la muestra (Moraes *et al.* 2008).

Uno de los componentes de un espectrómetro es una fuente láser, que emite un haz láser de frecuencia única en el rango visible, siguiendo el mismo camino que el haz IR. Este rayo láser sufre la misma interferencia que ocurre con el rayo IR y proporciona una calibración interna del espectrómetro al garantizar una sincronización precisa de las lecturas durante los escaneos múltiples. Debido a su visibilidad, es útil para alinear accesorios y muestras.

1.2.2.1.3. Transmisión FTIR

En los espectrómetros FTIR tradicionales, las muestras se han analizado transmitiendo la radiación IR directamente a través de la muestra. Sin embargo, la intensidad de la señal IR está influenciada por el grosor de la muestra, que normalmente no debe exceder unas pocas decenas de micras (Moraes *et al.* 2008).

La transmisión FTIR puede producir espectros de alta calidad que son muy útiles para el análisis cualitativo. No obstante, la calidad y la reproducibilidad de los espectros están muy influenciadas por el espesor de la muestra y la técnica de preparación. La preparación de muestras sólidas es difícil, ya que la muestra debe prepararse en pastillas en presencia de KBr en una proporción del 1-2%; además es sensible y requiere mucho tiempo durante su preparación. El control es mejor con muestras líquidas no acuosas, ya que sólo es necesario depositar una gota entre dos pastillas de KBr o utilizar una celda de líquidos con ventanas de KBr. En ninguno de los casos se pueden recuperar las muestras después del análisis.

1.2.2.1.4. Reflectancia total atenuada (ATR)

La técnica FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) se desarrolló para superar las desventajas de la transmisión FTIR.

ATR-FTIR funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente después del contacto con la superficie de una muestra en lugar de tener que transmitirse a través de todo su espesor. Esto se logra dirigiendo el haz IR hacia un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en cierto ángulo (Figura 1.20), haciendo que el haz IR se refleje internamente formando una onda evanescente que se proyecta unas pocas micras más allá de la superficie del cristal ATR. Cuando una muestra se pone en contacto con el cristal, la onda evanescente se atenúa debido a la absorción de energía por parte de la muestra en ciertas regiones del espectro IR. La onda evanescente atenuada se devuelve al haz IR que sale por el extremo opuesto del cristal para llegar al detector.

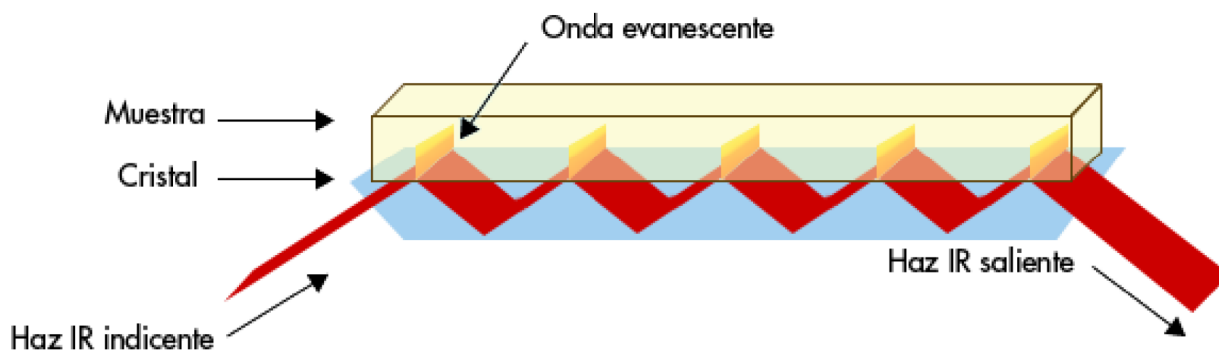


Figura 1.20. Muestra en contacto con el cristal de diamante del ATR. IR: infrarrojo.

El cristal ATR debe tener un índice de refracción mayor que el de la muestra; de lo contrario no se logrará la reflectancia interna. Además, la muestra debe estar en contacto con el cristal para que la onda evanescente pueda interactuar con su superficie. Los cristales de ATR están disponibles en diferentes materiales como seleniuro de zinc (ZnSe), germanio (Ge) y diamante.

Los cristales de ZnSe y Ge son los más utilizados, sin embargo, se prefieren los cristales de diamante debido a su resistencia y durabilidad.

Actualmente, existe una tendencia creciente hacia el uso de ATR-FTIR en lugar de la técnica tradicional de transmisión FTIR, ya que ATR-FTIR produce espectros de alta calidad para una amplia variedad de materiales utilizando una preparación de muestra no destructiva y relativamente simple. A diferencia de la transmisión FTIR, el espectro de un material específico que usa ATR puede ser altamente reproducible independientemente de la geometría y el espesor de la muestra.

1.2.2.2. *Espectroscopía Raman*

La espectroscopía Raman es un tipo de espectroscopia vibracional que determina la intensidad de la dispersión inelástica de una luz láser. La diferencia entre Raman y FTIR es que la dispersión Raman ocurre cuando hay un cambio en la polarización molecular, mientras que en la espectroscopía IR, la absorción IR debe ir acompañada de un cambio en el momento dipolar.

1.2.2.2.1. Principios del efecto Raman

En la espectroscopía Raman, la radiación de alta energía interactúa con la nube de electrones de los enlaces dentro de una molécula. Un haz de luz incidente se dirige a una muestra y los fotones de luz excitan las moléculas a niveles de energía virtual más altos que cualquiera de sus modos de resonancia vibratoria. Posteriormente, los enlaces moleculares se relajan y liberan energía fotónica. Esta luz reflejada se dispersa de dos maneras: dispersión de Rayleigh y dispersión Raman (Larkin 2011). La dispersión Raman se puede subdividir a su vez en dispersión Stokes y Anti Stokes (Siesler 2012).

La dispersión de Rayleigh ocurre cuando la relajación de los enlaces moleculares ocurre en el nivel de energía habitual de las moléculas (en una temperatura dada); así, los fotones emitidos tienen la misma energía y, por lo tanto, la misma frecuencia que los fotones que fueron absorbidos, es decir, no hay cambio en la cantidad de energía intercambiada entre los fotones incidentes y las moléculas de muestra (Figura 1.21). Se sabe que estos fotones están dispersados "elásticamente" (Smith y Dent 2004).

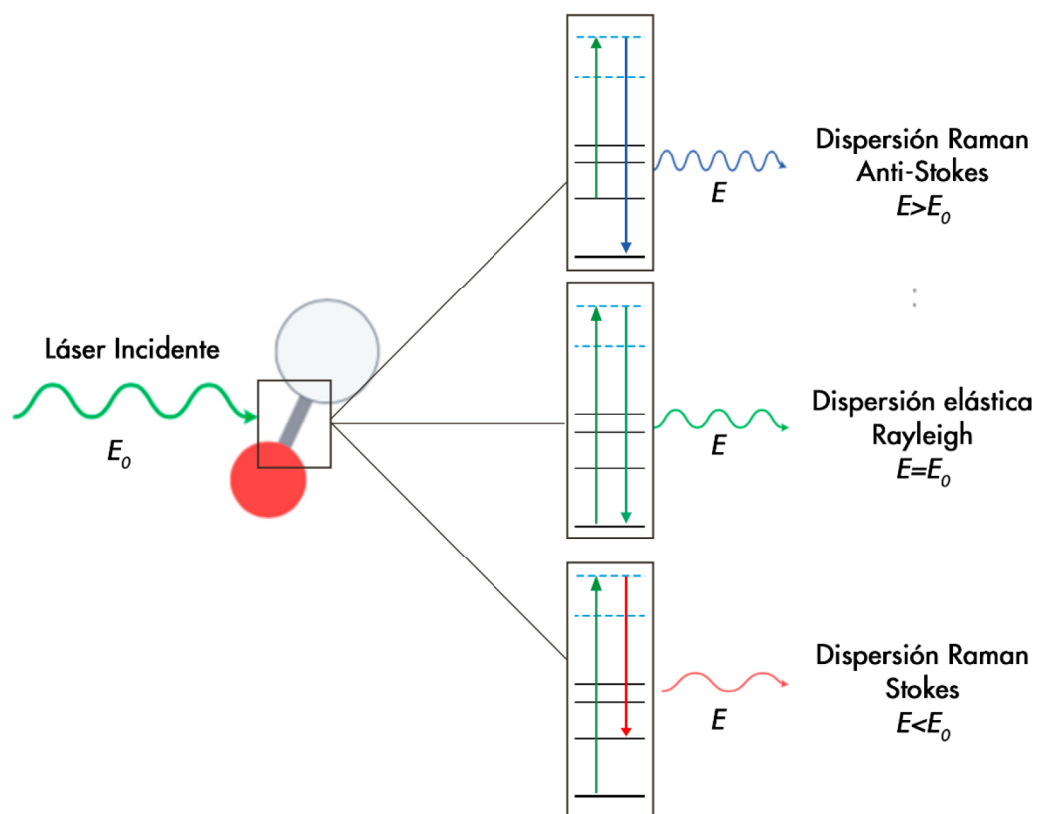


Figura 1.21. Interacción de la radiación de alta energía con la nube de electrones de los enlaces dentro de una molécula. E_0 : energía del fotón incidente; E : energía de los fotones emitidos.

La dispersión Raman ocurre cuando las moléculas de la muestra intercambian energía con fotones de luz. A veces, las moléculas se relajan a niveles de energía vibracionales más altos o más bajos produciendo cambios Stokes o Anti-Stokes respectivamente (Figura 1.21). Esto

ocurre cuando la energía de los fotones no se conserva, por lo que los fotones emitidos tienen una frecuencia diferente de la radiación incidente. La diferencia entre cambios de Stokes y Anti-Stokes se conoce como efecto Raman (Smith y Dent 2004; Larkin 2011).

En general, la molécula gana energía del fotón incidente y se excita desde el estado fundamental hasta el llamado primer estado excitado vibracional. Dado que la energía resultante de los fotones dispersos es más pequeña, su longitud de onda es más larga. Este fenómeno se conoce como dispersión de Stokes.

Por otro lado, si la molécula está en la primera vibración excitada e interactúa con el fotón incidente, pierde energía y vuelve al estado fundamental. Los fotones de luz dispersa han ganado energía y, por lo tanto, tienen una longitud de onda más corta. Esto se conoce como dispersión Anti-Stokes. El cambio en la energía y la longitud de onda de la luz dispersa se conoce como efecto Raman (Larkin 2011).

La dispersión de Rayleigh forma la parte dominante de la luz dispersa y Raman es solo una pequeña fracción (aproximadamente 1 fotón de cada 10^7 de la potencia de la fuente de luz inicial). La dispersión Stokes es mucho más fuerte que la Anti-Stokes porque a temperatura ambiente el estado principal de la mayoría de las moléculas es el estado fundamental y solo un pequeño número de moléculas se encuentra en un estado excitado vibracional más alto. La proporción de Anti-Stokes a Stokes aumenta con la temperatura a medida que aparecen más moléculas en el primer estado excitado por vibración (Schradler y Bougeard 1995; Smith y Dent 2004).

El espectro de Raman normalmente se representa como la intensidad de la radiación dispersa en función del cambio de Raman en números de onda (cm^{-1}). La posición en el espectro de los picos corresponde al enlace químico de la molécula, mientras que la intensidad máxima está asociada con la concentración del tipo de enlace.

1.2.2.2.2. Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)

La espectroscopía FT-Raman ha traído ciertas ventajas a la espectroscopía Raman, al igual que FTIR a la espectroscopía IR. Los interferómetros han reemplazado a los monocromadores para registrar espectros Raman excitados y la transformación de Fourier se aplica a los interferogramas para convertirlos en espectros Raman. Además, la fuente de radiación cercana al IR previene la fluorescencia, que es el problema más común en la espectroscopía Raman tradicional (Smith y Dent 2004).

1.2.2.2.3. Componentes de un Raman

Un microscopio Raman consiste principalmente en un microscopio óptico confocal, una fuente de luz, un interferómetro, una fuente de excitación láser y un detector. La muestra se ilumina con una luz visible y se enfoca en un área específica. Posteriormente, la fuente de luz visible se apaga y el láser excita el área enfocada. La dispersión Raman de la región excitada se pasa a través de los objetivos del microscopio, y luego a través de una abertura estenopeica. La señal de Raman pasa al detector, y los datos del interferómetro dan una gráfica del cambio de Raman frente a la intensidad (**Figura 1.22**).

Fuera del punto focal, la dispersión Raman no se enfocará en la abertura y, por lo tanto, no se transmitirá al detector. Esto permite que el espectro Raman adquirido solo sea representativo del punto excitado dentro de la muestra.

1.2.2.3. FTIR vs. Raman

FTIR y Raman, son complementarios entre sí. Los picos activos en Raman a menudo son débiles en FTIR. Por ejemplo, el pico C=C (α 1637 cm^{-1}), es más fuerte en Raman que en FTIR. La técnica FTIR puede tener poca sensibilidad a los niveles de monómero residual cuando la conversión es

alta (Ho y Young 2006). Por lo tanto, las selecciones de picos para controlar la reacción de polimerización son fundamentales para el éxito de la técnica.

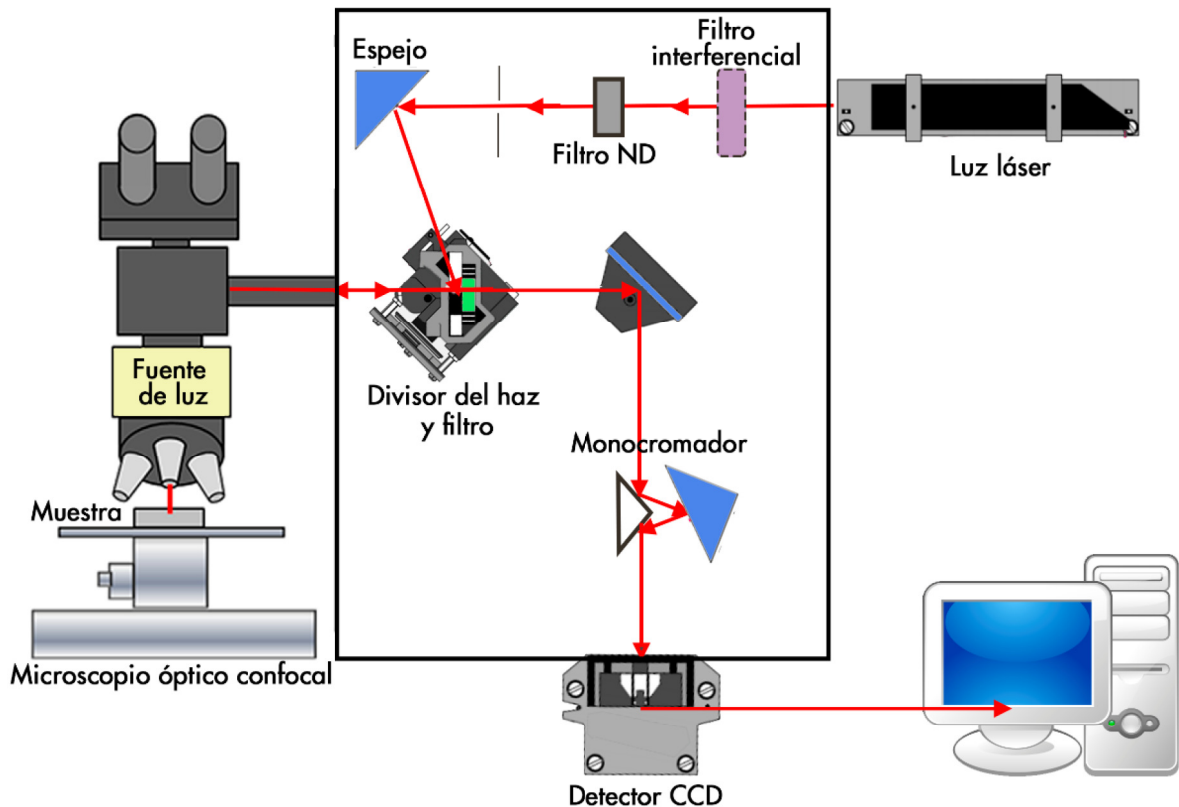


Figura 1.22. Esquema de los componentes de FT-Raman. CCD: dispositivo de carga acoplada. IR: infrarrojo; ND: densidad neutra.

Aunque la espectroscopía IR y Raman se consideran técnicas complementarias y no sustitutivas para el análisis químico (Schrader y Bougeard 1995), rara vez se utilizan conjuntamente. Las ventajas de Raman sobre la espectroscopía IR, con respecto a la aplicación dental, es que las bandas Raman de enlaces dobles y triples tienden a ser mucho más fuertes que las del IR. En algunos casos, estos enlaces pueden estar totalmente inactivos en el IR. Además, las señales

Raman se pueden observar desde todas las direcciones, mientras que las señales IR tienen una disposición óptica colineal.

Las señales Raman son independientes de la luz de excitación y su frecuencia y las intensidades de las bandas se correlacionan linealmente con las concentraciones químicas de los componentes (Schrader y Bougeard 1995). Además, el análisis IR de las soluciones acuosas es difícil debido a la opacidad del disolvente, mientras que el espectro de agua en Raman es muy débil y proporciona un disolvente ideal.

Por otra parte, la espectroscopía Raman requiere poca o ninguna preparación de muestra y la adquisición del espectro se logra fácilmente (Fleming y Williamns 2019). Los rellenos inorgánicos, particularmente el sílice y el vidrio, son dispersores Raman pobres, que aparecen como señales débiles y amplias en el espectro Raman y no interfieren espectralmente con los picos utilizados para calcular la conversión de monómeros (Shin *et al.* 1993). IR es una herramienta analítica cualitativa más que cuantitativa y se utiliza principalmente para la identificación de sustancias en muestras desconocidas. Además, ya que la fuerza de absorción es proporcional a la concentración, IR podría utilizarse para algunos análisis cuantitativos, pero bastante simples, sin embargo, las técnicas de preparación de muestras, especialmente para sustancias sólidas, podrían afectar a estas características de absorción y resultar en datos cuantitativos alterados (Fleming y Williamns 2019).

Tanto FTIR, ATR-FTIR como FT-Raman se utilizan indistintamente en estudios de grados de conversión en sistemas adhesivos (Ye *et al.* 2007; Sadek *et al.* 2008), mezclas experimentales de monómeros (López-Suevos y Dickens 2008; Ogliari *et al.* 2008) y en composites (Santos *et al.* 2007; Cassoni *et al.* 2008). También se utilizan en el estudio de composites bulk-fill (Alshali *et al.* 2013; Czasch e Ilie 2013; Finan *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014; Leprince *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Marigo *et al.* 2015; Marovic *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Vidhawan *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Li *et al.* 2015;

Monterubbianesi *et al.* 2016; Lempel *et al.* 2016; AlShaafi 2017; Miletic *et al.* 2017; Yu *et al.* 2017; Kubo *et al.* 2017).

Las razones de la popularidad de estos métodos son: (1) la señal para enlaces alifáticos y aromáticos C=C es constante en la espectroscopía IR y Raman y la posición del pico de enlace alifático se sitúa aproximadamente en 1637 cm^{-1} y el pico de enlace aromático en 1607 cm^{-1} ; (2) el método para calcular el grado de conversión es sencillo; (3) la simplicidad en la preparación de muestras y la naturaleza no destructiva del método en el caso de ATR-FTIR y FT-Raman.

El principio de estas mediciones se basa en el hecho de que la polimerización normalmente ocurre al romper el doble enlace carbono-carbono (C=C) de un monómero y unir el segundo monómero a través de los electrones libres. Debido a que estos enlaces generan picos muy distintivos en los espectros IR y Raman, el cambio en su intensidad se puede controlar a medida que tiene lugar la polimerización (Schrader y Bougeard 1995). La extensión de la reacción de polimerización se evalúa siguiendo la intensidad de los picos asociados con las vibraciones C=C y comparándolas con las bandas asociadas con los enlaces que permanecen sin cambios durante la polimerización. Estos últimos se conocen como estándares internos (Schrader y Bougeard 1995; Fleming y Williamns 2019). La mayoría de los estudios que analizan GC utilizan los enlaces C=C de restos aromáticos como el estándar interno en materiales basados en BisGMA y los enlaces C=O en materiales no basados en BisGMA.

El GC calculado no indica la cantidad real de monómero convertido en el polímero, sino el porcentaje de dobles enlaces alifáticos C=C convertidos en el polímero resultante (Emami y Söderholm 2005). Un GC del 60% significa que el 60% de los enlaces C=C se convierten dejando el 40% de los enlaces C=C y no que el 40% del monómero quede sin reaccionar.

1.2.3. DETERMINACIÓN DEL GC A PARTIR DE UN ESPECTRO

A medida que tiene lugar la polimerización de un compuesto de resina, el cambio en la intensidad de los enlaces C=C se puede controlar mediante IR y Raman y se puede evaluar el grado de conversión de monómero (Schrader y Bougeard 1995). Los enlaces dobles C=C generan bandas de absorción muy distintivas en los espectros IR. En la región IR media, la banda de absorción del metacrilato alifático C=C tiene un estiramiento del doble enlace a 1637 cm^{-1} . En la región cercana al IR, se pueden usar dos bandas alifáticas, una a 6165 cm^{-1} (sobretono =CH₂) y la otra a 4743 cm^{-1} (combinación de bandas de =CH₂) (Stansbury y Dickens 2001). Para evaluar la concentración de C=C a partir de un espectrógrafo, la relación entre el cambio de altura o área del pico en relación con la concentración de C=C se puede establecer a partir de una curva de calibración. Alternativamente, los cambios en la absorción de la banda en cuestión pueden estar relacionados con la absorción de otra banda en el espectrógrafo en el que no tiene lugar ningún cambio durante la polimerización, en otras palabras, un patrón interno.

Se utiliza un estándar interno para calcular el GC de los polímeros en los que se puede identificar la banda de absorción de un enlace no reactivo. En los compuestos basados en BisGMA, la banda de absorción de un C=C aromático, que se encuentra a 1607 cm^{-1} , generalmente se toma como un estándar interno de referencia (Heatley *et al.* 1995). En el caso de los compuestos a base de UDMA, que carecen de la C=C aromática, la banda de absorción del carbonilo C=O a 1720 cm^{-1} puede usarse como referencia (Atai *et al.* 2007). Sin embargo, la posición y la intensidad de la banda de absorción de carbonilo pueden cambiar durante la polimerización. Sin polimerizar, el grupo carbonilo se conjuga con el enlace C=C y la conjugación se pierde al polimerizar, esto da como resultado un cambio en la banda de absorción de carbonilo a una frecuencia más alta en el estado polimerizado a medida que el enlace se vuelve más rígido. También se observa una pérdida significativa de la intensidad de absorción de esta banda (Sideridou *et al.* 2002). Se ha demostrado que la banda de absorción del enlace amida (N-H) a

1537 cm^{-1} es fiable para su uso como patrón interno en el cálculo del GC de mezclas basadas en UDMA que no contienen BisGMA (Atai *et al.* 2007).

1.3. GRADO DE CONVERSIÓN EN COMPOSITES BULK-FILL

Tanto FTIR, ATR-FTIR como FT-Raman se utilizan para estimar el grado de conversión en sistemas adhesivos (Ye *et al.* 2007; Sadek *et al.* 2008), mezclas experimentales de monómeros (López-Suevos y Dickens 2008; Ogliari *et al.* 2008) y en composites (Santos *et al.* 2007; Cassoni *et al.* 2008). También en el estudio de composites bulk-fill (Tabla 1.1). Sin embargo, los estudios no coinciden en la metodología utilizada. No sólo la técnica instrumental es distinta, también se utilizan diferentes métodos de análisis de los espectros para la determinación del grado de conversión (Figura 1.23).

Realizando una revisión de las bases de datos PubMed/Medline, Scopus e ISI, para encontrar estudios *in vitro* relevantes que tuvieran como objetivo evaluar el grado de conversión de composites bulk-fill, sin establecer un límite en el año de publicación; y utilizando diferentes combinaciones de términos MeSH: "Bulk fill resin composite", "Bulk-fill", "Bulk-fill composite", "Degree of conversion", "FTIR", "ATR", "Raman"; se localizaron veintisiete estudios.

Todos los estudios evaluaron el grado de conversión a diferentes incrementos de composites bulk-fill tanto fluidos y moldeables. Definiendo restricciones con respecto a los métodos utilizados, y sólo seleccionando los estudios que utilizaron la espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR y FTIR) o Raman como técnicas analíticas, los métodos de procesamiento y los resultados son variados.

De los 27 artículos que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante las diferentes técnicas espectroscópicas, ATR-FTIR fue el más popular siendo usado por 16 de los estudios.

FT-Raman y FTIR se utilizaron de forma secundaria en aproximadamente el mismo número de estudios: 6 en el caso de FT-Raman y solo 5 utilizaron FTIR como método para determinar el GC.

Cuando se utilizó ATR-FTIR, en la mayoría de los casos (9 artículos de 16) no se especificó la composición del cristal (Alshali *et al.* 2013; Finan *et al.* 2013; Marigo *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Yu *et al.* 2017; Jain *et al.* 2018; Nascimento *et al.* 2018, 2019). De los artículos restantes, la mayoría (6) utilizaron un cristal de ATR de diamante (Czasch e Ilie 2013; Goracci *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; AlShaafi 2017; Tauböck *et al.* 2019) y un estudio utilizó un cristal de ATR de platino (Miletic *et al.* 2017).

Respecto al procesamiento de los espectros, de los estudios que utilizaron ATR-FTIR, dos no informaron de la metodología de análisis de los espectros (Goracci *et al.* 2014; AlShaafi 2017) y un estudio utilizó áreas integradas para el cálculo (Marigo *et al.* 2015).

Seis estudios utilizaron FT-Raman (Leprince *et al.* 2014; Par *et al.* 2015; Pongprueksa *et al.* 2015; Lempel *et al.* 2016, 2019; Monterubbiansi *et al.* 2016), la mayoría utilizaron para la excitación un láser de 780nm, aunque en algunos casos no se informa de este dato. En todos ellos, se utilizaron amplitudes para calcular el GC de los composites estudiados.

Los estudios que aportaron menos datos fueron los que utilizaron FTIR como técnica espectroscópica. De los cinco estudios analizados, solo Kubo *et al.* (2017) informó de la preparación de la muestra para ser analizada en FTIR, especificando la cantidad de polvo de muestra y de KBr utilizado; en su caso, 5 mg de muestra y 100mg de KBr.

Gonçalves *et al.* (2018) fue el único estudio que utilizó el cambio en el área integrada del pico 6165 cm^{-1} para monitorizar el GC. Este método no fue utilizado por ningún otro estudio en el que se analizaran composites bulk-fill.

ESTUDIO	TÉCNICA UTILIZADA	ANÁLISIS DEL ESPECTRO	COMPOSITOS ESTUDIADOS		PROF. (MM)
			CONVENCIONALES	BULK-FILL	
Alshali <i>et al.</i> (2013)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608 1638/1600 (<i>Surefil®SDR®</i>) 1638/1720 (<i>Venus® Diamond</i>)	1. Venus® Diamond Flow (Heraeus Kulzer) 2. GrandioSO Flow (Voco) 3. Venus® Diamond (Heraeus Kulzer) 4. GrandioSO (Voco)	1. SureFil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Xtra-Base (Voco) 4. Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE)	0
Czasch e Ilie (2013)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1634/1608 1634/1600 (<i>Surefil®SDR®</i>)		1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer)	0,1; 2, 4 y 6
Finan <i>et al.</i> (2013)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1635/1608		1. Xtra-Base (Voco) 2. Surefil® SDR® (Dentsply)	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8
Goracci <i>et al.</i> (2014)	ATR-FTIR (diamante)	n.i 1635/1715 884/695 (<i>Filtek™Silorane</i>)	1. Kalore (GC) 2. Filtek™ Silorane (3M ESPE)	1. SonicFill™ (Kerr) 2. SureFil® SDR® (Dentsply) 3. everX Posterior (GC)	4
Leprince <i>et al.</i> (2014)	FT-Raman	Amplitud 1640/1610	1. Grandio Flow (Voco) 2. Grandio (Voco)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Xtra-Fill (Voco) 4. Xtra-Base (Voco) 5. SonicFill™ (Kerr) 6. Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE) 7. Xenius Base (GC) 8. Coltene Dual-cure Bulk-Fill (Coltene/Whaledent) 9. Surefil® SDR® (Dentsply)	0
Al-Ahdal <i>et al.</i> (2015)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1637/1608		1. Filtek™ Bulk Fill Flowable 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Beautifil Bulk Flowable (Shofu, Kyoto, Japón) 4. Xtra-Base (Voco) 5. everX Posterior (GC) 6. Tetric Evoceram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 7. SonicFill™ (Kerr) 8. Beautifil Bulk Restorative (Shofu)	4

Tabla 1.1. Estudios seleccionados que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante técnicas espectroscópicas.

Marigo et al. (2015)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Área 1637/1609 1637/1716 (Enamel plus HRI)	1. Venus® Diamond Flow (Heraeus Kulzer) 2. Enamel plus HRI flow (Micerium, Barcelona, España)	1. Surefil® SDR® (Dentsply)	0, 2 y 4
Marovic et al. (2015)	FTIR (n.i)	n.i 1638/1610 1638/1600 (Surefil®SDR®)	1. EsthetX flow (Dentsply)	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Xtra-Base (Voco)	0,1; 1,5 y 4
Papadogiannis et al. (2015)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1636/1608		1. everX Posterior (GC) 2. Surefil® SDR® (Dentsply) 3. SonicFill™ 2 (Kerr) 4. Tetric Evoceram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 5. Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) 6. Xtra-Base (Voco) 7. Xtra-Fill (Voco)	0 y 4
Par et al. (2015)	FT-Raman	Amplitudes integradas 1640/1610 1640/1458 (Surefil®SDR® y X-Flow)	1. GrandioSO (Voco) 2. X-Flow (Dentsply)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. QuixFil (Dentsply) 3. Xtra-Fil (Voco) 4. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 5. Xtra-Base (Voco) 6. Surefil® SDR®(Dentsply) 7. Filtek Bulk Fill (3M ESPE)	0, 1, 2, 3 y 4
Pongprueksa et al. (2015)	FT-Raman	Amplitud 1639/1609	1. Filtek™ Z250 (3M ESPE)	1. Filtek™ Supreme XTE Flowable (3M ESPE) 2. Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE)	0 y 4
Tarle et al. (2015)	FTIR (n.i)	Amplitud 1638/1610	1. Tetric Evoceram®	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Xtra-Fill (Voco) 3. QuixFil (Dentsply) 4. SonicFill™ (Kerr)	0,1, 2, 4, 5 y 6
Vidhawan et al. (2015)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608	1. Filtek™ Z250 (3M ESPE)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Xtra-Fill (Voco) 3. Filtek™ Bulk fill Flowable (3M ESPE)	1
Zorzin et al. (2015)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1637/1608	1. Filtek™ Supreme XTE Flow (3M ESPE) 2. Filtek™ Z250XT (3M ESPE)	1. Filtek™ Bulk Fill Flow (3M ESPE) 2. Surefil® SDR® (Dentsply) 3. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 4. Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) 5. Xtra-Base (Voco)	0, 2 y 4

Tabla 1.1 (cont).

ESTUDIO	TÉCNICA UTILIZADA	ANÁLISIS DEL ESPECTRO	COMPOSITOS ESTUDIADOS		PROF. (MM)
			CONVENCIONALES	BULK-FILL	
Lempel <i>et al.</i> (2016)	FT-Raman	Amplitud 1639/1609	1. Filtek™ Ultimate Flow (3M ESPE)	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Xtra-Base (Voco) 3. Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE)	0, 2 y 4
Monterubbiane <i>si et al.</i> (2016)	FT-Raman	Amplitud 1638/1610		1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent) 3. Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE) 4. SonicFill™ (Kerr) 5. SonicFill™ 2 (Kerr)	0 y 4
AlShaafi (2017)	ATR-FTIR (diamante)	n.i	1. Filtek™ Supreme Ultra (3M)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent)	2 y 4
Kubo <i>et al.</i> (2017)	FTIR (5 mg muestra + 100 mg KBr)	Amplitud 1637-1607	1. Tetric EvoCeram® (Ivoclar Vivadent) 2. Ceram X™ (Ivoclar Vivadent) 3. Venus® (Heraeus Kulzer)	1. SureFil® SDR® (Dentsply) 2. SonicFill™ (Kerr) 3. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 4. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent)	1,2,3 y 4
Miletic <i>et al.</i> (2017)	ATR-FTIR (platino)	Amplitud 1639-1609	1. Tetric EvoCeram® (Ivoclar Vivadent)	1. Filtek™ Bulk Fill flow (3M ESPE) 2. SonicFill™ (Kerr) 3. Xenius Base (Stick Tech, Turku, Finlandia) 4. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 5. SureFil® SDR® (Dentsply)	0, 2, 4 y 6
Yu <i>et al.</i> (2017)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608 1638/1600 (Surefil®SDR®)	1. Beautifil II (Shofu) 2. Beautifil Flow Plus (Shofu) 3. Tetric N Ceram (Ivoclar Vivadent)	1. Beautifil Bulk Restorative (Shofu) 2. Beautifil Bulk Flowable (Shofu) 3. Tetric N-Ceram® Bulk-fill (Ivoclar Vivadent) 4. Surefil® SDR® (Dentsply)	2, 4 y 6
Gonçalves <i>et al.</i> (2018)	FTIR (n.i)	Área 6165	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Z350XT flowable (3M ESPE)	1. Aura Bulk Fill (SDI) 2. everX Posterior (GC) 3. SonicFill™ (Kerr) 4. Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE) 5. Filtek™ Bulk Fill flow (3M ESPE) 6. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer)	1, 2, 3 y 4

Tabla 1.1. Estudios seleccionados que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante técnicas espectroscópicas.

Jain et al. (2018)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608 1638/1600 (Surefil®SDR®)	-	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) 3. MI Fil (GC) 4. Tetric N-Ceram® Bulk-Fill (Ivoclar Vivadent)	0, 2 y 4
Nascimento et al. (2018)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1637/1608	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Z350XT Flowable (3M ESPE)	1. Aura Bulk Fill (SDI) 2. Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE) 3. Filtek™ Bulk Fill Sculptable (3M ESPE) 4. Surefil® SDR® (Dentsply) 5. Tetric EvoFlow Bulk Fill (Ivoclar-Vivadent) 6. Admira Fusion x-tra (Voco) 7. XtraFill (Voco) 8. Xtra-Base (Voco) 9. Opus (FGM, Joinville, Brasil)	0, 2 y 4
Borges et al. (2019)	FTIR (n.i)	n.i	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE)	1. Tetric N-Ceram Bulk-Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Xtra-Fill (Voco)	0
Lempel et al. (2019)	FT-Raman	Amplitud 1639-1609	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Ultimate Flow 3. Twinky Star Flow	1. Filtek™ Bulk Fill flow (3M ESPE) 2. SureFil® SDR® (Dentsply) 3. everX Posterior (GC)	0, 2 y 4
Nascimento et al. (2019)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1637/1608	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Z350XT Flowable (3M ESPE)	1. Aura Bulk Fill (SDI) 2. Filtek™ Bulk Fill Flow (3M ESPE) 3. Filtek™ Bulk Fill Sculptable (3M ESPE) 4. Surefil® SDR® (Dentsply) 5. Tetric EvoFlow Bulk Fill (Ivoclar-Vivadent) 6. Admira Fusion (Voco) 7. X-tra Fil (Voco) 8. X-tra Base (Voco) 9. Opus (FGM)	0 y 4
Tauböck et al. (2019)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1637/1608	1. Esthet X flow (Dentsply) 2. Esthet X HD (Dentsply)	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Xtra-Base (Voco) 3. Ormocer (Voco) 4. SonicFill™ (Kerr)	1,5

Tabla 1.1 (cont)

Marovic *et al.* (2015) y Borges *et al.* (2019) no describieron el método de análisis de los espectros, sin embargo, Kubo *et al.* (2017) y Tarle *et al.* (2015) utilizaron las amplitudes de los picos más utilizados para medir el GC de los composites.

La **figura 1.23** muestra el grado de conversión, informado por los distintos autores, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables más estudiados a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR.

Hay un mayor número de estudios que analizan composites fluidos frente a los composites moldeables. Entre ellos, Surefil® SDR® (Dentsply) es el composite bulk-fill más estudiado; 19 artículos lo incluyen entre sus materiales de estudio y el grado de conversión varió entre 41 y un 88% en superficie y entre un 50 y un 92% a 4 mm de profundidad. Le siguen en popularidad, Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE) con 11 estudios cada uno. El grado de conversión de estos composites varió dentro del rango de 62-97% y 44-77% a 0 mm; y 55-88% y 32-69% a los 4 mm. Xtra-Base (Voco) también fue analizado por 11 estudios, obteniendo un grado de conversión de entre el 46-75% en superficie y 32-70% en profundidad.

Cómo se puede observar en la figura 1.23, el rango en el que se mueve el GC para cada material es amplio, existiendo diferencias de hasta un 45% en el mismo material, a pesar de utilizar los mismos incrementos.

Todas estas técnicas espectroscópicas son herramientas adecuadas para el análisis de la capacidad y la eficiencia de polimerización de los composites dentales, y en consecuencia para el análisis del grado de conversión en composites bulk-fill (Ferracane y Greener 1984; Tarumi *et al.* 1999; Par *et al.* 2015). Sin embargo, los resultados del cálculo del GC parece variar dependiendo del material utilizado, de la técnica, de los procedimientos técnicos utilizados (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000), el método de análisis de espectros,

el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Rueggeberg *et al.* 1990; Khalil *et al.* 2007).

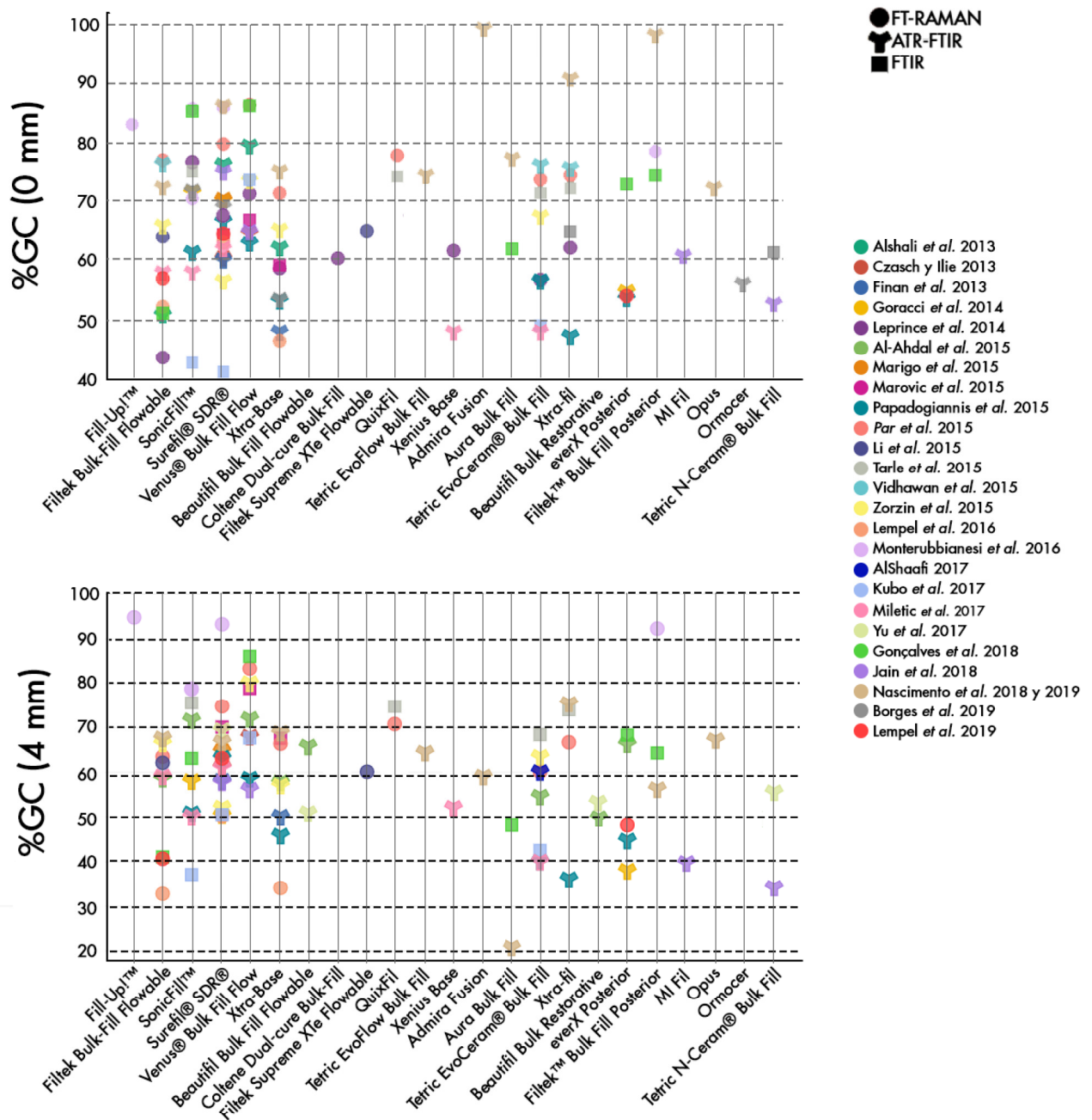
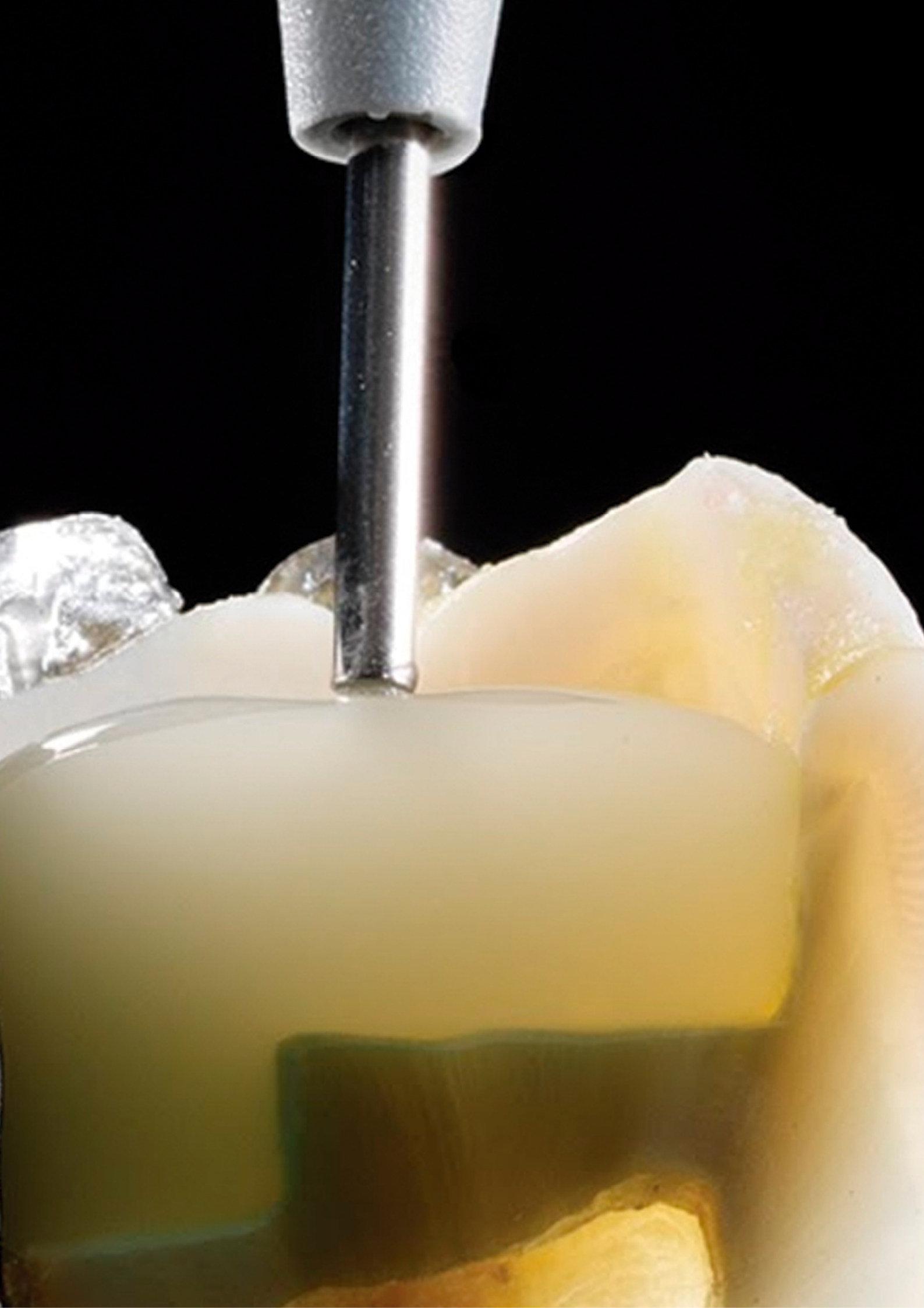


Figura 1.23. Grado de conversión obtenidos de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas



Justificación, Hipótesis y Objetivos

2

Capítulo 2

Justificación, Hipótesis y Objetivos

2.1. JUSTIFICACIÓN

Los composites se han convertido en los materiales restauradores más utilizados en odontología clínica (Sadowsky 2006; Kwon *et al.* 2012). Sin embargo, uno de sus inconvenientes más importantes es la contracción de polimerización, produciéndose una reducción en torno a un 2-5% en volumen (Kleverlaan y Feilzer 2005). La contracción de polimerización causa estrés en la interfase diente/restauración, aumentando además el módulo elástico durante la polimerización. Este estrés por contracción está relacionado con la mayoría de los problemas clínicos que causan fallos y fracasos en las restauraciones (Ferracane 2005; Kwon *et al.* 2012; Kim *et al.* 2015; Ferracane y Hilton 2016).

Los composites de relleno en bloque, en masa o bulk-fill se introdujeron en el mercado para superar los inconvenientes de la técnica incremental. Los fabricantes afirman que los composites bulk-fill generan una tensión de contracción de polimerización más baja y poseen mejores propiedades de transmisión de luz que los compuestos convencionales, lo que les permite ser utilizados en incrementos de hasta 4-5 mm de espesor (Kim *et al.* 2015).

La capacidad de polimerización en profundidad de estos composites ha sido estudiada por pruebas de raspado de acuerdo con las especificaciones ISO 4049 (Benetti *et al.* 2015; Swift 2015), microdureza (Czasch e Ilie 2013; Alrahlah *et al.* 2014; Leprince *et al.* 2014; Benetti *et al.* 2015; Garcia *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015) o a través del grado de conversión (GC) (Alshali *et al.* 2013; Czasch e Ilie 2013; Finan *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014; Leprince *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Marigo *et al.* 2015; Marovic *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Vidhawan *et al.* 2015; Zorzin

et al. 2015; Li *et al.* 2015; Monterubbianesi *et al.* 2016; Lempel *et al.* 2016; AlShaafi 2017; Miletic *et al.* 2017; Yu *et al.* 2017; Kubo *et al.* 2017).

El GC es una característica clave en el estudio de los composites dentales, ya que afecta a las propiedades tanto físico-químicas como mecánicas del polímero, así como a su biocompatibilidad (Fronza *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015). Este parámetro representa el porcentaje de dobles enlaces de carbono sin reaccionar C=C, en el material polimerizado en relación con el material sin polimerizar (Shin *et al.* 1993).

Diferentes técnicas espectroscópicas vibracionales, como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y la espectroscopia Raman (FT-Raman), han sido utilizadas para detectar y analizar las características de la composición estructural y química en diversos materiales. Sin embargo, FT-Raman, FTIR y ATR-FTIR son técnicas espectroscópicas complementarias y dependen de diferentes reglas de selección y propiedades de polarización. Mientras que la espectroscopía FTIR se basa en la absorción de luz, Raman se debe a la dispersión de la luz por las moléculas vibratorias (es decir, la dispersión inelástica de las moléculas vibratorias) y ATR-FTIR utiliza una propiedad de reflexión interna total que da como resultado una onda evanescente.

Todas estas técnicas espectroscópicas son herramientas adecuadas para el análisis de la capacidad y la eficiencia de polimerización de los composites dentales, generalmente expresadas como GC (Ferracane y Greener 1984; Tarumi *et al.* 1999; Par *et al.* 2015). Sin embargo, los resultados del cálculo del GC parecen variar entre materiales y procedimientos técnicos similares dependiendo de la preparación de muestras (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000) y el método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Rueggeberg *et al.* 1990; Khalil *et al.* 2007). Por ejemplo, Pianelli *et al.* (1999) encontró que el GC calculado usando la relación de área después de la deconvolución parecía más débil que el obtenido usando la

relación de altura con o sin deconvolución. Por otro lado, Khalil *et al.* (2007) informó de lo contrario utilizando la espectroscopía FT-Raman.

La mayoría de casas comerciales, han introducido en el mercado composites bulk-fill. Debido a las diferencias en las propiedades reológicas y las técnicas de aplicación, estos composites se clasifican además en baja viscosidad (fluida), lo que permite una mejor adaptación a las paredes de la cavidad, y de alta viscosidad (moldeables) (Tauböck *et al.* 2015). A pesar de que se ha prestado mucha atención para cuantificar el GC de estos composites, la influencia de la técnica y el método espectroscópico utilizado apenas se ha estudiado de forma comparativa.

2.2. HIPÓTESIS

La hipótesis principal de este estudio es que tanto la técnica de espectroscopia vibracional utilizada (FTIR, ATR-FTIR y FT-Raman), como la metodología utilizada para el análisis espectrométrico (área o amplitud), el tipo de material (bulk-fill o convencional) y su consistencia (fluido o moldeable) y la profundidad de polimerización (superficie (0mm) y 4mm) influyen en los valores de grado de conversión de los composites.

2.3. OBJETIVOS

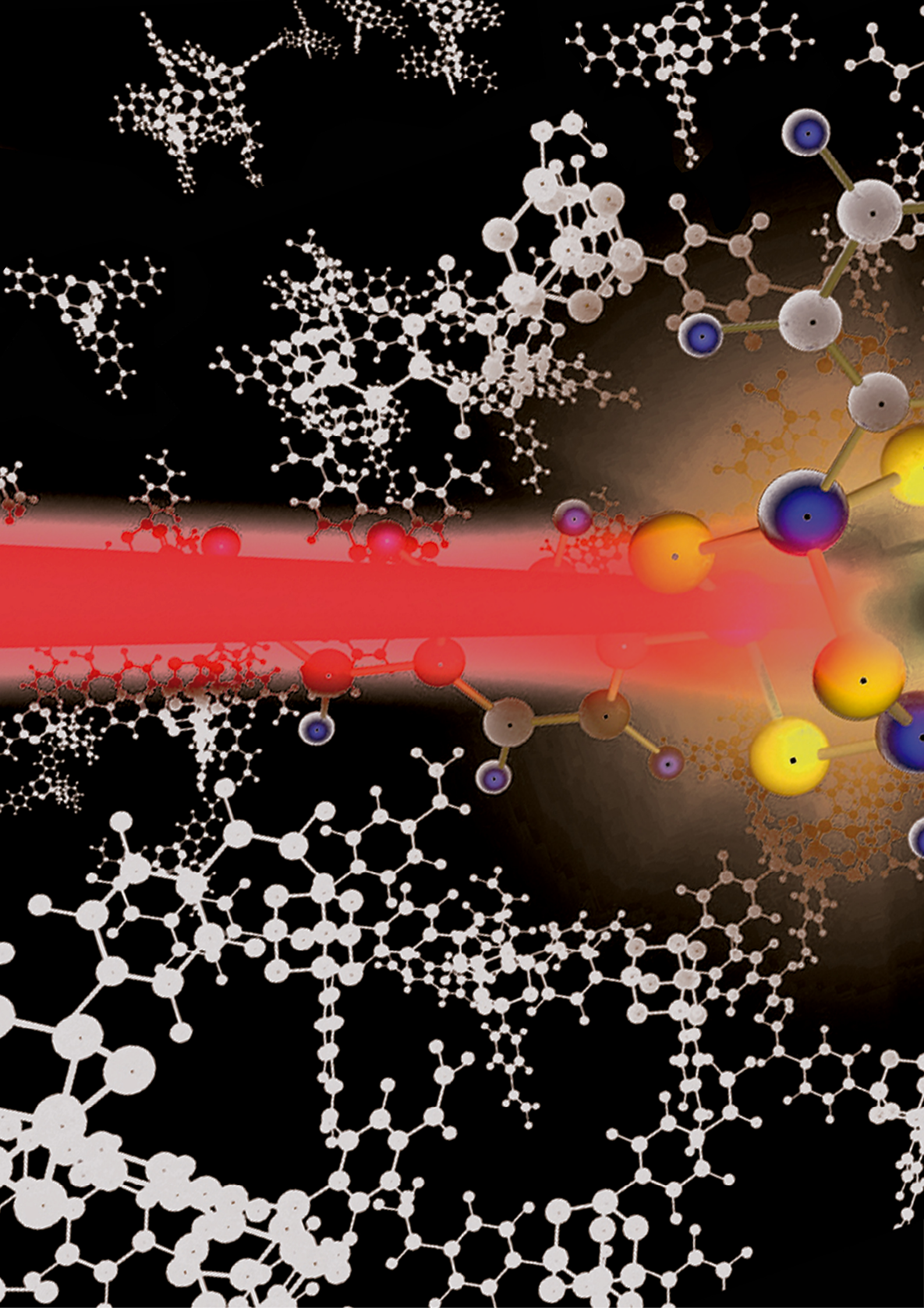
2.3.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de esta tesis es determinar la influencia de la técnica de espectroscopia (FTIR, ATR-FTIR y FT-Raman), la metodología utilizada para el análisis espectrométrico (área o amplitud), el tipo de material (bulk-fill o convencional) y su consistencia (fluido o moldeable) y

la profundidad (superficie (0mm) y 4mm) en los valores de grado de conversión de los diferentes composites.

2.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar la influencia de la técnica de espectroscopía vibracional (FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR) en el GC de diferentes composites.
2. Analizar la influencia del modo de procesamiento mediante espectrometría (análisis del área o de la amplitud) en el GC de los diferentes composites estudiados.
3. Determinar las diferencias en el GC en función de la profundidad (superficie (0 mm) y 4 mm).
4. Analizar la influencia del tipo de material (bulk-fill y convencional) y su consistencia (fluida o moldeable) en el grado de conversión de los diferentes composites.
5. Evaluar las diferencias en el grado de conversión de diferentes composites bulk-fill comercializados.



The background of the entire page is a complex, multi-colored molecular structure. It features a central cluster of atoms represented by spheres in shades of yellow, purple, and blue, connected by thin lines. This central part is surrounded by a vast network of smaller, white spheres connected by thin lines, resembling a crystalline or molecular lattice. The overall composition is set against a dark, almost black background, with a horizontal band of light brown and orange tones passing through the middle, behind the text.

Material y Métodos

3

Capítulo 3

Material y Métodos

3.1. TAMAÑO MUESTRAL Y ANÁLISIS DE POTENCIA

El tamaño muestral se determinó en base a la diferencia máxima entre medias (10%) y desviación estándar (5%) entre pruebas utilizadas (Grupos=3: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR) ya que es la variable principal de respuesta. Se utilizó la fórmula de comparación de medias independientes con un nivel de confianza del 95% (riesgo Alpha=0,05) y una potencia del 90% (Riesgo Beta=0,1) con el programa OriginPro (OriginLab Corporation, Massachusetts, EEUU), dando como resultado un n de 8 por grupo (Tabla 3.1.a).

Asimismo, se determinó el tamaño muestral en base a la diferencia máxima entre medias (15%) y desviación estándar (5%) entre marcas de composite basadas en investigaciones previas (Alshali *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014). Se utilizó la fórmula de comparación de medias independientes con un nivel de confianza del 95% y una potencia del 90% con el programa OriginPro (OriginLab Corporation), dando como resultado un n de 7 por grupo (Tabla 3.1.b).

a.	Alpha	Poder	Tamaño muestral
	0,05	0,8	6
	0,05	0,9	8
	0,05	0,95	9
	0,05	0,99	12
	# Tratamientos = 3; Máxima diferencia entre medias = 10%; DE = 5%		

b.	Alpha	Poder	Tamaño muestral
	0,05	0,8	6
	0,05	0,9	7
	0,05	0,95	8
	0,05	0,99	10
	# Tratamientos = 18; Máxima diferencia entre medias = 15%; DE = 5%		

Tabla 3.1. Cálculo del tamaño muestral con OriginPro: a. para la variable pruebas; b. para la variable composites. DE: Desviación estándar.

Fijados estos parámetros se obtiene un número mínimo de especímenes a elaborar de 8 por grupo. Añadiendo un 25% de muestra calculada previendo posibles pérdidas, el tamaño mínimo final es de 10 especímenes por grupo ($n=180$), situando a ambos tratamientos en una potencia teórica mayor del 95% (Tabla 3.1).

3.2. MATERIALES

3.2.1. COMPOSITES

Se estudiaron un total de 18 composites dentales (Tabla 3.2). De estos, 15 fueron composites comercializados como bulk-fill, siendo 9 composites fluidos/inyectables y 6 composites regulares/moldeables. También se incluyeron 3 composites convencionales, que servirán como control del proceso: 1 composite fluido y 2 moldeables.

Todos son composites fotopolimerizables a excepción de Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent) que tiene un proceso de curado dual. Las características principales para cada uno de estos materiales se encuentran resumidas en la tabla 3.2.

1. **Admira Fusion Flow** (Voco) fue el primer material fluido de base exclusivamente cerámica. Introdujo el concepto "Pure Silicate Technology", es decir los rellenos y la matriz de resina se basan exclusivamente en óxido de silicio y no contiene ningún monómero clásico según los fabricantes, sino basados en tecnología ORMOCER®. Según su ficha técnica, es inerte, altamente biocompatible y extremadamente estable en color. Su fácil pulido, así como una alta dureza superficial garantizan resultados duraderos y de alta calidad y es compatible con todos los adhesivos convencionales. Se recomienda su uso para aplicar bases de restauraciones de hasta 4 mm.
2. **Admira Fusion x-base** (Voco) es un material de restauración fluido bulk-fill nanohíbrido con tecnología ORMOCER®. Como el composite anterior, está basado completamente en óxido de silicio (tanto los rellenos como la matriz de resina). Según

el fabricante, al no contener monómeros clásicos, supone un bajo potencial alérgico y posee una gran biocompatibilidad. Se recomienda su uso para aplicar bases de restauraciones de hasta 4 mm.

3. **Fill-Up!™** (Coltene/Whaledent), es un compuesto bulk-fill de viscosidad media y curado dual. Su matriz está formada por monómeros tradicionales y TMPTMA. Según el fabricante es adecuado para técnica monobloque en sectores posteriores, requiriendo un único incremento, sin recubrimiento con composites convencional, para la obturación completa de cavidades de hasta 10 mm. La restauración polimeriza con tan sólo 5 s de exposición a la luz UV o 3 minutos en caso de optar por autopolimerización.
4. **Filtek™ Bulk Fill Flowable** (3M ESPE) es un composite fluido con una profundidad de polimerización de 4 mm. Según la casa comercial, este compuesto está diseñado para tener una baja contracción y bajo estrés de polimerización, mientras que la viscosidad fluida está diseñada para proporcionar una buena adaptación. Sus instrucciones indican que puede usarse como una capa base en restauraciones de Clase I y Clase II pero que debe cubrirse con 2 mm de composite convencional lo suficientemente fuerte como para soportar la carga oclusal, además de otros múltiples usos.
5. **G-ænial BULK Inyectable** (GC) es un compuesto bulk-fill inyectable nanoparticulado y de alta resistencia. Posee, según el fabricante, características de viscosidad, manipulación y adaptación ideales que permiten la obturación en un solo paso sin necesidad de recubrimiento con composite convencional. Su fórmula proporciona una alta resistencia a la flexión y al desgaste para una restauración duradera. Es altamente moldeable y fácil de manipular, pero proporciona una excelente adaptación a la cavidad para reducir la aparición de porosidades y burbujas de aire.
6. **everX Flow Bulk** (GC) es un composite bulk-fill fluido reforzado con fibras cortas, indicado para la sustitución de la dentina en restauraciones directas que debe utilizarse junto con un composite convencional como capa de esmalte. Según el fabricante, las

fibras refuerzan y aumentan la resistencia a la fractura. Su viscosidad le permite fluir y adaptarse perfectamente al suelo de la cavidad. Presenta una profundidad de polimerización de 5,5 mm.

7. **SureFil® SDR® Flow+ (Smart Dentin Replacement)** (Dentsply). SureFil® SDR® Flow fue el primer composite en ser comercializado (2009) que permitía la obturación en masa en un incremento de 4 mm. Es un composite fluido de baja viscosidad que necesita una capa de recubrimiento final. SureFil® SDR® Flow+ ofrece una nueva fórmula que cuenta con tres tonos adicionales (A1, A2 y A3) para ampliar el abanico de su uso y mayor resistencia al desgaste lo que permite obturar sin la necesidad de la capa de composite convencional final.
8. **Venus® Bulk Fill Flow** (Heraeus Kulzer) es un composite fluido con bajo estrés de contracción recomendado para restauraciones en dientes posteriores con la técnica de restauración en masa. Permite realizar fácilmente obturaciones de una única capa de hasta 4mm en restauraciones de Clase I y II sin necesidad de recubrimiento final.
9. **Xtra-Base** (Voco) es un composite bulk-fill fluido radiopaco para usar como capa base de relleno en masa en restauraciones posteriores. Se puede utilizar en capas de 4 mm de espesor y necesita una capa oclusal final de un mínimo de 2 mm de composite universal.
10. **Brilliant EverGlow® Flow** (Coltene/Whaledent) es un composite convencional híbrido submicrónico con alta proporción de relleno. Según el fabricante, es un material de consistencia suave y de gran resistencia a la abrasión y a la compresión. Además, debido a pulido y brillo excepcional está indicado en la restauración de zonas estéticas.
11. **Admira Fusion** (Voco) es un material bulk-fill moldeable que combina tecnología nanohíbrida y la tecnología ORMOCER®. Según sus especificaciones, se maneja de manera similar a los composites, sin embargo, este material a base de cerámica está

completamente libre de monómeros clásicos. Su uso de hasta 4 mm de espesor, requiere una capa de recubrimiento final con composite convencional.

12. **Admira Fusion x-tra** (Voco) también es un material bulk-fill moldeable a base de cerámica y de la tecnología nanohíbrida ORMOCER®. Como en el caso anterior, está indicado como base, de hasta 4 mm, para restauraciones de Clase I y II. Además, tanto la matriz como el relleno, están formados por óxido de silicio, lo que proporciona una mínima contracción de polimerización, un bajo estrés de contracción, mayor dureza superficial y estabilidad del color.
13. **Aura Bulk Fill** (SDI) es un compuesto nanohíbrido bulk-fill diseñado para la obturación de dientes posteriores en un solo incremento de hasta 4 mm. Su relleno de vidrio de ultra-alta densidad proporciona una alta resistencia permitiéndole soportar altas fuerzas de compresión al mismo tiempo que ofrece excelentes propiedades de manipulación y pulido.
14. **SonicFill™ 2** (Kerr). Ambos sistemas SonicFill combinan un composite fluido con un composite universal mediante el uso de una pieza de mano que permite la activación sónica y la obturación en masa permitiendo incrementos de hasta 5 mm. Como se muestra en las instrucciones del fabricante, SonicFill™ 2 presenta propiedades mecánicas mejoradas en comparación con SonicFill™, y se puede utilizar como único material de obturación, sin necesidad de añadir otro material como fondo de la cavidad ni como capa de recubrimiento.
15. **Tetric EvoCeram® Bulk Fill** (Ivoclar Vivadent) es un composite bulk-fill nanohíbrido moldeable para restauraciones directas en dientes posteriores. Contiene refuerzos de polimerización patentados y filtros de sensibilidad a la luz para una profundidad de polimerización más profunda con un tiempo de trabajo prolongado. Permite la obturación en incrementos de 4 mm sin necesidad de capa de recubrimiento.

16. **Xtra-Fill (Voco)** es un material de restauración bulk-fill moldeable fotopolimerizable para dientes posteriores. Tiene una profundidad de polimerización de 4mm, y un tiempo de curado de solo 10 segundos.
17. **Brilliant Everglow™ (Coltene Whaledent)** es un composite convencional híbrido submicrómico moldeable con características estéticas excepcionales debido a su capacidad de pulido y brillo duradero.
18. **Venus® Pearl (Heraeus Kulzer)** es un compuesto convencional nano-híbrido basado en uretano. Según el fabricante, ofrece bajo estrés de contracción y gran durabilidad con una consistencia adecuada que ofrece buenas propiedades de moldeo y pulido.

3.2.2. MOLDES CILÍNDRICOS

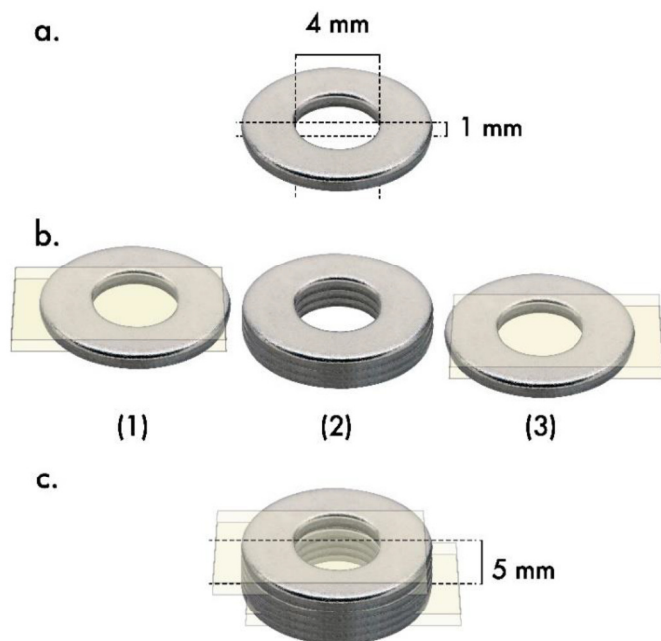


Figura 3.1. Confección de los moldes. *a.* Unidad básica de acero inoxidable. *b.* Partes de las que consta el molde: (1) y (3) con 1 mm de espesor y tiras transparentes de poliéster Mylar en la parte superior e inferior, y (2) de 3 mm de espesor. *c.* Molde final de 5 mm de espesor.

Para el presente estudio, se confeccionaron moldes individuales para cada espécimen a partir de arandelas metálicas de acero inoxidable de 1 mm de grosor y un orificio interno de 4 mm de diámetro (Figura 3.1.a). El molde cilíndrico estuvo formado por 3 partes. La parte superior (Figura 3.1.b.(1)) y la inferior (Figura 3.1.b.(3)) con 1 mm de espesor y tiras transparentes de poliéster

Mylar en la parte superior e inferior; y la parte central del molde, formada por 3 arandelas (Figura 3.1.b.(2)), obteniéndose un espesor de 3 mm. Los moldes finales que contuvieron el material tenían 5 mm de altura pudiéndose separar las distintas partes después de la polimerización para su estudio. Todas las partes, así como los moldes finales se examinaron y el espesor se verificó utilizando un calibrador digital (Mitutoyo, Mitutoyo Europe GmbH, Alemania).

3.2.3. LAMPARA DE POLIMERIZACIÓN

Se utilizó una unidad de fotopolimerización LED Bluephase 20i (Bluephase Style, 1200 mW/cm², Ivoclar Vivadent) (Figura 3.2).

Esta lámpara emite entre 430-490 nm. Su potencia es de 8 W y la irradiancia es de 1100 mW/cm² ± 10%. Incluye un radiómetro que permite la monitorización de su rendimiento. La lámpara está equipada con 3 programas permitiéndole trabajar a alta irradiancia: (a) HIP (*High power* -Alta potencia-): irradiancia de 1100 mW/cm² constante; se ajusta el tiempo de irradiación en intervalos de 10 s; (b) LOP (*low power* -Baja potencia-):

irradiancia de 65 mW/cm², baja intensidad constante durante 10 o 20 s; (c) SOF (*Soft Power* -Potencia suave-): en este programa, el dispositivo incrementa progresivamente su irradiancia. En este trabajo, únicamente se utilizó el programa HIP de irradiación constante. También se comprobó la irradiación de la lámpara con el radiómetro Bluephase Meter (Ivoclar Vivadent) cada 3 polimerizaciones.



Figura 3.2. Lámpara de polimerización Bluephase 20i (Ivoclar Vivadent) utilizada en el estudio.

MATERIAL	CASA COMERCIAL	LOTE	CODIGO	COLOR	OTROS
COMPOSITES BULK-FILL FLUIDOS					
Admira Fusion Flow	Voco. Cuxhaven. Alemania	1751330	AFF	A3	Ormocera Nanohíbrido
Admira Fusion x-base	Voco	1750087	AFXB	Universal	Ormocera
Fill-Up!™	Coltene/Whaledent, Langenau, Alemania	191924	FU	Universal	Dual. Viscosidad media.
Filtek™ Bulk Fill Flowable	3M ESPE, St Paul, Minnesota, EEUU	N903070	F	Universal	
G-ænial BULK Injectable	GC corporation. Tokio Japón	1810192	GA	A2	
everX Flow™ Bulk (EB031)	GC corporation	1810111G	GE	Universal	Refuerzo fibras cortas
SureFil® SDR® Flow+	Dentsply, Konstanz, Alemania	1710001052	SDR	Universal	
Venus® Bulk Fill Flow	Heraeus Kulzer, Wehrheim, Alemania	K010209	VBF	Universal	Nanohíbrido
Xtra-Base	Voco	1762325	XB	Universal	
COMPOSITES CONVENCIONALES FLUIDOS					
Brilliant EverGlow® Flow	Coltene/Whaledent	H33899	BF	○ A2	Híbrido submicrónico

Tabla 3.2.a. Características principales de los materiales estudiados.

MATERIAL	FI	MATRIZ	RELLENO		TIEMPO (s)
			COMPOSICIÓN	%P/%VOL	
COMPOSITES BULK-FILL FLUIDOS					
Admira Fusion Flow	n.i	Resina basada en ORMOCER®	Óxido de silicio (SiO ₂)	74%/n.i	20
Admira Fusion x-base	n.i	Resina basada en ORMOCER®	Óxido de silicio (SiO ₂), nanorrelleno de cerámica de vidrio	n.i	20
Fill-Up!™	n.i	TMPTMA, UDMA, BisGMA, TEGDMA	Peróxido de dibenzoilo, Peróxido de benzoilo, óxido de zinc	65/49	5 s o 3 min
Filtek™ Bulk Fill Flowable	n.i	BisGMA, bisEMA-6, UDMA, resinas de procrilato	Trifluoruro de iterbio(YbF ₃), circonio/sílice	64,5/42,5	20
G-ænial BULK Injectable	n.i	BisEMA, UDMA	Óxido de silicio (SiO ₂), vidrio de estroncio	81/n.i	20
everX Flow™ Bulk (EBO31)	n.i	BisEMA, TEGDMA, UDMA	Fibra de vidrio corta (200–300 µm y Ø7 µm), vidrio de bario	70/n.i	20
SureFil® SDR® Flow	CQ BHT	UDMA Modificado, TEGDMA, BisEMA	Vidrio de Ba-Al-F-B-Si, Vidrio de Sr-F-Si	68/45	20
Venus® Bulk Fill Flow	n.i	UDMA, BisEMA	Vidrio de Ba-Al-F-Si, Trifluoruro de iterbio (YbF ₃), Óxido de silicio (SiO ₂)	65/38	20
Xtra-Base	n.i	UDMA, BisEMA	Vidrio de Bario, Sílice pirógena	75/60(58)	10 20
COMPOSITES CONVENCIONALES FLUIDOS					
Brilliant Everglow®Flow	n.i	BisGMA, TEGDMA, metacrilatos	Vidrio de Bario, Sílice hidrofóbica amorfa silanizada, Oxido de zinc	60/37	20

Tabla 3.2.b. Características principales de los materiales estudiados. FI: Fotoiniciador; n.i: no información; TMPTMA: trimetacrilato de trimetilolpropano; UDMA: dimetacrilato de uretano; BisGMA: metacrilato de glicidilo de bisfenol-A; TEGDMA: dimetacrilato de trietilenglicol; BisEMA: dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado; BHT: hidroxitolueno butilado; %p: porcentaje en peso; %vol: porcentaje en volumen.

MATERIAL	CASA COMERCIAL	LOTE	CODIGO	COLOR	OTROS
COMPOSITES BULK-FILL MOLDEABLES					
Admira Fusion	Voco	1803271	AF	A1	Ormocera Nanohíbrido
Admira Fusion x-tra	Voco	1803702	AFX	Universal	Ormocera Nanohíbrido
Aura Bulk Fill	SDI, Victoria, Australia	171069	A	Universal	
SonicFill™ 2	Kerr, Orange, EEUU	6661312	SF	B1	Nanohíbrido Activación US
Tetric Evoceram® Bulk Fill	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	X52690	TE	IVA (A1-A2)	
Xtra-Fill	Voco	1705265	XF	Universal	
COMPOSITES CONVENCIONALES COMPACTOS					
Brilliant Everglow™	Coltene/Whaledent	H15198	B	A2	Híbrido submicrónico
Venus® Pearl	Heraeus Kulzer	K010049	VP	A3	Nanohíbrido

Tabla 3.2.a (cont) Características principales de los materiales estudiados. US: ultrasónica.

MATERIAL	FI	MATRIZ	RELLENO		TIEMPO (s)
			COMPOSICIÓN	%P/%VOL	
COMPOSITES BULK-FILL MOLDEABLES					
Admira Fusion	n.i	Dimetacrilatos aromáticos y alifáticos, polisiloxano funcionalizado con metacrilato	Vidrio de Ba-Al, Sílice pirógena	84/69	20
Admira Fusion x-tra	n.i	Cerámicas orgánicamente modificadas (ORMOCER®)	Óxido de silicio (SiO ₂)	84/n.i	20
Aura Bulk Fill	n.i	UDMA, BisEMA, BisGMA, TEGDMA	Sílice, Vidrio de bario silinado, partículas de vidrio de bario prepolimerizadas de ultra alta densidad	82/65	20
SonicFill™ 2	CQ	BisGMA, TEGDMA, BisEMA, SiMA	Óxido de silicio (SiO ₂)	81,3/66	10 20
Tetric Evoceram® Bulk Fill	CQ, EDMAB, Ivocerin	BisGMA, BisEMA, UDMA	Vidrio de Bario, Trifluoruro de iterbio (YbF ₃), Relleno prepolimerizado	81/61	10
Xtra-Fill	n.i	BisGMA, UDMA, TEGDMA	Vidrio de Bario, Sílice pirógena	86/70,1	10
COMPOSITES CONVENCIONALES COMPACTOS					
Brilliant Everglow™	n.i	BisGMA, TEGDMA, BisEMA, partículas prepolimerizadas	Vidrio, Nano-sílice, Sílice coloidal agregado y no agregado, Vidrio de bario	79/64	20
Venus® Pearl	n.i	TCD-DI-HEA, UDMA	Vidrio de Ba-Al-F-Si Relleno prepolimerizado de nanopartículas	80/59	20 40

Tabla 3.2.b (cont). Características principales de los materiales estudiados. **FI:** Fotoiniciador; **n.i:** No información; **UDMA:** dimetacrilato de uretano; **BisEMA:** dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado; **BisGMA:** metacrilato de glicidilo de bisfenol-A; **TEGDMA:** dimetacrilato de trietilenglicol; **SiMA:** Metacrilato de 3-bis (trimetilsililoxi) metilsililpropil glicerol; **CQ:** Camforquinona; **EDMAB:** Benzoato de etil P-dimetilamino; **TCD-DI-HEA:** monómero basado en uretano; **%p:** porcentaje en peso; **%vol:** porcentaje en volumen.

3.2.4. MOLINO DE BOLAS

Para el análisis FTIR, las muestras fueron pulverizada con un molino de bolas Mini-Mill Pulverissete 23 (Fritsch GmbH, Oberstein, Alemania).

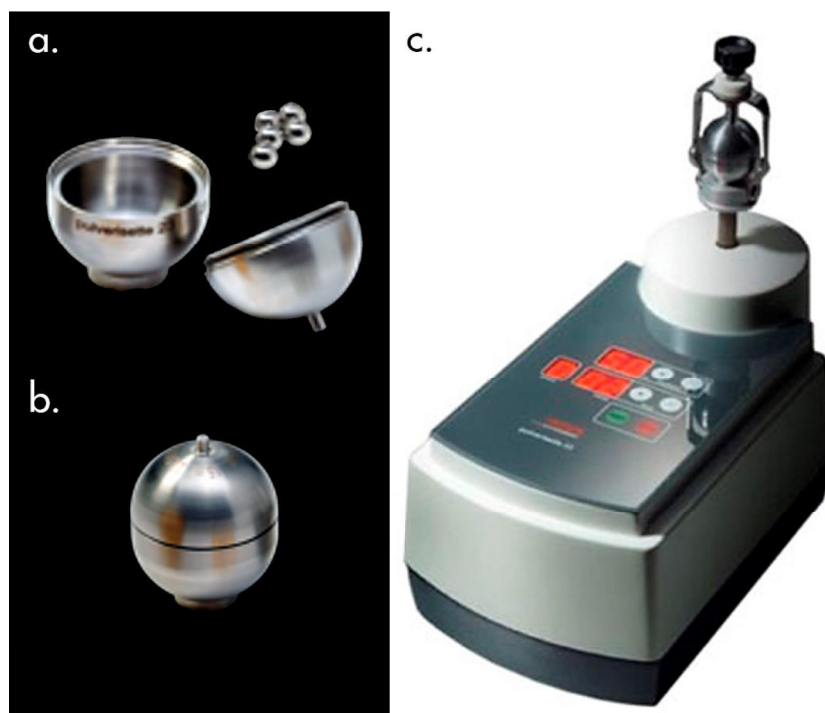


Figura 3.3. Molino de bolas. a. Recipiente de paredes esféricas de 10 ml y bolas de 10 mm de diámetro. b. Recipiente cerrado. c. Pulverissete 23 (Fritsch GmbH).

Este molino realiza movimientos oscilantes verticales a una velocidad ajustable de 900-3000 oscilaciones por minuto y una amplitud de movimiento de 9 mm y frecuencia de oscilación regulada de 15-50 Hz.

Se utilizó un recipiente con paredes interiores esféricas de 10 ml de acero inoxidable endurecido (hierro y cromo), con una capacidad útil de 1 ml; y cinco bolas de molienda del mismo material que el recipiente de 10 mm de diámetro. Las muestras fueron trituradas a través del impacto y fricción entre las bolas de molienda y la pared interior del recipiente.

3.2.5. MICROBALANZA

Las muestras se pesaron en una microbalanza Sartorius (Sartorius AG, Gotinga, Alemania) (Figura 3.4.a) con una capacidad de 0,1 a 40 mg y una precisión de 0,0001mg. Esta microbalanza cuenta con un sistema de protección contra corrientes de aire y se mantuvo sobre una placa antibalanceo para evitar fluctuaciones.

Las microbalanza posee un plato de pesaje de 5 cm de diámetro, y se utilizaron platillos de pesaje de aluminio desechables (Sartorius™ 6965542, Sartorius AG) del mismo tamaño para evitar la contaminación entre muestras.

3.2.6. PRENSA HIDRÁULICA

Para realizar las pastillas de FTIR se utilizó una prensa manual hidráulica de laboratorio Specac (Specac Ltd, Orpington, Reino Unido) con una configuración de carga de 20 toneladas y adaptada para realizar pastillas de KBr para analizarlas en FTIR. Posee protecciones de seguridad y válvulas de control de la presión ajustables.

También se utilizaron moldes de acero inoxidable para la preparación de pastillas al vacío (Figura 3.4.b)

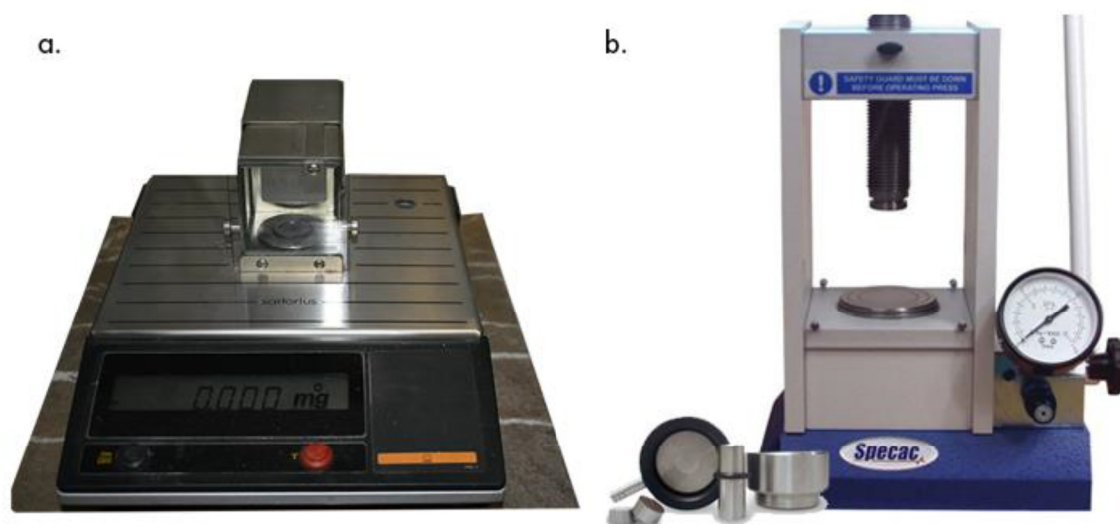


Figura 3.4. a. Microbalanza Sartorius (Sartorius AG) sobre mesa antibalanceo. b. Moldes para la preparación de pastillas de infrarrojos y prensa hidráulica Specac (Specac Ltd.).

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS.....	xix
RESUMEN.....	xxvii

CAPÍTULO 1 : INTRODUCCIÓN

1.1. COMPOSITES	3
1.1.1. COMPOSICIÓN	5
1.1.1.1. Matriz o fase orgánica	6
1.1.1.1.1. Composición	6
1.1.1.1.2. Reacción de polimerización.....	9
1.1.1.1.3. Iniciadores	11
1.1.1.1.4. Unidades de fotopolimerización	13
1.1.1.2. Rellenos.....	16
1.1.2. CLASIFICACIÓN.....	18
1.1.2.1. Clasificación basada en el tamaño del relleno.....	18
1.1.2.2. Clasificación basada en la consistencia	22
1.1.2.3. Clasificación basada en la técnica de colocación	24
1.1.2.3.1. Composites convencionales aplicados incrementalmente.....	24
1.1.2.3.2. Composites de obturación en bloque, en masa o bulk-fill	26
1.1.3. PROPIEDADES	32
1.1.3.1. Propiedades relacionadas con la polimerización	32
1.1.3.1.1. Grado de conversión y características de la red de polímeros	32
1.1.3.1.2. Profundidad de polimerización	37
1.1.3.1.3. Contracción de polimerización	40
1.1.3.1.4. Estrategias para controlar la dinámica de polimerización	45
<u>Alteración de la técnica de fotopolimerización</u>	<u>45</u>



<i>Desarrollo de nuevos sistemas de monómeros</i>	46
a. Polimerización de apertura de anillo.....	46
b. Sistemas de monómeros de alto peso molecular	49
<i>Moduladores de la polimerización</i>	55
1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ. GRADO DE CONVERSIÓN...	56
1.2.1. MÉTODOS PARA DETERMINAR EL GRADO DE CONVERSIÓN	58
1.2.2. ESPECTROSCOPIA	58
1.2.2.1. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	59
1.2.2.1.1. Principios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	62
1.2.2.1.2. Componentes básicos de un espectrómetro	63
1.2.2.1.3. Transmisión FTIR.....	66
1.2.2.1.4. Reflectancia total atenuada (ATR).....	67
1.2.2.2. <i>Espectroscopía Raman</i>	68
1.2.2.2.1. Principios del efecto Raman	68
1.2.2.2.2. <i>Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)</i>	71
1.2.2.2.3. Componentes de un Raman	71
1.2.2.3. <i>FTIR vs. Raman</i>	71
1.2.2. DETERMINACIÓN DEL GC A PARTIR DE UN ESPECTRO	75
1.3. GRADO DE CONVERSIÓN EN COMPOSITOS BULK-FILL.....	76

CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. JUSTIFICACIÓN.....	87
2.2. HIPÓTESIS	89
2.3. OBJETIVOS	89
2.3.1. Objetivo general	89
2.3.2. Objetivos específicos.....	90



CAPÍTULO 3: MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. TAMAÑO MUESTRAL Y ANÁLISIS DE POTENCIA.....	95
3.2. MATERIALES.....	96
3.2.1. COMPOSITES	96
3.2.2. MOLDES CILÍNDRICOS.....	100
3.2.3. LÁMPARA DE POLIMERIZACIÓN.....	101
3.2.4. MOLINO DE BOLAS	106
3.2.5. MICROBALANZA.....	107
3.2.6. PRENSA HIDRÁULICA	107
3.3. PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES	108
3.4. ANÁLISIS <i>IN VITRO</i>	110
3.4.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-RAMAN)	111
3.4.2. REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (ATR-FTIR).	112
3.4.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	114
3.5. ANÁLISIS ESPECTRAL.....	115
3.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	117

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	121
4.1.1. COMPARACIÓN EN SUPERFICIE	121
4.1.1.1. Comparación de GC calculado a través de áreas en superficie del <i>composite</i>	123
4.1.1.2. Comparación del GC calculado a través de amplitudes en superficie del <i>composite</i>	124

4.1.2. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD	128
4.1.2.1. <i>Comparación de GC calculado a través de áreas en profundidad</i>	128
4.1.2.2. <i>Comparación del GC calculado a través de amplitudes en profundidad</i>	130
4.2. COMPARACIÓN ENTRE MODOS DE PROCESAMIENTO DEL ESPECTRO: AREA Y AMPLITUD	134
4.2.1. COMPARACIÓN CON FT-RAMAN.....	134
4.2.2. COMPARACIÓN CON ATR-FTIR.....	136
4.2.3. COMPARACIÓN CON FTIR	138
4.3. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD	140
4.3.1. COMPARACIÓN EN ÁREAS INTEGRADAS	141
4.3.2. COMPARACIÓN EN AMPLITUDES.....	143
4.4. COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES COMPOSITES	146
4.4.1. COMPARACIÓN EN FT-RAMAN.....	146
4.4.1.1. <i>Comparación de GC calculado a través de áreas</i>	146
4.4.1.1.1. En superficie.....	147
4.4.1.1.2. En profundidad	149
4.4.1.2. <i>Comparación de GC calculado a través de amplitudes</i>	151
4.4.1.2.1. En superficie.....	151
4.4.1.2.2. En profundidad	154
4.4.2. COMPARACIÓN EN ATR-FTIR	156
4.4.2.1. <i>Comparación de GC calculado a través de áreas</i>	156
4.4.2.1.1. En superficie.....	157
4.4.2.1.2. En profundidad	158
4.4.2.2. <i>Comparación de GC calculado a través de amplitudes</i>	160
4.4.2.2.1. En superficie.....	160
4.4.2.2.2. En profundidad	163
4.4.3. COMPARACIÓN EN FTIR.....	165
4.4.3.1. <i>Comparación de GC calculado a través de áreas</i>	165
4.4.3.1.1. En superficie.....	166
4.4.3.1.2. En profundidad	168
4.4.3.2. <i>Comparación de GC calculado a través de amplitudes</i>	169
4.4.3.2.1. En superficie.....	170

4.4.3.2.2. En profundidad	172
---------------------------------	-----

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN

5.1. METODOLOGÍA Y VALIDEZ INTERNA	179
--	-----

5.2. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	182
--	-----

5.3. COMPARACIÓN ENTRE MODOS DE PROCESAMIENTO DEL ESPECTRO: ÁREA Y AMPLITUD	187
--	-----

5.4. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD	189
---------------------------------------	-----

5.5. COMPARACIÓN ENTRE COMPOSITES	194
---	-----

5.6. C ONCLUSIONES	204
---------------------------------	-----

REFERENCIAS	207
-------------------	-----

ANEXO	235
-------------	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

%p	Porcentaje en peso
%vol	Porcentaje en volumen
A	Aura Bulk Fill (Composite bulk-fill moldeable)
AF	Admira Fusion (Composite bulk-fill moldeable)
AFF	Admira Fusion Flow (Composite bulk-fill fluido)
AFX	Admira Fusión x-tra (Composite bulk-fill moldeable)
AFXB	Admira Fusion x-base (Composite bulk-fill fluido)
ATR	Reflectancia total atenuada
ATR-FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada
B	Brilliant Everglow™ (Composite convencional moldeable)
BAPO	Óxido de bis-acilfosfina
BHT	Hidroxitolueno butilado
BisEMA o EBPDMA	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado
BisGMA	Metacrilato de glicidilo de bisfenol-A
BF	Brilliant Everglow™ Flow (Composite convencional fluido)
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CQ	Camforquinona
DADMA	Monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímero
DE	Desviación estándar
DEGDMA	Dimetacrilato de dietilenglicol
DMAEMA	Metacrilato de dimetilaminoetilo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido

DTA	Análisis térmico diferencial
E	Energía de los fotones emitidos.
E ₀	Energía del fotón incidente
EDMAB	Benzoato de etil P-dimetilamino
EGDMA	Dimetacrilato de etilenglicol
EPR	Resonancia paramagnética electrónica
F	Filtek™ Bulk Fill Flowable (Composite bulk-fill fluido)
FI	Fotoiniciador
FT	Transformada de Fourier
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FT-Raman	Espectroscopía Raman por transformada de Fourier
FU	Fill-Up!™ (Composite bulk-fill fluido)
GA	G-aenial BULK Injectable (Composite bulk-fill fluido)
GC	Grado de conversión
GE	everX Flow™ Bulk (Composite bulk-fill fluido)
HIP	<i>High power</i> (Alta potencia)
IR	Espectroscopía infrarroja
ISO	Organización Internacional de Normalización
Ivocerin	Dibenzoil germanio
LED	Láseres de iones de argón y diodos emisores de luz
LOP	<i>Low power</i> (Baja potencia)
Lucerin-TPO	Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina
MAPO	Óxido de mono-acilfosfina
MMA	Monometilmetacrilato o metacrilato de metilo
MPS o MPTMS	3-metacriloxipropil trimetoxisilano
ND	Densidad neutra

n.i	No información
OMS	Organización Mundial de la Salud
Ormocera	CERAmicas Orgánicamente Modificadas
PAC	Lámparas de arco de plasma
PMMA	Polimetilmetacrilato
PPD	Fenilpropanodiona
QTH	Bombillas halógenas de cuarzo-tungsteno
RMN	Resonancia magnética nuclear
SDR	Surefil® SDR® Flow+ (Composite bulk-fill fluido)
SF	SonicFill™ 2 (Composite bulk-fill moldeable)
SiMA	Metacrilato de 3-bis (trimetilsililoxi) metilsililpropil glicerol
SOF	<i>Soft Power</i> (Potencia suave)
TCD-DI-HEA	Bis-(acrililoximetil) triciclo (5.2.1.0.sup.2,6) decano
TE	Tetric Evoceram® Bulk Fill (Composite bulk-fill moldeable)
TEEGDMA	Dimetacrilato de tetraetilenglicol
TEGDMA	Dimetacrilato de trietilenglicol
TMPTMA	Trimetacrilato de trimetilolpropano
u.a	Unidades arbitrarias
UDMA	Dimetacrilato de uretano
UDMS	Silano de dimetacrilato de uretano
UV	Ultravioleta
US	Ultrasónico
V	Venus® Bulk Fill (Composite bulk-fill fluido)
VP	Venus® Pearl (Composite convencional moldeable)
XB	Xtra-Base (Composite bulk-fill fluido)
XF	Xtra-Fill (Composite bulk-fill moldeable)

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Componentes principales de un composite dental	5
Figura 1.2. Monómeros de uso común en composites dentales.....	8
Figura 1.3. Representación esquemática de los 3 pasos de la reacción de fotopolimerización	12
Figura 1.4. a. Estructura química de una molécula de 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPTMS). b. Silanización de partículas de sílice con MPTMS. c. Distribución de la matriz orgánica en el caso de las partículas de sílice no silanizadas (izq.) y silanizadas (drcha.). Adaptado de Aydınoglu & Yoruç (2017) con modificaciones.....	17
Figura 1.5. Clasificación de los composites de acuerdo al tamaño del relleno y su distribución	19
Figura 1.6. Técnicas incrementales. Técnicas paralelas (a. gingivo-oclusal, y b. buco-lingual) y técnica oblicua (c)	26
Figura 1.7. Opciones de obturación utilizando composites bulk-fill. a. Composite bulk-fill utilizado como base (rosa) con una capa de recubrimiento de composite convencional (azul). b. Obturación en masa con composite bulk-fill. c. Composite bulk-fill aplicado sobre una base de composite convencional (amarillo).....	28
Figura 1.8. Red de polímeros: a. con baja densidad de entrecruzamientos; b. con alta densidad de entrecruzamientos	36

Figura 1.9. Diagrama que representa la contracción de polimerización de dos monómeros: metilmetacrilato y BisGMA	40
Figura 1.10. Principales problemas asociados a la contracción y al estrés de polimerización	42
Figura 1.11. Factor C. Relación entre preparaciones rectangulares y las preparaciones cavitarias estándar. Adaptado de Feilzer <i>et al.</i> (1987) con modificaciones	44
Figura 1.12. Representación esquemática de la polimerización y la contracción (línea roja) de la cadena de metacrilato (a) y de la polimerización en apertura de anillo del silorano..	47
Figura 1.13. Estructura química de un monómero de silorano.....	49
Figura 1.14. Nuevos monómeros de alto peso molecular. a. Monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímero (DADMA); b. Bis- (acrililoximetil) triciclo (5.2.1.0.sup.2,6) decano (TCD-DI-HEA); c. Trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA); d. Dimetacrilato de uretano modificado con la incorporación de la molécula DuPont (DX-511)	51
Figura 1.15. Esquema que ejemplifica la condensación de silano para preparar una macromolécula orgánico-inorgánica, donde la funcionalidad disponible para la polimerización puede ser metacrilato, vinilciclopropano u otros grupos orgánicos polimerizables. UDMS: silano de dimetacrilato de uretano	54
Figura 1.16. Sistema modulador de la contracción de polimerización	56
Figura 1.17. Modos principales de vibración: a. Tensión (simétrica y asimétrica); b. Flexión: Tijera, balanceo, cabeceo y torsión.....	60
Figura 1.18. a. Interconversión del dominio de tiempo en dominio de frecuencia. b. Interferograma de ondas combinadas y sus frecuencias.	61
Figura 1.19. Componentes básicos de un espectrómetro FTIR. IR: infrarrojo	64
Figura 1.20. Muestra en contacto con el cristal de diamante del ATR.....	67

Figura 1.21. Interacción de la radiación de alta energía con la nube de electrones de los enlaces dentro de una molécula. E_0 : energía del fotón incidente; E : energía de los fotones emitidos.....	69
Figura 1.22. Esquema de los componentes de FT-Raman. CCD: dispositivo de carga acoplada. IR: infrarrojo; ND: densidad neutra.....	72
Figura 1.23. Grado de conversión obtenidos de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas	83

Figura 3.1. Confección de los moldes. a. Unidad básica de acero inoxidable. b. Partes de las que consta el molde: (1) y (3) con 1 mm de espesor y tiras transparentes de poliéster Mylar en la parte superior e inferior, y (2) de 3 mm de espesor. c. Molde final de 5 mm de espesor	100
Figura 3.2. Lámpara de polimerización Bluephase 20i utilizada en el estudio	101
Figura 3.3. Molino de bolas. a. Recipiente de paredes esféricas de 10 ml y bolas de 10 mm de diámetro. b. Recipiente cerrado. c. Pulverisette 23.....	106
Figura 3.4. a. Microbalanza Sartorius sobre mesa antibalaceo. b. Moldes para la preparación de pastillas de infrarrojos y prensa hidráulica Specac	107
Figura 3.5. a. Composites utilizados en el estudio. b. Secuencia de colocación de los composites y polimerización.....	109
Figura 3.6. Secuencia de análisis de los especímenes.....	110
Figura 3.7. Espectrómetro Raman JASCO NRS-5100.....	111
Figura 3.8. Espectrómetro FTIR JASCO 6200 con módulo ATR Pro ONE.....	112
Figura 3.9. Proceso para la obtención de la pastilla de IR. a. Desmolde del disco de composite. b. Mortero de bolas con disco de composite. c. Molienda de la sección de composite en el molino de bolas. d. Homogeneización en mortero de Ágata. e. Polvo procedente del disco de	

composite. f. Proceso de pesado del polvo en el plato de la balanza de precisión. g. 2 mg de composite (izq.) y 95 mg KBr (drcha.). h. Mezcla y homogeneización de ambos polvos. i. Molde para la preparación de la pastilla de infrarrojos. j. Prensa hidráulica durante la preparación de la pastilla. k. pastilla de IR. l. Pastilla de IR en soporte para FTIR 113

Figura 3.10. Espectrómetro FTIR JASCO 6200..... 114

Figura 3.11. Picos seleccionados para el cálculo del grado de conversión. u.a: Unidades arbitrarias..... 115

Figura 3.12. Ajuste de curvas para un espectro promedio de compuestos bulk-fill. Se calcularon el área y la amplitud de los dos picos de referencia: 1607 cm^{-1} (doble enlace de carbono aromático, estándar interno, C=C) y 1637 cm^{-1} (metacrilato C=C). u.a: Unidades arbitrarias..... 116

Figura 4.1. Mapas de superposición de GC obtenidos en las distintas pruebas en superficie (0 mm) (a y b) y a 4 mm (c y d) para el estudio de los espectros a través de las áreas integradas (a y c) o las amplitudes (b y d)..... 122

Figura 4.2. Gráfico de barras que representa el grado de conversión (%) en FT-Raman calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (izq.) y a los 4 mm de profundidad (drcha.) de los diferentes composites estudiados. 135

Figura 4.3. Gráfico de barras que representa el grado de conversión (%) en ATR-FTIR calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (izq.) y a los 4 mm de profundidad (drcha.) de los diferentes composites estudiados. 137

Figura 4.4. Gráfico de barras que representa el grado de conversión (%) en FTIR calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (Izq.) y a los 4 mm de profundidad (Drcha.) de los diferentes composites estudiados 139

Figura 4.5. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de las áreas integradas en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill fluidos estudiados.....	141
Figura 4.6. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de las áreas integradas en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables y los composites convencionales estudiados	142
Figura 4.7. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de la amplitud en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill fluidos estudiados.....	144
Figura 4.8. Grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de la amplitud en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables y los composites convencionales estudiados.....	145
Figura 4.9. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FT-Raman en superficie. ..	147
Figura 4.10. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FT-Raman a los 4 mm	150
Figura 4.11. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FT-Raman en superficie.	153
Figura 4.12. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FT-Raman a los 4 mm	155
Figura 4.13. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con ATR-FTIR en superficie.....	157
Figura 4.14. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con ATR-FTIR a los 4 mm	159

Figura 4.15. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con ATR-FTIR en superficie. 162

Figura 4.16. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con ATR-FTIR a los 4 mm 163

Figura 4.17. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FTIR en superficie. 166

Figura 4.18. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FTIR a los 4 mm 168

Figura 4.19. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FTIR en superficie. 171

Figura 4.20. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FTIR a los 4 mm 173

Figura 5.1. Grado de conversión obtenidos de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas en comparación con los resultados obtenidos en este estudio a través de las áreas integradas (iconos negros) o a través de las amplitudes (iconos negros con borde rojo) 199

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Estudios seleccionados que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante técnicas espectroscópicas.78-81

Tabla 3.1. Cálculo del tamaño muestral con OriginPro. a. Para la variable pruebas; b. para la variable composites..... 95

Tabla 3.2. a y b. Características principales de los materiales estudiado	102-105
---	---------

Tabla 4.1. Grado de conversión (media (desviación estándar)) obtenidos para área relativa o amplitud por FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR en superficie (0 mm).....	126
--	-----

Tabla 4.2. Grado de conversión (media (desviación estándar)) obtenidos para área relativa o amplitud por FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR a los 4 mm	132
---	-----

Tabla 4.3. Diferencias entre los distintos composites analizados con FT-Raman, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	146
--	-----

Tabla 4.4. Diferencias entre los distintos composites analizados con FT-Raman, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	152
--	-----

Tabla 4.5. Diferencias entre los distintos composites analizados con ATR-FTIR, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	156
--	-----

Tabla 4.6. Diferencias entre los distintos composites analizados con ATR-FTIR, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	161
--	-----

Tabla 4.7. Diferencias entre los distintos composites analizados con FTIR, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	165
--	-----

Tabla 4.8. Diferencias entre los distintos composites analizados con FTIR, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	170
--	-----

Tabla 4.9. Resultados y significaciones generales.....	175
--	-----

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

Los composites se encuentran entre los materiales restauradores directos más utilizados en Odontología (Sadowsky 2006; Kwon *et al.* 2012). Estos materiales reemplazan los tejidos dentales y tienen la capacidad de unirse a la estructura dental, además, sus indicaciones se han ampliando debido a la mejora de propiedades como la biocompatibilidad, la estética y la no toxicidad en comparación con otros materiales de restauración; y han demostrado buenas características físicas, mecánicas, térmicas y tribológicas (Yadav y Kumar 2019).

Al abordar la limitada profundidad de polimerización de los composites convencionales, los avances en la tecnología en términos de nuevos monómeros, translucidez, sistemas iniciadores y tecnología de relleno, así como la necesidad de una verdadera alternativa a la amalgama (Fisher *et al.* 2018), han llevado a la comercialización de una nueva clase de composites conocidos como "materiales de obturación en bloque, en masa o composites bulk-fill" (Garoushi *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014). Según los fabricantes, estos materiales polimerizan adecuadamente cuando se colocan en incrementos de hasta 4-5 mm de espesor, mientras se mantiene una baja tensión de contracción de polimerización.

El grado de conversión (GC) es una característica clave en el estudio de los composites dentales, ya que afecta a las propiedades tanto físico-químicas como mecánicas del polímero, así como a su biocompatibilidad (Fronza *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015). Este parámetro representa el porcentaje de dobles enlaces de carbono sin reaccionar C=C en el material polimerizado en relación con el material sin polimerizar (Shin *et al.* 1993). Diferentes técnicas

espectroscópicas vibratorias como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y la espectroscopia Raman (FT-Raman) han sido utilizadas para detectar y analizar las características de la composición estructural y química en diversos materiales. Sin embargo, FT-Raman, FTIR y ATR-FTIR son técnicas espectroscópicas complementarias y dependen de diferentes reglas de selección y propiedades de polarización (Ferracane y Greener 1984; Tarumi *et al.* 1999; Par *et al.* 2015). El grado de conversión parece variar para materiales y procedimientos técnicos similares dependiendo de la preparación de muestras (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000), el método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Rueggeberg *et al.* 1990; Khalil *et al.* 2007).

El objetivo general de esta tesis es determinar la influencia de la técnica espectroscópica (FTIR, ATR-FTIR y FT-Raman), la metodología utilizada para el análisis espectrométrico (área o amplitud), el tipo de material (bulk-fill o convencional) y su consistencia (fluido o moldeable) y la profundidad (superficie (0 mm) y 4 mm) en los valores de grado de conversión de los diferentes composites.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se analizaron 18 composites dentales. Entre ellos, se analizaron 15 composites bulk-fill siendo 9 composites fluidos/inyectables (Admira Fusion Flow (Voco), Admira Fusion x-base (Voco), Fill-Up!TM (Coltene/Whaledent), FiltekTM Bulk Fill Flowable (3M ESPE), G-ænial BULK Inyectable (GC), everX Flow Bulk (CG), Surefil[®] SDR[®] Flow+ (Dentsply), Venus [®] Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Xtra-Base (Voco)) y 6 composites regulares/moldeables (Admira Fusion (Voco), Admira Fusion x-tra (Voco), Aura Bulk Fill (SDI), SonicFillTM 2 (Kerr), Tetric EvoCeram[®]

Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) y Xtra-Fill (Voco)). También se analizaron 3 composites convencionales: Brilliant EverGlow® Flow (Coltene/Whaledent), Brilliant Everglow™ (Coltene/Whaledent) y Venus® Pearl (Heraeus Kulzer).

Se confeccionaron diez moldes de cada composite de 4 mm de diámetro y 5 mm de altura separables en cada milímetro; y se fotopolimerizaron según lo especificado por el fabricante. Para cada molde, las rodajas correspondientes a 0 mm (superficie) y 4 mm de profundidad se analizaron mediante las diferentes técnicas espectroscópicas: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR.

Estas capas se analizaron con ATR-FTIR y FT-Raman. Posteriormente, se pulverizaron y 2 mg del polvo obtenido fue mezclado con 95 mg de bromuro potásico (KBr) para obtener discos bajo presión que se analizaron con FTIR. También se analizaron cinco muestras de cada material sin polimerizar. Se registraron tres espectros de cada parte del molde y de cada muestra del material sin polimerizar con cada una de las técnicas espectroscópicas.

Para el análisis FT-Raman, los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro Raman JASCO NRS-5100 (Jasco Inc., Maryland, EEUU), utilizando un láser de diodo rojo de 785 nm mantenido a 500 mW. Los espectros se adquirieron entre 1500-1750 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} , tiempo de exposición de 10 segundos con 10 acumulaciones.

Para el análisis ATR-FTIR, las muestras se analizaron con el espectrómetro FTIR JASCO 6200 (Jasco Inc.) equipado con un accesorio ATR con punta de diamante (ATR Pro ONE, Jasco Inc.). Todos los espectros fueron adquiridos entre 600 y 4000 cm^{-1} , con una resolución espectral de 1 cm^{-1} y tiempo de adquisición de 10 segundos con 10 acumulaciones.

Los datos espectrales de FTIR se recogieron con un espectrómetro FTIR JASCO 6200 (Jasco Inc.) con un soporte de transmisión acoplado. Los espectros se adquirieron en el modo de transmisión entre 600 y 4000 cm^{-1} , a una resolución de 1 cm^{-1} en 1024 escaneos.

Se utilizó una técnica estándar para estudiar todos los espectros en todas las pruebas. Se consideraron dos picos para el cálculo del GC: 1637 cm^{-1} (metacrilato, C=C) y 1607 cm^{-1} (doble enlace de carbono aromático, estándar interno, C=C). Para los composites basados en tecnología ORMOCER®, se consideró el pico de referencia a 1584 cm^{-1} (C=C), propuesto por varios autores utilizando diferentes análisis espectroscópicos vibracionales (Halvorson *et al.* 2003). Para SDR el pico estándar se consideró a 1600 cm^{-1} de acuerdo a la bibliografía previa, debido a la ausencia de C=C aromáticos en su estructura (Alshali *et al.* 2013; Marovic *et al.* 2015; Yu *et al.* 2017). Asimismo, se obtuvo el área y la amplitud de los picos de referencia para calcular el grado de conversión a 0 y 4 mm de profundidad.

Se calcularon las medias y desviaciones estándar y la normalidad de las variables fue comprobada mediante el test de Shapiro-Wilk. Las comparaciones por parejas (0 y 4 mm; Área y Amplitud) entre los especímenes se realizaron con el test T-Student.

En el caso de las variables con más de una categoría (técnicas espectroscópicas y materiales) se utilizó el análisis de la varianza (ANOVA) de un factor. También se analizaron interacciones entre factores y se correlacionaron variables mediante el test de Pearson. Se estableció un nivel de significación de $p < 0,05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ATR-FTIR logró valores de GC significativamente más altos que las otras pruebas espectroscópicas. Además, FT-Raman también obtuvo resultados de conversión significativamente más altos que FTIR. Estos resultados fueron coherentes tanto al analizar los datos en conjunto, como al dividir los datos dependiendo de la profundidad estudiada. Los valores significativamente mayores obtenidos por ATR-FTIR y FT-Raman en comparación con FTIR se podrían atribuir, en parte, a la preparación de la muestra, ya que ATR-FTIR y FT-Raman

son técnicas superficiales que no requieren preparación, pero para la preparación de la pastilla de FTIR es necesaria la pulverización de una parte de material. Se utilizó el disco correspondiente a la profundidad de polimerización 0-1 mm y 4-5 mm, por lo que el espectro obtenido es representativo de esos milímetros y no sólo de la superficie como en el caso de los espectros obtenidos con las otras técnicas. Además, a pesar de que la señal para enlaces alifáticos y aromáticos C=C es constante en la espectroscopía IR y Raman, las bandas Raman de enlaces dobles y triples tienden a ser mucho más fuertes que las del IR (Siesler 2012).

Analizando el método espectroscópico, el cálculo del grado de conversión a través del área integrada de los picos logró valores más altos, en conjunto, que al estudiar el grado de conversión a través de la amplitud. Además, el uso de área o amplitud tuvo un impacto diferente dependiendo de los métodos espectroscópicos aplicados: FT-Raman o espectroscopía infrarroja (FTIR y ATR-FTIR). FT-Raman no mostró diferencias estadísticamente significativas entre los dos métodos en el cálculo del GC, pero en profundidad mostró valores GC mayores utilizando la amplitud frente a las relaciones de áreas para los composites bulk-fill fluidos y lo opuesto para los bulk-fill moldeables. Los métodos infrarrojos produjeron mayores valores de GC al utilizar las relaciones de áreas integradas frente a las relaciones de amplitudes, en superficie y en profundidad. La única excepción fueron los composites bulk-fill fluidos, en los que tanto utilizando ATR-FTIR como FTIR, a 0 y a 4 mm, no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los dos métodos de cálculo.

Rueggeberg *et al.* (1990) concluyó que al usar un método apropiado de sustracción de la línea base, no se obtendrían diferencias significativas en el grado de conversión entre la relación de amplitudes o la relación de las áreas integradas de los picos, en cambio, otros trabajos han atribuido la posible variación del cálculo del GC a la influencia del material, a los procedimientos técnicos durante la preparación de la muestra (Ferracane y Greener 1984;

Park 1996; Silikas *et al.* 2000) y al método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Khalil *et al.* 2007). Pianelli *et al.* (1999) observó que el GC calculado usando la relación de área integradas parecía más débil que el obtenido usando la relación de amplitudes con o sin deconvolución, atribuyendo estos resultados a un cambio en un pico cercano ($C=O$; 1715 cm^{-1}) a los picos utilizados para el cálculo del GC tras la polimerización. Este cambio influiría en la localización y ajuste de la línea base, ejerciendo una influencia más marcada en el cálculo del grado de conversión a través de las áreas. Por otro lado, Khalil *et al.* (2007) también usando la espectroscopía FT-Raman informó de lo contrario y obtuvo un mayor GC al estudiar la relación de las áreas. A pesar de que ambos parámetros son utilizados para calcular el grado de conversión, en composites bulk-fill está más extendido el uso de las amplitudes, probablemente por su mayor facilidad de cálculo.

Un grado de conversión mejorado en profundidad es el parámetro clave en esta nueva clase de composites. En el conjunto de los datos no se encontraron diferencias significativas entre el GC en superficie y en profundidad en los composites bulk-fill en contraposición a los composites convencionales, en los que el GC fue significativamente menor en profundidad con las tres técnicas.

ATR-FTIR es el método más utilizado para estudiar el GC de los composites bulk-fill. En nuestro caso, obtuvimos un aumento significativo del GC para Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Xtra-Base (Voco) y un aumento no significativo para Admira Fusión x-base (Voco), Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent), Filtek™ Bulk Fill (3M ESPE) y everX Flow™ Bulk (GC) en profundidad (4 mm) con respecto a la superficie (0 mm) considerando las mediciones FT-Raman; sin embargo, Xtra-Base mostró una tendencia contraria al estudiarlo con ATR-FTIR y FTIR.

En el caso de Venus® Bulk Fill Flow, Marovic *et al.* (2014) y Zorzin *et al.* (2015) encontraron valores superiores en profundidad: de 66,8 a 78,8% y 73,45 a 80,07% respectivamente. Para Xtra-Base, Marovic *et al.* (2014) también encontró valores de GC superiores en profundidad, 67,5%, que en superficie (59,2%). Este autor propuso, además, que el aumento del GC en profundidad con respecto a la superficie se podría deber a la formación de calor debido a la naturaleza exotérmica de la polimerización en masa, dando lugar a un aumento del GC en partes más profundas de una muestra voluminosa, principalmente en compuestos con menor contenido de relleno. Este hecho podría explicar el comportamiento diferente de Venus® Bulk Fill Flow con 65% en peso de relleno (38% en volumen) y Xtra-Base con 75% en peso (58% en volumen) al estudiarlos con ATR-FTIR. Así, el aumento del contenido de relleno reduciría el GC (Halvorson *et al.* 2003). Otros estudios muestran una disminución del GC en profundidad tanto para Venus® Bulk Fill Flow (Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Jain *et al.* 2018) como para Xtra-Base (Papadogiannis *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Lempel *et al.* 2016; Nascimento *et al.* 2018).

Desde un punto de vista clínico, el grado de conversión es uno de los elementos a tener en cuenta al elegir un material restaurador. En este estudio, y de acuerdo con otros autores, el grado de conversión de los composites bulk-fill fue fuertemente dependiente del material (Czasch e Ilie 2013; Ilie *et al.* 2013; Bucuta e Ilie 2014; Marovic *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Li *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015; Garoushi *et al.* 2016).

Centrándose en los materiales individuales, es difícil distinguir las posibles interacciones entre la composición, el método de espectroscopía y análisis en del grado de conversión. No hay consenso sobre los requisitos mínimos de %GC de los materiales restauradores basados en resina, sin embargo, se ha propuesto que una conversión de al menos el 55% es deseable

para un correcto rendimiento mecánico y una adecuada biocompatibilidad (Ferracane *et al.* 1997; Papadogiannis *et al.* 2015).

De acuerdo a este criterio, en nuestro estudio, utilizando FTIR como técnica espectroscópica para calcular el GC, dos composites bulk-fill fluidos no serían clínicamente aceptables; y solo el uso de un composite bulk-fill moldeable sería clínicamente aceptable. Usando FT-Raman, el GC a 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables varía del 42 al 60%; esto disuadiría al clínico de su aplicación, sin embargo, los resultados de estos mismos composites analizados con ATR-FTIR los harían altamente recomendables, con valores de GC que variarían del 60 al 80%.

Por otra parte, utilizando cualquier técnica y modo de procesamiento, ningún composite convencional sería recomendable para su uso en capas de 4 mm de profundidad.

CONCLUSIONES

El método de espectroscopía vibracional y la metodología de análisis de los espectros influyó significativamente en las mediciones de GC. El uso de una metodología estándar de análisis permitió apreciar diferencias relevantes entre el GC obtenido para los composites bulk-fill y convencionales comercializados y la influencia de los diferentes factores analizados. El grado de conversión de los composites bulk-fill no mostró diferencias en profundidad (4 mm) respecto a la superficie (0 mm) en contraposición a los composites convencionales. El grado de conversión es dependiente del material analizado, en especial de las formulaciones de la resina monomérica y las características de relleno.





Introducción

1

Capítulo 1

Introducción

1.1. COMPOSITES

Las resinas compuestas o composites se encuentran entre los materiales restauradores directos más utilizados en Odontología (Sadowsky 2006; Kwon *et al.* 2012). Estos materiales reemplazan los tejidos dentales en apariencia y función, y tienen la capacidad de unirse a la estructura dental. Sus indicaciones se han ido ampliando debido a la mejora de propiedades como la biocompatibilidad, la estética y la no toxicidad en comparación con materiales de restauración más antiguos, demostrando buenas características físicas, mecánicas, térmicas y tribológicas (Yadav y Kumar 2019).

El primer material estético directo fue el cemento silicatado. Este material era muy susceptible a la degradación ácida, con una vida media en la cavidad oral de cuatro o cinco años (Bowen *et al.* 1968). Posteriormente, los cementos de silicato fueron reemplazados por resinas acrílicas, especialmente por polimetilmetacrilato (PMMA), que se introdujo en 1936 y se empleó para incrustaciones, coronas y prótesis parciales fijas (Rueggeberg 2002). Sin embargo, el uso de restauraciones basadas en PMMA fue limitado debido a varias razones: la contracción volumétrica durante la polimerización, la elevada diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre PMMA y el diente, la falta de estabilidad del color y la baja adhesión. Como consecuencia, se encontró una alta incidencia de tinción marginal y caries secundaria en la interfase restauración/diente (Paffenbarger *et al.* 1953; Rueggeberg 2002).

El desarrollo de materiales restauradores de composite comenzó a finales de los años 50 y principios de los 60, cuando Bowen intentó reforzar las resinas epoxi con partículas de relleno con el fin de reducir la contracción de polimerización de los materiales anteriores basados en

PMMA (Bowen 1956, 1962). Bowen desarrolló una nueva resina epoxi orgánica de alto peso molecular y derivados del metacrilato, a los que incorporó partículas de relleno inorgánicas. Este trabajo concluyó con la patente, en 1958, de un material compuesto por un 75% en peso de relleno de cuarzo o vidrio de aluminio-silicato y un 25% en peso de monómero de resina polimerizable, siendo la formulación: 2,2-bis(4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil) propano (metacrilato de glicidilo de bisfenol-A; **BisGMA**). El gran tamaño molecular y la estructura química del BisGMA difuncional dio como resultado una disminución de la contracción de la polimerización en comparación con los PMMA y mejoró el módulo elástico, la resistencia a la tracción y la compresión (Bowen 1956). Sin embargo, la alta viscosidad de BisGMA limitaba la carga de partículas de relleno y se requirió la introducción de un monómero de menor peso molecular, el dimetacrilato de trietilenglicol (**TEGDMA**) para reducir la viscosidad de la mezcla y permitir una mayor carga de relleno y una manipulación apropiada. Además, se utilizó un agente de acoplamiento de silano para recubrir las partículas de relleno de vidrio antes de la incorporación en la matriz de resina, promoviendo la adhesión entre el relleno de vidrio y el comonómero BisGMA/TEGDMA.

Los primeros composites basados en resina se polimerizaban químicamente mediante una reacción de oxidación-reducción (redox) para iniciar la polimerización por radicales libres (Bowen 1956, 1962). A medida que se desarrollaron los composites, se introdujo la polimerización activada por luz y, posteriormente, se agregó un fotoiniciador, la camforquinona, para promover la reacción de polimerización. Simultáneamente, se requirió la adición de un inhibidor, la hidroquinona, para aumentar el tiempo de almacenamiento, la vida media del material y el tiempo de trabajo durante la colocación (Rueggeberg 2002).

Tras casi seis décadas de continua investigación y desarrollo, los composites han ido evolucionando y se han ido mejorando sus propiedades físico-químicas, mecánicas, ópticas, estéticas y de biocompatibilidad. Actualmente, contamos con materiales con una compleja composición; compuestos por sistemas de monómeros variados que, junto con la mejora de la

tecnología de polimerización y manipulación, minimizan los problemas clásicamente asociados a estos materiales. De esta forma, han ido ganando popularidad, hasta posicionarse entre los más utilizados en Odontología, proporcionando una excelente durabilidad, gran resistencia al desgaste y una estética favorable.

1.1.1. COMPOSICIÓN

Un composite es un material que consta de, al menos, dos fases diferenciadas, formado normalmente mediante la combinación de componentes con diferentes estructuras y propiedades (McCabe y Walls 2008).

Los composites dentales están compuestos por tres componentes diferentes. Cada uno tiene su papel en la determinación de las propiedades: matriz o fase orgánica; matriz inorgánica, fase dispersa o material de relleno; y un agente de acoplamiento o unión entre la resina orgánica

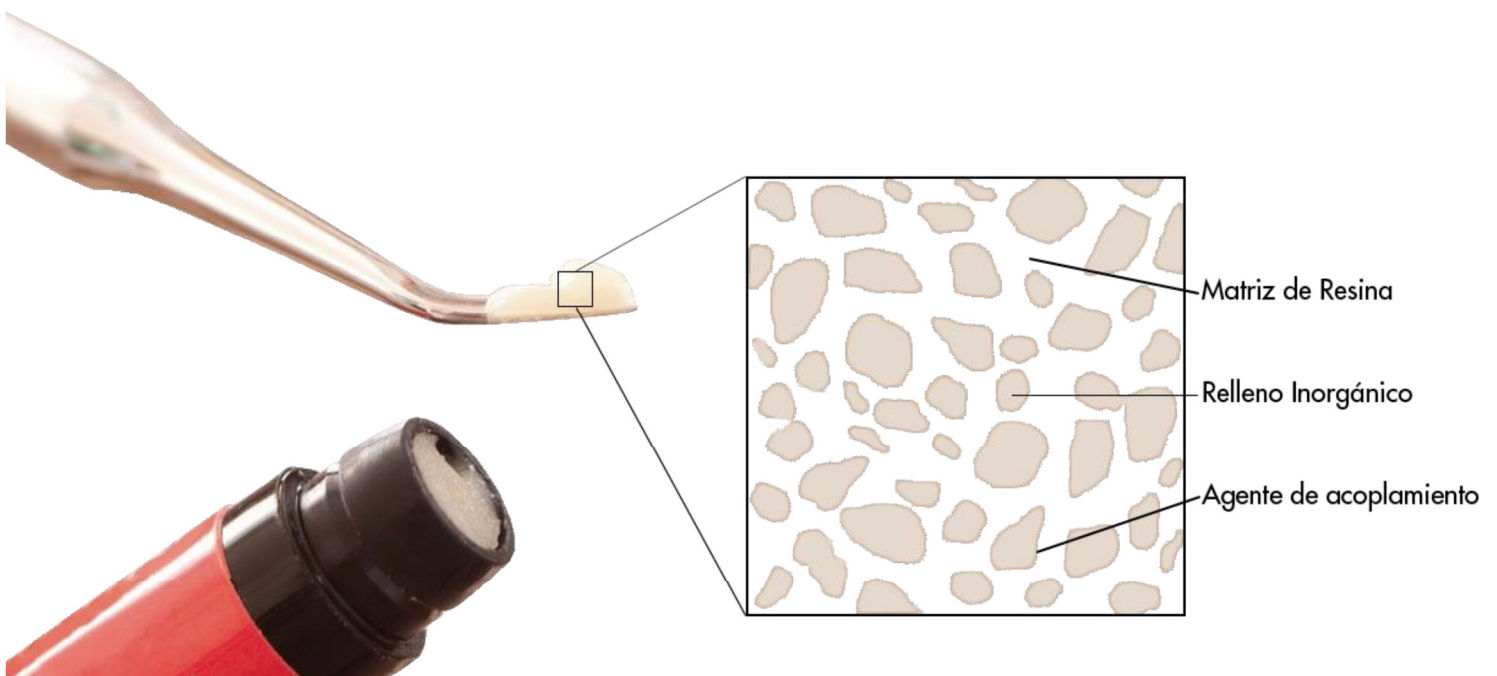


Figura 1.1. Componentes principales de un composite dental.

y el relleno (Figura 1.1). La matriz orgánica es el componente resinoso y está compuesto de monómeros polimerizables que se reticulan por la acción de los radicales libres. La matriz inorgánica tiene una serie de funciones, incluida la mejora de las propiedades físico-mecánicas y la radiopacidad, la modificación del comportamiento de expansión térmica, la reducción de la contracción de polimerización y el control de diversas características estéticas, como el color, la translucidez y la fluorescencia. Los agentes de unión entre el relleno inorgánico y la resina actúan como puentes para conectar la matriz de resina a la superficie de la partícula de relleno.

1.1.1.1. Matriz o fase orgánica

1.1.1.1.1. Composición

La matriz orgánica de las resinas compuestas, está formada básicamente por cuatro elementos: (1) el sistema de monómeros mono, di o trifuncionales, siendo el BisGMA el monómero más usado (Ferracane 1995); (2) un sistema activador/iniciador de la polimerización, que en los composites fotopolimerizables es una alfa-dicetona (camforquinona) (Chen 2010); (3) 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 después de ésta; y (4) absorbentes de luz ultravioleta, como la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, para proporcionar estabilidad del color (Noort 2013).

El componente principal del composite dental es la matriz de resina orgánica. Representa alrededor del 20-40% en peso del material y está formado principalmente por compuestos monoméricos, incluyendo monómeros base, monómeros diluyentes y aditivos (Van Landuyt *et al.* 2011). Los polímeros utilizados en la fabricación de composites se basan normalmente en metacrilatos. Se utilizaron monometilmetacrilatos (**MMA**) en algunos productos iniciales, pero en la actualidad, la mayoría son monómeros de dimetilmetacrilato.

Bowen introdujo el metacrilato de glicidilo de bisfenol A (BisGMA), el primer monómero adecuado para su incorporación en una formulación de resina compuesta para su uso como material de restauración dental directa (Bowen, 1962). El BisGMA deriva de la reacción de bisfenol A y metacrilato de glicidilo (Figura 1.2.a), y superó al MMA debido a su mayor tamaño molecular. Los grupos voluminosos y aromáticos en el centro de la molécula inhiben la rotación alrededor de los enlaces, proporcionando una resina más fuerte y rígida, con menor volatilidad y una disminución de la contracción de polimerización (Peutzfeldt 1997).

Otro grupo de monómeros base, utilizados en los composites dentales actuales, son los dimetacrilatos de uretano (UDMA). Un monómero UDMA tiene un peso molecular similar al de BisGMA (Figura 1.2.c), pero tiene una viscosidad más baja que permite incorporar más carga y una mayor flexibilidad estructural mejorando la tenacidad polimérica (Stansbury y Dickens 2001; Barszczewska-Rybarek 2009).

El dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BisEMA o EBPDMA) es otro monómero base utilizado en los compuestos de resina actuales. BisEMA es un análogo de BisGMA, que tiene una viscosidad menor debido a la ausencia de grupos hidroxilo (Ogliari *et al.* 2008). BisEMA está disponible en diferentes pesos molares, dependiendo de la longitud de la cadena de óxido de etileno entre el núcleo aromático y los grupos funcionales de metacrilato (Figura 1.2.d). Aumentar el grado de etoxilación reduce aún más la viscosidad de BisEMA y aumenta su conversión, pero también disminuye la resistencia a la flexión y aumenta la sorción de agua (Ogliari *et al.* 2008; Durner *et al.* 2015). En los composites actuales se utilizan combinaciones y proporciones variables de monómeros dando como resultado una amplia gama de sistemas de copolímeros.

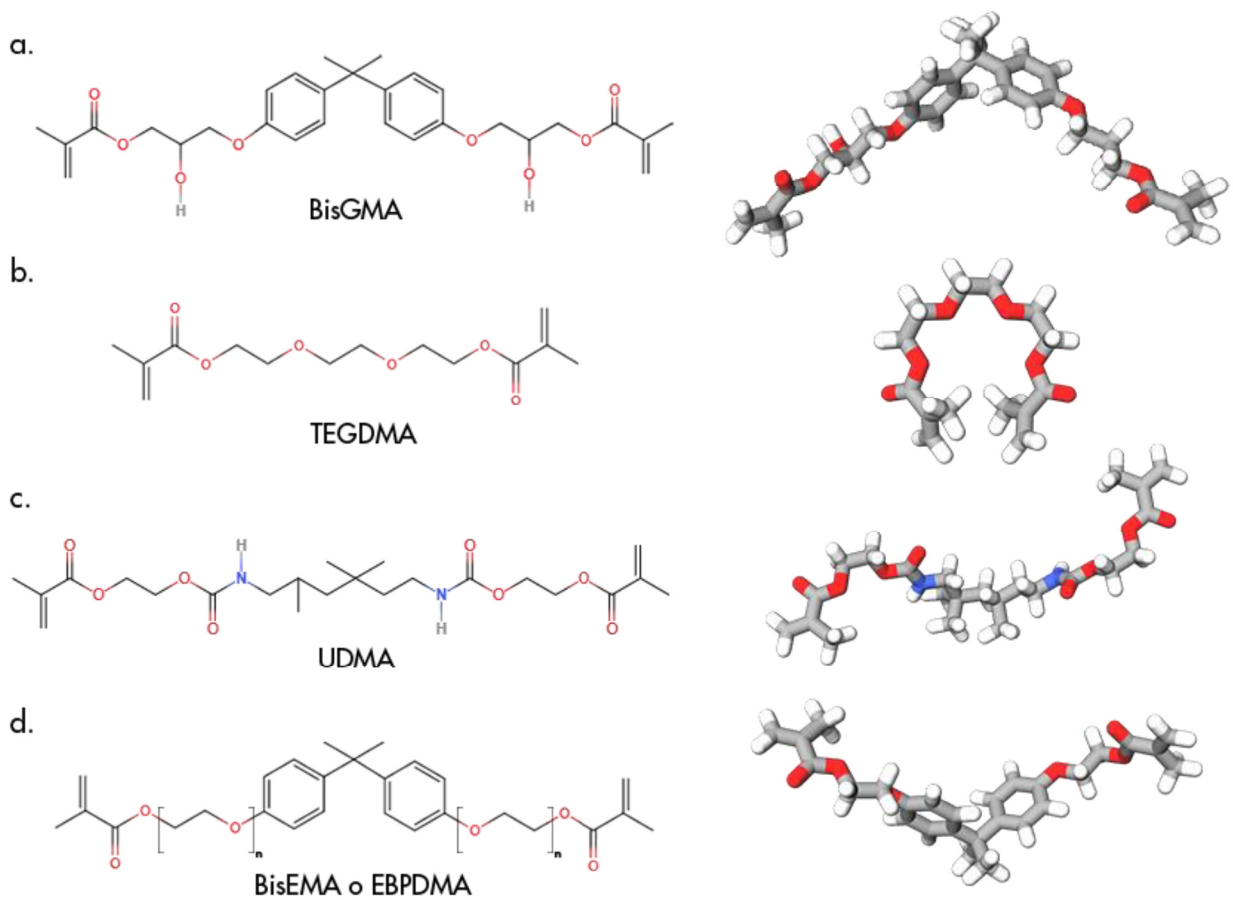


Figura 1.2. Monómeros de uso común en composites dentales. *a.* Metacrilato de glicidilo de bisfenol A (BisGMA); *b.* Dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA); *c.* Dimetacrilato de uretano (UDMA); *d.* Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BisEMA o EBPDMA).

En los compuestos de resina a base de BisGMA, la alta viscosidad de BisGMA generalmente se reduce mezclándolo con un monómero de menor peso molecular, facilitando así la incorporación de partículas inorgánicas y mejorando la homogeneización. El diluyente más utilizado para BisGMA es TEGDMA (Figura 1.2.b). Otros monómeros diluyentes incluyen metacrilato de metilo, dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), dimetacrilato de dietilenglicol (DEGDMA) y dimetacrilato de tetraetilenglicol (TEEGDMA).

TEGDMA (Figura 1.2.b) tiene una estructura molecular lineal flexible con una viscosidad menor ($\eta=0,006$ Pa.s) que BisGMA ($\eta=1200$ Pa.s) (Peutzfeldt 1997; Davy *et al.* 1998; Pfeifer *et al.* 2011; de Godoy Fróes-Salgado *et al.* 2015). Diluir BisGMA con TEGDMA da como resultado una disminución considerable de la viscosidad, permitiendo que se incorpore más carga. Se ha demostrado que esto aumenta el grado de conversión, pero reduce el módulo y aumenta la contracción por polimerización volumétrica y el estrés por contracción. Además, la inclusión de TEGDMA reduce la temperatura de transición vítrea y la rigidez de la red de polímeros (Cramer *et al.* 2011).

Desde mediados de la década de 2000, los nuevos sistemas de monómeros han evolucionado y ahora se usan en algunos composites con el objetivo de mejorar sus propiedades, particularmente la contracción de polimerización. Incluyen algunos monómeros de alto peso molecular y monómeros que polimerizan por apertura de anillo en lugar de crecimiento de cadena (Ferracane 2011). Estos monómeros se analizarán más adelante (*ver sección 1.1.3.1.4.*).

La matriz de resina también contiene un sistema activador/iniciador para lograr la polimerización. El sistema activador/iniciador elegido depende del método de polimerización (polimerización química o fotopolimerización). También se incorpora un inhibidor de la reacción para prolongar la vida útil del composite y evitar su polimerización prematura, aumentando la estabilidad química del material no polimerizado (Noort 2013).

1.1.1.1.2. Reacción de polimerización

La reacción de polimerización de los monómeros de dimetacrilato es compleja y consta de tres fases: iniciación (activación), propagación y terminación.

La iniciación ocurre cuando un radical libre reacciona con una molécula de monómero dando como resultado la formación de un monómero excitado, que es capaz de reaccionar

adicionalmente con otro monómero formando un polímero (Figura 1.3.a). La fase de propagación implica la reacción continua de los monómeros con la cadena del polímero excitado a través de la formación de enlaces covalentes (Figura 1.3.b), lo que resulta en la formación de un macrorradical. Este proceso continúa hasta que se alcanza la conversión máxima de enlaces de carbono dobles (C=C) en enlaces simples entre carbonos (C-C) (Schneider *et al.* 2010). La terminación de la reacción de polimerización ocurre cuando dos radicales se unen y reaccionan (Figura 1.3.c) eliminando sus elementos reactivos (Cramer *et al.* 2011).

A diferencia de los monómeros de monometacrilato, que polimerizan reaccionando con otras moléculas en cada lado y formando una cadena de polímero lineal, los monómeros de dimetacrilato utilizados en los composites modernos pueden unirse con moléculas adyacentes en cuatro puntos, dando como resultado una red de polímero reticulado. El grado de reticulación de dimetacrilatos tiene un efecto importante en sus propiedades y en la cinética de polimerización (Leprince *et al.* 2013).

La polimerización de dimetacrilatos se caracteriza por dos puntos críticos de demarcación macroscópica: el punto de gel y el punto de vitrificación. El punto de gel representa el punto en el que aparece por primera vez una red de polímeros infinitamente reticulada, y va acompañada de un aumento en la viscosidad y un flujo más deficiente (Leprince *et al.* 2013). Se espera que el grado de conversión de los dimetacrilatos en el punto de gel sea inferior al 1-5% (Stansbury *et al.* 2005). El punto de vitrificación representa la etapa en que el polímero pasa de gel a un estado vítreo acompañado por un aumento significativo en módulo y viscosidad. Cuando se alcanza el punto de vitrificación, los grupos reactivos de dimetacrilato son cada vez menos capaces de migrar a los sitios de reacción que en la etapa de gel. En consecuencia, la reacción de propagación se vuelve más lenta y la polimerización finalmente cesa en un proceso conocido como autodesaceleración u obstáculo estérico. La autodesaceleración da como resultado una conversión de monómero

incompleta, en la cual del 25 al 50% residual de los grupos metacrilato permanecen sin reaccionar (Ruyter y Svendsen 1978; Asmussen 1982; Ruyter y Øysaed 1987) (Figura 1.3.c).

La autodesaceleración temprana durante la polimerización de reticulación por radicales libres de monómeros multifuncionales, produce redes de estructura heterogénea (Krzeminski *et al.* 2010; Di Lorenzo y Seiffert 2015). La red polimerizada final se describe como una red que tiene grupos densamente reticulados llamados microgeles que aparecen en los sitios de inicialización de la polimerización y están interconectados por dominios intersticiales libremente reticulados (Krzeminski *et al.* 2010). Esta microheterogeneidad estructural ha sido confirmada experimentalmente por una variedad de técnicas, que incluyen mediciones termomecánicas, análisis dieléctrico, técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear y microscopía de fuerza atómica (Kannurpatti *et al.* 1998; Krzeminski *et al.* 2010). La existencia de heterogeneidad y su extensión en una red de polímeros tienen una fuerte influencia en las propiedades mecánicas, viscoelásticas y de permeación del material (Di Lorenzo y Seiffert 2015).

1.1.1.1.3. Iniciadores

La mayoría de las moléculas fotoiniciadoras en los composites activados por luz son sistemas de dos componentes: el fotoiniciador que es capaz de absorber directamente la luz dando como resultado una especie excitada, y un coiniciador (agente reductor) que reacciona con el fotoiniciador excitado para producir un radical libre (Ogunyinka *et al.* 2007).

La camforquinona (CQ) es un fotoiniciador que absorbe la luz en el rango de 400 a 500 nm. Aunque CQ puede iniciar la fotopolimerización por sí sola, normalmente se incluye un agente reductor de amina alifática terciaria (coiniciador), como el metacrilato de

dimetilaminoetilo (DMAEMA), para una polimerización más eficiente (Ogunyinka *et al.* 2007).

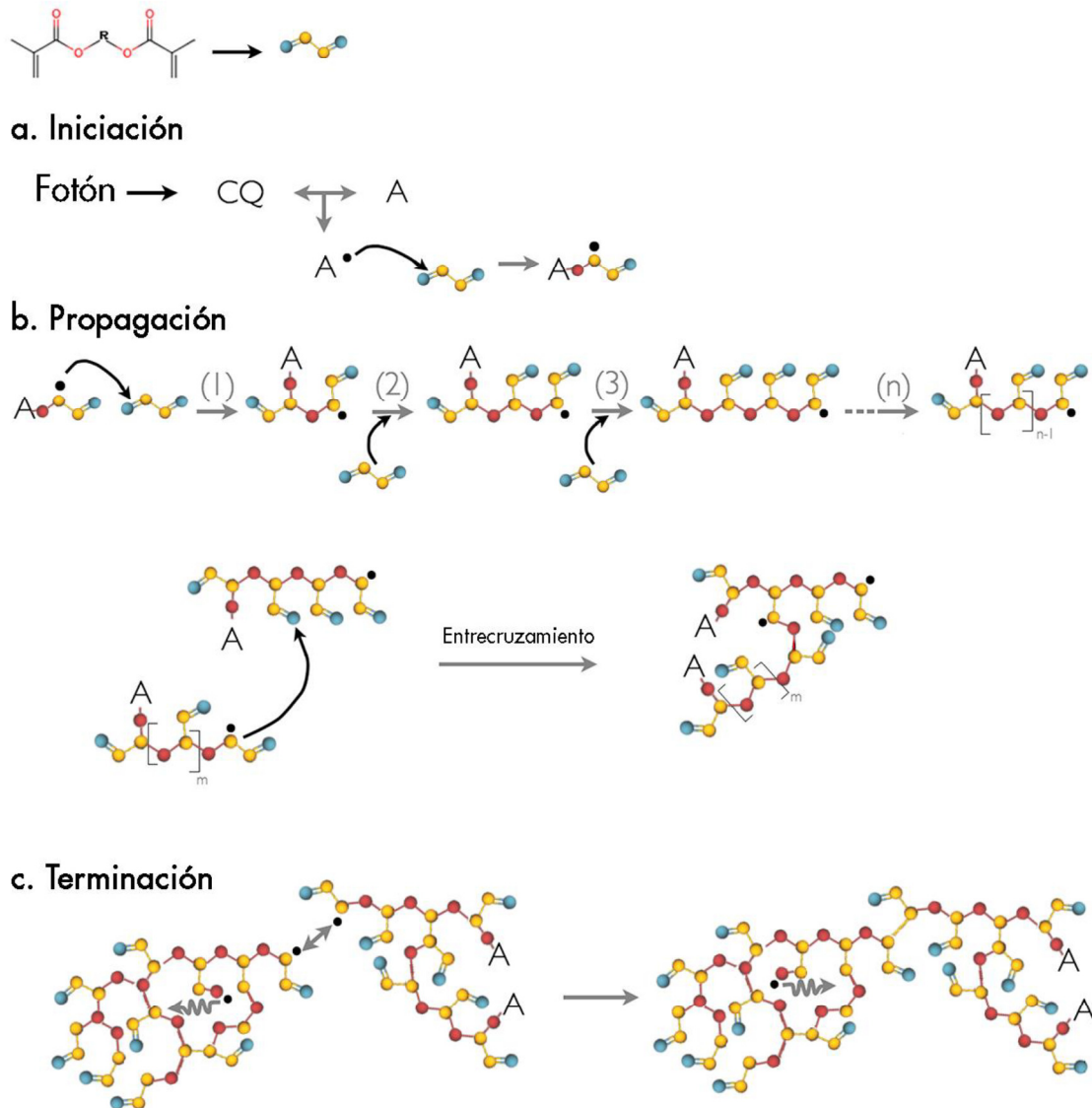


Figura 1.3. Representación esquemática de los 3 pasos de la reacción de fotopolimerización. **a. Iniciación:** durante la iniciación, se genera un radical libre mediante la activación de una molécula fotosensible o fotoiniciador por un fotón de longitud de onda específica. El radical libre recién formado reacciona rápidamente con un monómero cercano, abriendo su enlace C=C. **b. Propagación:** sigue una reacción en cadena, por la cual el polímero crece por la consecutiva apertura de enlaces C=C por el radical y la adición de unidades de monómero. El polímero puede crecer linealmente por reacción con monómeros (reacciones 1, 2, 3, n),

dejando enlaces dobles sin reaccionar o "pendientes"; o crecer tridimensionalmente al reaccionar con otra cadena de polímero, creando enlaces cruzados. c. Terminación: la adición de unidades continúa hasta que los radicales libres reaccionan entre sí para formar un enlace covalente estable a través de la reacción de terminación bimolecular. La última imagen es una representación simplificada de una red de polímero de dimetacrilato tridimensional, con conversión de doble enlace incompleta con dobles enlaces carbono-carbono sin reaccionar. En esta etapa se representa un radical atrapado con movilidad segmentaria (representada por una flecha gris ondulada). La flecha gris doble indica radicales a punto de reaccionar (terminación bimolecular). CQ: camforquinona; A: amina terciaria; •: especie radical. (1), (2), (3) y (n) representan los pasos teóricos de la adición lineal de monómero; (n) y (m): unidades de monómero.

La desventaja principal del proceso de fotopolimerización es la limitación en la profundidad de polimerización, particularmente en los compuestos de primera generación. Esto requiere que la restauración se coloque gradualmente en múltiples capas para garantizar una polimerización completa. Los composites fotopolimerizables generan más tensiones de polimerización que los autopolimerizables, ya que estos últimos se polimerizan más lentamente y contienen más porosidades que pueden actuar como sitios para aliviar el estrés (Condon y Ferracane 2000).

1.1.1.1.4. Unidades de fotopolimerización

Además de la composición del material, los procedimientos de fotopolimerización afectan significativamente la eficiencia de la polimerización. El rango de salida espectral, la intensidad de la luz, la duración de la exposición y el modo de aplicación de la luz de polimerización son factores que han demostrado afectar la calidad y cantidad de la polimerización (Rueggeberg 1999).

Se utilizan cuatro tipos diferentes de fuentes de luz: bombillas halógenas de cuarzo-tungsteno (QTH), lámparas de arco de plasma (PAC), diodos emisores de luz (LED) y láseres de iones de argón.

QTH irradia luz ultravioleta y blanca que se filtra para eliminar el calor. El rendimiento espectral generado por estas unidades varía de 400 a 800 mW/cm², que se superpone con el rango de fotoabsorción de CQ (400-500 nm) (Malhotra y Mala 2010). Debido a su producción de intensidad relativamente baja, las unidades de curado QTH requieren un tiempo de curado largo de aproximadamente 60 s (Rueggeberg *et al.* 1994), por otro lado, se ha demostrado que dejan menos cantidad de monómero residual cuando son suficientemente irradiado, en comparación con las unidades LED y PAC (Filipov y Vladimirov 2006).

Las unidades LED emiten luz a una longitud de onda específica entre 460 y 480 nm (Noort 2013). Esto está dentro del rango de fotoabsorción de 400-500 nm de CQ, lo que significa que toda la luz emitida se usa dando una mayor eficiencia que QTH. Además, estas unidades tienen una efectividad más larga en comparación con QTH, con una disminución mínima de intensidad con el tiempo (Christensen 2002). Se considera que las unidades LED son similares o mejores que las unidades QTH en términos de grado de conversión (GC) (Hasler *et al.* 2006; Korkmaz y Attar 2007; Ye *et al.* 2007), microfiltración en los márgenes de esmalte y dentina (Sensi *et al.* 2006; Attar y Korkmaz 2007), deformación por contracción (Uhl *et al.* 2005; Lopes *et al.* 2008), tasa de desgaste (Ramp *et al.* 2006), propiedades de flexión (Keogh *et al.* 2004), y dureza de los compuestos de resina curada (de Araújo *et al.* 2008; Lima *et al.* 2008). Además, la profundidad de curado con unidades LED es mayor que la de los dispositivos QTH (Mills *et al.* 2002; Owens 2016), y tienden a dar como resultado un menor amarilleo del material polimerizado (Brackett *et al.* 2007). Por otro lado, se ha demostrado que los LED tardan más en lograr el curado máximo de los compuestos de resina microhíbrida e híbrida (Leonard *et al.* 2002) y puede no respaldar las afirmaciones de los fabricantes de intensidades mínimas (Owens y Rodriguez 2007).

Las lámparas de arco de plasma (PAC) son unidades de curado de alta intensidad que proporcionan una alta producción de energía. Esto permite un tiempo de polimerización

corto y un curado más eficiente, por ejemplo, un tiempo de 10 s desde una lámpara PAC es equivalente a 40 s desde una unidad de curado QTH (Sakaguchi y Powers 2012). Estos sistemas tienen un espectro de emisión estrecho, que varía de 370 a 450 nm o de 430 a 500 nm. Se ha demostrado que dan una mayor tasa de conversión (D'Alpino *et al.* 2007) y una profundidad de curado que las unidades QTH (Hasegawa *et al.* 2001). Por otro lado, los compuestos curados con una unidad PAC tienden a mostrar una mayor contracción de polimerización que los curados con unidades QTH (Park *et al.* 2006). Además, los composites fotopolimerizados con lámparas PAC han mostrado valores de dureza más bajos en comparación con los curados con LED o QTH (Yazici *et al.* 2007).

Aunque los fabricantes afirman que un tiempo de polimerización de 3 s es adecuado con las lámparas PAC, se recomiendan tiempos más largos y la colocación incremental de composite para garantizar unas propiedades mecánicas óptimas (Jiménez-Planas *et al.* 2008).

También debe tenerse en cuenta que las unidades de curado que emiten luz de un rango de longitud de onda estrecho, como LED y PAC, están optimizadas para materiales que contienen CQ como fotoiniciador. Por lo tanto, para los materiales que contienen otros sistemas fotoiniciadores que absorben la luz a una longitud de onda más corta que CQ, se debe usar una luz de curado con un rango de longitud de onda más amplio, como el emitido por QTH, para garantizar una fotoabsorción y polimerización adecuadas (Park *et al.* 1999; Mills *et al.* 2002).

Las lámparas láser son otras unidades de fotocurado de alta intensidad que producen luz monocromática en un rango de longitud de onda muy estrecho (Kelsey *et al.* 1989). A diferencia de otras fuentes de luz, los láseres generan un calor mínimo y, debido a su coherencia óptica, su intensidad no está influenciada por la distancia (Malhotra y Mala 2010). Por lo tanto, las luces láser, como el láser de argón, se consideran las unidades de fotopolimerización de preferencia para los materiales colocados en áreas inaccesibles,

como los dientes posteriores (Jiménez-Planas *et al.* 2008). A pesar de que los láseres proporcionan una mayor profundidad de polimerización en comparación con las unidades convencionales de curado con luz visible (Fleming y Maillet 1999), se ha demostrado que producen un mayor desgaste (St-Georges *et al.* 2002), contracción de polimerización y microfiltración (Sfondrini *et al.* 2001).

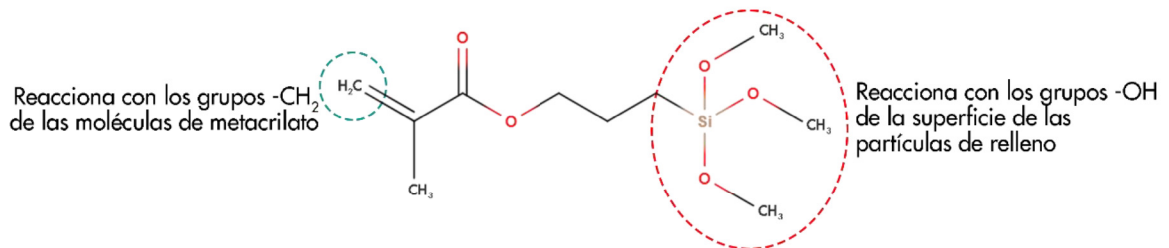
1.1.1.2. Rellenos

Las partículas de carga inorgánicas se incorporan a los compuestos de resina para mejorar su resistencia y propiedades mecánicas (Ferracane 1987). También mejoran la estética, la radiopacidad, el manejo del material y están indirectamente involucrados en la reducción de la contracción de polimerización al reducir la proporción de la matriz orgánica en la mezcla final (Ilie e Hickel 2011b). El tamaño de las partículas de relleno ha disminuido a lo largo de los años desde la microescala a la nanoescala con el fin de mejorar el brillo del material y la capacidad de pulido. Sin embargo, la disminución del tamaño del relleno aumenta el área de superficie en relación al volumen de los rellenos, lo que en consecuencia da como resultado la reducción de la carga de relleno alcanzable e influye negativamente en la resistencia del material y su manipulación (Ferracane 1995). Los rellenos están compuestos por una gran variedad de materiales inorgánicos, como polimorfos del cuarzo, borosilicatos, vidrios de silicato de aluminio y litio, y sílice amorfa. Para mejorar la radiopacidad del compuesto se incorporan, en las formulaciones actuales, vidrios de óxido basados en metales como el bario, el estroncio o el zinc (Øysæd y Ruyter 1986; Chen 2010).

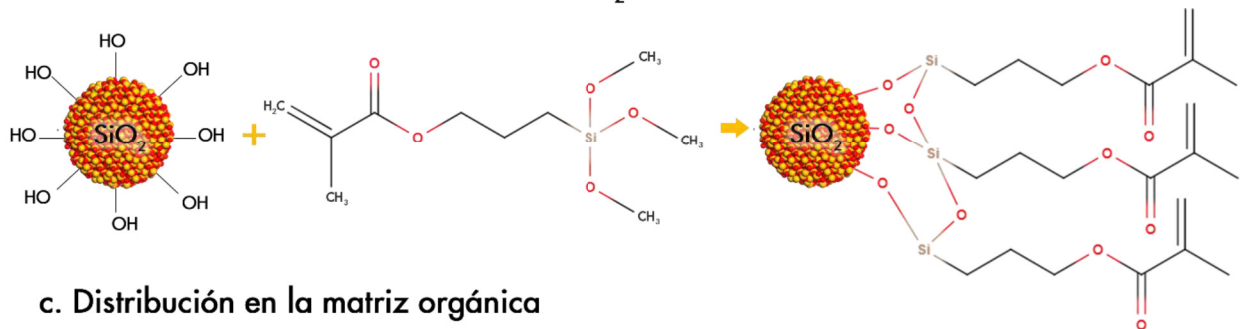
Como los rellenos y la matriz orgánica no tienen afinidad química entre sí, normalmente se usa un agente de acoplamiento para unir las dos fases diferentes. El agente de acoplamiento de silano más utilizado es el 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (**MPS** o **MPTMS**) (Matinlinna *et al.* 2004; Noort 2013). Esta molécula bifuncional es capaz de reaccionar con las partículas

de relleno a través de sus grupos metoxisilano, y con la matriz de resina a través de sus grupos metacrilato (Figura 1.4).

a. 3-metacriloxi propil trimetoxisilano (MPTMS)



b. Reacción de silanización del sílice (SiO_2) con MPTMS



c. Distribución en la matriz orgánica

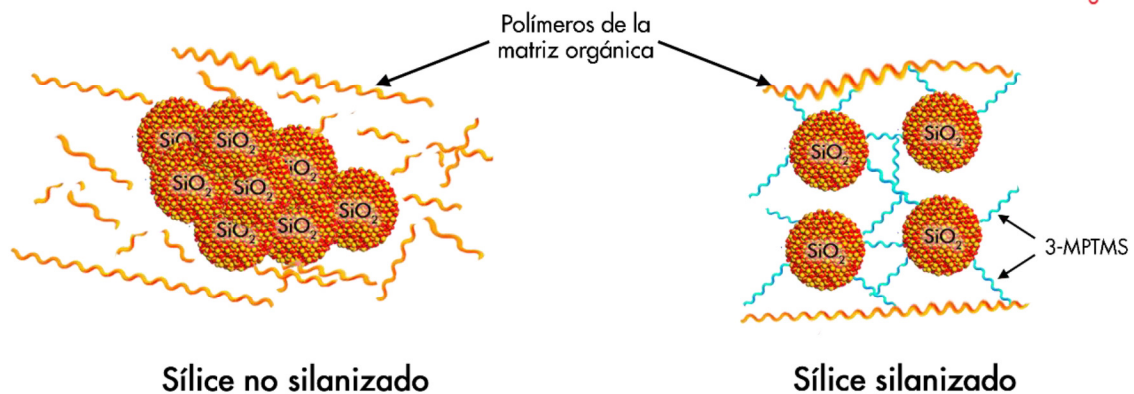


Figura 1.4. a. Estructura química de una molécula de 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPTMS). b. Silanización de partículas de sílice con MPTMS. c. Distribución de la matriz orgánica en el caso de las partículas de sílice no silanizadas (izq.) y silanizadas (dcha.). Adaptado de Aydınoglu y Yoruç (2017) con modificaciones.

El uso de un agente de acoplamiento de silano es crítico para establecer las propiedades finales del material. Ayuda a proteger los rellenos contra fracturas, mejora la distribución del estrés en la interfase entre el relleno y la matriz, y mejora la resistencia hidrolítica y la estabilidad del compuesto (Calais y Soderholm 1988; Mohsen y Craig 1995). Se ha demostrado que los compuestos de resina que carecen de un tratamiento adecuado de silano en su relleno, experimentan una reducción dramática en sus propiedades mecánicas. Tanto la resistencia a la compresión como el umbral de fatiga se redujeron en aproximadamente un 30% cuando no se usó un agente de acoplamiento basado silano (McCabe y Walls 2008).

1.1.2. CLASIFICACIÓN

En un intento por proporcionar una indicación clínica clara para los composites comerciales, se desarrollaron criterios de clasificación determinados principalmente por el sistema de relleno. Los criterios se basan predominantemente en la cantidad de fracción de carga inorgánica o el tamaño promedio de partícula (Ilie e Hickel 2011b).

1.1.2.1. *Clasificación basada en el tamaño del relleno*

La clasificación de los composites dentales más utilizada es la propuesta por Lutz y Phillips (1983) basada en la distribución específica del tamaño de la carga y la cantidad de carga incorporada. Su sistema divide los composites en tradicionales, de microrrelleno y en compuestos híbridos, el último de los cuales comprende una mezcla de partículas de vidrio y microrrelleno.

Con la evolución de la nanotecnología y el uso de nanopartículas en compuestos de resina, se han agregado nuevos tipos a este sistema de clasificación, incluidos los compuestos de resina de nanorrelleno, nanohíbrido y microhíbrido.

Los composites tradicionales o de macrorrelleno representan los materiales de primera generación. Normalmente están formulados con 60-80% en peso de cuarzo o rellenos de vidrio (McCabe y Walls 2008). Este grupo de materiales tiene un tamaño medio de partícula de 10-20 μm , pero puede contener partículas de hasta 50 μm de tamaño. El uso de estos materiales ha sido limitado debido a su baja resistencia al desgaste y sus bajas propiedades estéticas (Figura 1.5.a).

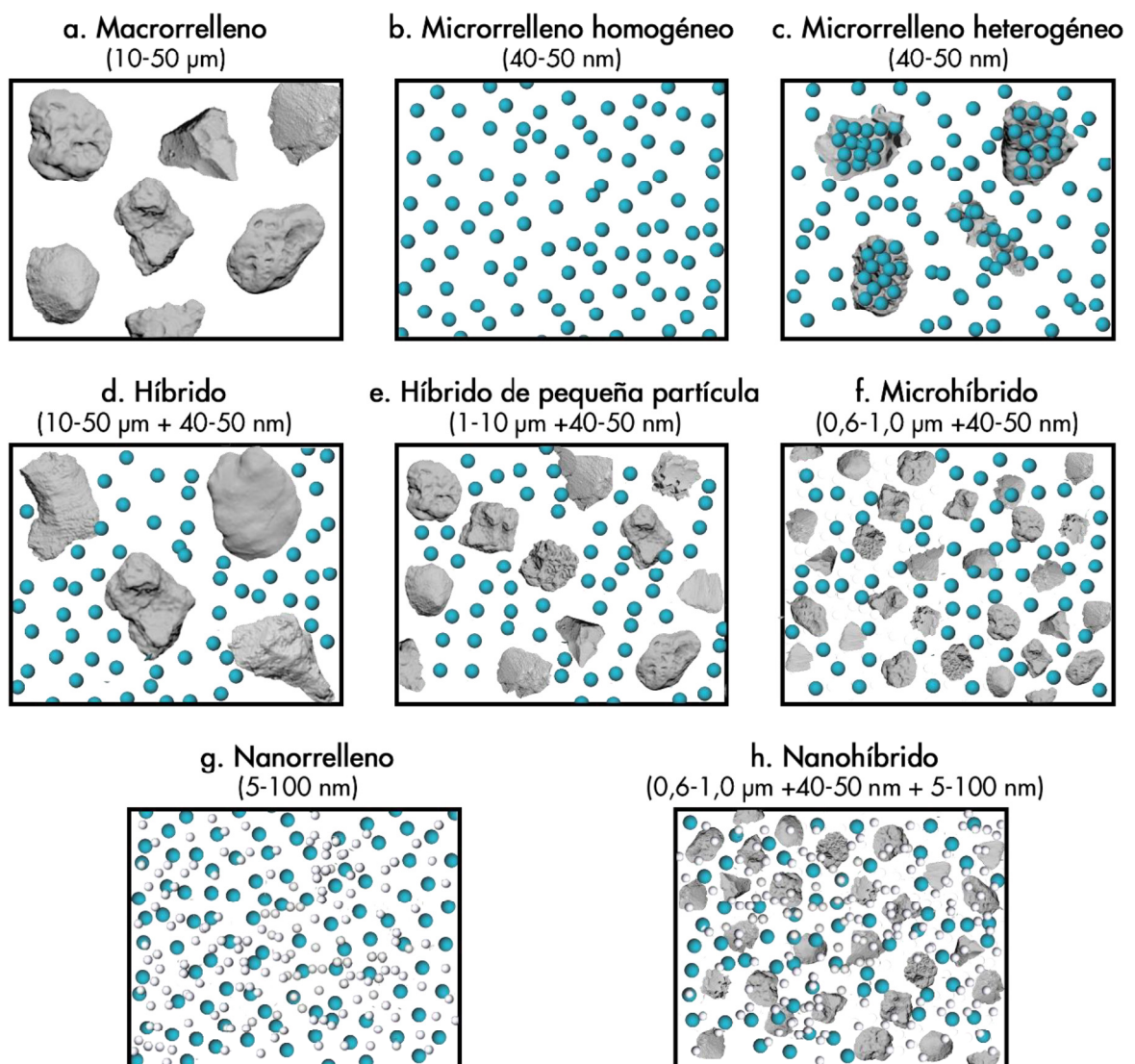


Figura 1.5. Clasificación de los composites de acuerdo al tamaño del relleno y su distribución.

Los composites de microrrelleno se desarrollaron para superar los problemas estéticos de los materiales tradicionales. Estos materiales contienen cargas de sílice coloidal (alrededor del 20% en volumen) con un tamaño de partícula que varía de 40 a 50 nm, y se conocen como composites de microrrelleno homogéneos. Su pequeño tamaño de partícula aumenta el área de superficie, y esto limita la carga de relleno de la resina a solo 30-60% en peso. Dado que normalmente se requiere un contenido de relleno de 60-87% para lograr propiedades mecánicas adecuadas, tales como módulo y resistencia al desgaste (Lohbauer *et al.* 2006), los composites de microrrelleno no se consideran adecuados para su aplicación en regiones expuestas a altas fuerzas oclusales (**Figura 1.5.b**).

El nivel de relleno de estas resinas es bajo y, para aumentar la carga, se desarrolló un procedimiento de dos etapas para su incorporación. Primero se preparan piezas de resina prepolimerizadas que contienen una alta carga de relleno de sílice. Estas piezas se trituran para dar partículas de 10-40 μm de diámetro y luego se usan como rellenos para cargas adicionales de resina. El material finalmente obtenido contiene partículas de relleno de material compuesto y se conoce como composite de microrrelleno heterogéneo (**Figura 1.5.c**). Aunque la carga de relleno de las partículas prepolimerizadas puede ser tan alta como la de los composites de macrorrelleno tradicionales, el contenido global de vidrio inorgánico suele ser considerablemente menor, alrededor del 50% en peso (Anusavice *et al.* 2013).

Los compuestos de resina híbrida son materiales caracterizados por tener propiedades estéticas intermedias, pero con un excelente rendimiento mecánico mediante la incorporación de partículas de relleno de una amplia gama de tamaños. Cuando se introdujo por primera vez, el tamaño de partícula de los composites híbridos estaba dentro del rango de 10-50 μm y 0,04-0,05 μm (**Figura 1.5.d**) (Ferracane 2011). El uso de diferentes tamaños de relleno permitió un empaquetamiento eficiente en el menor volumen posible e hizo posibles cargas de relleno de hasta el 90% en peso.

Para mejorar la capacidad de pulido de los compuestos híbridos, estos materiales se formulan actualmente utilizando un tamaño de partícula más pequeño en el rango de 1-10 μm junto con partículas de 0,04-0,05 μm . Los compuestos resultantes se conocen como compuestos híbridos de partículas pequeñas, o compuestos de relleno medio (**Figura 1.5.e**).

Otros refinamientos en el tamaño de partícula han dado como resultado compuestos híbridos que contienen partículas más pequeñas, en el rango de 0,6-1 μm con aquellos en el rango de partículas submicrónicas 0,04-0,05 μm . Estos se describieron inicialmente como minirrellenos, pero finalmente se denominaron microhíbridos (**Figura 1.5.f**). Estos materiales se consideran generalmente compuestos universales, ya que su combinación de resistencia y capacidad de pulido los hace aptos para poder usarse en la mayoría de las situaciones, tanto en el sector anterior como en el posterior (Ferracane 2011).

Los compuestos de nanorrelleno se introdujeron en el mercado a principios de la década de 2000 y contienen nanopartículas esféricas de sílice coloidal discretas o nanómeros (5-100 nm). También contienen aglomeraciones de partículas descritas como "nanoclusters", en las que el tamaño del grupo puede ser significativamente superior a 100 nm, con una mejora resultante en la carga de relleno (Cramer *et al.* 2011) (**Figura 1.5.g**). Dado que los procedimientos de molienda no pueden reducir el tamaño de partícula de relleno por debajo de 100 nm, estas nanopartículas se sintetizan utilizando un proceso químico especial, conocido como técnica de "sol-gel" (solución-gelificación) (Mitra *et al.* 2003). Las principales ventajas de los compuestos de resina de nanorrelleno son su mayor resistencia al desgaste (Yap *et al.* 2004) y su alta capacidad de pulido (Turssi *et al.* 2000). Los nanoclusters proporcionan un mecanismo de refuerzo distinto con un entrecruzamiento mejorado entre los nanorrellenos y la matriz de resina en comparación con los sistemas de microrrellenos o híbridos, lo que mejora significativamente su resistencia y seguridad (Beun *et al.* 2007; Curtis *et al.* 2009). Debido a la alta carga de relleno que se puede obtener, la contracción de polimerización también se reduce (Moszner y Salz 2001). El principal inconveniente de los composites de

nanorrelleno es que tienden a ser gruesos y pegajosos, y se colapsan durante la aplicación clínica (Al-Ahdal *et al.* 2014). Además de las nanopartículas y los nanoclusters que componen los composites de nanorrelleno, los compuestos nanohíbridos contienen rellenos de vidrio molido de diámetro de 0,6-3,0 μm (Figura 1.5.h). Estos composites combinan las características de desgaste proporcionadas por el pequeño tamaño de las partículas en los nanoclusters aglomerados con las características de manejo y la estética mejoradas de los microhíbridos. Sin embargo, un estudio que evaluó una serie de composites comercializados como nanohíbridos en comparación con materiales de nanorrelleno y microhíbridos demostró que los materiales nanohíbridos tenían una resistencia a la tracción inferior en comparación con los de nanorrelleno y microhíbridos, y una resistencia al desgaste similar o ligeramente mejor en comparación con los microhíbridos en términos de pulido de la superficie (Moraes *et al.* 2013).

La clasificación de los composites basada en el tamaño del relleno ha mostrado una correlación útil con el rendimiento estético, superficial y mecánico, especialmente con los primeros tipos de composites que simplemente variaban en el tamaño y la carga del relleno, como los materiales de macrorrelleno, microrrelleno e híbridos. Sin embargo, la utilidad de esta clasificación puede verse comprometida ya que la mayoría de los composites actuales son microhíbridos o nanohíbridos. Además, la creciente variedad en las formas de relleno, así como la de materiales de relleno, de distribución de la carga y de los componentes de la matriz orgánica de los composites actuales pueden afectar el rendimiento de los materiales. Por lo tanto, las propiedades finales dependen más del material que de la clasificación del tamaño de la carga.

1.1.2.2. *Clasificación basada en la consistencia*

En términos de consistencia, las primeras formulaciones de composites dentales se consideraron como composites "regulares o moldeables".

A mediados de 1990, se comercializaron composites fluidos y compactables (Kasraei *et al.* 2011).

Los composites fluidos son materiales restauradores a base de resina de baja viscosidad en los que la cantidad de relleno se reduce en un 20-25%, con un aumento correspondiente en la cantidad de la matriz de resina (Helvatjoglu-Antoniades *et al.* 2006; Baroudi *et al.* 2007); dando como resultado materiales menos rígidos y con un módulo de elasticidad un 20-30% menor que los compuestos híbridos convencionales (Labella *et al.* 1999). Estos composites fluyen libremente sobre las paredes de la cavidad asegurando la máxima adaptación. Los composites fluidos a menudo se emplean para pequeñas cavidades oclusales o para sellar la dentina antes de colocar el material obturador.

Debido al bajo nivel de partículas de relleno, los composites fluidos son más propensos a la contracción y al desgaste (Bayne *et al.* 1998; Labella *et al.* 1999), por lo que normalmente no se utilizan en grandes cavidades. Para evitar la reducción de las propiedades mecánicas y el aumento de la contracción asociada con un contenido de relleno reducido, se pueden producir composites fluidos agregando agentes modificadores como tensioactivos, que reducen la viscosidad sin la necesidad de una gran reducción en el contenido de relleno. En consecuencia, los materiales con comportamiento fluido no necesariamente tienen propiedades mecánicas significativamente más bajas en comparación con los composites regulares y su uso puede ser aceptable en situaciones de bajo estrés (Bayne *et al.* 1998). En un estudio que evaluó el porcentaje de volumen de relleno y las propiedades mecánicas de varios composites fluidos de nueva generación, algunos de ellos mostraron un contenido de relleno y fuerza similares a los compuestos de resina moldeables (Salerno *et al.* 2011). Además, los composites fluidos de primera generación se han comparado favorablemente con los materiales híbridos regulares en términos de abrasión al cepillado, a pesar de su menor contenido de relleno. Esto se atribuyó principalmente a la incorporación de partículas de microrrelleno de pequeño tamaño

que proporcionan un espacio entre partículas más pequeño, en comparación con partículas más grandes, mejorando así la resistencia al desgaste (Bayne *et al.* 1998).

Los composites compactables tienen una consistencia más densa que las formulaciones de composites moldeables. Esto se logra mediante un ligero aumento (1-2% en volumen) en la carga de relleno (Noort 2013), que a menudo se puede lograr modificando la distribución del tamaño del relleno o mediante la adición de otros tipos de partículas como las fibras (Choi *et al.* 2000). Esta modificación del contenido de relleno proporciona a los composites dentales compactables una consistencia diferente que se caracteriza por una menor adherencia y una mayor viscosidad. Los composites compactables están indicados en la restauración de cavidades de dientes posteriores (Leinfelder *et al.* 1999). Sin embargo, estos materiales tienden a ser más opacos, con menores propiedades superficiales. A pesar de la mayor carga de relleno, las propiedades mecánicas no son significativamente diferentes de las de los compuestos microhíbridos. Además, debido a su alta viscosidad, la adaptación puede ser un problema y existe una mayor posibilidad de atrapar o incluir aire dejando espacios en la restauración o en los márgenes. También presentan una tensión de contracción de polimerización significativamente mayor que los compuestos híbridos moldeables (Chen *et al.* 2001).

1.1.2.3. *Clasificación basada en la técnica de colocación*

1.1.2.3.1. Composites convencionales aplicados incrementalmente

Para garantizar las propiedades óptimas de una restauración convencional de resina compuesta fotopolimerizable, el material debe colocarse de forma incremental en múltiples capas que no excedan un espesor de 2 mm (Rueggeberg *et al.* 1994; McCabe y Walls 2008; Sakaguchi y Powers 2012). Además de asegurar la máxima polimerización, la colocación incremental tiene la ventaja de reducir el estrés de contracción de polimerización y la deflexión cuspídea como resultado de la reducción del factor C (Lee *et al.* 2007; Park

et al. 2008). Así, cada incremento se puede colocar de manera que se unan menos paredes y, por lo tanto, reducir el factor C de ese incremento (McCabe y Walls 2008). Además, se ha demostrado que la colocación incremental mejora la resistencia de los dientes debilitados a la fractura cuspídea, en comparación con los restaurados mediante un procedimiento de relleno en masa (**bulk**) (Wieczkowski *et al.* 1988).

Se han propuesto diferentes técnicas incrementales (Chandrasekhar *et al.* 2017), desde las más clásicas en las que los incrementos se pueden colocar de forma oblicua (zig-zag) o de forma paralela (incrementos buco-linguales (técnica vertical) u ocluso-gingivales (técnica horizontal)) (Figura 1.6); hasta las técnicas basadas en principios funcionales y anatómicos como las técnicas de estratificación por capas (Vanini 1996; Klaff 2001), de restauración centrípeta (Coli y Brännström 1993), de incrementos divididos (Tjan *et al.* 1992; Spreafico y Gagliani 2000), de acumulación sucesiva de cúspides (Mackenzie *et al.* 2009), de dentina-esmalte (Javaheri 2001; Hilton *et al.* 2013), la técnica de tres puntos (Giachetti *et al.* 2006), la técnica de doble tono y la técnica de estratificación policromática (Manauta y Salat 2012).

Se ha demostrado que tanto la técnica paralela como la oblicua minimizan los efectos de contracción de pared a pared (McCabe y Walls 2008).

El procedimiento de obturar una cavidad de clase II en incrementos buco-linguales (laterales) da como resultado una deflexión cuspídea significativamente menor en comparación con el relleno de la cavidad en incrementos ocluso-gingivales, o en masa (Park *et al.* 2008). Sin embargo, todavía existe cierta controversia sobre si la técnica incremental se asocia con menos deflexión cuspídea que la obturación en masa o en bloque. En el estudio de Versluis *et al.* (1996), la contracción de polimerización utilizando la técnica de relleno incremental o en masa se evaluó mediante análisis de elementos finitos, que tiene en cuenta la forma y el tamaño de los dientes restaurados, mostrando que la tensión de contracción por tracción generada en la interfase de la restauración es

significativamente mayor cuando se utiliza una técnica de obturación incremental en comparación con la técnica en masa



Figura 1.6. Técnicas incrementales. Técnicas paralelas (a. gingivo-oclusal, y b. buco-lingual) y técnica oblicua (c.).

Además, cuando se evaluó el estrés de contracción de ambas técnicas midiendo la desviación total de la cúspide, la técnica incremental generó un movimiento significativamente mayor en comparación con la obturación en masa al utilizar dos unidades de fotopolimerización diferentes (Abbas *et al.* 2003). En otros estudios, no fue evidente una diferencia significativa en la desviación cuspídea entre las técnicas de colocación masiva e incremental (Rees *et al.* 2004).

A pesar de esta controversia, la técnica incremental ha sido la técnica estándar para obturar con composites convencionales, ya que asegura un curado completo en las áreas más profundas de la restauración, junto con un mejor empaquetamiento y adaptación del relleno dentro de la cavidad (Tjan *et al.* 1992).

1.1.2.3.2. Composites de obturación en bloque, en masa o bulk-fill

Aunque la restauración de cavidades con composite fotopolimerizable utilizando la técnica incremental ha sido el estándar durante muchos años, esta técnica tiene la desventaja de aumentar la sensibilidad de la técnica de obturación al prolongar el procedimiento

restaurador y aumentar el riesgo de atrapar o incluir aire y contaminación entre las capas, especialmente cuando se restaura una cavidad profunda (Abbas *et al.* 2003).

Un intento de superar estos problemas fue la técnica de iluminación transesmalte, que implica la fotopolimerización del composite, colocado en masa, desde las direcciones oclusal y bucal y lingual, y por lo tanto a través del esmalte dental (Campodonico *et al.* 2011). Midiendo el perfil de microdureza, esta técnica mostró una profundidad de polimerización mejorada para restauraciones colocadas en masa (hasta 3,5 mm), sin aumento en la deflexión cusplídea en comparación con la técnica incremental (Belvedere 2001; Amaral *et al.* 2002; Campodonico *et al.* 2011).

Al abordar la limitada profundidad de polimerización de los materiales convencionales de resina compuesta; los avances tecnológicos en términos de nuevos monómeros, translucidez, sistemas iniciadores y tecnología de relleno, así como la necesidad de una verdadera alternativa a la amalgama, debido en parte a la prohibición de los productos que contienen mercurio y al programa global de "reducción gradual de amalgama" instituido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Fisher *et al.* 2018), han llevado a la incorporación de una nueva clase de composites conocidos como "materiales de obturación en bloque, en masa o composites bulk-fill" (Garoushi *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014). Según los fabricantes, estos materiales polimerizan adecuadamente cuando se colocan en incrementos de hasta 4-5 mm de espesor, mientras se mantiene una baja tensión de contracción de polimerización.

Aunque el concepto de "obturación en masa" no se considera nuevo, ya que una serie de materiales de relleno en masa se comercializaron a principios de 1990 (por ejemplo: SureFil® (Dentsply, Konstanz, Alemania), Alert™ (Pentron Clinical, Orange, California, EEUU) y Quixfil (Dentsply), estos materiales ni fueron investigados ni fueron populares en ese momento en comparación con los materiales de obturación en masa actualmente comercializados.

Según las diferentes estrategias de colocación, los composites bulk-fill se pueden clasificar en dos grupos: composites bulk-fill de base o fluidos y composites bulk-fill de cuerpo completo o moldeables.

Los composites bulk-fill de base generalmente tienen baja viscosidad, lo que permite su colocación a través de una pequeña boquilla desde una jeringa, facilitando la adaptación en cavidades menos accesibles. Generalmente, estos compuestos tienen un contenido de relleno más bajo, lo que hace que la superficie sea menos resistente al desgaste; por tanto, los composites bulk-fill fluidos se aplican como una base de la cavidad, seguido de la colocación de una capa de recubrimiento final con un composite convencional (**Figura 1.7.a**). Los composites bulk-fill moldeables o de cuerpo completo son el único tipo de composite bulk-fill verdadero, ya que toda la cavidad se puede restaurar hasta el nivel oclusal en un solo incremento (**Figura 1.7.b**). Sin embargo, la mayoría de fabricantes aconsejan una capa de recubrimiento con composite universal (**Figura 1.7.a**) o una base de composite fluido convencional (**Figura 1.7.c**). Estos materiales generalmente tienen cargas de relleno más altas, lo que los hace altamente viscosos, y hace que la superficie sea más resistente al desgaste.

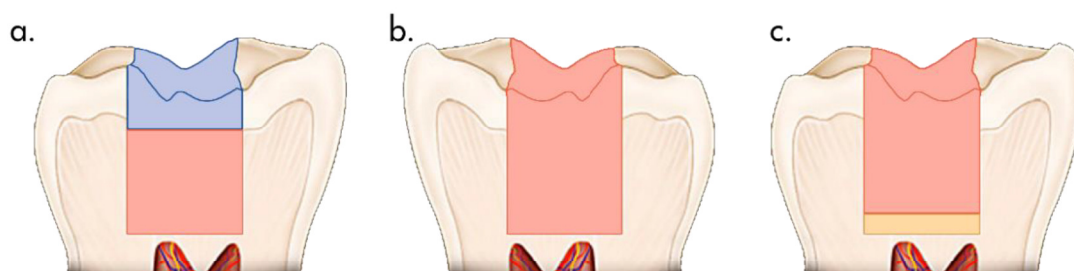


Figura 1.7. Opciones de obturación utilizando composites bulk-fill. **a.** Composite bulk-fill utilizado como base (rosa) con una capa de recubrimiento de composite convencional (azul). **b.** Obturación en masa con composite bulk-fill. **c.** Composite bulk-fill aplicado sobre una base de composite convencional (amarillo).

Los composites bulk-fill actuales incluyen materiales con consistencia fluida, como SureFil® SDR® flow (Dentsply), Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer, Wehrheim, Alemania), Xtra-Base (Voco, Cuxhaven, Alemania), Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE, St. Paul, Minnesota, EEUU), Admira Fusion Flow y x-base (Voco), Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent, Langenau, Alemania), G-ænial BULK Injectable (GC corporation, Tokio, Japón) y everX Flow™ (GC corporation) así como materiales de consistencia regular, o moldeables, como Admira Fusion y Admira Fusion x-tra (Voco), Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE), Xtra-Fill (Voco), SonicFill™ y SonicFill™ 2 (Kerr, Orange, CA, EEUU), QuiXfill y Quixx Posterior (Dentsply), everX Posterior (GC corporation), Aura Bulk Fill (SDI, Victoria, Australia).

Las indicaciones de los fabricantes con respecto a la profundidad de polimerización de 4-5 mm de estos compuestos se han confirmado para la mayoría de los materiales al utilizar las pruebas de perfil de raspado y microdureza (Lima *et al.* 2018). Cuando se evalúa el perfil del GC, incluso se han demostrado profundidades de hasta 8 o 9 mm con algunos materiales (Flury *et al.* 2012; Czasch e Ilie 2013; Finan *et al.* 2013; Alrahlah *et al.* 2014; Li *et al.* 2015). Un estudio que evaluó el perfil del GC de algunos composites bulk-fill en comparación con los materiales convencionales también ha demostrado una mayor profundidad de polimerización, de hasta 4 mm más alejados del haz de luz, lo que hace que el posicionamiento y la orientación de la luz sean menos críticos (Li *et al.* 2015). Por otro lado, algunos estudios han demostrado una profundidad significativamente menor analizando el perfil de microdureza de algunos materiales, incluidos los composites fluidos SureFil® SDR® (Flury *et al.* 2012) y SonicFill™ (Garcia *et al.* 2014), que la afirmada por los fabricantes.

El mayor grado de conversión de los composites bulk-fill en profundidad ha sido confirmado por la mayoría de los estudios y se atribuye al uso de sistemas de fotoiniciadores más

potentes, al aumento de la traslucidez y a la incorporación de nuevos monómeros y moduladores de la reacción.

Los compuestos a base de resina fotopolimerizables contienen fotoiniciadores, que se descomponen por radiación a través de la luz visible azul en especies reactivas que activan la polimerización. Esto implica que sea necesaria una cantidad suficiente de luz con una longitud de onda dentro del espectro de absorción del fotoiniciador para iniciar la reacción de polimerización. La mayoría de los materiales bulk-fill contienen camforquinona como fotoiniciador primario y una amina terciaria como coiniciador. Sin embargo, numerosos fotoiniciadores se han considerado como sistemas alternativos, por ejemplo, fenilpropanodiona (PPD), óxidos de mono o bis-acilfosfina (MAPO y BAPO), benzoil germanio y bencilo. Cada molécula CQ convertida genera un solo radical libre que iniciará la polimerización. Otros fotoiniciadores pueden generar varios radicales activos por molécula, por ejemplo, dos para MAPO y cuatro para BAPO. Nuevos fotoiniciadores como los derivados de dibenzoil germanio son mucho más reactivos a la luz que CQ. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) contiene un derivado del dibenzoil germanio, denominado Ivocerin, como fotoiniciador adicional además del fotoiniciador CQ/amina (Moszner *et al.* 2008a). Ivocerin presenta un coeficiente de absorción alto y un máximo de longitud de onda en el rango de 370-460 nm para permitir que el material se polimerice más rápidamente y con mayor profundidad de curado. Sin embargo, la mayoría de fabricantes omiten el dato del fotoiniciador incorporado a sus productos.

El grado de conversión está limitado principalmente por la atenuación de la luz de polimerización, que está inversamente correlacionada con la traslucidez del material (Bucuta e Ilie 2014; Li *et al.* 2015). La mayoría de los composites bulk-fill tienen una mayor traslucidez (Bucuta e Ilie 2014), que implica un compromiso de las propiedades estéticas. La coincidencia de los índices de refracción de la matriz y el relleno, y los cambios en el tamaño, la forma y el recubrimiento del relleno pueden influir en la transmisión de luz a

través de un composite (Sideridou *et al.* 2002). Las estrategias empleadas son diferentes dependiendo de los fabricantes (Bucuta e Ilie 2014). Por ejemplo, Surefil® SDR® (Dentsply), Xtra-Base y Xtra-Fill (Voco) contienen partículas de relleno más grandes. Con respecto a su forma, la forma regular como en Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent), mejora la translucidez (Arikawa *et al.* 2007). Por otro lado, los bulk-fill de nanorrelleno, con un diámetro menor que la longitud de onda de la luz, no pueden dispersar la luz y por tanto, mejoran también la traslucidez (Ilie *et al.* 2013a, 2013b).

Además, el fabricante afirma que el composite bulk-fill SureFil® SDR® Flow (Dentsply), tiene un grupo fotoactivo especial incrustado en el monómero a base de uretano que interactúa con CQ (*ver sección 1.1.3.1.4.*), e impulsa el proceso de polimerización (Li *et al.* 2015).

Se han llevado a cabo una serie de estudios sobre materiales bulk-fill para evaluar su GC (Marovic *et al.* 2015), la contracción de polimerización, el estrés de contracción (Ilie e Hickel 2011a; El-Damanhoury y Platt 2014; Garcia *et al.* 2014; Marovic *et al.* 2015), la deflexión cuspídea (Campodonico *et al.* 2011; Moorthy *et al.* 2012), la microfiltración (Moorthy *et al.* 2012), la calidad marginal (Roggendorf *et al.* 2011), la adhesión a la dentina del fondo de la cavidad (Van Ende *et al.* 2013), y su rendimiento físico-mecánico (El-Safty *et al.* 2012; Leprince *et al.* 2014). Recientemente, Cidreira Boaro *et al.* (2019), agrupó todos estos estudios en una revisión sistemática y metaanálisis en la que comparó las resinas compuestas bulk-fill y las convencionales en términos de contracción de polimerización, estrés de polimerización, deflexión cuspídea, calidad marginal, grado de conversión, microdureza, resistencia a la flexión, resistencia a la fractura y rendimiento clínico (Veloso *et al.* 2019). Este metaanálisis concluyó que los composites bulk-fill muestran menos contracción, tensión de polimerización, deflexión de la cúspide y microdureza que los composites convencionales; mientras que ambos materiales presentaron una calidad marginal, resistencia a la flexión y resistencia a la fractura similares. Aunque la

deformación por contracción de polimerización de los materiales bulk-fill fluidos es comparable a la de los compuestos de resina fluidos convencionales (Garcia *et al.* 2014), su proceso de polimerización ocurre a una velocidad más lenta, con un estrés de contracción de polimerización significativamente menor en comparación con los convencionales (Ilie e Hickel 2011a; El-Damanhoury y Platt 2014). Además, los materiales bulk-fill con viscosidad regular mostraron una contracción similar entre sí.

El grado de conversión de los composites bulk-fill de consistencia fluida fue similar a las resinas compuestas convencionales con un espesor de hasta 2 mm y mayor que los composites convencionales cuando se estudió un espesor mayor de 2 mm. A pesar de estas diferencias *in vitro*, el rendimiento clínico de los composites bulk-fill y convencionales fue similar en ensayos clínicos aleatorizados (Cidreira Boaro *et al.* 2019).

En el caso de SureFil® SDR® Flow (Dentsply), el bajo estrés de contracción se ha atribuido a la incorporación de un modulador de polimerización dentro de su estructura de uretano, que ralentiza la conversión de doble enlace y, por lo tanto, permite que ocurra un flujo más viscoso y una relajación de la red antes de la vitrificación (Ilie e Hickel 2011a). Además, la baja tensión de contracción de bulk-fill fluidos, como SureFil® SDR® Flow (Dentsply), Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) y Filtek Bulk Fill flowable (3M ESPE) se atribuye a su menor módulo de flexión y menor contenido de relleno en comparación con los composites convencionales de viscosidad regular y los bulk-fill moldeables (El-Damanhoury y Platt 2014).

1.1.3. PROPIEDADES

1.1.3.1. *Propiedades relacionadas con la polimerización*

1.1.3.1.1. Grado de conversión y características de la red de polímeros

El grado de conversión (GC) de un composite representa el grado en que los dobles enlaces de monómero se convierten en enlaces simples durante la reacción de polimerización. El

GC refleja el grado de polimerización y es crucial para determinar el rendimiento mecánico del material y su biocompatibilidad. Se ha demostrado que la resistencia, el módulo, la dureza y la solubilidad están directamente relacionados con el grado de conversión de monómero (Ferracane 1985; Ferracane y Greener 1986; Hofmann *et al.* 2002; Durner *et al.* 2012).

Debido a la temprana gelificación y vitrificación de los composites de dimetacrilato fotopolimerizable, la conversión de la matriz polimérica nunca se completa al 100%, demostrándose que se produce entre el 52 y el 77%, con la mayoría de los materiales entre 55 al 60% (Asmussen 1982; Ruyter y Øysaed 1987). Los dobles enlaces no convertidos pueden representar grupos reactivos laterales o monómeros libres. El GC final está influido por factores intrínsecos, como la estructura química de los monómeros, las propiedades del relleno y la concentración del fotoiniciador; y por factores extrínsecos como la temperatura atmosférica y la intensidad de la luz de polimerización (Sideridou *et al.* 2002; Leprince *et al.* 2013). Además, el GC de los composites está muy influenciado por el tipo y la proporción de monómeros base y los diluyentes que forman la matriz orgánica (Stansbury y Dickens 2001; Sideridou *et al.* 2002; Gajewski *et al.* 2012). Las dos características principales de un monómero que afectan al GC y la reactividad son la viscosidad inicial del monómero y la flexibilidad de su estructura química (Dickens *et al.* 2003). Se ha demostrado que el GC de diferentes sistemas de monómeros aumenta en el siguiente orden: BisGMA<BisEMA<UDMA<TEGDMA (Sideridou *et al.* 2002), mientras que, en otro estudio, BisEMA mostró un GC más alto en comparación con UDMA (Gajewski *et al.* 2012).

BisGMA se considera el monómero más viscoso y menos flexible, debido enlace intermolecular de hidrógeno resultante de sus grupos hidroxilo (-OH) laterales y la presencia de núcleos aromáticos rígidos en su estructura. Esto dificulta la movilidad inicial de las moléculas de BisGMA durante la polimerización y conduce a la gelificación a baja conversión y, en consecuencia, a un GC bajo (Gajewski *et al.* 2012).

BisEMA es un monómero más reactivo que BisGMA, principalmente debido a la ausencia de grupos hidroxilo en su estructura, lo que reduce su viscosidad. Además, BisEMA puede tener en su estructura espaciadores alifáticos de óxido de etileno mayores que los de BisGMA, lo que resulta en una mayor flexibilidad y reactividad de BisEMA en comparación con BisGMA (Ogliari *et al.* 2008).

El monómero UDMA es viscoso debido a la interacción intermolecular de enlaces de hidrógeno entre sus grupos imino ($-NH$) y carbonilo ($-C=O$). Sin embargo, la viscosidad de UDMA es mucho menor que la de BisGMA debido a que el enlace de hidrógeno formado con sus grupos ($-NH$) es más débil en comparación con la de los grupos ($-OH$) (Khatri *et al.* 2003). Además, la presencia de los grupos uretano ($-NH-(C=O)-O-$) en la estructura de UDMA es responsable de las reacciones de transferencia de cadena que ofrecen una ruta alternativa para una polimerización adicional. Estas reacciones dan como resultado una mayor movilidad de los radicales en la red y, en consecuencia, una mayor polimerización y conversión de monómeros (Sideridou *et al.* 2002).

TEGDMA mostró la mayor reactividad y conversión en comparación con otros monómeros debido a su baja viscosidad y flexibilidad estructural, y a menudo se usa como diluyente para mejorar la reactividad de los sistemas BisGMA (Sideridou *et al.* 2002). Se ha demostrado que el aumento de la proporción molar de TEGDMA en los sistemas UDMA y BisGMA aumenta significativamente la velocidad de polimerización, el GC y la cantidad de enlaces cruzados de la red de polímeros (Floyd y Dickens 2006).

Por otra parte, se ha señalado que el GC está influenciado por la concentración del fotoiniciador en diferentes composites que contienen el sistema CQ/amina (Shintani *et al.* 1985; Alvim *et al.* 2007). Una mayor concentración de fotoiniciadores puede mejorar el GC y las propiedades mecánicas del polímero (Peutzfeldt y Asmussen 1989; Cook 1992; Yoshida y Greener 1994; Kalliyana Krishnan y Yamuna 1998; Moin Jan *et al.* 2001). Sin embargo, por encima de cierto umbral no se observó ningún beneficio al aumentar la

concentración del fotoiniciador (Yoshida y Greener 1994; Jakubiak *et al.* 2001). Además, la estética puede verse afectada al aumentar la concentración de fotoiniciador debido su color. Por ejemplo el color amarillo de la CQ (Taira *et al.* 1988; Kalliyana Krishnan y Yamuna 1998; Park *et al.* 1999), que aunque el viraje a este color logra reducirse durante el proceso de fotoactivación, parte de la CQ puede permanecer sin reaccionar debido a una irradiación insuficiente (Janda *et al.* 2004). También pueden estar involucrados otros efectos físicos, como el efecto de protección interna, cuando el fotoiniciador sin reaccionar atenúa la luz de irradiación y evita la formación de radicales libres dentro de las capas más profundas del composite (Jakubiak *et al.* 2001). Para disminuir el efecto amarillento de CQ, se ha combinado con coiniadores incoloros como el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina (Lucerin-TPO) o 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD), que tienen un pico espectral de absorbancia máxima a una longitud de onda más baja (por debajo de 390 nm) (Park *et al.* 1999). Se ha demostrado que PPD produce una tasa de polimerización más baja que CQ, y esto puede disminuir el estrés de polimerización sin afectar al GC final (Asmussen y Peutzfeldt 2003; Emami y Söderholm 2005; Ogunyinka *et al.* 2007).

Un aumento en la carga de relleno también produce una disminución en el GC (Halvorson *et al.* 2003; Garoushi *et al.* 2008; Leprince *et al.* 2011). Esto se ha explicado por la movilidad restringida de las especies reactivas y el aumento localizado de la viscosidad dentro de las regiones de interfase con los rellenos (Beun *et al.* 2007). También se ha encontrado que el tamaño y la geometría del relleno tienen un efecto significativo en el GC, particularmente a un tamaño de partícula de 250, 450 o 500 nm; que se explicó por el efecto de dispersión de la luz cuando el tamaño de las partículas de relleno se aproxima a la longitud de onda de la luz de polimerización (Turssi *et al.* 2000; Amirouche-Korichi *et al.* 2009).

Se ha demostrado que el aumento de la temperatura de un composite desde la temperatura ambiente hasta la corporal produce un aumento del 6-10% en el GC y su correspondiente

aumento en la dureza y la velocidad de polimerización (Daronch *et al.* 2006; Price *et al.* 2011). El aumento de la temperatura reduce la viscosidad y aumenta la movilidad molecular, lo que permite una mayor conversión antes de la vitrificación (Daronch *et al.* 2006). Además, la conversión del monómero posterior al curado puede estimularse calentando el material a una temperatura muy superior a la temperatura ambiente, para regenerar la movilidad de los grupos reactivos. Tratamientos térmicos de este tipo se han utilizado para mejorar las propiedades de las restauraciones indirectas de composite (McCabe y Walls 2008; Santana *et al.* 2009).

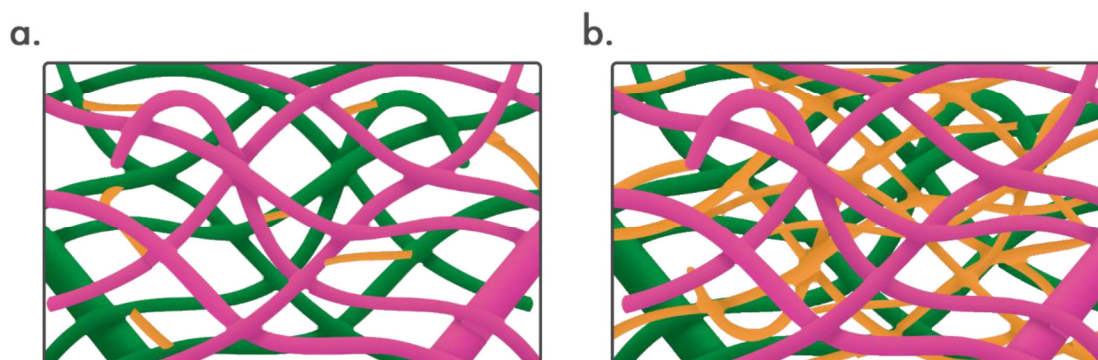


Figura 1.8. Red de polímeros: **a.** con baja densidad de entrecruzamientos; **b.** con alta densidad de entrecruzamientos.

Aunque un GC más alto generalmente se asocia con propiedades mecánicas mejoradas (Ferracane 1985, 1995) y menos elución de monómeros (Durner *et al.* 2012), los polímeros con un GC similar pueden diferir en la estructura interna y la densidad de enlaces cruzados, que son factores críticos en términos de la estabilidad higroscópica y química del polímero y en su rendimiento viscoelástico (Nielsen 1969; Ferracane 2006). Una red polimérica altamente reticulada tiene menos volumen libre que una red ligeramente reticulada. Esto se atribuye al mayor número de uniones químicas en el primer caso, que acerca las cadenas de polímeros con un espaciamiento intramolecular más pequeño y que reduce la apertura de la red y restringe la difusión de solventes y monómeros residuales dentro y fuera de la estructura polimérica y mejora su estabilidad (Ferracane 2006) (Figura 1.8). Aunque las

redes de polímeros de dimetacrilato están, generalmente, altamente reticuladas, se han observado ligeras variaciones en la densidad de reticulación de diferentes materiales (expresadas como diferencias en la temperatura de transición vítrea o el grado de ablandamiento químico). Dichas variaciones se confirmaron para los composites basados en diferentes monómeros o aquellos polimerizados bajo diferentes condiciones de irradiación de luz (Feng y Suh 2006; Park *et al.* 2009).

1.1.3.1.2. Profundidad de polimerización

Una de las principales desventajas del proceso de fotopolimerización es la profundidad de curado. La energía de la luz disminuye exponencialmente a medida que viaja a capas más profundas del composite como resultado de la absorción y dispersión de la luz, con una disminución en el GC y comprometiendo las propiedades físicas, de biocompatibilidad y de estabilidad del material (Price *et al.* 2000; Campodonico *et al.* 2011). El grosor máximo de cada capa de composite que se puede aplicar y curar adecuadamente se conoce como profundidad de polimerización, y depende de varios factores, incluidas las condiciones de irradiación y las propiedades del material; como su tono, opacidad, cantidad y tamaño de relleno, tipo de fotoiniciador y concentración; y el ratio del índice de refracción del relleno y la resina (Shortall 2005; Lazarchik *et al.* 2007; Moore *et al.* 2008; Shortall *et al.* 2008; Leprince *et al.* 2011).

La irradiancia del haz de luz de polimerización suele ser más alta en la superficie del compuesto de resina y disminuye a medida que la luz se refleja en la superficie, se dispersa o se absorbe dentro de las capas más profundas del material. Se ha demostrado que aumentar el contenido de relleno y el tamaño de relleno aumentan el efecto de la dispersión y atenuación de la luz (Emami y Söderholm 2005), sin embargo, las partículas de relleno con un diámetro cercano a la longitud de onda crítica de la luz de curado (0,1 μm - 1,0 μm) se ha demostrado que contribuyen a una mayor dispersión y atenuación de la luz que las

partículas más grandes (Lazarchik *et al.* 2007; Malhotra y Mala 2010). Además, la dispersión de la luz aumenta cuando aumenta la diferencia entre el índice de refracción de los rellenos y la matriz de resina. En consecuencia, el tamaño de los rellenos incorporados debe aprovecharse para reducir el desajuste del índice de refracción de relleno/resina que contribuye tanto a la profundidad de polimerización como al cambio de translucidez del material después de la polimerización (Shortall *et al.* 2008). Aumentar la concentración del fotoiniciador CQ por encima de cierto límite reduce la intensidad de la luz de polimerización dentro de capas más profundas del composite y, en consecuencia, reduce la profundidad de polimerización. Esto se ha atribuido al "efecto de filtro interno" cuando el fotoiniciador sin reaccionar, debido a la alta concentración en capas más superficiales, puede absorber la luz y evitar la formación de radicales libres en capas más profundas del material (Jakubiak *et al.* 2001). Además, una mayor absorbancia de la luz se asocia con mayores concentraciones de colorantes más oscuros, estabilizadores ultravioletas (UV) y tintes fluorescentes que pueden influir en la efectividad del proceso de fotopolimerización (Malhotra y Mala 2010).

En general, la profundidad de polimerización aumenta cuando se usan materiales más translúcidos y más claros en comparación con los más oscuros y los materiales muy cargados de relleno (Harrington y Wilson 1993; Shortall 2005; Moore *et al.* 2008). Los materiales con relleno microhíbrido y nanohíbrido muestran una mayor profundidad de curado en comparación con los composites de microrrelleno (Lazarchik *et al.* 2007). Además, la profundidad de curado aumenta significativamente al aumentar el tiempo de polimerización y disminuir la distancia entre la punta de la luz y la superficie del material (Lazarchik *et al.* 2007; Ilie e Hickel 2011b; Leprince *et al.* 2012).

La profundidad se puede evaluar utilizando una gran variedad de técnicas, incluida la prueba de raspado (ISO 4049), el uso del penetrómetro (Shortall *et al.* 1995; El-Nawawy *et al.* 2012), microscopía óptica (DeWald y Ferracane 1987), o comparando el GC y la microdureza a diferentes profundidades con los valores en superficie (Beun *et al.* 2007;

Flury *et al.* 2012; Czasch e Ilie 2013). La evaluación de la relación en el GC entre las superficies inferior y superior se considera una de las técnicas más sensibles para evaluar la profundidad de polimerización (DeWald y Ferracane 1987), y se ha encontrado que se correlaciona con los valores de microdureza.

La prueba de raspado se usa para la evaluación de la profundidad de polimerización, según lo sugerido por la Organización Internacional de Normalización (ISO). La prueba de raspado implica el llenado de un molde en forma de tubo con el material de prueba y su fotopolimerización desde un extremo. Posteriormente, el material se empuja fuera del tubo. El material blando, sin polimerizar, se raspa con una espátula de plástico y luego se estima la profundidad de curado dividiendo la altura de la porción endurecida restante por dos. Se ha encontrado que esta técnica se correlaciona bien con la microscopía óptica, en la cual se puede observar un límite visual entre el material polimerizado y el material no polimerizado. Sin embargo, ambas técnicas sobrestiman considerablemente la profundidad de polimerización en comparación con pruebas más sensibles como el análisis de la microdureza o del GC (DeWald y Ferracane 1987; Flury *et al.* 2012; Garcia *et al.* 2014). Cabe destacar que, aunque se puede exhibir un GC y una dureza similares en superficie y en profundidad, las partes más profundas pueden tener una menor densidad de reticulación del polímero debido a una polimerización más lenta, como han revelado las pruebas de ablandamiento con etanol (Asmussen y Peutzfeldt 2003).

Un estudio reciente ha definido la profundidad de polimerización como la profundidad a la que el material se transforma de un estado vítreo a gomoso. Según esta definición, se sugirió que las técnicas que podrían detectar esta transición, como la calorimetría diferencial de barrido o la microscopía de fuerza atómica, serían más válidas para evaluar la profundidad de curado que las técnicas convencionales como la prueba de raspado, la microdureza, y las mediciones del GC, lo que resultaría en sobreestimar la profundidad de curado (Leprince *et al.* 2012). Sin embargo, la evaluación del GC todavía se mantiene

como la herramienta más útil en la evaluación de la cantidad de monómero residual sin reaccionar y la susceptibilidad de un material a la elución y la degradación hidrolítica (Ferracane 2006; Durner *et al.* 2012).

1.1.3.1.3. Contracción de polimerización

Cuando un monómero acrílico se convierte en un polímero, se produce una contracción volumétrica. Esto se explica por la disminución de la distancia molecular durante la polimerización. Antes de la polimerización, las fuerzas de van der Waals mantienen los monómeros separados aproximadamente 0,3-0,4 nm pero, durante el proceso de polimerización, estas fuerzas dan paso a enlaces covalentes de menor distancia, de aproximadamente 0,15 nm y en consecuencia se produce una contracción volumétrica (Noort 2013) (Figura 1.9). Se ha demostrado que la contracción volumétrica de los composites se sitúa en un rango de entre 1,7-7,1% en volumen, con la mayoría en el rango de 2-3% de reducción (Kleverlaan y Feilzer 2005).

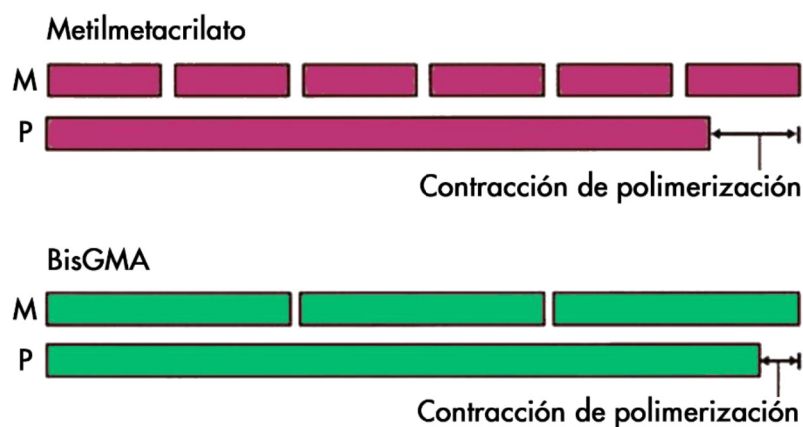


Figura 1.9. Diagrama que representa la contracción de polimerización de dos monómeros: metilmetacrilato y BisGMA. M: monómero; P: polímero.

La contracción de polimerización se considera uno de los principales problemas asociados a los composites actuales (Figura 1.10). Si la unión entre el diente y la restauración no es adecuada, la contracción de la polimerización puede provocar la separación entre el material y las paredes de la cavidad formando una falta de adaptación en la interfase. Esta brecha facilita la microfiltración de fluidos orales y bacterias en el margen de la restauración, lo que resultaría en sensibilidad postoperatoria y caries secundaria a largo plazo (Opdam *et al.* 1998). La cantidad total de contracción volumétrica que tiene lugar depende de la cantidad de material utilizado y, por lo tanto, del tamaño de la cavidad y otros factores clínicos.

Otro efecto potencialmente grave de la contracción, que es clínicamente más importante que la contracción en sí, es el estrés ejercido sobre los tejidos dentales. Esto sucede cuando la unión entre la restauración y la pared de la cavidad es lo suficientemente fuerte como para provocar una desviación cuspídea y microcracks en el esmalte por la acción de tracción del material en el proceso de contracción (Jantarat *et al.* 2001; Tantbirojñ *et al.* 2004). El estrés por contracción se considera el principal factor causal del fracaso temprano de las restauraciones de composite, y también se cree que es responsable de algunos casos de dolor y sensibilidad postoperatorios, e incluso puede causar la fractura dental (Ferracane 2005).

En términos generales, el grado de tensión de contracción de polimerización es directamente proporcional a la cantidad de deformación por contracción dentro del material. Muchos factores pueden afectar la cantidad de contracción del material, incluido el peso molecular del monómero, la cantidad de relleno, el GC, la cantidad de material (tamaño de la cavidad) y el mecanismo de polimerización (Silikas *et al.* 2000; Stansbury *et al.* 2005).

La contracción de un composite durante la polimerización es considerablemente menor que la observada con resina acrílica. Esto ocurre porque el peso molecular de los monómeros utilizados en los compuestos de resina como BisGMA es mayor que el de los monómeros de MMA utilizados en la resina acrílica convencional.

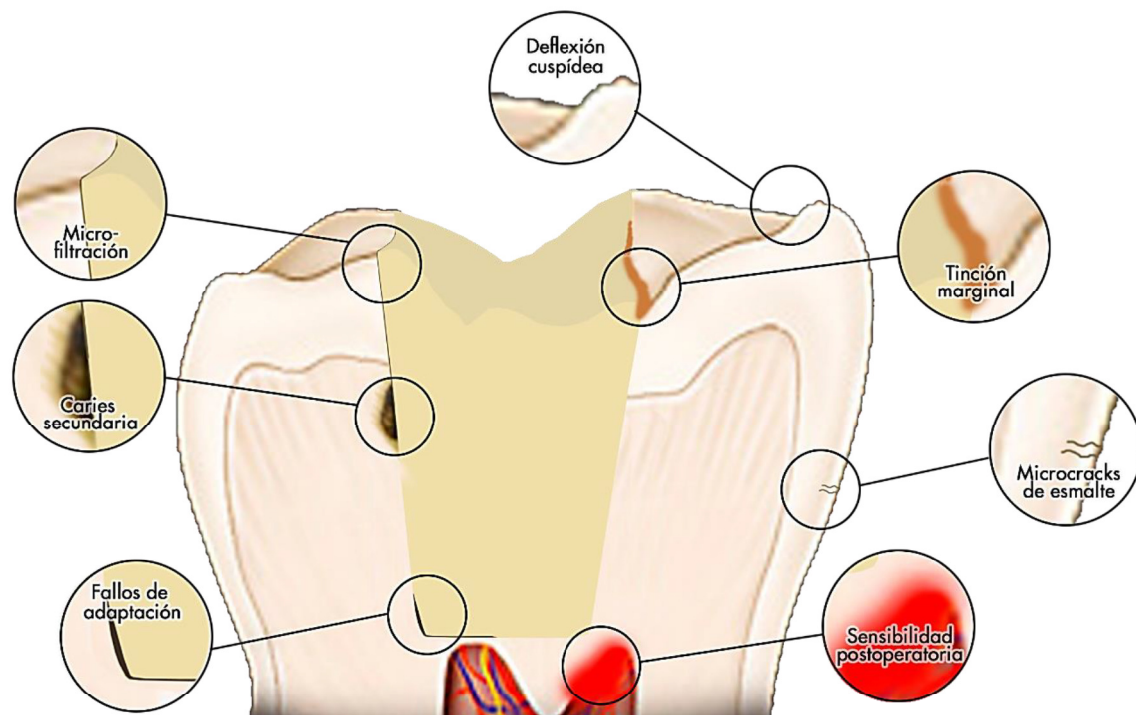


Figura 1.10. Principales problemas asociados a la contracción y al estrés de polimerización.

El uso de moléculas de monómero más grandes reduce la concentración de grupos reactivos en un volumen dado de material y, por lo tanto, reduce la contracción de reacción resultante (McCabe y Walls 2008). La contracción de polimerización de las resinas MMA puras es del 22% en volumen, mientras que para una resina BisGMA suele ser más baja, aproximadamente del 7,5% en volumen (Noort 2013) (Figura 1.9). La incorporación de rellenos inorgánicos en un composite basado en resina da como resultado una notable disminución en la contracción de polimerización. Los composites híbridos regulares

experimentan una contracción del 1,9-3,5% en volumen al polimerizar, mientras que los compuestos de resina compactables, altamente rellenos, sufren la contracción más baja, un 1,7% en volumen. Por otro lado, los composites de resina fluida, con bajo relleno, exhiben valores de contracción más altos que varían de un 4,0 a un 5,5% en volumen (Weinmann *et al.* 2005).

Feilzer *et al.* (1987) mostraron que la magnitud esperada de la tensión de contracción podría estimarse a partir de la relación entre las áreas unidas y no unidas, también conocido como el "factor de configuración" o simplemente el "factor C". Cuanto mayor sea el factor C, mayor será el nivel de estrés. Esto puede explicarse por la relación entre el factor C y la capacidad del material para fluir durante la polimerización, que disipa la tensión de contracción. Cuando existe una pequeña proporción de área de superficie unida al área de superficie libre del material de relleno, como en la restauración de cavidades de clase IV (bajo factor C), el flujo de pregelificación ocurre fácilmente sobre el área libre y el estrés se minimiza en la interfase. Cuando hay poca superficie libre del material, como en las cavidades de clase I (alto factor C), es posible un menor flujo y se produce una tensión mayor en la interfase (Figura 1.11). Sin embargo, también debe considerarse el efecto del volumen y la masa del composite sobre la cantidad resultante de la tensión de contracción (Watts y Satterthwaite 2008). Se ha verificado que el estrés por contracción y la microfiltración son mayores en restauraciones de mayor diámetro y profundidad, lo que indica que el estrés por contracción parece estar más relacionado con el tamaño de la restauración que con su factor C (Braga *et al.* 2006).

Entre las propiedades del material que se cree que reducen la acumulación temprana de tensión en la interfase está la capacidad de experimentar flujo plástico durante las primeras fases de la polimerización. Esto permite que parte de la contracción tenga lugar sin la acumulación de estrés en la interfase (Davidson y De Gee 1984).

Se ha demostrado que velocidades de polimerización más lentas se asocian con una menor acumulación de tensión y mejores puntuaciones en la integridad interfacial, ya que permiten que tenga lugar un mayor flujo plástico (Feilzer *et al.* 1990). También se ha demostrado que el grado de deformación por contracción y, en consecuencia, el estrés, está directamente relacionado con el GC (Condon y Ferracane 2000; Silikas *et al.* 2000).

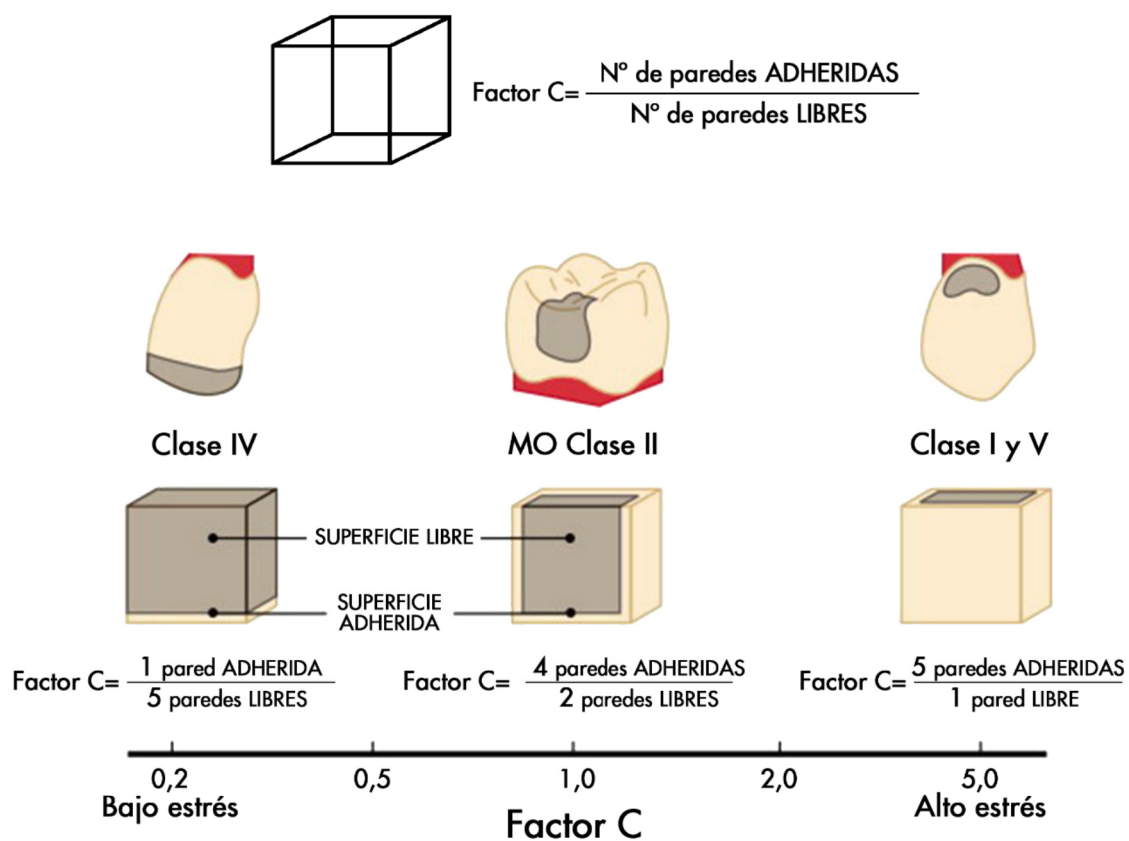


Figura 1.11. Factor C. Relación entre preparaciones rectangulares y las preparaciones cavitarias estándar. Adaptado de Feilzer *et al.* (1987) con modificaciones.

Dado que el tipo y la cantidad de fotoiniciador afectan directamente la tasa de polimerización y al GC, se podría considerar que estos dos factores también afectarían la tasa y la magnitud final del estrés (Braga y Ferracane 2002; Schneider *et al.* 2008).

El aumento de la concentración de inhibidor reduce la velocidad de polimerización y el estrés de contracción sin comprometer significativamente el GC final (Braga y Ferracane 2002). Además, el uso de un fotoiniciador alternativo, como fenilpropanodiona, combinado con CQ puede reducir la tasa de estrés sin afectar las propiedades finales o el rendimiento del material.

De acuerdo con la Ley de Hooke, el estrés está determinado por la contracción volumétrica (deformación) y el módulo elástico del material. Los estudios *in vitro* han demostrado que la tensión interfacial durante la contracción de polimerización de un compuesto de resina se correlaciona positivamente con la rigidez y el módulo de elasticidad del material de fraguado. El módulo elástico también aumenta a medida que avanza la reacción de polimerización (Braem *et al.* 1987).

Sin embargo, el grado de contracción volumétrica parece ser más dominante para determinar la tensión generada que el módulo elástico del material. Un buen ejemplo de esto ocurre con los composites fluidos, que son menos rígidos y tienen un módulo de elasticidad un 20-30% menor que los composites híbridos convencionales (Labella *et al.* 1999).

Se puede esperar que estos materiales exhiban menor tensión de contracción que los convencionales. Sin embargo, los estudios mostraron que los composites fluidos generalmente muestran mayor contracción de polimerización que los composites convencionales, lo que resulta en un mayor estrés de contracción, a pesar de su módulo elástico más bajo (Braga *et al.* 2003; Cadenaro *et al.* 2009).

1.1.3.1.4. Estrategias para controlar la dinámica de polimerización

Alteración de la técnica de fotopolimerización

Un método para reducir el estrés causado por la contracción de la polimerización es proporcionar una tasa inicial de polimerización más baja (Jiménez-Planas *et al.* 2008).

Esto puede reducir la acumulación de estrés al proporcionar un tiempo más prolongado para la relajación del estrés antes de que se alcance la fase de gel, y se puede lograr mediante el uso de una técnica de curado de "inicio suave", en la que la polimerización comienza con una baja intensidad de luz y termina en alta intensidad (Davidson y Davidson-Kaban 1998). Esto provoca la máxima conversión después de que se haya aliviado gran parte del estrés. Algunas unidades de fotopolimerización proporcionan automáticamente una o más secuencias de exposición de inicio suave. Por ejemplo, algunos producen una salida de 100 mW/cm² durante 10 s, seguido de un aumento inmediato a la salida de 600 mW/cm² durante 30 s. Hay una variedad de técnicas de aplicación de luz disponibles para la polimerización de inicio suave, incluidos los modos escalonados, en rampa y de retraso de pulso (Anusavice *et al.* 2013).

Por otro lado, se ha sugerido que el beneficio de la técnica de inicio suave para reducir el estrés por contracción de polimerización puede ser limitado debido al hecho de que la mayor parte del estrés normalmente ocurre durante y después de la etapa de vitrificación (Charton *et al.* 2007). Además, se ha demostrado que el estrés de polimerización reducido de una técnica de inicio suave está asociado con una reducción del GC (Lu *et al.* 2005) y que la reducción de la velocidad de polimerización con inicio suave produce redes de polímeros con menor densidad de reticulación con mayor ablandamiento en solventes y menor módulo elástico en comparación con las técnicas de polimerización estándar (Feng y Suh 2006).

Desarrollo de nuevos sistemas de monómeros

a. Polimerización de apertura de anillo

La polimerización de los monómeros de metacrilato convencionales implica conectar monómeros lineales desplazándolos más próximos, lo que resulta en una reducción en el volumen. Sin embargo, si los compuestos de resina se basan en monómeros cíclicos, que

se polimerizan abriéndose y extendiéndose uno hacia el otro, esto puede dar una contracción volumétrica significativamente menor en comparación con los compuestos a base de metacrilato (Moszner y Salz 2001) (Figura 1.12).

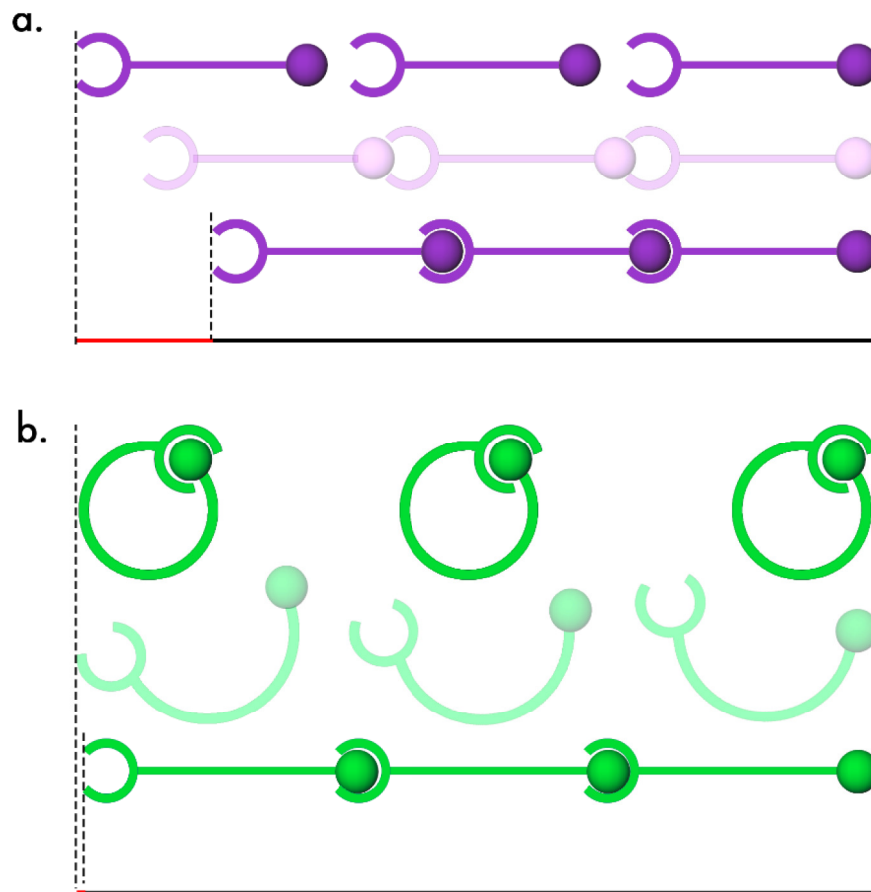


Figura 1.12. Representación esquemática de la polimerización y la contracción (línea roja) de la cadena de metacrilato (a) y de la polimerización en apertura de anillo del silorano (b).

La aplicación de la polimerización de apertura de anillo en las restauraciones dentales ha sido un objetivo a largo plazo que se remonta incluso al trabajo original de Bowen en 1956, cuando utilizó resinas epoxi reforzadas como material de relleno directo antes de la introducción de materiales a base de BisGMA. Las resinas epoxi tienen un comportamiento

de polimerización único, con poca contracción volumétrica. La polimerización ocurre a través de los grupos epóxido, anillos de tres miembros que contienen un átomo de oxígeno. En el grupo epóxido, el anillo está en una condición ligeramente inestable y es susceptible de abrirse y combinarse con compuestos nucleofílicos. Sin embargo, las resinas epoxi tempranas no se usan como material de relleno directo debido a su endurecimiento lento (Peutzfeldt 1997).

Weinmann *et al.* (2005) describió la síntesis de un tipo alternativo de monómero de apertura de anillo de baja contracción, conocido como "silorano". La terminología de silorano se deriva de un nuevo monómero, que comprende un núcleo de siloxano cíclico unido a cuatro grupos reactivos de oxirano (**Figura 1.13**). Los anillos de oxirano de tipo óxido de ciclohexeno son significativamente más reactivos que sus análogos epoxi simples. La estructura hidrofóbica de siloxano equilibra la hidrofilia potencial del esqueleto de poliéter generado por la polimerización de apertura de anillo, mejorando así la biocompatibilidad en comparación con los compuestos convencionales basados en metacrilato (Palin *et al.* 2005a). También se ha demostrado que el potencial mutagénico de varios siloranos analizados por distintas pruebas fue mucho menor que el de los oxiranos (Schweikl *et al.* 2004).

La polimerización catiónica del silorano implica la apertura del anillo de oxirano, y puede activarse mediante un sistema de fotopolimerización visible con CQ como fotoiniciador, una amina aromática terciaria como agente reductor y una sal de yodo como donador de electrones que crea las especies catiónicas activas (Cramer *et al.* 2011). Esta química innovadora del silorano con polimerización de apertura de anillo fue el primer compuesto dental que demostró una contracción por debajo del 1% (Weinmann *et al.* 2005). La investigación ha concluido que posee una integridad marginal mejorada (Weinmann *et al.* 2005) y una disminución en la microfiltración (Palin *et al.* 2005b) en comparación con los compuestos de metacrilato. Los materiales catiónicos de silorano y metacrilato con radicales

libres proporcionaron propiedades comparables, tanto antes como después del almacenamiento de agua, aunque el silorano demostró un mejor mantenimiento de las propiedades mecánicas iniciales durante el almacenamiento a largo plazo en alcohol (Cramer *et al.* 2011). Estas características mejoradas de los monómeros de silorano sirven para aumentar su potencial de uso como materiales dentales restauradores. Sin embargo, su práctica en la clínica dental sigue siendo limitada debido a su alto coste e incompatibilidad con los adhesivos a base de dimetacrilato y los composites basados en resina.

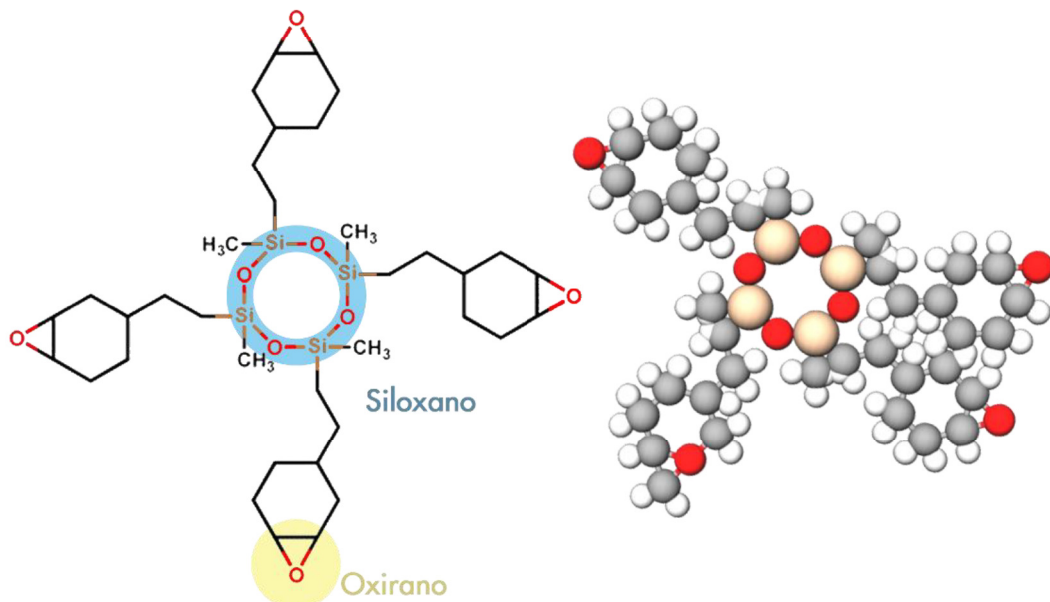


Figura 1.13. Estructura química de un monómero de silorano.

b. Sistemas de monómeros de alto peso molecular

Los monómeros de alto peso molecular están asociados con una menor contracción volumétrica en comparación con los monómeros clásicos, ya que tienen una menor densidad de sitios reactivos por unidad de masa. El uso de monómeros de alto peso molecular ha sido el concepto que ha primado en la síntesis de la mayoría de los nuevos

sistemas de composites. Uno de estos sistemas de monómeros de alto peso molecular es el monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímico (DADMA) utilizado en algunos composites como N'Durance (Septodont, Saint-Maur-des-Fossés, Francia). Los DADMA tienen una estructura central derivada de un ácido dímico hidrogenado, un derivado del ácido linoleico, que es un componente importante de los ácidos grasos de muchos aceites vegetales, como el aceite de soja y algodón (Lu *et al.* 2010) (Figura 1.14.a).

En comparación con los monómeros de dimetacrilato convencionales, como BisGMA o UDMA, los monómeros DADMA tienen un peso molecular más alto con una viscosidad relativamente baja (Trujillo-Lemon *et al.* 2006). Su polimerización implica un proceso controlado de separación de fases inducida por polimerización que se asocia con cierta recuperación de volumen y relajación del estrés (Lu *et al.* 2010).

Se ha demostrado que los monómeros DADMA alcanzan un GC más alto, poseen una contracción de polimerización más baja (2,4% en volumen) y una sorción de agua más baja en comparación con los monómeros convencionales. Además, DADMA proporciona polímeros de alta flexibilidad y bajo módulo de elasticidad (Trujillo-Lemon *et al.* 2006; Boaro *et al.* 2010).

TCD-DI-HEA (bis- (acrililoximetil) triciclo (5.2.1.0.sup.2,6) decano) es otro monómero de alto peso molecular incorporado en algunos composites actuales, como Venus® Diamond y Venus® Pearl (Heraeus Kulzer) (Figura 1.14.b). Similar a BisGMA, la estructura del TCD-DI-HEA contiene un núcleo rígido, lo que resulta en una polimerización de baja contracción. Sin embargo, TCD-DI-HEA es un monómero de baja viscosidad que, según el fabricante, no requiere el uso de diluyentes responsables de la alta contracción de polimerización de los compuestos a base de BisGMA (Ilie e Hickel 2011b).

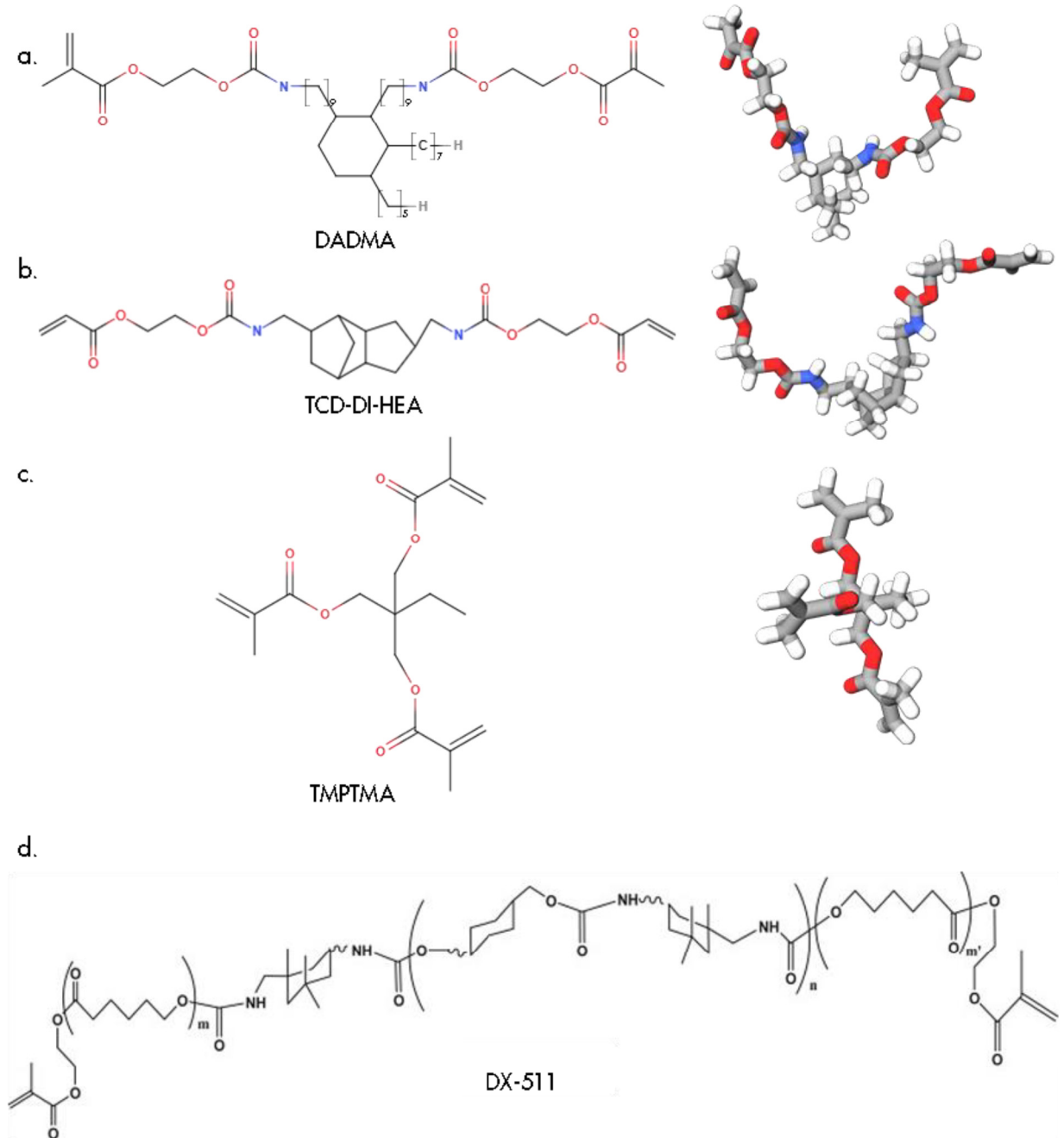


Figura 1.14. Nuevos monómeros de alto peso molecular. **a.** Monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímero (**DADMA**); **b.** Bis-(acrilóloximetil) triciclo (5.2.1.0.2,6) decano (**TCD-DI-HEA**); **c.** Trimetacrilato de trimetilolpropano (**TMPTMA**); **d.** Dimetacrilato de uretano modificado con la incorporación de la molécula DuPont (**DX-511**).

Se ha demostrado que los compuestos de resina basados en TCD-DI-HEA dan menor contracción (1,8% en volumen) y estrés de polimerización en comparación con aquellos composites convencionales basados en dimetacrilatos (Kurokawa *et al.* 2007; Boaro *et al.* 2010).

Otro monómero nuevo basado en metacrilato de alto peso molecular ha sido la base del desarrollo de un nuevo composite de baja contracción, Kalore (GC), por DuPont (Figura 1.14.d). Este material está basado en dimetacrilato de uretano modificado con la incorporación de la molécula DuPont, DX-511. Esto da como resultado un monómero con un núcleo rígido largo y alto peso molecular, el doble que el de BisGMA o UDMA, reduciendo así la deformación molecular y la contracción de polimerización.

El monómero resultante también se caracteriza por tener brazos laterales flexibles para preservar su reactividad (Terry *et al.* 2009; Ilie e Hickel 2011b). Estudios recientes han informado de una menor tensión de contracción (Kleverlaan y Feilzer 2005; Oliveira *et al.* 2015; Soares *et al.* 2017), pero mayor absorción de agua y expansión higroscópica en comparación con los compuestos a base de silorano de baja contracción (Wei *et al.* 2011).

El trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) es un monómero trifuncional de baja viscosidad que puede actuar como agente de reticulación en matrices poliméricas (Figura 1.14.c). Lo contienen composites como Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent). Este monómero se usó por primera vez como relleno prepolimerizado, para mejorar la resistencia al desgaste en composites microrrelleno (Suzuki y Leinfelder 1994) y en composites experimentales (Kawai *et al.* 1998). Más recientemente, Ghasaban *et al.* (2011) demostró que actuando como agente de reticulación, TMPTMA mejoró las propiedades mecánicas de los adhesivos de cianoacrilato utilizados para la fijación de fracturas óseas. Aunque estos estudios mostraron resultados prometedores para este monómero, todavía existe una falta de información sobre el uso de TMPTMA para mejorar las propiedades químicas y mecánicas de las matrices orgánicas. Sin embargo, da Silva *et al.* (2016) mostraron que al utilizar

TMPTMA como monómero diluyente en varias matrices, éstas obtuvieron mejores resultados en grado de conversión, dureza y densidad de entrecruzamientos concluyendo que el monómero trifuncional TMPTMA tiene el potencial de formular matrices orgánicas para producir composites dentales.

En 1998, se introdujo en el mercado un nuevo polímero inorgánico-orgánico reticulado tridimensionalmente basado en oligómeros, denominado "Ormocera" (CERAmicas ORgánicamente Modificadas. ORMOCER®) y desarrollado por el Instituto Fraunhofer para la investigación del Silicato (Wolter *et al.* 1994; Ilie e Hickel 2011b; Monsarrat *et al.* 2017). Son sintetizados a partir de uretano multifuncional y alcoxisilanos de tioéter(met)acrilato como precursores del proceso de solución y gelificación (sol-gel). Los grupos alcoxisililo del silano permiten la formación de una red inorgánica de vidrio de sílice mediante reacciones de hidrólisis y policondensación (Monsarrat *et al.* 2017). Esto da como resultado una matriz de cadenas principales largas de sílice inorgánica con cadenas laterales orgánicas, capaces de reaccionar durante la polimerización usando fotoiniciadores convencionales (Moszner *et al.* 2008b). En general, las Ormoceras aún pueden considerarse compuestos de vidrio y la principal desviación de la química convencional radica en la naturaleza de la fase de resina (Klapdohr y Moszner 2005). Los oligómeros dentro de las Ormoceras consisten en moléculas condensadas (silano) similares a las utilizadas para funcionalizar la superficie de los rellenos en compuestos de resina convencionales. Hidrolizando y condensando silanos, se pueden obtener oligómeros de composición y estructura específicas (Figura 1.15). El objetivo principal de las moléculas de Ormocera es aumentar la cantidad de silicio en los compuestos de resina, un cambio comercializado como un aumento en el contenido de relleno.

Además, los oligómeros pueden reemplazar a BisGMA, TEGDMA y otros dimetacrilatos convencionales siempre que su viscosidad e hidrofobicidad permitan propiedades de manipulación y carga de relleno apropiadas (Moszner *et al.* 2002).

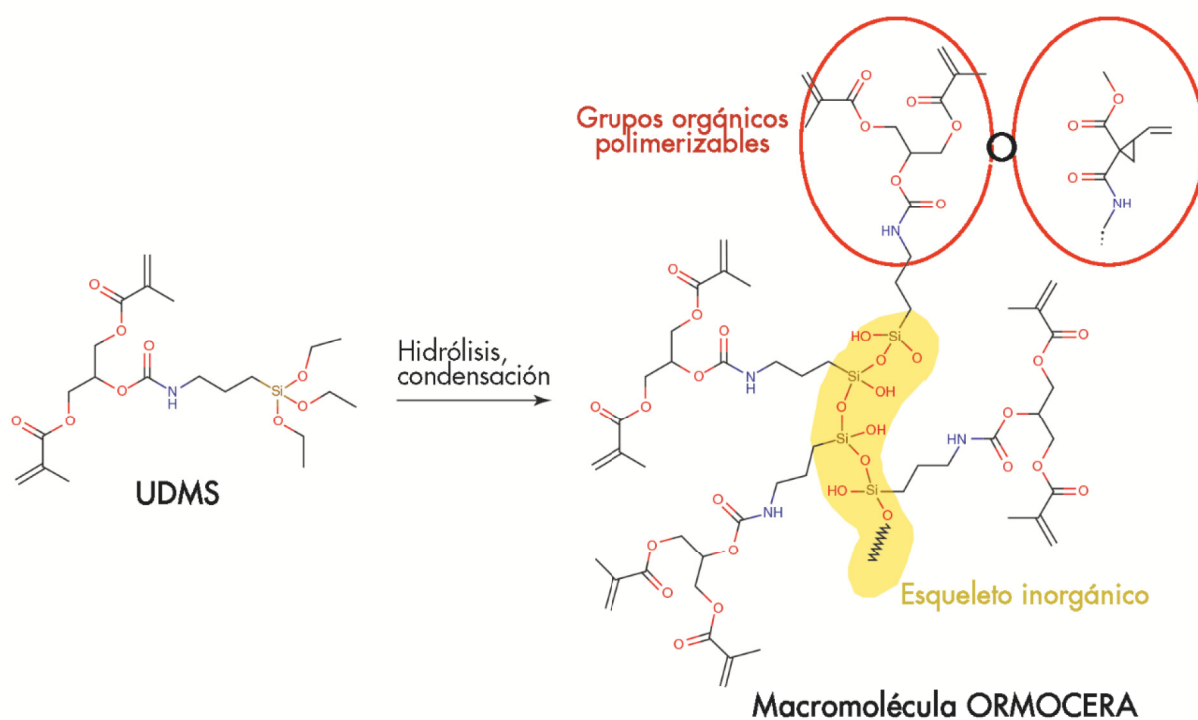


Figura 1.15. Esquema que ejemplifica la condensación de silano para preparar una macromolécula orgánico-inorgánica, donde la funcionalidad disponible para la polimerización puede ser metacrilato, vinilciclopropano u otros grupos orgánicos polimerizables. UDMS: silano de dimetacrilato de uretano.

Estos materiales demostraron tener tasas de desgaste más bajas en comparación con otros materiales (Tagtekin *et al.* 2004; Lins *et al.* 2019), y una contracción igual a la de los compuestos híbridos, a pesar de tener menos contenido de relleno (Lins *et al.* 2019). Sin embargo, debido a problemas con el aumento de escala de los prototipos y las propiedades de manejo, se tuvo que agregar metacrilato convencional a la matriz de ormocera de los primeros productos comerciales, disminuyendo las prometedoras ventajas iniciales. Además, se sabe poco sobre el diseño real de las moléculas orgánicas-inorgánicas en materiales comerciales, y se requiere una caracterización más profunda para correlacionar los cambios de composición con los resultados clínicos. Se ha demostrado que un material

comercial basado en Ormocera funciona tan bien como otros compuestos de resina clínicamente validados después de 3 años (Mahmoud *et al.* 2014). Estudios adicionales determinarán el rendimiento a largo plazo de los Ormoceras actuales.

Moduladores de la polimerización

En algunos composites, como el composite fluido SureFil® SDR® flowable bulk-fill, se aplica una química única para reducir el nivel de tensión de contracción.

En el material fluido SureFil® SDR®, la resina se basa en un monómero UDMA modificado con la adición de un modulador de polimerización fotoactiva en su estructura molecular (Figura 1.16). El fabricante afirma que los moduladores de polimerización interactúan con CQ durante la polimerización para controlar el desarrollo del módulo.

Esto permite que la red de polímeros se establezca de manera ordenada y con buen ritmo, lo que permite que el estrés se absorba a medida que la reacción progresa sin disminuir su velocidad o afectar su GC (Noort 2013). Aunque se ha demostrado que el composite fluido SureFil® SDR® flowable sufre una contracción de polimerización del 3,1% en volumen, que es significativamente mayor que la de los compuestos convencionales y de baja contracción (Burgess y Cakir 2010), otro estudio ha revelado valores considerablemente menores de tensión de contracción y tasa de contracción de este material en comparación con los compuestos convencionales a base de dimetacrilatos (Ilie e Hickel 2011a). Además, en un estudio *in vitro* que evaluó la calidad marginal de este composite aplicado en una técnica de relleno en masa frente a los composites convencionales, Surefil® SDR® no mostró falta de rendimiento adhesivo en términos de calidad marginal con el esmalte y la dentina en comparación con los materiales aplicados incrementalmente (Roggendorf *et al.* 2011).

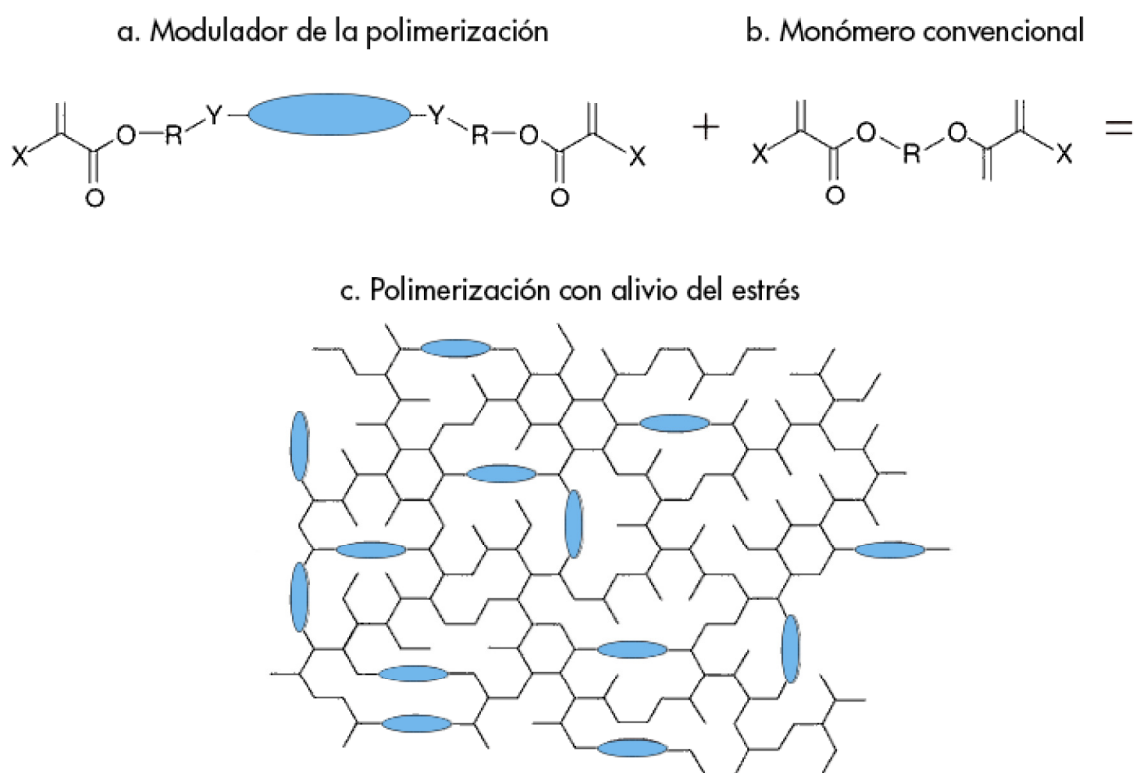


Figura 1.16. Representación esquemática de la reacción de polimerización de Surefil® SDR®. Incorporación del sistema modulador de la contracción de polimerización en el esqueleto de la resina.

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ. GRADO DE CONVERSIÓN

Los composites, como el material dental más utilizado y por su gran variedad de aplicaciones, han sufrido una gran evolución desde que se introdujeron en el mercado con el objetivo de cumplir diferentes requisitos mecánicos, biológicos y estéticos (Ilie e Hickel 2011b).

Los avances en la formulación de materiales como la morfología de relleno mejorada, los avances en la matriz polimérica y las nuevas tecnologías aplicadas al desarrollo de nuevos monómeros pueden mejorar las desventajas de estos materiales (Leprince *et al.* 2013).

El grado de conversión (GC) se puede definir como la medida en que los monómeros reaccionan para formar polímeros o como la relación de enlaces dobles C=C que se convierten en enlaces simples C-C (Yoshida y Greener 1994). Un alto grado de polimerización es una característica esencial del material para obtener propiedades físicas y mecánicas óptimas y asegurar la biocompatibilidad (Knezevic *et al.* 2001; Calheiros *et al.* 2008; Krifka *et al.* 2012) y tiene un impacto crucial en el éxito de una restauración.

El GC puede estar relacionado y por tanto, puede afectar, a múltiples propiedades como la dureza, la resistencia, el módulo elástico, la sorción de agua, la solubilidad, la estabilidad del color, la estabilidad dimensional con la microfiltración consecuente, caries secundaria y posibles reacciones pulpares (Calheiros *et al.* 2008; Ferracane 2011; Krifka *et al.* 2012).

Como ya se ha comentado en secciones anteriores, varios factores como el tamaño y la carga de partículas de relleno, el tipo y la cantidad de monómero, el tipo y la concentración del iniciador de polimerización (Turssi *et al.* 2005; Miletic y Santini 2012), el tono y la translucidez del material (Tarle *et al.* 1998), la intensidad y la longitud de onda de la fuente de luz y el tiempo de irradiación (Uctasli *et al.* 2005) pueden influir en el GC de estos materiales.

Lo ideal sería que todos los monómeros fueran convertidos en polímero durante la reacción de polimerización. Sin embargo, la conversión nunca se completa, alcanzando un grado de conversión de aproximadamente 50% a 75% para los composites convencionales (Tarle *et al.* 2006); para los composites de relleno en masa, los valores varían de 50% a 81% (Czasch e Ilie 2013; Tarle *et al.* 2015; Cidreira Boaro *et al.* 2019) y para composites convencionales o bulk-fill precalentados de 67% a 84% (Tauböck *et al.* 2015). Los valores de GC a las 24 h tras el fotopolimerizado varían entre un 68% y un 86% (Tauböck *et al.* 2015).

1.2.1. MÉTODOS PARA DETERMINAR EL GRADO DE CONVERSIÓN

El GC se determina evaluando la relación de la concentración residual de los dobles enlaces alifáticos C=C en una muestra polimerizada con respecto al número total de enlaces C=C en el material no polimerizado (Moraes *et al.* 2008). Hay varias técnicas disponibles para evaluar GC de los composites dentales, incluidas las que detectan directamente la cantidad de C=C restante en el material y las que evalúan el GC indirectamente a través de la evaluación de sus propiedades micromecánicas y la contracción de polimerización. Aunque las técnicas indirectas son más sencillas, estos métodos proporcionan solo datos relativos y deben correlacionarse con los resultados obtenidos mediante pruebas directas.

Las técnicas directas incluyen la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la reflectancia total atenuada (ATR) (Stansbury y Dickens 2001), la espectroscopía micro-Raman (Gauthier *et al.* 2005), la resonancia paramagnética electrónica (EPR) (Sustercic *et al.* 1997), la resonancia magnética nuclear (RMN) (Morgan *et al.* 2000), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico diferencial (DTA) (Imazato *et al.* 2001). Entre estos, la espectroscopía es la técnica más utilizada para estimar el GC y dentro de ella, FTIR ha sido el método tradicionalmente más referenciado, dejando paso a la espectroscopía Raman y ATR como métodos más utilizados para medir el GC en la actualidad.

1.2.2. ESPECTROSCOPIA

Actualmente, la espectroscopia es uno de los métodos más utilizados para determinar la conversión de monómero a polímero. En general, la espectroscopía es el uso de la luz, el sonido o la emisión de partículas para estudiar las propiedades de la materia. De particular interés para la ciencia de los materiales dentales es la espectroscopia vibracional, que se basa en la interacción entre la luz y las moléculas de la materia (Larkin 2011; Siesler 2012).

Los átomos en las moléculas están en estado de vibración constante; y en eso se basa la espectroscopía vibracional.

Hay dos tipos principales de vibraciones: tensión y flexión. La tensión es un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace (longitud del enlace). Las vibraciones de tensión pueden ser simétricas o asimétricas dependiendo de la dirección de las vibraciones interatómicas para dos o más enlaces (**Figura 1.17.a**).

La flexión es un cambio en el ángulo entre los enlaces atómicos y se puede clasificar además como balanceo, tijera, cabeceo y torsión (Siesler 2012) (**Figura 1.17.b**). El balanceo es un cambio en el ángulo entre un grupo de átomos y el resto de la molécula cuando los átomos se doblan en la misma dirección. La tijera es similar al balanceo, pero los átomos se doblan en direcciones opuestas. Durante el balanceo y la tijera, los átomos permanecen en el mismo plano que el resto de la molécula. El cabeceo es un cambio en el ángulo entre el plano de un grupo de átomos y el plano del resto de la molécula. La torsión es un cambio en el ángulo entre los planos de dos átomos o dos grupos de átomos dentro de la molécula. El cabeceo y la torsión también se conocen como vibraciones fuera del plano (Larkin 2011).

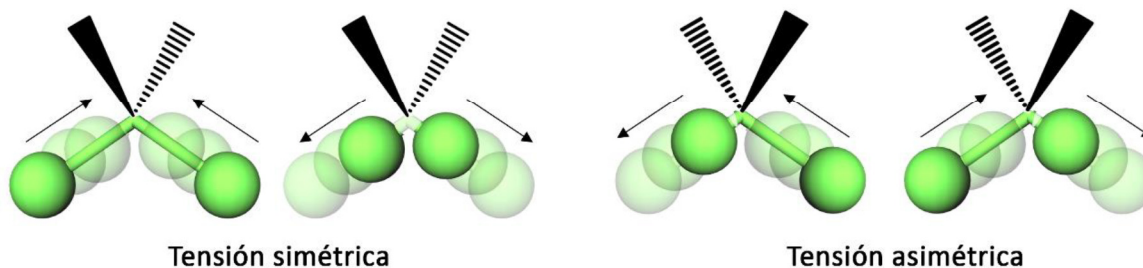
Las vibraciones de los grupos atómicos dentro de las moléculas son importantes porque afectan a la radiación electromagnética durante la interacción. Cuando la luz interactúa con una molécula, excita ciertos tipos de vibraciones que resultan en absorción de luz, reflexión o dispersión.

La espectroscopía infrarroja (**IR**) se basa en la absorción de luz, la espectroscopía Raman en dispersión de luz y ambas se utilizan en estudios de materiales dentales (Steele 2006).

1.2.2.1. *Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)*

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (**FTIR**) es una técnica química analítica que permite obtener un espectro infrarrojo de absorción o emisión de un sólido, líquido o gas, proporcionando un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por el cual es posible realizar una identificación de los materiales.

a. Vibración de tensión



b. Vibración de flexión

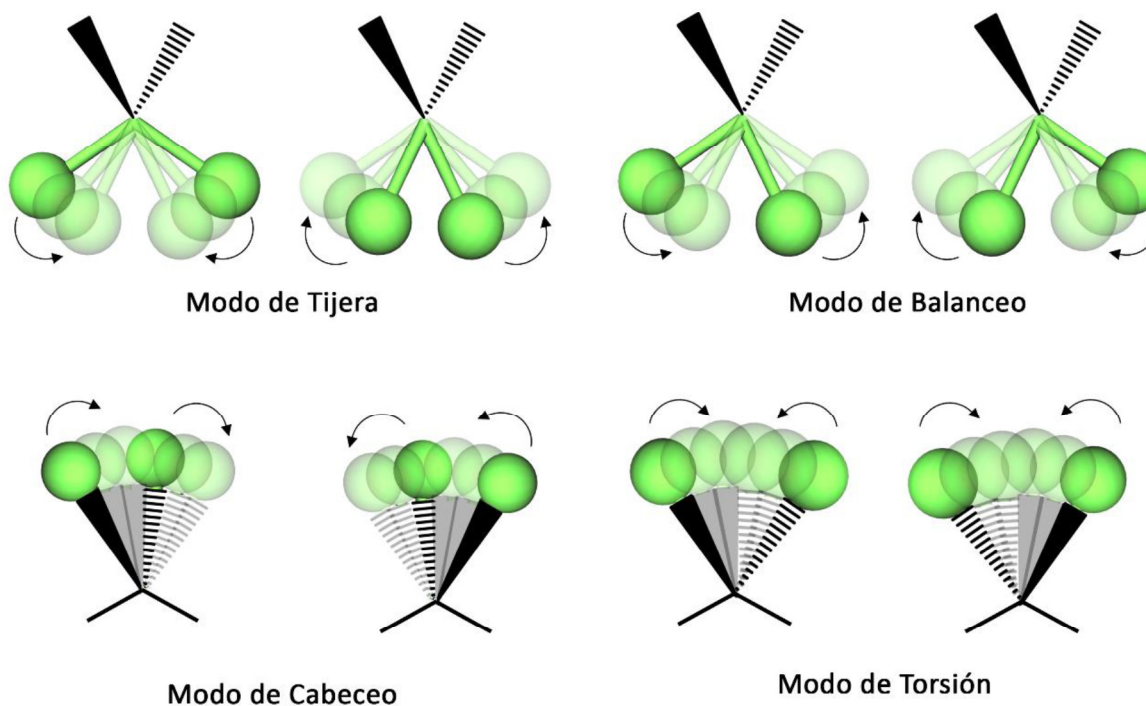


Figura 1.17. Modos principales de vibración: a. Tensión (simétrica y asimétrica); b. Flexión: tijera, balanceo, cabeceo y torsión.

El término espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier implica que se requiere una transformación matemática, transformada de Fourier, capaz de interconvertir señales entre el

dominio del tiempo (onda electromagnética representada en el tiempo de forma sinusoidal) y el dominio de la frecuencia (onda electromagnética en el dominio de la frecuencia representada por una única frecuencia) (Figura 1.18). Con ella se consigue obtener el espectro real a partir de los datos sin procesar.

La luz infrarroja se puede clasificar según el número de onda en infrarrojo lejano ($10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo cercano ($4000\text{-}12800\text{ cm}^{-1}$).

El objetivo principal de la espectroscopía IR es determinar los grupos químicos funcionales en la muestra que permiten la identificación y caracterización estructural de sustancias gaseosas, líquidas o sólidas, sabiendo que los diferentes grupos funcionales absorben en frecuencias características de la radiación IR (Larkin 2011; Siesler 2012).

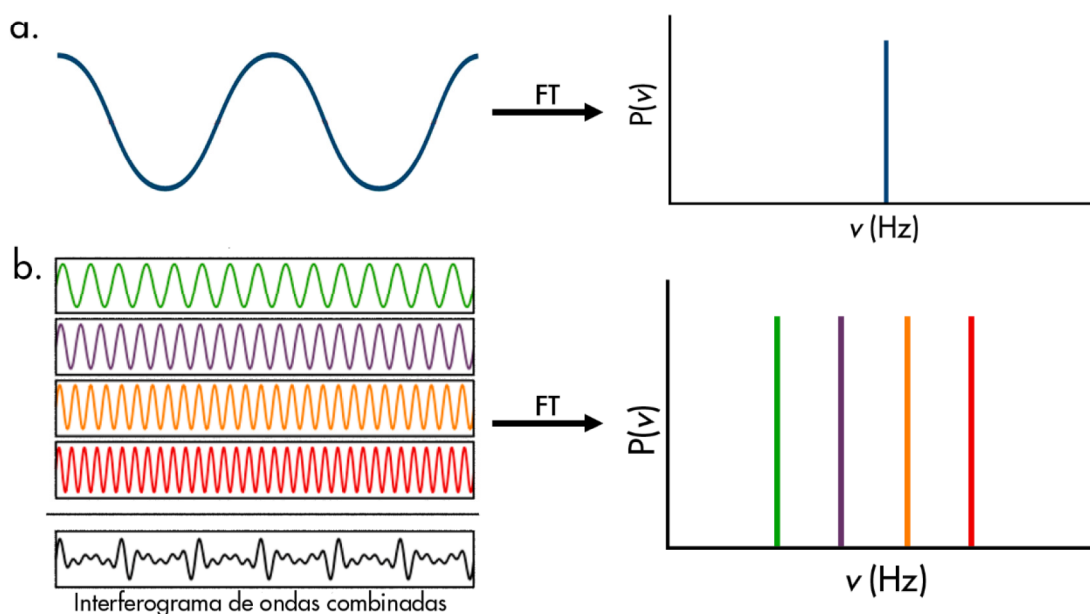


Figura 1.18. a. Interconversión del dominio de tiempo en dominio de frecuencia a través de la transformada de Fourier (FT). b. Interferograma de ondas combinadas y sus frecuencias calculadas.

El análisis químico de muchos compuestos orgánicos se realiza mediante espectroscopía IR ya que la energía de las vibraciones moleculares se produce en el espectro infrarrojo, en muchos

casos en un rango muy estrecho. El espectro infrarrojo cubre todos los grupos funcionales, ya que sus frecuencias de vibración están dentro del rango IR medio, entre 625 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} (Siesler 2012). Mientras que los compuestos orgánicos tienen espectros muy ricos y detallados, los compuestos inorgánicos son generalmente más simples. Cada grupo funcional se identifica por su vibración característica, frecuencia que corresponde a regiones bien definidas del espectro infrarrojo. Estas regiones también se conocen como "regiones de huellas digitales".

La espectroscopía IR no solo puede detectar modos vibratorios de la molécula completa, sino que también puede detectar vibraciones localizadas (vibraciones de enlaces individuales y grupos funcionales dentro de una molécula compleja) (Siesler 2012). La región del infrarrojo medio es la más usada, ya que proporciona una mayor información sobre las estructuras moleculares.

El estiramiento y la flexión son las vibraciones más comunes detectadas en las moléculas de los composites dentales. FTIR es ampliamente utilizado en investigación para medir el grado de conversión de metacrilatos (Leung *et al.* 2005; Ho y Young 2006; Barszczewska-Rybarek 2012).

1.2.2.1.1. Principios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía FTIR se basa en la interacción entre la radiación electromagnética en la región infrarroja y los enlaces químicos entre los átomos que comprenden un material.

Cuando un material se expone a la radiación infrarroja, parte de esta energía se absorbe y el resto se transmite. Si se coloca un detector sensible a la radiación IR en la trayectoria del haz transmitido, se puede determinar la forma en que ha cambiado el haz. Este es el principio básico del espectrómetro IR (Larkin 2011; Siesler 2012).

La radiación infrarroja absorbida hace que los enlaces entre los átomos en las moléculas oscilen y vibren en sus frecuencias resonantes. Los diferentes enlaces tienen diferentes fuerzas y absorben varias longitudes de onda de radiación. Las frecuencias resonantes corresponden a niveles discretos de energía vibracional.

La absorción de la radiación infrarroja provoca un cambio en el momento dipolar (distribución de electrones) del enlace. Esto conduce a transiciones entre los niveles de energía (Larkin 2011). Las frecuencias/niveles de energía resonante vibracional dependen tanto del tamaño de los átomos como de la densidad electrónica del enlace. FTIR puede mostrar más fácilmente las vibraciones asimétricas de los grupos polares, ya que el momento dipolar de los enlaces polares puede deformarse con más intensidad que los enlaces no polares (Larkin 2011).

Las posiciones de las bandas de absorción en la región IR del espectro electromagnético se presentan como números de onda, que son directamente proporcionales a la frecuencia de radiación. Una unidad de número de onda se expresa en cm^{-1} , y la intensidad de la banda se puede expresar en términos de transmitancia o absorbancia. La transmitancia se define como la relación entre la intensidad de los haces transmitidos y los incidentes, y la absorbancia es el logaritmo del recíproco de la transmitancia (Moraes *et al.* 2008).

El espectro FTIR generalmente se puede dividir en dos regiones (Larkin 2011; Siesler 2012): (1) la región con absorción entre $1300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ se debe principalmente a las vibraciones asociadas con grupos funcionales específicos; y (2) la segunda región con absorción de $500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se conoce como la región de huellas y está asociada con las vibraciones de la molécula completa.

1.2.2.1.2. Componentes básicos de un espectrómetro

Un espectrómetro FTIR está basado en el uso de un interferómetro de Michelson. En el interferómetro de Michelson, el haz de radiación se desdobra y una mitad va un espejo fijo y la otra a un espejo móvil.

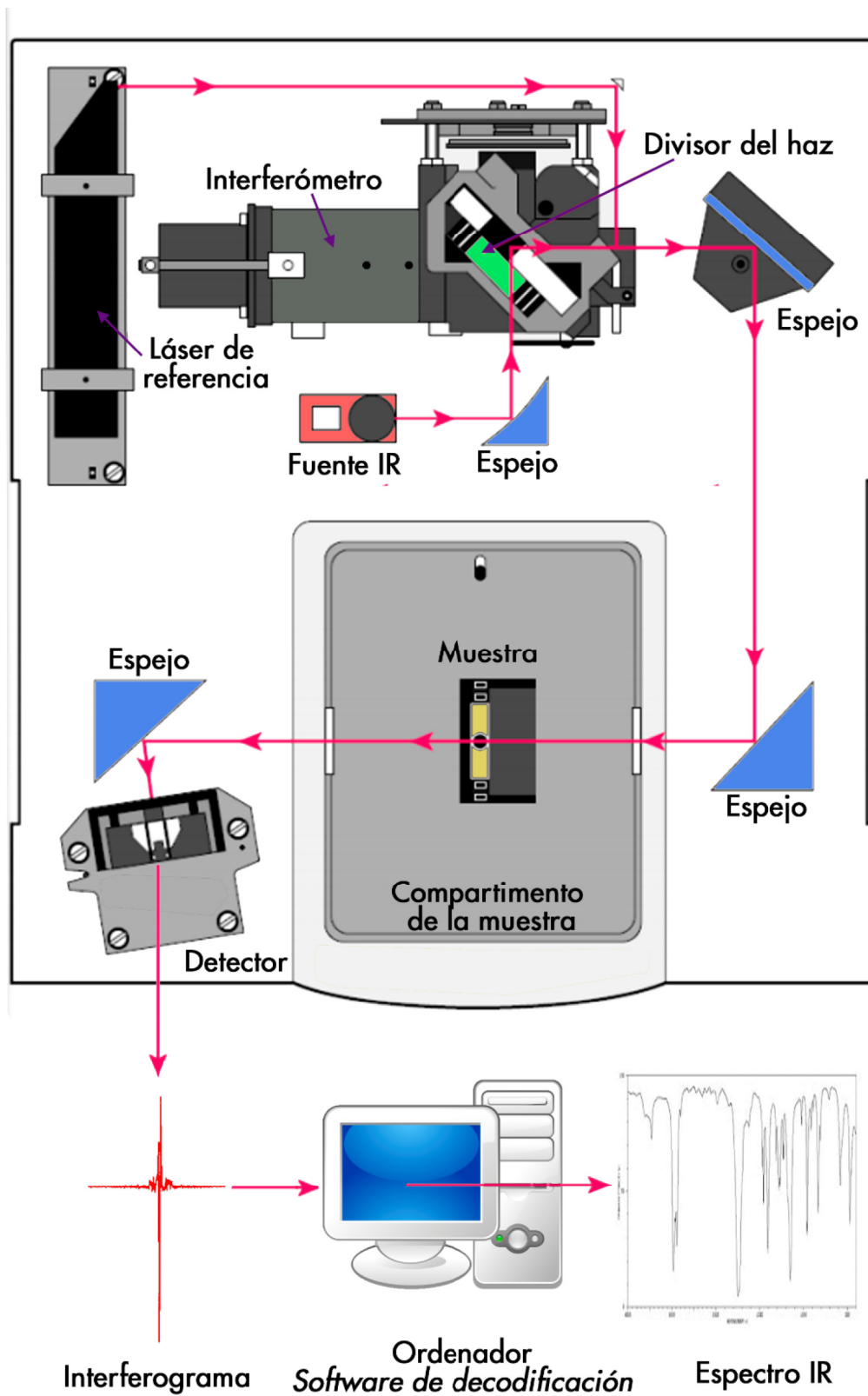


Figura 1.19. Componentes básicos de un espectrómetro FTIR. IR: infrarrojo.

El espejo móvil produce un desfase de las diferentes frecuencias de la fuente cuando las radiaciones vuelven a superponerse tras el divisor de haz y esta superposición de las ondas desfasadas genera un interferograma continuo.

En el instrumento FTIR la muestra se dispone tras la generación de las interferencias, y tras la muestra se encuentra el detector. Los componentes principales de un espectrómetro son: una fuente IR, un interferómetro, un detector IR y un software de decodificación (**Figura 1.19**).

La fuente IR emite radiación IR dentro de las frecuencias de interés en un patrón muy estable de intensidades sobre su rango de frecuencia definido. El haz IR se dirige al interferómetro, donde tiene lugar la codificación de la información espectral. Esto se logra dividiendo los rayos IR incidentes en dos caminos por medio de un divisor de haz. Cada ruta conduce a un espejo, que simplemente envía los haces de vuelta al divisor de haces donde se recombinan. Esta configuración hace que los haces interfieran constantemente a medida que se recombinan. El haz IR sale del interferómetro y es desviado por espejos antes de llegar a la muestra y posteriormente al detector. El detector mide la intensidad total de la radiación IR en todas las frecuencias y esta medida se lee en múltiples ocasiones por segundo para generar una señal eléctrica conocida como interferograma.

El interferograma contiene información sobre todas las frecuencias presentes en el haz y el ordenador decodifica los datos del interferograma a través de la herramienta matemática, la transformada de Fourier, para obtener una curva de energía. La curva de energía muestra la intensidad de la radiación que llega al detector en cada número de onda (Larkin 2011).

Para obtener el espectro de una muestra de material se requieren dos interferogramas. El primero es un interferograma de fondo que contiene información sobre la absorción de las moléculas presentes en la atmósfera a medida que el haz pasa a través de los componentes del espectrómetro. El segundo interferograma se obtiene cuando la muestra de material se coloca en la trayectoria del haz infrarrojo codificado, y contiene la absorción tanto de la

muestra como de las moléculas atmosféricas. Restar el espectro de fondo del espectro de muestra elimina todas las absorciones contenidas en el mismo, de modo que las señales de absorción en el espectro final se deben simplemente a la muestra (Moraes *et al.* 2008).

Uno de los componentes de un espectrómetro es una fuente láser, que emite un haz láser de frecuencia única en el rango visible, siguiendo el mismo camino que el haz IR. Este rayo láser sufre la misma interferencia que ocurre con el rayo IR y proporciona una calibración interna del espectrómetro al garantizar una sincronización precisa de las lecturas durante los escaneos múltiples. Debido a su visibilidad, es útil para alinear accesorios y muestras.

1.2.2.1.3. Transmisión FTIR

En los espectrómetros FTIR tradicionales, las muestras se han analizado transmitiendo la radiación IR directamente a través de la muestra. Sin embargo, la intensidad de la señal IR está influenciada por el grosor de la muestra, que normalmente no debe exceder unas pocas decenas de micras (Moraes *et al.* 2008).

La transmisión FTIR puede producir espectros de alta calidad que son muy útiles para el análisis cualitativo. No obstante, la calidad y la reproducibilidad de los espectros están muy influenciadas por el espesor de la muestra y la técnica de preparación. La preparación de muestras sólidas es difícil, ya que la muestra debe prepararse en pastillas en presencia de KBr en una proporción del 1-2%; además es sensible y requiere mucho tiempo durante su preparación. El control es mejor con muestras líquidas no acuosas, ya que sólo es necesario depositar una gota entre dos pastillas de KBr o utilizar una celda de líquidos con ventanas de KBr. En ninguno de los casos se pueden recuperar las muestras después del análisis.

1.2.2.1.4. Reflectancia total atenuada (ATR)

La técnica FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) se desarrolló para superar las desventajas de la transmisión FTIR.

ATR-FTIR funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente después del contacto con la superficie de una muestra en lugar de tener que transmitirse a través de todo su espesor. Esto se logra dirigiendo el haz IR hacia un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en cierto ángulo (Figura 1.20), haciendo que el haz IR se refleje internamente formando una onda evanescente que se proyecta unas pocas micras más allá de la superficie del cristal ATR. Cuando una muestra se pone en contacto con el cristal, la onda evanescente se atenúa debido a la absorción de energía por parte de la muestra en ciertas regiones del espectro IR. La onda evanescente atenuada se devuelve al haz IR que sale por el extremo opuesto del cristal para llegar al detector.

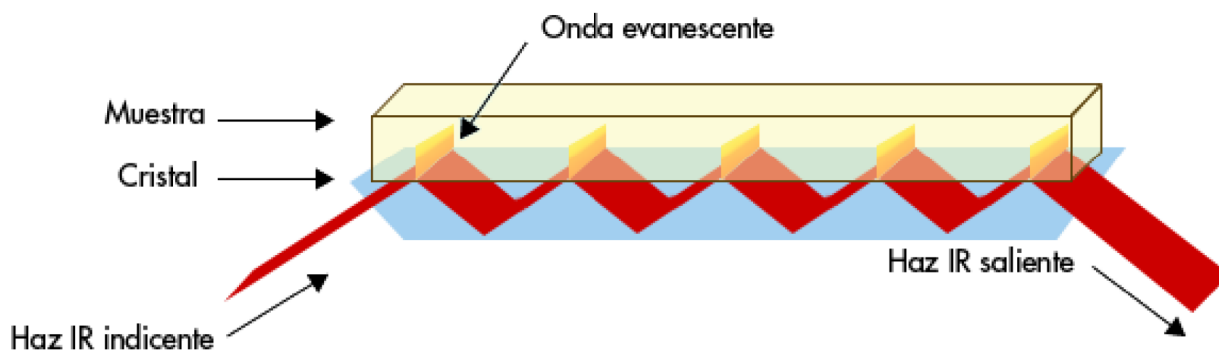


Figura 1.20. Muestra en contacto con el cristal de diamante del ATR. IR: infrarrojo.

El cristal ATR debe tener un índice de refracción mayor que el de la muestra; de lo contrario no se logrará la reflectancia interna. Además, la muestra debe estar en contacto con el cristal para que la onda evanescente pueda interactuar con su superficie. Los cristales de ATR están disponibles en diferentes materiales como seleniuro de zinc (ZnSe), germanio (Ge) y diamante.

Los cristales de ZnSe y Ge son los más utilizados, sin embargo, se prefieren los cristales de diamante debido a su resistencia y durabilidad.

Actualmente, existe una tendencia creciente hacia el uso de ATR-FTIR en lugar de la técnica tradicional de transmisión FTIR, ya que ATR-FTIR produce espectros de alta calidad para una amplia variedad de materiales utilizando una preparación de muestra no destructiva y relativamente simple. A diferencia de la transmisión FTIR, el espectro de un material específico que usa ATR puede ser altamente reproducible independientemente de la geometría y el espesor de la muestra.

1.2.2.2. *Espectroscopía Raman*

La espectroscopía Raman es un tipo de espectroscopia vibracional que determina la intensidad de la dispersión inelástica de una luz láser. La diferencia entre Raman y FTIR es que la dispersión Raman ocurre cuando hay un cambio en la polarización molecular, mientras que en la espectroscopía IR, la absorción IR debe ir acompañada de un cambio en el momento dipolar.

1.2.2.2.1. Principios del efecto Raman

En la espectroscopía Raman, la radiación de alta energía interactúa con la nube de electrones de los enlaces dentro de una molécula. Un haz de luz incidente se dirige a una muestra y los fotones de luz excitan las moléculas a niveles de energía virtual más altos que cualquiera de sus modos de resonancia vibratoria. Posteriormente, los enlaces moleculares se relajan y liberan energía fotónica. Esta luz reflejada se dispersa de dos maneras: dispersión de Rayleigh y dispersión Raman (Larkin 2011). La dispersión Raman se puede subdividir a su vez en dispersión Stokes y Anti Stokes (Siesler 2012).

La dispersión de Rayleigh ocurre cuando la relajación de los enlaces moleculares ocurre en el nivel de energía habitual de las moléculas (en una temperatura dada); así, los fotones emitidos tienen la misma energía y, por lo tanto, la misma frecuencia que los fotones que fueron absorbidos, es decir, no hay cambio en la cantidad de energía intercambiada entre los fotones incidentes y las moléculas de muestra (Figura 1.21). Se sabe que estos fotones están dispersados "elásticamente" (Smith y Dent 2004).

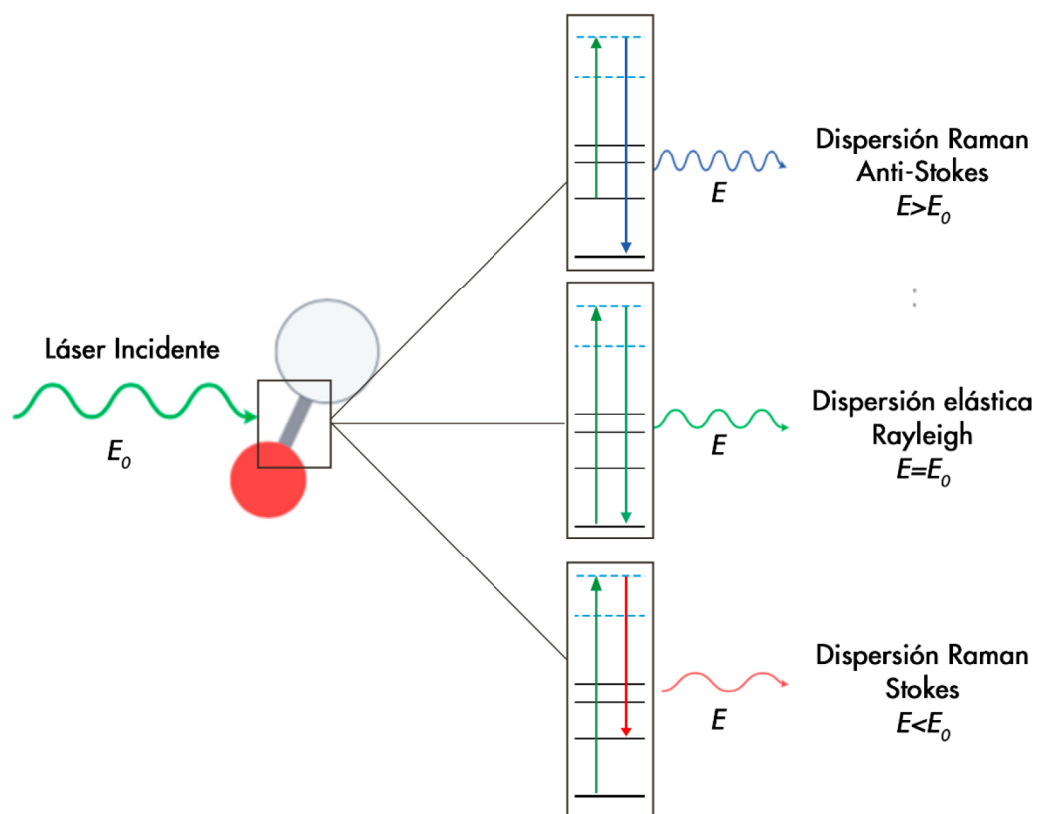


Figura 1.21. Interacción de la radiación de alta energía con la nube de electrones de los enlaces dentro de una molécula. E_0 : energía del fotón incidente; E : energía de los fotones emitidos.

La dispersión Raman ocurre cuando las moléculas de la muestra intercambian energía con fotones de luz. A veces, las moléculas se relajan a niveles de energía vibracionales más altos o más bajos produciendo cambios Stokes o Anti-Stokes respectivamente (Figura 1.21). Esto

ocurre cuando la energía de los fotones no se conserva, por lo que los fotones emitidos tienen una frecuencia diferente de la radiación incidente. La diferencia entre cambios de Stokes y Anti-Stokes se conoce como efecto Raman (Smith y Dent 2004; Larkin 2011).

En general, la molécula gana energía del fotón incidente y se excita desde el estado fundamental hasta el llamado primer estado excitado vibracional. Dado que la energía resultante de los fotones dispersos es más pequeña, su longitud de onda es más larga. Este fenómeno se conoce como dispersión de Stokes.

Por otro lado, si la molécula está en la primera vibración excitada e interactúa con el fotón incidente, pierde energía y vuelve al estado fundamental. Los fotones de luz dispersa han ganado energía y, por lo tanto, tienen una longitud de onda más corta. Esto se conoce como dispersión Anti-Stokes. El cambio en la energía y la longitud de onda de la luz dispersa se conoce como efecto Raman (Larkin 2011).

La dispersión de Rayleigh forma la parte dominante de la luz dispersa y Raman es solo una pequeña fracción (aproximadamente 1 fotón de cada 10^7 de la potencia de la fuente de luz inicial). La dispersión Stokes es mucho más fuerte que la Anti-Stokes porque a temperatura ambiente el estado principal de la mayoría de las moléculas es el estado fundamental y solo un pequeño número de moléculas se encuentra en un estado excitado vibracional más alto. La proporción de Anti-Stokes a Stokes aumenta con la temperatura a medida que aparecen más moléculas en el primer estado excitado por vibración (Schradler y Bougeard 1995; Smith y Dent 2004).

El espectro de Raman normalmente se representa como la intensidad de la radiación dispersa en función del cambio de Raman en números de onda (cm^{-1}). La posición en el espectro de los picos corresponde al enlace químico de la molécula, mientras que la intensidad máxima está asociada con la concentración del tipo de enlace.

1.2.2.2.2. Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)

La espectroscopía FT-Raman ha traído ciertas ventajas a la espectroscopía Raman, al igual que FTIR a la espectroscopía IR. Los interferómetros han reemplazado a los monocromadores para registrar espectros Raman excitados y la transformación de Fourier se aplica a los interferogramas para convertirlos en espectros Raman. Además, la fuente de radiación cercana al IR previene la fluorescencia, que es el problema más común en la espectroscopía Raman tradicional (Smith y Dent 2004).

1.2.2.2.3. Componentes de un Raman

Un microscopio Raman consiste principalmente en un microscopio óptico confocal, una fuente de luz, un interferómetro, una fuente de excitación láser y un detector. La muestra se ilumina con una luz visible y se enfoca en un área específica. Posteriormente, la fuente de luz visible se apaga y el láser excita el área enfocada. La dispersión Raman de la región excitada se pasa a través de los objetivos del microscopio, y luego a través de una abertura estenopeica. La señal de Raman pasa al detector, y los datos del interferómetro dan una gráfica del cambio de Raman frente a la intensidad (**Figura 1.22**).

Fuera del punto focal, la dispersión Raman no se enfocará en la abertura y, por lo tanto, no se transmitirá al detector. Esto permite que el espectro Raman adquirido solo sea representativo del punto excitado dentro de la muestra.

1.2.2.3. FTIR vs. Raman

FTIR y Raman, son complementarios entre sí. Los picos activos en Raman a menudo son débiles en FTIR. Por ejemplo, el pico C=C (α 1637 cm^{-1}), es más fuerte en Raman que en FTIR. La técnica FTIR puede tener poca sensibilidad a los niveles de monómero residual cuando la conversión es

alta (Ho y Young 2006). Por lo tanto, las selecciones de picos para controlar la reacción de polimerización son fundamentales para el éxito de la técnica.

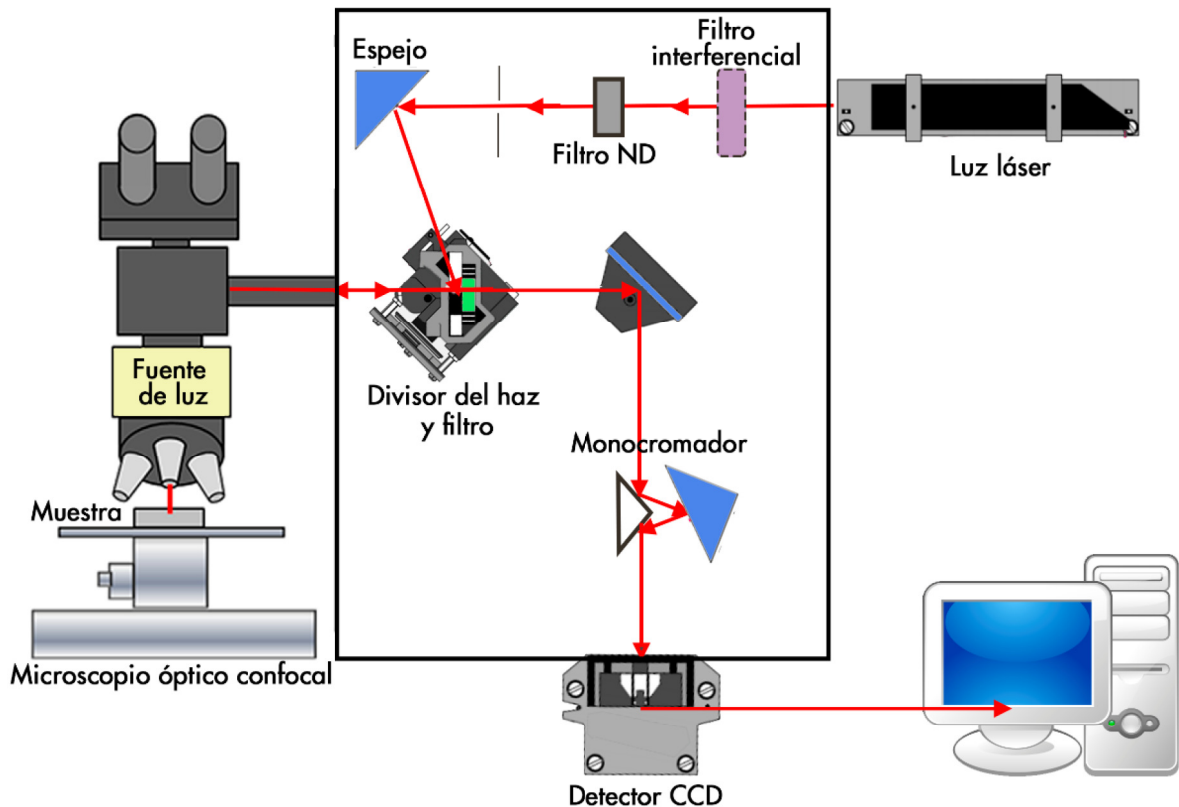


Figura 1.22. Esquema de los componentes de FT-Raman. CCD: dispositivo de carga acoplada. IR: infrarrojo; ND: densidad neutra.

Aunque la espectroscopía IR y Raman se consideran técnicas complementarias y no sustitutivas para el análisis químico (Schrader y Bougeard 1995), rara vez se utilizan conjuntamente. Las ventajas de Raman sobre la espectroscopía IR, con respecto a la aplicación dental, es que las bandas Raman de enlaces dobles y triples tienden a ser mucho más fuertes que las del IR. En algunos casos, estos enlaces pueden estar totalmente inactivos en el IR. Además, las señales

Raman se pueden observar desde todas las direcciones, mientras que las señales IR tienen una disposición óptica colineal.

Las señales Raman son independientes de la luz de excitación y su frecuencia y las intensidades de las bandas se correlacionan linealmente con las concentraciones químicas de los componentes (Schrader y Bougeard 1995). Además, el análisis IR de las soluciones acuosas es difícil debido a la opacidad del disolvente, mientras que el espectro de agua en Raman es muy débil y proporciona un disolvente ideal.

Por otra parte, la espectroscopía Raman requiere poca o ninguna preparación de muestra y la adquisición del espectro se logra fácilmente (Fleming y Williamns 2019). Los rellenos inorgánicos, particularmente el sílice y el vidrio, son dispersores Raman pobres, que aparecen como señales débiles y amplias en el espectro Raman y no interfieren espectralmente con los picos utilizados para calcular la conversión de monómeros (Shin *et al.* 1993). IR es una herramienta analítica cualitativa más que cuantitativa y se utiliza principalmente para la identificación de sustancias en muestras desconocidas. Además, ya que la fuerza de absorción es proporcional a la concentración, IR podría utilizarse para algunos análisis cuantitativos, pero bastante simples, sin embargo, las técnicas de preparación de muestras, especialmente para sustancias sólidas, podrían afectar a estas características de absorción y resultar en datos cuantitativos alterados (Fleming y Williamns 2019).

Tanto FTIR, ATR-FTIR como FT-Raman se utilizan indistintamente en estudios de grados de conversión en sistemas adhesivos (Ye *et al.* 2007; Sadek *et al.* 2008), mezclas experimentales de monómeros (López-Suevos y Dickens 2008; Ogliari *et al.* 2008) y en composites (Santos *et al.* 2007; Cassoni *et al.* 2008). También se utilizan en el estudio de composites bulk-fill (Alshali *et al.* 2013; Czasch e Ilie 2013; Finan *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014; Leprince *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Marigo *et al.* 2015; Marovic *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Vidhawan *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Li *et al.* 2015;

Monterubbianesi *et al.* 2016; Lempel *et al.* 2016; AlShaafi 2017; Miletic *et al.* 2017; Yu *et al.* 2017; Kubo *et al.* 2017).

Las razones de la popularidad de estos métodos son: (1) la señal para enlaces alifáticos y aromáticos C=C es constante en la espectroscopía IR y Raman y la posición del pico de enlace alifático se sitúa aproximadamente en 1637 cm^{-1} y el pico de enlace aromático en 1607 cm^{-1} ; (2) el método para calcular el grado de conversión es sencillo; (3) la simplicidad en la preparación de muestras y la naturaleza no destructiva del método en el caso de ATR-FTIR y FT-Raman.

El principio de estas mediciones se basa en el hecho de que la polimerización normalmente ocurre al romper el doble enlace carbono-carbono (C=C) de un monómero y unir el segundo monómero a través de los electrones libres. Debido a que estos enlaces generan picos muy distintivos en los espectros IR y Raman, el cambio en su intensidad se puede controlar a medida que tiene lugar la polimerización (Schrader y Bougeard 1995). La extensión de la reacción de polimerización se evalúa siguiendo la intensidad de los picos asociados con las vibraciones C=C y comparándolas con las bandas asociadas con los enlaces que permanecen sin cambios durante la polimerización. Estos últimos se conocen como estándares internos (Schrader y Bougeard 1995; Fleming y Williamns 2019). La mayoría de los estudios que analizan GC utilizan los enlaces C=C de restos aromáticos como el estándar interno en materiales basados en BisGMA y los enlaces C=O en materiales no basados en BisGMA.

El GC calculado no indica la cantidad real de monómero convertido en el polímero, sino el porcentaje de dobles enlaces alifáticos C=C convertidos en el polímero resultante (Emami y Söderholm 2005). Un GC del 60% significa que el 60% de los enlaces C=C se convierten dejando el 40% de los enlaces C=C y no que el 40% del monómero quede sin reaccionar.

1.2.3. DETERMINACIÓN DEL GC A PARTIR DE UN ESPECTRO

A medida que tiene lugar la polimerización de un compuesto de resina, el cambio en la intensidad de los enlaces C=C se puede controlar mediante IR y Raman y se puede evaluar el grado de conversión de monómero (Schrader y Bougeard 1995). Los enlaces dobles C=C generan bandas de absorción muy distintivas en los espectros IR. En la región IR media, la banda de absorción del metacrilato alifático C=C tiene un estiramiento del doble enlace a 1637 cm^{-1} . En la región cercana al IR, se pueden usar dos bandas alifáticas, una a 6165 cm^{-1} (sobretono =CH₂) y la otra a 4743 cm^{-1} (combinación de bandas de =CH₂) (Stansbury y Dickens 2001). Para evaluar la concentración de C=C a partir de un espectrógrafo, la relación entre el cambio de altura o área del pico en relación con la concentración de C=C se puede establecer a partir de una curva de calibración. Alternativamente, los cambios en la absorción de la banda en cuestión pueden estar relacionados con la absorción de otra banda en el espectrógrafo en el que no tiene lugar ningún cambio durante la polimerización, en otras palabras, un patrón interno.

Se utiliza un estándar interno para calcular el GC de los polímeros en los que se puede identificar la banda de absorción de un enlace no reactivo. En los compuestos basados en BisGMA, la banda de absorción de un C=C aromático, que se encuentra a 1607 cm^{-1} , generalmente se toma como un estándar interno de referencia (Heatley *et al.* 1995). En el caso de los compuestos a base de UDMA, que carecen de la C=C aromática, la banda de absorción del carbonilo C=O a 1720 cm^{-1} puede usarse como referencia (Atai *et al.* 2007). Sin embargo, la posición y la intensidad de la banda de absorción de carbonilo pueden cambiar durante la polimerización. Sin polimerizar, el grupo carbonilo se conjuga con el enlace C=C y la conjugación se pierde al polimerizar, esto da como resultado un cambio en la banda de absorción de carbonilo a una frecuencia más alta en el estado polimerizado a medida que el enlace se vuelve más rígido. También se observa una pérdida significativa de la intensidad de absorción de esta banda (Sideridou *et al.* 2002). Se ha demostrado que la banda de absorción del enlace amida (N-H) a

1537 cm^{-1} es fiable para su uso como patrón interno en el cálculo del GC de mezclas basadas en UDMA que no contienen BisGMA (Atai *et al.* 2007).

1.3. GRADO DE CONVERSIÓN EN COMPOSITES BULK-FILL

Tanto FTIR, ATR-FTIR como FT-Raman se utilizan para estimar el grado de conversión en sistemas adhesivos (Ye *et al.* 2007; Sadek *et al.* 2008), mezclas experimentales de monómeros (López-Suevos y Dickens 2008; Ogliari *et al.* 2008) y en composites (Santos *et al.* 2007; Cassoni *et al.* 2008). También en el estudio de composites bulk-fill (Tabla 1.1). Sin embargo, los estudios no coinciden en la metodología utilizada. No sólo la técnica instrumental es distinta, también se utilizan diferentes métodos de análisis de los espectros para la determinación del grado de conversión (Figura 1.23).

Realizando una revisión de las bases de datos PubMed/Medline, Scopus e ISI, para encontrar estudios *in vitro* relevantes que tuvieran como objetivo evaluar el grado de conversión de composites bulk-fill, sin establecer un límite en el año de publicación; y utilizando diferentes combinaciones de términos MeSH: "Bulk fill resin composite", "Bulk-fill", "Bulk-fill composite", "Degree of conversion", "FTIR", "ATR", "Raman"; se localizaron veintisiete estudios.

Todos los estudios evaluaron el grado de conversión a diferentes incrementos de composites bulk-fill tanto fluidos y moldeables. Definiendo restricciones con respecto a los métodos utilizados, y sólo seleccionando los estudios que utilizaron la espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR y FTIR) o Raman como técnicas analíticas, los métodos de procesamiento y los resultados son variados.

De los 27 artículos que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante las diferentes técnicas espectroscópicas, ATR-FTIR fue el más popular siendo usado por 16 de los estudios.

FT-Raman y FTIR se utilizaron de forma secundaria en aproximadamente el mismo número de estudios: 6 en el caso de FT-Raman y solo 5 utilizaron FTIR como método para determinar el GC.

Cuando se utilizó ATR-FTIR, en la mayoría de los casos (9 artículos de 16) no se especificó la composición del cristal (Alshali *et al.* 2013; Finan *et al.* 2013; Marigo *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Yu *et al.* 2017; Jain *et al.* 2018; Nascimento *et al.* 2018, 2019). De los artículos restantes, la mayoría (6) utilizaron un cristal de ATR de diamante (Czasch e Ilie 2013; Goracci *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; AlShaafi 2017; Tauböck *et al.* 2019) y un estudio utilizó un cristal de ATR de platino (Miletic *et al.* 2017).

Respecto al procesamiento de los espectros, de los estudios que utilizaron ATR-FTIR, dos no informaron de la metodología de análisis de los espectros (Goracci *et al.* 2014; AlShaafi 2017) y un estudio utilizó áreas integradas para el cálculo (Marigo *et al.* 2015).

Seis estudios utilizaron FT-Raman (Leprince *et al.* 2014; Par *et al.* 2015; Pongprueksa *et al.* 2015; Lempel *et al.* 2016, 2019; Monterubbiansi *et al.* 2016), la mayoría utilizaron para la excitación un láser de 780nm, aunque en algunos casos no se informa de este dato. En todos ellos, se utilizaron amplitudes para calcular el GC de los composites estudiados.

Los estudios que aportaron menos datos fueron los que utilizaron FTIR como técnica espectroscópica. De los cinco estudios analizados, solo Kubo *et al.* (2017) informó de la preparación de la muestra para ser analizada en FTIR, especificando la cantidad de polvo de muestra y de KBr utilizado; en su caso, 5 mg de muestra y 100mg de KBr.

Gonçalves *et al.* (2018) fue el único estudio que utilizó el cambio en el área integrada del pico 6165 cm^{-1} para monitorizar el GC. Este método no fue utilizado por ningún otro estudio en el que se analizaran composites bulk-fill.

ESTUDIO	TÉCNICA UTILIZADA	ANÁLISIS DEL ESPECTRO	COMPOSITOS ESTUDIADOS		PROF. (MM)
			CONVENCIONALES	BULK-FILL	
Alshali <i>et al.</i> (2013)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608 1638/1600 (<i>Surefil®SDR®</i>) 1638/1720 (<i>Venus® Diamond</i>)	1. Venus® Diamond Flow (Heraeus Kulzer) 2. GrandioSO Flow (Voco) 3. Venus® Diamond (Heraeus Kulzer) 4. GrandioSO (Voco)	1. SureFil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Xtra-Base (Voco) 4. Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE)	0
Czasch e Ilie (2013)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1634/1608 1634/1600 (<i>Surefil®SDR®</i>)		1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer)	0,1; 2, 4 y 6
Finan <i>et al.</i> (2013)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1635/1608		1. Xtra-Base (Voco) 2. Surefil® SDR® (Dentsply)	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8
Goracci <i>et al.</i> (2014)	ATR-FTIR (diamante)	n.i 1635/1715 884/695 (<i>Filtek™Silorane</i>)	1. Kalore (GC) 2. Filtek™ Silorane (3M ESPE)	1. SonicFill™ (Kerr) 2. SureFil® SDR® (Dentsply) 3. everX Posterior (GC)	4
Leprince <i>et al.</i> (2014)	FT-Raman	Amplitud 1640/1610	1. Grandio Flow (Voco) 2. Grandio (Voco)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Xtra-Fill (Voco) 4. Xtra-Base (Voco) 5. SonicFill™ (Kerr) 6. Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE) 7. Xenius Base (GC) 8. Coltene Dual-cure Bulk-Fill (Coltene/Whaledent) 9. Surefil® SDR® (Dentsply)	0
Al-Ahdal <i>et al.</i> (2015)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1637/1608		1. Filtek™ Bulk Fill Flowable 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Beautifil Bulk Flowable (Shofu, Kyoto, Japón) 4. Xtra-Base (Voco) 5. everX Posterior (GC) 6. Tetric Evoceram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 7. SonicFill™ (Kerr) 8. Beautifil Bulk Restorative (Shofu)	4

Tabla 1.1. Estudios seleccionados que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante técnicas espectroscópicas.

Marigo et al. (2015)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Área 1637/1609 1637/1716 (Enamel plus HRI)	1. Venus® Diamond Flow (Heraeus Kulzer) 2. Enamel plus HRI flow (Micerium, Barcelona, España)	1. Surefil® SDR® (Dentsply)	0, 2 y 4
Marovic et al. (2015)	FTIR (n.i)	n.i 1638/1610 1638/1600 (Surefil®SDR®)	1. EsthetX flow (Dentsply)	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Xtra-Base (Voco)	0,1; 1,5 y 4
Papadogiannis et al. (2015)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1636/1608		1. everX Posterior (GC) 2. Surefil® SDR® (Dentsply) 3. SonicFill™ 2 (Kerr) 4. Tetric Evoceram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 5. Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) 6. Xtra-Base (Voco) 7. Xtra-Fill (Voco)	0 y 4
Par et al. (2015)	FT-Raman	Amplitudes integradas 1640/1610 1640/1458 (Surefil®SDR® y X-Flow)	1. GrandioSO (Voco) 2. X-Flow (Dentsply)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. QuixFil (Dentsply) 3. Xtra-Fil (Voco) 4. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 5. Xtra-Base (Voco) 6. Surefil® SDR®(Dentsply) 7. Filtek Bulk Fill (3M ESPE)	0, 1, 2, 3 y 4
Pongprueksa et al. (2015)	FT-Raman	Amplitud 1639/1609	1. Filtek™ Z250 (3M ESPE)	1. Filtek™ Supreme XTE Flowable (3M ESPE) 2. Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE)	0 y 4
Tarle et al. (2015)	FTIR (n.i)	Amplitud 1638/1610	1. Tetric Evoceram®	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Xtra-Fill (Voco) 3. QuixFil (Dentsply) 4. SonicFill™ (Kerr)	0,1, 2, 4, 5 y 6
Vidhawan et al. (2015)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608	1. Filtek™ Z250 (3M ESPE)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Xtra-Fill (Voco) 3. Filtek™ Bulk fill Flowable (3M ESPE)	1
Zorzin et al. (2015)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1637/1608	1. Filtek™ Supreme XTE Flow (3M ESPE) 2. Filtek™ Z250XT (3M ESPE)	1. Filtek™ Bulk Fill Flow (3M ESPE) 2. Surefil® SDR® (Dentsply) 3. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 4. Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) 5. Xtra-Base (Voco)	0, 2 y 4

Tabla 1.1 (cont).

ESTUDIO	TÉCNICA UTILIZADA	ANÁLISIS DEL ESPECTRO	COMPOSITOS ESTUDIADOS		PROF. (MM)
			CONVENCIONALES	BULK-FILL	
Lempel <i>et al.</i> (2016)	FT-Raman	Amplitud 1639/1609	1. Filtek™ Ultimate Flow (3M ESPE)	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Xtra-Base (Voco) 3. Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE)	0, 2 y 4
Monterubbiane <i>si et al.</i> (2016)	FT-Raman	Amplitud 1638/1610		1. Surefil® SDR® (Dentply) 2. Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent) 3. Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE) 4. SonicFill™ (Kerr) 5. SonicFill™ 2 (Kerr)	0 y 4
AlShaafi (2017)	ATR-FTIR (diamante)	n.i	1. Filtek™ Supreme Ultra (3M)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent)	2 y 4
Kubo <i>et al.</i> (2017)	FTIR (5 mg muestra + 100 mg KBr)	Amplitud 1637-1607	1. Tetric EvoCeram® (Ivoclar Vivadent) 2. Ceram X™ (Ivoclar Vivadent) 3. Venus® (Heraeus Kulzer)	1. SureFil® SDR® (Dentsply) 2. SonicFill™ (Kerr) 3. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 4. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent)	1,2,3 y 4
Miletic <i>et al.</i> (2017)	ATR-FTIR (platino)	Amplitud 1639-1609	1. Tetric EvoCeram® (Ivoclar Vivadent)	1. Filtek™ Bulk Fill flow (3M ESPE) 2. SonicFill™ (Kerr) 3. Xenius Base (Stick Tech, Turku, Finlandia) 4. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 5. SureFil® SDR® (Dentsply)	0, 2, 4 y 6
Yu <i>et al.</i> (2017)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608 1638/1600 (Surefil®SDR®)	1. Beautifil II (Shofu) 2. Beautifil Flow Plus (Shofu) 3. Tetric N Ceram (Ivoclar Vivadent)	1. Beautifil Bulk Restorative (Shofu) 2. Beautifil Bulk Flowable (Shofu) 3. Tetric N-Ceram® Bulk-fill (Ivoclar Ivadent) 4. Surefil® SDR® (Dentsply)	2, 4 y 6
Gonçalves <i>et al.</i> (2018)	FTIR (n.i)	Área 6165	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Z350XT flowable (3M ESPE)	1. Aura Bulk Fill (SDI) 2. everX Posterior (GC) 3. SonicFill™ (Kerr) 4. Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE) 5. Filtek™ Bulk Fill flow (3M ESPE) 6. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer)	1, 2, 3 y 4

Tabla 1.1. Estudios seleccionados que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante técnicas espectroscópicas.

Jain et al. (2018)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608 1638/1600 (Surefil®SDR®)	-	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) 3. MI Fil (GC) 4. Tetric N-Ceram® Bulk-Fill (Ivoclar Vivadent)	0, 2 y 4
Nascimento et al. (2018)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1637/1608	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Z350XT Flowable (3M ESPE)	1. Aura Bulk Fill (SDI) 2. Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE) 3. Filtek™ Bulk Fill Sculptable (3M ESPE) 4. Surefil® SDR® (Dentsply) 5. Tetric EvoFlow Bulk Fill (Ivoclar-Vivadent) 6. Admira Fusion x-tra (Voco) 7. XtraFill (Voco) 8. Xtra-Base (Voco) 9. Opus (FGM, Joinville, Brasil)	0, 2 y 4
Borges et al. (2019)	FTIR (n.i)	n.i	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE)	1. Tetric N-Ceram Bulk-Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Xtra-Fill (Voco)	0
Lempel et al. (2019)	FT-Raman	Amplitud 1639-1609	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Ultimate Flow 3. Twinky Star Flow	1. Filtek™ Bulk Fill flow (3M ESPE) 2. SureFil® SDR® (Dentsply) 3. everX Posterior (GC)	0, 2 y 4
Nascimento et al. (2019)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1637/1608	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Z350XT Flowable (3M ESPE)	1. Aura Bulk Fill (SDI) 2. Filtek™ Bulk Fill Flow (3M ESPE) 3. Filtek™ Bulk Fill Sculptable (3M ESPE) 4. Surefil® SDR® (Dentsply) 5. Tetric EvoFlow Bulk Fill (Ivoclar-Vivadent) 6. Admira Fusion (Voco) 7. X-tra Fil (Voco) 8. X-tra Base (Voco) 9. Opus (FGM)	0 y 4
Tauböck et al. (2019)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1637/1608	1. Esthet X flow (Dentsply) 2. Esthet X HD (Dentsply)	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Xtra-Base (Voco) 3. Ormocer (Voco) 4. SonicFill™ (Kerr)	1,5

Tabla 1.1 (cont)

Marovic *et al.* (2015) y Borges *et al.* (2019) no describieron el método de análisis de los espectros, sin embargo, Kubo *et al.* (2017) y Tarle *et al.* (2015) utilizaron las amplitudes de los picos más utilizados para medir el GC de los composites.

La **figura 1.23** muestra el grado de conversión, informado por los distintos autores, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables más estudiados a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR.

Hay un mayor número de estudios que analizan composites fluidos frente a los composites moldeables. Entre ellos, Surefil® SDR® (Dentsply) es el composite bulk-fill más estudiado; 19 artículos lo incluyen entre sus materiales de estudio y el grado de conversión varió entre 41 y un 88% en superficie y entre un 50 y un 92% a 4 mm de profundidad. Le siguen en popularidad, Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE) con 11 estudios cada uno. El grado de conversión de estos composites varió dentro del rango de 62-97% y 44-77% a 0 mm; y 55-88% y 32-69% a los 4 mm. Xtra-Base (Voco) también fue analizado por 11 estudios, obteniendo un grado de conversión de entre el 46-75% en superficie y 32-70% en profundidad.

Cómo se puede observar en la figura 1.23, el rango en el que se mueve el GC para cada material es amplio, existiendo diferencias de hasta un 45% en el mismo material, a pesar de utilizar los mismos incrementos.

Todas estas técnicas espectroscópicas son herramientas adecuadas para el análisis de la capacidad y la eficiencia de polimerización de los composites dentales, y en consecuencia para el análisis del grado de conversión en composites bulk-fill (Ferracane y Greener 1984; Tarumi *et al.* 1999; Par *et al.* 2015). Sin embargo, los resultados del cálculo del GC parece variar dependiendo del material utilizado, de la técnica, de los procedimientos técnicos utilizados (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000), el método de análisis de espectros,

el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Rueggeberg *et al.* 1990; Khalil *et al.* 2007).

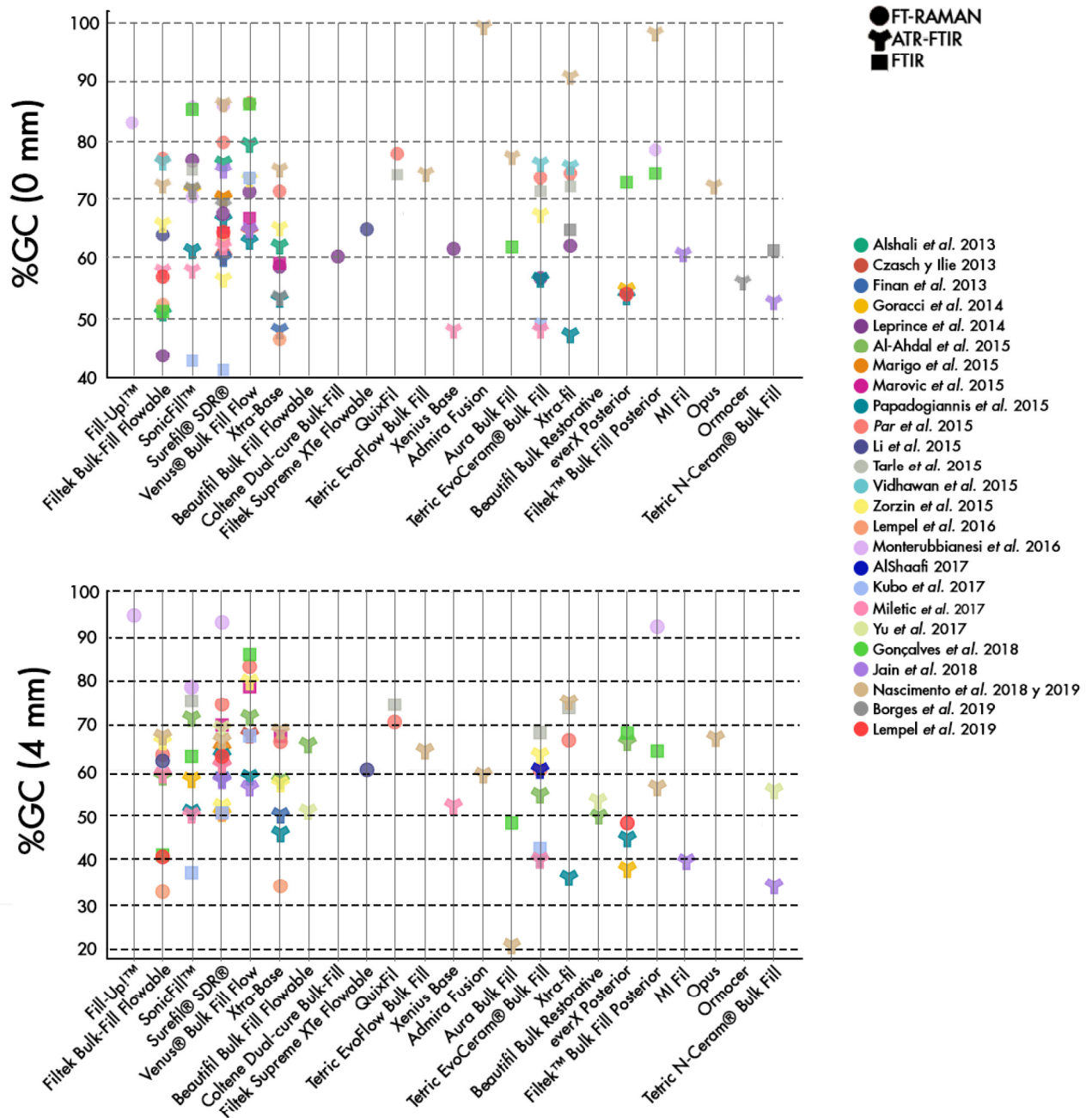
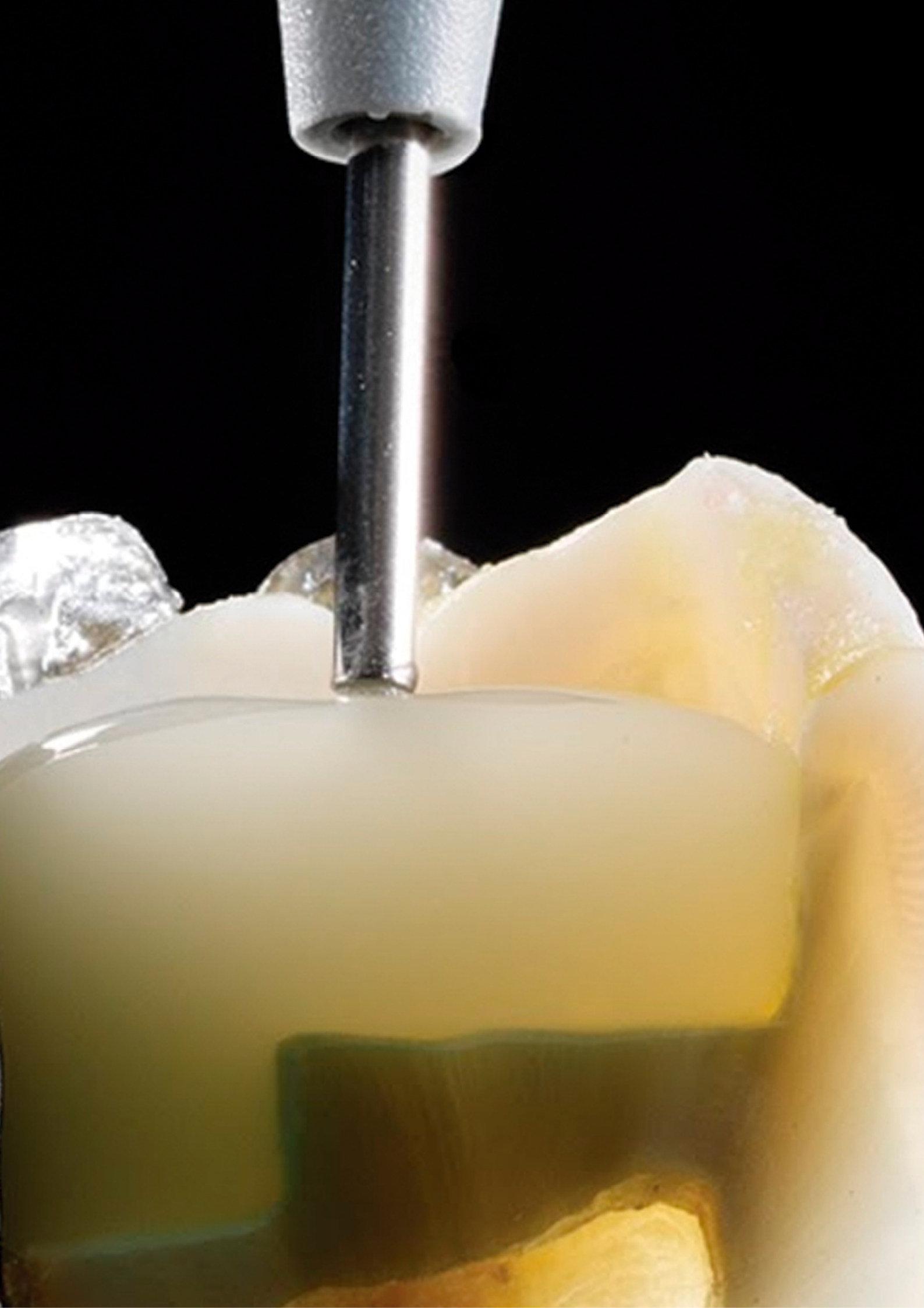


Figura 1.23. Grado de conversión obtenidos de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas



Justificación, Hipótesis y Objetivos

2

Capítulo 2

Justificación, Hipótesis y Objetivos

2.1. JUSTIFICACIÓN

Los composites se han convertido en los materiales restauradores más utilizados en odontología clínica (Sadowsky 2006; Kwon *et al.* 2012). Sin embargo, uno de sus inconvenientes más importantes es la contracción de polimerización, produciéndose una reducción en torno a un 2-5% en volumen (Kleverlaan y Feilzer 2005). La contracción de polimerización causa estrés en la interfase diente/restauración, aumentando además el módulo elástico durante la polimerización. Este estrés por contracción está relacionado con la mayoría de los problemas clínicos que causan fallos y fracasos en las restauraciones (Ferracane 2005; Kwon *et al.* 2012; Kim *et al.* 2015; Ferracane y Hilton 2016).

Los composites de relleno en bloque, en masa o bulk-fill se introdujeron en el mercado para superar los inconvenientes de la técnica incremental. Los fabricantes afirman que los composites bulk-fill generan una tensión de contracción de polimerización más baja y poseen mejores propiedades de transmisión de luz que los compuestos convencionales, lo que les permite ser utilizados en incrementos de hasta 4-5 mm de espesor (Kim *et al.* 2015).

La capacidad de polimerización en profundidad de estos composites ha sido estudiada por pruebas de raspado de acuerdo con las especificaciones ISO 4049 (Benetti *et al.* 2015; Swift 2015), microdureza (Czasch e Ilie 2013; Alrahlah *et al.* 2014; Leprince *et al.* 2014; Benetti *et al.* 2015; Garcia *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Zorzín *et al.* 2015) o a través del grado de conversión (GC) (Alshali *et al.* 2013; Czasch e Ilie 2013; Finan *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014; Leprince *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Marigo *et al.* 2015; Marovic *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Vidhawan *et al.* 2015; Zorzín

et al. 2015; Li *et al.* 2015; Monterubbianesi *et al.* 2016; Lempel *et al.* 2016; AlShaafi 2017; Miletic *et al.* 2017; Yu *et al.* 2017; Kubo *et al.* 2017).

El GC es una característica clave en el estudio de los composites dentales, ya que afecta a las propiedades tanto físico-químicas como mecánicas del polímero, así como a su biocompatibilidad (Fronza *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015). Este parámetro representa el porcentaje de dobles enlaces de carbono sin reaccionar C=C, en el material polimerizado en relación con el material sin polimerizar (Shin *et al.* 1993).

Diferentes técnicas espectroscópicas vibracionales, como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y la espectroscopia Raman (FT-Raman), han sido utilizadas para detectar y analizar las características de la composición estructural y química en diversos materiales. Sin embargo, FT-Raman, FTIR y ATR-FTIR son técnicas espectroscópicas complementarias y dependen de diferentes reglas de selección y propiedades de polarización. Mientras que la espectroscopía FTIR se basa en la absorción de luz, Raman se debe a la dispersión de la luz por las moléculas vibratorias (es decir, la dispersión inelástica de las moléculas vibratorias) y ATR-FTIR utiliza una propiedad de reflexión interna total que da como resultado una onda evanescente.

Todas estas técnicas espectroscópicas son herramientas adecuadas para el análisis de la capacidad y la eficiencia de polimerización de los composites dentales, generalmente expresadas como GC (Ferracane y Greener 1984; Tarumi *et al.* 1999; Par *et al.* 2015). Sin embargo, los resultados del cálculo del GC parecen variar entre materiales y procedimientos técnicos similares dependiendo de la preparación de muestras (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000) y el método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Rueggeberg *et al.* 1990; Khalil *et al.* 2007). Por ejemplo, Pianelli *et al.* (1999) encontró que el GC calculado usando la relación de área después de la deconvolución parecía más débil que el obtenido usando la

relación de altura con o sin deconvolución. Por otro lado, Khalil *et al.* (2007) informó de lo contrario utilizando la espectroscopía FT-Raman.

La mayoría de casas comerciales, han introducido en el mercado composites bulk-fill. Debido a las diferencias en las propiedades reológicas y las técnicas de aplicación, estos composites se clasifican además en baja viscosidad (fluida), lo que permite una mejor adaptación a las paredes de la cavidad, y de alta viscosidad (moldeables) (Tauböck *et al.* 2015). A pesar de que se ha prestado mucha atención para cuantificar el GC de estos composites, la influencia de la técnica y el método espectroscópico utilizado apenas se ha estudiado de forma comparativa.

2.2. HIPÓTESIS

La hipótesis principal de este estudio es que tanto la técnica de espectroscopia vibracional utilizada (FTIR, ATR-FTIR y FT-Raman), como la metodología utilizada para el análisis espectrométrico (área o amplitud), el tipo de material (bulk-fill o convencional) y su consistencia (fluido o moldeable) y la profundidad de polimerización (superficie (0mm) y 4mm) influyen en los valores de grado de conversión de los composites.

2.3. OBJETIVOS

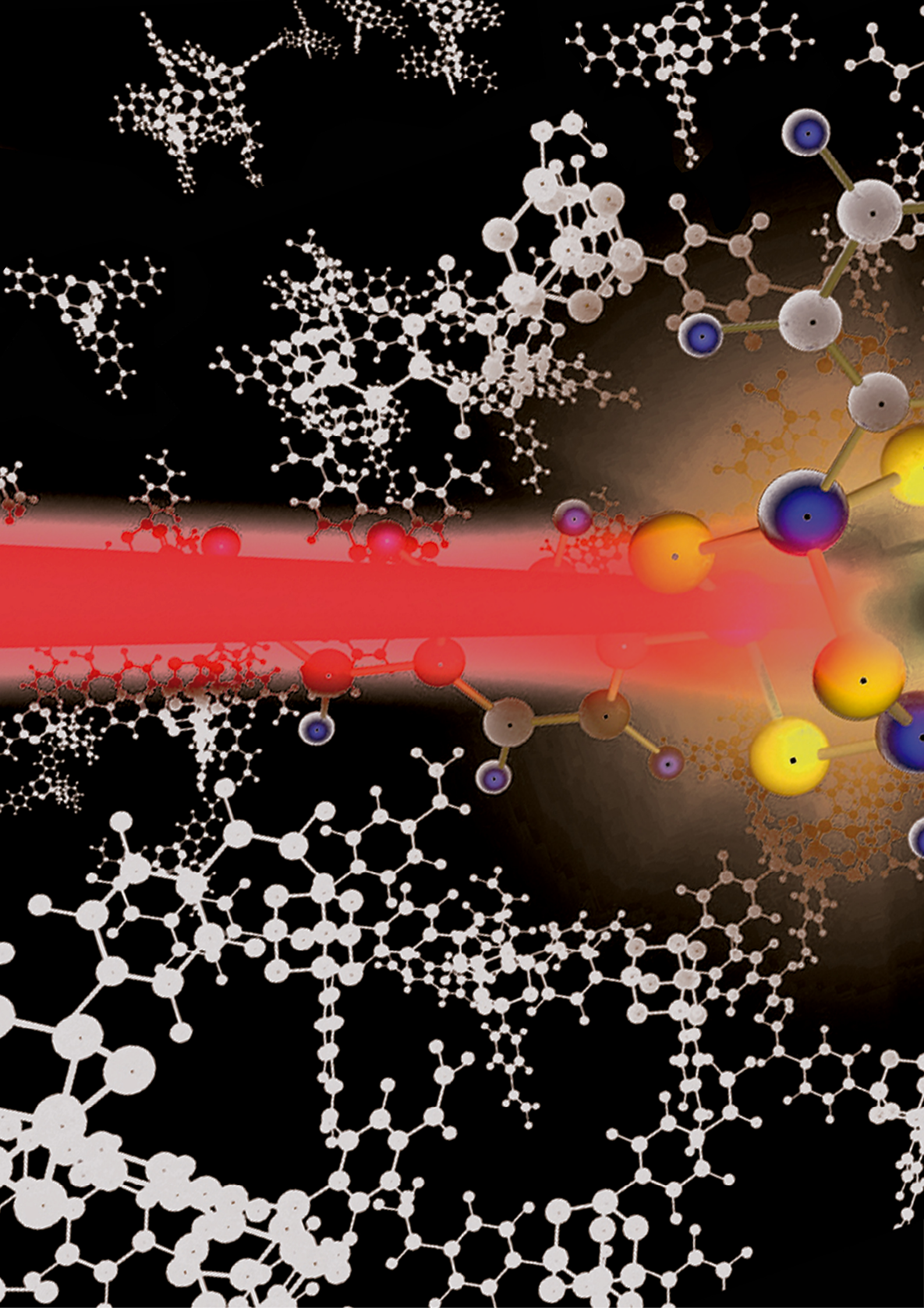
2.3.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de esta tesis es determinar la influencia de la técnica de espectroscopia (FTIR, ATR-FTIR y FT-Raman), la metodología utilizada para el análisis espectrométrico (área o amplitud), el tipo de material (bulk-fill o convencional) y su consistencia (fluido o moldeable) y

la profundidad (superficie (0mm) y 4mm) en los valores de grado de conversión de los diferentes composites.

2.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar la influencia de la técnica de espectroscopía vibracional (FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR) en el GC de diferentes composites.
2. Analizar la influencia del modo de procesamiento mediante espectrometría (análisis del área o de la amplitud) en el GC de los diferentes composites estudiados.
3. Determinar las diferencias en el GC en función de la profundidad (superficie (0 mm) y 4 mm).
4. Analizar la influencia del tipo de material (bulk-fill y convencional) y su consistencia (fluida o moldeable) en el grado de conversión de los diferentes composites.
5. Evaluar las diferencias en el grado de conversión de diferentes composites bulk-fill comercializados.



The background of the entire page is a complex, multi-colored molecular structure. It features a central cluster of atoms represented by spheres in shades of yellow, purple, and blue, connected by thin lines. This central part is surrounded by a vast, branching network of smaller white spheres, resembling a polymer or a large organic molecule. The overall aesthetic is scientific and technical, set against a dark, almost black background.

Material y Métodos

3

Capítulo 3

Material y Métodos

3.1. TAMAÑO MUESTRAL Y ANÁLISIS DE POTENCIA

El tamaño muestral se determinó en base a la diferencia máxima entre medias (10%) y desviación estándar (5%) entre pruebas utilizadas (Grupos=3: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR) ya que es la variable principal de respuesta. Se utilizó la fórmula de comparación de medias independientes con un nivel de confianza del 95% (riesgo Alpha=0,05) y una potencia del 90% (Riesgo Beta=0,1) con el programa OriginPro (OriginLab Corporation, Massachusetts, EEUU), dando como resultado un n de 8 por grupo (Tabla 3.1.a).

Asimismo, se determinó el tamaño muestral en base a la diferencia máxima entre medias (15%) y desviación estándar (5%) entre marcas de composite basadas en investigaciones previas (Alshali *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014). Se utilizó la fórmula de comparación de medias independientes con un nivel de confianza del 95% y una potencia del 90% con el programa OriginPro (OriginLab Corporation), dando como resultado un n de 7 por grupo (Tabla 3.1.b).

a.	Alpha	Poder	Tamaño muestral
	0,05	0,8	6
	0,05	0,9	8
	0,05	0,95	9
	0,05	0,99	12
	# Tratamientos = 3; Máxima diferencia entre medias = 10%; DE = 5%		

b.	Alpha	Poder	Tamaño muestral
	0,05	0,8	6
	0,05	0,9	7
	0,05	0,95	8
	0,05	0,99	10
	# Tratamientos = 18; Máxima diferencia entre medias = 15%; DE = 5%		

Tabla 3.1. Cálculo del tamaño muestral con OriginPro: a. para la variable pruebas; b. para la variable composites. DE: Desviación estándar.

Fijados estos parámetros se obtiene un número mínimo de especímenes a elaborar de 8 por grupo. Añadiendo un 25% de muestra calculada previendo posibles pérdidas, el tamaño mínimo final es de 10 especímenes por grupo ($n=180$), situando a ambos tratamientos en una potencia teórica mayor del 95% (Tabla 3.1).

3.2. MATERIALES

3.2.1. COMPOSITES

Se estudiaron un total de 18 composites dentales (Tabla 3.2). De estos, 15 fueron composites comercializados como bulk-fill, siendo 9 composites fluidos/inyectables y 6 composites regulares/moldeables. También se incluyeron 3 composites convencionales, que servirán como control del proceso: 1 composite fluido y 2 moldeables.

Todos son composites fotopolimerizables a excepción de Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent) que tiene un proceso de curado dual. Las características principales para cada uno de estos materiales se encuentran resumidas en la tabla 3.2.

1. **Admira Fusion Flow** (Voco) fue el primer material fluido de base exclusivamente cerámica. Introdujo el concepto "Pure Silicate Technology", es decir los rellenos y la matriz de resina se basan exclusivamente en óxido de silicio y no contiene ningún monómero clásico según los fabricantes, sino basados en tecnología ORMOCER®. Según su ficha técnica, es inerte, altamente biocompatible y extremadamente estable en color. Su fácil pulido, así como una alta dureza superficial garantizan resultados duraderos y de alta calidad y es compatible con todos los adhesivos convencionales. Se recomienda su uso para aplicar bases de restauraciones de hasta 4 mm.
2. **Admira Fusion x-base** (Voco) es un material de restauración fluido bulk-fill nanohíbrido con tecnología ORMOCER®. Como el composite anterior, está basado completamente en óxido de silicio (tanto los rellenos como la matriz de resina). Según

el fabricante, al no contener monómeros clásicos, supone un bajo potencial alérgico y posee una gran biocompatibilidad. Se recomienda su uso para aplicar bases de restauraciones de hasta 4 mm.

3. **Fill-Up!™** (Coltene/Whaledent), es un compuesto bulk-fill de viscosidad media y curado dual. Su matriz está formada por monómeros tradicionales y TMPTMA. Según el fabricante es adecuado para técnica monobloque en sectores posteriores, requiriendo un único incremento, sin recubrimiento con composites convencional, para la obturación completa de cavidades de hasta 10 mm. La restauración polimeriza con tan sólo 5 s de exposición a la luz UV o 3 minutos en caso de optar por autopolimerización.
4. **Filtek™ Bulk Fill Flowable** (3M ESPE) es un composite fluido con una profundidad de polimerización de 4 mm. Según la casa comercial, este compuesto está diseñado para tener una baja contracción y bajo estrés de polimerización, mientras que la viscosidad fluida está diseñada para proporcionar una buena adaptación. Sus instrucciones indican que puede usarse como una capa base en restauraciones de Clase I y Clase II pero que debe cubrirse con 2 mm de composite convencional lo suficientemente fuerte como para soportar la carga oclusal, además de otros múltiples usos.
5. **G-ænial BULK Inyectable** (GC) es un compuesto bulk-fill inyectable nanoparticulado y de alta resistencia. Posee, según el fabricante, características de viscosidad, manipulación y adaptación ideales que permiten la obturación en un solo paso sin necesidad de recubrimiento con composite convencional. Su fórmula proporciona una alta resistencia a la flexión y al desgaste para una restauración duradera. Es altamente moldeable y fácil de manipular, pero proporciona una excelente adaptación a la cavidad para reducir la aparición de porosidades y burbujas de aire.
6. **everX Flow Bulk** (GC) es un composite bulk-fill fluido reforzado con fibras cortas, indicado para la sustitución de la dentina en restauraciones directas que debe utilizarse junto con un composite convencional como capa de esmalte. Según el fabricante, las

fibras refuerzan y aumentan la resistencia a la fractura. Su viscosidad le permite fluir y adaptarse perfectamente al suelo de la cavidad. Presenta una profundidad de polimerización de 5,5 mm.

7. **SureFil® SDR® Flow+ (Smart Dentin Replacement)** (Dentsply). SureFil® SDR® Flow fue el primer composite en ser comercializado (2009) que permitía la obturación en masa en un incremento de 4 mm. Es un composite fluido de baja viscosidad que necesita una capa de recubrimiento final. SureFil® SDR® Flow+ ofrece una nueva fórmula que cuenta con tres tonos adicionales (A1, A2 y A3) para ampliar el abanico de su uso y mayor resistencia al desgaste lo que permite obturar sin la necesidad de la capa de composite convencional final.
8. **Venus® Bulk Fill Flow** (Heraeus Kulzer) es un composite fluido con bajo estrés de contracción recomendado para restauraciones en dientes posteriores con la técnica de restauración en masa. Permite realizar fácilmente obturaciones de una única capa de hasta 4mm en restauraciones de Clase I y II sin necesidad de recubrimiento final.
9. **Xtra-Base** (Voco) es un composite bulk-fill fluido radiopaco para usar como capa base de relleno en masa en restauraciones posteriores. Se puede utilizar en capas de 4 mm de espesor y necesita una capa oclusal final de un mínimo de 2 mm de composite universal.
10. **Brilliant EverGlow® Flow** (Coltene/Whaledent) es un composite convencional híbrido submicrónico con alta proporción de relleno. Según el fabricante, es un material de consistencia suave y de gran resistencia a la abrasión y a la compresión. Además, debido a pulido y brillo excepcional está indicado en la restauración de zonas estéticas.
11. **Admira Fusion** (Voco) es un material bulk-fill moldeable que combina tecnología nanohíbrida y la tecnología ORMOCER®. Según sus especificaciones, se maneja de manera similar a los composites, sin embargo, este material a base de cerámica está

completamente libre de monómeros clásicos. Su uso de hasta 4 mm de espesor, requiere una capa de recubrimiento final con composite convencional.

12. **Admira Fusion x-tra** (Voco) también es un material bulk-fill moldeable a base de cerámica y de la tecnología nanohíbrida ORMOCER®. Como en el caso anterior, está indicado como base, de hasta 4 mm, para restauraciones de Clase I y II. Además, tanto la matriz como el relleno, están formados por óxido de silicio, lo que proporciona una mínima contracción de polimerización, un bajo estrés de contracción, mayor dureza superficial y estabilidad del color.
13. **Aura Bulk Fill** (SDI) es un compuesto nanohíbrido bulk-fill diseñado para la obturación de dientes posteriores en un solo incremento de hasta 4 mm. Su relleno de vidrio de ultra-alta densidad proporciona una alta resistencia permitiéndole soportar altas fuerzas de compresión al mismo tiempo que ofrece excelentes propiedades de manipulación y pulido.
14. **SonicFill™ 2** (Kerr). Ambos sistemas SonicFill combinan un composite fluido con un composite universal mediante el uso de una pieza de mano que permite la activación sónica y la obturación en masa permitiendo incrementos de hasta 5 mm. Como se muestra en las instrucciones del fabricante, SonicFill™ 2 presenta propiedades mecánicas mejoradas en comparación con SonicFill™, y se puede utilizar como único material de obturación, sin necesidad de añadir otro material como fondo de la cavidad ni como capa de recubrimiento.
15. **Tetric EvoCeram® Bulk Fill** (Ivoclar Vivadent) es un composite bulk-fill nanohíbrido moldeable para restauraciones directas en dientes posteriores. Contiene refuerzos de polimerización patentados y filtros de sensibilidad a la luz para una profundidad de polimerización más profunda con un tiempo de trabajo prolongado. Permite la obturación en incrementos de 4 mm sin necesidad de capa de recubrimiento.

16. **Xtra-Fill** (Voco) es un material de restauración bulk-fill moldeable fotopolimerizable para dientes posteriores. Tiene una profundidad de polimerización de 4mm, y un tiempo de curado de solo 10 segundos.
17. **Brilliant Everglow™** (Coltene Whaledent) es un composite convencional híbrido submicrómico moldeable con características estéticas excepcionales debido a su capacidad de pulido y brillo duradero.
18. **Venus® Pearl** (Heraeus Kulzer) es un compuesto convencional nano-híbrido basado en uretano. Según el fabricante, ofrece bajo estrés de contracción y gran durabilidad con una consistencia adecuada que ofrece buenas propiedades de moldeo y pulido.

3.2.2. MOLDES CILÍNDRICOS

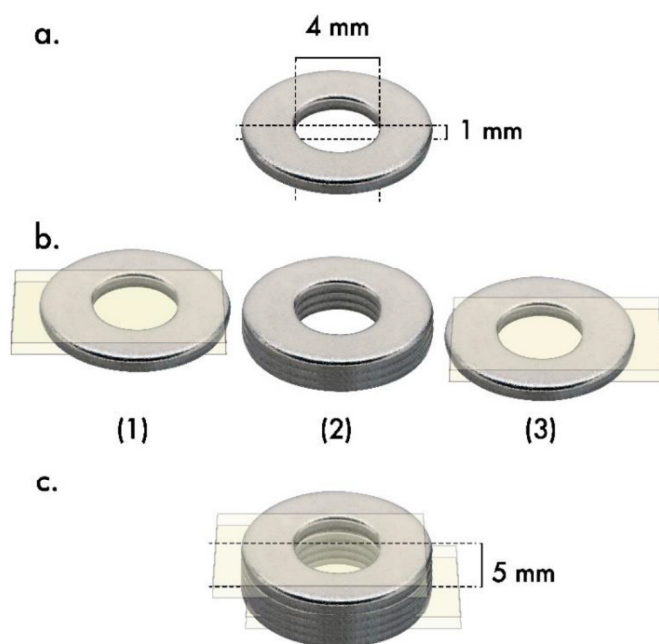


Figura 3.1. Confección de los moldes. *a.* Unidad básica de acero inoxidable. *b.* Partes de las que consta el molde: (1) y (3) con 1 mm de espesor y tiras transparentes de poliéster Mylar en la parte superior e inferior, y (2) de 3 mm de espesor. *c.* Molde final de 5 mm de espesor.

Para el presente estudio, se confeccionaron moldes individuales para cada espécimen a partir de arandelas metálicas de acero inoxidable de 1 mm de grosor y un orificio interno de 4 mm de diámetro (Figura 3.1.a). El molde cilíndrico estuvo formado por 3 partes. La parte superior (Figura 3.1.b.(1)) y la inferior (Figura 3.1.b.(3)) con 1 mm de espesor y tiras transparentes de poliéster

Mylar en la parte superior e inferior; y la parte central del molde, formada por 3 arandelas (Figura 3.1.b.(2)), obteniéndose un espesor de 3 mm. Los moldes finales que contuvieron el material tenían 5 mm de altura pudiéndose separar las distintas partes después de la polimerización para su estudio. Todas las partes, así como los moldes finales se examinaron y el espesor se verificó utilizando un calibrador digital (Mitutoyo, Mitutoyo Europe GmbH, Alemania).

3.2.3. LAMPARA DE POLIMERIZACIÓN

Se utilizó una unidad de fotopolimerización LED Bluephase 20i (Bluephase Style, 1200 mW/cm², Ivoclar Vivadent) (Figura 3.2).

Esta lámpara emite entre 430-490 nm. Su potencia es de 8 W y la irradiancia es de 1100 mW/cm² ± 10%. Incluye un radiómetro que permite la monitorización de su rendimiento. La lámpara está equipada con 3 programas permitiéndole trabajar a alta irradiancia: (a) HIP (*High power* -Alta potencia-): irradiancia de 1100 mW/cm² constante; se ajusta el tiempo de irradiación en intervalos de 10 s; (b) LOP (*low power* -Baja potencia-):

irradiancia de 65 mW/cm², baja intensidad constante durante 10 o 20 s; (c) SOF (*Soft Power* -Potencia suave-): en este programa, el dispositivo incrementa progresivamente su irradiancia. En este trabajo, únicamente se utilizó el programa HIP de irradiación constante. También se comprobó la irradiación de la lámpara con el radiómetro Bluephase Meter (Ivoclar Vivadent) cada 3 polimerizaciones.



Figura 3.2. Lámpara de polimerización Bluephase 20i (Ivoclar Vivadent) utilizada en el estudio.

MATERIAL	CASA COMERCIAL	LOTE	CODIGO	COLOR	OTROS
COMPOSITES BULK-FILL FLUIDOS					
Admira Fusion Flow	Voco. Cuxhaven. Alemania	1751330	AFF	A3	Ormocera Nanohíbrido
Admira Fusion x-base	Voco	1750087	AFXB	Universal	Ormocera
Fill-Up!™	Coltene/Whaledent, Langenau, Alemania	191924	FU	Universal	Dual. Viscosidad media.
Filtek™ Bulk Fill Flowable	3M ESPE, St Paul, Minnesota, EEUU	N903070	F	Universal	
G-ænial BULK Injectable	GC corporation. Tokio Japón	1810192	GA	A2	
everX Flow™ Bulk (EB031)	GC corporation	1810111G	GE	Universal	Refuerzo fibras cortas
SureFil® SDR® Flow+	Dentsply, Konstanz, Alemania	1710001052	SDR	Universal	
Venus® Bulk Fill Flow	Heraeus Kulzer, Wehrheim, Alemania	K010209	VBF	Universal	Nanohíbrido
Xtra-Base	Voco	1762325	XB	Universal	
COMPOSITES CONVENCIONALES FLUIDOS					
Brilliant EverGlow® Flow	Coltene/Whaledent	H33899	BF	○ A2	Híbrido submicrónico

Tabla 3.2.a. Características principales de los materiales estudiados.

MATERIAL	FI	MATRIZ	RELLENO		TIEMPO (s)
			COMPOSICIÓN	%P/%VOL	
COMPOSITES BULK-FILL FLUIDOS					
Admira Fusion Flow	n.i	Resina basada en ORMOCER®	Óxido de silicio (SiO ₂)	74%/n.i	20
Admira Fusion x-base	n.i	Resina basada en ORMOCER®	Óxido de silicio (SiO ₂), nanorrelleno de cerámica de vidrio	n.i	20
Fill-Up!™	n.i	TMPTMA, UDMA, BisGMA, TEGDMA	Peróxido de dibenzoilo, Peróxido de benzoilo, óxido de zinc	65/49	5 s o 3 min
Filtek™ Bulk Fill Flowable	n.i	BisGMA, bisEMA-6, UDMA, resinas de procrilato	Trifluoruro de iterbio(YbF ₃), circonio/sílice	64,5/42,5	20
G-ænial BULK Injectable	n.i	BisEMA, UDMA	Óxido de silicio (SiO ₂), vidrio de estroncio	81/n.i	20
everX Flow™ Bulk (EBO31)	n.i	BisEMA, TEGDMA, UDMA	Fibra de vidrio corta (200–300 µm y Ø7 µm), vidrio de bario	70/n.i	20
SureFil® SDR® Flow	CQ BHT	UDMA Modificado, TEGDMA, BisEMA	Vidrio de Ba-Al-F-B-Si, Vidrio de Sr-F-Si	68/45	20
Venus® Bulk Fill Flow	n.i	UDMA, BisEMA	Vidrio de Ba-Al-F-Si, Trifluoruro de iterbio (YbF ₃), Óxido de silicio (SiO ₂)	65/38	20
Xtra-Base	n.i	UDMA, BisEMA	Vidrio de Bario, Sílice pirógena	75/60(58)	10 20
COMPOSITES CONVENCIONALES FLUIDOS					
Brilliant Everglow®Flow	n.i	BisGMA, TEGDMA, metacrilatos	Vidrio de Bario, Sílice hidrofóbica amorfa silanizada, Oxido de zinc	60/37	20

Tabla 3.2.b. Características principales de los materiales estudiados. FI: Fotoiniciador; n.i: no información; TMPTMA: trimetacrilato de trimetilolpropano; UDMA: dimetacrilato de uretano; BisGMA: metacrilato de glicidilo de bisfenol-A; TEGDMA: dimetacrilato de trietilenglicol; BisEMA: dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado; BHT: hidroxitolueno butilado; %p: porcentaje en peso; %vol: porcentaje en volumen.

MATERIAL	CASA COMERCIAL	LOTE	CODIGO	COLOR	OTROS
COMPOSITES BULK-FILL MOLDEABLES					
Admira Fusion	Voco	1803271	AF	A1	Ormocera Nanohíbrido
Admira Fusion x-tra	Voco	1803702	AFX	Universal	Ormocera Nanohíbrido
Aura Bulk Fill	SDI, Victoria, Australia	171069	A	Universal	
SonicFill™ 2	Kerr, Orange, EEUU	6661312	SF	B1	Nanohíbrido Activación US
Tetric Evoceram® Bulk Fill	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	X52690	TE	IVA (A1-A2)	
Xtra-Fill	Voco	1705265	XF	Universal	
COMPOSITES CONVENCIONALES COMPACTOS					
Brilliant Everglow™	Coltene/Whaledent	H15198	B	A2	Híbrido submicrónico
Venus® Pearl	Heraeus Kulzer	K010049	VP	A3	Nanohíbrido

Tabla 3.2.a (cont) Características principales de los materiales estudiados. US: ultrasónica.

MATERIAL	FI	MATRIZ	RELLENO		TIEMPO (s)
			COMPOSICIÓN	%P/%VOL	
COMPOSITES BULK-FILL MOLDEABLES					
Admira Fusion	n.i	Dimetacrilatos aromáticos y alifáticos, polisiloxano funcionalizado con metacrilato	Vidrio de Ba-Al, Sílice pirógena	84/69	20
Admira Fusion x-tra	n.i	Cerámicas orgánicamente modificadas (ORMOCER®)	Óxido de silicio (SiO ₂)	84/n.i	20
Aura Bulk Fill	n.i	UDMA, BisEMA, BisGMA, TEGDMA	Sílice, Vidrio de bario silinado, partículas de vidrio de bario prepolimerizadas de ultra alta densidad	82/65	20
SonicFill™ 2	CQ	BisGMA, TEGDMA, BisEMA, SiMA	Óxido de silicio (SiO ₂)	81,3/66	10 20
Tetric Evoceram® Bulk Fill	CQ, EDMAB, Ivocerin	BisGMA, BisEMA, UDMA	Vidrio de Bario, Trifluoruro de iterbio (YbF ₃), Relleno prepolimerizado	81/61	10
Xtra-Fill	n.i	BisGMA, UDMA, TEGDMA	Vidrio de Bario, Sílice pirógena	86/70,1	10
COMPOSITES CONVENCIONALES COMPACTOS					
Brilliant Everglow™	n.i	BisGMA, TEGDMA, BisEMA, partículas prepolimerizadas	Vidrio, Nano-sílice, Sílice coloidal agregado y no agregado, Vidrio de bario	79/64	20
Venus® Pearl	n.i	TCD-DI-HEA, UDMA	Vidrio de Ba-Al-F-Si Relleno prepolimerizado de nanopartículas	80/59	20 40

Tabla 3.2.b (cont). Características principales de los materiales estudiados. *FI*: Fotoiniciador; *n.i*: No información; *UDMA*: dimetacrilato de uretano; *BisEMA*: dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado; *BisGMA*: metacrilato de glicidilo de bisfenol-A; *TEGDMA*: dimetacrilato de trietilenglicol; *SiMA*: Metacrilato de 3-bis (trimetilsililoxi) metilsililpropil glicerol; *CQ*: Camforquinona; *EDMAB*: Benzoato de etil P-dimetilamino; *TCD-DI-HEA*: monómero basado en uretano; *%p*: porcentaje en peso; *%vol*: porcentaje en volumen.

3.2.4. MOLINO DE BOLAS

Para el análisis FTIR, las muestras fueron pulverizada con un molino de bolas Mini-Mill Pulverissete 23 (Fritsch GmbH, Oberstein, Alemania).

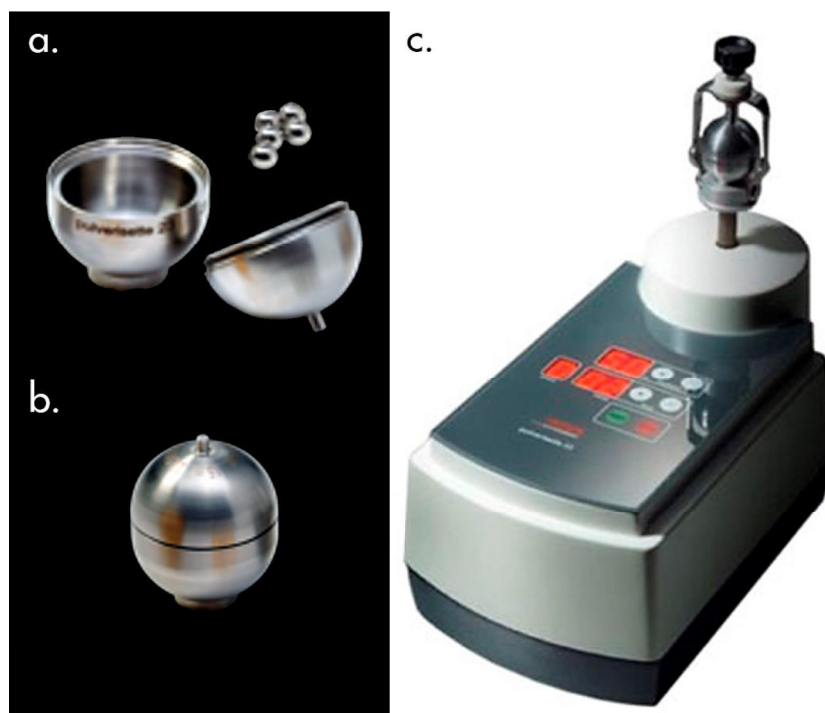


Figura 3.3. Molino de bolas. a. Recipiente de paredes esféricas de 10 ml y bolas de 10 mm de diámetro. b. Recipiente cerrado. c. Pulverissete 23 (Fritsch GmbH).

Este molino realiza movimientos oscilantes verticales a una velocidad ajustable de 900-3000 oscilaciones por minuto y una amplitud de movimiento de 9 mm y frecuencia de oscilación regulada de 15-50 Hz.

Se utilizó un recipiente con paredes interiores esféricas de 10 ml de acero inoxidable endurecido (hierro y cromo), con una capacidad útil de 1 ml; y cinco bolas de molienda del mismo material que el recipiente de 10 mm de diámetro. Las muestras fueron trituradas a través del impacto y fricción entre las bolas de molienda y la pared interior del recipiente.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS.....	xix
RESUMEN.....	xxvii

CAPÍTULO 1 : INTRODUCCIÓN

1.1. COMPOSITES	3
1.1.1. COMPOSICIÓN	5
1.1.1.1. Matriz o fase orgánica	6
1.1.1.1.1. Composición	6
1.1.1.1.2. Reacción de polimerización.....	9
1.1.1.1.3. Iniciadores	11
1.1.1.1.4. Unidades de fotopolimerización	13
1.1.1.2. Rellenos.....	16
1.1.2. CLASIFICACIÓN.....	18
1.1.2.1. Clasificación basada en el tamaño del relleno.....	18
1.1.2.2. Clasificación basada en la consistencia	22
1.1.2.3. Clasificación basada en la técnica de colocación	24
1.1.2.3.1. Composites convencionales aplicados incrementalmente.....	24
1.1.2.3.2. Composites de obturación en bloque, en masa o bulk-fill	26
1.1.3. PROPIEDADES	32
1.1.3.1. Propiedades relacionadas con la polimerización	32
1.1.3.1.1. Grado de conversión y características de la red de polímeros	32
1.1.3.1.2. Profundidad de polimerización	37
1.1.3.1.3. Contracción de polimerización	40
1.1.3.1.4. Estrategias para controlar la dinámica de polimerización	45
<u>Alteración de la técnica de fotopolimerización</u>	<u>45</u>



<i>Desarrollo de nuevos sistemas de monómeros</i>	46
a. Polimerización de apertura de anillo.....	46
b. Sistemas de monómeros de alto peso molecular	49
<i>Moduladores de la polimerización</i>	55
1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ. GRADO DE CONVERSIÓN...	56
1.2.1. MÉTODOS PARA DETERMINAR EL GRADO DE CONVERSIÓN	58
1.2.2. ESPECTROSCOPIA	58
1.2.2.1. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	59
1.2.2.1.1. Principios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	62
1.2.2.1.2. Componentes básicos de un espectrómetro	63
1.2.2.1.3. Transmisión FTIR.....	66
1.2.2.1.4. Reflectancia total atenuada (ATR).....	67
1.2.2.2. <i>Espectroscopía Raman</i>	68
1.2.2.2.1. Principios del efecto Raman	68
1.2.2.2.2. <i>Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)</i>	71
1.2.2.2.3. Componentes de un Raman	71
1.2.2.3. <i>FTIR vs. Raman</i>	71
1.2.2. DETERMINACIÓN DEL GC A PARTIR DE UN ESPECTRO	75
1.3. GRADO DE CONVERSIÓN EN COMPOSITOS BULK-FILL.....	76

CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. JUSTIFICACIÓN.....	87
2.2. HIPÓTESIS	89
2.3. OBJETIVOS	89
2.3.1. Objetivo general	89
2.3.2. Objetivos específicos.....	90



CAPÍTULO 3: MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. TAMAÑO MUESTRAL Y ANÁLISIS DE POTENCIA.....	95
3.2. MATERIALES.....	96
3.2.1. COMPOSITES	96
3.2.2. MOLDES CILÍNDRICOS.....	100
3.2.3. LÁMPARA DE POLIMERIZACIÓN.....	101
3.2.4. MOLINO DE BOLAS	106
3.2.5. MICROBALANZA.....	107
3.2.6. PRENSA HIDRÁULICA	107
3.3. PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES	108
3.4. ANÁLISIS <i>IN VITRO</i>	110
3.4.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-RAMAN)	111
3.4.2. REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (ATR-FTIR).	112
3.4.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	114
3.5. ANÁLISIS ESPECTRAL.....	115
3.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	117

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	121
4.1.1. COMPARACIÓN EN SUPERFICIE	121
4.1.1.1. Comparación de GC calculado a través de áreas en superficie del <i>composite</i>	123
4.1.1.2. Comparación del GC calculado a través de amplitudes en superficie del <i>composite</i>	124

4.1.2. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD	128
4.1.2.1. <i>Comparación de GC calculado a través de áreas en profundidad</i>	128
4.1.2.2. <i>Comparación del GC calculado a través de amplitudes en profundidad</i>	130
4.2. COMPARACIÓN ENTRE MODOS DE PROCESAMIENTO DEL ESPECTRO: AREA Y AMPLITUD	134
4.2.1. COMPARACIÓN CON FT-RAMAN.....	134
4.2.2. COMPARACIÓN CON ATR-FTIR.....	136
4.2.3. COMPARACIÓN CON FTIR	138
4.3. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD	140
4.3.1. COMPARACIÓN EN ÁREAS INTEGRADAS	141
4.3.2. COMPARACIÓN EN AMPLITUDES.....	143
4.4. COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES COMPOSITES	146
4.4.1. COMPARACIÓN EN FT-RAMAN.....	146
4.4.1.1. <i>Comparación de GC calculado a través de áreas</i>	146
4.4.1.1.1. En superficie.....	147
4.4.1.1.2. En profundidad	149
4.4.1.2. <i>Comparación de GC calculado a través de amplitudes</i>	151
4.4.1.2.1. En superficie.....	151
4.4.1.2.2. En profundidad	154
4.4.2. COMPARACIÓN EN ATR-FTIR	156
4.4.2.1. <i>Comparación de GC calculado a través de áreas</i>	156
4.4.2.1.1. En superficie.....	157
4.4.2.1.2. En profundidad	158
4.4.2.2. <i>Comparación de GC calculado a través de amplitudes</i>	160
4.4.2.2.1. En superficie.....	160
4.4.2.2.2. En profundidad	163
4.4.3. COMPARACIÓN EN FTIR.....	165
4.4.3.1. <i>Comparación de GC calculado a través de áreas</i>	165
4.4.3.1.1. En superficie.....	166
4.4.3.1.2. En profundidad	168
4.4.3.2. <i>Comparación de GC calculado a través de amplitudes</i>	169
4.4.3.2.1. En superficie.....	170

4.4.3.2.2. En profundidad	172
---------------------------------	-----

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN

5.1. METODOLOGÍA Y VALIDEZ INTERNA	179
--	-----

5.2. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	182
--	-----

5.3. COMPARACIÓN ENTRE MODOS DE PROCESAMIENTO DEL ESPECTRO: ÁREA Y AMPLITUD	187
--	-----

5.4. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD	189
---------------------------------------	-----

5.5. COMPARACIÓN ENTRE COMPOSITES	194
---	-----

5.6. C ONCLUSIONES	204
---------------------------------	-----

REFERENCIAS	207
-------------------	-----

ANEXO	235
-------------	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

%p	Porcentaje en peso
%vol	Porcentaje en volumen
A	Aura Bulk Fill (Composite bulk-fill moldeable)
AF	Admira Fusion (Composite bulk-fill moldeable)
AFF	Admira Fusion Flow (Composite bulk-fill fluido)
AFX	Admira Fusión x-tra (Composite bulk-fill moldeable)
AFXB	Admira Fusion x-base (Composite bulk-fill fluido)
ATR	Reflectancia total atenuada
ATR-FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada
B	Brilliant Everglow™ (Composite convencional moldeable)
BAPO	Óxido de bis-acilfosfina
BHT	Hidroxitolueno butilado
BisEMA o EBPDMA	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado
BisGMA	Metacrilato de glicidilo de bisfenol-A
BF	Brilliant Everglow™ Flow (Composite convencional fluido)
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CQ	Camforquinona
DADMA	Monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímero
DE	Desviación estándar
DEGDMA	Dimetacrilato de dietilenglicol
DMAEMA	Metacrilato de dimetilaminoetilo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido

DTA	Análisis térmico diferencial
E	Energía de los fotones emitidos.
E ₀	Energía del fotón incidente
EDMAB	Benzoato de etil P-dimetilamino
EGDMA	Dimetacrilato de etilenglicol
EPR	Resonancia paramagnética electrónica
F	Filtek™ Bulk Fill Flowable (Composite bulk-fill fluido)
FI	Fotoiniciador
FT	Transformada de Fourier
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FT-Raman	Espectroscopía Raman por transformada de Fourier
FU	Fill-Up!™ (Composite bulk-fill fluido)
GA	G-aenial BULK Injectable (Composite bulk-fill fluido)
GC	Grado de conversión
GE	everX Flow™ Bulk (Composite bulk-fill fluido)
HIP	<i>High power</i> (Alta potencia)
IR	Espectroscopía infrarroja
ISO	Organización Internacional de Normalización
Ivocerin	Dibenzoil germanio
LED	Láseres de iones de argón y diodos emisores de luz
LOP	<i>Low power</i> (Baja potencia)
Lucerin-TPO	Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina
MAPO	Óxido de mono-acilfosfina
MMA	Monometilmetacrilato o metacrilato de metilo
MPS o MPTMS	3-metacriloxipropil trimetoxisilano
ND	Densidad neutra

n.i	No información
OMS	Organización Mundial de la Salud
Ormocera	CERAmicas Orgánicamente Modificadas
PAC	Lámparas de arco de plasma
PMMA	Polimetilmetacrilato
PPD	Fenilpropanodiona
QTH	Bombillas halógenas de cuarzo-tungsteno
RMN	Resonancia magnética nuclear
SDR	Surefil® SDR® Flow+ (Composite bulk-fill fluido)
SF	SonicFill™ 2 (Composite bulk-fill moldeable)
SiMA	Metacrilato de 3-bis (trimetilsililoxi) metilsililpropil glicerol
SOF	<i>Soft Power</i> (Potencia suave)
TCD-DI-HEA	Bis-(acrililoximetil) triciclo (5.2.1.0.sup.2,6) decano
TE	Tetric Evoceram® Bulk Fill (Composite bulk-fill moldeable)
TEEGDMA	Dimetacrilato de tetraetilenglicol
TEGDMA	Dimetacrilato de trietilenglicol
TMPTMA	Trimetacrilato de trimetilolpropano
u.a	Unidades arbitrarias
UDMA	Dimetacrilato de uretano
UDMS	Silano de dimetacrilato de uretano
UV	Ultravioleta
US	Ultrasónico
V	Venus® Bulk Fill (Composite bulk-fill fluido)
VP	Venus® Pearl (Composite convencional moldeable)
XB	Xtra-Base (Composite bulk-fill fluido)
XF	Xtra-Fill (Composite bulk-fill moldeable)

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Componentes principales de un composite dental	5
Figura 1.2. Monómeros de uso común en composites dentales.....	8
Figura 1.3. Representación esquemática de los 3 pasos de la reacción de fotopolimerización	12
Figura 1.4. a. Estructura química de una molécula de 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPTMS). b. Silanización de partículas de sílice con MPTMS. c. Distribución de la matriz orgánica en el caso de las partículas de sílice no silanizadas (izq.) y silanizadas (drcha.). Adaptado de Aydınoglu & Yoruç (2017) con modificaciones.....	17
Figura 1.5. Clasificación de los composites de acuerdo al tamaño del relleno y su distribución	19
Figura 1.6. Técnicas incrementales. Técnicas paralelas (a. gingivo-oclusal, y b. buco-lingual) y técnica oblicua (c)	26
Figura 1.7. Opciones de obturación utilizando composites bulk-fill. a. Composite bulk-fill utilizado como base (rosa) con una capa de recubrimiento de composite convencional (azul). b. Obturación en masa con composite bulk-fill. c. Composite bulk-fill aplicado sobre una base de composite convencional (amarillo).....	28
Figura 1.8. Red de polímeros: a. con baja densidad de entrecruzamientos; b. con alta densidad de entrecruzamientos	36

Figura 1.9. Diagrama que representa la contracción de polimerización de dos monómeros: metilmetacrilato y BisGMA	40
Figura 1.10. Principales problemas asociados a la contracción y al estrés de polimerización	42
Figura 1.11. Factor C. Relación entre preparaciones rectangulares y las preparaciones cavitarias estándar. Adaptado de Feilzer <i>et al.</i> (1987) con modificaciones	44
Figura 1.12. Representación esquemática de la polimerización y la contracción (línea roja) de la cadena de metacrilato (a) y de la polimerización en apertura de anillo del silorano..	47
Figura 1.13. Estructura química de un monómero de silorano.....	49
Figura 1.14. Nuevos monómeros de alto peso molecular. a. Monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímero (DADMA); b. Bis- (acrililoximetil) triciclo (5.2.1.0.sup.2,6) decano (TCD-DI-HEA); c. Trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA); d. Dimetacrilato de uretano modificado con la incorporación de la molécula DuPont (DX-511)	51
Figura 1.15. Esquema que ejemplifica la condensación de silano para preparar una macromolécula orgánico-inorgánica, donde la funcionalidad disponible para la polimerización puede ser metacrilato, vinilciclopropano u otros grupos orgánicos polimerizables. UDMS: silano de dimetacrilato de uretano	54
Figura 1.16. Sistema modulador de la contracción de polimerización	56
Figura 1.17. Modos principales de vibración: a. Tensión (simétrica y asimétrica); b. Flexión: Tijera, balanceo, cabeceo y torsión.....	60
Figura 1.18. a. Interconversión del dominio de tiempo en dominio de frecuencia. b. Interferograma de ondas combinadas y sus frecuencias.	61
Figura 1.19. Componentes básicos de un espectrómetro FTIR. IR: infrarrojo	64
Figura 1.20. Muestra en contacto con el cristal de diamante del ATR.....	67

Figura 1.21. Interacción de la radiación de alta energía con la nube de electrones de los enlaces dentro de una molécula. E_0 : energía del fotón incidente; E : energía de los fotones emitidos.....	69
Figura 1.22. Esquema de los componentes de FT-Raman. CCD: dispositivo de carga acoplada. IR: infrarrojo; ND: densidad neutra.....	72
Figura 1.23. Grado de conversión obtenidos de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas	83
<hr/>	
Figura 3.1. Confección de los moldes. a. Unidad básica de acero inoxidable. b. Partes de las que consta el molde: (1) y (3) con 1 mm de espesor y tiras transparentes de poliéster Mylar en la parte superior e inferior, y (2) de 3 mm de espesor. c. Molde final de 5 mm de espesor	100
Figura 3.2. Lámpara de polimerización Bluephase 20i utilizada en el estudio	101
Figura 3.3. Molino de bolas. a. Recipiente de paredes esféricas de 10 ml y bolas de 10 mm de diámetro. b. Recipiente cerrado. c. Pulverisette 23.....	106
Figura 3.4. a. Microbalanza Sartorius sobre mesa antibalaceo. b. Moldes para la preparación de pastillas de infrarrojos y prensa hidráulica Specac	107
Figura 3.5. a. Composites utilizados en el estudio. b. Secuencia de colocación de los composites y polimerización.....	109
Figura 3.6. Secuencia de análisis de los especímenes.....	110
Figura 3.7. Espectrómetro Raman JASCO NRS-5100.....	111
Figura 3.8. Espectrómetro FTIR JASCO 6200 con módulo ATR Pro ONE.....	112
Figura 3.9. Proceso para la obtención de la pastilla de IR. a. Desmolde del disco de composite. b. Mortero de bolas con disco de composite. c. Molienda de la sección de composite en el molino de bolas. d. Homogeneización en mortero de Ágata. e. Polvo procedente del disco de	

composite. f. Proceso de pesado del polvo en el plato de la balanza de precisión. g. 2 mg de composite (izq.) y 95 mg KBr (drcha.). h. Mezcla y homogeneización de ambos polvos. i. Molde para la preparación de la pastilla de infrarrojos. j. Prensa hidráulica durante la preparación de la pastilla. k. pastilla de IR. l. Pastilla de IR en soporte para FTIR 113

Figura 3.10. Espectrómetro FTIR JASCO 6200..... 114

Figura 3.11. Picos seleccionados para el cálculo del grado de conversión. u.a: Unidades arbitrarias..... 115

Figura 3.12. Ajuste de curvas para un espectro promedio de compuestos bulk-fill. Se calcularon el área y la amplitud de los dos picos de referencia: 1607 cm^{-1} (doble enlace de carbono aromático, estándar interno, C=C) y 1637 cm^{-1} (metacrilato C=C). u.a: Unidades arbitrarias..... 116

Figura 4.1. Mapas de superposición de GC obtenidos en las distintas pruebas en superficie (0 mm) (a y b) y a 4 mm (c y d) para el estudio de los espectros a través de las áreas integradas (a y c) o las amplitudes (b y d)..... 122

Figura 4.2. Gráfico de barras que representa el grado de conversión (%) en FT-Raman calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (izq.) y a los 4 mm de profundidad (drcha.) de los diferentes composites estudiados. 135

Figura 4.3. Gráfico de barras que representa el grado de conversión (%) en ATR-FTIR calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (izq.) y a los 4 mm de profundidad (drcha.) de los diferentes composites estudiados. 137

Figura 4.4. Gráfico de barras que representa el grado de conversión (%) en FTIR calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (Izq.) y a los 4 mm de profundidad (Drcha.) de los diferentes composites estudiados 139

Figura 4.5. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de las áreas integradas en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill fluidos estudiados.....	141
Figura 4.6. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de las áreas integradas en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables y los composites convencionales estudiados	142
Figura 4.7. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de la amplitud en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill fluidos estudiados.....	144
Figura 4.8. Grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de la amplitud en superficie y a los 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables y los composites convencionales estudiados.....	145
Figura 4.9. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FT-Raman en superficie. ..	147
Figura 4.10. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FT-Raman a los 4 mm	150
Figura 4.11. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FT-Raman en superficie.	153
Figura 4.12. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FT-Raman a los 4 mm	155
Figura 4.13. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con ATR-FTIR en superficie.....	157
Figura 4.14. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con ATR-FTIR a los 4 mm	159

Figura 4.15. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con ATR-FTIR en superficie. 162

Figura 4.16. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con ATR-FTIR a los 4 mm 163

Figura 4.17. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FTIR en superficie. 166

Figura 4.18. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FTIR a los 4 mm 168

Figura 4.19. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FTIR en superficie. 171

Figura 4.20. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FTIR a los 4 mm 173

Figura 5.1. Grado de conversión obtenidos de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas en comparación con los resultados obtenidos en este estudio a través de las áreas integradas (iconos negros) o a través de las amplitudes (iconos negros con borde rojo) 199

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Estudios seleccionados que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante técnicas espectroscópicas.78-81

Tabla 3.1. Cálculo del tamaño muestral con OriginPro. a. Para la variable pruebas; b. para la variable composites..... 95

Tabla 3.2. a y b. Características principales de los materiales estudiado	102-105
---	---------

Tabla 4.1. Grado de conversión (media (desviación estándar)) obtenidos para área relativa o amplitud por FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR en superficie (0 mm).....	126
--	-----

Tabla 4.2. Grado de conversión (media (desviación estándar)) obtenidos para área relativa o amplitud por FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR a los 4 mm	132
---	-----

Tabla 4.3. Diferencias entre los distintos composites analizados con FT-Raman, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	146
--	-----

Tabla 4.4. Diferencias entre los distintos composites analizados con FT-Raman, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	152
--	-----

Tabla 4.5. Diferencias entre los distintos composites analizados con ATR-FTIR, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	156
--	-----

Tabla 4.6. Diferencias entre los distintos composites analizados con ATR-FTIR, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	161
--	-----

Tabla 4.7. Diferencias entre los distintos composites analizados con FTIR, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	165
--	-----

Tabla 4.8. Diferencias entre los distintos composites analizados con FTIR, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba drcha.).....	170
--	-----

Tabla 4.9. Resultados y significaciones generales.....	175
--	-----

INTRODUCCIÓN

Los composites se encuentran entre los materiales restauradores directos más utilizados en Odontología (Sadowsky 2006; Kwon *et al.* 2012). Estos materiales reemplazan los tejidos dentales y tienen la capacidad de unirse a la estructura dental, además, sus indicaciones se han ampliando debido a la mejora de propiedades como la biocompatibilidad, la estética y la no toxicidad en comparación con otros materiales de restauración; y han demostrado buenas características físicas, mecánicas, térmicas y tribológicas (Yadav y Kumar 2019).

Al abordar la limitada profundidad de polimerización de los composites convencionales, los avances en la tecnología en términos de nuevos monómeros, translucidez, sistemas iniciadores y tecnología de relleno, así como la necesidad de una verdadera alternativa a la amalgama (Fisher *et al.* 2018), han llevado a la comercialización de una nueva clase de composites conocidos como "materiales de obturación en bloque, en masa o composites bulk-fill" (Garoushi *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014). Según los fabricantes, estos materiales polimerizan adecuadamente cuando se colocan en incrementos de hasta 4-5 mm de espesor, mientras se mantiene una baja tensión de contracción de polimerización.

El grado de conversión (GC) es una característica clave en el estudio de los composites dentales, ya que afecta a las propiedades tanto físico-químicas como mecánicas del polímero, así como a su biocompatibilidad (Fronza *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015). Este parámetro representa el porcentaje de dobles enlaces de carbono sin reaccionar C=C en el material polimerizado en relación con el material sin polimerizar (Shin *et al.* 1993). Diferentes técnicas

espectroscópicas vibratorias como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y la espectroscopia Raman (FT-Raman) han sido utilizadas para detectar y analizar las características de la composición estructural y química en diversos materiales. Sin embargo, FT-Raman, FTIR y ATR-FTIR son técnicas espectroscópicas complementarias y dependen de diferentes reglas de selección y propiedades de polarización (Ferracane y Greener 1984; Tarumi *et al.* 1999; Par *et al.* 2015). El grado de conversión parece variar para materiales y procedimientos técnicos similares dependiendo de la preparación de muestras (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000), el método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Rueggeberg *et al.* 1990; Khalil *et al.* 2007).

El objetivo general de esta tesis es determinar la influencia de la técnica espectroscópica (FTIR, ATR-FTIR y FT-Raman), la metodología utilizada para el análisis espectrométrico (área o amplitud), el tipo de material (bulk-fill o convencional) y su consistencia (fluido o moldeable) y la profundidad (superficie (0 mm) y 4 mm) en los valores de grado de conversión de los diferentes composites.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se analizaron 18 composites dentales. Entre ellos, se analizaron 15 composites bulk-fill siendo 9 composites fluidos/inyectables (Admira Fusion Flow (Voco), Admira Fusion x-base (Voco), Fill-Up!TM (Coltene/Whaledent), FiltekTM Bulk Fill Flowable (3M ESPE), G-ænial BULK Inyectable (GC), everX Flow Bulk (CG), Surefil[®] SDR[®] Flow+ (Dentsply), Venus[®] Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Xtra-Base (Voco)) y 6 composites regulares/moldeables (Admira Fusion (Voco), Admira Fusion x-tra (Voco), Aura Bulk Fill (SDI), SonicFillTM 2 (Kerr), Tetric EvoCeram[®]

Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) y Xtra-Fill (Voco)). También se analizaron 3 composites convencionales: Brilliant EverGlow® Flow (Coltene/Whaledent), Brilliant Everglow™ (Coltene/Whaledent) y Venus® Pearl (Heraeus Kulzer).

Se confeccionaron diez moldes de cada composite de 4 mm de diámetro y 5 mm de altura separables en cada milímetro; y se fotopolimerizaron según lo especificado por el fabricante. Para cada molde, las rodajas correspondientes a 0 mm (superficie) y 4 mm de profundidad se analizaron mediante las diferentes técnicas espectroscópicas: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR.

Estas capas se analizaron con ATR-FTIR y FT-Raman. Posteriormente, se pulverizaron y 2 mg del polvo obtenido fue mezclado con 95 mg de bromuro potásico (KBr) para obtener discos bajo presión que se analizaron con FTIR. También se analizaron cinco muestras de cada material sin polimerizar. Se registraron tres espectros de cada parte del molde y de cada muestra del material sin polimerizar con cada una de las técnicas espectroscópicas.

Para el análisis FT-Raman, los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro Raman JASCO NRS-5100 (Jasco Inc., Maryland, EEUU), utilizando un láser de diodo rojo de 785 nm mantenido a 500 mW. Los espectros se adquirieron entre 1500-1750 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} , tiempo de exposición de 10 segundos con 10 acumulaciones.

Para el análisis ATR-FTIR, las muestras se analizaron con el espectrómetro FTIR JASCO 6200 (Jasco Inc.) equipado con un accesorio ATR con punta de diamante (ATR Pro ONE, Jasco Inc.). Todos los espectros fueron adquiridos entre 600 y 4000 cm^{-1} , con una resolución espectral de 1 cm^{-1} y tiempo de adquisición de 10 segundos con 10 acumulaciones.

Los datos espectrales de FTIR se recogieron con un espectrómetro FTIR JASCO 6200 (Jasco Inc.) con un soporte de transmisión acoplado. Los espectros se adquirieron en el modo de transmisión entre 600 y 4000 cm^{-1} , a una resolución de 1 cm^{-1} en 1024 escaneos.

Se utilizó una técnica estándar para estudiar todos los espectros en todas las pruebas. Se consideraron dos picos para el cálculo del GC: 1637 cm^{-1} (metacrilato, C=C) y 1607 cm^{-1} (doble enlace de carbono aromático, estándar interno, C=C). Para los composites basados en tecnología ORMOCER®, se consideró el pico de referencia a 1584 cm^{-1} (C=C), propuesto por varios autores utilizando diferentes análisis espectroscópicos vibracionales (Halvorson *et al.* 2003). Para SDR el pico estándar se consideró a 1600 cm^{-1} de acuerdo a la bibliografía previa, debido a la ausencia de C=C aromáticos en su estructura (Alshali *et al.* 2013; Marovic *et al.* 2015; Yu *et al.* 2017). Asimismo, se obtuvo el área y la amplitud de los picos de referencia para calcular el grado de conversión a 0 y 4 mm de profundidad.

Se calcularon las medias y desviaciones estándar y la normalidad de las variables fue comprobada mediante el test de Shapiro-Wilk. Las comparaciones por parejas (0 y 4 mm; Área y Amplitud) entre los especímenes se realizaron con el test T-Student.

En el caso de las variables con más de una categoría (técnicas espectroscópicas y materiales) se utilizó el análisis de la varianza (ANOVA) de un factor. También se analizaron interacciones entre factores y se correlacionaron variables mediante el test de Pearson. Se estableció un nivel de significación de $p < 0,05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ATR-FTIR logró valores de GC significativamente más altos que las otras pruebas espectroscópicas. Además, FT-Raman también obtuvo resultados de conversión significativamente más altos que FTIR. Estos resultados fueron coherentes tanto al analizar los datos en conjunto, como al dividir los datos dependiendo de la profundidad estudiada. Los valores significativamente mayores obtenidos por ATR-FTIR y FT-Raman en comparación con FTIR se podrían atribuir, en parte, a la preparación de la muestra, ya que ATR-FTIR y FT-Raman

son técnicas superficiales que no requieren preparación, pero para la preparación de la pastilla de FTIR es necesaria la pulverización de una parte de material. Se utilizó el disco correspondiente a la profundidad de polimerización 0-1 mm y 4-5 mm, por lo que el espectro obtenido es representativo de esos milímetros y no sólo de la superficie como en el caso de los espectros obtenidos con las otras técnicas. Además, a pesar de que la señal para enlaces alifáticos y aromáticos C=C es constante en la espectroscopía IR y Raman, las bandas Raman de enlaces dobles y triples tienden a ser mucho más fuertes que las del IR (Siesler 2012).

Analizando el método espectroscópico, el cálculo del grado de conversión a través del área integrada de los picos logró valores más altos, en conjunto, que al estudiar el grado de conversión a través de la amplitud. Además, el uso de área o amplitud tuvo un impacto diferente dependiendo de los métodos espectroscópicos aplicados: FT-Raman o espectroscopía infrarroja (FTIR y ATR-FTIR). FT-Raman no mostró diferencias estadísticamente significativas entre los dos métodos en el cálculo del GC, pero en profundidad mostró valores GC mayores utilizando la amplitud frente a las relaciones de áreas para los composites bulk-fill fluidos y lo opuesto para los bulk-fill moldeables. Los métodos infrarrojos produjeron mayores valores de GC al utilizar las relaciones de áreas integradas frente a las relaciones de amplitudes, en superficie y en profundidad. La única excepción fueron los composites bulk-fill fluidos, en los que tanto utilizando ATR-FTIR como FTIR, a 0 y a 4 mm, no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los dos métodos de cálculo.

Rueggeberg *et al.* (1990) concluyó que al usar un método apropiado de sustracción de la línea base, no se obtendrían diferencias significativas en el grado de conversión entre la relación de amplitudes o la relación de las áreas integradas de los picos, en cambio, otros trabajos han atribuido la posible variación del cálculo del GC a la influencia del material, a los procedimientos técnicos durante la preparación de la muestra (Ferracane y Greener 1984;

Park 1996; Silikas *et al.* 2000) y al método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Khalil *et al.* 2007). Pianelli *et al.* (1999) observó que el GC calculado usando la relación de área integradas parecía más débil que el obtenido usando la relación de amplitudes con o sin deconvolución, atribuyendo estos resultados a un cambio en un pico cercano ($C=O$; 1715 cm^{-1}) a los picos utilizados para el cálculo del GC tras la polimerización. Este cambio influiría en la localización y ajuste de la línea base, ejerciendo una influencia más marcada en el cálculo del grado de conversión a través de las áreas. Por otro lado, Khalil *et al.* (2007) también usando la espectroscopía FT-Raman informó de lo contrario y obtuvo un mayor GC al estudiar la relación de las áreas. A pesar de que ambos parámetros son utilizados para calcular el grado de conversión, en composites bulk-fill está más extendido el uso de las amplitudes, probablemente por su mayor facilidad de cálculo.

Un grado de conversión mejorado en profundidad es el parámetro clave en esta nueva clase de composites. En el conjunto de los datos no se encontraron diferencias significativas entre el GC en superficie y en profundidad en los composites bulk-fill en contraposición a los composites convencionales, en los que el GC fue significativamente menor en profundidad con las tres técnicas.

ATR-FTIR es el método más utilizado para estudiar el GC de los composites bulk-fill. En nuestro caso, obtuvimos un aumento significativo del GC para Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Xtra-Base (Voco) y un aumento no significativo para Admira Fusión x-base (Voco), Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent), Filtek™ Bulk Fill (3M ESPE) y everX Flow™ Bulk (GC) en profundidad (4 mm) con respecto a la superficie (0 mm) considerando las mediciones FT-Raman; sin embargo, Xtra-Base mostró una tendencia contraria al estudiarlo con ATR-FTIR y FTIR.

En el caso de Venus® Bulk Fill Flow, Marovic *et al.* (2014) y Zorzin *et al.* (2015) encontraron valores superiores en profundidad: de 66,8 a 78,8% y 73,45 a 80,07% respectivamente. Para Xtra-Base, Marovic *et al.* (2014) también encontró valores de GC superiores en profundidad, 67,5%, que en superficie (59,2%). Este autor propuso, además, que el aumento del GC en profundidad con respecto a la superficie se podría deber a la formación de calor debido a la naturaleza exotérmica de la polimerización en masa, dando lugar a un aumento del GC en partes más profundas de una muestra voluminosa, principalmente en compuestos con menor contenido de relleno. Este hecho podría explicar el comportamiento diferente de Venus® Bulk Fill Flow con 65% en peso de relleno (38% en volumen) y Xtra-Base con 75% en peso (58% en volumen) al estudiarlos con ATR-FTIR. Así, el aumento del contenido de relleno reduciría el GC (Halvorson *et al.* 2003). Otros estudios muestran una disminución del GC en profundidad tanto para Venus® Bulk Fill Flow (Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Jain *et al.* 2018) como para Xtra-Base (Papadogiannis *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Lempel *et al.* 2016; Nascimento *et al.* 2018).

Desde un punto de vista clínico, el grado de conversión es uno de los elementos a tener en cuenta al elegir un material restaurador. En este estudio, y de acuerdo con otros autores, el grado de conversión de los composites bulk-fill fue fuertemente dependiente del material (Czasch e Ilie 2013; Ilie *et al.* 2013; Bucuta e Ilie 2014; Marovic *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Li *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015; Garoushi *et al.* 2016).

Centrándose en los materiales individuales, es difícil distinguir las posibles interacciones entre la composición, el método de espectroscopía y análisis en del grado de conversión. No hay consenso sobre los requisitos mínimos de %GC de los materiales restauradores basados en resina, sin embargo, se ha propuesto que una conversión de al menos el 55% es deseable

para un correcto rendimiento mecánico y una adecuada biocompatibilidad (Ferracane *et al.* 1997; Papadogiannis *et al.* 2015).

De acuerdo a este criterio, en nuestro estudio, utilizando FTIR como técnica espectroscópica para calcular el GC, dos composites bulk-fill fluidos no serían clínicamente aceptables; y solo el uso de un composite bulk-fill moldeable sería clínicamente aceptable. Usando FT-Raman, el GC a 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables varía del 42 al 60%; esto disuadiría al clínico de su aplicación, sin embargo, los resultados de estos mismos composites analizados con ATR-FTIR los harían altamente recomendables, con valores de GC que variarían del 60 al 80%.

Por otra parte, utilizando cualquier técnica y modo de procesamiento, ningún composite convencional sería recomendable para su uso en capas de 4 mm de profundidad.

CONCLUSIONES

El método de espectroscopía vibracional y la metodología de análisis de los espectros influyó significativamente en las mediciones de GC. El uso de una metodología estándar de análisis permitió apreciar diferencias relevantes entre el GC obtenido para los composites bulk-fill y convencionales comercializados y la influencia de los diferentes factores analizados. El grado de conversión de los composites bulk-fill no mostró diferencias en profundidad (4 mm) respecto a la superficie (0 mm) en contraposición a los composites convencionales. El grado de conversión es dependiente del material analizado, en especial de las formulaciones de la resina monomérica y las características de relleno.





Introducción

1

Capítulo 1

Introducción

1.1. COMPOSITES

Las resinas compuestas o composites se encuentran entre los materiales restauradores directos más utilizados en Odontología (Sadowsky 2006; Kwon *et al.* 2012). Estos materiales reemplazan los tejidos dentales en apariencia y función, y tienen la capacidad de unirse a la estructura dental. Sus indicaciones se han ido ampliando debido a la mejora de propiedades como la biocompatibilidad, la estética y la no toxicidad en comparación con materiales de restauración más antiguos, demostrando buenas características físicas, mecánicas, térmicas y tribológicas (Yadav y Kumar 2019).

El primer material estético directo fue el cemento silicatado. Este material era muy susceptible a la degradación ácida, con una vida media en la cavidad oral de cuatro o cinco años (Bowen *et al.* 1968). Posteriormente, los cementos de silicato fueron reemplazados por resinas acrílicas, especialmente por polimetilmetacrilato (PMMA), que se introdujo en 1936 y se empleó para incrustaciones, coronas y prótesis parciales fijas (Rueggeberg 2002). Sin embargo, el uso de restauraciones basadas en PMMA fue limitado debido a varias razones: la contracción volumétrica durante la polimerización, la elevada diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre PMMA y el diente, la falta de estabilidad del color y la baja adhesión. Como consecuencia, se encontró una alta incidencia de tinción marginal y caries secundaria en la interfase restauración/diente (Paffenbarger *et al.* 1953; Rueggeberg 2002).

El desarrollo de materiales restauradores de composite comenzó a finales de los años 50 y principios de los 60, cuando Bowen intentó reforzar las resinas epoxi con partículas de relleno con el fin de reducir la contracción de polimerización de los materiales anteriores basados en

PMMA (Bowen 1956, 1962). Bowen desarrolló una nueva resina epoxi orgánica de alto peso molecular y derivados del metacrilato, a los que incorporó partículas de relleno inorgánicas. Este trabajo concluyó con la patente, en 1958, de un material compuesto por un 75% en peso de relleno de cuarzo o vidrio de aluminio-silicato y un 25% en peso de monómero de resina polimerizable, siendo la formulación: 2,2-bis(4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil) propano (metacrilato de glicidilo de bisfenol-A; **BisGMA**). El gran tamaño molecular y la estructura química del BisGMA difuncional dio como resultado una disminución de la contracción de la polimerización en comparación con los PMMA y mejoró el módulo elástico, la resistencia a la tracción y la compresión (Bowen 1956). Sin embargo, la alta viscosidad de BisGMA limitaba la carga de partículas de relleno y se requirió la introducción de un monómero de menor peso molecular, el dimetacrilato de trietilenglicol (**TEGDMA**) para reducir la viscosidad de la mezcla y permitir una mayor carga de relleno y una manipulación apropiada. Además, se utilizó un agente de acoplamiento de silano para recubrir las partículas de relleno de vidrio antes de la incorporación en la matriz de resina, promoviendo la adhesión entre el relleno de vidrio y el comonómero BisGMA/TEGDMA.

Los primeros composites basados en resina se polimerizaban químicamente mediante una reacción de oxidación-reducción (redox) para iniciar la polimerización por radicales libres (Bowen 1956, 1962). A medida que se desarrollaron los composites, se introdujo la polimerización activada por luz y, posteriormente, se agregó un fotoiniciador, la camforquinona, para promover la reacción de polimerización. Simultáneamente, se requirió la adición de un inhibidor, la hidroquinona, para aumentar el tiempo de almacenamiento, la vida media del material y el tiempo de trabajo durante la colocación (Rueggeberg 2002).

Tras casi seis décadas de continua investigación y desarrollo, los composites han ido evolucionando y se han ido mejorando sus propiedades físico-químicas, mecánicas, ópticas, estéticas y de biocompatibilidad. Actualmente, contamos con materiales con una compleja composición; compuestos por sistemas de monómeros variados que, junto con la mejora de la

tecnología de polimerización y manipulación, minimizan los problemas clásicamente asociados a estos materiales. De esta forma, han ido ganando popularidad, hasta posicionarse entre los más utilizados en Odontología, proporcionando una excelente durabilidad, gran resistencia al desgaste y una estética favorable.

1.1.1. COMPOSICIÓN

Un composite es un material que consta de, al menos, dos fases diferenciadas, formado normalmente mediante la combinación de componentes con diferentes estructuras y propiedades (McCabe y Walls 2008).

Los composites dentales están compuestos por tres componentes diferentes. Cada uno tiene su papel en la determinación de las propiedades: matriz o fase orgánica; matriz inorgánica, fase dispersa o material de relleno; y un agente de acoplamiento o unión entre la resina orgánica

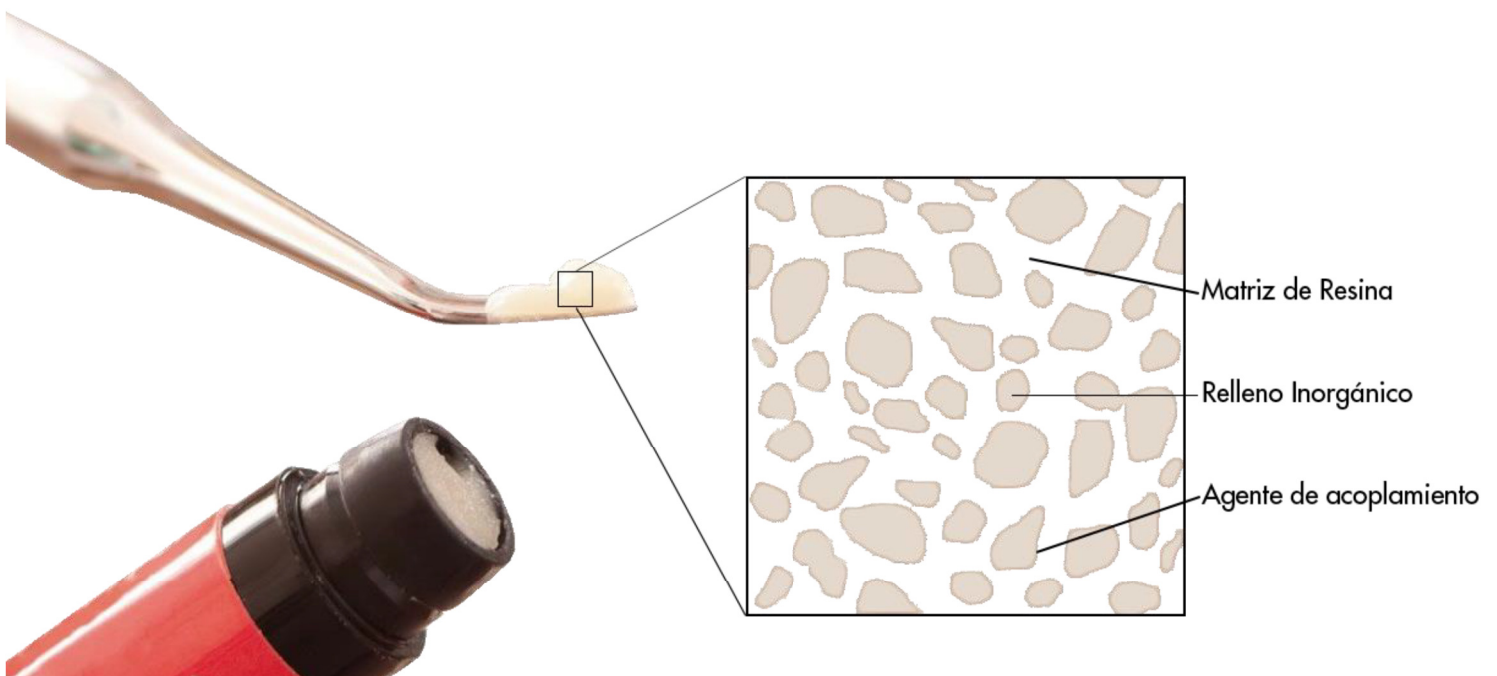


Figura 1.1. Componentes principales de un composite dental.

y el relleno (Figura 1.1). La matriz orgánica es el componente resinoso y está compuesto de monómeros polimerizables que se reticulan por la acción de los radicales libres. La matriz inorgánica tiene una serie de funciones, incluida la mejora de las propiedades físico-mecánicas y la radiopacidad, la modificación del comportamiento de expansión térmica, la reducción de la contracción de polimerización y el control de diversas características estéticas, como el color, la translucidez y la fluorescencia. Los agentes de unión entre el relleno inorgánico y la resina actúan como puentes para conectar la matriz de resina a la superficie de la partícula de relleno.

1.1.1.1. Matriz o fase orgánica

1.1.1.1.1. Composición

La matriz orgánica de las resinas compuestas, está formada básicamente por cuatro elementos: (1) el sistema de monómeros mono, di o trifuncionales, siendo el BisGMA el monómero más usado (Ferracane 1995); (2) un sistema activador/iniciador de la polimerización, que en los composites fotopolimerizables es una alfa-dicetona (camforquinona) (Chen 2010); (3) 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 después de ésta; y (4) absorbentes de luz ultravioleta, como la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, para proporcionar estabilidad del color (Noort 2013).

El componente principal del composite dental es la matriz de resina orgánica. Representa alrededor del 20-40% en peso del material y está formado principalmente por compuestos monoméricos, incluyendo monómeros base, monómeros diluyentes y aditivos (Van Landuyt *et al.* 2011). Los polímeros utilizados en la fabricación de composites se basan normalmente en metacrilatos. Se utilizaron monometilmetacrilatos (**MMA**) en algunos productos iniciales, pero en la actualidad, la mayoría son monómeros de dimetilmetacrilato.

Bowen introdujo el metacrilato de glicidilo de bisfenol A (BisGMA), el primer monómero adecuado para su incorporación en una formulación de resina compuesta para su uso como material de restauración dental directa (Bowen, 1962). El BisGMA deriva de la reacción de bisfenol A y metacrilato de glicidilo (Figura 1.2.a), y superó al MMA debido a su mayor tamaño molecular. Los grupos voluminosos y aromáticos en el centro de la molécula inhiben la rotación alrededor de los enlaces, proporcionando una resina más fuerte y rígida, con menor volatilidad y una disminución de la contracción de polimerización (Peutzfeldt 1997).

Otro grupo de monómeros base, utilizados en los composites dentales actuales, son los dimetacrilatos de uretano (UDMA). Un monómero UDMA tiene un peso molecular similar al de BisGMA (Figura 1.2.c), pero tiene una viscosidad más baja que permite incorporar más carga y una mayor flexibilidad estructural mejorando la tenacidad polimérica (Stansbury y Dickens 2001; Barszczewska-Rybarek 2009).

El dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BisEMA o EBPDMA) es otro monómero base utilizado en los compuestos de resina actuales. BisEMA es un análogo de BisGMA, que tiene una viscosidad menor debido a la ausencia de grupos hidroxilo (Ogliari *et al.* 2008). BisEMA está disponible en diferentes pesos molares, dependiendo de la longitud de la cadena de óxido de etileno entre el núcleo aromático y los grupos funcionales de metacrilato (Figura 1.2.d). Aumentar el grado de etoxilación reduce aún más la viscosidad de BisEMA y aumenta su conversión, pero también disminuye la resistencia a la flexión y aumenta la sorción de agua (Ogliari *et al.* 2008; Durner *et al.* 2015). En los composites actuales se utilizan combinaciones y proporciones variables de monómeros dando como resultado una amplia gama de sistemas de copolímeros.

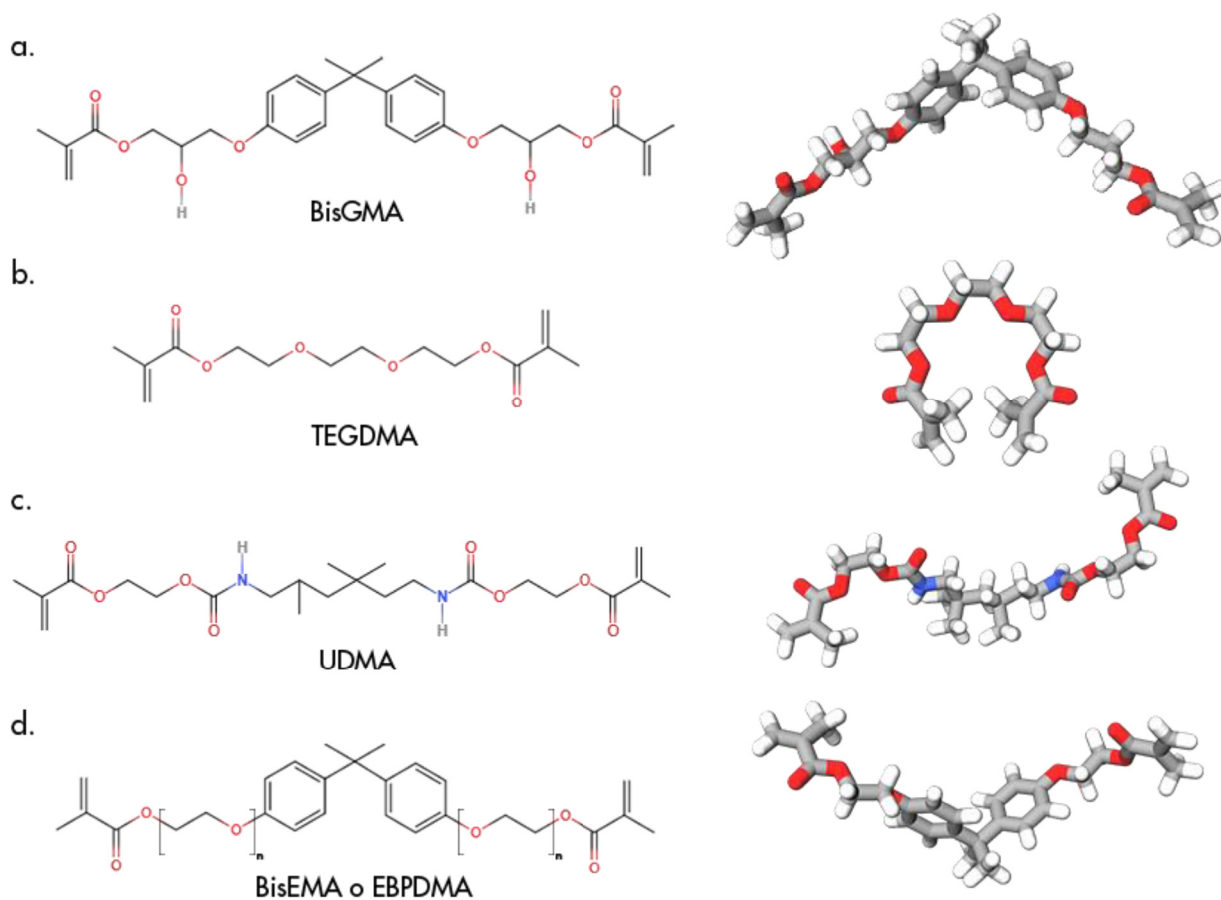


Figura 1.2. Monómeros de uso común en composites dentales. *a.* Metacrilato de glicidilo de bisfenol A (BisGMA); *b.* Dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA); *c.* Dimetacrilato de uretano (UDMA); *d.* Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BisEMA o EBPDMA).

En los compuestos de resina a base de BisGMA, la alta viscosidad de BisGMA generalmente se reduce mezclándolo con un monómero de menor peso molecular, facilitando así la incorporación de partículas inorgánicas y mejorando la homogeneización. El diluyente más utilizado para BisGMA es TEGDMA (Figura 1.2.b). Otros monómeros diluyentes incluyen metacrilato de metilo, dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), dimetacrilato de dietilenglicol (DEGDMA) y dimetacrilato de tetraetilenglicol (TEEGDMA).

TEGDMA (Figura 1.2.b) tiene una estructura molecular lineal flexible con una viscosidad menor ($\eta=0,006$ Pa.s) que BisGMA ($\eta=1200$ Pa.s) (Peutzfeldt 1997; Davy *et al.* 1998; Pfeifer *et al.* 2011; de Godoy Fróes-Salgado *et al.* 2015). Diluir BisGMA con TEGDMA da como resultado una disminución considerable de la viscosidad, permitiendo que se incorpore más carga. Se ha demostrado que esto aumenta el grado de conversión, pero reduce el módulo y aumenta la contracción por polimerización volumétrica y el estrés por contracción. Además, la inclusión de TEGDMA reduce la temperatura de transición vítrea y la rigidez de la red de polímeros (Cramer *et al.* 2011).

Desde mediados de la década de 2000, los nuevos sistemas de monómeros han evolucionado y ahora se usan en algunos composites con el objetivo de mejorar sus propiedades, particularmente la contracción de polimerización. Incluyen algunos monómeros de alto peso molecular y monómeros que polimerizan por apertura de anillo en lugar de crecimiento de cadena (Ferracane 2011). Estos monómeros se analizarán más adelante (*ver sección 1.1.3.1.4.*).

La matriz de resina también contiene un sistema activador/iniciador para lograr la polimerización. El sistema activador/iniciador elegido depende del método de polimerización (polimerización química o fotopolimerización). También se incorpora un inhibidor de la reacción para prolongar la vida útil del composite y evitar su polimerización prematura, aumentando la estabilidad química del material no polimerizado (Noort 2013).

1.1.1.1.2. Reacción de polimerización

La reacción de polimerización de los monómeros de dimetacrilato es compleja y consta de tres fases: iniciación (activación), propagación y terminación.

La iniciación ocurre cuando un radical libre reacciona con una molécula de monómero dando como resultado la formación de un monómero excitado, que es capaz de reaccionar

adicionalmente con otro monómero formando un polímero (Figura 1.3.a). La fase de propagación implica la reacción continua de los monómeros con la cadena del polímero excitado a través de la formación de enlaces covalentes (Figura 1.3.b), lo que resulta en la formación de un macrorradical. Este proceso continúa hasta que se alcanza la conversión máxima de enlaces de carbono dobles (C=C) en enlaces simples entre carbonos (C-C) (Schneider *et al.* 2010). La terminación de la reacción de polimerización ocurre cuando dos radicales se unen y reaccionan (Figura 1.3.c) eliminando sus elementos reactivos (Cramer *et al.* 2011).

A diferencia de los monómeros de monometacrilato, que polimerizan reaccionando con otras moléculas en cada lado y formando una cadena de polímero lineal, los monómeros de dimetacrilato utilizados en los composites modernos pueden unirse con moléculas adyacentes en cuatro puntos, dando como resultado una red de polímero reticulado. El grado de reticulación de dimetacrilatos tiene un efecto importante en sus propiedades y en la cinética de polimerización (Leprince *et al.* 2013).

La polimerización de dimetacrilatos se caracteriza por dos puntos críticos de demarcación macroscópica: el punto de gel y el punto de vitrificación. El punto de gel representa el punto en el que aparece por primera vez una red de polímeros infinitamente reticulada, y va acompañada de un aumento en la viscosidad y un flujo más deficiente (Leprince *et al.* 2013). Se espera que el grado de conversión de los dimetacrilatos en el punto de gel sea inferior al 1-5% (Stansbury *et al.* 2005). El punto de vitrificación representa la etapa en que el polímero pasa de gel a un estado vítreo acompañado por un aumento significativo en módulo y viscosidad. Cuando se alcanza el punto de vitrificación, los grupos reactivos de dimetacrilato son cada vez menos capaces de migrar a los sitios de reacción que en la etapa de gel. En consecuencia, la reacción de propagación se vuelve más lenta y la polimerización finalmente cesa en un proceso conocido como autodesaceleración u obstáculo estérico. La autodesaceleración da como resultado una conversión de monómero

incompleta, en la cual del 25 al 50% residual de los grupos metacrilato permanecen sin reaccionar (Ruyter y Svendsen 1978; Asmussen 1982; Ruyter y Øysaed 1987) (Figura 1.3.c).

La autodesaceleración temprana durante la polimerización de reticulación por radicales libres de monómeros multifuncionales, produce redes de estructura heterogénea (Krzeminski *et al.* 2010; Di Lorenzo y Seiffert 2015). La red polimerizada final se describe como una red que tiene grupos densamente reticulados llamados microgeles que aparecen en los sitios de inicialización de la polimerización y están interconectados por dominios intersticiales libremente reticulados (Krzeminski *et al.* 2010). Esta microheterogeneidad estructural ha sido confirmada experimentalmente por una variedad de técnicas, que incluyen mediciones termomecánicas, análisis dieléctrico, técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear y microscopía de fuerza atómica (Kannurpatti *et al.* 1998; Krzeminski *et al.* 2010). La existencia de heterogeneidad y su extensión en una red de polímeros tienen una fuerte influencia en las propiedades mecánicas, viscoelásticas y de permeación del material (Di Lorenzo y Seiffert 2015).

1.1.1.1.3. Iniciadores

La mayoría de las moléculas fotoiniciadoras en los composites activados por luz son sistemas de dos componentes: el fotoiniciador que es capaz de absorber directamente la luz dando como resultado una especie excitada, y un coiniciador (agente reductor) que reacciona con el fotoiniciador excitado para producir un radical libre (Ogunyinka *et al.* 2007).

La camforquinona (CQ) es un fotoiniciador que absorbe la luz en el rango de 400 a 500 nm. Aunque CQ puede iniciar la fotopolimerización por sí sola, normalmente se incluye un agente reductor de amina alifática terciaria (coiniciador), como el metacrilato de

dimetilaminoetilo (DMAEMA), para una polimerización más eficiente (Ogunyinka *et al.* 2007).

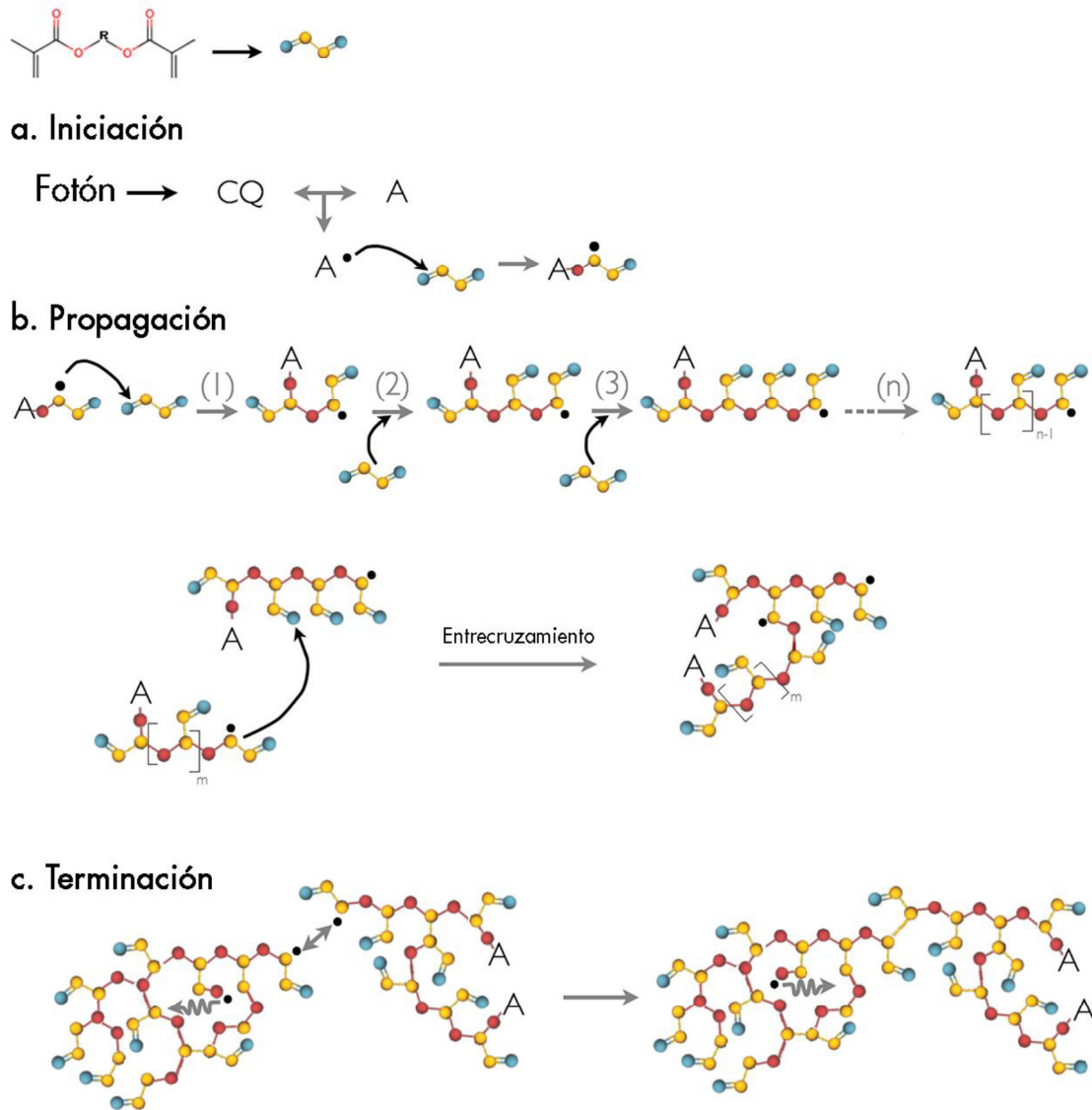


Figura 1.3. Representación esquemática de los 3 pasos de la reacción de fotopolimerización. **a. Iniciación:** durante la iniciación, se genera un radical libre mediante la activación de una molécula fotosensible o fotoiniciador por un fotón de longitud de onda específica. El radical libre recién formado reacciona rápidamente con un monómero cercano, abriendo su enlace C=C. **b. Propagación:** sigue una reacción en cadena, por la cual el polímero crece por la consecutiva apertura de enlaces C=C por el radical y la adición de unidades de monómero. El polímero puede crecer linealmente por reacción con monómeros (reacciones 1, 2, 3, n),

dejando enlaces dobles sin reaccionar o "pendientes"; o crecer tridimensionalmente al reaccionar con otra cadena de polímero, creando enlaces cruzados. c. **Terminación:** la adición de unidades continúa hasta que los radicales libres reaccionan entre sí para formar un enlace covalente estable a través de la reacción de terminación bimolecular. La última imagen es una representación simplificada de una red de polímero de dimetacrilato tridimensional, con conversión de doble enlace incompleta con dobles enlaces carbono-carbono sin reaccionar. En esta etapa se representa un radical atrapado con movilidad segmentaria (representada por una flecha gris ondulada). La flecha gris doble indica radicales a punto de reaccionar (terminación bimolecular). **CQ:** camforquinona; **A:** amina terciaria; **•:** especie radical. **(1), (2), (3) y (n)** representan los pasos teóricos de la adición lineal de monómero; **(n) y (m):** unidades de monómero.

La desventaja principal del proceso de fotopolimerización es la limitación en la profundidad de polimerización, particularmente en los compuestos de primera generación. Esto requiere que la restauración se coloque gradualmente en múltiples capas para garantizar una polimerización completa. Los composites fotopolimerizables generan más tensiones de polimerización que los autopolimerizables, ya que estos últimos se polimerizan más lentamente y contienen más porosidades que pueden actuar como sitios para aliviar el estrés (Condon y Ferracane 2000).

1.1.1.1.4. Unidades de fotopolimerización

Además de la composición del material, los procedimientos de fotopolimerización afectan significativamente la eficiencia de la polimerización. El rango de salida espectral, la intensidad de la luz, la duración de la exposición y el modo de aplicación de la luz de polimerización son factores que han demostrado afectar la calidad y cantidad de la polimerización (Rueggeberg 1999).

Se utilizan cuatro tipos diferentes de fuentes de luz: bombillas halógenas de cuarzo-tungsteno (QTH), lámparas de arco de plasma (PAC), diodos emisores de luz (LED) y láseres de iones de argón.

QTH irradia luz ultravioleta y blanca que se filtra para eliminar el calor. El rendimiento espectral generado por estas unidades varía de 400 a 800 mW/cm², que se superpone con el rango de fotoabsorción de CQ (400-500 nm) (Malhotra y Mala 2010). Debido a su producción de intensidad relativamente baja, las unidades de curado QTH requieren un tiempo de curado largo de aproximadamente 60 s (Rueggeberg *et al.* 1994), por otro lado, se ha demostrado que dejan menos cantidad de monómero residual cuando son suficientemente irradiado, en comparación con las unidades LED y PAC (Filipov y Vladimirov 2006).

Las unidades LED emiten luz a una longitud de onda específica entre 460 y 480 nm (Noort 2013). Esto está dentro del rango de fotoabsorción de 400-500 nm de CQ, lo que significa que toda la luz emitida se usa dando una mayor eficiencia que QTH. Además, estas unidades tienen una efectividad más larga en comparación con QTH, con una disminución mínima de intensidad con el tiempo (Christensen 2002). Se considera que las unidades LED son similares o mejores que las unidades QTH en términos de grado de conversión (GC) (Hasler *et al.* 2006; Korkmaz y Attar 2007; Ye *et al.* 2007), microfiltración en los márgenes de esmalte y dentina (Sensi *et al.* 2006; Attar y Korkmaz 2007), deformación por contracción (Uhl *et al.* 2005; Lopes *et al.* 2008), tasa de desgaste (Ramp *et al.* 2006), propiedades de flexión (Keogh *et al.* 2004), y dureza de los compuestos de resina curada (de Araújo *et al.* 2008; Lima *et al.* 2008). Además, la profundidad de curado con unidades LED es mayor que la de los dispositivos QTH (Mills *et al.* 2002; Owens 2016), y tienden a dar como resultado un menor amarilleo del material polimerizado (Brackett *et al.* 2007). Por otro lado, se ha demostrado que los LED tardan más en lograr el curado máximo de los compuestos de resina microhíbrida e híbrida (Leonard *et al.* 2002) y puede no respaldar las afirmaciones de los fabricantes de intensidades mínimas (Owens y Rodriguez 2007).

Las lámparas de arco de plasma (PAC) son unidades de curado de alta intensidad que proporcionan una alta producción de energía. Esto permite un tiempo de polimerización

corto y un curado más eficiente, por ejemplo, un tiempo de 10 s desde una lámpara PAC es equivalente a 40 s desde una unidad de curado QTH (Sakaguchi y Powers 2012). Estos sistemas tienen un espectro de emisión estrecho, que varía de 370 a 450 nm o de 430 a 500 nm. Se ha demostrado que dan una mayor tasa de conversión (D'Alpino *et al.* 2007) y una profundidad de curado que las unidades QTH (Hasegawa *et al.* 2001). Por otro lado, los compuestos curados con una unidad PAC tienden a mostrar una mayor contracción de polimerización que los curados con unidades QTH (Park *et al.* 2006). Además, los composites fotopolimerizados con lámparas PAC han mostrado valores de dureza más bajos en comparación con los curados con LED o QTH (Yazici *et al.* 2007).

Aunque los fabricantes afirman que un tiempo de polimerización de 3 s es adecuado con las lámparas PAC, se recomiendan tiempos más largos y la colocación incremental de composite para garantizar unas propiedades mecánicas óptimas (Jiménez-Planas *et al.* 2008).

También debe tenerse en cuenta que las unidades de curado que emiten luz de un rango de longitud de onda estrecho, como LED y PAC, están optimizadas para materiales que contienen CQ como fotoiniciador. Por lo tanto, para los materiales que contienen otros sistemas fotoiniciadores que absorben la luz a una longitud de onda más corta que CQ, se debe usar una luz de curado con un rango de longitud de onda más amplio, como el emitido por QTH, para garantizar una fotoabsorción y polimerización adecuadas (Park *et al.* 1999; Mills *et al.* 2002).

Las lámparas láser son otras unidades de fotocurado de alta intensidad que producen luz monocromática en un rango de longitud de onda muy estrecho (Kelsey *et al.* 1989). A diferencia de otras fuentes de luz, los láseres generan un calor mínimo y, debido a su coherencia óptica, su intensidad no está influenciada por la distancia (Malhotra y Mala 2010). Por lo tanto, las luces láser, como el láser de argón, se consideran las unidades de fotopolimerización de preferencia para los materiales colocados en áreas inaccesibles,

como los dientes posteriores (Jiménez-Planas *et al.* 2008). A pesar de que los láseres proporcionan una mayor profundidad de polimerización en comparación con las unidades convencionales de curado con luz visible (Fleming y Maillet 1999), se ha demostrado que producen un mayor desgaste (St-Georges *et al.* 2002), contracción de polimerización y microfiltración (Sfondrini *et al.* 2001).

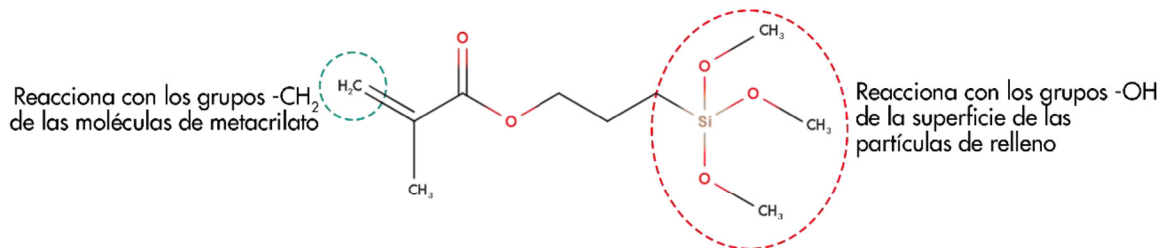
1.1.1.2. Rellenos

Las partículas de carga inorgánicas se incorporan a los compuestos de resina para mejorar su resistencia y propiedades mecánicas (Ferracane 1987). También mejoran la estética, la radiopacidad, el manejo del material y están indirectamente involucrados en la reducción de la contracción de polimerización al reducir la proporción de la matriz orgánica en la mezcla final (Ilie e Hickel 2011b). El tamaño de las partículas de relleno ha disminuido a lo largo de los años desde la microescala a la nanoescala con el fin de mejorar el brillo del material y la capacidad de pulido. Sin embargo, la disminución del tamaño del relleno aumenta el área de superficie en relación al volumen de los rellenos, lo que en consecuencia da como resultado la reducción de la carga de relleno alcanzable e influye negativamente en la resistencia del material y su manipulación (Ferracane 1995). Los rellenos están compuestos por una gran variedad de materiales inorgánicos, como polimorfos del cuarzo, borosilicatos, vidrios de silicato de aluminio y litio, y sílice amorfa. Para mejorar la radiopacidad del compuesto se incorporan, en las formulaciones actuales, vidrios de óxido basados en metales como el bario, el estroncio o el zinc (Øysæd y Ruyter 1986; Chen 2010).

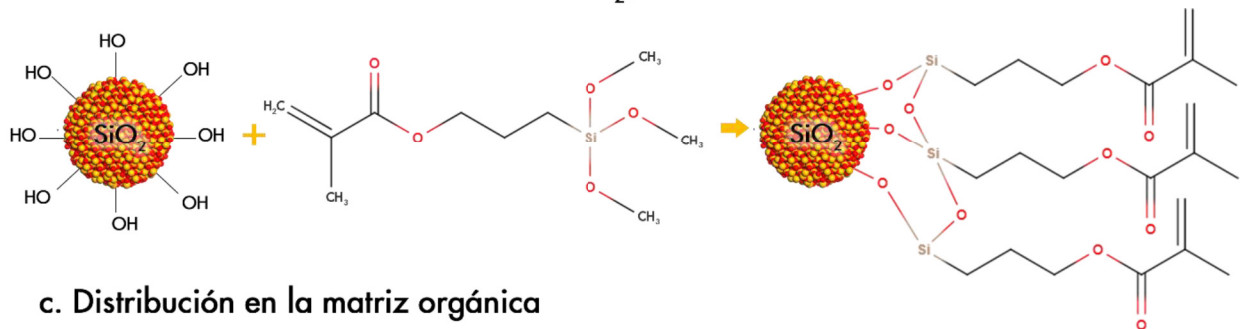
Como los rellenos y la matriz orgánica no tienen afinidad química entre sí, normalmente se usa un agente de acoplamiento para unir las dos fases diferentes. El agente de acoplamiento de silano más utilizado es el 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (**MPS** o **MPTMS**) (Matinlinna *et al.* 2004; Noort 2013). Esta molécula bifuncional es capaz de reaccionar con las partículas

de relleno a través de sus grupos metoxisilano, y con la matriz de resina a través de sus grupos metacrilato (Figura 1.4).

a. 3-metacriloxi propil trimetoxisilano (MPTMS)



b. Reacción de silanización del sílice (SiO_2) con MPTMS



c. Distribución en la matriz orgánica

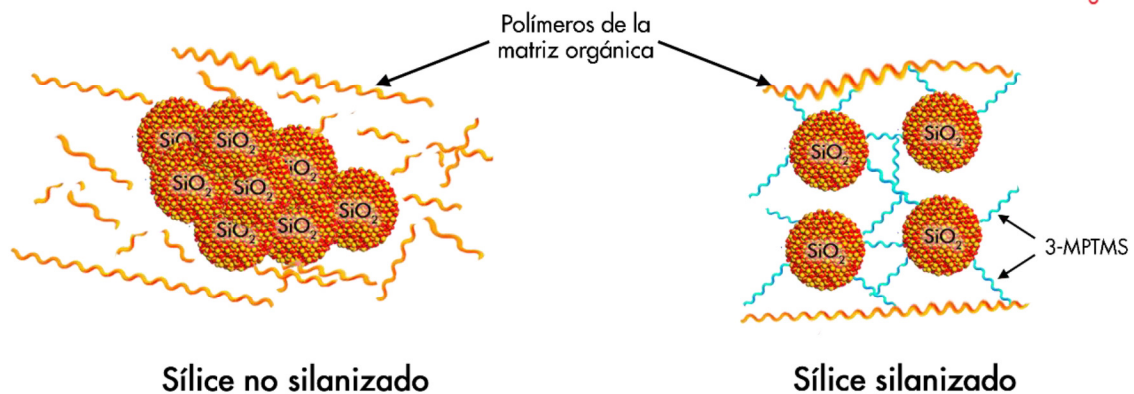


Figura 1.4. a. Estructura química de una molécula de 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPTMS). b. Silanización de partículas de sílice con MPTMS. c. Distribución de la matriz orgánica en el caso de las partículas de sílice no silanizadas (izq.) y silanizadas (dcha.). Adaptado de Aydınoglu y Yoruç (2017) con modificaciones.

El uso de un agente de acoplamiento de silano es crítico para establecer las propiedades finales del material. Ayuda a proteger los rellenos contra fracturas, mejora la distribución del estrés en la interfase entre el relleno y la matriz, y mejora la resistencia hidrolítica y la estabilidad del compuesto (Calais y Soderholm 1988; Mohsen y Craig 1995). Se ha demostrado que los compuestos de resina que carecen de un tratamiento adecuado de silano en su relleno, experimentan una reducción dramática en sus propiedades mecánicas. Tanto la resistencia a la compresión como el umbral de fatiga se redujeron en aproximadamente un 30% cuando no se usó un agente de acoplamiento basado silano (McCabe y Walls 2008).

1.1.2. CLASIFICACIÓN

En un intento por proporcionar una indicación clínica clara para los composites comerciales, se desarrollaron criterios de clasificación determinados principalmente por el sistema de relleno. Los criterios se basan predominantemente en la cantidad de fracción de carga inorgánica o el tamaño promedio de partícula (Ilie e Hickel 2011b).

1.1.2.1. *Clasificación basada en el tamaño del relleno*

La clasificación de los composites dentales más utilizada es la propuesta por Lutz y Phillips (1983) basada en la distribución específica del tamaño de la carga y la cantidad de carga incorporada. Su sistema divide los composites en tradicionales, de microrrelleno y en compuestos híbridos, el último de los cuales comprende una mezcla de partículas de vidrio y microrrelleno.

Con la evolución de la nanotecnología y el uso de nanopartículas en compuestos de resina, se han agregado nuevos tipos a este sistema de clasificación, incluidos los compuestos de resina de nanorrelleno, nanohíbrido y microhíbrido.

Los composites tradicionales o de macrorrelleno representan los materiales de primera generación. Normalmente están formulados con 60-80% en peso de cuarzo o rellenos de vidrio (McCabe y Walls 2008). Este grupo de materiales tiene un tamaño medio de partícula de 10-20 μm , pero puede contener partículas de hasta 50 μm de tamaño. El uso de estos materiales ha sido limitado debido a su baja resistencia al desgaste y sus bajas propiedades estéticas (Figura 1.5.a).

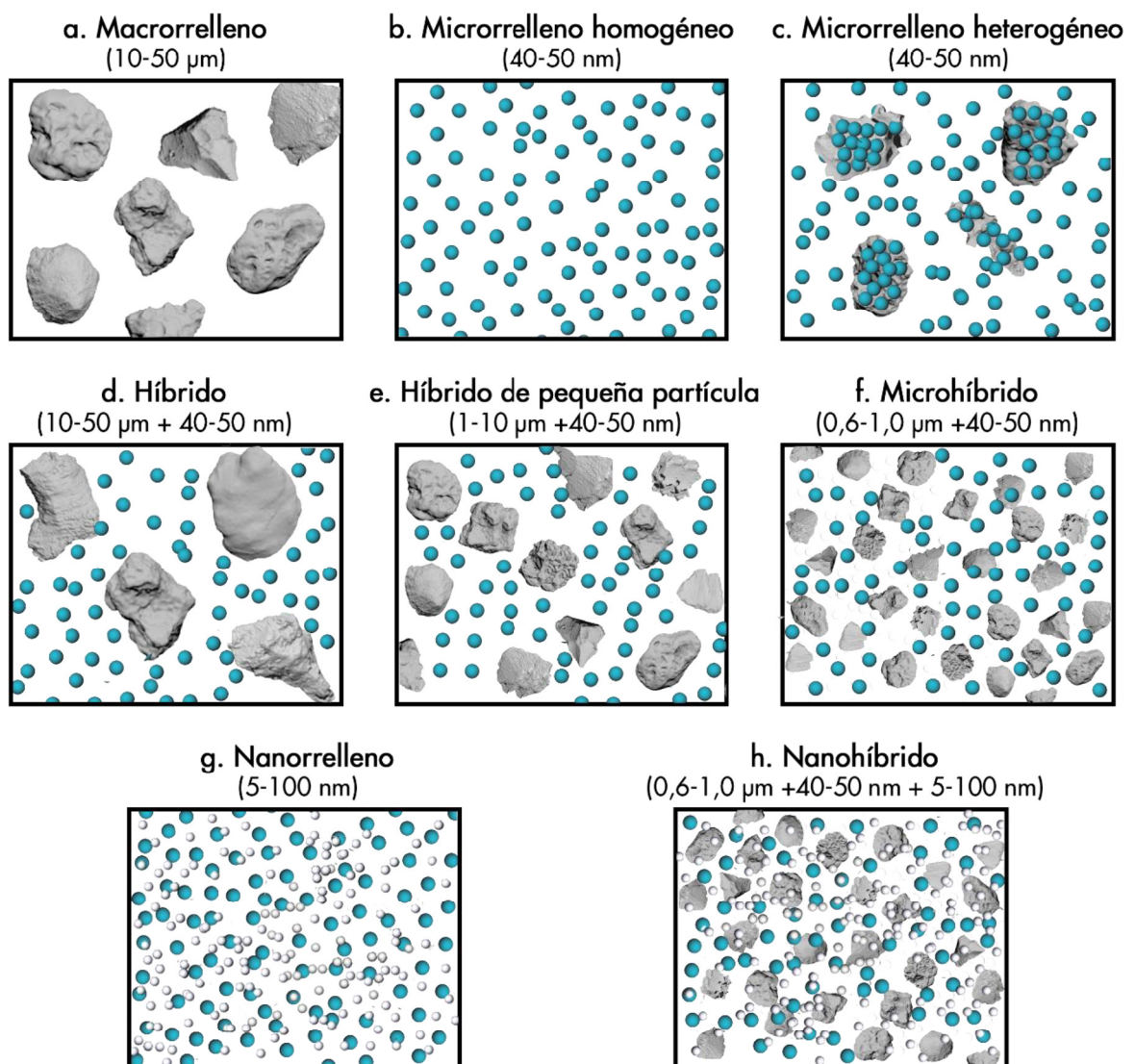


Figura 1.5. Clasificación de los composites de acuerdo al tamaño del relleno y su distribución.

Los composites de microrrelleno se desarrollaron para superar los problemas estéticos de los materiales tradicionales. Estos materiales contienen cargas de sílice coloidal (alrededor del 20% en volumen) con un tamaño de partícula que varía de 40 a 50 nm, y se conocen como composites de microrrelleno homogéneos. Su pequeño tamaño de partícula aumenta el área de superficie, y esto limita la carga de relleno de la resina a solo 30-60% en peso. Dado que normalmente se requiere un contenido de relleno de 60-87% para lograr propiedades mecánicas adecuadas, tales como módulo y resistencia al desgaste (Lohbauer *et al.* 2006), los composites de microrrelleno no se consideran adecuados para su aplicación en regiones expuestas a altas fuerzas oclusales (**Figura 1.5.b**).

El nivel de relleno de estas resinas es bajo y, para aumentar la carga, se desarrolló un procedimiento de dos etapas para su incorporación. Primero se preparan piezas de resina prepolimerizadas que contienen una alta carga de relleno de sílice. Estas piezas se trituran para dar partículas de 10-40 μm de diámetro y luego se usan como rellenos para cargas adicionales de resina. El material finalmente obtenido contiene partículas de relleno de material compuesto y se conoce como composite de microrrelleno heterogéneo (**Figura 1.5.c**). Aunque la carga de relleno de las partículas prepolimerizadas puede ser tan alta como la de los composites de macrorrelleno tradicionales, el contenido global de vidrio inorgánico suele ser considerablemente menor, alrededor del 50% en peso (Anusavice *et al.* 2013).

Los compuestos de resina híbrida son materiales caracterizados por tener propiedades estéticas intermedias, pero con un excelente rendimiento mecánico mediante la incorporación de partículas de relleno de una amplia gama de tamaños. Cuando se introdujo por primera vez, el tamaño de partícula de los composites híbridos estaba dentro del rango de 10-50 μm y 0,04-0,05 μm (**Figura 1.5.d**) (Ferracane 2011). El uso de diferentes tamaños de relleno permitió un empaquetamiento eficiente en el menor volumen posible e hizo posibles cargas de relleno de hasta el 90% en peso.

Para mejorar la capacidad de pulido de los compuestos híbridos, estos materiales se formulan actualmente utilizando un tamaño de partícula más pequeño en el rango de 1-10 μm junto con partículas de 0,04-0,05 μm . Los compuestos resultantes se conocen como compuestos híbridos de partículas pequeñas, o compuestos de relleno medio (**Figura 1.5.e**).

Otros refinamientos en el tamaño de partícula han dado como resultado compuestos híbridos que contienen partículas más pequeñas, en el rango de 0,6-1 μm con aquellos en el rango de partículas submicrónicas 0,04-0,05 μm . Estos se describieron inicialmente como minirrellenos, pero finalmente se denominaron microhíbridos (**Figura 1.5.f**). Estos materiales se consideran generalmente compuestos universales, ya que su combinación de resistencia y capacidad de pulido los hace aptos para poder usarse en la mayoría de las situaciones, tanto en el sector anterior como en el posterior (Ferracane 2011).

Los compuestos de nanorrelleno se introdujeron en el mercado a principios de la década de 2000 y contienen nanopartículas esféricas de sílice coloidal discretas o nanómeros (5-100 nm). También contienen aglomeraciones de partículas descritas como "nanoclusters", en las que el tamaño del grupo puede ser significativamente superior a 100 nm, con una mejora resultante en la carga de relleno (Cramer *et al.* 2011) (**Figura 1.5.g**). Dado que los procedimientos de molienda no pueden reducir el tamaño de partícula de relleno por debajo de 100 nm, estas nanopartículas se sintetizan utilizando un proceso químico especial, conocido como técnica de "sol-gel" (solución-gelificación) (Mitra *et al.* 2003). Las principales ventajas de los compuestos de resina de nanorrelleno son su mayor resistencia al desgaste (Yap *et al.* 2004) y su alta capacidad de pulido (Turssi *et al.* 2000). Los nanoclusters proporcionan un mecanismo de refuerzo distinto con un entrecruzamiento mejorado entre los nanorrellenos y la matriz de resina en comparación con los sistemas de microrrellenos o híbridos, lo que mejora significativamente su resistencia y seguridad (Beun *et al.* 2007; Curtis *et al.* 2009). Debido a la alta carga de relleno que se puede obtener, la contracción de polimerización también se reduce (Moszner y Salz 2001). El principal inconveniente de los composites de

nanorrelleno es que tienden a ser gruesos y pegajosos, y se colapsan durante la aplicación clínica (Al-Ahdal *et al.* 2014). Además de las nanopartículas y los nanoclusters que componen los composites de nanorrelleno, los compuestos nanohíbridos contienen rellenos de vidrio molido de diámetro de 0,6-3,0 μm (Figura 1.5.h). Estos composites combinan las características de desgaste proporcionadas por el pequeño tamaño de las partículas en los nanoclusters aglomerados con las características de manejo y la estética mejoradas de los microhíbridos. Sin embargo, un estudio que evaluó una serie de composites comercializados como nanohíbridos en comparación con materiales de nanorrelleno y microhíbridos demostró que los materiales nanohíbridos tenían una resistencia a la tracción inferior en comparación con los de nanorrelleno y microhíbridos, y una resistencia al desgaste similar o ligeramente mejor en comparación con los microhíbridos en términos de pulido de la superficie (Moraes *et al.* 2013).

La clasificación de los composites basada en el tamaño del relleno ha mostrado una correlación útil con el rendimiento estético, superficial y mecánico, especialmente con los primeros tipos de composites que simplemente variaban en el tamaño y la carga del relleno, como los materiales de macrorrelleno, microrrelleno e híbridos. Sin embargo, la utilidad de esta clasificación puede verse comprometida ya que la mayoría de los composites actuales son microhíbridos o nanohíbridos. Además, la creciente variedad en las formas de relleno, así como la de materiales de relleno, de distribución de la carga y de los componentes de la matriz orgánica de los composites actuales pueden afectar el rendimiento de los materiales. Por lo tanto, las propiedades finales dependen más del material que de la clasificación del tamaño de la carga.

1.1.2.2. *Clasificación basada en la consistencia*

En términos de consistencia, las primeras formulaciones de composites dentales se consideraron como composites "regulares o moldeables".

A mediados de 1990, se comercializaron composites fluidos y compactables (Kasraei *et al.* 2011).

Los composites fluidos son materiales restauradores a base de resina de baja viscosidad en los que la cantidad de relleno se reduce en un 20-25%, con un aumento correspondiente en la cantidad de la matriz de resina (Helvatjoglu-Antoniades *et al.* 2006; Baroudi *et al.* 2007); dando como resultado materiales menos rígidos y con un módulo de elasticidad un 20-30% menor que los compuestos híbridos convencionales (Labella *et al.* 1999). Estos composites fluyen libremente sobre las paredes de la cavidad asegurando la máxima adaptación. Los composites fluidos a menudo se emplean para pequeñas cavidades oclusales o para sellar la dentina antes de colocar el material obturador.

Debido al bajo nivel de partículas de relleno, los composites fluidos son más propensos a la contracción y al desgaste (Bayne *et al.* 1998; Labella *et al.* 1999), por lo que normalmente no se utilizan en grandes cavidades. Para evitar la reducción de las propiedades mecánicas y el aumento de la contracción asociada con un contenido de relleno reducido, se pueden producir composites fluidos agregando agentes modificadores como tensioactivos, que reducen la viscosidad sin la necesidad de una gran reducción en el contenido de relleno. En consecuencia, los materiales con comportamiento fluido no necesariamente tienen propiedades mecánicas significativamente más bajas en comparación con los composites regulares y su uso puede ser aceptable en situaciones de bajo estrés (Bayne *et al.* 1998). En un estudio que evaluó el porcentaje de volumen de relleno y las propiedades mecánicas de varios composites fluidos de nueva generación, algunos de ellos mostraron un contenido de relleno y fuerza similares a los compuestos de resina moldeables (Salerno *et al.* 2011). Además, los composites fluidos de primera generación se han comparado favorablemente con los materiales híbridos regulares en términos de abrasión al cepillado, a pesar de su menor contenido de relleno. Esto se atribuyó principalmente a la incorporación de partículas de microrrelleno de pequeño tamaño

que proporcionan un espacio entre partículas más pequeño, en comparación con partículas más grandes, mejorando así la resistencia al desgaste (Bayne *et al.* 1998).

Los composites compactables tienen una consistencia más densa que las formulaciones de composites moldeables. Esto se logra mediante un ligero aumento (1-2% en volumen) en la carga de relleno (Noort 2013), que a menudo se puede lograr modificando la distribución del tamaño del relleno o mediante la adición de otros tipos de partículas como las fibras (Choi *et al.* 2000). Esta modificación del contenido de relleno proporciona a los composites dentales compactables una consistencia diferente que se caracteriza por una menor adherencia y una mayor viscosidad. Los composites compactables están indicados en la restauración de cavidades de dientes posteriores (Leinfelder *et al.* 1999). Sin embargo, estos materiales tienden a ser más opacos, con menores propiedades superficiales. A pesar de la mayor carga de relleno, las propiedades mecánicas no son significativamente diferentes de las de los compuestos microhíbridos. Además, debido a su alta viscosidad, la adaptación puede ser un problema y existe una mayor posibilidad de atrapar o incluir aire dejando espacios en la restauración o en los márgenes. También presentan una tensión de contracción de polimerización significativamente mayor que los compuestos híbridos moldeables (Chen *et al.* 2001).

1.1.2.3. Clasificación basada en la técnica de colocación

1.1.2.3.1. Composites convencionales aplicados incrementalmente

Para garantizar las propiedades óptimas de una restauración convencional de resina compuesta fotopolimerizable, el material debe colocarse de forma incremental en múltiples capas que no excedan un espesor de 2 mm (Rueggeberg *et al.* 1994; McCabe y Walls 2008; Sakaguchi y Powers 2012). Además de asegurar la máxima polimerización, la colocación incremental tiene la ventaja de reducir el estrés de contracción de polimerización y la deflexión cuspídea como resultado de la reducción del factor C (Lee *et al.* 2007; Park

et al. 2008). Así, cada incremento se puede colocar de manera que se unan menos paredes y, por lo tanto, reducir el factor C de ese incremento (McCabe y Walls 2008). Además, se ha demostrado que la colocación incremental mejora la resistencia de los dientes debilitados a la fractura cuspídea, en comparación con los restaurados mediante un procedimiento de relleno en masa (**bulk**) (Wieczkowski *et al.* 1988).

Se han propuesto diferentes técnicas incrementales (Chandrasekhar *et al.* 2017), desde las más clásicas en las que los incrementos se pueden colocar de forma oblicua (zig-zag) o de forma paralela (incrementos buco-linguales (técnica vertical) u ocluso-gingivales (técnica horizontal)) (Figura 1.6); hasta las técnicas basadas en principios funcionales y anatómicos como las técnicas de estratificación por capas (Vanini 1996; Klaff 2001), de restauración centrípeta (Coli y Brännström 1993), de incrementos divididos (Tjan *et al.* 1992; Spreafico y Gagliani 2000), de acumulación sucesiva de cúspides (Mackenzie *et al.* 2009), de dentina-esmalte (Javaheri 2001; Hilton *et al.* 2013), la técnica de tres puntos (Giachetti *et al.* 2006), la técnica de doble tono y la técnica de estratificación policromática (Manauta y Salat 2012).

Se ha demostrado que tanto la técnica paralela como la oblicua minimizan los efectos de contracción de pared a pared (McCabe y Walls 2008).

El procedimiento de obturar una cavidad de clase II en incrementos buco-linguales (laterales) da como resultado una deflexión cuspídea significativamente menor en comparación con el relleno de la cavidad en incrementos ocluso-gingivales, o en masa (Park *et al.* 2008). Sin embargo, todavía existe cierta controversia sobre si la técnica incremental se asocia con menos deflexión cuspídea que la obturación en masa o en bloque. En el estudio de Versluis *et al.* (1996), la contracción de polimerización utilizando la técnica de relleno incremental o en masa se evaluó mediante análisis de elementos finitos, que tiene en cuenta la forma y el tamaño de los dientes restaurados, mostrando que la tensión de contracción por tracción generada en la interfase de la restauración es

significativamente mayor cuando se utiliza una técnica de obturación incremental en comparación con la técnica en masa



Figura 1.6. Técnicas incrementales. Técnicas paralelas (a. gingivo-oclusal, y b. buco-lingual) y técnica oblicua (c.).

Además, cuando se evaluó el estrés de contracción de ambas técnicas midiendo la desviación total de la cúspide, la técnica incremental generó un movimiento significativamente mayor en comparación con la obturación en masa al utilizar dos unidades de fotopolimerización diferentes (Abbas *et al.* 2003). En otros estudios, no fue evidente una diferencia significativa en la desviación cuspídea entre las técnicas de colocación masiva e incremental (Rees *et al.* 2004).

A pesar de esta controversia, la técnica incremental ha sido la técnica estándar para obturar con composites convencionales, ya que asegura un curado completo en las áreas más profundas de la restauración, junto con un mejor empaquetamiento y adaptación del relleno dentro de la cavidad (Tjan *et al.* 1992).

1.1.2.3.2. Composites de obturación en bloque, en masa o bulk-fill

Aunque la restauración de cavidades con composite fotopolimerizable utilizando la técnica incremental ha sido el estándar durante muchos años, esta técnica tiene la desventaja de aumentar la sensibilidad de la técnica de obturación al prolongar el procedimiento

restaurador y aumentar el riesgo de atrapar o incluir aire y contaminación entre las capas, especialmente cuando se restaura una cavidad profunda (Abbas *et al.* 2003).

Un intento de superar estos problemas fue la técnica de iluminación transesmalte, que implica la fotopolimerización del composite, colocado en masa, desde las direcciones oclusal y bucal y lingual, y por lo tanto a través del esmalte dental (Campodonico *et al.* 2011). Midiendo el perfil de microdureza, esta técnica mostró una profundidad de polimerización mejorada para restauraciones colocadas en masa (hasta 3,5 mm), sin aumento en la deflexión cusplídea en comparación con la técnica incremental (Belvedere 2001; Amaral *et al.* 2002; Campodonico *et al.* 2011).

Al abordar la limitada profundidad de polimerización de los materiales convencionales de resina compuesta; los avances tecnológicos en términos de nuevos monómeros, translucidez, sistemas iniciadores y tecnología de relleno, así como la necesidad de una verdadera alternativa a la amalgama, debido en parte a la prohibición de los productos que contienen mercurio y al programa global de "reducción gradual de amalgama" instituido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Fisher *et al.* 2018), han llevado a la incorporación de una nueva clase de composites conocidos como "materiales de obturación en bloque, en masa o composites bulk-fill" (Garoushi *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014). Según los fabricantes, estos materiales polimerizan adecuadamente cuando se colocan en incrementos de hasta 4-5 mm de espesor, mientras se mantiene una baja tensión de contracción de polimerización.

Aunque el concepto de "obturación en masa" no se considera nuevo, ya que una serie de materiales de relleno en masa se comercializaron a principios de 1990 (por ejemplo: SureFil® (Dentsply, Konstanz, Alemania), Alert™ (Pentron Clinical, Orange, California, EEUU) y Quixfil (Dentsply), estos materiales ni fueron investigados ni fueron populares en ese momento en comparación con los materiales de obturación en masa actualmente comercializados.

Según las diferentes estrategias de colocación, los composites bulk-fill se pueden clasificar en dos grupos: composites bulk-fill de base o fluidos y composites bulk-fill de cuerpo completo o moldeables.

Los composites bulk-fill de base generalmente tienen baja viscosidad, lo que permite su colocación a través de una pequeña boquilla desde una jeringa, facilitando la adaptación en cavidades menos accesibles. Generalmente, estos compuestos tienen un contenido de relleno más bajo, lo que hace que la superficie sea menos resistente al desgaste; por tanto, los composites bulk-fill fluidos se aplican como una base de la cavidad, seguido de la colocación de una capa de recubrimiento final con un composite convencional (**Figura 1.7.a**). Los composites bulk-fill moldeables o de cuerpo completo son el único tipo de composite bulk-fill verdadero, ya que toda la cavidad se puede restaurar hasta el nivel oclusal en un solo incremento (**Figura 1.7.b**). Sin embargo, la mayoría de fabricantes aconsejan una capa de recubrimiento con composite universal (**Figura 1.7.a**) o una base de composite fluido convencional (**Figura 1.7.c**). Estos materiales generalmente tienen cargas de relleno más altas, lo que los hace altamente viscosos, y hace que la superficie sea más resistente al desgaste.

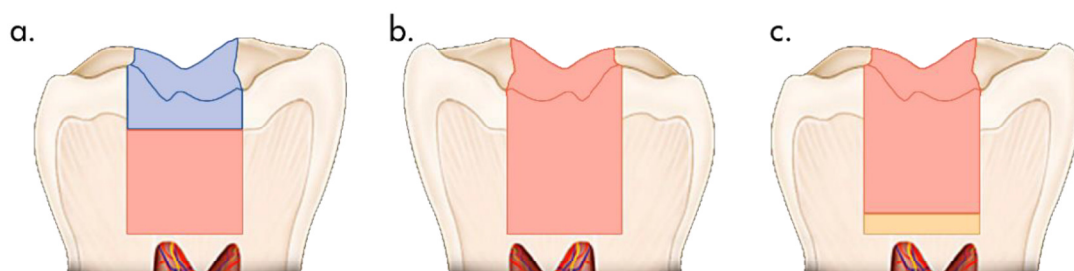


Figura 1.7. Opciones de obturación utilizando composites bulk-fill. **a.** Composite bulk-fill utilizado como base (rosa) con una capa de recubrimiento de composite convencional (azul). **b.** Obturación en masa con composite bulk-fill. **c.** Composite bulk-fill aplicado sobre una base de composite convencional (amarillo).

Los composites bulk-fill actuales incluyen materiales con consistencia fluida, como SureFil® SDR® flow (Dentsply), Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer, Wehrheim, Alemania), Xtra-Base (Voco, Cuxhaven, Alemania), Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE, St. Paul, Minnesota, EEUU), Admira Fusion Flow y x-base (Voco), Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent, Langenau, Alemania), G-ænial BULK Injectable (GC corporation, Tokio, Japón) y everX Flow™ (GC corporation) así como materiales de consistencia regular, o moldeables, como Admira Fusion y Admira Fusion x-tra (Voco), Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE), Xtra-Fill (Voco), SonicFill™ y SonicFill™ 2 (Kerr, Orange, CA, EEUU), QuiXfill y Quixx Posterior (Dentsply), everX Posterior (GC corporation), Aura Bulk Fill (SDI, Victoria, Australia).

Las indicaciones de los fabricantes con respecto a la profundidad de polimerización de 4-5 mm de estos compuestos se han confirmado para la mayoría de los materiales al utilizar las pruebas de perfil de raspado y microdureza (Lima *et al.* 2018). Cuando se evalúa el perfil del GC, incluso se han demostrado profundidades de hasta 8 o 9 mm con algunos materiales (Flury *et al.* 2012; Czasch e Ilie 2013; Finan *et al.* 2013; Alrahlah *et al.* 2014; Li *et al.* 2015). Un estudio que evaluó el perfil del GC de algunos composites bulk-fill en comparación con los materiales convencionales también ha demostrado una mayor profundidad de polimerización, de hasta 4 mm más alejados del haz de luz, lo que hace que el posicionamiento y la orientación de la luz sean menos críticos (Li *et al.* 2015). Por otro lado, algunos estudios han demostrado una profundidad significativamente menor analizando el perfil de microdureza de algunos materiales, incluidos los composites fluidos SureFil® SDR® (Flury *et al.* 2012) y SonicFill™ (Garcia *et al.* 2014), que la afirmada por los fabricantes.

El mayor grado de conversión de los composites bulk-fill en profundidad ha sido confirmado por la mayoría de los estudios y se atribuye al uso de sistemas de fotoiniciadores más

potentes, al aumento de la traslucidez y a la incorporación de nuevos monómeros y moduladores de la reacción.

Los compuestos a base de resina fotopolimerizables contienen fotoiniciadores, que se descomponen por radiación a través de la luz visible azul en especies reactivas que activan la polimerización. Esto implica que sea necesaria una cantidad suficiente de luz con una longitud de onda dentro del espectro de absorción del fotoiniciador para iniciar la reacción de polimerización. La mayoría de los materiales bulk-fill contienen camforquinona como fotoiniciador primario y una amina terciaria como coiniador. Sin embargo, numerosos fotoiniciadores se han considerado como sistemas alternativos, por ejemplo, fenilpropanodiona (PPD), óxidos de mono o bis-acilfosfina (MAPO y BAPO), benzoil germanio y bencilo. Cada molécula CQ convertida genera un solo radical libre que iniciará la polimerización. Otros fotoiniciadores pueden generar varios radicales activos por molécula, por ejemplo, dos para MAPO y cuatro para BAPO. Nuevos fotoiniciadores como los derivados de dibenzoil germanio son mucho más reactivos a la luz que CQ. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) contiene un derivado del dibenzoil germanio, denominado Ivocerin, como fotoiniciador adicional además del fotoiniciador CQ/amina (Moszner *et al.* 2008a). Ivocerin presenta un coeficiente de absorción alto y un máximo de longitud de onda en el rango de 370-460 nm para permitir que el material se polimerice más rápidamente y con mayor profundidad de curado. Sin embargo, la mayoría de fabricantes omiten el dato del fotoiniciador incorporado a sus productos.

El grado de conversión está limitado principalmente por la atenuación de la luz de polimerización, que está inversamente correlacionada con la traslucidez del material (Bucuta e Ilie 2014; Li *et al.* 2015). La mayoría de los composites bulk-fill tienen una mayor traslucidez (Bucuta e Ilie 2014), que implica un compromiso de las propiedades estéticas. La coincidencia de los índices de refracción de la matriz y el relleno, y los cambios en el tamaño, la forma y el recubrimiento del relleno pueden influir en la transmisión de luz a

través de un composite (Sideridou *et al.* 2002). Las estrategias empleadas son diferentes dependiendo de los fabricantes (Bucuta e Ilie 2014). Por ejemplo, Surefil® SDR® (Dentsply), Xtra-Base y Xtra-Fill (Voco) contienen partículas de relleno más grandes. Con respecto a su forma, la forma regular como en Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent), mejora la translucidez (Arikawa *et al.* 2007). Por otro lado, los bulk-fill de nanorrelleno, con un diámetro menor que la longitud de onda de la luz, no pueden dispersar la luz y por tanto, mejoran también la translucidez (Ilie *et al.* 2013a, 2013b).

Además, el fabricante afirma que el composite bulk-fill SureFil® SDR® Flow (Dentsply), tiene un grupo fotoactivo especial incrustado en el monómero a base de uretano que interactúa con CQ (*ver sección 1.1.3.1.4.*), e impulsa el proceso de polimerización (Li *et al.* 2015).

Se han llevado a cabo una serie de estudios sobre materiales bulk-fill para evaluar su GC (Marovic *et al.* 2015), la contracción de polimerización, el estrés de contracción (Ilie e Hickel 2011a; El-Damanhoury y Platt 2014; Garcia *et al.* 2014; Marovic *et al.* 2015), la deflexión cuspídea (Campodonico *et al.* 2011; Moorthy *et al.* 2012), la microfiltración (Moorthy *et al.* 2012), la calidad marginal (Roggendorf *et al.* 2011), la adhesión a la dentina del fondo de la cavidad (Van Ende *et al.* 2013), y su rendimiento físico-mecánico (El-Safty *et al.* 2012; Leprince *et al.* 2014). Recientemente, Cidreira Boaro *et al.* (2019), agrupó todos estos estudios en una revisión sistemática y metaanálisis en la que comparó las resinas compuestas bulk-fill y las convencionales en términos de contracción de polimerización, estrés de polimerización, deflexión cuspídea, calidad marginal, grado de conversión, microdureza, resistencia a la flexión, resistencia a la fractura y rendimiento clínico (Veloso *et al.* 2019). Este metaanálisis concluyó que los composites bulk-fill muestran menos contracción, tensión de polimerización, deflexión de la cúspide y microdureza que los composites convencionales; mientras que ambos materiales presentaron una calidad marginal, resistencia a la flexión y resistencia a la fractura similares. Aunque la

deformación por contracción de polimerización de los materiales bulk-fill fluidos es comparable a la de los compuestos de resina fluidos convencionales (Garcia *et al.* 2014), su proceso de polimerización ocurre a una velocidad más lenta, con un estrés de contracción de polimerización significativamente menor en comparación con los convencionales (Ilie e Hickel 2011a; El-Damanhoury y Platt 2014). Además, los materiales bulk-fill con viscosidad regular mostraron una contracción similar entre sí.

El grado de conversión de los composites bulk-fill de consistencia fluida fue similar a las resinas compuestas convencionales con un espesor de hasta 2 mm y mayor que los composites convencionales cuando se estudió un espesor mayor de 2 mm. A pesar de estas diferencias *in vitro*, el rendimiento clínico de los composites bulk-fill y convencionales fue similar en ensayos clínicos aleatorizados (Cidreira Boaro *et al.* 2019).

En el caso de SureFil® SDR® Flow (Dentsply), el bajo estrés de contracción se ha atribuido a la incorporación de un modulador de polimerización dentro de su estructura de uretano, que ralentiza la conversión de doble enlace y, por lo tanto, permite que ocurra un flujo más viscoso y una relajación de la red antes de la vitrificación (Ilie e Hickel 2011a). Además, la baja tensión de contracción de bulk-fill fluidos, como SureFil® SDR® Flow (Dentsply), Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) y Filtek Bulk Fill flowable (3M ESPE) se atribuye a su menor módulo de flexión y menor contenido de relleno en comparación con los composites convencionales de viscosidad regular y los bulk-fill moldeables (El-Damanhoury y Platt 2014).

1.1.3. PROPIEDADES

1.1.3.1. *Propiedades relacionadas con la polimerización*

1.1.3.1.1. Grado de conversión y características de la red de polímeros

El grado de conversión (GC) de un composite representa el grado en que los dobles enlaces de monómero se convierten en enlaces simples durante la reacción de polimerización. El

GC refleja el grado de polimerización y es crucial para determinar el rendimiento mecánico del material y su biocompatibilidad. Se ha demostrado que la resistencia, el módulo, la dureza y la solubilidad están directamente relacionados con el grado de conversión de monómero (Ferracane 1985; Ferracane y Greener 1986; Hofmann *et al.* 2002; Durner *et al.* 2012).

Debido a la temprana gelificación y vitrificación de los composites de dimetacrilato fotopolimerizable, la conversión de la matriz polimérica nunca se completa al 100%, demostrándose que se produce entre el 52 y el 77%, con la mayoría de los materiales entre 55 al 60% (Asmussen 1982; Ruyter y Øysaed 1987). Los dobles enlaces no convertidos pueden representar grupos reactivos laterales o monómeros libres. El GC final está influido por factores intrínsecos, como la estructura química de los monómeros, las propiedades del relleno y la concentración del fotoiniciador; y por factores extrínsecos como la temperatura atmosférica y la intensidad de la luz de polimerización (Sideridou *et al.* 2002; Leprince *et al.* 2013). Además, el GC de los composites está muy influenciado por el tipo y la proporción de monómeros base y los diluyentes que forman la matriz orgánica (Stansbury y Dickens 2001; Sideridou *et al.* 2002; Gajewski *et al.* 2012). Las dos características principales de un monómero que afectan al GC y la reactividad son la viscosidad inicial del monómero y la flexibilidad de su estructura química (Dickens *et al.* 2003). Se ha demostrado que el GC de diferentes sistemas de monómeros aumenta en el siguiente orden: BisGMA<BisEMA<UDMA<TEGDMA (Sideridou *et al.* 2002), mientras que, en otro estudio, BisEMA mostró un GC más alto en comparación con UDMA (Gajewski *et al.* 2012).

BisGMA se considera el monómero más viscoso y menos flexible, debido enlace intermolecular de hidrógeno resultante de sus grupos hidroxilo (-OH) laterales y la presencia de núcleos aromáticos rígidos en su estructura. Esto dificulta la movilidad inicial de las moléculas de BisGMA durante la polimerización y conduce a la gelificación a baja conversión y, en consecuencia, a un GC bajo (Gajewski *et al.* 2012).

BisEMA es un monómero más reactivo que BisGMA, principalmente debido a la ausencia de grupos hidroxilo en su estructura, lo que reduce su viscosidad. Además, BisEMA puede tener en su estructura espaciadores alifáticos de óxido de etileno mayores que los de BisGMA, lo que resulta en una mayor flexibilidad y reactividad de BisEMA en comparación con BisGMA (Ogliari *et al.* 2008).

El monómero UDMA es viscoso debido a la interacción intermolecular de enlaces de hidrógeno entre sus grupos imino ($-NH$) y carbonilo ($-C=O$). Sin embargo, la viscosidad de UDMA es mucho menor que la de BisGMA debido a que el enlace de hidrógeno formado con sus grupos ($-NH$) es más débil en comparación con la de los grupos ($-OH$) (Khatri *et al.* 2003). Además, la presencia de los grupos uretano ($-NH-(C=O)-O-$) en la estructura de UDMA es responsable de las reacciones de transferencia de cadena que ofrecen una ruta alternativa para una polimerización adicional. Estas reacciones dan como resultado una mayor movilidad de los radicales en la red y, en consecuencia, una mayor polimerización y conversión de monómeros (Sideridou *et al.* 2002).

TEGDMA mostró la mayor reactividad y conversión en comparación con otros monómeros debido a su baja viscosidad y flexibilidad estructural, y a menudo se usa como diluyente para mejorar la reactividad de los sistemas BisGMA (Sideridou *et al.* 2002). Se ha demostrado que el aumento de la proporción molar de TEGDMA en los sistemas UDMA y BisGMA aumenta significativamente la velocidad de polimerización, el GC y la cantidad de enlaces cruzados de la red de polímeros (Floyd y Dickens 2006).

Por otra parte, se ha señalado que el GC está influenciado por la concentración del fotoiniciador en diferentes composites que contienen el sistema CQ/amina (Shintani *et al.* 1985; Alvim *et al.* 2007). Una mayor concentración de fotoiniciadores puede mejorar el GC y las propiedades mecánicas del polímero (Peutzfeldt y Asmussen 1989; Cook 1992; Yoshida y Greener 1994; Kalliyana Krishnan y Yamuna 1998; Moin Jan *et al.* 2001). Sin embargo, por encima de cierto umbral no se observó ningún beneficio al aumentar la

concentración del fotoiniciador (Yoshida y Greener 1994; Jakubiak *et al.* 2001). Además, la estética puede verse afectada al aumentar la concentración de fotoiniciador debido su color. Por ejemplo el color amarillo de la CQ (Taira *et al.* 1988; Kalliyana Krishnan y Yamuna 1998; Park *et al.* 1999), que aunque el viraje a este color logra reducirse durante el proceso de fotoactivación, parte de la CQ puede permanecer sin reaccionar debido a una irradiación insuficiente (Janda *et al.* 2004). También pueden estar involucrados otros efectos físicos, como el efecto de protección interna, cuando el fotoiniciador sin reaccionar atenúa la luz de irradiación y evita la formación de radicales libres dentro de las capas más profundas del composite (Jakubiak *et al.* 2001). Para disminuir el efecto amarillento de CQ, se ha combinado con co iniciadores incoloros como el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina (**Lucerin-TPO**) o 1-fenil-1,2-propanodiona (**PPD**), que tienen un pico espectral de absorbancia máxima a una longitud de onda más baja (por debajo de 390 nm) (Park *et al.* 1999). Se ha demostrado que PPD produce una tasa de polimerización más baja que CQ, y esto puede disminuir el estrés de polimerización sin afectar al GC final (Asmussen y Peutzfeldt 2003; Emami y Söderholm 2005; Ogunyinka *et al.* 2007).

Un aumento en la carga de relleno también produce una disminución en el GC (Halvorson *et al.* 2003; Garoushi *et al.* 2008; Leprince *et al.* 2011). Esto se ha explicado por la movilidad restringida de las especies reactivas y el aumento localizado de la viscosidad dentro de las regiones de interfase con los rellenos (Beun *et al.* 2007). También se ha encontrado que el tamaño y la geometría del relleno tienen un efecto significativo en el GC, particularmente a un tamaño de partícula de 250, 450 o 500 nm; que se explicó por el efecto de dispersión de la luz cuando el tamaño de las partículas de relleno se aproxima a la longitud de onda de la luz de polimerización (Turssi *et al.* 2000; Amirouche-Korichi *et al.* 2009).

Se ha demostrado que el aumento de la temperatura de un composite desde la temperatura ambiente hasta la corporal produce un aumento del 6-10% en el GC y su correspondiente

aumento en la dureza y la velocidad de polimerización (Daronch *et al.* 2006; Price *et al.* 2011). El aumento de la temperatura reduce la viscosidad y aumenta la movilidad molecular, lo que permite una mayor conversión antes de la vitrificación (Daronch *et al.* 2006). Además, la conversión del monómero posterior al curado puede estimularse calentando el material a una temperatura muy superior a la temperatura ambiente, para regenerar la movilidad de los grupos reactivos. Tratamientos térmicos de este tipo se han utilizado para mejorar las propiedades de las restauraciones indirectas de composite (McCabe y Walls 2008; Santana *et al.* 2009).

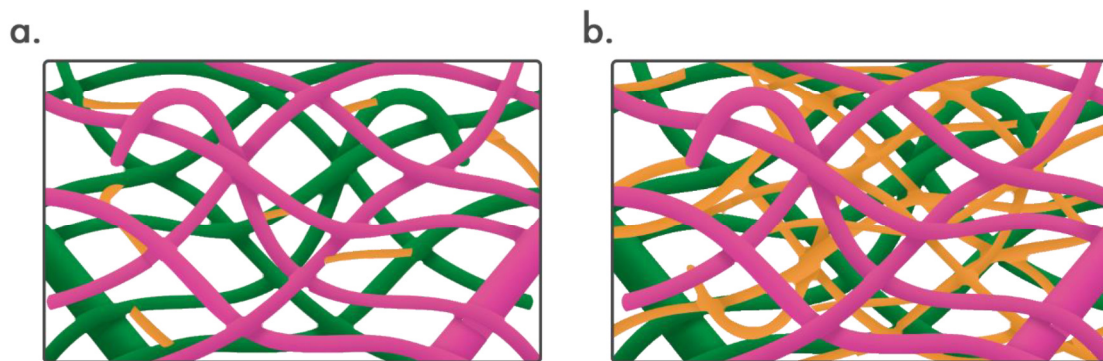


Figura 1.8. Red de polímeros: **a.** con baja densidad de entrecruzamientos; **b.** con alta densidad de entrecruzamientos.

Aunque un GC más alto generalmente se asocia con propiedades mecánicas mejoradas (Ferracane 1985, 1995) y menos elución de monómeros (Durner *et al.* 2012), los polímeros con un GC similar pueden diferir en la estructura interna y la densidad de enlaces cruzados, que son factores críticos en términos de la estabilidad higroscópica y química del polímero y en su rendimiento viscoelástico (Nielsen 1969; Ferracane 2006). Una red polimérica altamente reticulada tiene menos volumen libre que una red ligeramente reticulada. Esto se atribuye al mayor número de uniones químicas en el primer caso, que acerca las cadenas de polímeros con un espaciamiento intramolecular más pequeño y que reduce la apertura de la red y restringe la difusión de solventes y monómeros residuales dentro y fuera de la estructura polimérica y mejora su estabilidad (Ferracane 2006) (Figura 1.8). Aunque las

redes de polímeros de dimetacrilato están, generalmente, altamente reticuladas, se han observado ligeras variaciones en la densidad de reticulación de diferentes materiales (expresadas como diferencias en la temperatura de transición vítrea o el grado de ablandamiento químico). Dichas variaciones se confirmaron para los composites basados en diferentes monómeros o aquellos polimerizados bajo diferentes condiciones de irradiación de luz (Feng y Suh 2006; Park *et al.* 2009).

1.1.3.1.2. Profundidad de polimerización

Una de las principales desventajas del proceso de fotopolimerización es la profundidad de curado. La energía de la luz disminuye exponencialmente a medida que viaja a capas más profundas del composite como resultado de la absorción y dispersión de la luz, con una disminución en el GC y comprometiendo las propiedades físicas, de biocompatibilidad y de estabilidad del material (Price *et al.* 2000; Campodonico *et al.* 2011). El grosor máximo de cada capa de composite que se puede aplicar y curar adecuadamente se conoce como profundidad de polimerización, y depende de varios factores, incluidas las condiciones de irradiación y las propiedades del material; como su tono, opacidad, cantidad y tamaño de relleno, tipo de fotoiniciador y concentración; y el ratio del índice de refracción del relleno y la resina (Shortall 2005; Lazarchik *et al.* 2007; Moore *et al.* 2008; Shortall *et al.* 2008; Leprince *et al.* 2011).

La irradiancia del haz de luz de polimerización suele ser más alta en la superficie del compuesto de resina y disminuye a medida que la luz se refleja en la superficie, se dispersa o se absorbe dentro de las capas más profundas del material. Se ha demostrado que aumentar el contenido de relleno y el tamaño de relleno aumentan el efecto de la dispersión y atenuación de la luz (Emami y Söderholm 2005), sin embargo, las partículas de relleno con un diámetro cercano a la longitud de onda crítica de la luz de curado (0,1 μm - 1,0 μm) se ha demostrado que contribuyen a una mayor dispersión y atenuación de la luz que las

partículas más grandes (Lazarchik *et al.* 2007; Malhotra y Mala 2010). Además, la dispersión de la luz aumenta cuando aumenta la diferencia entre el índice de refracción de los rellenos y la matriz de resina. En consecuencia, el tamaño de los rellenos incorporados debe aprovecharse para reducir el desajuste del índice de refracción de relleno/resina que contribuye tanto a la profundidad de polimerización como al cambio de translucidez del material después de la polimerización (Shortall *et al.* 2008). Aumentar la concentración del fotoiniciador CQ por encima de cierto límite reduce la intensidad de la luz de polimerización dentro de capas más profundas del composite y, en consecuencia, reduce la profundidad de polimerización. Esto se ha atribuido al "efecto de filtro interno" cuando el fotoiniciador sin reaccionar, debido a la alta concentración en capas más superficiales, puede absorber la luz y evitar la formación de radicales libres en capas más profundas del material (Jakubiak *et al.* 2001). Además, una mayor absorbancia de la luz se asocia con mayores concentraciones de colorantes más oscuros, estabilizadores ultravioletas (UV) y tintes fluorescentes que pueden influir en la efectividad del proceso de fotopolimerización (Malhotra y Mala 2010).

En general, la profundidad de polimerización aumenta cuando se usan materiales más translúcidos y más claros en comparación con los más oscuros y los materiales muy cargados de relleno (Harrington y Wilson 1993; Shortall 2005; Moore *et al.* 2008). Los materiales con relleno microhíbrido y nanohíbrido muestran una mayor profundidad de curado en comparación con los composites de microrrelleno (Lazarchik *et al.* 2007). Además, la profundidad de curado aumenta significativamente al aumentar el tiempo de polimerización y disminuir la distancia entre la punta de la luz y la superficie del material (Lazarchik *et al.* 2007; Ilie e Hickel 2011b; Leprince *et al.* 2012).

La profundidad se puede evaluar utilizando una gran variedad de técnicas, incluida la prueba de raspado (ISO 4049), el uso del penetrómetro (Shortall *et al.* 1995; El-Nawawy *et al.* 2012), microscopía óptica (DeWald y Ferracane 1987), o comparando el GC y la microdureza a diferentes profundidades con los valores en superficie (Beun *et al.* 2007;

Flury *et al.* 2012; Czasch e Ilie 2013). La evaluación de la relación en el GC entre las superficies inferior y superior se considera una de las técnicas más sensibles para evaluar la profundidad de polimerización (DeWald y Ferracane 1987), y se ha encontrado que se correlaciona con los valores de microdureza.

La prueba de raspado se usa para la evaluación de la profundidad de polimerización, según lo sugerido por la Organización Internacional de Normalización (ISO). La prueba de raspado implica el llenado de un molde en forma de tubo con el material de prueba y su fotopolimerización desde un extremo. Posteriormente, el material se empuja fuera del tubo. El material blando, sin polimerizar, se raspa con una espátula de plástico y luego se estima la profundidad de curado dividiendo la altura de la porción endurecida restante por dos. Se ha encontrado que esta técnica se correlaciona bien con la microscopía óptica, en la cual se puede observar un límite visual entre el material polimerizado y el material no polimerizado. Sin embargo, ambas técnicas sobrestiman considerablemente la profundidad de polimerización en comparación con pruebas más sensibles como el análisis de la microdureza o del GC (DeWald y Ferracane 1987; Flury *et al.* 2012; Garcia *et al.* 2014). Cabe destacar que, aunque se puede exhibir un GC y una dureza similares en superficie y en profundidad, las partes más profundas pueden tener una menor densidad de reticulación del polímero debido a una polimerización más lenta, como han revelado las pruebas de ablandamiento con etanol (Asmussen y Peutzfeldt 2003).

Un estudio reciente ha definido la profundidad de polimerización como la profundidad a la que el material se transforma de un estado vítreo a gomoso. Según esta definición, se sugirió que las técnicas que podrían detectar esta transición, como la calorimetría diferencial de barrido o la microscopía de fuerza atómica, serían más válidas para evaluar la profundidad de curado que las técnicas convencionales como la prueba de raspado, la microdureza, y las mediciones del GC, lo que resultaría en sobreestimar la profundidad de curado (Leprince *et al.* 2012). Sin embargo, la evaluación del GC todavía se mantiene

como la herramienta más útil en la evaluación de la cantidad de monómero residual sin reaccionar y la susceptibilidad de un material a la elución y la degradación hidrolítica (Ferracane 2006; Durner *et al.* 2012).

1.1.3.1.3. Contracción de polimerización

Cuando un monómero acrílico se convierte en un polímero, se produce una contracción volumétrica. Esto se explica por la disminución de la distancia molecular durante la polimerización. Antes de la polimerización, las fuerzas de van der Waals mantienen los monómeros separados aproximadamente 0,3-0,4 nm pero, durante el proceso de polimerización, estas fuerzas dan paso a enlaces covalentes de menor distancia, de aproximadamente 0,15 nm y en consecuencia se produce una contracción volumétrica (Noort 2013) (Figura 1.9). Se ha demostrado que la contracción volumétrica de los composites se sitúa en un rango de entre 1,7-7,1% en volumen, con la mayoría en el rango de 2-3% de reducción (Kleverlaan y Feilzer 2005).

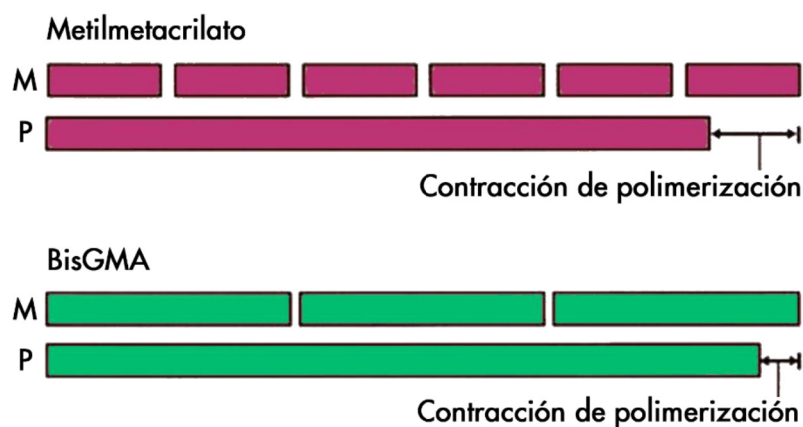


Figura 1.9. Diagrama que representa la contracción de polimerización de dos monómeros: metilmetacrilato y BisGMA. M: monómero; P: polímero.

La contracción de polimerización se considera uno de los principales problemas asociados a los composites actuales (Figura 1.10). Si la unión entre el diente y la restauración no es adecuada, la contracción de la polimerización puede provocar la separación entre el material y las paredes de la cavidad formando una falta de adaptación en la interfase. Esta brecha facilita la microfiltración de fluidos orales y bacterias en el margen de la restauración, lo que resultaría en sensibilidad postoperatoria y caries secundaria a largo plazo (Opdam *et al.* 1998). La cantidad total de contracción volumétrica que tiene lugar depende de la cantidad de material utilizado y, por lo tanto, del tamaño de la cavidad y otros factores clínicos.

Otro efecto potencialmente grave de la contracción, que es clínicamente más importante que la contracción en sí, es el estrés ejercido sobre los tejidos dentales. Esto sucede cuando la unión entre la restauración y la pared de la cavidad es lo suficientemente fuerte como para provocar una desviación cuspídea y microcracks en el esmalte por la acción de tracción del material en el proceso de contracción (Jantarat *et al.* 2001; Tantbirojn *et al.* 2004). El estrés por contracción se considera el principal factor causal del fracaso temprano de las restauraciones de composite, y también se cree que es responsable de algunos casos de dolor y sensibilidad postoperatorios, e incluso puede causar la fractura dental (Ferracane 2005).

En términos generales, el grado de tensión de contracción de polimerización es directamente proporcional a la cantidad de deformación por contracción dentro del material. Muchos factores pueden afectar la cantidad de contracción del material, incluido el peso molecular del monómero, la cantidad de relleno, el GC, la cantidad de material (tamaño de la cavidad) y el mecanismo de polimerización (Silikas *et al.* 2000; Stansbury *et al.* 2005).

La contracción de un composite durante la polimerización es considerablemente menor que la observada con resina acrílica. Esto ocurre porque el peso molecular de los monómeros utilizados en los compuestos de resina como BisGMA es mayor que el de los monómeros de MMA utilizados en la resina acrílica convencional.

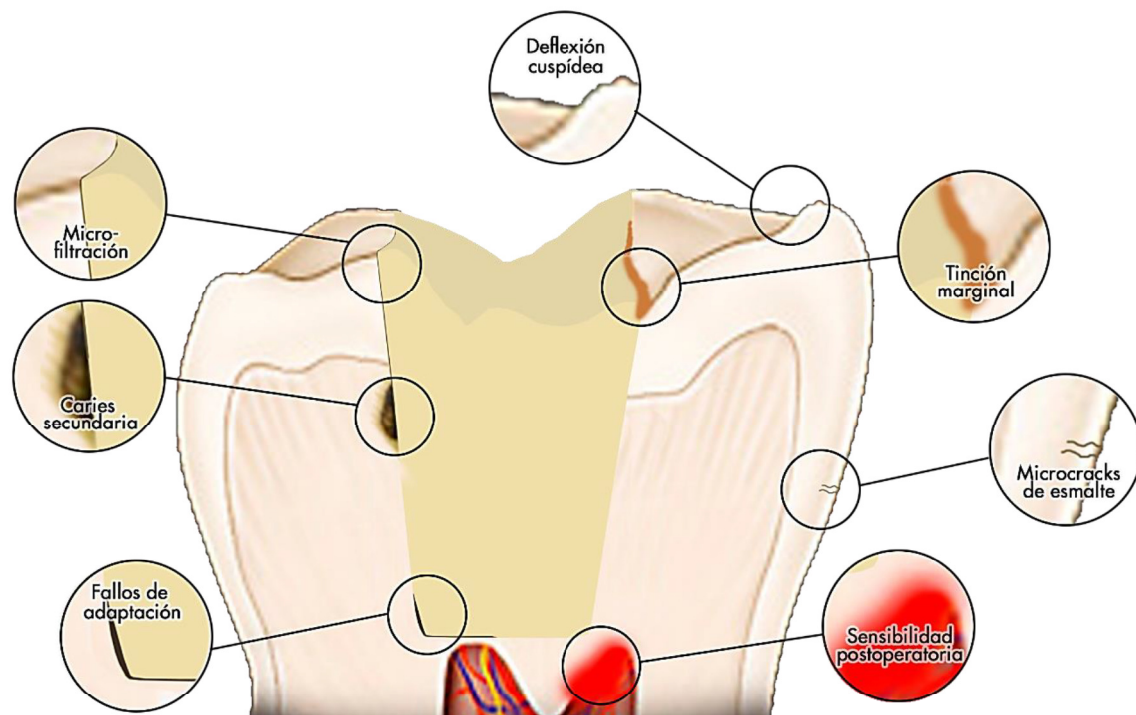


Figura 1.10. Principales problemas asociados a la contracción y al estrés de polimerización.

El uso de moléculas de monómero más grandes reduce la concentración de grupos reactivos en un volumen dado de material y, por lo tanto, reduce la contracción de reacción resultante (McCabe y Walls 2008). La contracción de polimerización de las resinas MMA puras es del 22% en volumen, mientras que para una resina BisGMA suele ser más baja, aproximadamente del 7,5% en volumen (Noort 2013) (Figura 1.9). La incorporación de rellenos inorgánicos en un composite basado en resina da como resultado una notable disminución en la contracción de polimerización. Los composites híbridos regulares

experimentan una contracción del 1,9-3,5% en volumen al polimerizar, mientras que los compuestos de resina compactables, altamente rellenos, sufren la contracción más baja, un 1,7% en volumen. Por otro lado, los composites de resina fluida, con bajo relleno, exhiben valores de contracción más altos que varían de un 4,0 a un 5,5% en volumen (Weinmann *et al.* 2005).

Feilzer *et al.* (1987) mostraron que la magnitud esperada de la tensión de contracción podría estimarse a partir de la relación entre las áreas unidas y no unidas, también conocido como el "factor de configuración" o simplemente el "factor C". Cuanto mayor sea el factor C, mayor será el nivel de estrés. Esto puede explicarse por la relación entre el factor C y la capacidad del material para fluir durante la polimerización, que disipa la tensión de contracción. Cuando existe una pequeña proporción de área de superficie unida al área de superficie libre del material de relleno, como en la restauración de cavidades de clase IV (bajo factor C), el flujo de pregelificación ocurre fácilmente sobre el área libre y el estrés se minimiza en la interfase. Cuando hay poca superficie libre del material, como en las cavidades de clase I (alto factor C), es posible un menor flujo y se produce una tensión mayor en la interfase (Figura 1.11). Sin embargo, también debe considerarse el efecto del volumen y la masa del composite sobre la cantidad resultante de la tensión de contracción (Watts y Satterthwaite 2008). Se ha verificado que el estrés por contracción y la microfiltración son mayores en restauraciones de mayor diámetro y profundidad, lo que indica que el estrés por contracción parece estar más relacionado con el tamaño de la restauración que con su factor C (Braga *et al.* 2006).

Entre las propiedades del material que se cree que reducen la acumulación temprana de tensión en la interfase está la capacidad de experimentar flujo plástico durante las primeras fases de la polimerización. Esto permite que parte de la contracción tenga lugar sin la acumulación de estrés en la interfase (Davidson y De Gee 1984).

Se ha demostrado que velocidades de polimerización más lentas se asocian con una menor acumulación de tensión y mejores puntuaciones en la integridad interfacial, ya que permiten que tenga lugar un mayor flujo plástico (Feilzer *et al.* 1990). También se ha demostrado que el grado de deformación por contracción y, en consecuencia, el estrés, está directamente relacionado con el GC (Condon y Ferracane 2000; Silikas *et al.* 2000).

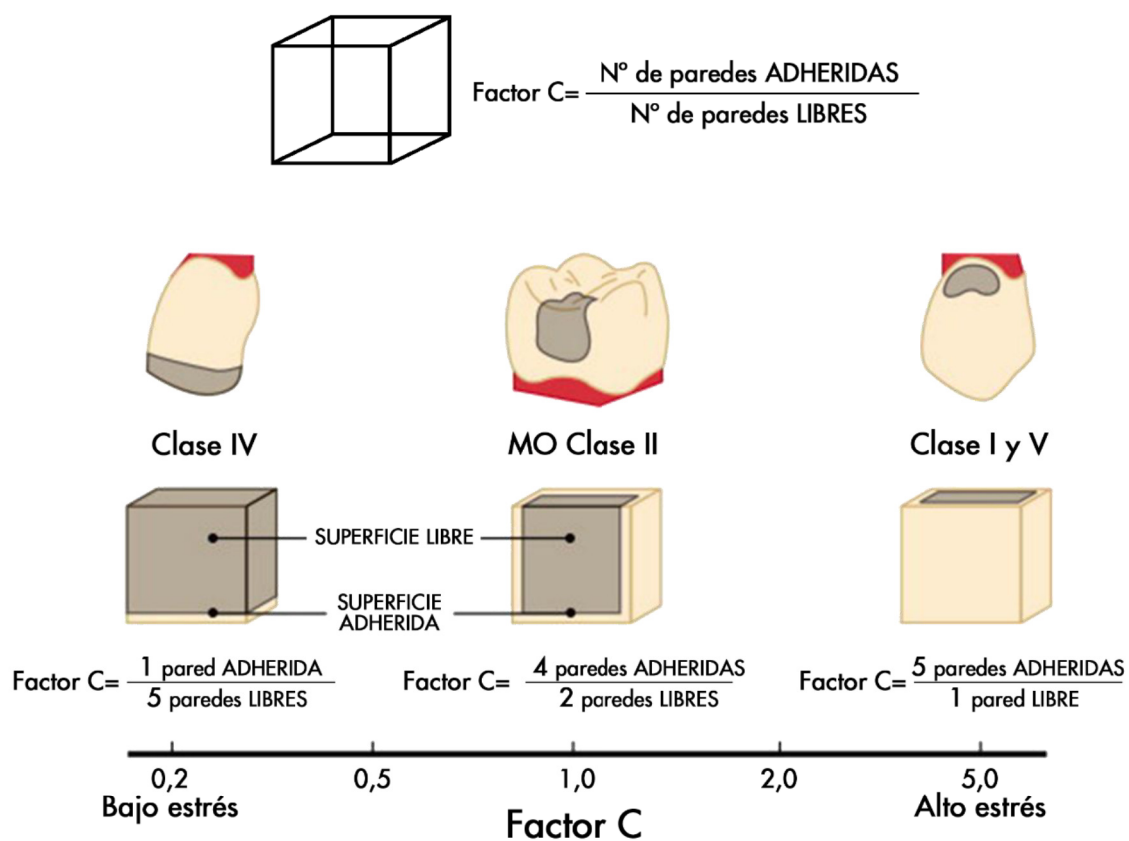


Figura 1.11. Factor C. Relación entre preparaciones rectangulares y las preparaciones cavitarias estándar. Adaptado de Feilzer *et al.* (1987) con modificaciones.

Dado que el tipo y la cantidad de fotoiniciador afectan directamente la tasa de polimerización y al GC, se podría considerar que estos dos factores también afectarían la tasa y la magnitud final del estrés (Braga y Ferracane 2002; Schneider *et al.* 2008).

El aumento de la concentración de inhibidor reduce la velocidad de polimerización y el estrés de contracción sin comprometer significativamente el GC final (Braga y Ferracane 2002). Además, el uso de un fotoiniciador alternativo, como fenilpropanodiona, combinado con CQ puede reducir la tasa de estrés sin afectar las propiedades finales o el rendimiento del material.

De acuerdo con la Ley de Hooke, el estrés está determinado por la contracción volumétrica (deformación) y el módulo elástico del material. Los estudios *in vitro* han demostrado que la tensión interfacial durante la contracción de polimerización de un compuesto de resina se correlaciona positivamente con la rigidez y el módulo de elasticidad del material de fraguado. El módulo elástico también aumenta a medida que avanza la reacción de polimerización (Braem *et al.* 1987).

Sin embargo, el grado de contracción volumétrica parece ser más dominante para determinar la tensión generada que el módulo elástico del material. Un buen ejemplo de esto ocurre con los composites fluidos, que son menos rígidos y tienen un módulo de elasticidad un 20-30% menor que los composites híbridos convencionales (Labella *et al.* 1999).

Se puede esperar que estos materiales exhiban menor tensión de contracción que los convencionales. Sin embargo, los estudios mostraron que los composites fluidos generalmente muestran mayor contracción de polimerización que los composites convencionales, lo que resulta en un mayor estrés de contracción, a pesar de su módulo elástico más bajo (Braga *et al.* 2003; Cadenaro *et al.* 2009).

1.1.3.1.4. Estrategias para controlar la dinámica de polimerización

Alteración de la técnica de fotopolimerización

Un método para reducir el estrés causado por la contracción de la polimerización es proporcionar una tasa inicial de polimerización más baja (Jiménez-Planas *et al.* 2008).

Esto puede reducir la acumulación de estrés al proporcionar un tiempo más prolongado para la relajación del estrés antes de que se alcance la fase de gel, y se puede lograr mediante el uso de una técnica de curado de "inicio suave", en la que la polimerización comienza con una baja intensidad de luz y termina en alta intensidad (Davidson y Davidson-Kaban 1998). Esto provoca la máxima conversión después de que se haya aliviado gran parte del estrés. Algunas unidades de fotopolimerización proporcionan automáticamente una o más secuencias de exposición de inicio suave. Por ejemplo, algunos producen una salida de 100 mW/cm² durante 10 s, seguido de un aumento inmediato a la salida de 600 mW/cm² durante 30 s. Hay una variedad de técnicas de aplicación de luz disponibles para la polimerización de inicio suave, incluidos los modos escalonados, en rampa y de retraso de pulso (Anusavice *et al.* 2013).

Por otro lado, se ha sugerido que el beneficio de la técnica de inicio suave para reducir el estrés por contracción de polimerización puede ser limitado debido al hecho de que la mayor parte del estrés normalmente ocurre durante y después de la etapa de vitrificación (Charton *et al.* 2007). Además, se ha demostrado que el estrés de polimerización reducido de una técnica de inicio suave está asociado con una reducción del GC (Lu *et al.* 2005) y que la reducción de la velocidad de polimerización con inicio suave produce redes de polímeros con menor densidad de reticulación con mayor ablandamiento en solventes y menor módulo elástico en comparación con las técnicas de polimerización estándar (Feng y Suh 2006).

Desarrollo de nuevos sistemas de monómeros

a. Polimerización de apertura de anillo

La polimerización de los monómeros de metacrilato convencionales implica conectar monómeros lineales desplazándolos más próximos, lo que resulta en una reducción en el volumen. Sin embargo, si los compuestos de resina se basan en monómeros cíclicos, que

se polimerizan abriéndose y extendiéndose uno hacia el otro, esto puede dar una contracción volumétrica significativamente menor en comparación con los compuestos a base de metacrilato (Moszner y Salz 2001) (Figura 1.12).

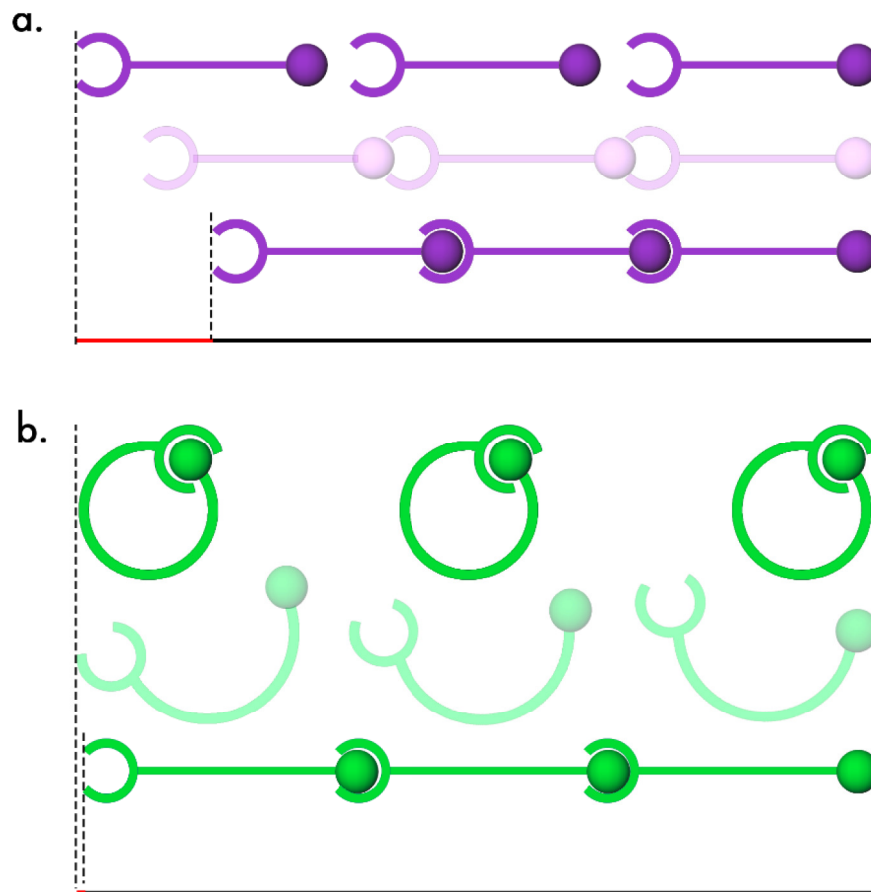


Figura 1.12. Representación esquemática de la polimerización y la contracción (línea roja) de la cadena de metacrilato (a) y de la polimerización en apertura de anillo del silorano (b).

La aplicación de la polimerización de apertura de anillo en las restauraciones dentales ha sido un objetivo a largo plazo que se remonta incluso al trabajo original de Bowen en 1956, cuando utilizó resinas epoxi reforzadas como material de relleno directo antes de la introducción de materiales a base de BisGMA. Las resinas epoxi tienen un comportamiento

de polimerización único, con poca contracción volumétrica. La polimerización ocurre a través de los grupos epóxido, anillos de tres miembros que contienen un átomo de oxígeno. En el grupo epóxido, el anillo está en una condición ligeramente inestable y es susceptible de abrirse y combinarse con compuestos nucleofílicos. Sin embargo, las resinas epoxi tempranas no se usan como material de relleno directo debido a su endurecimiento lento (Peutzfeldt 1997).

Weinmann *et al.* (2005) describió la síntesis de un tipo alternativo de monómero de apertura de anillo de baja contracción, conocido como "silorano". La terminología de silorano se deriva de un nuevo monómero, que comprende un núcleo de siloxano cíclico unido a cuatro grupos reactivos de oxirano (**Figura 1.13**). Los anillos de oxirano de tipo óxido de ciclohexeno son significativamente más reactivos que sus análogos epoxi simples. La estructura hidrofóbica de siloxano equilibra la hidrofilia potencial del esqueleto de poliéter generado por la polimerización de apertura de anillo, mejorando así la biocompatibilidad en comparación con los compuestos convencionales basados en metacrilato (Palin *et al.* 2005a). También se ha demostrado que el potencial mutagénico de varios siloranos analizados por distintas pruebas fue mucho menor que el de los oxiranos (Schweikl *et al.* 2004).

La polimerización catiónica del silorano implica la apertura del anillo de oxirano, y puede activarse mediante un sistema de fotopolimerización visible con CQ como fotoiniciador, una amina aromática terciaria como agente reductor y una sal de yodo como donador de electrones que crea las especies catiónicas activas (Cramer *et al.* 2011). Esta química innovadora del silorano con polimerización de apertura de anillo fue el primer compuesto dental que demostró una contracción por debajo del 1% (Weinmann *et al.* 2005). La investigación ha concluido que posee una integridad marginal mejorada (Weinmann *et al.* 2005) y una disminución en la microfiltración (Palin *et al.* 2005b) en comparación con los compuestos de metacrilato. Los materiales catiónicos de silorano y metacrilato con radicales

libres proporcionaron propiedades comparables, tanto antes como después del almacenamiento de agua, aunque el silorano demostró un mejor mantenimiento de las propiedades mecánicas iniciales durante el almacenamiento a largo plazo en alcohol (Cramer *et al.* 2011). Estas características mejoradas de los monómeros de silorano sirven para aumentar su potencial de uso como materiales dentales restauradores. Sin embargo, su práctica en la clínica dental sigue siendo limitada debido a su alto coste e incompatibilidad con los adhesivos a base de dimetacrilato y los composites basados en resina.

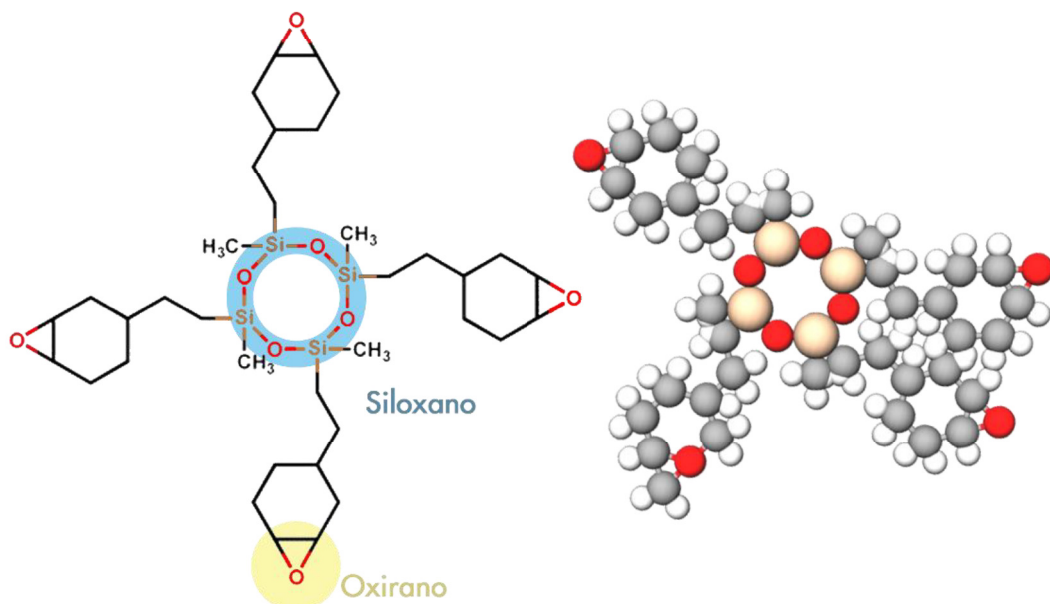


Figura 1.13. Estructura química de un monómero de silorano.

b. Sistemas de monómeros de alto peso molecular

Los monómeros de alto peso molecular están asociados con una menor contracción volumétrica en comparación con los monómeros clásicos, ya que tienen una menor densidad de sitios reactivos por unidad de masa. El uso de monómeros de alto peso molecular ha sido el concepto que ha primado en la síntesis de la mayoría de los nuevos

sistemas de composites. Uno de estos sistemas de monómeros de alto peso molecular es el monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímico (DADMA) utilizado en algunos composites como N'Durance (Septodont, Saint-Maur-des-Fossés, Francia). Los DADMA tienen una estructura central derivada de un ácido dímico hidrogenado, un derivado del ácido linoleico, que es un componente importante de los ácidos grasos de muchos aceites vegetales, como el aceite de soja y algodón (Lu *et al.* 2010) (Figura 1.14.a).

En comparación con los monómeros de dimetacrilato convencionales, como BisGMA o UDMA, los monómeros DADMA tienen un peso molecular más alto con una viscosidad relativamente baja (Trujillo-Lemon *et al.* 2006). Su polimerización implica un proceso controlado de separación de fases inducida por polimerización que se asocia con cierta recuperación de volumen y relajación del estrés (Lu *et al.* 2010).

Se ha demostrado que los monómeros DADMA alcanzan un GC más alto, poseen una contracción de polimerización más baja (2,4% en volumen) y una sorción de agua más baja en comparación con los monómeros convencionales. Además, DADMA proporciona polímeros de alta flexibilidad y bajo módulo de elasticidad (Trujillo-Lemon *et al.* 2006; Boaro *et al.* 2010).

TCD-DI-HEA (bis- (acriloiloximetil) triciclo (5.2.1.0.sup.2,6) decano) es otro monómero de alto peso molecular incorporado en algunos composites actuales, como Venus® Diamond y Venus® Pearl (Heraeus Kulzer) (Figura 1.14.b). Similar a BisGMA, la estructura del TCD-DI-HEA contiene un núcleo rígido, lo que resulta en una polimerización de baja contracción. Sin embargo, TCD-DI-HEA es un monómero de baja viscosidad que, según el fabricante, no requiere el uso de diluyentes responsables de la alta contracción de polimerización de los compuestos a base de BisGMA (Ilie e Hickel 2011b).

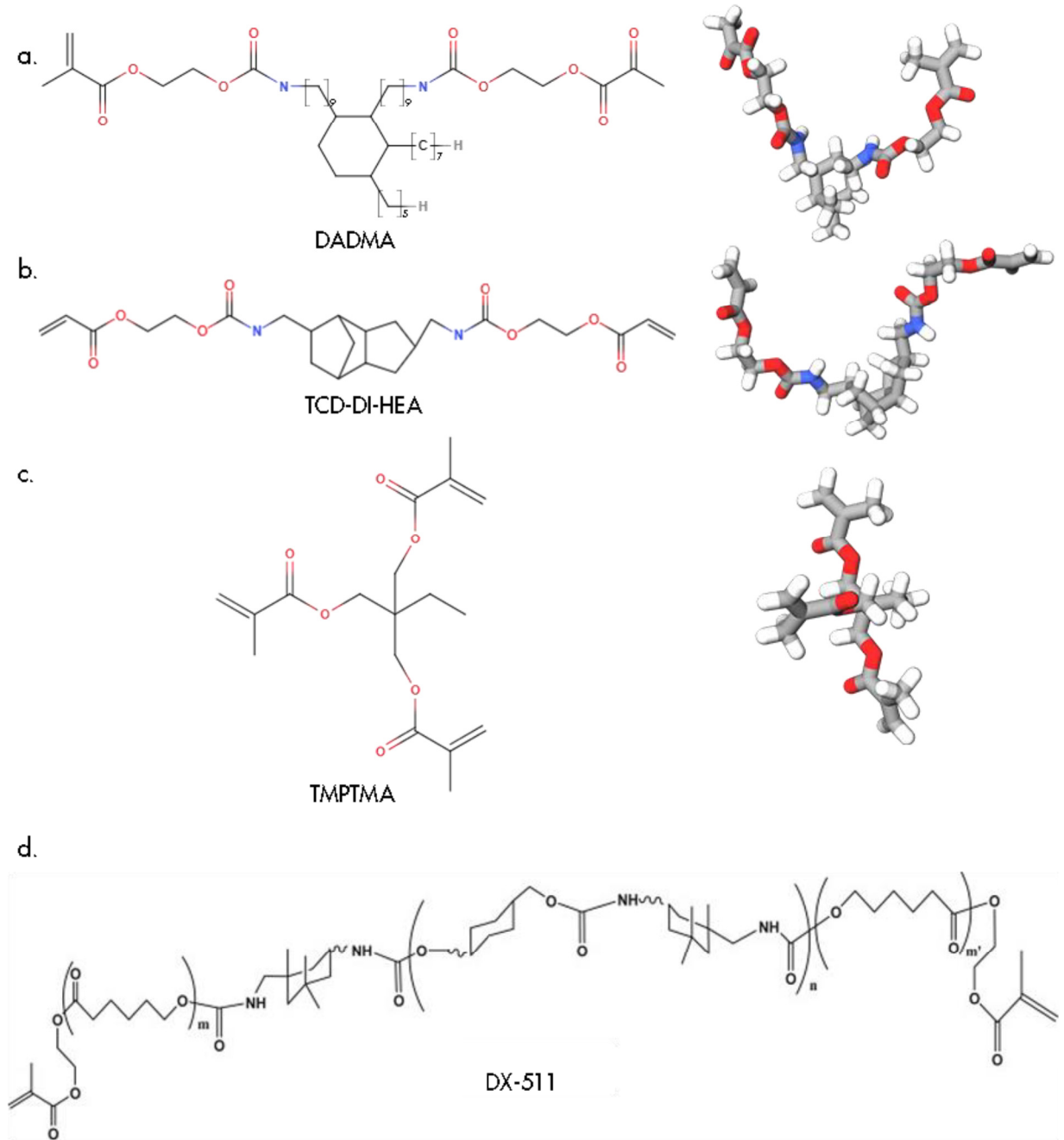


Figura 1.14. Nuevos monómeros de alto peso molecular. **a.** Monómero de dimetacrilato derivado del ácido dímero (**DADMA**); **b.** Bis-(acrililoximetil) triciclo (5.2.1.0.2,6) decano (**TCD-DI-HEA**); **c.** Trimetacrilato de trimetilolpropano (**TMPTMA**); **d.** Dimetacrilato de uretano modificado con la incorporación de la molécula DuPont (**DX-511**).

Se ha demostrado que los compuestos de resina basados en TCD-DI-HEA dan menor contracción (1,8% en volumen) y estrés de polimerización en comparación con aquellos composites convencionales basados en dimetacrilatos (Kurokawa *et al.* 2007; Boaro *et al.* 2010).

Otro monómero nuevo basado en metacrilato de alto peso molecular ha sido la base del desarrollo de un nuevo composite de baja contracción, Kalore (GC), por DuPont (Figura 1.14.d). Este material está basado en dimetacrilato de uretano modificado con la incorporación de la molécula DuPont, DX-511. Esto da como resultado un monómero con un núcleo rígido largo y alto peso molecular, el doble que el de BisGMA o UDMA, reduciendo así la deformación molecular y la contracción de polimerización.

El monómero resultante también se caracteriza por tener brazos laterales flexibles para preservar su reactividad (Terry *et al.* 2009; Ilie e Hickel 2011b). Estudios recientes han informado de una menor tensión de contracción (Kleverlaan y Feilzer 2005; Oliveira *et al.* 2015; Soares *et al.* 2017), pero mayor absorción de agua y expansión higroscópica en comparación con los compuestos a base de silorano de baja contracción (Wei *et al.* 2011).

El trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) es un monómero trifuncional de baja viscosidad que puede actuar como agente de reticulación en matrices poliméricas (Figura 1.14.c). Lo contienen composites como Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent). Este monómero se usó por primera vez como relleno prepolimerizado, para mejorar la resistencia al desgaste en composites microrrelleno (Suzuki y Leinfelder 1994) y en composites experimentales (Kawai *et al.* 1998). Más recientemente, Ghasaban *et al.* (2011) demostró que actuando como agente de reticulación, TMPTMA mejoró las propiedades mecánicas de los adhesivos de cianoacrilato utilizados para la fijación de fracturas óseas. Aunque estos estudios mostraron resultados prometedores para este monómero, todavía existe una falta de información sobre el uso de TMPTMA para mejorar las propiedades químicas y mecánicas de las matrices orgánicas. Sin embargo, da Silva *et al.* (2016) mostraron que al utilizar

TMPTMA como monómero diluyente en varias matrices, éstas obtuvieron mejores resultados en grado de conversión, dureza y densidad de entrecruzamientos concluyendo que el monómero trifuncional TMPTMA tiene el potencial de formular matrices orgánicas para producir composites dentales.

En 1998, se introdujo en el mercado un nuevo polímero inorgánico-orgánico reticulado tridimensionalmente basado en oligómeros, denominado "Ormocera" (CERAmicas ORgánicamente Modificadas. ORMOCER®) y desarrollado por el Instituto Fraunhofer para la investigación del Silicato (Wolter *et al.* 1994; Ilie e Hickel 2011b; Monsarrat *et al.* 2017). Son sintetizados a partir de uretano multifuncional y alcoxisilanos de tioéter(met)acrilato como precursores del proceso de solución y gelificación (sol-gel). Los grupos alcoxisililo del silano permiten la formación de una red inorgánica de vidrio de sílice mediante reacciones de hidrólisis y policondensación (Monsarrat *et al.* 2017). Esto da como resultado una matriz de cadenas principales largas de sílice inorgánica con cadenas laterales orgánicas, capaces de reaccionar durante la polimerización usando fotoiniciadores convencionales (Moszner *et al.* 2008b). En general, las Ormoceras aún pueden considerarse compuestos de vidrio y la principal desviación de la química convencional radica en la naturaleza de la fase de resina (Klapdohr y Moszner 2005). Los oligómeros dentro de las Ormoceras consisten en moléculas condensadas (silano) similares a las utilizadas para funcionalizar la superficie de los rellenos en compuestos de resina convencionales. Hidrolizando y condensando silanos, se pueden obtener oligómeros de composición y estructura específicas (Figura 1.15). El objetivo principal de las moléculas de Ormocera es aumentar la cantidad de silicio en los compuestos de resina, un cambio comercializado como un aumento en el contenido de relleno.

Además, los oligómeros pueden reemplazar a BisGMA, TEGDMA y otros dimetacrilatos convencionales siempre que su viscosidad e hidrofobicidad permitan propiedades de manipulación y carga de relleno apropiadas (Moszner *et al.* 2002).

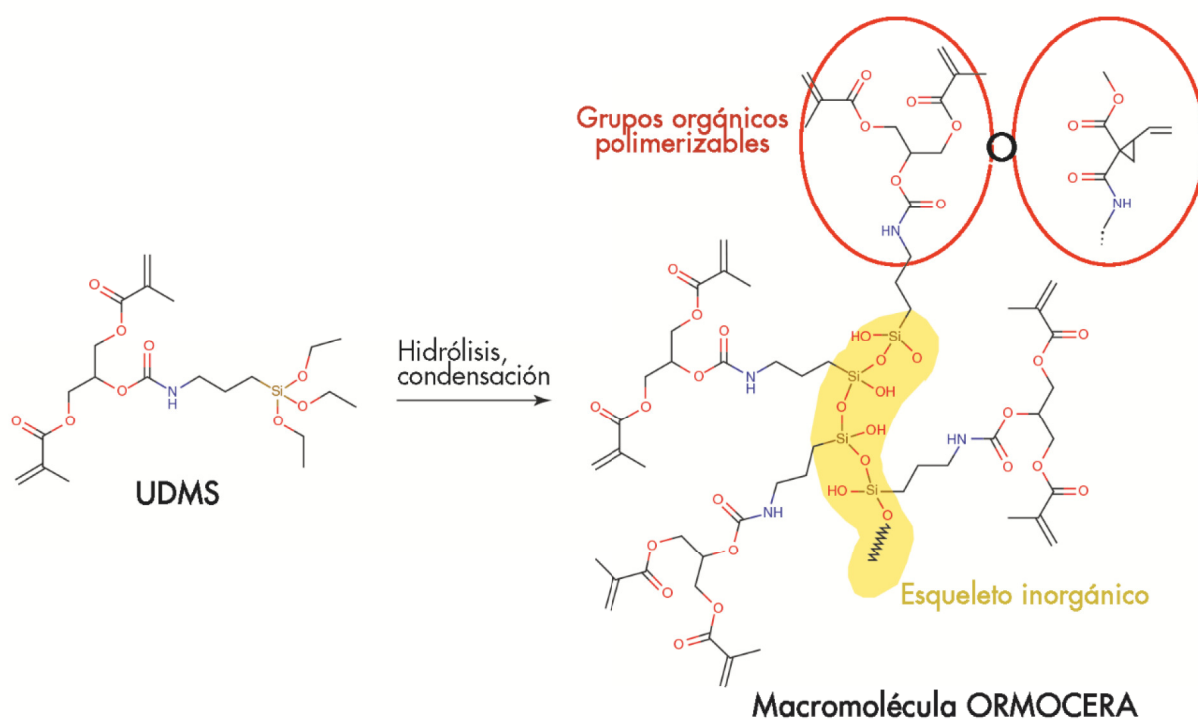


Figura 1.15. Esquema que ejemplifica la condensación de silano para preparar una macromolécula orgánico-inorgánica, donde la funcionalidad disponible para la polimerización puede ser metacrilato, vinilciclopropano u otros grupos orgánicos polimerizables. UDMS: silano de dimetacrilato de uretano.

Estos materiales demostraron tener tasas de desgaste más bajas en comparación con otros materiales (Tagtekin *et al.* 2004; Lins *et al.* 2019), y una contracción igual a la de los compuestos híbridos, a pesar de tener menos contenido de relleno (Lins *et al.* 2019). Sin embargo, debido a problemas con el aumento de escala de los prototipos y las propiedades de manejo, se tuvo que agregar metacrilato convencional a la matriz de ormocera de los primeros productos comerciales, disminuyendo las prometedoras ventajas iniciales. Además, se sabe poco sobre el diseño real de las moléculas orgánicas-inorgánicas en materiales comerciales, y se requiere una caracterización más profunda para correlacionar los cambios de composición con los resultados clínicos. Se ha demostrado que un material

comercial basado en Ormocera funciona tan bien como otros compuestos de resina clínicamente validados después de 3 años (Mahmoud *et al.* 2014). Estudios adicionales determinarán el rendimiento a largo plazo de los Ormoceras actuales.

Moduladores de la polimerización

En algunos composites, como el composite fluido SureFil® SDR® flowable bulk-fill, se aplica una química única para reducir el nivel de tensión de contracción.

En el material fluido SureFil® SDR®, la resina se basa en un monómero UDMA modificado con la adición de un modulador de polimerización fotoactiva en su estructura molecular (Figura 1.16). El fabricante afirma que los moduladores de polimerización interactúan con CQ durante la polimerización para controlar el desarrollo del módulo.

Esto permite que la red de polímeros se establezca de manera ordenada y con buen ritmo, lo que permite que el estrés se absorba a medida que la reacción progresa sin disminuir su velocidad o afectar su GC (Noort 2013). Aunque se ha demostrado que el composite fluido SureFil® SDR® flowable sufre una contracción de polimerización del 3,1% en volumen, que es significativamente mayor que la de los compuestos convencionales y de baja contracción (Burgess y Cakir 2010), otro estudio ha revelado valores considerablemente menores de tensión de contracción y tasa de contracción de este material en comparación con los compuestos convencionales a base de dimetacrilatos (Ilie e Hickel 2011a). Además, en un estudio *in vitro* que evaluó la calidad marginal de este composite aplicado en una técnica de relleno en masa frente a los composites convencionales, Surefil® SDR® no mostró falta de rendimiento adhesivo en términos de calidad marginal con el esmalte y la dentina en comparación con los materiales aplicados incrementalmente (Roggendorf *et al.* 2011).

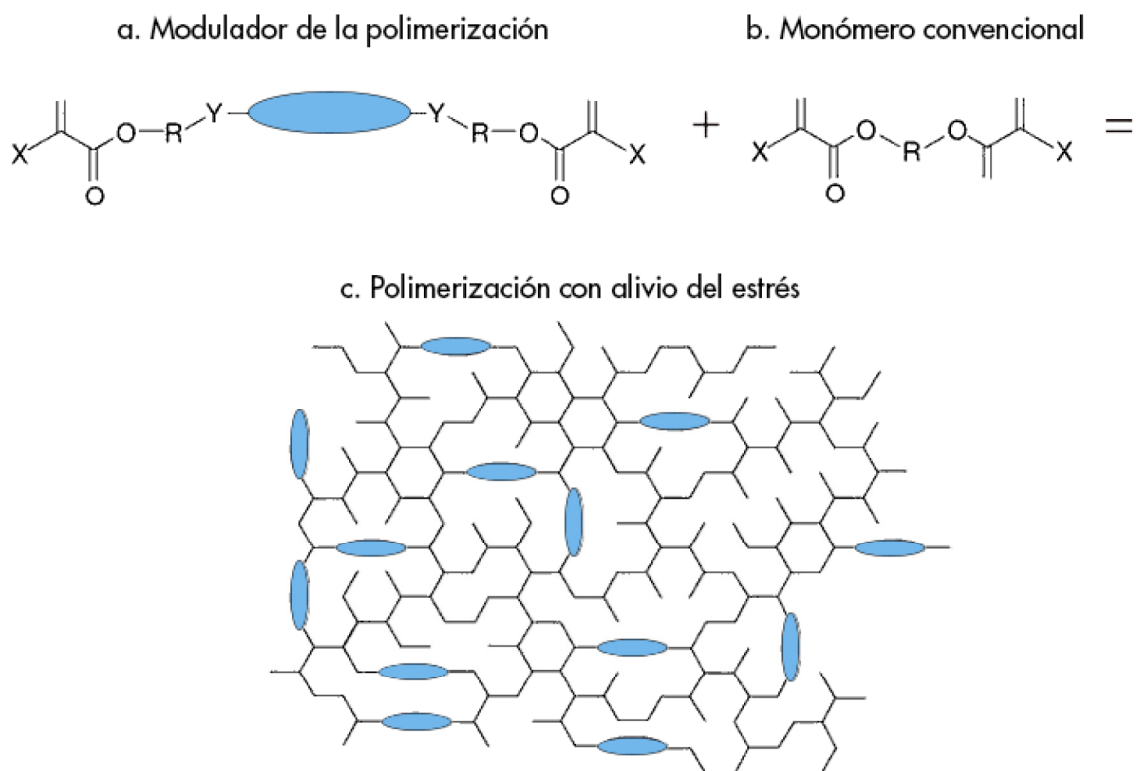


Figura 1.16. Representación esquemática de la reacción de polimerización de Surefil® SDR®. Incorporación del sistema modulador de la contracción de polimerización en el esqueleto de la resina.

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ. GRADO DE CONVERSIÓN

Los composites, como el material dental más utilizado y por su gran variedad de aplicaciones, han sufrido una gran evolución desde que se introdujeron en el mercado con el objetivo de cumplir diferentes requisitos mecánicos, biológicos y estéticos (Ilie e Hickel 2011b).

Los avances en la formulación de materiales como la morfología de relleno mejorada, los avances en la matriz polimérica y las nuevas tecnologías aplicadas al desarrollo de nuevos monómeros pueden mejorar las desventajas de estos materiales (Leprince *et al.* 2013).

El grado de conversión (GC) se puede definir como la medida en que los monómeros reaccionan para formar polímeros o como la relación de enlaces dobles C=C que se convierten en enlaces simples C-C (Yoshida y Greener 1994). Un alto grado de polimerización es una característica esencial del material para obtener propiedades físicas y mecánicas óptimas y asegurar la biocompatibilidad (Knezevic *et al.* 2001; Calheiros *et al.* 2008; Krifka *et al.* 2012) y tiene un impacto crucial en el éxito de una restauración.

El GC puede estar relacionado y por tanto, puede afectar, a múltiples propiedades como la dureza, la resistencia, el módulo elástico, la sorción de agua, la solubilidad, la estabilidad del color, la estabilidad dimensional con la microfiltración consecuente, caries secundaria y posibles reacciones pulpares (Calheiros *et al.* 2008; Ferracane 2011; Krifka *et al.* 2012).

Como ya se ha comentado en secciones anteriores, varios factores como el tamaño y la carga de partículas de relleno, el tipo y la cantidad de monómero, el tipo y la concentración del iniciador de polimerización (Turssi *et al.* 2005; Miletic y Santini 2012), el tono y la translucidez del material (Tarle *et al.* 1998), la intensidad y la longitud de onda de la fuente de luz y el tiempo de irradiación (Uctasli *et al.* 2005) pueden influir en el GC de estos materiales.

Lo ideal sería que todos los monómeros fueran convertidos en polímero durante la reacción de polimerización. Sin embargo, la conversión nunca se completa, alcanzando un grado de conversión de aproximadamente 50% a 75% para los composites convencionales (Tarle *et al.* 2006); para los composites de relleno en masa, los valores varían de 50% a 81% (Czasch e Ilie 2013; Tarle *et al.* 2015; Cidreira Boaro *et al.* 2019) y para composites convencionales o bulk-fill precalentados de 67% a 84% (Tauböck *et al.* 2015). Los valores de GC a las 24 h tras el fotopolimerizado varían entre un 68% y un 86% (Tauböck *et al.* 2015).

1.2.1. MÉTODOS PARA DETERMINAR EL GRADO DE CONVERSIÓN

El GC se determina evaluando la relación de la concentración residual de los dobles enlaces alifáticos C=C en una muestra polimerizada con respecto al número total de enlaces C=C en el material no polimerizado (Moraes *et al.* 2008). Hay varias técnicas disponibles para evaluar GC de los composites dentales, incluidas las que detectan directamente la cantidad de C=C restante en el material y las que evalúan el GC indirectamente a través de la evaluación de sus propiedades micromecánicas y la contracción de polimerización. Aunque las técnicas indirectas son más sencillas, estos métodos proporcionan solo datos relativos y deben correlacionarse con los resultados obtenidos mediante pruebas directas.

Las técnicas directas incluyen la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la reflectancia total atenuada (ATR) (Stansbury y Dickens 2001), la espectroscopía micro-Raman (Gauthier *et al.* 2005), la resonancia paramagnética electrónica (EPR) (Sustercic *et al.* 1997), la resonancia magnética nuclear (RMN) (Morgan *et al.* 2000), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico diferencial (DTA) (Imazato *et al.* 2001). Entre estos, la espectroscopía es la técnica más utilizada para estimar el GC y dentro de ella, FTIR ha sido el método tradicionalmente más referenciado, dejando paso a la espectroscopía Raman y ATR como métodos más utilizados para medir el GC en la actualidad.

1.2.2. ESPECTROSCOPIA

Actualmente, la espectroscopia es uno de los métodos más utilizados para determinar la conversión de monómero a polímero. En general, la espectroscopía es el uso de la luz, el sonido o la emisión de partículas para estudiar las propiedades de la materia. De particular interés para la ciencia de los materiales dentales es la espectroscopia vibracional, que se basa en la interacción entre la luz y las moléculas de la materia (Larkin 2011; Siesler 2012).

Los átomos en las moléculas están en estado de vibración constante; y en eso se basa la espectroscopía vibracional.

Hay dos tipos principales de vibraciones: tensión y flexión. La tensión es un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace (longitud del enlace). Las vibraciones de tensión pueden ser simétricas o asimétricas dependiendo de la dirección de las vibraciones interatómicas para dos o más enlaces (**Figura 1.17.a**).

La flexión es un cambio en el ángulo entre los enlaces atómicos y se puede clasificar además como balanceo, tijera, cabeceo y torsión (Siesler 2012) (**Figura 1.17.b**). El balanceo es un cambio en el ángulo entre un grupo de átomos y el resto de la molécula cuando los átomos se doblan en la misma dirección. La tijera es similar al balanceo, pero los átomos se doblan en direcciones opuestas. Durante el balanceo y la tijera, los átomos permanecen en el mismo plano que el resto de la molécula. El cabeceo es un cambio en el ángulo entre el plano de un grupo de átomos y el plano del resto de la molécula. La torsión es un cambio en el ángulo entre los planos de dos átomos o dos grupos de átomos dentro de la molécula. El cabeceo y la torsión también se conocen como vibraciones fuera del plano (Larkin 2011).

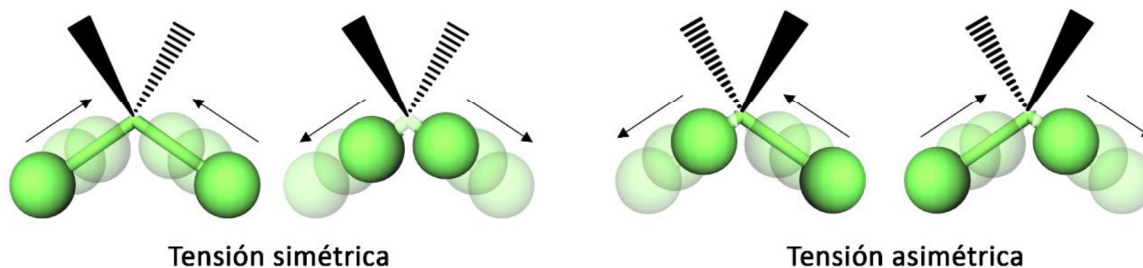
Las vibraciones de los grupos atómicos dentro de las moléculas son importantes porque afectan a la radiación electromagnética durante la interacción. Cuando la luz interactúa con una molécula, excita ciertos tipos de vibraciones que resultan en absorción de luz, reflexión o dispersión.

La espectroscopía infrarroja (**IR**) se basa en la absorción de luz, la espectroscopía Raman en dispersión de luz y ambas se utilizan en estudios de materiales dentales (Steele 2006).

1.2.2.1. *Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)*

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (**FTIR**) es una técnica química analítica que permite obtener un espectro infrarrojo de absorción o emisión de un sólido, líquido o gas, proporcionando un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por el cual es posible realizar una identificación de los materiales.

a. Vibración de tensión



b. Vibración de flexión

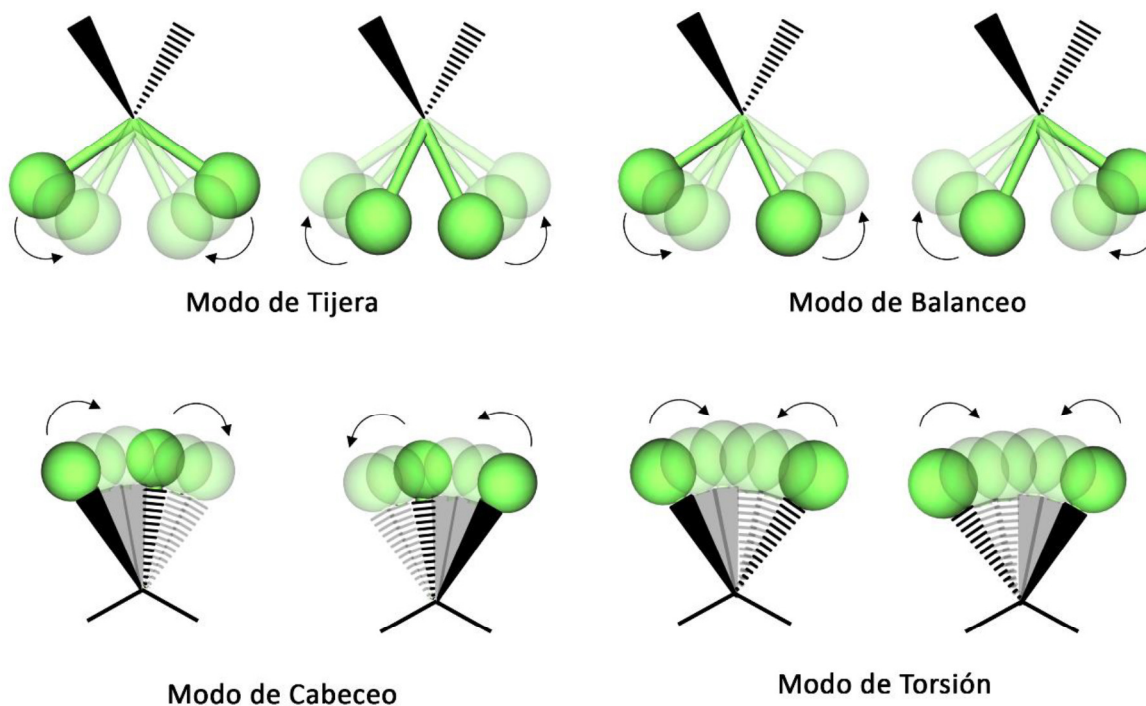


Figura 1.17. Modos principales de vibración: a. Tensión (simétrica y asimétrica); b. Flexión: tijera, balanceo, cabeceo y torsión.

El término espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier implica que se requiere una transformación matemática, transformada de Fourier, capaz de interconvertir señales entre el

dominio del tiempo (onda electromagnética representada en el tiempo de forma sinusoidal) y el dominio de la frecuencia (onda electromagnética en el dominio de la frecuencia representada por una única frecuencia) (Figura 1.18). Con ella se consigue obtener el espectro real a partir de los datos sin procesar.

La luz infrarroja se puede clasificar según el número de onda en infrarrojo lejano ($10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo cercano ($4000\text{-}12800\text{ cm}^{-1}$).

El objetivo principal de la espectroscopía IR es determinar los grupos químicos funcionales en la muestra que permiten la identificación y caracterización estructural de sustancias gaseosas, líquidas o sólidas, sabiendo que los diferentes grupos funcionales absorben en frecuencias características de la radiación IR (Larkin 2011; Siesler 2012).

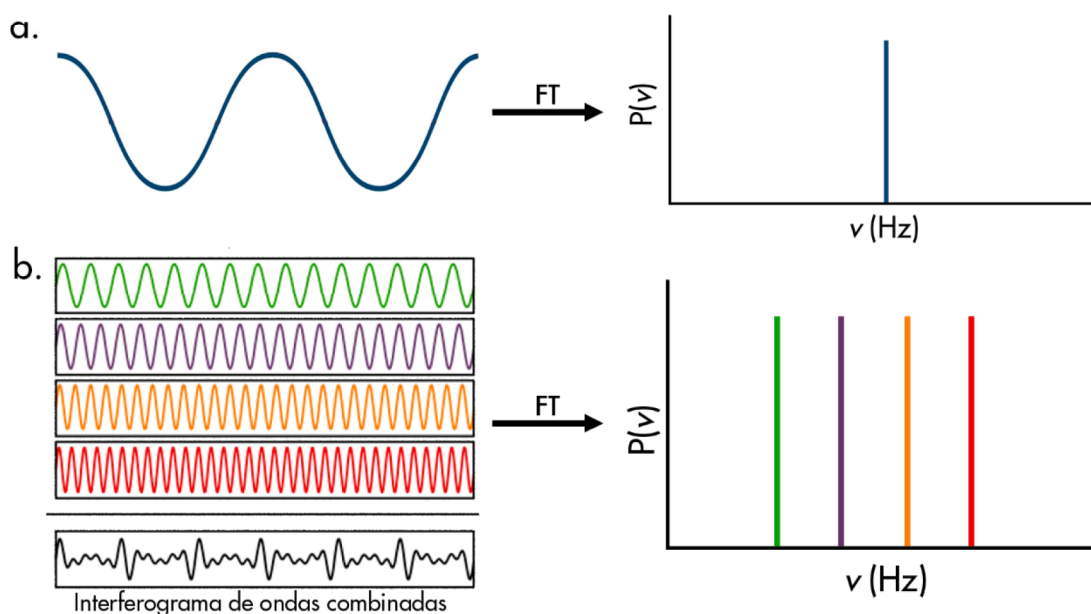


Figura 1.18. a. Interconversión del dominio de tiempo en dominio de frecuencia a través de la transformada de Fourier (FT). b. Interferograma de ondas combinadas y sus frecuencias calculadas.

El análisis químico de muchos compuestos orgánicos se realiza mediante espectroscopía IR ya que la energía de las vibraciones moleculares se produce en el espectro infrarrojo, en muchos

casos en un rango muy estrecho. El espectro infrarrojo cubre todos los grupos funcionales, ya que sus frecuencias de vibración están dentro del rango IR medio, entre 625 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} (Siesler 2012). Mientras que los compuestos orgánicos tienen espectros muy ricos y detallados, los compuestos inorgánicos son generalmente más simples. Cada grupo funcional se identifica por su vibración característica, frecuencia que corresponde a regiones bien definidas del espectro infrarrojo. Estas regiones también se conocen como "regiones de huellas digitales".

La espectroscopía IR no solo puede detectar modos vibratorios de la molécula completa, sino que también puede detectar vibraciones localizadas (vibraciones de enlaces individuales y grupos funcionales dentro de una molécula compleja) (Siesler 2012). La región del infrarrojo medio es la más usada, ya que proporciona una mayor información sobre las estructuras moleculares.

El estiramiento y la flexión son las vibraciones más comunes detectadas en las moléculas de los composites dentales. FTIR es ampliamente utilizado en investigación para medir el grado de conversión de metacrilatos (Leung *et al.* 2005; Ho y Young 2006; Barszczewska-Rybarek 2012).

1.2.2.1.1. Principios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía FTIR se basa en la interacción entre la radiación electromagnética en la región infrarroja y los enlaces químicos entre los átomos que comprenden un material.

Cuando un material se expone a la radiación infrarroja, parte de esta energía se absorbe y el resto se transmite. Si se coloca un detector sensible a la radiación IR en la trayectoria del haz transmitido, se puede determinar la forma en que ha cambiado el haz. Este es el principio básico del espectrómetro IR (Larkin 2011; Siesler 2012).

La radiación infrarroja absorbida hace que los enlaces entre los átomos en las moléculas oscilen y vibren en sus frecuencias resonantes. Los diferentes enlaces tienen diferentes fuerzas y absorben varias longitudes de onda de radiación. Las frecuencias resonantes corresponden a niveles discretos de energía vibracional.

La absorción de la radiación infrarroja provoca un cambio en el momento dipolar (distribución de electrones) del enlace. Esto conduce a transiciones entre los niveles de energía (Larkin 2011). Las frecuencias/niveles de energía resonante vibracional dependen tanto del tamaño de los átomos como de la densidad electrónica del enlace. FTIR puede mostrar más fácilmente las vibraciones asimétricas de los grupos polares, ya que el momento dipolar de los enlaces polares puede deformarse con más intensidad que los enlaces no polares (Larkin 2011).

Las posiciones de las bandas de absorción en la región IR del espectro electromagnético se presentan como números de onda, que son directamente proporcionales a la frecuencia de radiación. Una unidad de número de onda se expresa en cm^{-1} , y la intensidad de la banda se puede expresar en términos de transmitancia o absorbancia. La transmitancia se define como la relación entre la intensidad de los haces transmitidos y los incidentes, y la absorbancia es el logaritmo del recíproco de la transmitancia (Moraes *et al.* 2008).

El espectro FTIR generalmente se puede dividir en dos regiones (Larkin 2011; Siesler 2012): (1) la región con absorción entre $1300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ se debe principalmente a las vibraciones asociadas con grupos funcionales específicos; y (2) la segunda región con absorción de $500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se conoce como la región de huellas y está asociada con las vibraciones de la molécula completa.

1.2.2.1.2. Componentes básicos de un espectrómetro

Un espectrómetro FTIR está basado en el uso de un interferómetro de Michelson. En el interferómetro de Michelson, el haz de radiación se desdobra y una mitad va un espejo fijo y la otra a un espejo móvil.

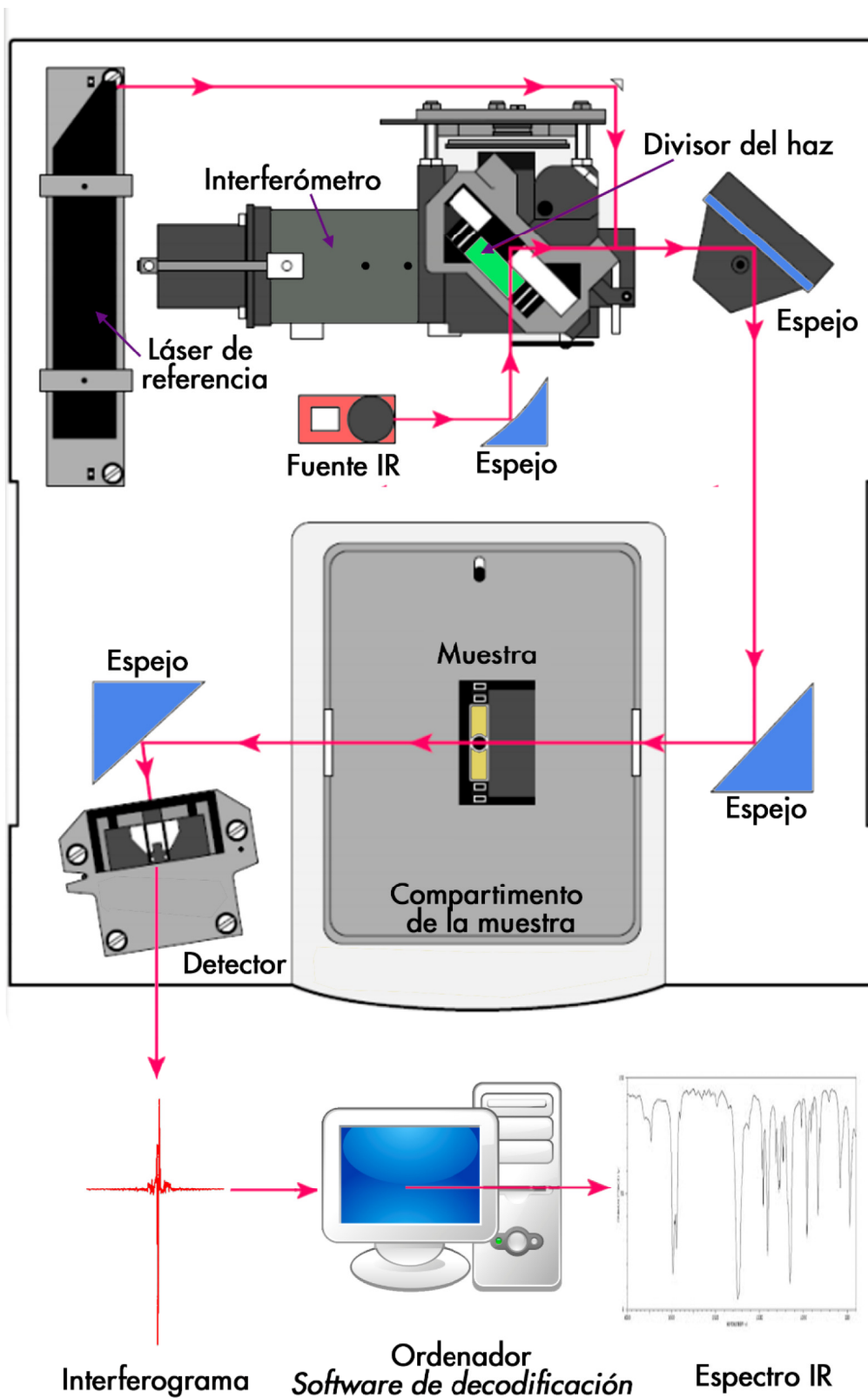


Figura 1.19. Componentes básicos de un espectrómetro FTIR. IR: infrarrojo.

El espejo móvil produce un desfase de las diferentes frecuencias de la fuente cuando las radiaciones vuelven a superponerse tras el divisor de haz y esta superposición de las ondas desfasadas genera un interferograma continuo.

En el instrumento FTIR la muestra se dispone tras la generación de las interferencias, y tras la muestra se encuentra el detector. Los componentes principales de un espectrómetro son: una fuente IR, un interferómetro, un detector IR y un software de decodificación (**Figura 1.19**).

La fuente IR emite radiación IR dentro de las frecuencias de interés en un patrón muy estable de intensidades sobre su rango de frecuencia definido. El haz IR se dirige al interferómetro, donde tiene lugar la codificación de la información espectral. Esto se logra dividiendo los rayos IR incidentes en dos caminos por medio de un divisor de haz. Cada ruta conduce a un espejo, que simplemente envía los haces de vuelta al divisor de haces donde se recombinan. Esta configuración hace que los haces interfieran constantemente a medida que se recombinan. El haz IR sale del interferómetro y es desviado por espejos antes de llegar a la muestra y posteriormente al detector. El detector mide la intensidad total de la radiación IR en todas las frecuencias y esta medida se lee en múltiples ocasiones por segundo para generar una señal eléctrica conocida como interferograma.

El interferograma contiene información sobre todas las frecuencias presentes en el haz y el ordenador decodifica los datos del interferograma a través de la herramienta matemática, la transformada de Fourier, para obtener una curva de energía. La curva de energía muestra la intensidad de la radiación que llega al detector en cada número de onda (Larkin 2011).

Para obtener el espectro de una muestra de material se requieren dos interferogramas. El primero es un interferograma de fondo que contiene información sobre la absorción de las moléculas presentes en la atmósfera a medida que el haz pasa a través de los componentes del espectrómetro. El segundo interferograma se obtiene cuando la muestra de material se coloca en la trayectoria del haz infrarrojo codificado, y contiene la absorción tanto de la

muestra como de las moléculas atmosféricas. Restar el espectro de fondo del espectro de muestra elimina todas las absorciones contenidas en el mismo, de modo que las señales de absorción en el espectro final se deben simplemente a la muestra (Moraes *et al.* 2008).

Uno de los componentes de un espectrómetro es una fuente láser, que emite un haz láser de frecuencia única en el rango visible, siguiendo el mismo camino que el haz IR. Este rayo láser sufre la misma interferencia que ocurre con el rayo IR y proporciona una calibración interna del espectrómetro al garantizar una sincronización precisa de las lecturas durante los escaneos múltiples. Debido a su visibilidad, es útil para alinear accesorios y muestras.

1.2.2.1.3. Transmisión FTIR

En los espectrómetros FTIR tradicionales, las muestras se han analizado transmitiendo la radiación IR directamente a través de la muestra. Sin embargo, la intensidad de la señal IR está influenciada por el grosor de la muestra, que normalmente no debe exceder unas pocas decenas de micras (Moraes *et al.* 2008).

La transmisión FTIR puede producir espectros de alta calidad que son muy útiles para el análisis cualitativo. No obstante, la calidad y la reproducibilidad de los espectros están muy influenciadas por el espesor de la muestra y la técnica de preparación. La preparación de muestras sólidas es difícil, ya que la muestra debe prepararse en pastillas en presencia de KBr en una proporción del 1-2%; además es sensible y requiere mucho tiempo durante su preparación. El control es mejor con muestras líquidas no acuosas, ya que sólo es necesario depositar una gota entre dos pastillas de KBr o utilizar una celda de líquidos con ventanas de KBr. En ninguno de los casos se pueden recuperar las muestras después del análisis.

1.2.2.1.4. Reflectancia total atenuada (ATR)

La técnica FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) se desarrolló para superar las desventajas de la transmisión FTIR.

ATR-FTIR funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente después del contacto con la superficie de una muestra en lugar de tener que transmitirse a través de todo su espesor. Esto se logra dirigiendo el haz IR hacia un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en cierto ángulo (Figura 1.20), haciendo que el haz IR se refleje internamente formando una onda evanescente que se proyecta unas pocas micras más allá de la superficie del cristal ATR. Cuando una muestra se pone en contacto con el cristal, la onda evanescente se atenúa debido a la absorción de energía por parte de la muestra en ciertas regiones del espectro IR. La onda evanescente atenuada se devuelve al haz IR que sale por el extremo opuesto del cristal para llegar al detector.

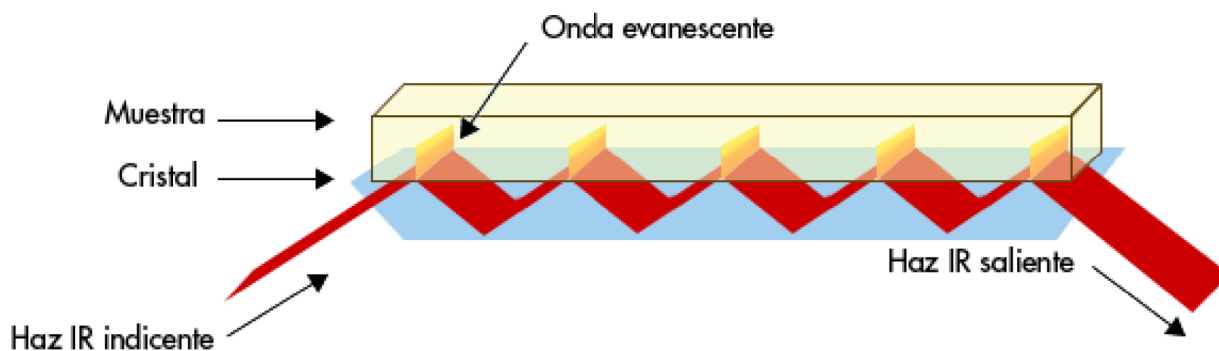


Figura 1.20. Muestra en contacto con el cristal de diamante del ATR. IR: infrarrojo.

El cristal ATR debe tener un índice de refracción mayor que el de la muestra; de lo contrario no se logrará la reflectancia interna. Además, la muestra debe estar en contacto con el cristal para que la onda evanescente pueda interactuar con su superficie. Los cristales de ATR están disponibles en diferentes materiales como seleniuro de zinc (ZnSe), germanio (Ge) y diamante.

Los cristales de ZnSe y Ge son los más utilizados, sin embargo, se prefieren los cristales de diamante debido a su resistencia y durabilidad.

Actualmente, existe una tendencia creciente hacia el uso de ATR-FTIR en lugar de la técnica tradicional de transmisión FTIR, ya que ATR-FTIR produce espectros de alta calidad para una amplia variedad de materiales utilizando una preparación de muestra no destructiva y relativamente simple. A diferencia de la transmisión FTIR, el espectro de un material específico que usa ATR puede ser altamente reproducible independientemente de la geometría y el espesor de la muestra.

1.2.2.2. *Espectroscopía Raman*

La espectroscopía Raman es un tipo de espectroscopia vibracional que determina la intensidad de la dispersión inelástica de una luz láser. La diferencia entre Raman y FTIR es que la dispersión Raman ocurre cuando hay un cambio en la polarización molecular, mientras que en la espectroscopía IR, la absorción IR debe ir acompañada de un cambio en el momento dipolar.

1.2.2.2.1. Principios del efecto Raman

En la espectroscopía Raman, la radiación de alta energía interactúa con la nube de electrones de los enlaces dentro de una molécula. Un haz de luz incidente se dirige a una muestra y los fotones de luz excitan las moléculas a niveles de energía virtual más altos que cualquiera de sus modos de resonancia vibratoria. Posteriormente, los enlaces moleculares se relajan y liberan energía fotónica. Esta luz reflejada se dispersa de dos maneras: dispersión de Rayleigh y dispersión Raman (Larkin 2011). La dispersión Raman se puede subdividir a su vez en dispersión Stokes y Anti Stokes (Siesler 2012).

La dispersión de Rayleigh ocurre cuando la relajación de los enlaces moleculares ocurre en el nivel de energía habitual de las moléculas (en una temperatura dada); así, los fotones emitidos tienen la misma energía y, por lo tanto, la misma frecuencia que los fotones que fueron absorbidos, es decir, no hay cambio en la cantidad de energía intercambiada entre los fotones incidentes y las moléculas de muestra (Figura 1.21). Se sabe que estos fotones están dispersados "elásticamente" (Smith y Dent 2004).

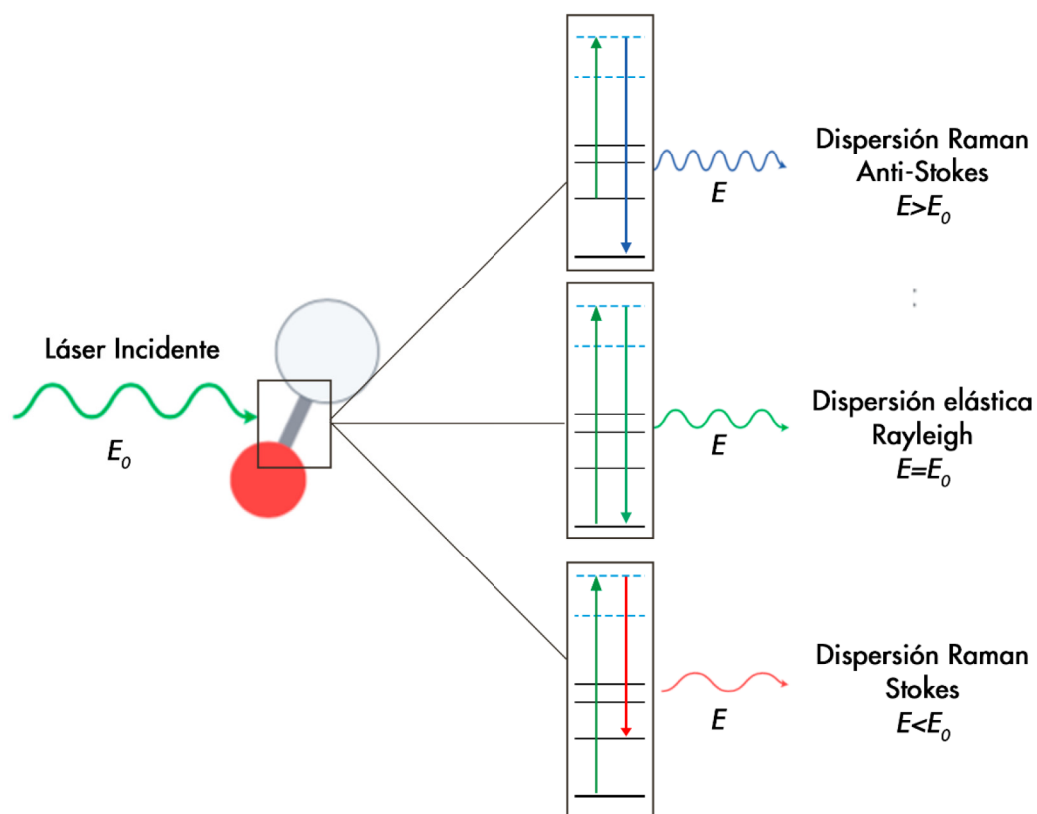


Figura 1.21. Interacción de la radiación de alta energía con la nube de electrones de los enlaces dentro de una molécula. E_0 : energía del fotón incidente; E : energía de los fotones emitidos.

La dispersión Raman ocurre cuando las moléculas de la muestra intercambian energía con fotones de luz. A veces, las moléculas se relajan a niveles de energía vibracionales más altos o más bajos produciendo cambios Stokes o Anti-Stokes respectivamente (Figura 1.21). Esto

ocurre cuando la energía de los fotones no se conserva, por lo que los fotones emitidos tienen una frecuencia diferente de la radiación incidente. La diferencia entre cambios de Stokes y Anti-Stokes se conoce como efecto Raman (Smith y Dent 2004; Larkin 2011).

En general, la molécula gana energía del fotón incidente y se excita desde el estado fundamental hasta el llamado primer estado excitado vibracional. Dado que la energía resultante de los fotones dispersos es más pequeña, su longitud de onda es más larga. Este fenómeno se conoce como dispersión de Stokes.

Por otro lado, si la molécula está en la primera vibración excitada e interactúa con el fotón incidente, pierde energía y vuelve al estado fundamental. Los fotones de luz dispersa han ganado energía y, por lo tanto, tienen una longitud de onda más corta. Esto se conoce como dispersión Anti-Stokes. El cambio en la energía y la longitud de onda de la luz dispersa se conoce como efecto Raman (Larkin 2011).

La dispersión de Rayleigh forma la parte dominante de la luz dispersa y Raman es solo una pequeña fracción (aproximadamente 1 fotón de cada 10^7 de la potencia de la fuente de luz inicial). La dispersión Stokes es mucho más fuerte que la Anti-Stokes porque a temperatura ambiente el estado principal de la mayoría de las moléculas es el estado fundamental y solo un pequeño número de moléculas se encuentra en un estado excitado vibracional más alto. La proporción de Anti-Stokes a Stokes aumenta con la temperatura a medida que aparecen más moléculas en el primer estado excitado por vibración (Schradler y Bougeard 1995; Smith y Dent 2004).

El espectro de Raman normalmente se representa como la intensidad de la radiación dispersa en función del cambio de Raman en números de onda (cm^{-1}). La posición en el espectro de los picos corresponde al enlace químico de la molécula, mientras que la intensidad máxima está asociada con la concentración del tipo de enlace.

1.2.2.2.2. Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)

La espectroscopía FT-Raman ha traído ciertas ventajas a la espectroscopía Raman, al igual que FTIR a la espectroscopía IR. Los interferómetros han reemplazado a los monocromadores para registrar espectros Raman excitados y la transformación de Fourier se aplica a los interferogramas para convertirlos en espectros Raman. Además, la fuente de radiación cercana al IR previene la fluorescencia, que es el problema más común en la espectroscopía Raman tradicional (Smith y Dent 2004).

1.2.2.2.3. Componentes de un Raman

Un microscopio Raman consiste principalmente en un microscopio óptico confocal, una fuente de luz, un interferómetro, una fuente de excitación láser y un detector. La muestra se ilumina con una luz visible y se enfoca en un área específica. Posteriormente, la fuente de luz visible se apaga y el láser excita el área enfocada. La dispersión Raman de la región excitada se pasa a través de los objetivos del microscopio, y luego a través de una abertura estenopeica. La señal de Raman pasa al detector, y los datos del interferómetro dan una gráfica del cambio de Raman frente a la intensidad (**Figura 1.22**).

Fuera del punto focal, la dispersión Raman no se enfocará en la abertura y, por lo tanto, no se transmitirá al detector. Esto permite que el espectro Raman adquirido solo sea representativo del punto excitado dentro de la muestra.

1.2.2.3. FTIR vs. Raman

FTIR y Raman, son complementarios entre sí. Los picos activos en Raman a menudo son débiles en FTIR. Por ejemplo, el pico C=C (α 1637 cm^{-1}), es más fuerte en Raman que en FTIR. La técnica FTIR puede tener poca sensibilidad a los niveles de monómero residual cuando la conversión es

alta (Ho y Young 2006). Por lo tanto, las selecciones de picos para controlar la reacción de polimerización son fundamentales para el éxito de la técnica.

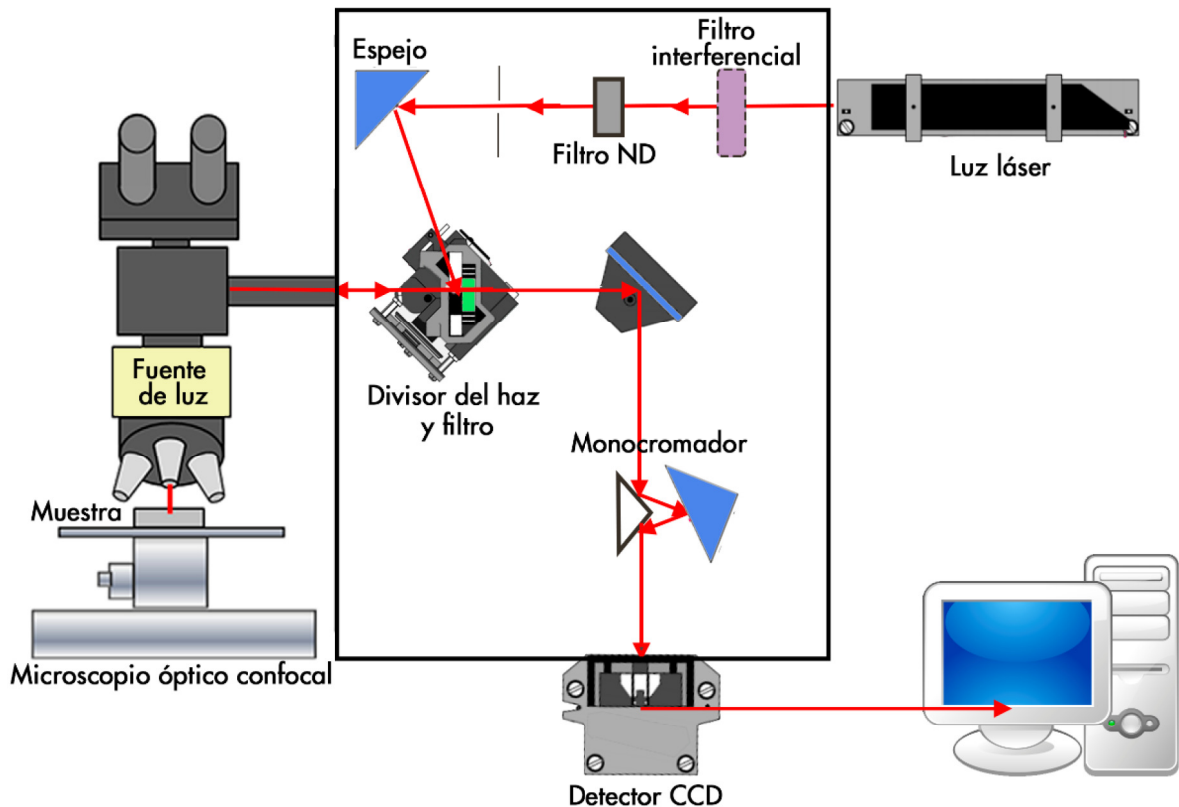


Figura 1.22. Esquema de los componentes de FT-Raman. CCD: dispositivo de carga acoplada. IR: infrarrojo; ND: densidad neutra.

Aunque la espectroscopía IR y Raman se consideran técnicas complementarias y no sustitutivas para el análisis químico (Schrader y Bougeard 1995), rara vez se utilizan conjuntamente. Las ventajas de Raman sobre la espectroscopía IR, con respecto a la aplicación dental, es que las bandas Raman de enlaces dobles y triples tienden a ser mucho más fuertes que las del IR. En algunos casos, estos enlaces pueden estar totalmente inactivos en el IR. Además, las señales

Raman se pueden observar desde todas las direcciones, mientras que las señales IR tienen una disposición óptica colineal.

Las señales Raman son independientes de la luz de excitación y su frecuencia y las intensidades de las bandas se correlacionan linealmente con las concentraciones químicas de los componentes (Schrader y Bougeard 1995). Además, el análisis IR de las soluciones acuosas es difícil debido a la opacidad del disolvente, mientras que el espectro de agua en Raman es muy débil y proporciona un disolvente ideal.

Por otra parte, la espectroscopía Raman requiere poca o ninguna preparación de muestra y la adquisición del espectro se logra fácilmente (Fleming y Williamns 2019). Los rellenos inorgánicos, particularmente el sílice y el vidrio, son dispersores Raman pobres, que aparecen como señales débiles y amplias en el espectro Raman y no interfieren espectralmente con los picos utilizados para calcular la conversión de monómeros (Shin *et al.* 1993). IR es una herramienta analítica cualitativa más que cuantitativa y se utiliza principalmente para la identificación de sustancias en muestras desconocidas. Además, ya que la fuerza de absorción es proporcional a la concentración, IR podría utilizarse para algunos análisis cuantitativos, pero bastante simples, sin embargo, las técnicas de preparación de muestras, especialmente para sustancias sólidas, podrían afectar a estas características de absorción y resultar en datos cuantitativos alterados (Fleming y Williamns 2019).

Tanto FTIR, ATR-FTIR como FT-Raman se utilizan indistintamente en estudios de grados de conversión en sistemas adhesivos (Ye *et al.* 2007; Sadek *et al.* 2008), mezclas experimentales de monómeros (López-Suevos y Dickens 2008; Ogliari *et al.* 2008) y en composites (Santos *et al.* 2007; Cassoni *et al.* 2008). También se utilizan en el estudio de composites bulk-fill (Alshali *et al.* 2013; Czasch e Ilie 2013; Finan *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014; Leprince *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Marigo *et al.* 2015; Marovic *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Vidhawan *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Li *et al.* 2015;

Monterubbianesi *et al.* 2016; Lempel *et al.* 2016; AlShaafi 2017; Miletic *et al.* 2017; Yu *et al.* 2017; Kubo *et al.* 2017).

Las razones de la popularidad de estos métodos son: (1) la señal para enlaces alifáticos y aromáticos C=C es constante en la espectroscopía IR y Raman y la posición del pico de enlace alifático se sitúa aproximadamente en 1637 cm^{-1} y el pico de enlace aromático en 1607 cm^{-1} ; (2) el método para calcular el grado de conversión es sencillo; (3) la simplicidad en la preparación de muestras y la naturaleza no destructiva del método en el caso de ATR-FTIR y FT-Raman.

El principio de estas mediciones se basa en el hecho de que la polimerización normalmente ocurre al romper el doble enlace carbono-carbono (C=C) de un monómero y unir el segundo monómero a través de los electrones libres. Debido a que estos enlaces generan picos muy distintivos en los espectros IR y Raman, el cambio en su intensidad se puede controlar a medida que tiene lugar la polimerización (Schrader y Bougeard 1995). La extensión de la reacción de polimerización se evalúa siguiendo la intensidad de los picos asociados con las vibraciones C=C y comparándolas con las bandas asociadas con los enlaces que permanecen sin cambios durante la polimerización. Estos últimos se conocen como estándares internos (Schrader y Bougeard 1995; Fleming y Williamns 2019). La mayoría de los estudios que analizan GC utilizan los enlaces C=C de restos aromáticos como el estándar interno en materiales basados en BisGMA y los enlaces C=O en materiales no basados en BisGMA.

El GC calculado no indica la cantidad real de monómero convertido en el polímero, sino el porcentaje de dobles enlaces alifáticos C=C convertidos en el polímero resultante (Emami y Söderholm 2005). Un GC del 60% significa que el 60% de los enlaces C=C se convierten dejando el 40% de los enlaces C=C y no que el 40% del monómero quede sin reaccionar.

1.2.3. DETERMINACIÓN DEL GC A PARTIR DE UN ESPECTRO

A medida que tiene lugar la polimerización de un compuesto de resina, el cambio en la intensidad de los enlaces C=C se puede controlar mediante IR y Raman y se puede evaluar el grado de conversión de monómero (Schrader y Bougeard 1995). Los enlaces dobles C=C generan bandas de absorción muy distintivas en los espectros IR. En la región IR media, la banda de absorción del metacrilato alifático C=C tiene un estiramiento del doble enlace a 1637 cm^{-1} . En la región cercana al IR, se pueden usar dos bandas alifáticas, una a 6165 cm^{-1} (sobretono =CH₂) y la otra a 4743 cm^{-1} (combinación de bandas de =CH₂) (Stansbury y Dickens 2001). Para evaluar la concentración de C=C a partir de un espectrógrafo, la relación entre el cambio de altura o área del pico en relación con la concentración de C=C se puede establecer a partir de una curva de calibración. Alternativamente, los cambios en la absorción de la banda en cuestión pueden estar relacionados con la absorción de otra banda en el espectrógrafo en el que no tiene lugar ningún cambio durante la polimerización, en otras palabras, un patrón interno.

Se utiliza un estándar interno para calcular el GC de los polímeros en los que se puede identificar la banda de absorción de un enlace no reactivo. En los compuestos basados en BisGMA, la banda de absorción de un C=C aromático, que se encuentra a 1607 cm^{-1} , generalmente se toma como un estándar interno de referencia (Heatley *et al.* 1995). En el caso de los compuestos a base de UDMA, que carecen de la C=C aromática, la banda de absorción del carbonilo C=O a 1720 cm^{-1} puede usarse como referencia (Atai *et al.* 2007). Sin embargo, la posición y la intensidad de la banda de absorción de carbonilo pueden cambiar durante la polimerización. Sin polimerizar, el grupo carbonilo se conjuga con el enlace C=C y la conjugación se pierde al polimerizar, esto da como resultado un cambio en la banda de absorción de carbonilo a una frecuencia más alta en el estado polimerizado a medida que el enlace se vuelve más rígido. También se observa una pérdida significativa de la intensidad de absorción de esta banda (Sideridou *et al.* 2002). Se ha demostrado que la banda de absorción del enlace amida (N-H) a

1537 cm^{-1} es fiable para su uso como patrón interno en el cálculo del GC de mezclas basadas en UDMA que no contienen BisGMA (Atai *et al.* 2007).

1.3. GRADO DE CONVERSIÓN EN COMPOSITES BULK-FILL

Tanto FTIR, ATR-FTIR como FT-Raman se utilizan para estimar el grado de conversión en sistemas adhesivos (Ye *et al.* 2007; Sadek *et al.* 2008), mezclas experimentales de monómeros (López-Suevos y Dickens 2008; Ogliari *et al.* 2008) y en composites (Santos *et al.* 2007; Cassoni *et al.* 2008). También en el estudio de composites bulk-fill (Tabla 1.1). Sin embargo, los estudios no coinciden en la metodología utilizada. No sólo la técnica instrumental es distinta, también se utilizan diferentes métodos de análisis de los espectros para la determinación del grado de conversión (Figura 1.23).

Realizando una revisión de las bases de datos PubMed/Medline, Scopus e ISI, para encontrar estudios *in vitro* relevantes que tuvieran como objetivo evaluar el grado de conversión de composites bulk-fill, sin establecer un límite en el año de publicación; y utilizando diferentes combinaciones de términos MeSH: "Bulk fill resin composite", "Bulk-fill", "Bulk-fill composite", "Degree of conversion", "FTIR", "ATR", "Raman"; se localizaron veintisiete estudios.

Todos los estudios evaluaron el grado de conversión a diferentes incrementos de composites bulk-fill tanto fluidos y moldeables. Definiendo restricciones con respecto a los métodos utilizados, y sólo seleccionando los estudios que utilizaron la espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR y FTIR) o Raman como técnicas analíticas, los métodos de procesamiento y los resultados son variados.

De los 27 artículos que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante las diferentes técnicas espectroscópicas, ATR-FTIR fue el más popular siendo usado por 16 de los estudios.

FT-Raman y FTIR se utilizaron de forma secundaria en aproximadamente el mismo número de estudios: 6 en el caso de FT-Raman y solo 5 utilizaron FTIR como método para determinar el GC.

Cuando se utilizó ATR-FTIR, en la mayoría de los casos (9 artículos de 16) no se especificó la composición del cristal (Alshali *et al.* 2013; Finan *et al.* 2013; Marigo *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Yu *et al.* 2017; Jain *et al.* 2018; Nascimento *et al.* 2018, 2019). De los artículos restantes, la mayoría (6) utilizaron un cristal de ATR de diamante (Czasch e Ilie 2013; Goracci *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; AlShaafi 2017; Tauböck *et al.* 2019) y un estudio utilizó un cristal de ATR de platino (Miletic *et al.* 2017).

Respecto al procesamiento de los espectros, de los estudios que utilizaron ATR-FTIR, dos no informaron de la metodología de análisis de los espectros (Goracci *et al.* 2014; AlShaafi 2017) y un estudio utilizó áreas integradas para el cálculo (Marigo *et al.* 2015).

Seis estudios utilizaron FT-Raman (Leprince *et al.* 2014; Par *et al.* 2015; Pongprueksa *et al.* 2015; Lempel *et al.* 2016, 2019; Monterubbiansi *et al.* 2016), la mayoría utilizaron para la excitación un láser de 780nm, aunque en algunos casos no se informa de este dato. En todos ellos, se utilizaron amplitudes para calcular el GC de los composites estudiados.

Los estudios que aportaron menos datos fueron los que utilizaron FTIR como técnica espectroscópica. De los cinco estudios analizados, solo Kubo *et al.* (2017) informó de la preparación de la muestra para ser analizada en FTIR, especificando la cantidad de polvo de muestra y de KBr utilizado; en su caso, 5 mg de muestra y 100mg de KBr.

Gonçalves *et al.* (2018) fue el único estudio que utilizó el cambio en el área integrada del pico 6165 cm^{-1} para monitorizar el GC. Este método no fue utilizado por ningún otro estudio en el que se analizaran composites bulk-fill.

ESTUDIO	TÉCNICA UTILIZADA	ANÁLISIS DEL ESPECTRO	COMPOSITOS ESTUDIADOS		PROF. (MM)
			CONVENCIONALES	BULK-FILL	
Alshali <i>et al.</i> (2013)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608 1638/1600 (<i>Surefil®SDR®</i>) 1638/1720 (<i>Venus® Diamond</i>)	1. Venus® Diamond Flow (Heraeus Kulzer) 2. GrandioSO Flow (Voco) 3. Venus® Diamond (Heraeus Kulzer) 4. GrandioSO (Voco)	1. SureFil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Xtra-Base (Voco) 4. Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE)	0
Czasch e Ilie (2013)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1634/1608 1634/1600 (<i>Surefil®SDR®</i>)		1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer)	0,1; 2, 4 y 6
Finan <i>et al.</i> (2013)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1635/1608		1. Xtra-Base (Voco) 2. Surefil® SDR® (Dentsply)	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8
Goracci <i>et al.</i> (2014)	ATR-FTIR (diamante)	n.i 1635/1715 884/695 (<i>Filtek™Silorane</i>)	1. Kalore (GC) 2. Filtek™ Silorane (3M ESPE)	1. SonicFill™ (Kerr) 2. SureFil® SDR® (Dentsply) 3. everX Posterior (GC)	4
Leprince <i>et al.</i> (2014)	FT-Raman	Amplitud 1640/1610	1. Grandio Flow (Voco) 2. Grandio (Voco)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Xtra-Fill (Voco) 4. Xtra-Base (Voco) 5. SonicFill™ (Kerr) 6. Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE) 7. Xenius Base (GC) 8. Coltene Dual-cure Bulk-Fill (Coltene/Whaledent) 9. Surefil® SDR® (Dentsply)	0
Al-Ahdal <i>et al.</i> (2015)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1637/1608		1. Filtek™ Bulk Fill Flowable 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Beautifil Bulk Flowable (Shofu, Kyoto, Japón) 4. Xtra-Base (Voco) 5. everX Posterior (GC) 6. Tetric Evoceram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 7. SonicFill™ (Kerr) 8. Beautifil Bulk Restorative (Shofu)	4

Tabla 1.1. Estudios seleccionados que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante técnicas espectroscópicas.

Marigo et al. (2015)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Área 1637/1609 1637/1716 (Enamel plus HRI)	1. Venus® Diamond Flow (Heraeus Kulzer) 2. Enamel plus HRI flow (Micerium, Barcelona, España)	1. Surefil® SDR® (Dentsply)	0, 2 y 4
Marovic et al. (2015)	FTIR (n.i)	n.i 1638/1610 1638/1600 (Surefil®SDR®)	1. EsthetX flow (Dentsply)	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 3. Xtra-Base (Voco)	0,1; 1,5 y 4
Papadogiannis et al. (2015)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1636/1608		1. everX Posterior (GC) 2. Surefil® SDR® (Dentsply) 3. SonicFill™ 2 (Kerr) 4. Tetric Evoceram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 5. Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) 6. Xtra-Base (Voco) 7. Xtra-Fill (Voco)	0 y 4
Par et al. (2015)	FT-Raman	Amplitudes integradas 1640/1610 1640/1458 (Surefil®SDR® y X-Flow)	1. GrandioSO (Voco) 2. X-Flow (Dentsply)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. QuixFil (Dentsply) 3. Xtra-Fil (Voco) 4. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 5. Xtra-Base (Voco) 6. Surefil® SDR®(Dentsply) 7. Filtek Bulk Fill (3M ESPE)	0, 1, 2, 3 y 4
Pongprueksa et al. (2015)	FT-Raman	Amplitud 1639/1609	1. Filtek™ Z250 (3M ESPE)	1. Filtek™ Supreme XTE Flowable (3M ESPE) 2. Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE)	0 y 4
Tarle et al. (2015)	FTIR (n.i)	Amplitud 1638/1610	1. Tetric Evoceram®	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Xtra-Fill (Voco) 3. QuixFil (Dentsply) 4. SonicFill™ (Kerr)	0,1, 2, 4, 5 y 6
Vidhawan et al. (2015)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608	1. Filtek™ Z250 (3M ESPE)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Xtra-Fill (Voco) 3. Filtek™ Bulk fill Flowable (3M ESPE)	1
Zorzin et al. (2015)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1637/1608	1. Filtek™ Supreme XTE Flow (3M ESPE) 2. Filtek™ Z250XT (3M ESPE)	1. Filtek™ Bulk Fill Flow (3M ESPE) 2. Surefil® SDR® (Dentsply) 3. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 4. Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) 5. Xtra-Base (Voco)	0, 2 y 4

Tabla 1.1 (cont).

ESTUDIO	TÉCNICA UTILIZADA	ANÁLISIS DEL ESPECTRO	COMPOSITOS ESTUDIADOS		PROF. (MM)
			CONVENCIONALES	BULK-FILL	
Lempel <i>et al.</i> (2016)	FT-Raman	Amplitud 1639/1609	1. Filtek™ Ultimate Flow (3M ESPE)	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Xtra-Base (Voco) 3. Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE)	0, 2 y 4
Monterubbiane <i>si et al.</i> (2016)	FT-Raman	Amplitud 1638/1610		1. Surefil® SDR® (Dentply) 2. Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent) 3. Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE) 4. SonicFill™ (Kerr) 5. SonicFill™ 2 (Kerr)	0 y 4
AlShaafi (2017)	ATR-FTIR (diamante)	n.i	1. Filtek™ Supreme Ultra (3M)	1. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent)	2 y 4
Kubo <i>et al.</i> (2017)	FTIR (5 mg muestra + 100 mg KBr)	Amplitud 1637-1607	1. Tetric EvoCeram® (Ivoclar Vivadent) 2. Ceram X™ (Ivoclar Vivadent) 3. Venus® (Heraeus Kulzer)	1. SureFil® SDR® (Dentsply) 2. SonicFill™ (Kerr) 3. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) 4. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent)	1,2,3 y 4
Miletic <i>et al.</i> (2017)	ATR-FTIR (platino)	Amplitud 1639-1609	1. Tetric EvoCeram® (Ivoclar Vivadent)	1. Filtek™ Bulk Fill flow (3M ESPE) 2. SonicFill™ (Kerr) 3. Xenius Base (Stick Tech, Turku, Finlandia) 4. Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) 5. SureFil® SDR® (Dentsply)	0, 2, 4 y 6
Yu <i>et al.</i> (2017)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608 1638/1600 (Surefil®SDR®)	1. Beautifil II (Shofu) 2. Beautifil Flow Plus (Shofu) 3. Tetric N Ceram (Ivoclar Vivadent)	1. Beautifil Bulk Restorative (Shofu) 2. Beautifil Bulk Flowable (Shofu) 3. Tetric N-Ceram® Bulk-fill (Ivoclar Ivadent) 4. Surefil® SDR® (Dentsply)	2, 4 y 6
Gonçalves <i>et al.</i> (2018)	FTIR (n.i)	Área 6165	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Z350XT flowable (3M ESPE)	1. Aura Bulk Fill (SDI) 2. everX Posterior (GC) 3. SonicFill™ (Kerr) 4. Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE) 5. Filtek™ Bulk Fill flow (3M ESPE) 6. Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer)	1, 2, 3 y 4

Tabla 1.1. Estudios seleccionados que estudiaron el GC de distintos composites bulk-fill mediante técnicas espectroscópicas.

Jain et al. (2018)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1638/1608 1638/1600 (Surefil®SDR®)	-	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Venus® Bulk Fill (Heraeus Kulzer) 3. MI Fil (GC) 4. Tetric N-Ceram® Bulk-Fill (Ivoclar Vivadent)	0, 2 y 4
Nascimento et al. (2018)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1637/1608	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Z350XT Flowable (3M ESPE)	1. Aura Bulk Fill (SDI) 2. Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE) 3. Filtek™ Bulk Fill Sculptable (3M ESPE) 4. Surefil® SDR® (Dentsply) 5. Tetric EvoFlow Bulk Fill (Ivoclar-Vivadent) 6. Admira Fusion x-tra (Voco) 7. XtraFill (Voco) 8. Xtra-Base (Voco) 9. Opus (FGM, Joinville, Brasil)	0, 2 y 4
Borges et al. (2019)	FTIR (n.i)	n.i	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE)	1. Tetric N-Ceram Bulk-Fill (Ivoclar Vivadent) 2. Xtra-Fill (Voco)	0
Lempel et al. (2019)	FT-Raman	Amplitud 1639-1609	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Ultimate Flow 3. Twinky Star Flow	1. Filtek™ Bulk Fill flow (3M ESPE) 2. SureFil® SDR® (Dentsply) 3. everX Posterior (GC)	0, 2 y 4
Nascimento et al. (2019)	ATR-FTIR (n.i cristal)	Amplitud 1637/1608	1. Filtek™ Z350XT (3M ESPE) 2. Filtek™ Z350XT Flowable (3M ESPE)	1. Aura Bulk Fill (SDI) 2. Filtek™ Bulk Fill Flow (3M ESPE) 3. Filtek™ Bulk Fill Sculptable (3M ESPE) 4. Surefil® SDR® (Dentsply) 5. Tetric EvoFlow Bulk Fill (Ivoclar-Vivadent) 6. Admira Fusion (Voco) 7. X-tra Fil (Voco) 8. X-tra Base (Voco) 9. Opus (FGM)	0 y 4
Tauböck et al. (2019)	ATR-FTIR (diamante)	Amplitud 1637/1608	1. Esthet X flow (Dentsply) 2. Esthet X HD (Dentsply)	1. Surefil® SDR® (Dentsply) 2. Xtra-Base (Voco) 3. Ormocer (Voco) 4. SonicFill™ (Kerr)	1,5

Tabla 1.1 (cont)

Marovic *et al.* (2015) y Borges *et al.* (2019) no describieron el método de análisis de los espectros, sin embargo, Kubo *et al.* (2017) y Tarle *et al.* (2015) utilizaron las amplitudes de los picos más utilizados para medir el GC de los composites.

La **figura 1.23** muestra el grado de conversión, informado por los distintos autores, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables más estudiados a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR.

Hay un mayor número de estudios que analizan composites fluidos frente a los composites moldeables. Entre ellos, Surefil® SDR® (Dentsply) es el composite bulk-fill más estudiado; 19 artículos lo incluyen entre sus materiales de estudio y el grado de conversión varió entre 41 y un 88% en superficie y entre un 50 y un 92% a 4 mm de profundidad. Le siguen en popularidad, Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE) con 11 estudios cada uno. El grado de conversión de estos composites varió dentro del rango de 62-97% y 44-77% a 0 mm; y 55-88% y 32-69% a los 4 mm. Xtra-Base (Voco) también fue analizado por 11 estudios, obteniendo un grado de conversión de entre el 46-75% en superficie y 32-70% en profundidad.

Cómo se puede observar en la figura 1.23, el rango en el que se mueve el GC para cada material es amplio, existiendo diferencias de hasta un 45% en el mismo material, a pesar de utilizar los mismos incrementos.

Todas estas técnicas espectroscópicas son herramientas adecuadas para el análisis de la capacidad y la eficiencia de polimerización de los composites dentales, y en consecuencia para el análisis del grado de conversión en composites bulk-fill (Ferracane y Greener 1984; Tarumi *et al.* 1999; Par *et al.* 2015). Sin embargo, los resultados del cálculo del GC parece variar dependiendo del material utilizado, de la técnica, de los procedimientos técnicos utilizados (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000), el método de análisis de espectros,

el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Rueggeberg *et al.* 1990; Khalil *et al.* 2007).

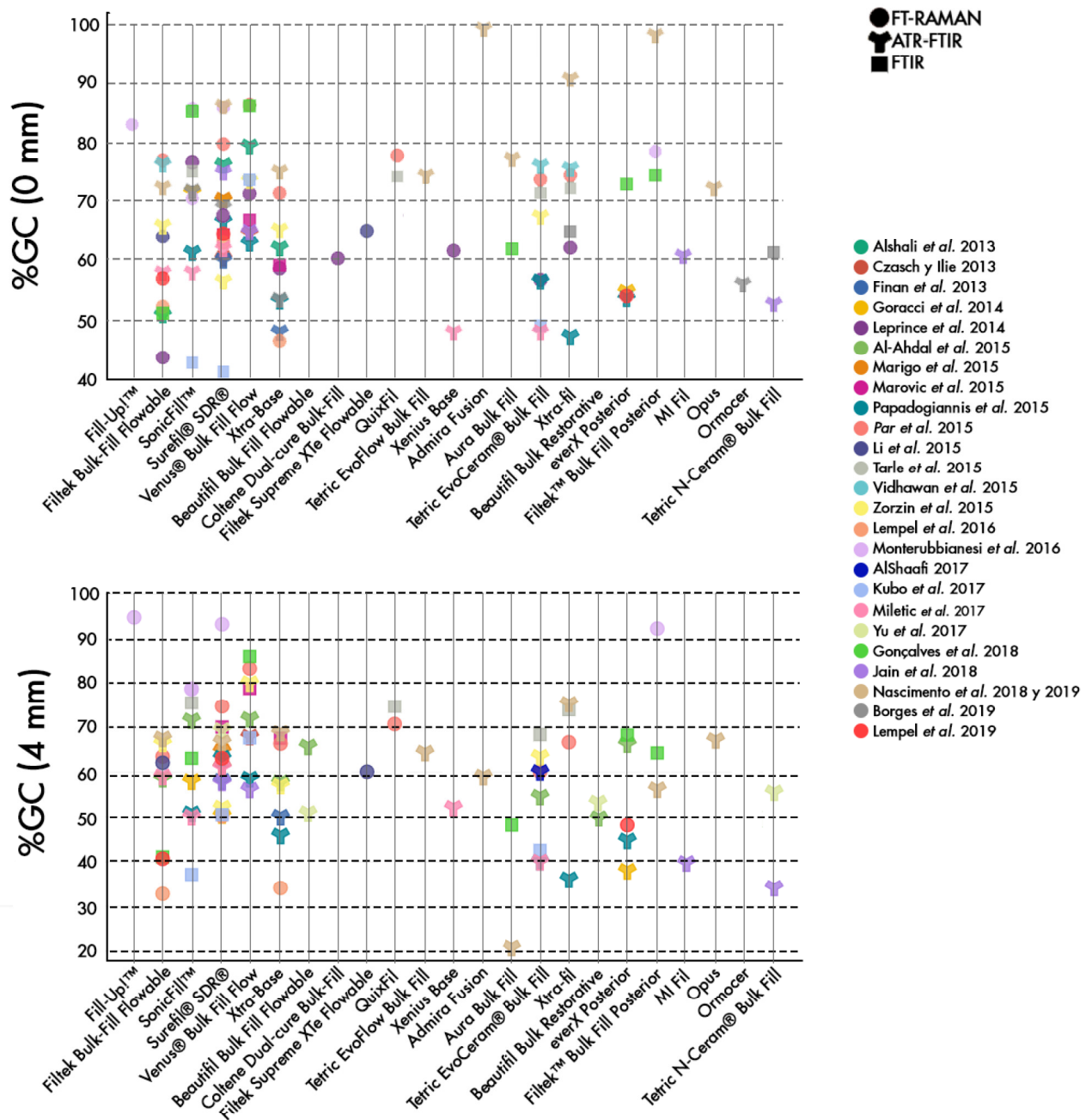


Figura 1.23. Grado de conversión obtenidos de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas



Justificación, Hipótesis y Objetivos

2

Capítulo 2

Justificación, Hipótesis y Objetivos

2.1. JUSTIFICACIÓN

Los composites se han convertido en los materiales restauradores más utilizados en odontología clínica (Sadowsky 2006; Kwon *et al.* 2012). Sin embargo, uno de sus inconvenientes más importantes es la contracción de polimerización, produciéndose una reducción en torno a un 2-5% en volumen (Kleverlaan y Feilzer 2005). La contracción de polimerización causa estrés en la interfase diente/restauración, aumentando además el módulo elástico durante la polimerización. Este estrés por contracción está relacionado con la mayoría de los problemas clínicos que causan fallos y fracasos en las restauraciones (Ferracane 2005; Kwon *et al.* 2012; Kim *et al.* 2015; Ferracane y Hilton 2016).

Los composites de relleno en bloque, en masa o bulk-fill se introdujeron en el mercado para superar los inconvenientes de la técnica incremental. Los fabricantes afirman que los composites bulk-fill generan una tensión de contracción de polimerización más baja y poseen mejores propiedades de transmisión de luz que los compuestos convencionales, lo que les permite ser utilizados en incrementos de hasta 4-5 mm de espesor (Kim *et al.* 2015).

La capacidad de polimerización en profundidad de estos composites ha sido estudiada por pruebas de raspado de acuerdo con las especificaciones ISO 4049 (Benetti *et al.* 2015; Swift 2015), microdureza (Czasch e Ilie 2013; Alrahlah *et al.* 2014; Leprince *et al.* 2014; Benetti *et al.* 2015; Garcia *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015) o a través del grado de conversión (GC) (Alshali *et al.* 2013; Czasch e Ilie 2013; Finan *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014; Leprince *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Marigo *et al.* 2015; Marovic *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Vidhawan *et al.* 2015; Zorzin

et al. 2015; Li *et al.* 2015; Monterubbianesi *et al.* 2016; Lempel *et al.* 2016; AlShaafi 2017; Miletic *et al.* 2017; Yu *et al.* 2017; Kubo *et al.* 2017).

El GC es una característica clave en el estudio de los composites dentales, ya que afecta a las propiedades tanto físico-químicas como mecánicas del polímero, así como a su biocompatibilidad (Fronza *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015). Este parámetro representa el porcentaje de dobles enlaces de carbono sin reaccionar C=C, en el material polimerizado en relación con el material sin polimerizar (Shin *et al.* 1993).

Diferentes técnicas espectroscópicas vibracionales, como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y la espectroscopia Raman (FT-Raman), han sido utilizadas para detectar y analizar las características de la composición estructural y química en diversos materiales. Sin embargo, FT-Raman, FTIR y ATR-FTIR son técnicas espectroscópicas complementarias y dependen de diferentes reglas de selección y propiedades de polarización. Mientras que la espectroscopía FTIR se basa en la absorción de luz, Raman se debe a la dispersión de la luz por las moléculas vibratorias (es decir, la dispersión inelástica de las moléculas vibratorias) y ATR-FTIR utiliza una propiedad de reflexión interna total que da como resultado una onda evanescente.

Todas estas técnicas espectroscópicas son herramientas adecuadas para el análisis de la capacidad y la eficiencia de polimerización de los composites dentales, generalmente expresadas como GC (Ferracane y Greener 1984; Tarumi *et al.* 1999; Par *et al.* 2015). Sin embargo, los resultados del cálculo del GC parecen variar entre materiales y procedimientos técnicos similares dependiendo de la preparación de muestras (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000) y el método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Rueggeberg *et al.* 1990; Khalil *et al.* 2007). Por ejemplo, Pianelli *et al.* (1999) encontró que el GC calculado usando la relación de área después de la deconvolución parecía más débil que el obtenido usando la

relación de altura con o sin deconvolución. Por otro lado, Khalil *et al.* (2007) informó de lo contrario utilizando la espectroscopía FT-Raman.

La mayoría de casas comerciales, han introducido en el mercado composites bulk-fill. Debido a las diferencias en las propiedades reológicas y las técnicas de aplicación, estos composites se clasifican además en baja viscosidad (fluida), lo que permite una mejor adaptación a las paredes de la cavidad, y de alta viscosidad (moldeables) (Tauböck *et al.* 2015). A pesar de que se ha prestado mucha atención para cuantificar el GC de estos composites, la influencia de la técnica y el método espectroscópico utilizado apenas se ha estudiado de forma comparativa.

2.2. HIPÓTESIS

La hipótesis principal de este estudio es que tanto la técnica de espectroscopia vibracional utilizada (FTIR, ATR-FTIR y FT-Raman), como la metodología utilizada para el análisis espectrométrico (área o amplitud), el tipo de material (bulk-fill o convencional) y su consistencia (fluido o moldeable) y la profundidad de polimerización (superficie (0mm) y 4mm) influyen en los valores de grado de conversión de los composites.

2.3. OBJETIVOS

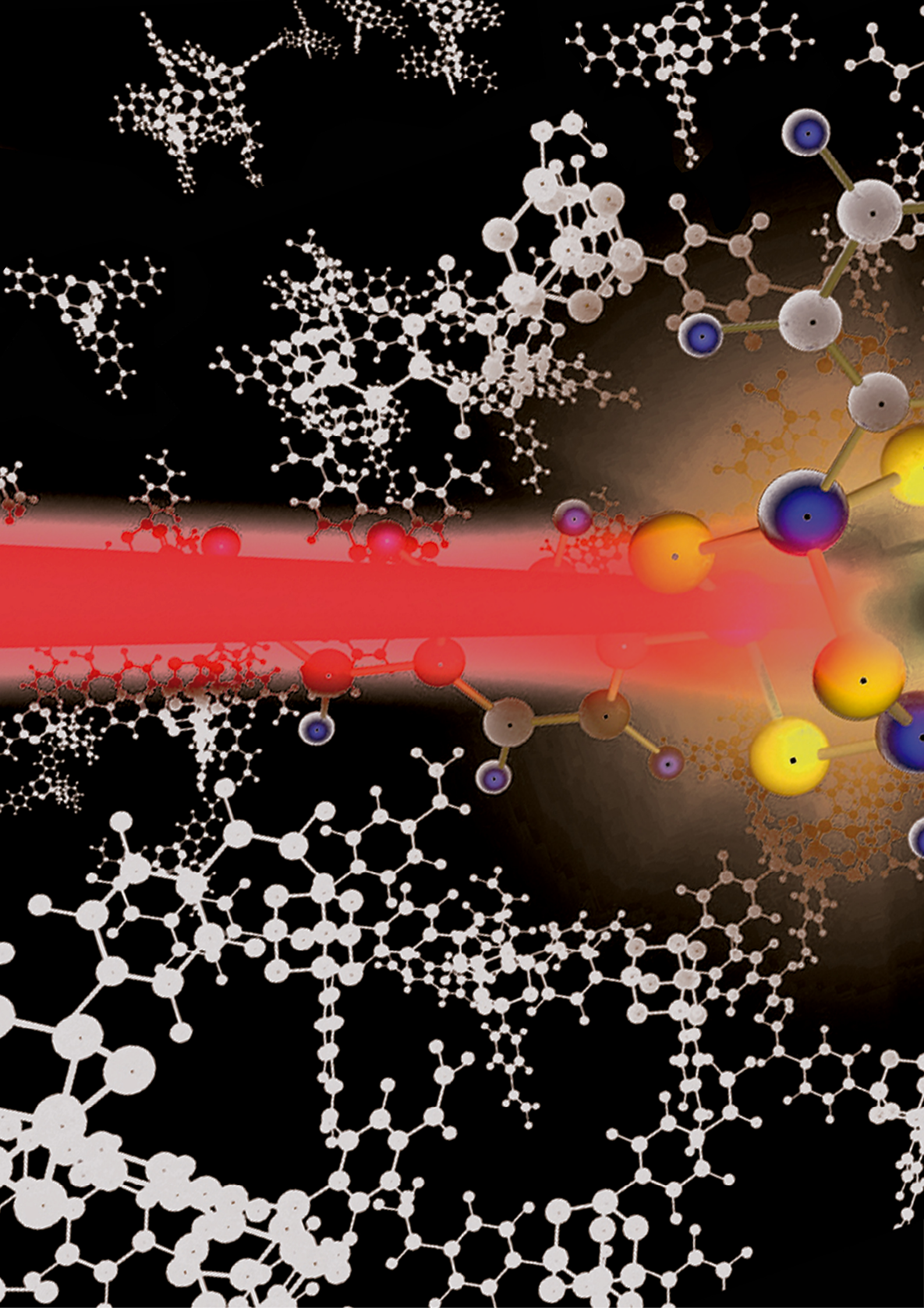
2.3.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de esta tesis es determinar la influencia de la técnica de espectroscopia (FTIR, ATR-FTIR y FT-Raman), la metodología utilizada para el análisis espectrométrico (área o amplitud), el tipo de material (bulk-fill o convencional) y su consistencia (fluido o moldeable) y

la profundidad (superficie (0mm) y 4mm) en los valores de grado de conversión de los diferentes composites.

2.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar la influencia de la técnica de espectroscopía vibracional (FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR) en el GC de diferentes composites.
2. Analizar la influencia del modo de procesamiento mediante espectrometría (análisis del área o de la amplitud) en el GC de los diferentes composites estudiados.
3. Determinar las diferencias en el GC en función de la profundidad (superficie (0 mm) y 4 mm).
4. Analizar la influencia del tipo de material (bulk-fill y convencional) y su consistencia (fluida o moldeable) en el grado de conversión de los diferentes composites.
5. Evaluar las diferencias en el grado de conversión de diferentes composites bulk-fill comercializados.



The background of the entire page is a complex, multi-colored molecular structure. It features a central cluster of atoms represented by spheres in shades of yellow, purple, and blue, connected by thin lines. This central part is surrounded by a vast network of smaller, white spheres connected by thin lines, resembling a crystalline or molecular lattice. The overall composition is set against a dark, almost black background, with a horizontal band of light brown and orange tones passing through the middle, behind the text.

Material y Métodos

3

Capítulo 3

Material y Métodos

3.1. TAMAÑO MUESTRAL Y ANÁLISIS DE POTENCIA

El tamaño muestral se determinó en base a la diferencia máxima entre medias (10%) y desviación estándar (5%) entre pruebas utilizadas (Grupos=3: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR) ya que es la variable principal de respuesta. Se utilizó la fórmula de comparación de medias independientes con un nivel de confianza del 95% (riesgo Alpha=0,05) y una potencia del 90% (Riesgo Beta=0,1) con el programa OriginPro (OriginLab Corporation, Massachusetts, EEUU), dando como resultado un n de 8 por grupo (Tabla 3.1.a).

Asimismo, se determinó el tamaño muestral en base a la diferencia máxima entre medias (15%) y desviación estándar (5%) entre marcas de composite basadas en investigaciones previas (Alshali *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014). Se utilizó la fórmula de comparación de medias independientes con un nivel de confianza del 95% y una potencia del 90% con el programa OriginPro (OriginLab Corporation), dando como resultado un n de 7 por grupo (Tabla 3.1.b).

a.	Alpha	Poder	Tamaño muestral
	0,05	0,8	6
	0,05	0,9	8
	0,05	0,95	9
	0,05	0,99	12
	# Tratamientos = 3; Máxima diferencia entre medias = 10%; DE = 5%		

b.	Alpha	Poder	Tamaño muestral
	0,05	0,8	6
	0,05	0,9	7
	0,05	0,95	8
	0,05	0,99	10
	# Tratamientos = 18; Máxima diferencia entre medias = 15%; DE = 5%		

Tabla 3.1. Cálculo del tamaño muestral con OriginPro: a. para la variable pruebas; b. para la variable composites. DE: Desviación estándar.

Fijados estos parámetros se obtiene un número mínimo de especímenes a elaborar de 8 por grupo. Añadiendo un 25% de muestra calculada previendo posibles pérdidas, el tamaño mínimo final es de 10 especímenes por grupo ($n=180$), situando a ambos tratamientos en una potencia teórica mayor del 95% (Tabla 3.1).

3.2. MATERIALES

3.2.1. COMPOSITES

Se estudiaron un total de 18 composites dentales (Tabla 3.2). De estos, 15 fueron composites comercializados como bulk-fill, siendo 9 composites fluidos/inyectables y 6 composites regulares/moldeables. También se incluyeron 3 composites convencionales, que servirán como control del proceso: 1 composite fluido y 2 moldeables.

Todos son composites fotopolimerizables a excepción de Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent) que tiene un proceso de curado dual. Las características principales para cada uno de estos materiales se encuentran resumidas en la tabla 3.2.

1. **Admira Fusion Flow** (Voco) fue el primer material fluido de base exclusivamente cerámica. Introdujo el concepto "Pure Silicate Technology", es decir los rellenos y la matriz de resina se basan exclusivamente en óxido de silicio y no contiene ningún monómero clásico según los fabricantes, sino basados en tecnología ORMOCER®. Según su ficha técnica, es inerte, altamente biocompatible y extremadamente estable en color. Su fácil pulido, así como una alta dureza superficial garantizan resultados duraderos y de alta calidad y es compatible con todos los adhesivos convencionales. Se recomienda su uso para aplicar bases de restauraciones de hasta 4 mm.
2. **Admira Fusion x-base** (Voco) es un material de restauración fluido bulk-fill nanohíbrido con tecnología ORMOCER®. Como el composite anterior, está basado completamente en óxido de silicio (tanto los rellenos como la matriz de resina). Según

el fabricante, al no contener monómeros clásicos, supone un bajo potencial alérgico y posee una gran biocompatibilidad. Se recomienda su uso para aplicar bases de restauraciones de hasta 4 mm.

3. **Fill-Up!™** (Coltene/Whaledent), es un compuesto bulk-fill de viscosidad media y curado dual. Su matriz está formada por monómeros tradicionales y TMPTMA. Según el fabricante es adecuado para técnica monobloque en sectores posteriores, requiriendo un único incremento, sin recubrimiento con composites convencional, para la obturación completa de cavidades de hasta 10 mm. La restauración polimeriza con tan sólo 5 s de exposición a la luz UV o 3 minutos en caso de optar por autopolimerización.
4. **Filtek™ Bulk Fill Flowable** (3M ESPE) es un composite fluido con una profundidad de polimerización de 4 mm. Según la casa comercial, este compuesto está diseñado para tener una baja contracción y bajo estrés de polimerización, mientras que la viscosidad fluida está diseñada para proporcionar una buena adaptación. Sus instrucciones indican que puede usarse como una capa base en restauraciones de Clase I y Clase II pero que debe cubrirse con 2 mm de composite convencional lo suficientemente fuerte como para soportar la carga oclusal, además de otros múltiples usos.
5. **G-ænial BULK Inyectable** (GC) es un compuesto bulk-fill inyectable nanoparticulado y de alta resistencia. Posee, según el fabricante, características de viscosidad, manipulación y adaptación ideales que permiten la obturación en un solo paso sin necesidad de recubrimiento con composite convencional. Su fórmula proporciona una alta resistencia a la flexión y al desgaste para una restauración duradera. Es altamente moldeable y fácil de manipular, pero proporciona una excelente adaptación a la cavidad para reducir la aparición de porosidades y burbujas de aire.
6. **everX Flow Bulk** (GC) es un composite bulk-fill fluido reforzado con fibras cortas, indicado para la sustitución de la dentina en restauraciones directas que debe utilizarse junto con un composite convencional como capa de esmalte. Según el fabricante, las

fibras refuerzan y aumentan la resistencia a la fractura. Su viscosidad le permite fluir y adaptarse perfectamente al suelo de la cavidad. Presenta una profundidad de polimerización de 5,5 mm.

7. **SureFil® SDR® Flow+ (Smart Dentin Replacement)** (Dentsply). SureFil® SDR® Flow fue el primer composite en ser comercializado (2009) que permitía la obturación en masa en un incremento de 4 mm. Es un composite fluido de baja viscosidad que necesita una capa de recubrimiento final. SureFil® SDR® Flow+ ofrece una nueva fórmula que cuenta con tres tonos adicionales (A1, A2 y A3) para ampliar el abanico de su uso y mayor resistencia al desgaste lo que permite obturar sin la necesidad de la capa de composite convencional final.
8. **Venus® Bulk Fill Flow** (Heraeus Kulzer) es un composite fluido con bajo estrés de contracción recomendado para restauraciones en dientes posteriores con la técnica de restauración en masa. Permite realizar fácilmente obturaciones de una única capa de hasta 4mm en restauraciones de Clase I y II sin necesidad de recubrimiento final.
9. **Xtra-Base** (Voco) es un composite bulk-fill fluido radiopaco para usar como capa base de relleno en masa en restauraciones posteriores. Se puede utilizar en capas de 4 mm de espesor y necesita una capa oclusal final de un mínimo de 2 mm de composite universal.
10. **Brilliant EverGlow® Flow** (Coltene/Whaledent) es un composite convencional híbrido submicrónico con alta proporción de relleno. Según el fabricante, es un material de consistencia suave y de gran resistencia a la abrasión y a la compresión. Además, debido a pulido y brillo excepcional está indicado en la restauración de zonas estéticas.
11. **Admira Fusion** (Voco) es un material bulk-fill moldeable que combina tecnología nanohíbrida y la tecnología ORMOCER®. Según sus especificaciones, se maneja de manera similar a los composites, sin embargo, este material a base de cerámica está

completamente libre de monómeros clásicos. Su uso de hasta 4 mm de espesor, requiere una capa de recubrimiento final con composite convencional.

12. **Admira Fusion x-tra** (Voco) también es un material bulk-fill moldeable a base de cerámica y de la tecnología nanohíbrida ORMOCER®. Como en el caso anterior, está indicado como base, de hasta 4 mm, para restauraciones de Clase I y II. Además, tanto la matriz como el relleno, están formados por óxido de silicio, lo que proporciona una mínima contracción de polimerización, un bajo estrés de contracción, mayor dureza superficial y estabilidad del color.
13. **Aura Bulk Fill** (SDI) es un compuesto nanohíbrido bulk-fill diseñado para la obturación de dientes posteriores en un solo incremento de hasta 4 mm. Su relleno de vidrio de ultra-alta densidad proporciona una alta resistencia permitiéndole soportar altas fuerzas de compresión al mismo tiempo que ofrece excelentes propiedades de manipulación y pulido.
14. **SonicFill™ 2** (Kerr). Ambos sistemas SonicFill combinan un composite fluido con un composite universal mediante el uso de una pieza de mano que permite la activación sónica y la obturación en masa permitiendo incrementos de hasta 5 mm. Como se muestra en las instrucciones del fabricante, SonicFill™ 2 presenta propiedades mecánicas mejoradas en comparación con SonicFill™, y se puede utilizar como único material de obturación, sin necesidad de añadir otro material como fondo de la cavidad ni como capa de recubrimiento.
15. **Tetric EvoCeram® Bulk Fill** (Ivoclar Vivadent) es un composite bulk-fill nanohíbrido moldeable para restauraciones directas en dientes posteriores. Contiene refuerzos de polimerización patentados y filtros de sensibilidad a la luz para una profundidad de polimerización más profunda con un tiempo de trabajo prolongado. Permite la obturación en incrementos de 4 mm sin necesidad de capa de recubrimiento.

16. **Xtra-Fill (Voco)** es un material de restauración bulk-fill moldeable fotopolimerizable para dientes posteriores. Tiene una profundidad de polimerización de 4mm, y un tiempo de curado de solo 10 segundos.
17. **Brilliant Everglow™ (Coltene Whaledent)** es un composite convencional híbrido submicrómico moldeable con características estéticas excepcionales debido a su capacidad de pulido y brillo duradero.
18. **Venus® Pearl (Heraeus Kulzer)** es un compuesto convencional nano-híbrido basado en uretano. Según el fabricante, ofrece bajo estrés de contracción y gran durabilidad con una consistencia adecuada que ofrece buenas propiedades de moldeo y pulido.

3.2.2. MOLDES CILÍNDRICOS

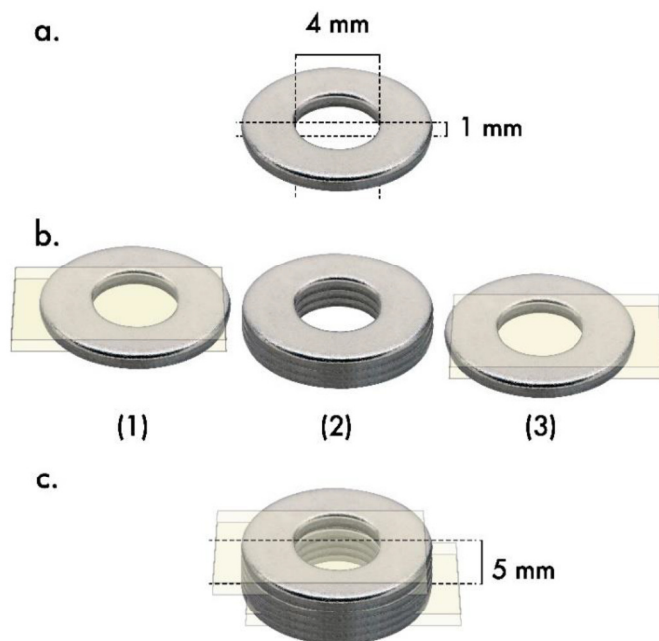


Figura 3.1. Confección de los moldes. *a.* Unidad básica de acero inoxidable. *b.* Partes de las que consta el molde: (1) y (3) con 1 mm de espesor y tiras transparentes de poliéster Mylar en la parte superior e inferior, y (2) de 3 mm de espesor. *c.* Molde final de 5 mm de espesor.

Para el presente estudio, se confeccionaron moldes individuales para cada espécimen a partir de arandelas metálicas de acero inoxidable de 1 mm de grosor y un orificio interno de 4 mm de diámetro (Figura 3.1.a). El molde cilíndrico estuvo formado por 3 partes. La parte superior (Figura 3.1.b.(1)) y la inferior (Figura 3.1.b.(3)) con 1 mm de espesor y tiras transparentes de poliéster

Mylar en la parte superior e inferior; y la parte central del molde, formada por 3 arandelas (Figura 3.1.b.(2)), obteniéndose un espesor de 3 mm. Los moldes finales que contuvieron el material tenían 5 mm de altura pudiéndose separar las distintas partes después de la polimerización para su estudio. Todas las partes, así como los moldes finales se examinaron y el espesor se verificó utilizando un calibrador digital (Mitutoyo, Mitutoyo Europe GmbH, Alemania).

3.2.3. LAMPARA DE POLIMERIZACIÓN

Se utilizó una unidad de fotopolimerización LED Bluephase 20i (Bluephase Style, 1200 mW/cm², Ivoclar Vivadent) (Figura 3.2).

Esta lámpara emite entre 430-490 nm. Su potencia es de 8 W y la irradiancia es de 1100 mW/cm² ± 10%. Incluye un radiómetro que permite la monitorización de su rendimiento. La lámpara está equipada con 3 programas permitiéndole trabajar a alta irradiancia: (a) HIP (*High power* -Alta potencia-): irradiancia de 1100 mW/cm² constante; se ajusta el tiempo de irradiación en intervalos de 10 s; (b) LOP (*low power* -Baja potencia-):

irradiancia de 65 mW/cm², baja intensidad constante durante 10 o 20 s; (c) SOF (*Soft Power* -Potencia suave-): en este programa, el dispositivo incrementa progresivamente su irradiancia. En este trabajo, únicamente se utilizó el programa HIP de irradiación constante. También se comprobó la irradiación de la lámpara con el radiómetro Bluephase Meter (Ivoclar Vivadent) cada 3 polimerizaciones.



Figura 3.2. Lámpara de polimerización Bluephase 20i (Ivoclar Vivadent) utilizada en el estudio.

MATERIAL	CASA COMERCIAL	LOTE	CODIGO	COLOR	OTROS
COMPOSITES BULK-FILL FLUIDOS					
Admira Fusion Flow	Voco. Cuxhaven. Alemania	1751330	AFF	A3	Ormocera Nanohíbrido
Admira Fusion x-base	Voco	1750087	AFXB	Universal	Ormocera
Fill-Up!™	Coltene/Whaledent, Langenau, Alemania	191924	FU	Universal	Dual. Viscosidad media.
Filtek™ Bulk Fill Flowable	3M ESPE, St Paul, Minnesota, EEUU	N903070	F	Universal	
G-ænial BULK Injectable	GC corporation. Tokio Japón	1810192	GA	A2	
everX Flow™ Bulk (EB031)	GC corporation	1810111G	GE	Universal	Refuerzo fibras cortas
SureFil® SDR® Flow+	Dentsply, Konstanz, Alemania	1710001052	SDR	Universal	
Venus® Bulk Fill Flow	Heraeus Kulzer, Wehrheim, Alemania	K010209	VBF	Universal	Nanohíbrido
Xtra-Base	Voco	1762325	XB	Universal	
COMPOSITES CONVENCIONALES FLUIDOS					
Brilliant EverGlow® Flow	Coltene/Whaledent	H33899	BF	○ A2	Híbrido submicrónico

Tabla 3.2.a. Características principales de los materiales estudiados.

MATERIAL	FI	MATRIZ	RELLENO		TIEMPO (s)
			COMPOSICIÓN	%P/%VOL	
COMPOSITES BULK-FILL FLUIDOS					
Admira Fusion Flow	n.i	Resina basada en ORMOCER®	Óxido de silicio (SiO ₂)	74%/n.i	20
Admira Fusion x-base	n.i	Resina basada en ORMOCER®	Óxido de silicio (SiO ₂), nanorrelleno de cerámica de vidrio	n.i	20
Fill-Up!™	n.i	TMPTMA, UDMA, BisGMA, TEGDMA	Peróxido de dibenzoilo, Peróxido de benzoilo, óxido de zinc	65/49	5 s o 3 min
Filtek™ Bulk Fill Flowable	n.i	BisGMA, bisEMA-6, UDMA, resinas de procrilato	Trifluoruro de iterbio(YbF ₃), circonio/sílice	64,5/42,5	20
G-ænial BULK Injectable	n.i	BisEMA, UDMA	Óxido de silicio (SiO ₂), vidrio de estroncio	81/n.i	20
everX Flow™ Bulk (EBO31)	n.i	BisEMA, TEGDMA, UDMA	Fibra de vidrio corta (200–300 µm y Ø7 µm), vidrio de bario	70/n.i	20
SureFil® SDR® Flow	CQ BHT	UDMA Modificado, TEGDMA, BisEMA	Vidrio de Ba-Al-F-B-Si, Vidrio de Sr-F-Si	68/45	20
Venus® Bulk Fill Flow	n.i	UDMA, BisEMA	Vidrio de Ba-Al-F-Si, Trifluoruro de iterbio (YbF ₃), Óxido de silicio (SiO ₂)	65/38	20
Xtra-Base	n.i	UDMA, BisEMA	Vidrio de Bario, Sílice pirógena	75/60(58)	10 20
COMPOSITES CONVENCIONALES FLUIDOS					
Brilliant Everglow®Flow	n.i	BisGMA, TEGDMA, metacrilatos	Vidrio de Bario, Sílice hidrofóbica amorfa silanizada, Oxido de zinc	60/37	20

Tabla 3.2.b. Características principales de los materiales estudiados. FI: Fotoiniciador; n.i: no información; TMPTMA: trimetacrilato de trimetilolpropano; UDMA: dimetacrilato de uretano; BisGMA: metacrilato de glicidilo de bisfenol-A; TEGDMA: dimetacrilato de trietilenglicol; BisEMA: dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado; BHT: hidroxitolueno butilado; %p: porcentaje en peso; %vol: porcentaje en volumen.

MATERIAL	CASA COMERCIAL	LOTE	CODIGO	COLOR	OTROS
COMPOSITES BULK-FILL MOLDEABLES					
Admira Fusion	Voco	1803271	AF	A1	Ormocera Nanohíbrido
Admira Fusion x-tra	Voco	1803702	AFX	Universal	Ormocera Nanohíbrido
Aura Bulk Fill	SDI, Victoria, Australia	171069	A	Universal	
SonicFill™ 2	Kerr, Orange, EEUU	6661312	SF	B1	Nanohíbrido Activación US
Tetric Evoceram® Bulk Fill	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	X52690	TE	IVA (A1-A2)	
Xtra-Fill	Voco	1705265	XF	Universal	
COMPOSITES CONVENCIONALES COMPACTOS					
Brilliant Everglow™	Coltene/Whaledent	H15198	B	A2	Híbrido submicrónico
Venus® Pearl	Heraeus Kulzer	K010049	VP	A3	Nanohíbrido

Tabla 3.2.a (cont) Características principales de los materiales estudiados. US: ultrasónica.

MATERIAL	FI	MATRIZ	RELLENO		TIEMPO (s)
			COMPOSICIÓN	%P/%VOL	
COMPOSITES BULK-FILL MOLDEABLES					
Admira Fusion	n.i	Dimetacrilatos aromáticos y alifáticos, polisiloxano funcionalizado con metacrilato	Vidrio de Ba-Al, Sílice pirógena	84/69	20
Admira Fusion x-tra	n.i	Cerámicas orgánicamente modificadas (ORMOCER®)	Óxido de silicio (SiO ₂)	84/n.i	20
Aura Bulk Fill	n.i	UDMA, BisEMA, BisGMA, TEGDMA	Sílice, Vidrio de bario silinado, partículas de vidrio de bario prepolimerizadas de ultra alta densidad	82/65	20
SonicFill™ 2	CQ	BisGMA, TEGDMA, BisEMA, SiMA	Óxido de silicio (SiO ₂)	81,3/66	10 20
Tetric Evoceram® Bulk Fill	CQ, EDMAB, Ivocerin	BisGMA, BisEMA, UDMA	Vidrio de Bario, Trifluoruro de iterbio (YbF ₃), Relleno prepolimerizado	81/61	10
Xtra-Fill	n.i	BisGMA, UDMA, TEGDMA	Vidrio de Bario, Sílice pirógena	86/70,1	10
COMPOSITES CONVENCIONALES COMPACTOS					
Brilliant Everglow™	n.i	BisGMA, TEGDMA, BisEMA, partículas prepolimerizadas	Vidrio, Nano-sílice, Sílice coloidal agregado y no agregado, Vidrio de bario	79/64	20
Venus® Pearl	n.i	TCD-DI-HEA, UDMA	Vidrio de Ba-Al-F-Si Relleno prepolimerizado de nanopartículas	80/59	20 40

Tabla 3.2.b (cont). Características principales de los materiales estudiados. **FI:** Fotoiniciador; **n.i:** No información; **UDMA:** dimetacrilato de uretano; **BisEMA:** dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado; **BisGMA:** metacrilato de glicidilo de bisfenol-A; **TEGDMA:** dimetacrilato de trietilenglicol; **SiMA:** Metacrilato de 3-bis (trimetilsililoxi) metilsililpropil glicerol; **CQ:** Camforquinona; **EDMAB:** Benzoato de etil P-dimetilamino; **TCD-DI-HEA:** monómero basado en uretano; **%p:** porcentaje en peso; **%vol:** porcentaje en volumen.

3.2.4. MOLINO DE BOLAS

Para el análisis FTIR, las muestras fueron pulverizada con un molino de bolas Mini-Mill Pulverissete 23 (Fritsch GmbH, Oberstein, Alemania).

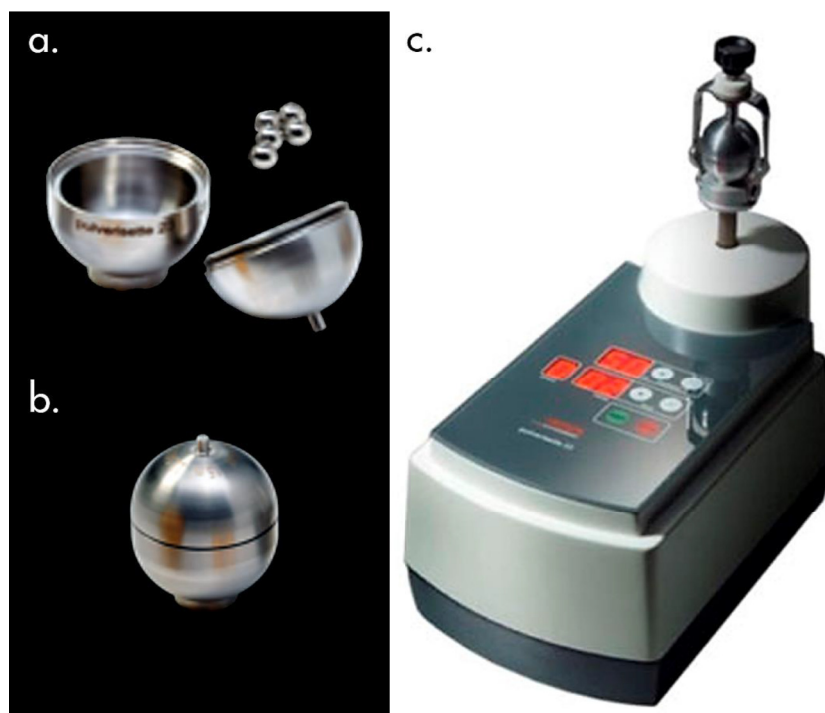


Figura 3.3. Molino de bolas. a. Recipiente de paredes esféricas de 10 ml y bolas de 10 mm de diámetro. b. Recipiente cerrado. c. Pulverissete 23 (Fritsch GmbH).

Este molino realiza movimientos oscilantes verticales a una velocidad ajustable de 900-3000 oscilaciones por minuto y una amplitud de movimiento de 9 mm y frecuencia de oscilación regulada de 15-50 Hz.

Se utilizó un recipiente con paredes interiores esféricas de 10 ml de acero inoxidable endurecido (hierro y cromo), con una capacidad útil de 1 ml; y cinco bolas de molienda del mismo material que el recipiente de 10 mm de diámetro. Las muestras fueron trituradas a través del impacto y fricción entre las bolas de molienda y la pared interior del recipiente.

3.3. PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES

La preparación de los especímenes se realizó en el laboratorio de Investigación de la Facultad de Odontología de la Universidad de Granada en oscuridad, para evitar la polimerización por efecto de la luz ambiental de los materiales.

El material se insertó en los moldes cilíndricos de forma secuencial, empezando por la base, rellenando posteriormente la parte central del molde y, por último, la parte superior (Figura 3.5) con la ayuda de una espátula y un condensador cilíndrico. Los moldes se sobreobturaron ligeramente con el material y, posteriormente, se extruyó el exceso aplicando una tira transparente de poliéster Mylar y presionando firmemente con un portaobjetos de vidrio. Se tuvo cuidado al introducir los materiales en el molde con el fin de minimizar la inclusión de aire.

Para evitar la inhibición del oxígeno y obtener una superficie lisa, se colocó una tira transparente de poliéster Mylar en la parte superior e inferior del molde. Se fotopolimerizó desde la parte superior (es decir, en contacto con la superficie del molde, profundidad de 0 mm) durante el tiempo especificado por el fabricante (Tabla 3.2.b), con la unidad de curado LED Bluephase 20i (Ivoclar Vivadent).

Previamente a los análisis, las muestras fueron revisadas y repetidas en el caso de aparecer defectos, grietas o burbujas. Posteriormente, todas las muestras se almacenaron en seco y oscuridad a 37°C, durante 24 horas después de la irradiación.

Se procesaron diez moldes de cada composite y se analizaron dos partes de cada uno de estos moldes: la parte superior correspondiente a los 0 mm; y la parte inferior de 4 mm de profundidad. También se analizaron cinco muestras de cada material sin polimerizar.

Se registraron tres espectros de cada parte del molde con cada una de las técnicas espectroscópicas.

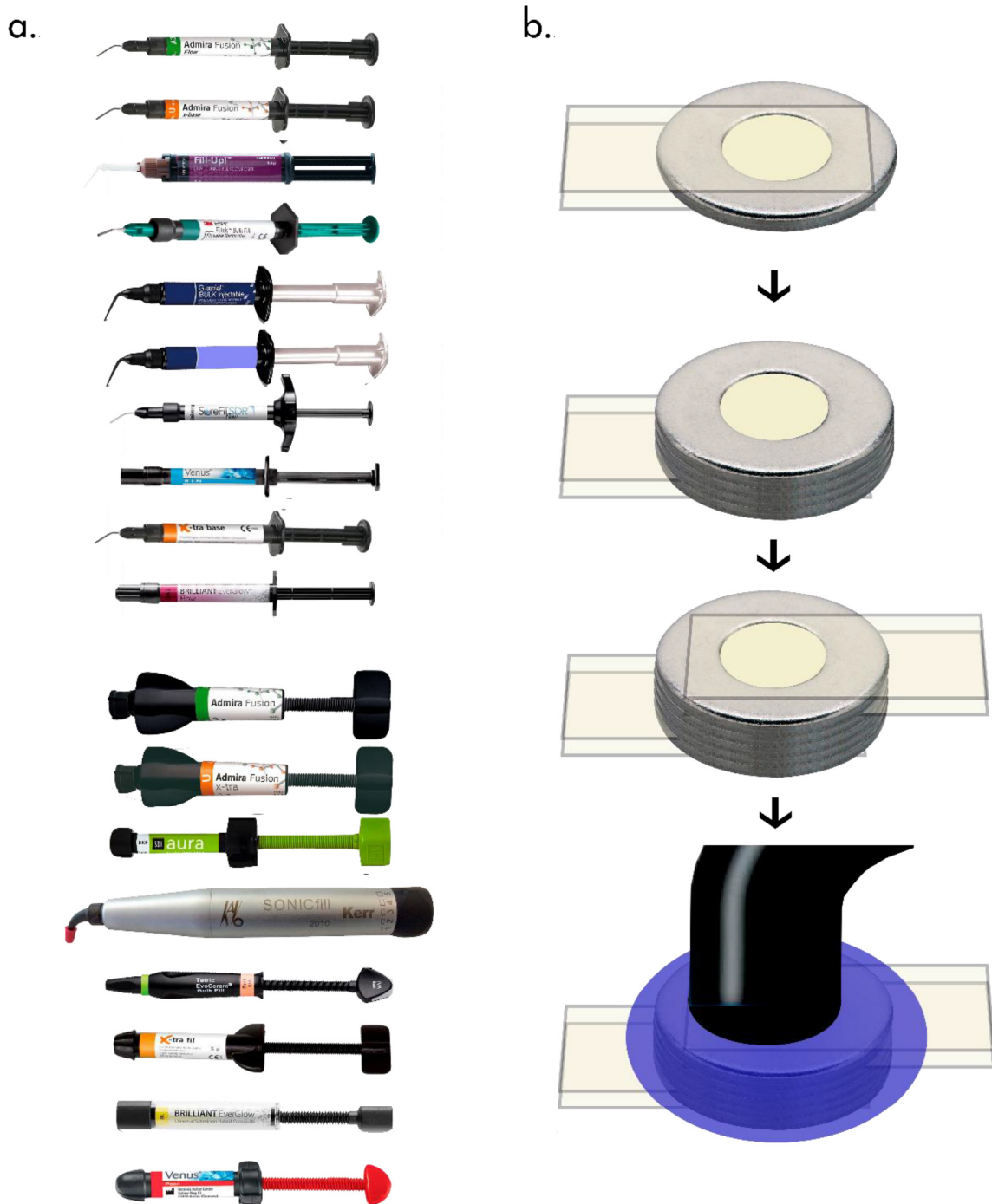


Figura 3.5. a. Composites utilizados en el estudio. b. Secuencia de colocación de los composites y polimerización.

3.4. ANÁLISIS IN VITRO

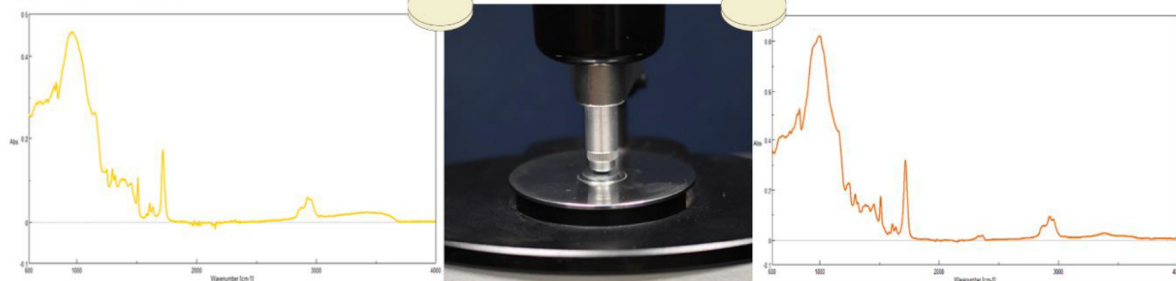
a. Desmolde



b. FT-Raman



c. ATR-FTIR



2 mg + 95 mg KBr

2 mg + 95 mg KBr

d. FTIR

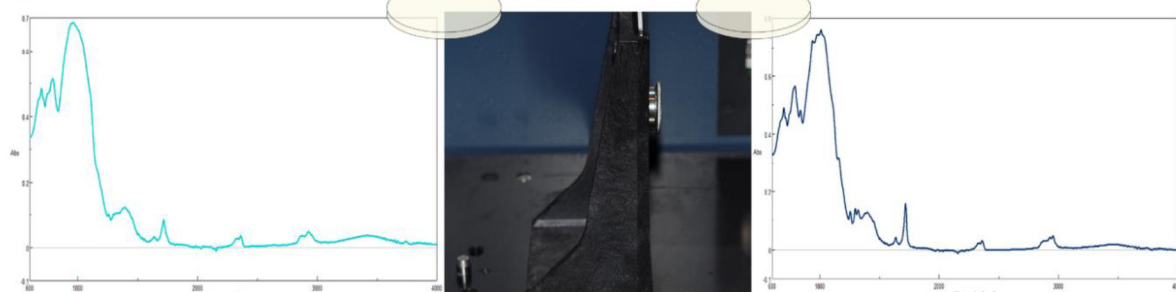


Figura 3.6. Secuencia de análisis de los especímenes.

Después de almacenarse en seco y a oscuras, a 37°C durante 24 horas, se desmoldaron y se obtuvieron las capas de los extremos del molde (0 y 4 mm). Estas capas se analizaron con ATR-FTIR y FT-Raman. Posteriormente, se pulverizaron y 2 mg del polvo obtenido fue mezclado con 95 mg de Bromuro potásico (KBr) para obtener discos bajo presión que se analizaron con FTIR (Figura 3.6).

3.4.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-RAMAN)

Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro Raman JASCO NRS-5100 (Jasco Inc. Maryland, EEUU) sobre una mesa antibalanceo, acoplado a un microscopio óptico Olympus y equipado con un detector de dispositivo acoplado a carga (CCD: 1024x256 píxeles) enfriado por un módulo de efecto Peltier (Figura 3.7).

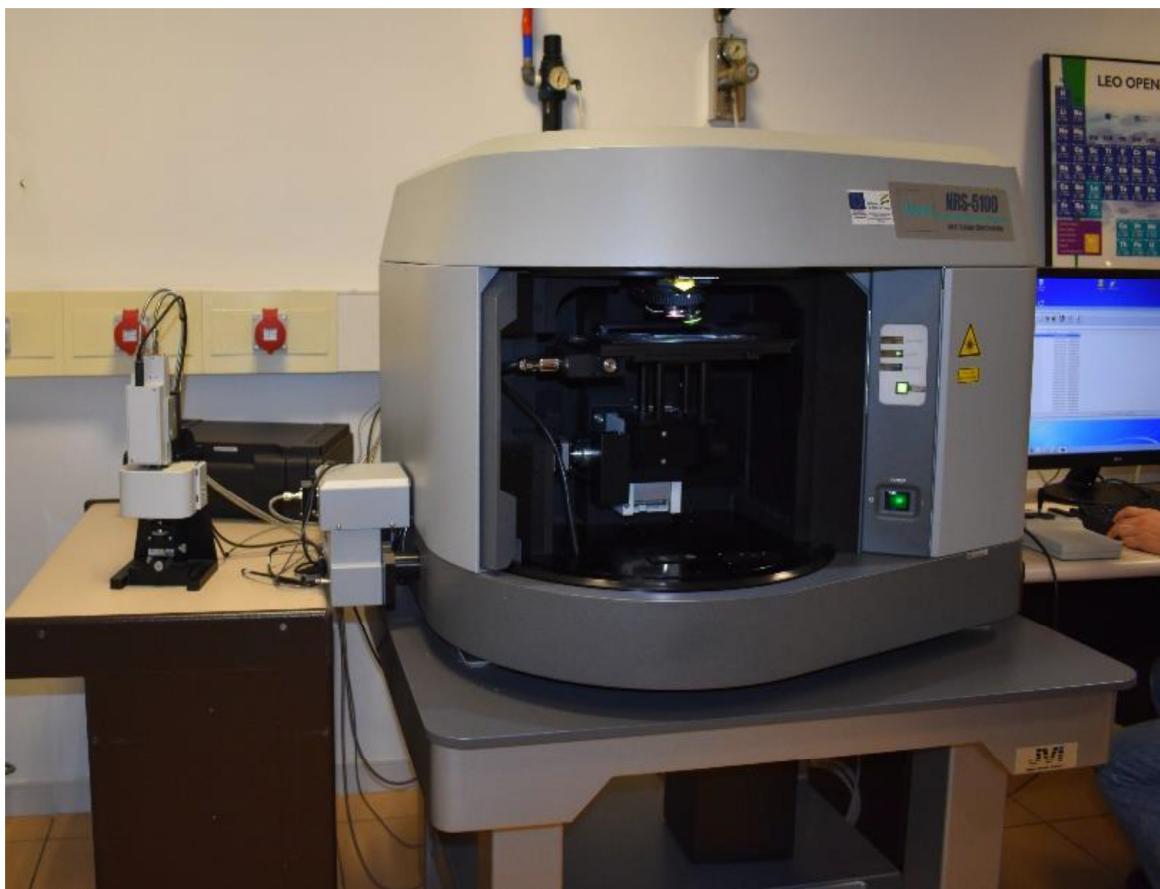


Figura 3.7. Espectrómetro Raman JASCO NRS-5100 (Jasco Inc.).

Los espectros FT-Raman se obtuvieron utilizando un láser de diodo rojo de 785 nm mantenido a 500 mW. Los espectros se adquirieron entre 1500-1750 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} , tiempo de exposición de 10 segundos con 10 acumulaciones.

El disco se colocó sobre un portamuestras y se realizaron 3 medidas por disco de composite. Las medidas fueron recogidas siguiendo el diámetro del disco, a 1, 2 y 3 mm del borde, adquiriendo así espectros de la parte central y partes más laterales del disco, y consiguiendo la máxima representatividad.

También se tomaron medidas del material sin polymerizar. Para ello, el material se depositó sobre un portamuestras con la ayuda de una espátula y se presionó con una tira transparente de poliéster Mylar para conseguir una superficie más plana y lisa y facilitar el enfoque y el registro de las medidas con el Raman.

3.4.2. REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (ATR-FTIR)

Las muestras se analizaron con el espectrómetro FTIR JASCO 6200 (Jasco Inc.) equipado con un accesorio ATR con punta de diamante (ATR Pro ONE. Jasco Inc.) (Figura 3.8). Todos los espectros fueron adquiridos entre 600 y 4000 cm^{-1} , con una resolución espectral de 1 cm^{-1} y tiempo de adquisición de 10 segundos con 10 acumulaciones.

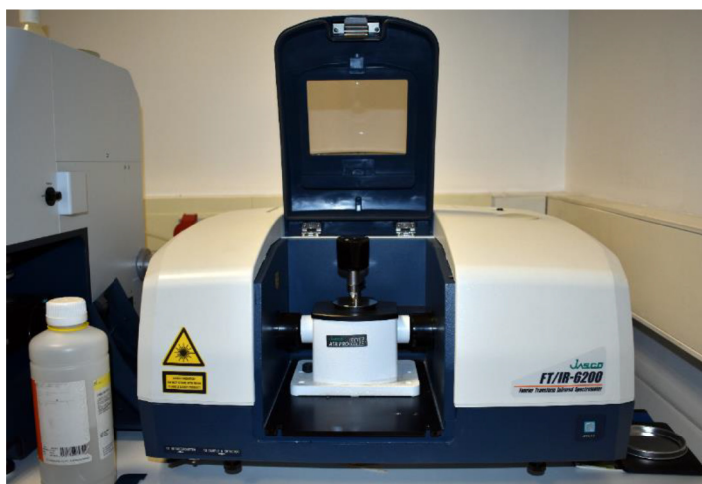


Figura 3.8. Espectrómetro FTIR JASCO 6200 con módulo ATR Pro ONE (Jasco Inc.).

Las muestras se colocaron cubriendo toda la superficie del cristal de diamante y se presionaron

para conseguir un mayor contacto. Se realizaron 3 medidas de cada disco cambiando de zona entre medidas. Cada 10 adquisiciones, el cristal se limpió con etanol absoluto (Panreac, Barcelona, España) y se realizó una corrección de fondo.

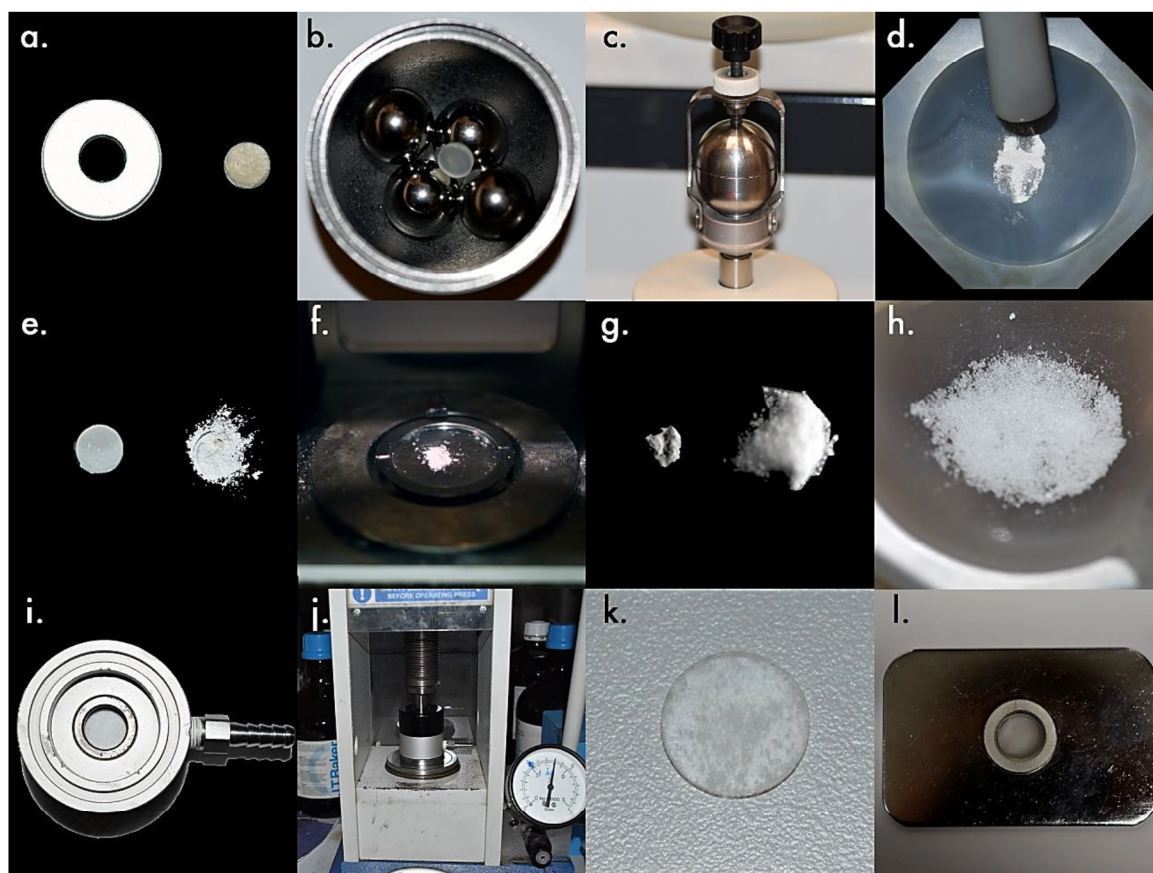


Figura 3.9. Proceso para la obtención de la pastilla de IR. **a.** Desmolde del disco de composite. **b.** Mortero de bolas con disco de composite. **c.** Molienda de la sección de composite en el molino de bolas. **d.** Homogeneización en mortero de ágata. **e.** Polvo procedente del disco de composite. **f.** Proceso de pesado del polvo en el plato de la balanza de precisión. **g:** 2 mg de composite (izq.) y 95 mg KBr (drcha.). **h.** Mezcla y homogeneización de ambos polvos. **i.** Molde para la preparación de la pastilla de infrarrojos. **j.** Prensa hidráulica durante la preparación de la pastilla. **k.** Pastilla de IR. **l.** Pastilla de IR en soporte para FTIR.

También se realizaron medidas del material sin polimerizar. Para ello, el material se depositó sobre el cristal con la ayuda de una espátula y se presionó con el émbolo del instrumento para conseguir el máximo contacto y adaptación. En estos casos, el cristal se limpió entre medida y

medida, para eliminar todo el depósito de material, con etanol absoluto y se realizó una corrección de fondo.

3.4.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Tras analizar las muestras con las técnicas anteriores, cada sección fue pulverizada con un minimolino de bolas Pulverisette 23 (Fristch GmbH) a 35 oscilaciones/s, durante 1 minuto (Figura 3.9.b y c) y posteriormente se homogeneizó con un mortero de ágata (Figura 3.9.d).

El polvo se recogió y se mezclaron 2 mg de cada sección con 95 mg de bromuro potásico (KBr) de grado FTIR y se prensaron al vacío a 9 toneladas métricas durante 10 minutos. También se realizaron pastillas del material sin polimerizar siguiendo el mismo protocolo, salvo



Figura 3.10. Espectrómetro FTIR JASCO 6200 (Jasco Inc.).

los controles de Fill-Up!™, que se prensaron durante 1 minuto debido a que su polimerización dual en 3 minutos hacía imposible analizar las muestras por medio de FTIR sin que la pastilla del material no polimerizado se mantuviera estable durante ese tiempo.

Todo el procedimiento se realizó en oscuridad.

Los datos espectrales de infrarrojos se recogieron con un espectrómetro FTIR JASCO 6200 (Jasco Inc.) con un soporte de transmisión acoplado. Los espectros se adquirieron en el modo de transmisión entre 600 y 4000 cm^{-1} , a una resolución de 1 cm^{-1} en 1024 escaneos. Se usó un disco de referencia (97 mg de KBr) para la corrección de fondo cada 10 adquisiciones de espectros.

3.5. ANÁLISIS ESPECTRAL

Se llevaron a cabo análisis espectrales para el cálculo del grado de conversión (GC) para todos los materiales a 0 y 4 mm de profundidad. El cálculo del GC de cada compuesto se realizó comparando el área y la amplitud/intensidad de los picos en los espectros derivados del material polimerizado y sin polimerizar.

Se utilizó una técnica estándar para estudiar todos los espectros en todas las pruebas. Para ello, se seleccionó una región de los espectros entre 1575 y 1660 cm^{-1} y se ajustó la línea base de esta región por medio de la segunda derivada dirigida por el software de análisis.

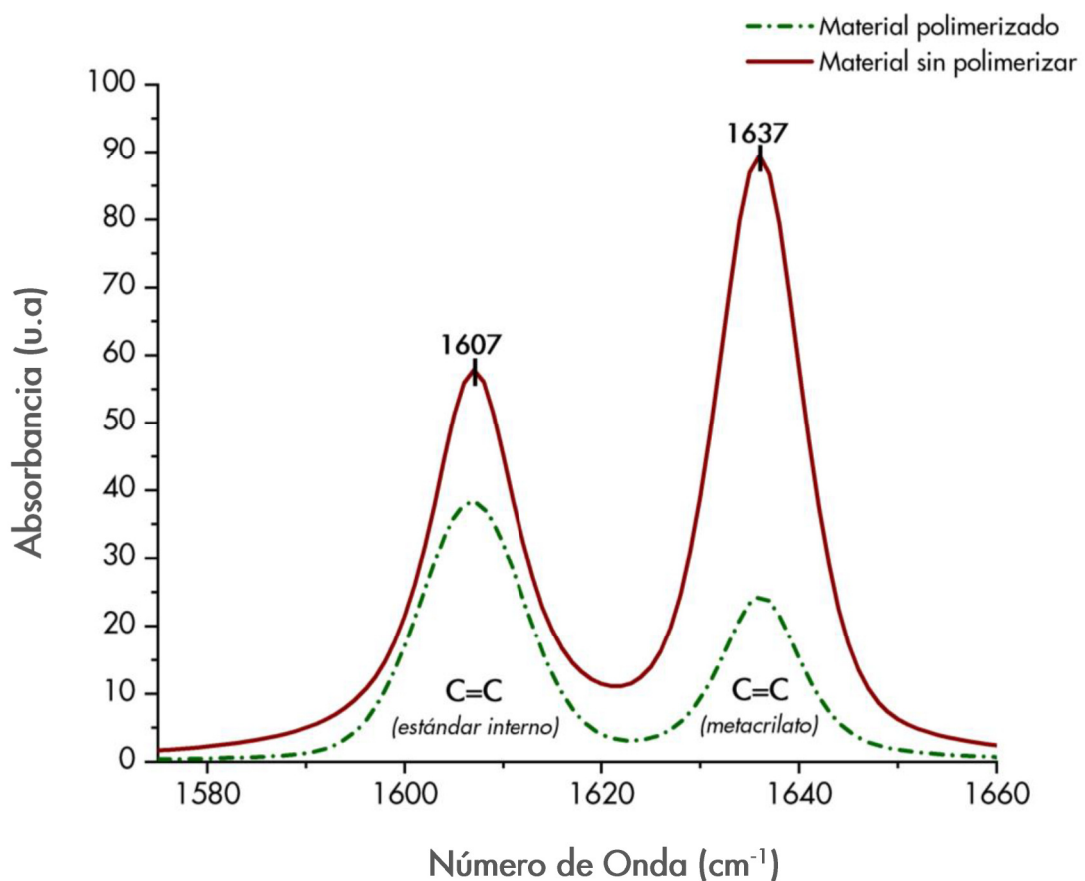


Figura 3.11. Picos seleccionados para el cálculo del grado de conversión. u.a: Unidades arbitrarias.

Se consideraron dos picos para el cálculo del GC (Figura 2): 1637 cm^{-1} (metacrilato, C=C) y 1607 cm^{-1} (doble enlace de carbono aromático, estándar interno, C=C) (Figura 3.11).

Para AFF, AFXB, AF y AFX, basados en tecnología ORMOCER®, se consideró el pico de referencia a 1584 cm^{-1} (C=C), propuesto por varios autores utilizando diferentes análisis espectroscópicos vibracionales (Halvorson *et al.* 2003). Para SDR el pico estándar se consideró a 1600 cm^{-1} de acuerdo a la bibliografía previa, debido a la ausencia de C=C aromáticos en su estructura (Alshali *et al.* 2013; Marovic *et al.* 2015; Yu *et al.* 2017).

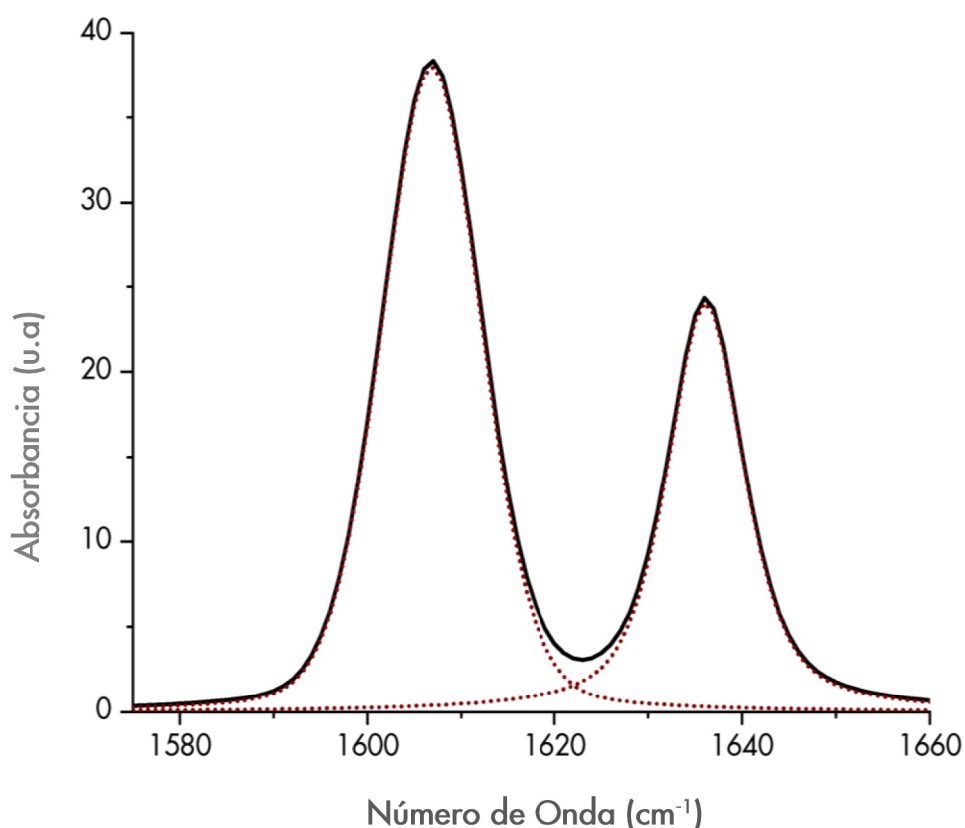


Figura 3.12. Ajuste de curvas para un espectro promedio de composites bulk-fill y composites convencionales. Se calcularon el área y la amplitud de los dos picos de referencia: 1607 cm^{-1} (doble enlace de carbono aromático, estándar interno, C=C) y 1637 cm^{-1} (metacrilato C=C). *u.a.*: Unidades arbitrarias.

El GC se calculó de la siguiente manera:

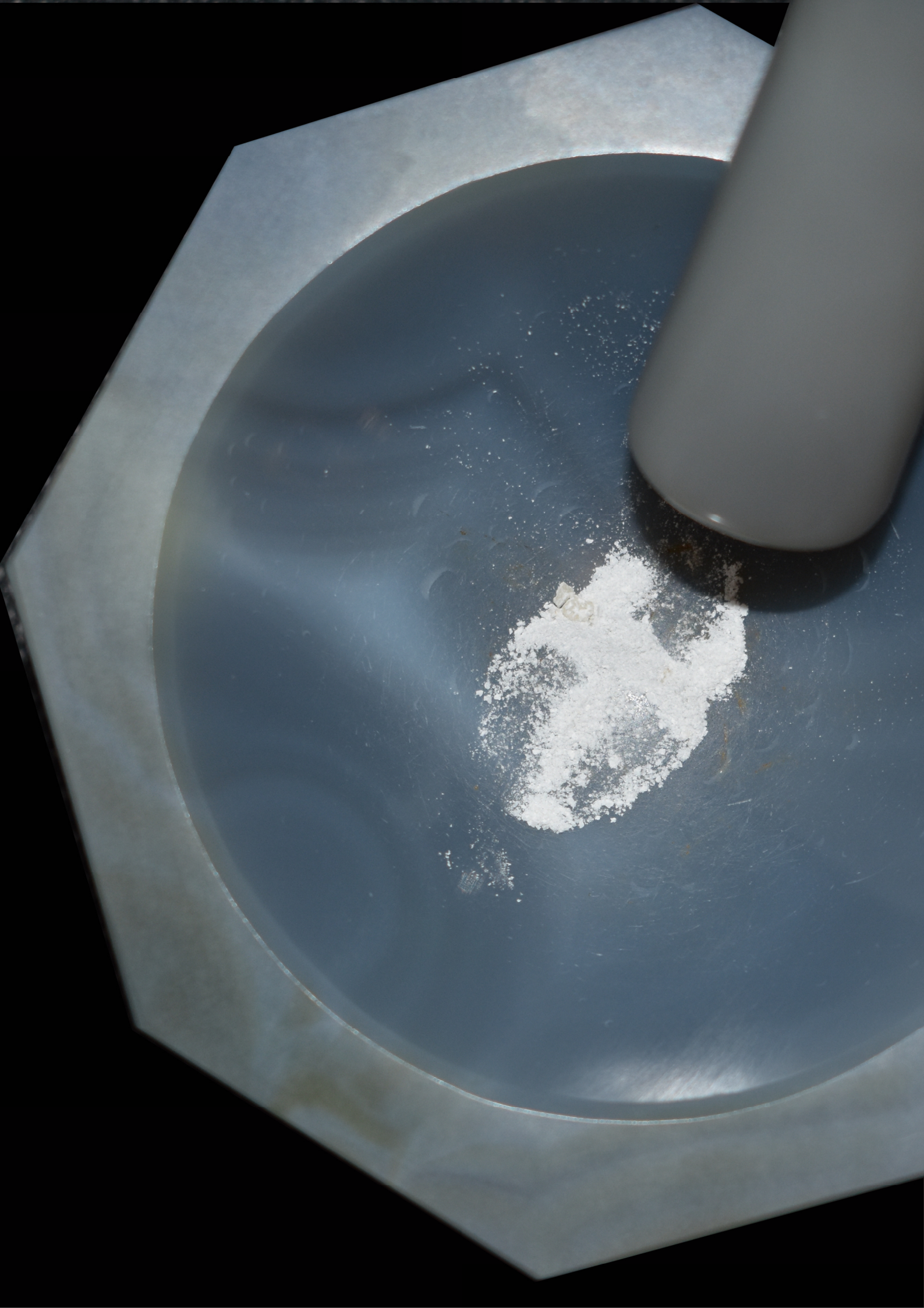
$$\% \text{ GC} = \left[1 - \frac{(1637 \text{ cm}^{-1} / 1607 \text{ cm}^{-1})_{\text{material polimerizado}}}{(1637 \text{ cm}^{-1} / 1607 \text{ cm}^{-1})_{\text{material sin polimerizado}}} \right] \times 100$$

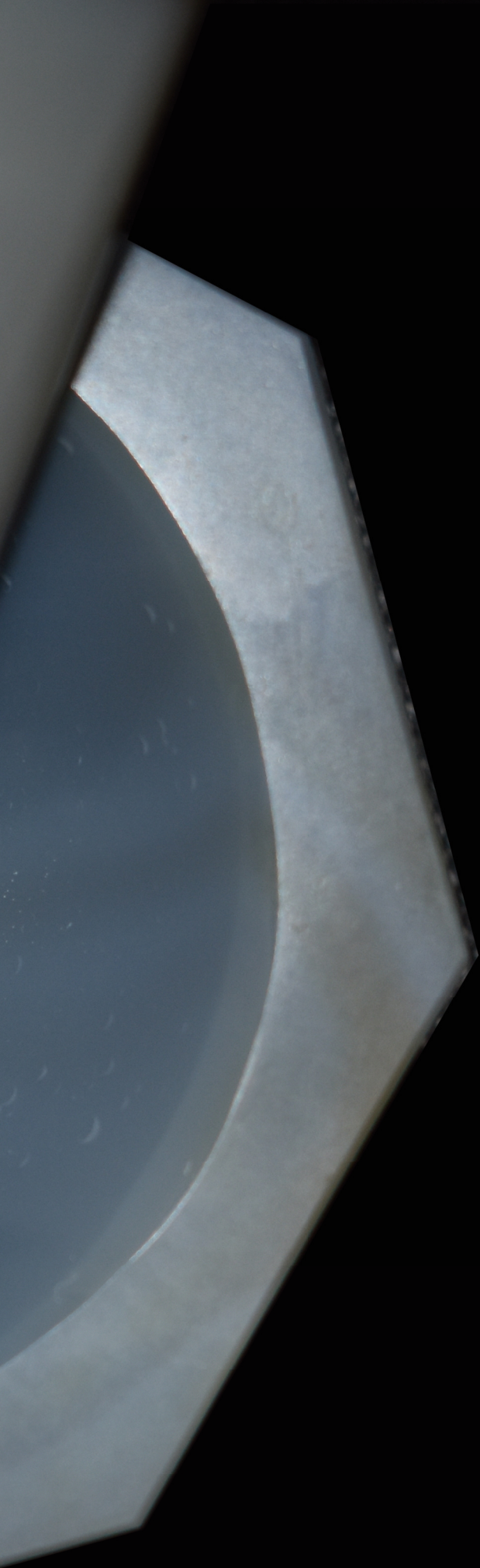
La superposición de picos y sus amplitudes/intensidades y áreas integradas se midieron utilizando el software de ajuste de curvas (Peakfit v4.12, Systat Software Inc, Chicago, EEUU).

El método de la segunda derivada se utilizó para resolver los cálculos dentro de la región de espectros (Figura 3.12). La amplitud y posición máximas se permitieron variar dentro del 5% y $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. El grado de suavizado se estableció en 10% (algoritmo Savitzky-Golay) y se utilizó una función mixta Gaussiana-Lorentziana.

3.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se calcularon las medias y desviaciones estándar para cada uno de los parámetros analizados. La distribución normal de los datos de todas las variables fue comprobada mediante el test de Shapiro-Wilk. Como la mayoría de los datos siguieron una distribución normal, las comparaciones por parejas (0 y 4 mm; Área y Amplitud) entre los especímenes se realizaron con el test T-Student. En el caso de las variables con más de una categoría (Técnicas espectroscópicas y materiales) se utilizó el análisis de la varianza (ANOVA) de un factor. También se analizaron interacciones entre factores y se correlacionaron variables mediante el test de Pearson. Se estableció un nivel de significación de $p < 0,05$. Para el análisis estadístico se utilizaron los softwares estadísticos "Statistical Package for the Social Sciences 22" (SPSS, SPSS Inc, Chicago, EEUU) y OriginPro (OriginLab Corporation).





Resultados

4

Capítulo 4

Resultados

4.1. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

La Tabla 4.1 y 4.2 resume el grado de conversión (GC) medido mediante FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR en la superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad, respectivamente, para los composites analizados.

En el test de correlación entre pruebas, considerando el conjunto de los datos obtenidos, ATR-FTIR logró los valores más altos, siendo estadísticamente significativo al compararlo con las otras técnicas. Las medias fueron un 5,98% mayores que las de FT-Raman ($p < 0,001$) y un 10,70% mayores que las de FTIR ($p < 0,001$). FT-Raman también obtuvo resultados significativamente mayores que FTIR, siendo la diferencia entre medias del 4,72% ($p < 0,001$).

4.1.1. COMPARACIÓN EN SUPERFICIE

En superficie, ATR-FTIR obtuvo los valores más elevados de GC siendo un 10,65% mayores que FTIR y un 2,28% mayores que FT-Raman. Además, FT-Raman también obtuvo valores un 5,37% mayores que FTIR. Todas estas diferencias fueron estadísticamente significativas ($p < 0,001$).

Al estudiar las distintas opciones de procesamiento de los espectros (estudio del área y de la amplitud), en superficie, tanto en la relación de las áreas integradas como la amplitud de los picos de referencia, los valores de GC siguieron la misma tendencia: ATR-FTIR obtuvo valores significativamente mayores que FT-Raman y que FTIR; y FT-Raman que FTIR (Tabla 4.1).

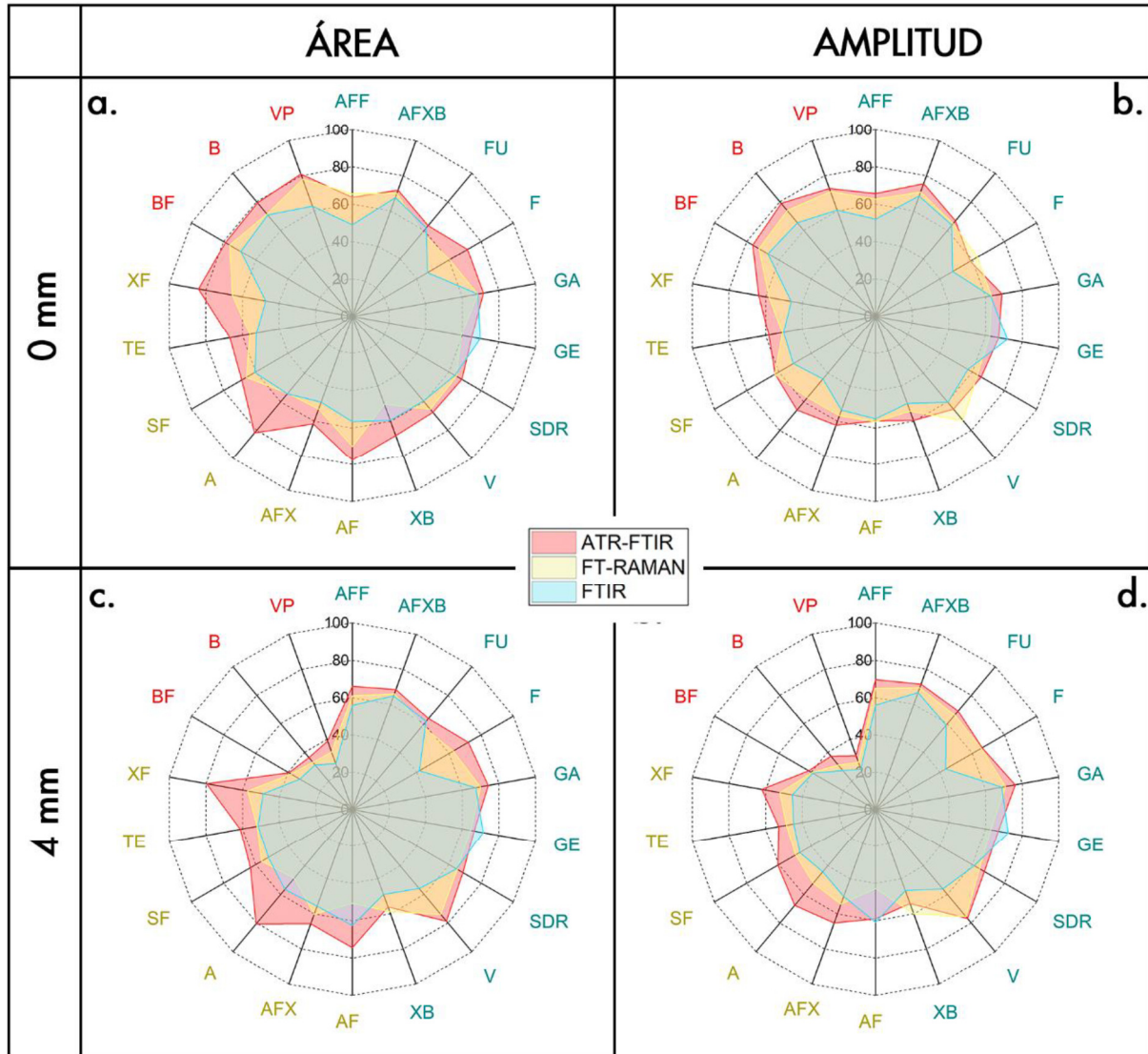


Figura 4.1. Mapas de superposición de GC obtenidos en las distintas pruebas en superficie (0 mm) (a y b) y a 4 mm (c y d) para el estudio de los espectros a través de las áreas integradas (a y c) o las amplitudes (b y d). Composites bulk-fill fluidos con letras en azul: **AFF:** Admira Fusion Flow; **AFXB:** Admira Fusion x-base; **FU:** Fill-Up!™; **F:** Filtek™ Bulk Fill Flowable; **GA:** G-ænial BULK Injectable; **GE:** everX Flow™ Bulk; **SDR:** Surefil® SDR® Flow+; **V:** Venus® Bulk Fill; **XB:** Xtra-Base. Composites bulk-fill moldeables con letras en color dorado: **AF:** Admira Fusion; **AFX:** Admira fusión x-tra; **A:** Aura Bulk Fill; **SF:** SonicFill™ 2; **TE:** Tetric Evoceram® Bulk Fill; **XF:** Xtra-Fill. Composites convencionales con letras rojas: **BF:** Brilliant Everglow™ Flow; **B:** Brilliant Everglow™; **VP:** Venus® Pearl.

4.1.1.1. Comparación de GC calculado a través de áreas en superficie del composite

En superficie, cuando se usó la relación de las áreas integradas para determinar el GC a las 24 horas después de la polimerización, ATR-FTIR obtuvo porcentajes de conversión más altos que los otros métodos de espectroscopía vibratoria (un 12,27% y un 7,64% mayores que FT-Raman y FTIR respectivamente ($p < 0,001$)).

Al considerar el tipo de composite, los composites bulk-fill y los composites convencionales, siguieron la tendencia anterior, ATR-FTIR obtuvo valores significativamente mayores que FT-Raman (Bulk-fill: 8,28%, $p < 0,001$; Convencionales: 4,43%, $p = 0,004$) y que FTIR (Bulk-fill: 12,31%, Convencionales: 12,08%, $p < 0,001$ en ambos casos), aunque los resultados para cada compuesto fueron muy variables (Figura 4.1.a).

Considerando que "=" significa "no significativo", y "<" ">" significa "significativamente más bajo" y "significativamente más alto", respectivamente.

A 0 mm de profundidad para los composites bulk-fill fluidos, ATR-FTIR mostró valores significativamente mayores que el resto de pruebas: un 5,36% mayores que FT-Raman y un 7,17% mayores que FTIR ($p < 0,001$), sin embargo, FT-Raman no obtuvo resultados significativamente mayores que FTIR ($p = 0,356$).

Los valores de GC obtenidos por áreas integradas de AFXB, FU, GA, y SDR fueron ATR-FTIR = FT-Raman = FTIR; aunque en todos los casos, ATR-FTIR obtuvo valores mayores que el resto de pruebas, estas diferencias no fueron estadísticamente significativas en ninguna comparación. El GC de F fue ATR-FTIR > FT-Raman > FTIR ($p < 0,002$ en todas las comparaciones); mientras que el de AFF fue ATR-FTIR = FT-Raman > FTIR ($p = 0,765$; $p < 0,001$).

Un resultado a destacar fue el obtenido por GE, para el que FTIR obtuvo valores significativamente mayores que FT-Raman ($p = 0,001$), sin embargo, ATR-FTIR obtuvo valores intermedios, no existiendo diferencias estadísticamente significativas con los otros métodos ($p = 0,072$ y $p = 0,178$). Los resultados de XB fueron ATR-FTIR = FTIR > FT-Raman ($p = 0,036$ y

$p < 0,001$). En el caso de V, ATR-FTIR obtuvo valores significativamente mayores que FTIR ($p = 0,017$) y FT-Raman obtuvo valores intermedios, no existiendo diferencias estadísticamente significativas con los otros métodos.

Para los composites bulk-fill moldeables, ATR-FTIR mostró valores significativamente mayores que el resto de pruebas: un 12,66% mayores que FT-Raman y un 20,01% mayores que FTIR ($p < 0,001$). FT-Raman también obtuvo resultados significativamente mayores que FTIR ($p < 0,001$).

Los valores de GC obtenidos por áreas integradas con ATR-FTIR fueron mayores para todos los composites, sin embargo, no siempre mostraron diferencias estadísticamente significativas comparado con el resto de pruebas.

En el caso de AF y XF fueron ATR-FTIR > FT-Raman > FTIR ($p < 0,004$). Para A y TE, ATR-FTIR también obtuvo resultados significativamente mayores que las otras dos técnicas ($p < 0,022$); sin embargo, FT-Raman y FTIR no mostraron diferencias significativas entre ellos ($p = 0,995$ en el caso de A y $p = 0,061$ para TE). AFX y SF siguieron la misma tendencia, obteniendo un GC significativamente más alto con ATR-FTIR que con FTIR ($p < 0,027$) y FT-Raman obtuvo valores intermedios, no existiendo diferencias estadísticamente significativas con los otros métodos.

En el caso de los composites convencionales, BF y VP obtuvieron un grado de conversión ATR-FTIR = FT-Raman > FTIR. B mostró valores significativamente menores con FTIR comparado con ATR-FTIR ($p = 0,001$) y con FT-Raman ($p = 0,002$), pero no hubo diferencias estadísticamente significativas entre ATR-FTIR y FT-Raman ($p = 0,941$).

4.1.1.2. Comparación del GC calculado a través de amplitudes en superficie del composite

Cuando se consideró la relación entre la amplitud de los picos de referencia (Tabla 4.1), ATR-FTIR volvió a obtener un GC más alto que los otros métodos de espectroscopía vibratoria, pero hubo menores diferencias entre pruebas que las encontradas al analizar áreas.

ATR-FTIR obtuvo resultados un 9,04% mayores que FT-Raman ($p < 0,001$) y un 2,93% que FTIR ($p = 0,022$), frente al 12,27% y al 4,63% de diferencia encontrados al estudiar áreas y comentados en el apartado anterior.

Al separar los análisis por tipo de composite, los composites bulk-fill siguieron la tendencia anterior y ATR-FTIR obtuvo resultados significativamente mayores que FT-Raman y que FTIR; y FT-Raman mayores que FTIR, siendo, en resumen: ATR-FTIR > FT-Raman > FTIR ($p < 0,03$). Sin embargo, al estudiar los composites convencionales, aunque ATR-FTIR obtuvo los mayores resultados (3,47% mayores que FT-Raman y 8,28% que FTIR), esta diferencia no fue estadísticamente significativa al compararlo con FT-Raman ($p = 0,485$) pero sí con FTIR ($p = 0,001$), y entre éstos se mantuvieron las diferencias estadísticamente significativas ($p = 0,020$) (ATR-FTIR = FT-Raman > FTIR). Como al estudiar áreas, los valores de GC dependen en gran medida del material estudiado (**Figura 3.b**).

En superficie, al estudiar el grado de conversión a través de las amplitudes de los picos, para los composites bulk-fill fluidos, ATR-FTIR mostró valores mayores que FT-Raman, pero las diferencias no fueron estadísticamente significativas ($p = 0,361$), sin embargo, ambas pruebas obtuvieron valores significativamente más altos que FTIR (ATR-FTIR un 6,56% mayores ($p < 0,001$) y FT-Raman un 4,80% ($p = 0,001$)).

Los valores de GC obtenidos al estudiar el grado de conversión a través de la relación entre sus amplitudes de AFF, GA y XB fue mayor cuando se estudió con ATR-FTIR, pero estas diferencias no fueron estadísticamente significativas respecto a FT-Raman. FT-Raman obtuvo valores intermedios, no mostrando diferencias respecto al resto de pruebas, en cambio, ATR-FTIR sí obtuvo valores significativamente mayores que FTIR en los tres composites.

	%GRADO DE CONVERSIÓN-ÁREA			%GRADO DE CONVERSIÓN-AMPLITUD		
	FT-RAMAN	ATR-FTIR	FTIR	FT-RAMAN	ATR-FTIR	FTIR
COMPOSITES BULK-FILL FLUIDOS						
AFF	65,55 (6,20) ^A	63,56 (7,52) ^A	48,92 (3,73) ^B	62,66 (2,37) ^{A,B}	65,65 (15,34) ^A	51,96 (3,26) ^B
AFXB	69,96 (5,73) ^A	71,84 (5,00) ^A	67,56 (7,56) ^A	70,80 (3,77) ^A	75,50 (8,51) ^A	68,44 (3,28) ^A
FU	58,47 (7,68) ^A	63,37 (7,34) ^A	61,79 (5,72) ^A	64,77 (2,93) ^A	66,78 (1,33) ^A	63,69 (7,43) ^A
F	60,36 (1,68) ^A	71,55 (6,56) ^B	46,64 (7,97) ^C	63,14 (1,60) ^A	58,77 (6,36) ^A	47,80 (3,77) ^B
GA	68,52 (9,85) ^A	71,54 (4,00) ^A	68,75 (5,23) ^A	63,22 (7,63) ^{A,B}	68,97 (3,11) ^A	62,84 (3,31) ^B
GE	59,49 (5,36) ^A	65,26 (5,07) ^{A,B}	69,83 (5,37) ^B	62,21 (9,87) ^A	67,18 (5,97) ^A	71,92 (4,72) ^A
SDR	64,61 (6,56) ^A	67,97 (3,37) ^A	63,66 (6,52) ^A	63,17 (3,54) ^A	65,58 (4,27) ^A	57,21 (5,20) ^B
V	65,22 (2,82) ^{A,B}	67,37 (7,78) ^A	59,46 (5,07) ^B	73,01 (2,02) ^A	65,16 (7,27) ^B	60,41 (3,87) ^B
XB	50,27 (8,26) ^A	68,20 (6,30) ^B	59,55 (7,63) ^B	54,35 (3,08) ^{A,B}	59,51 (4,21) ^A	49,83 (6,28) ^B
COMPOSITES BULK-FILL MOLDEABLES/COMPACTABLES						
AF	69,92 (5,25) ^A	77,55 (6,27) ^B	56,61 (6,19) ^C	56,56 (10,39) ^A	56,15 (9,43) ^A	55,11 (7,41) ^A
AFX	53,12 (6,96) ^{A,B}	61,48 (5,97) ^A	49,16 (8,52) ^B	56,82 (6,86) ^{A,B}	62,30 (6,24) ^A	53,61 (7,44) ^B
A	54,04 (7,32) ^A	81,80 (5,27) ^B	54,33 (7,02) ^A	57,07 (6,84) ^A	65,70 (10,81) ^A	43,96 (3,17) ^B
SF	65,83 (7,64) ^{A,B}	68,60 (2,82) ^A	60,53 (6,84) ^B	62,57 (5,74) ^A	62,29 (9,04) ^A	51,03 (6,74) ^B
TE	55,95 (8,49) ^A	66,89 (9,60) ^B	52,36 (5,66) ^A	50,79 (3,80) ^A	58,18 (8,04) ^B	50,20 (2,80) ^A
XF	65,58 (5,72) ^A	84,08 (3,23) ^B	47,32 (9,17) ^C	58,13 (3,87) ^A	63,76 (4,23) ^A	46,05 (6,97) ^B
COMPOSITES CONVENCIONALES FLUIDOS						
BF	76,16 (4,29) ^A	78,77 (4,13) ^A	69,21 (3,08) ^B	72,39 (4,52) ^A	76,24 (2,42) ^B	66,79 (2,18) ^C
COMPOSITES CONVENCIONALES COMPACTOS MOLDEABLES						
B	71,50 (4,17) ^A	79,26 (0,71) ^B	70,83 (6,01) ^A	72,80 (3,94) ^A	78,83 (1,45) ^A	65,25 (2,03) ^B
VP	78,00 (5,41) ^A	80,95 (2,59) ^A	62,69 (5,4) ^B	71,03 (2,16) ^A	72,67 (3,70) ^A	60,43 (4,25) ^B

Tabla 4.1. Grado de conversión (media (desviación estándar)) obtenidos para área relativa o amplitud por FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR en superficie (0 mm).

Leído por filas, dentro del mismo modo de procesamiento del espectro (áreas o amplitudes), letras diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas.

El GC de AFXB y FU también fue mayor cuando se estudiaron los composites con ATR-FTIR, seguido de FT-Raman y FTIR, sin embargo, no hubo diferencias estadísticamente significativas en ninguna de las comparaciones. GE, como al estudiar áreas, destacó por ser el único composite en el que FTIR obtuvo valores mayores que el resto de pruebas, aunque en este caso, no hubo diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,230$ en todas las comparaciones). El GC de F y SDR fue ATR-FTIR=FT-Raman>FTIR; mientras que los V obtuvo valores significativamente más altos al analizarlo con FT-Raman respecto a ATR-FTIR ($p = 0,006$) y a FTIR ($p < 0,001$).

Para los composites bulk-fill moldeables, ATR-FTIR mostró valores significativamente mayores comparados con el resto de pruebas, aunque no hubo tanta diferencia como la encontrada al analizar áreas: un 4,41% mayores que FT-Raman y un 11,41% mayores que FTIR ($p < 0,001$). FT-Raman también obtuvo resultados significativamente mayores que FTIR ($p = 0,008$).

Los valores de GC obtenidos por amplitudes con ATR-FTIR fueron mayores para casi todos los composites, a excepción de AF y SF, que obtuvieron los valores más altos con FT-Raman; sin embargo, sólo en el caso de TE hubo diferencias estadísticamente significativas entre ATR-FTIR y FT-Raman. AF obtuvo resultados similares con las tres técnicas espectroscópicas, entre 55,11 y 56,56%, sin mostrar diferencias significativas ($p > 0,995$).

En el caso de A y XF, los resultados fueron ATR-FTIR=FT-Raman>FTIR. El GC de AFX fue significativamente más alto con ATR-FTIR que FTIR ($p < 0,033$) y FT-Raman obtuvo valores intermedios, no existiendo diferencias estadísticamente significativas con las otras técnicas.

En el caso de los composites convencionales, los porcentajes de GC son más altos que los alcanzados por el resto de composites bulk-fill, y ATR-FTIR fue la técnica con la que se obtuvieron resultados más altos en los tres casos, sin embargo, cada uno mostró un comportamiento distinto entre pruebas. Para BF, ATR-FTIR> FT-Raman> FTIR ($p < 0,046$ en todos los casos); en cambio, para los composites convencionales moldeables, B y VP, el grado de conversión fue ATR-FTIR=FT-Raman>FTIR.

4.1.2. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD

A los 4 mm de profundidad, ATR-FTIR obtuvo los mayores porcentajes de grado de conversión siendo un 10,74% mayor que FTIR y un 6,68% mayor que FT-Raman. FT-Raman también obtuvo valores un 4,06% mayores que FTIR. Todas estas diferencias fueron estadísticamente significativas ($p < 0,001$).

Al estudiar los distintos métodos de procesamiento de los espectros (área o amplitud), en profundidad, la relación de las áreas integradas siguió la misma tendencia que en superficie: ATR-FTIR obtuvo valores significativamente mayores que FT-Raman y que FTIR ($p < 0,001$), sin embargo, no hubo diferencias estadísticamente significativas entre FT-Raman y FTIR ($p = 0,075$). Al estudiar la amplitud de los picos de referencia, ATR-FTIR obtuvo valores un 5,37% más altos que FT-Raman y un 10,12% más que FTIR, siendo $ATR-FTIR > FT-Raman > FTIR$ ($p < 0,01$) (Tabla 4.2).

4.1.2.1. Comparación de GC calculado a través de áreas en profundidad

A los 4 mm de profundidad, cuando se usó la relación de las áreas integradas para determinar el grado de conversión, ATR-FTIR obtuvo porcentajes de conversión más altos que los otros métodos espectroscópicos, un 11,36% y un 7,99% mayores que FT-Raman y FTIR respectivamente ($p < 0,001$). Sin embargo, aunque FT-Raman obtuvo valores un 3,37% mayores que FTIR, esta diferencia no fue estadísticamente significativa ($p = 0,075$).

Al considerar el tipo de material, en los composites bulk-fill, ATR-FTIR obtuvo valores significativamente mayores que FT-Raman (8,87%, $p < 0,001$) y que FTIR (11,98%, $p < 0,001$). FT-Raman también obtuvo valores un 3,15% mayores que FTIR ($p = 0,018$). En cambio, en los composites convencionales, ATR-FTIR obtuvo valores significativamente mayores que FTIR (8,27%, $p < 0,001$), pero no que FT-Raman ($p = 0,207$), que tampoco mostró diferencias

estadísticamente significativas con FTIR ($p=0,072$). Además, los resultados para cada material fueron muy variables (Figura 4.1.c).

A 4 mm de profundidad para los composites bulk-fill fluidos, ATR-FTIR mostró valores significativamente mayores que el resto de pruebas: un 3,75% mayores que FT-Raman y un 9,10% mayores que FTIR ($p=0,021$ y $p<0,001$ respectivamente). FT-Raman también obtuvo resultados significativamente mayores que FTIR ($p<0,001$).

Los valores de GC obtenidos por áreas integradas de AFXB, FU y SDR fueron ATR-FTIR=FT-Raman=FTIR; aunque en todos los casos, ATR-FTIR obtuvo valores mayores que el resto de pruebas, estas diferencias no fueron estadísticamente significativas en ningún caso. Para AFXB y SDR, FT-Raman obtuvo el segundo valor más alto de GC, sin embargo, para FU fue FTIR.

El GC de F fue ATR-FTIR>FT-Raman>FTIR ($p<0,003$ en todas las comparaciones) como sucedía en superficie. También siguiendo la misma tendencia que en superficie, GE obtuvo un GC significativamente mayor con FTIR en comparación con el obtenido por FT-Raman ($p=0,008$), sin embargo, ATR-FTIR logró valores intermedios, no existiendo diferencias estadísticamente significativas con los otros métodos ($p=0,648$ y $p=0,058$).

Para XB y V, FT-Raman y ATR-FTIR no mostraron diferencias estadísticamente significativas en la medición de GC, sin embargo, los resultados de XB fueron FT-Raman=ATR-FTIR>FTIR ($p=0,003$ y $p=0,03$) y para V fueron ATR-FTIR=FT-Raman>FTIR ($p<0,001$ en ambos casos). AFF y GA siguieron la misma tendencia: ATR-FTIR obtuvo valores significativamente mayores que FTIR ($p<0,03$) y FT-Raman obtuvo valores intermedios, no existiendo diferencias estadísticamente significativas con las otras técnicas.

Para los composites bulk-fill moldeables, ATR-FTIR mostró valores significativamente mayores que el resto de pruebas: un 16,56% mayores que FT-Raman y un 16,30% mayores que FTIR ($p<0,001$). FT-Raman no obtuvo resultados significativamente mayores que FTIR ($p<0,987$).

Los valores de GC obtenidos por áreas integradas con ATR-FTIR fueron mayores para todos los composites, sin embargo, no siempre mostraron diferencias estadísticamente significativas. A pesar de eso, la mayoría de materiales siguió la misma tendencia que en superficie.

En el caso de AF y XF, el valor de GC fue ATR-FTIR>FT-Raman>FTIR ($p<0,033$), como en superficie. Para A y TE, ATR-FTIR también obtuvo resultados significativamente mayores que las otras dos técnicas ($p<0,001$ en todos los casos); sin embargo, FT-Raman y FTIR no mostraron diferencias significativas entre ellos ($p=0,300$ en el caso de A; y $p=0,968$ para TE). AFX y SF siguieron la misma tendencia, obteniendo un GC significativamente más alto con ATR-FTIR que FTIR ($p<0,042$) y FT-Raman obtuvo valores intermedios, no existiendo diferencias estadísticamente significativas con las otras técnicas.

En el caso de los composites convencionales, BF y B obtuvieron un grado de conversión ATR-FTIR=FT-Raman=FTIR. VP mostró valores significativamente menores con FTIR comparado con ATR-FTIR ($p=0,026$), pero no hubo diferencias estadísticamente significativas entre FT-Raman y ATR-FTIR ($p=0,393$), ni FT-Raman y FTIR ($p=0,321$).

4.1.2.2. Comparación de GC calculado a través de amplitudes en profundidad

Cuando se consideró la relación entre la amplitud de los picos de referencia (Tabla 4.2), ATR-FTIR volvió a obtener un mayor grado de conversión, en comparación con los otros métodos de espectroscopía vibracional utilizados. Sin embargo, hubo menores diferencias entre pruebas que las encontradas al analizar áreas. ATR-FTIR obtuvo resultados un 5,37% mayores que FT-Raman ($p=0,002$) y un 10,12% que FTIR ($p<0,001$).

Al separar los análisis por tipo de composite, los bulk-fill siguieron la tendencia anterior y ATR-FTIR obtuvo resultados significativamente mayores que FT-Raman y que FTIR; y FT-Raman mayores que FTIR, siendo, en resumen: ATR-FTIR>FT-Raman>FTIR ($p<0,001$ en todos los casos). Sin embargo, como sucedía en superficie, al estudiar los composites convencionales,

aunque ATR-FTIR obtuvo los mayores resultados (3,98% mayores que FT-Raman y 6,69% que FTIR), esta diferencia no fue estadísticamente significativa al compararlo con FT-Raman ($p=0,255$) pero si con FTIR ($p=0,024$), y entre éstos no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas ($p=0,527$). Como al estudiar áreas, los valores de GC dependen en gran medida del material estudiado (Figura 4.1.d)

En profundidad, al estudiar el grado de conversión a través de las amplitudes de los picos, para los composites bulk-fill fluidos, ATR-FTIR mostró valores mayores que FT-Raman y que FTIR, existiendo diferencias estadísticamente significativas entre todas las técnicas (ATR-FTIR un 5,65% mayores que FT-Raman y un 10,80% mayores que FTIR ($p<0,001$) y FT-Raman un 5,15% mayores que FTIR ($p<0,001$)).

Los valores de GC obtenidos al estudiar el grado de conversión a través de la relación entre sus amplitudes, en profundidad, del material SDR fueron mayores cuando se estudió con ATR-FTIR, pero estas diferencias no fueron estadísticamente significativas respecto a FT-Raman ni FTIR. Para AFF y GA, ATR-FTIR obtuvo los mayores valores, siendo estos significativamente mayores que FTIR; FT-Raman obtuvo valores intermedios, no mostrando diferencias respecto al resto de pruebas, en cambio, ATR-FTIR sí obtuvo valores significativamente mayores que FTIR en los dos composites.

El GC de AFXB, FU, F y V también fue mayor cuando se estudiaron los composites con ATR-FTIR, seguido de FT-Raman y FTIR, sin embargo, no hubo diferencias estadísticamente significativas respecto a FT-Raman. Ambas pruebas mostraron resultados estadísticamente mayores que FTIR.

GE, como al estudiar áreas, destacó por ser el único composite en el que FTIR obtuvo valores significativamente mayores que el resto de pruebas ($p>0,009$ en todas las comparaciones). El GC de XB fue FT-Raman>ATR-FTIR>FTIR ($p<0,003$ en todos los casos).

	%GRADO DE CONVERSIÓN-ÁREA			%GRADO DE CONERSIÓN-AMPLITUD		
	FT-RAMAN	ATR-FTIR	FTIR	FT-RAMAN	ATR-FTIR	FTIR
COMPOSITES BULK-FILL FLUIDOS						
AFF	60,99 (5,55) ^{A,B}	66,09 (9,33) ^A	55,92 (3,94) ^B	65,01 (5,66) ^{A,B}	69,62 (11,93) ^A	56,03 (5,08) ^B
AFXB	66,04 (4,82) ^A	68,43 (2,34) ^A	64,93 (2,12) ^A	69,51 (2,13) ^A	71,42 (0,42) ^A	66,69 (3,36) ^B
FU	58,37 (6,71) ^A	63,61 (13,27) ^A	61,65 (5,49) ^A	66,10 (4,40) ^A	68,94 (3,48) ^A	58,88 (6,32) ^B
F	62,66 (2,86) ^A	71,98 (5,47) ^B	41,64 (5,98) ^C	65,52 (1,78) ^A	66,09 (8,65) ^A	43,45 (6,24) ^B
GA	70,00 (8,17) ^{A,B}	74,22 (3,18) ^A	67,37 (2,66) ^B	70,92 (5,35) ^{A,B}	76,20 (6,97) ^A	68,89 (1,66) ^B
GE	64,62 (6,39) ^A	66,49 (2,35) ^{A,C}	71,53 (3,47) ^{B,C}	62,84 (3,35) ^A	66,95 (2,72) ^B	72,37 (4,06) ^C
SDR	65,20 (4,41) ^A	68,68 (2,63) ^A	64,62 (4,52) ^A	64,52 (7,39) ^A	67,54 (1,54) ^A	61,23 (6,12) ^A
V	73,96 (7,21) ^A	78,73 (9,51) ^A	55,88 (4,64) ^B	75,53 (1,38) ^A	76,79 (7,28) ^A	56,21 (3,40) ^B
XB	58,72 (2,47) ^A	56,09 (8,47) ^A	48,92 (3,89) ^B	60,01 (1,57) ^A	54,06 (2,72) ^B	46,74 (4,99) ^C
COMPOSITES BULK-FILL MOLDEABLES/COMPACTABLES						
AF	50,80 (7,34) ^A	74,45 (8,59) ^B	62,51 (5,87) ^C	42,90 (6,51) ^A	58,95 (6,52) ^B	60,79 (4,47) ^B
AFX	60,21 (13,18) ^{A,B}	65,63 (3,48) ^A	55,54 (4,58) ^B	54,45 (3,67) ^A	65,14 (3,06) ^B	50,06 (5,67) ^A
A	48,83 (4,78) ^A	80,63 (5,98) ^B	56,51 (6,88) ^A	52,20 (4,46) ^A	67,58 (8,87) ^B	44,20 (5,41) ^A
SF	56,48 (11,02) ^{A,B}	63,30 (3,91) ^A	52,25 (6,22) ^B	49,62 (6,36) ^A	60,62 (5,38) ^B	46,99 (4,41) ^A
TE	52,08 (5,24) ^A	61,24 (5,41) ^B	51,56 (2,51) ^A	48,69 (4,05) ^{A,B}	52,86 (3,73) ^A	44,70 (8,52) ^B
XF	57,21 (8,32) ^A	79,70 (5,38) ^B	48,78 (5,84) ^C	52,21 (4,27) ^A	62,04 (2,83) ^B	45,50 (5,36) ^C
COMPOSITES CONVENCIONALES FLUIDOS						
BF	38,05 (7,51) ^A	39,39 (6,22) ^A	32,61 (7,90) ^A	39,54 (5,66) ^A	41,48 (7,87) ^A	38,98 (10,25) ^A
COMPOSITES CONVENCIONALES COMPACTOS MOLDEABLES						
B	33,00 (4,45) ^A	36,30 (5,97) ^A	31,17 (5,04) ^A	31,03 (6,46) ^{A,B}	37,28 (5,50) ^A	27,31 (7,32) ^B
VP	32,82 (11,17) ^{A,B}	38,95 (2,59) ^A	26,03 (12,47) ^B	26,91 (6,63) ^A	30,67 (3,70) ^A	23,06 (11,27) ^A

Tabla 4.2. Grado de conversión (media (desviación estándar)) obtenidos para área relativa o amplitud por FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR a los 4 mm.

Leído por filas, dentro del mismo método de procesamiento del espectro (área o amplitud), letras diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas.

Para los composites bulk-fill moldeables, ATR-FTIR mostró valores significativamente más altos que el resto de pruebas: un 11,15% mayores que FT-Raman y un 12,49% mayores que FTIR ($p < 0,001$). FT-Raman y FTIR no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre ellos ($p = 0,604$).

Los valores de GC obtenidos por amplitudes con ATR-FTIR a 4mm de profundidad fueron mayores para todos los composites, a excepción de AF, que obtuvo los valores más altos con FTIR; sin embargo, no obtuvo resultados estadísticamente mayores respecto a ATR-FTIR; pero ambos sí mostraron diferencias estadísticamente respecto a FT-Raman ($p < 0,001$ en los dos casos).

ATR-FTIR obtuvo valores de GC estadísticamente mayores que el resto de pruebas para los composites AFX, A y SF ($p < 0,002$ en los dos casos), pero FT-Raman y FTIR no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre ellos ($p < 0,096$ para AFX, $p < 0,400$ para A y $p < 0,568$ para SF). En el caso de AF, los resultados fueron FT-Raman=ATR-FTIR>FTIR. El GC de TE fue significativamente más alto con ATR-FTIR que con FTIR ($p = 0,018$) y FT-Raman obtuvo valores intermedios, no existiendo diferencias estadísticamente significativas con las otras técnicas. XF obtuvo ATR-FTIR>FT-Raman>FTIR, siendo todas estas diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,002$ en todos los casos).

En el caso de los composites convencionales, los porcentajes de GC son más bajos que los alcanzados por el resto de composites bulk-fill, y ATR-FTIR fue la técnica con la que se obtuvieron resultados más altos en los tres casos. Sin embargo, cada uno mostró un comportamiento distinto entre técnicas: para BF, ATR-FTIR=FT-Raman=FTIR ($p > 0,790$ en todos los casos); en cambio, para los composites convencionales moldeables, VP no mostró diferencias significativas entre los tres métodos y B mostró valores de GC significativamente mayores con ATR-FTIR respecto a FTIR ($p = 0,009$), logrando FT-Raman valores intermedios, sin obtener diferencias estadísticamente significativas con ATR-FTIR ($p = 0,122$) ni con FTIR ($p = 0,453$).

4.2. COMPARACIÓN ENTRE MODOS DE PROCESAMIENTO DEL ESPECTRO: ÁREA y AMPLITUD

El test de correlación entre pruebas, en el conjunto de los datos, mostró que el cálculo del grado de conversión a través del área integrada de los picos logró valores más altos que al estudiar el grado de conversión a través de la amplitud. La media fue un 2,50% más alta en el caso de las áreas ($p < 0,001$).

Analizando todos los datos por pruebas, FT-Raman no obtuvo diferencias estadísticamente significativas en el cálculo del GC ($p = 0,395$). En cambio, en el caso de ATR-FTIR y de FTIR, el GC calculado a través de las áreas integradas de los picos, fue significativamente mayor que en el GC calculado a través de la amplitud ($p < 0,001$ y $p = 0,023$, respectivamente).

4.2.1. COMPARACIÓN CON FT-RAMAN

Analizando todos los datos, el GC calculado a través de las áreas integradas y el calculado a través de la amplitud no mostró diferencias estadísticamente significativas en esta prueba. Estos resultados también se repiten al estudiar los datos a las diferentes profundidades. Tanto en superficie, como a los 4 mm, ambos métodos para calcular el GC no difieren.

En superficie, 0 mm, el GC medio calculado a través de las áreas integradas de los picos fue de 64,03% y de 64,08% al calcularlo a través de la amplitud. A los 4 mm, el GC fue menor con ambas formas de procesamiento con FT-Raman (56,11% con áreas y 55,41% con amplitud), pero siguieron sin mostrar diferencias estadísticamente significativas ($p = 0,650$). Estas relaciones siguieron sin ser significativas al segmentar los datos por tipos de composite en el caso de los composites bulk-fill; sin embargo, en los composites convencionales, el estudio de los espectros a través de las áreas integradas mostró valores de GC significativamente mayores ($p = 0,013$). Los composites bulk-fill fluidos tampoco mostraron diferencias en el GC estudiando área o amplitud; en cambio, los composites bulk-fill moldeables tendieron a obtener

un mayor GC al estudiar los espectros a través de las áreas ($p=0,022$). Analizados individualmente, sólo algunos materiales mostraron diferencias estadísticamente significativas con los diferentes modos de análisis (Figura 4.2).

A 0mm, FU, F, y V entre los bulk-fill fluidos y AF y XF entre los bulk-fill moldeables obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre los modos de procesamiento.

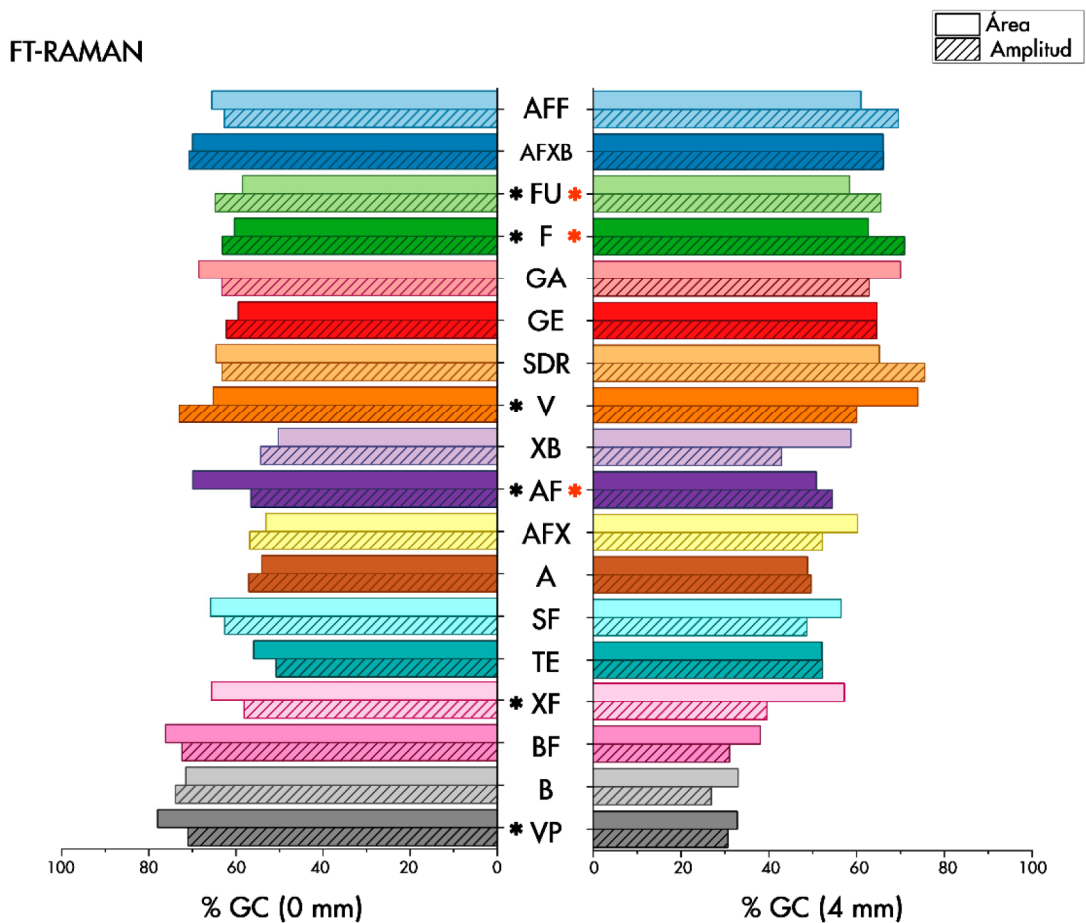


Figura 4.2. Gráfico de Barras que representa el grado de conversión (% GC) en FT-Raman calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (Izq.) y a los 4 mm de profundidad (Drcha.) de los diferentes composites estudiados. Asterisco negro (*) indica diferencias estadísticamente significativas en el %GC calculado a través de las áreas integradas y el calculado a través de las amplitudes en superficie (0 mm) en ese material. Asterisco rojo (*) indica diferencias estadísticamente significativas entre %GC calculado a través de las áreas integradas y el calculado a través de las amplitudes en profundidad (4 mm) en ese material.

Además, siguieron la misma tendencia según la consistencia del material: para FU, F y V, el resultado del GC fue significativamente mayor al utilizar para el cálculo la amplitud de los picos ($p=0,035$, $p=0,002$, y $p<0,001$ respectivamente); sin embargo, para los dos bulk-fill moldeables, AF y XF, el GC fue significativamente mayor al utilizar las áreas integradas para el cálculo ($p=0,005$ y $p=0,002$, respectivamente).

En profundidad, a pesar de que no hubo diferencias al estudiar el tipo de composite (bulk-fill o convencional), al separarlos según su consistencia, los bulk-fill fluidos mostraron valores de GC significativamente mayores al estudiar las amplitudes (2,15%; $p=0,040$); y la tendencia contraria mostraron los composites bulk-fill moldeables, siendo el GC obtenido a través de las áreas un 4,26% mayor que el obtenido con las amplitudes de los picos de referencia ($p=0,006$). Individualmente, sólo dos composites fluidos mostraron diferencias estadísticamente significativas. Ambos habían mostrado en superficie, FU y F siguieron la misma tendencia, obteniendo valores mayores al realizar los cálculos a través de la amplitud ($p=0,011$ y $p=0,022$). AF la invirtió, y en profundidad obtuvo mejores resultados al analizar amplitudes ($p=0,028$).

4.2.2. COMPARACIÓN CON ATR-FTIR

Analizando todos los datos, el GC calculado a través de las áreas integradas fue un 4,46% mayor que el calculado a través de la amplitud, esta diferencia fue estadísticamente significativa ($p<0,001$). Estos resultados también siguieron el mismo patrón al organizar los datos en profundidad, siendo en ambos casos significativamente mayores al analizar áreas integradas (un 5,60% en superficie y un 3,32% a los 4 mm).

En superficie, los composites bulk-fill y los composites convencionales, al estudiarlos en conjunto, mostraron la misma tendencia, obteniendo un GC mayor al utilizar áreas ($p<0,001$ en ambos casos). Al segmentar por tipo de composite (bulk-fill o convencional) y consistencia

(fluido o moldeable), en los composites fluidos, en ambos casos, el GC analizado por áreas o amplitudes no difirió significativamente ($p=0,369$ y $p=0,072$). Los composites moldeables obtuvieron un GC significativamente mayor al estudiar los espectros a través de las áreas ($p=0,024$ en el caso de los composites bulk-fill moldeables y $p=0,047$ en los composites convencionales moldeables).

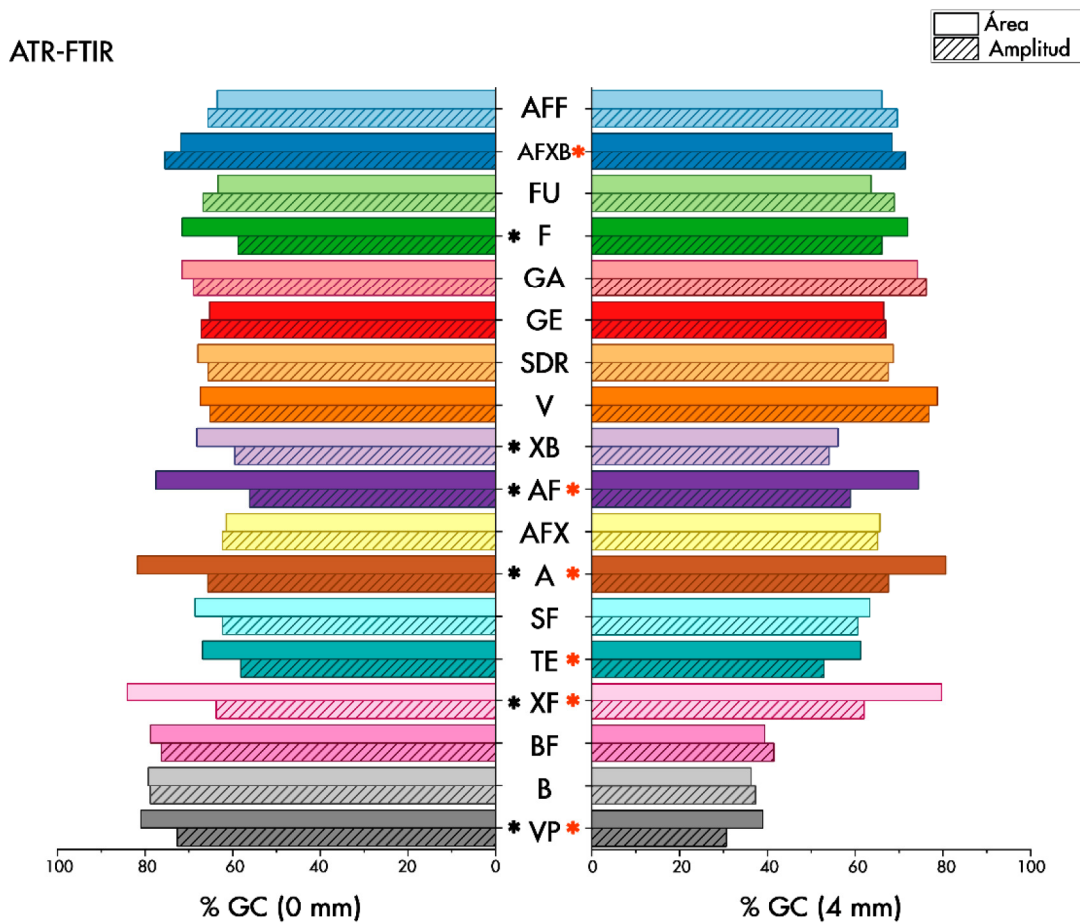


Figura 4.3. Gráfico de Barras que representa el grado de conversión (% GC) en ATR-FTIR calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (Izq.) y a los 4 mm de profundidad (Drcha.) de los diferentes composites estudiados. Asterisco negro (*) indica diferencias estadísticamente significativas entre %GC calculado a través de las áreas integradas y el calculado a través de las amplitudes en superficie (0 mm) en ese material. Asterisco rojo (*) indica diferencias estadísticamente significativas entre %GC calculado a través de las áreas integradas y el calculado a través de las amplitudes en profundidad (4 mm) en ese material.

A 0 mm, F, y XB entre los bulk-fill fluidos y AF, A y XF entre los bulk-fill moldeables obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre los modos de procesamiento (Figura 4.3). Todos mostraron el mismo comportamiento siendo los resultados significativamente mayores al utilizar el área. Estas diferencias en el GC fueron importantes, entre un 8,5 y un 21,5%. AF y XF obtuvieron las mayores diferencias entre métodos, siendo un 21,5 y un 20,32% mayores, respectivamente, al estudiar áreas ($p < 0,001$).

A los 4mm de profundidad, el GC calculado a partir de las áreas integradas de los picos fue significativamente mayor para el conjunto de los datos de los composites bulk-fill. Sin embargo, como sucedía en superficie, los composites bulk-fill fluidos no mostraron diferencias significativas entre áreas y amplitudes ($p = 0,795$); mientras que los composites bulk-fill moldeables si obtuvieron un GC significativamente mayor al estudiar áreas ($p < 0,001$). Los composites convencionales no consiguieron diferencias significativas al estudiarlos en conjunto; pero entre los composites convencionales moldeables, el área sí mostró valores de GC mayores ($p = 0,043$).

AFXB, AF, A, TE, XF y VP mostraron diferencias estadísticamente significativas en ATR-FTIR al estudiar el GC con los diferentes métodos ($p < 0,002$ en todos los casos) en profundidad. Todos mostraron resultados mayores al estudiar áreas integradas en el GC a excepción de AFXB, que obtuvo un GC significativamente mayor al estudiar las amplitudes (Figura 4.3).

4.2.3. COMPARACIÓN CON FTIR

Con todos los datos analizados por FTIR, el GC calculado a través de las áreas integradas fue un 2,22% mayor que el calculado a través de la amplitud, esta diferencia fue estadísticamente significativa ($p < 0,023$). Los datos siguieron el mismo patrón en superficie, sin embargo, a los 4 mm de profundidad, las diferencias no fueron estadísticamente significativas ($p < 0,182$). Como sucedía con ATR-FTIR y con FT-Raman, tanto los composites bulk-fill fluidos como los convencionales fluidos, no mostraron diferencias significativas según el método de

procesamiento del espectro ($p=0,369$ y $p=0,072$ respectivamente). Sin embargo, los composites moldeables, tanto bulk-fill como convencionales, obtuvieron un GC mayor al utilizar las áreas en el cálculo del GC ($p=0,024$ y $p=0,047$). En superficie, GA, SDR y XB entre los bulk-fill fluidos y A y SF entre los bulk-fill moldeables obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre los modos de procesamiento ($p<0,035$ en todos los casos).

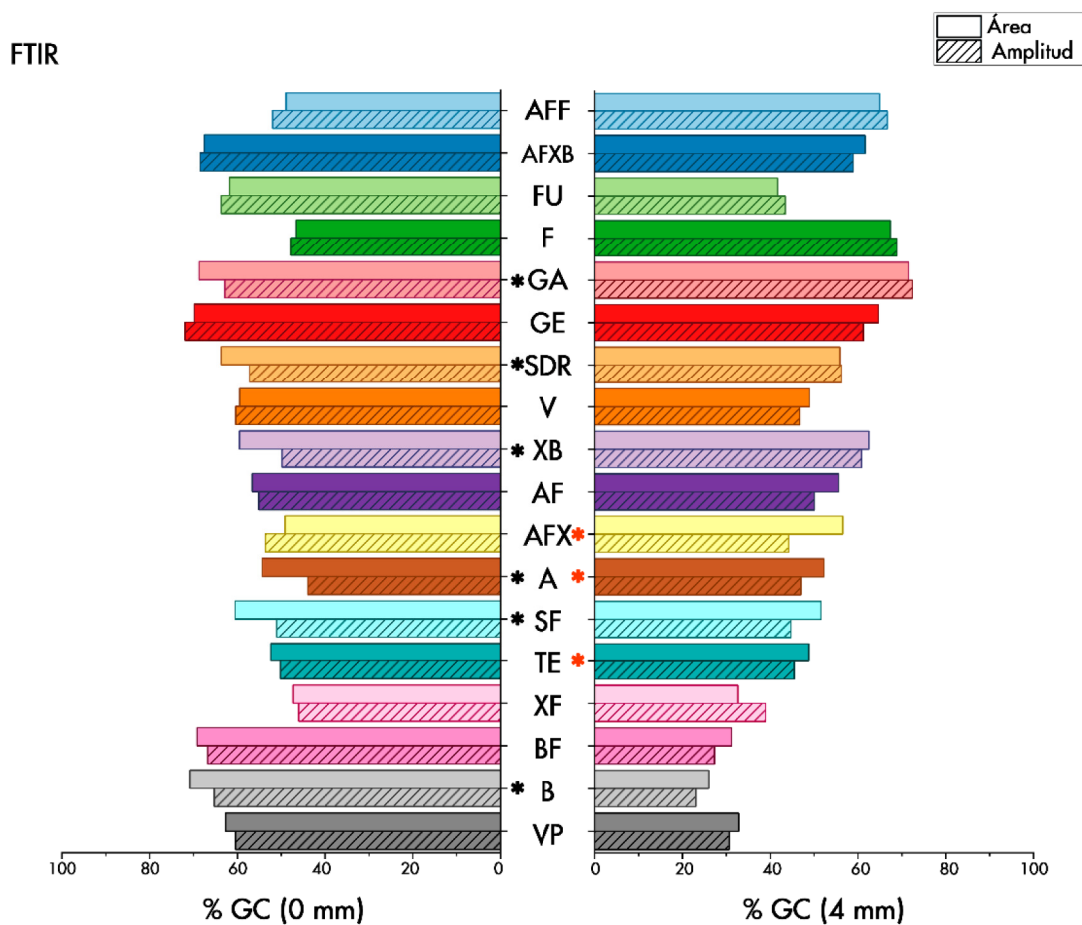


Figura 4.4. Gráfico de Barras que representa el grado de conversión (% GC) en FTIR calculado a partir de las áreas integradas (barra lisa) o a partir de las amplitudes (barra rayada) en superficie (Izq.) y a los 4 mm de profundidad (Drcha.) de los diferentes composites estudiados. Asterisco negro (*) indica diferencias estadísticamente significativas entre %GC calculado a través de las áreas integradas y el calculado a través de las amplitudes en superficie (0 mm) en ese material. Asterisco rojo (*) indica diferencias estadísticamente significativas entre %GC calculado a través de las áreas integradas y el calculado a través de las amplitudes en profundidad (4 mm) en ese material.

A los 4mm de profundidad se mantiene la tendencia anterior, no mostrando diferencias significativas entre los fluidos ($p=0,890$ en el caso de los bulk-fill y $p=0,291$ en los convencionales), y siendo significativamente mayores los valores de GC calculados a través de las áreas en los composites moldeables ($p<0,001$). Sólo AFX, A y TE, todos bulk-fill moldeables, mostraron diferencias estadísticamente significativas en FTIR al estudiar el GC con los diferentes métodos ($p=0,038$, $0,001$ y $0,034$ respectivamente). Al igual que en superficie, todos mostraron resultados mayores al estudiar áreas integradas en el %GC (Figura 4.4).

4.3. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD

Al comparar el grado de conversión en profundidad con las diferentes técnicas y en los distintos tipos de materiales, para los composites bulk-fill, en ninguna de las tres técnicas espectroscópicas utilizadas se encontraron diferencias estadísticamente significativas en profundidad ($p=0,090$ para FT-Raman; $p=0,628$ para ATR-FTIR y $p=0,474$ para FTIR). Lo contrario sucede en los composites convencionales; el grado de conversión es significativamente menor en profundidad ($p<0,001$ en todos los casos), existiendo una diferencia en profundidad de un 40,08% en el caso de FT-Raman, un 40,44% en ATR-FTIR y un 36,01% en FTIR.

Al analizar el GC en función de la profundidad, separando los composites bulk-fill en función de su consistencia, los composites bulk-fill fluidos obtuvieron un GC significativamente mayor a los 4 mm al estudiarlos con FT-Raman ($p=0,005$), pero no mostraron diferencias estadísticamente significativas con ATR-FTIR ($p=0,090$), ni con FTIR ($p=0,375$).

Al analizar los composites bulk-fill moldeables, la tendencia se invirtió, siendo el GC mayor en superficie, sin embargo, las pruebas dieron el mismo resultado que en el caso de los bulk-fill

fluidos, existiendo diferencias estadísticamente significativas al analizar los datos con FT-Raman, pero no con ATR-FTIR ni con FTIR. Los composites bulk-fill moldeables obtuvieron un GC significativamente mayor en superficie al analizarlo con FT-Raman, existiendo una diferencia del 6,72% ($p < 0,001$). No mostraron diferencias estadísticamente significativas con ATR-FTIR ($p = 0,328$) ni con FTIR ($p = 0,946$).

4.3.1. COMPARACIÓN EN ÁREAS INTEGRADAS

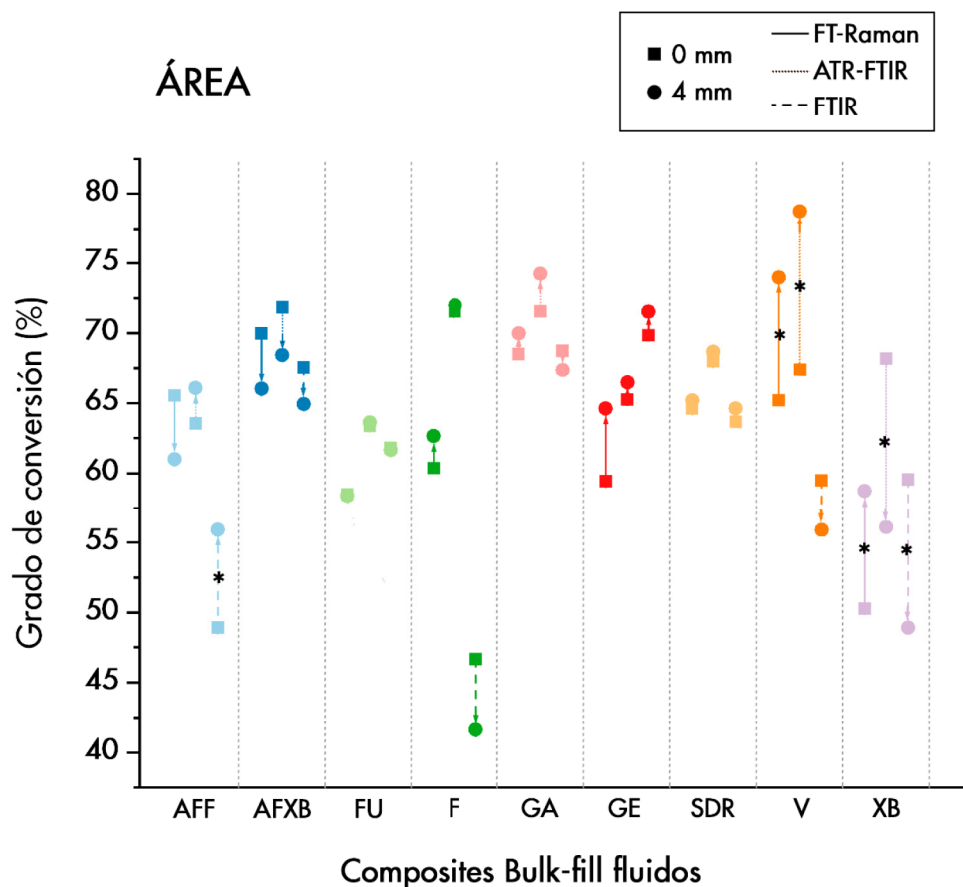


Figura 4.5. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de las áreas integradas en superficie (■) y a los 4 mm de profundidad (●) de los composites bulk-fill fluidos estudiados.

Asterisco negro () indica diferencias estadísticamente significativas entre %GC en superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad en ese material.*

Al comparar la diferencia de %GC en profundidad, cuando se utilizaron las áreas integradas, se observó que los resultados eran variables dependiendo del tipo de material (Figura 4.5 y 4.6) (Tabla 4.9).

Los composites bulk-fill fluidos tendieron a obtener un GC mayor en profundidad, sin embargo, no mostraron diferencias estadísticamente significativas en conjunto ($p=0,772$), e individualmente, en muy pocos casos se obtuvieron diferencias significativas (Figura 4.5).

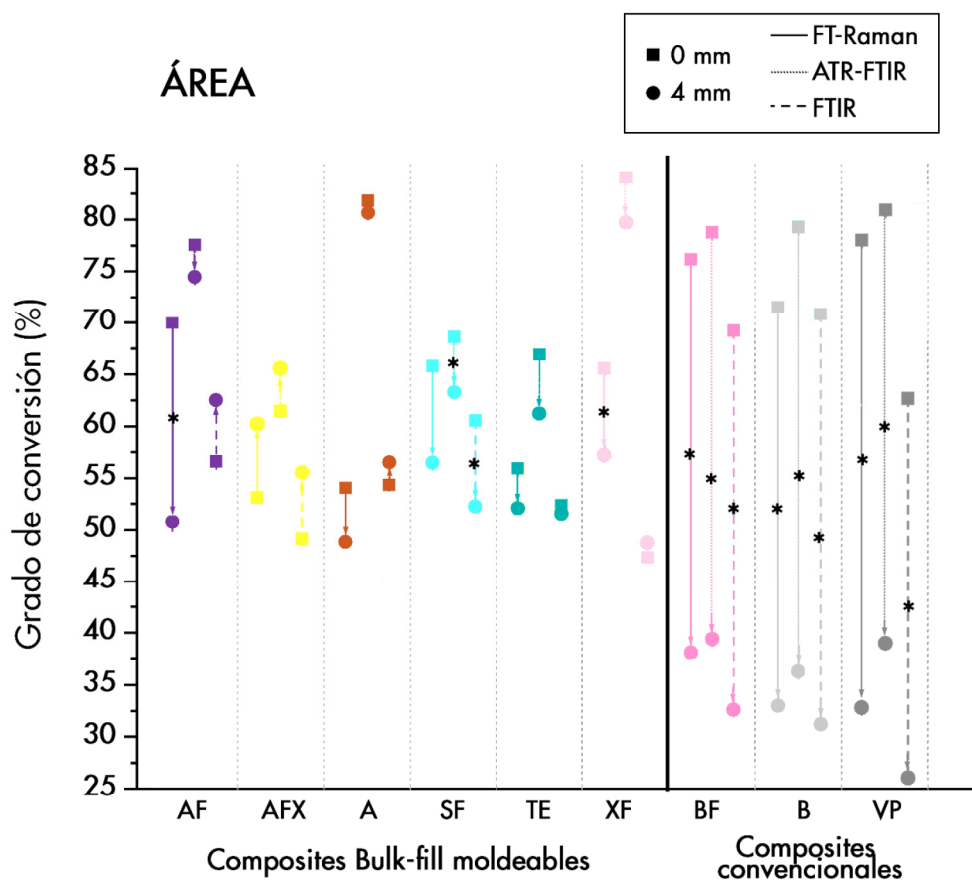


Figura 4.6. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de las áreas integradas en superficie (■) y a los 4 mm de profundidad (●) de los composites bulk-fill moldeables y los composites convencionales estudiados.

Asterisco negro (*) indica diferencias estadísticamente significativas entre %GC en superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad en ese material.

AFF obtuvo un GC significativamente mayor a los 4 mm de profundidad al analizar con FTIR ($p=0,001$). V obtuvo un GC significativamente mayor a los 4 mm con FT-Raman y ATR-FTIR ($p=0,004$ y $p=0,014$ respectivamente); XB también obtuvo un GC significativamente mayor al analizar las muestras con FT-Raman ($p=0,010$), sin embargo, los resultados con ATR-FTIR y con FTIR fueron contrarios, siendo el GC significativamente mayor en superficie ($p=0,030$ y $0,002$ respectivamente).

Los composites bulk-fill moldeables (Figura 4.6), y analizando todos los datos, obtuvieron un grado de conversión mayor en superficie, existiendo diferencias estadísticamente significativas al estudiar las muestras con FT-Raman (6,47% mayor en superficie; $p<0,001$), pero no con ATR-FTIR y FTIR.

AF y XF mostraron resultados de GC significativamente mayores en superficie al estudiarlos con FT-Raman ($p<0,025$). SF obtuvo valores de GC significativamente mayores en superficie con ATR-FTIR y FTIR ($p=0,005$ y $p=0,016$).

En cuanto a los composites convencionales (Figura 4.6), en todos ellos, y con todas las pruebas, el GC en superficie fue significativamente mayor que en profundidad ($p<0,001$ en todos los casos).

4.3.2. COMPARACIÓN EN AMPLITUDES

Al comparar la diferencia de %GC en profundidad, cuando se utilizaron las amplitudes máximas de los picos, los composites bulk-fill fluidos (Figura 4.7) tendieron a obtener un GC mayor en a los 4 mm ($p=0,049$), manteniendo estas diferencias al analizar las muestras con FT-Raman (2,51% mayor en profundidad, $p=0,014$) y ATR-FTIR (2,73%, $p=0,044$). Sin embargo, en muy pocos casos se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas al estudiar los composites individualmente (Tabla 4.9).

AFF, como sucedía al estudiar el área, obtuvo un GC significativamente mayor a los 4 mm de profundidad al analizarlo con FTIR ($p=0,016$). F obtuvo un GC significativamente mayor a los 4 mm con FT-Raman ($p=0,009$). GA mostró un GC significativamente mayor en profundidad en todas las pruebas ($p<0,025$ en todos los casos).

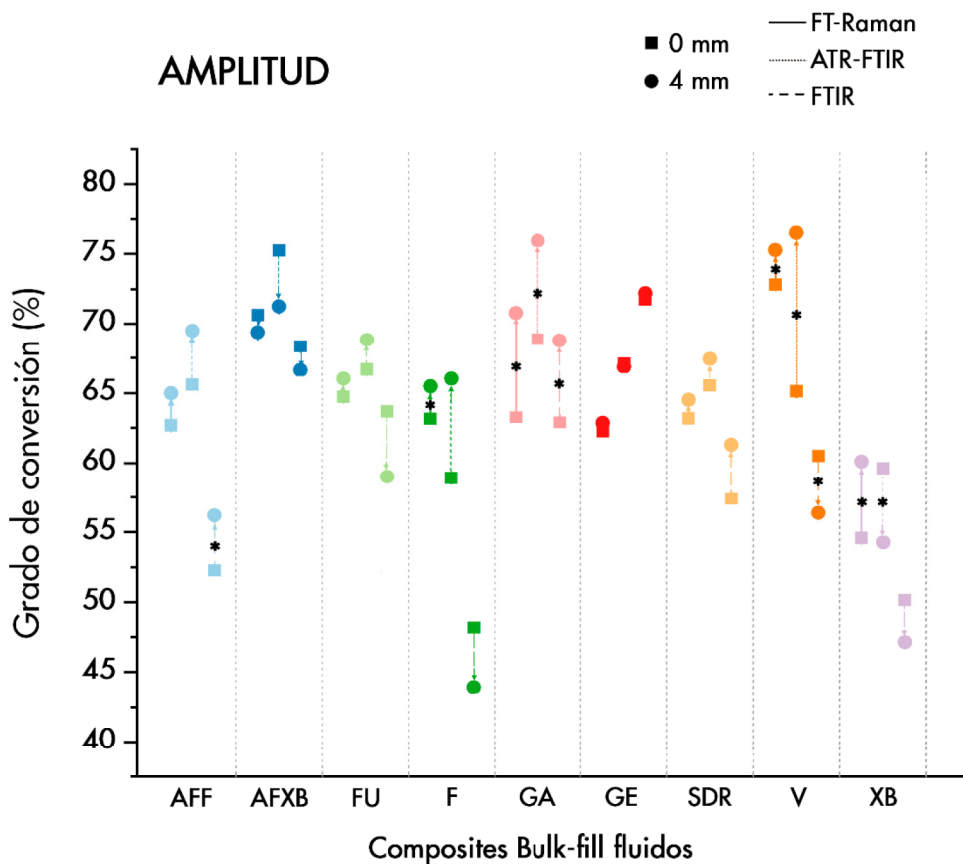


Figura 4.7. Diagrama que representa el grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de la amplitud en superficie (■) y a los 4 mm de profundidad (●) de los composites bulk-fill fluidos estudiados. Asterisco negro (*) indica diferencias estadísticamente significativas entre %GC en superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad en ese material.

Los composites bulk-fill moldeables (Figura 4.8), como ocurría al analizar los espectros utilizando las áreas integradas, obtuvieron un grado de conversión mayor en superficie,

existiendo diferencias estadísticamente significativas al estudiar las muestras con FT-Raman (6,98% mayor en superficie; $p < 0,001$), pero no con ATR-FTIR y FTIR.

AF, SF y XF mostraron resultados de GC significativamente mayores en superficie al estudiarlos con FT-Raman ($p = 0,004$, $p < 0,001$ y $p = 0,007$).

Todos los composites convencionales (Figura 4.6) obtuvieron un GC en superficie significativamente mayor que en profundidad en todas las pruebas ($p < 0,001$ en todos los casos).

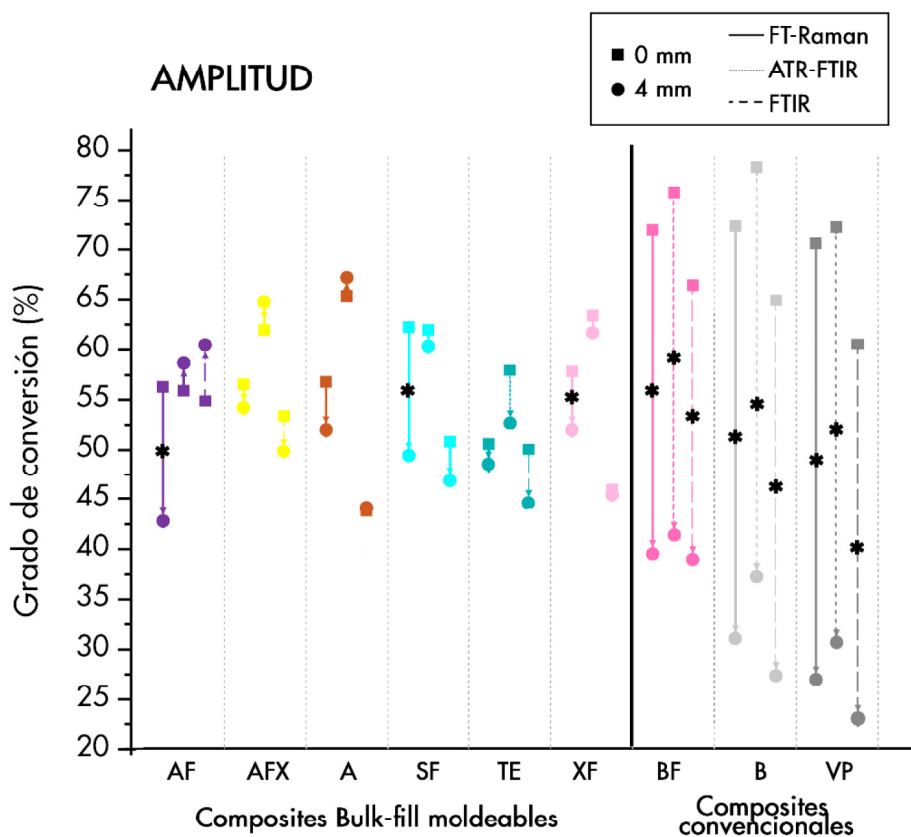


Figura 4.8. Grado de conversión (%) con las distintas técnicas espectroscópicas vibracionales calculado a partir de la amplitud en superficie (■) y a los 4 mm de profundidad (●) de los composites bulk-fill moldeables y los composites convencionales estudiados. Asterisco negro (*) indica diferencias estadísticamente significativas entre %GC en superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad en ese material.

4.4. COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES COMPOSITES

Las comparaciones entre los distintos composites están influenciadas por la técnica espectroscópica utilizada, por el método de resolución de espectros seleccionado, por la profundidad; pero también es dependiente en gran medida del material analizado (Tabla 4.9).

4.4.1. COMPARACIÓN EN FT-RAMAN

4.4.1.1. Comparación de GC calculado a través de áreas

FT-RAMAN Área		4 mm																	
		AFF	AFXB	FU	F	GA	GE	SDR	V	XB	AF	AFX	A	SF	TE	XF	BF	B	VP
0 mm	AFF		-5,1	2,6	-1,7	-9,0	-3,6	-4,2	-13,0	2,3	10,2	0,8	12,2	4,5	8,9	3,8	22,9	28,0	28,2
	AFXB	4,4		7,7	3,4	-4,0	1,4	0,8	-7,9	7,3	15,2	5,8	17,2	9,6	14,0	8,8	28,0	33,0	33,2
	FU	-7,1	-11,5		-4,3	-11,6	-6,3	-6,8	-15,6	-0,4	7,6	-1,8	9,5	1,9	6,3	1,2	20,3	25,4	25,6
	F	-5,2	-9,6	1,9		-7,3	-2,0	-2,5	-11,3	3,9	11,9	2,4	13,8	6,2	10,6	5,5	24,6	29,7	29,8
	GA	3,0	-1,4	10,0	8,2		5,4	4,8	-4,0	11,3	19,2	9,8	21,2	13,5	17,9	12,8	31,9	37,0	37,2
	GE	-6,1	-10,5	1,0	-0,9	-9,0		-0,6	-9,3	5,9	13,8	4,4	15,8	8,1	12,5	7,4	26,6	31,6	31,8
	SDR	-0,9	-5,4	6,1	4,2	-3,9	5,1		-8,8	6,5	14,4	5,0	16,4	8,7	13,1	8,0	27,1	32,2	32,4
	V	-0,3	-4,7	6,7	4,9	-3,3	5,7	0,6		15,2	23,2	13,7	25,1	17,5	21,9	16,8	35,9	41,0	41,1
	XB	-15,3	-19,7	-8,2	-10,1	-18,2	-9,2	-14,3	-14,9		7,9	-1,5	9,9	2,2	6,6	1,5	20,7	25,7	25,9
	AF	4,4	0,0	11,4	9,6	1,4	10,4	5,3	4,7	19,6		-9,4	2,0	-5,7	-1,3	-6,4	12,7	17,8	18,0
	AFX	-12,4	-16,8	-5,4	-7,2	-15,4	-6,4	-11,5	-12,1	2,8	-16,8		11,4	3,7	8,1	3,0	22,2	27,2	27,4
	A	-11,5	-15,9	-4,4	-6,3	-14,5	-5,4	-10,6	-11,2	3,8	-15,9	0,9		-7,6	-3,3	-8,4	10,8	15,8	16,0
	SF	0,3	-4,1	7,4	5,5	-2,7	6,3	1,2	0,6	15,6	-4,1	12,7	11,8		4,4	-0,7	18,4	23,5	23,7
	TE	-9,6	-14,0	-2,5	-4,4	-12,6	-3,5	-8,7	-9,3	5,7	-14,0	2,8	1,9	-9,9		-5,1	14,0	19,1	19,3
	XF	0,0	-4,4	7,1	5,2	-2,9	6,1	1,0	0,4	15,3	-4,3	12,5	11,5	-0,3	9,6		19,2	24,2	24,4
	BF	10,6	6,2	17,7	15,8	7,6	16,7	11,6	10,9	25,9	6,2	23,0	22,1	10,3	20,2	10,6		5,1	5,2
	B	6,0	1,5	13,0	11,1	3,0	12,0	6,9	6,3	21,2	1,6	18,4	17,5	5,7	15,6	5,9	-4,7		0,2
	VP	12,5	8,0	19,5	17,6	9,5	18,5	13,4	12,8	27,7	8,1	24,9	24,0	12,2	22,1	12,4	1,8	6,5	

Tabla 4.3. Diferencias entre los distintos composites analizados con FT-Raman, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos en el cálculo del %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm

(arriba dcha.). Los cuadros coloreados muestran diferencias estadísticamente significativas: $p < 0,05$ (verde); $p < 0,001$ (rojo).

La **Tabla 4.3** resume las diferencias en el grado de conversión (GC) medidas por FT-Raman y calculado a través de las áreas integradas en la superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad, para los composites analizados.

4.4.1.1.1. En superficie

En superficie, los composites convencionales obtuvieron el mayor GC entre todos los composites estudiados (**Figura 4.9**). El GC varió entre un 71,16% (B) y un 78,00% (VP), no mostrando diferencias estadísticamente significativas entre ellos.

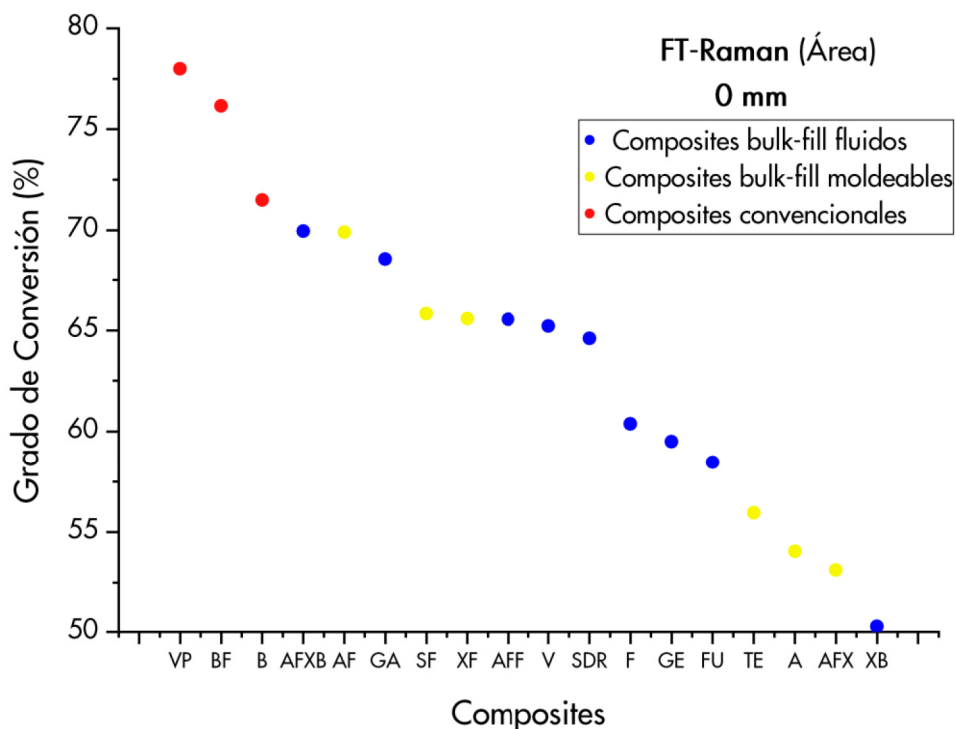


Figura 4.9. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FT-Raman en superficie.

Los composites bulk-fill mostraron un GC más bajo que los composites convencionales y éste fue material-dependiente. AFXB y AF obtuvieron los valores más altos de GC (69,96 y 69,92% respectivamente). El más bajo lo obtuvo el composite fluido XB (50,27%).

Al comparar los composites bulk-fill dependientes de su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, XB obtuvo los valores de GC más bajos, obteniendo diferencias en el GC con el resto de composites fluidos de entre un 8,2 y un 19,7%, y siendo estadísticamente significativa en el caso de AFXB, GA, AFF, V y SDR ($p < 0,001$ en todos los casos). AFXB obtuvo el GC más alto, pero sólo mostró diferencias estadísticamente significativas con FU ($p = 0,022$) y con, el ya descrito, XB.

Entre los composites bulk-fill moldeables, AF mostró el valor más alto; y AFX y A los valores más bajos de GC (53,12 y 54,04% respectivamente). Además, esta diferencia entre el composite bulk-fill moldeable con mayor grado de conversión, y los composites con el valor más bajo, fue significativa ($p < 0,001$ en ambos casos). AF también mostró diferencias estadísticamente significativas con TE ($p = 0,001$). XF y SF obtuvieron valores de GC intermedios, mostrando diferencias estadísticamente significativas con AFX y A ($p < 0,022$ en todos los casos).

Comparando todos los composites bulk-fill entre sí, XB mostró diferencias estadísticamente significativas con los composites moldeables AF, SF y XF ($p < 0,001$), situándose esta diferencia de GC en el rango entre 15,3-19,6%.

AFX y A, que obtuvieron los valores de GC más bajos entre los composites moldeables, mostraron también diferencias de entre un 11,2 y un 12,4% con los composites bulk-fill fluidos AFF, SDR y V, que fueron estadísticamente significativas ($p < 0,032$ en todos los casos). Diferencias mayores, de aproximadamente el 15%, fueron obtenidas por AFX y A con los composites bulk-fill fluidos AFXB y GA, siendo esta diferencia estadísticamente

significativa en todos los casos ($p < 0,001$). TE también mostró diferencias con AFXB y GA ($p = 0,001$ y $p = 0,006$ respectivamente).

Al comparar los composites convencionales, con los composites bulk-fill, BF y VP mostraron diferencias estadísticamente significativas con la mayoría de composites bulk-fill. FU, F, GE, SDR, V, XB, AFX, A y TE tuvieron un GC hasta un 27,7% inferior que BF y VP, siendo todas estas diferencias significativas. VP obtuvo, además, valores significativamente mayores al compararlo con AFF, SF y XB.

B mostró diferencias estadísticamente significativas, de entre un 11,1 y un 13,0%, con FU, F y GE ($p = 0,004$, $p = 0,032$ y $p = 0,012$ respectivamente); y diferencias de entre un 15,6 y un 21,2% con XB, AFX, A y TE ($p < 0,001$).

4.4.1.1.2. En profundidad

A los 4 mm de profundidad, la tendencia anterior se invierte (**Figura 4.10**). Los composites convencionales obtuvieron el menor GC. El GC fue de 32,82 y 33,00% para VP y B respectivamente; y algo más alto, 38,05%, en el caso de BF. Sin embargo, no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre ellos.

Los composites bulk-fill mostraron un GC más alto que los composites convencionales y éste fue material-dependiente, aunque se observa cierta tendencia de los composites bulk-fill fluidos a obtener mayor grado de conversión que los moldeables. Así, el GC fue mayor en los composites bulk-fill fluidos, siendo V y GA los composites que obtuvieron el mayor grado de conversión (73,96 y 70,00%), y A, un composite bulk-fill moldeable, el más bajo con un valor de 48,83%.

Al comparar los composites bulk-fill dependientes de su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, V y GA obtuvieron los valores de GC más altos. V, con un GC superior al 70,00% difirió significativamente con algunos de los composites bulk-fill fluidos estudiados,

mostrando diferencias estadísticamente significativas con AFF, FU y XB ($p=0,026$, $p=0,002$ y $p=0,002$ respectivamente). Sin embargo, GA no difirió significativamente del resto de composites bulk-fill fluidos.

Entre los composites bulk-fill moldeables, AFX mostró el valor más alto (60,21%); y AF y A los valores más bajos de GC (50,80 y 48,83% respectivamente). No se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas en ninguna comparación entre los composites bulk-fill moldeables.

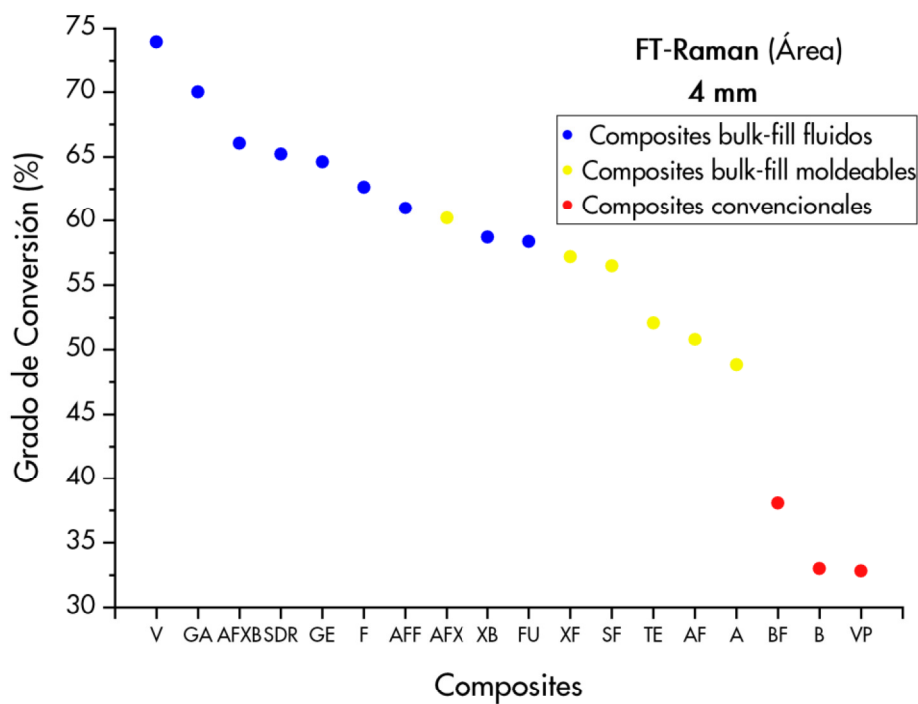


Figura 4.10. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FT-Raman a los 4 mm.

Comparando todos los composites bulk-fill entre sí, el composite fluido V mostró diferencias estadísticamente significativas con todos los composites moldeables. Estas diferencias variaron entre un 13,7 y un 25,1%.

AF, A y TE obtuvieron valores de GC significativamente menores que los composites bulk-fill fluidos AFXB, GA, GE y SDR. Además, GA presentó un GC superior a SF y XF ($p=0,015$ y $p=0,031$).

Al comparar los composites convencionales, con los composites bulk-fill, en todas las comparaciones; los composites convencionales obtuvieron un GC significativamente menor que los composites comercializados como bulk-fill. La única excepción fue la comparación entre el composite convencional BF y el bulk-fill moldeable A, en el que la diferencia no fue estadísticamente significativa ($p=0,159$).

4.4.1.2. Comparación de GC calculado a través de amplitudes

La **tabla 4.4** muestra las diferencias en el grado de conversión (GC) medidas por FT-Raman y calculado a través de las intensidades o amplitudes de los picos de referencia en la superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad, para los composites convencionales y bulk-fill analizados.

4.4.1.2.1. En superficie

En superficie, los composites convencionales obtuvieron, de media, un GC más alto que los composites bulk-fill. El GC de los tres composites convencionales fue de 72,39% para BF; 72,80% para B y 71,03% en el caso de VP. A pesar de que las diferencias no son grandes, BF mostró un GC significativamente mayor que B y VP ($p<0,001$) (**Figura 4.11**).

Los composites bulk-fill mostraron un GC inferior al de los composites convencionales en la mayoría de los casos. Sólo el composite bulk-fill fluido V superó a los composites convencionales, obteniendo un 73,01% de conversión. Dentro de los composites bulk-fill, los fluidos tendieron a obtener un grado de conversión más alto que los bulk-fill moldeables, que no superaron en ningún caso el 63%. El GC más bajo lo muestra el composite bulk-fill moldeable TE, con un 50,79%.

4 RESULTADOS

FT-RAMAN Amplitud		4 mm																	
		AFF	AFXB	FU	F	GA	GE	SDR	V	XB	AF	AFX	A	SF	TE	XF	BF	B	VP
0 mm	AFF		-4,5	-1,1	-0,5	-5,9	2,2	0,5	-10,5	5,0	22,1	10,6	12,8	15,4	16,3	12,8	25,5	34,0	38,1
	AFXB	8,1		3,4	4,0	-1,4	6,7	5,0	-6,0	9,5	26,6	15,1	17,3	19,9	20,8	17,3	30,0	38,5	42,6
	FU	2,1	-6,0		0,6	-4,8	3,3	1,6	-9,4	6,1	23,2	11,6	13,9	16,5	17,4	13,9	26,6	35,1	39,2
	F	0,5	-7,7	-1,6		-5,4	2,7	1,0	-10,0	5,5	22,6	11,1	13,3	15,9	16,8	13,3	26,0	34,5	38,6
	GA	0,6	-7,6	-1,5	0,1		8,1	6,4	-4,6	10,9	28,0	16,5	18,7	21,3	22,2	18,7	31,4	39,9	44,0
	GE	-0,4	-8,6	-2,6	-0,9	-1,0		-1,7	-12,7	2,8	19,9	8,4	10,6	13,2	14,1	10,6	23,3	31,8	35,9
	SDR	0,5	-7,6	-1,6	0,0	-0,1	1,0		-11,0	4,5	21,6	10,1	12,3	14,9	15,8	12,3	25,0	33,5	37,6
	V	10,3	2,2	8,2	9,9	9,8	10,8	9,8		15,5	32,6	21,1	23,3	25,9	26,8	23,3	36,0	44,5	48,6
	XB	-8,3	-16,5	-10,4	-8,8	-8,9	-7,9	-8,8	-18,7		17,1	5,6	7,8	10,4	11,3	7,8	20,5	29,0	33,1
	AF	-6,1	-14,2	-8,2	-6,6	-6,7	-5,7	-6,6	-16,4	2,2		-11,6	-9,3	-6,7	-5,8	-9,3	3,4	11,9	16,0
	AFX	-5,8	-14,0	-7,9	-6,3	-6,4	-5,4	-6,3	-16,2	2,5	0,3		2,3	4,8	5,8	2,2	14,9	23,4	27,5
	A	-5,6	-13,7	-7,7	-6,1	-6,2	-5,1	-6,1	-15,9	2,7	0,5	0,2		2,6	3,5	0,0	12,7	21,2	25,3
	SF	-0,1	-8,2	-2,2	-0,6	-0,7	0,4	-0,6	-10,4	8,2	6,0	5,8	5,5		0,9	-2,6	10,1	18,6	22,7
	TE	-11,9	-20,0	-14,0	-12,3	-12,4	-11,4	-12,4	-22,2	-3,6	-5,8	-6,0	-6,3	-11,8		-3,5	9,2	17,7	21,8
	XF	-4,5	-12,7	-6,6	-5,0	-5,1	-4,1	-5,0	-14,9	3,8	1,6	1,3	1,1	-4,4	7,3		12,7	21,2	25,3
	BF	9,7	1,6	7,6	9,3	9,2	10,2	9,2	-0,6	18,0	15,8	15,6	15,3	9,8	21,6	14,3		8,5	12,6
	B	10,1	2,0	8,0	9,7	9,6	10,6	9,6	-0,2	18,4	16,2	16,0	15,7	10,2	22,0	14,7	0,4		4,1
VP	8,4	0,2	6,3	7,9	7,8	8,8	7,9	-2,0	16,7	14,5	14,2	14,0	8,5	20,2	12,9	-1,4	-1,8		

Tabla 4.4. Diferencias entre los distintos composites analizados con FT-Raman, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba dcha.). Los cuadros coloreados muestran diferencias estadísticamente significativas: $p < 0,05$ (verde); $p < 0,001$ (rojo).

Al comparar los composites bulk-fill según su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, V y AFXB obtuvieron los valores de GC más altos. V tuvo diferencias estadísticamente significativas al compararlo con AFF, F, GA, GE, SDR y XB; sin embargo, AFXB a pesar de mostrar un alto GC, sólo mostró diferencias estadísticamente significativas con XB ($p < 0,001$).

Como sucedía al estudiar áreas, XB obtuvo los valores de GC más bajos dentro del grupo de los bulk-fill fluidos, obteniendo diferencias estadísticamente significativas, además de las ya descritas, con FU ($p=0,008$).

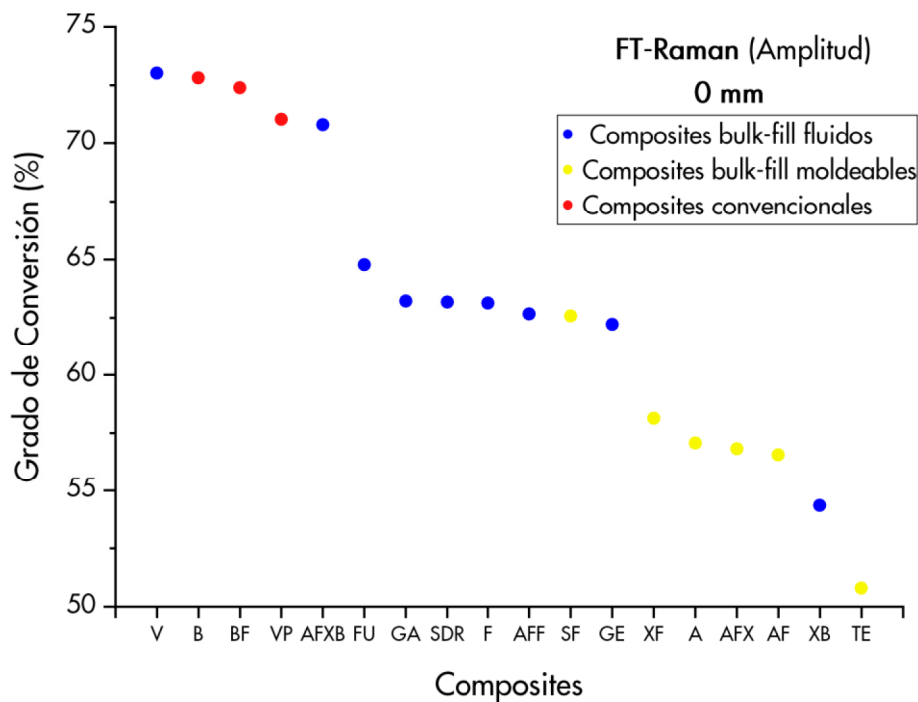


Figura 4.11. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FT-Raman en superficie.

Entre los composites bulk-fill moldeables, SF mostró el valor más alto, y TE los valores más bajos de GC (62,57 y 50,79% respectivamente). Además, esta diferencia fue la única estadísticamente significativa ($p=0001$) al comparar todos los bulk-fill moldeables entre sí.

En la comparación de los composites bulk-fill sin tener en cuenta su consistencia, TE mostró diferencias estadísticamente significativas con todos los composites bulk-fill fluidos, a excepción de XB; siendo su GC entre un 11,4 y un 22,2% inferior al de los composites bulk-fill fluidos. El composite V obtuvo valores significativamente superiores a todos los

composites bulk-fill moldeables, situándose esta diferencia entre un 10,4 y un 22,2%. AFXB, con un GC de 70,8%, mostró diferencias estadísticamente significativas ($p=0,001$) con todos los composites moldeables, a excepción de SF ($p=0,116$).

Al comparar los composites convencionales con los composites bulk-fill, BF, B y VP mostraron diferencias estadísticamente significativas con todos los composites bulk-fill moldeables. Además, BF y B obtuvieron un GC significativamente mayor que la mayoría de composites bulk-fill fluidos, a excepción de AFXB, FU y V. En cambio, VP sólo obtuvo diferencias significativas en la comparación con XB ($p<0,001$).

4.4.1.2.2. En profundidad

A los 4 mm, la profundidad analizada, la tendencia anterior, como sucedía en áreas, se invierte. Los composites convencionales obtuvieron el menor GC. El GC fue de 26,91 y 31,03% para VP y B respectivamente; y BF obtuvo un GC de 39,54%, significativamente más alto que los valores de GC del resto de composites convencionales (Figura 4.12).

Los composites bulk-fill mostraron un GC más alto que los composites convencionales y éste fue material-dependiente, siguiendo la misma tendencia que en el caso de las áreas. El GC fue mayor en los composites bulk-fill fluidos, siendo V y GA los composites que obtuvieron el mayor grado de conversión (75,53 y 70,92%), y AF el más bajo con un valor de 42,90%.

Al comparar los composites bulk-fill dependientes de su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, V y GA obtuvieron los valores de GC más altos. V, con un GC del 75,53% difirió significativamente con la mayoría de composites bulk-fill fluidos estudiados, salvo en el caso de GA y AFXB ($p=0,860$ y $p=0,443$ respectivamente). Sin embargo, GA no logró diferencias significativas con el resto de composites bulk-fill fluidos. XB obtuvo el valor de GC más bajo entre los composites bulk-fill fluidos y esta diferencia fue significativa al compararlo con AFXB, GA y V.

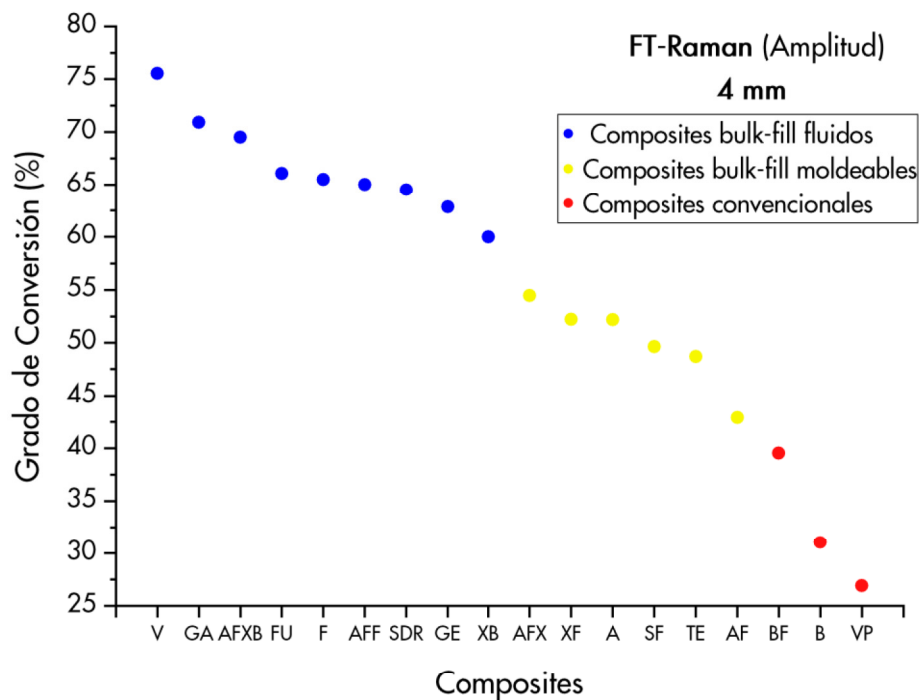


Figura 4.12. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FT-Raman a los 4 mm.

Entre los composites bulk-fill moldeables, AFX mostró el valor más alto (54,45%); y AF el valor más bajo de GC (42,9%). Sólo se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas en la comparación de AF con AFX, A y XF entre los composites bulk-fill moldeables ($p < 0,001$, $p = 0,010$ y $p = 0,009$ respectivamente).

Comparando todos los composites bulk-fill entre sí, todos los composites bulk-fill fluidos mostraron diferencias estadísticamente significativas respecto a los bulk-fill moldeables con una $p < 0,001$ en la mayoría de los casos. La única excepción la mostró XB, que no obtuvo diferencias significativas con algunos de los composites bulk-fill moldeables. AFX, A y XF mostraron valores de GC más pequeños, pero esta diferencia no fue estadísticamente significativa ($p = 0,593$, $p = 0,077$ y $p = 0,079$).

4 RESULTADOS

Al comparar los composites convencionales, con los composites bulk-fill, en todas las comparaciones; los composites convencionales obtuvieron un GC significativamente menor que los composites comercializados como bulk-fill. La única excepción fue la comparación entre el composite convencional BF y el bulk-fill moldeable AF, en el que la diferencia no fue estadísticamente significativa ($p=0,992$).

4.4.2. COMPARACIÓN EN ATR-FTIR

4.4.2.1. Comparación de GC calculado a través de áreas

ATR-FTIR Área	4 mm																	
	AFF	AFXB	FU	F	GA	GE	SDR	V	XB	AF	AFX	A	SF	TE	XF	BF	B	VP
AFF		-2,3	2,5	-5,9	-8,1	-0,4	-2,6	-12,6	10,0	-8,4	0,5	-14,5	2,8	4,8	-13,6	26,7	29,8	27,1
AFXB	8,3		4,8	-3,5	-5,8	1,9	-0,2	-10,3	12,3	-6,0	2,8	-12,2	5,1	7,2	-11,3	29,0	32,1	29,5
FU	-0,2	-8,5		-8,4	-10,6	-2,9	-5,1	-15,1	7,5	-10,8	-2,0	-17,0	0,3	2,4	-16,1	24,2	27,3	24,7
F	8,0	-0,3	8,2		-2,2	5,5	3,3	-6,8	15,9	-2,5	6,3	-8,7	8,7	10,7	-7,7	32,6	35,7	33,0
GA	8,0	-0,3	8,2	0,0		7,7	5,5	-4,5	18,1	-0,2	8,6	-6,4	10,9	13,0	-5,5	34,8	37,9	35,3
GE	1,7	-6,6	1,9	-6,3	-6,3		-2,2	-12,2	10,4	-8,0	0,9	-14,1	3,2	5,2	-13,2	27,1	30,2	27,5
SDR	4,4	-3,9	4,6	-3,6	-3,6	2,7		-10,1	12,6	-5,8	3,0	-12,0	5,4	7,4	-11,0	29,3	32,4	29,7
V	3,8	-4,5	4,0	-4,2	-4,2	2,1	-0,6		22,6	4,3	13,1	-1,9	15,4	17,5	-1,0	39,3	42,4	39,8
XB	4,6	-3,6	4,8	-3,3	-3,3	2,9	0,2	0,8		-18,4	-9,5	-24,5	-7,2	-5,1	-23,6	16,7	19,8	17,1
AF	14,0	5,7	14,2	6,0	6,0	12,3	9,6	10,2	9,4		8,8	-6,2	11,2	13,2	-5,3	35,1	38,2	35,5
AFX	-2,1	-10,4	-1,9	-10,1	-10,1	-3,8	-6,5	-5,9	-6,7	-16,1		-15,0	2,3	4,4	-14,1	26,2	29,3	26,7
A	18,2	10,0	18,4	10,2	10,3	16,5	13,8	14,4	13,6	4,2	20,3		17,3	19,4	0,9	41,2	44,3	41,7
SF	5,0	-3,2	5,2	-2,9	-2,9	3,3	0,6	1,2	0,4	-9,0	7,1	-13,2		2,1	-16,4	23,9	27,0	24,3
TE	3,3	-4,9	3,5	-4,7	-4,6	1,6	-1,1	-0,5	-1,3	-10,7	5,4	-14,9	-1,7		-18,5	21,8	24,9	22,3
XF	20,5	12,2	20,7	12,5	12,5	18,8	16,1	16,7	15,9	6,5	22,6	2,3	15,5	17,2		40,3	43,4	40,8
BF	15,2	6,9	15,4	7,2	7,2	13,5	10,8	11,4	10,6	1,2	17,3	-3,0	10,2	11,9	-5,3		3,1	0,4
B	15,7	7,4	15,9	7,7	7,7	14,0	11,3	11,9	11,1	1,7	17,8	-2,5	10,7	12,4	-4,8	0,5		-2,7
VP	17,4	9,1	17,6	9,4	9,4	15,7	13,0	13,6	12,8	3,4	19,5	-0,8	12,3	14,1	-3,1	2,2	1,7	

Tabla 4.5. Diferencias entre los distintos composites analizados con ATR-FTIR, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba dcha.). Los cuadros coloreados muestran diferencias estadísticamente significativas: $p<0,05$ (verde); $p<0,001$ (rojo).

La **Tabla 4.5** resume las diferencias en el grado de conversión (GC) medidas con ATR-FTIR y calculado a través de las áreas integradas en la superficie (0 mm) en la parte inferior y baja de la tabla y a 4 mm de profundidad en la parte superior y derecha de la tabla, para los composites analizados.

4.4.2.1.1. En superficie

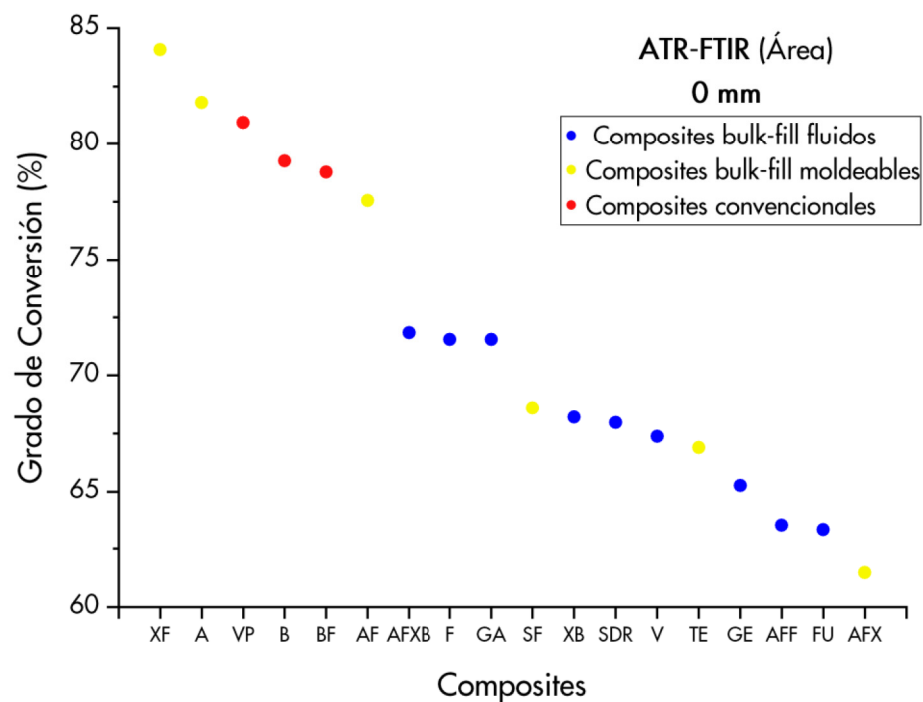


Figura 4.13. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con ATR-FTIR en superficie.

En superficie, los composites convencionales obtuvieron un GC de entre un 78,77 y un 80,95% no mostrando diferencias estadísticamente significativas entre ellos. Al contrario de lo que sucedía con FT-Raman, los valores mayores no correspondieron a composites convencionales. En este caso, los composites moldeables A y XF obtuvieron un GC mayor que los composites convencionales (**Figura 4.13**).

Al comparar los composites bulk-fill basándose en su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, FU obtuvo los valores de GC más bajos, sin embargo, no mostró diferencias estadísticamente significativas en el GC con el resto de composites bulk-fill fluidos.

Entre los composites bulk-fill moldeables, XF mostró el valor más alto (84,08%), seguido de A y AF (81,8 y 77,55% respectivamente), no mostrando diferencias estadísticamente significativas entre ellos. XF y A mostraron diferencias significativas al compararlos con el AFX, SF y TE ($p < 0,001$ en todos los casos). Sin embargo, AF sólo mostró valores significativamente mayores al compararlo con AFX ($p < 0,001$) y TE ($p = 0,011$), pero no fue significativamente mayor que SF ($p = 0,083$).

Comparando todos los composites bulk-fill entre sí, A y XF mostraron valores de GC significativamente más altos que todos los composites fluidos, situándose esta diferencia de GC en el rango entre 10,0-20,7%. AF obtuvo valores de GC significativamente más altos que AFF y FU ($p < 0,001$) y que GE, SDR y V ($p = 0,001$, $p = 0,042$ y $p = 0,020$ respectivamente).

AFX, sin embargo, obtuvo valores de GC más bajos que los composites bulk-fill fluidos AFXB, F y GA ($p = 0,016$, $p = 0,023$ y $p = 0,023$).

Al comparar los composites convencionales, con los composites bulk-fill, los tres composites convencionales, BF, B y VP, mostraron diferencias estadísticamente significativas con la mayoría de composites bulk-fill.

AFF, FU, GE, SDR, V y XB entre los bulk fill fluidos; y AFX, SF y TE tuvieron un GC significativamente más bajo que los tres los composites convencionales.

4.4.2.1.2. En profundidad

A los 4 mm de profundidad, la tendencia anterior se invierte al igual que sucedía en FT-Raman. Los composites convencionales obtuvieron el menor GC. El GC fue de 38,95 y

36,30% para VP y B respectivamente; y algo más alto, 39,39%, en el caso de BF. Sin embargo, no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre ellos (Figura 4.14).

Los composites bulk-fill mostraron un GC más alto que los composites convencionales y éste fue material-dependiente. El GC fue mayor en los composites XF y A entre los composites bulk-fill moldeables y V obtuvo el GC más alto de los bulk-fill fluidos. XB y TE obtuvieron los valores de GC más bajos (56,09 y 61,24%).

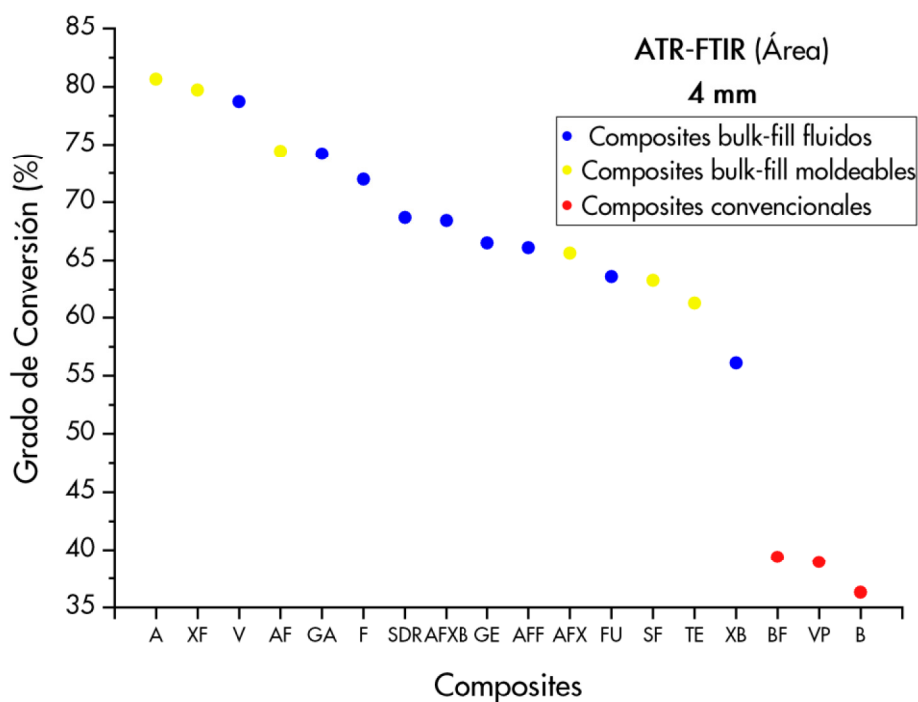


Figura 4.14. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con ATR-FTIR a los 4 mm.

Al comparar los composites bulk-fill dependientes de su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, V obtuvo el valor más alto, mostrando diferencias significativas al compararlo con AFF, FU y GE ($p=0,007$, $p<0,001$ y $p=0,012$ respectivamente). XB obtuvo un GC significativamente más bajo que AFXB y SDR ($p=0,011$ y $p=0,008$) y que F y GA ($p<0,001$).

Entre los composites bulk-fill moldeables, A y XF mostraron los valores más altos de GC, pero no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre ellos. Sin embargo, ambos mostraron diferencias significativas con AFX, SF y TE ($p < 0,001$). AF tuvo un GC de 74,45%, significativamente mayor que el obtenido por SF y TE ($p = 0,038$ y $p = 0,004$).

Comparando todos los composites bulk-fill entre sí, los composites bulk-fill compactos A y XF mostraron diferencias estadísticamente significativas con la mayoría de composites bulk-fill fluidos, mostrando una diferencia de aproximadamente 24% con XB; y entre 11 y 17% con AFF; AFXB, FU, GE y SDR. Los composites moldeables SF y TE obtuvieron un GC significativamente más bajo que los composites bulk-fill fluidos GA y V.

Al comparar los composites convencionales, con los composites bulk-fill, en todas las comparaciones; los composites convencionales obtuvieron un GC significativamente menor que los composites comercializados como bulk-fill ($p < 0,001$ en todos los casos).

4.4.2.2. Comparación de GC calculado a través de amplitudes

La **Tabla 4.6** muestra las diferencias en el grado de conversión medidas por ATR-FTIR y calculado a través de las intensidades o amplitudes de los picos de referencia en superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad, para los composites convencionales y bulk-fill analizados.

4.4.2.2.1. En superficie

En superficie, los composites convencionales obtuvieron de media, un GC más alto que los composites bulk-fill. El GC de los tres composites convencionales fue de 76,24% para BF; 78,83% para B y 72,67% en el caso de VP. A pesar de las diferencias, no mostraron diferencias significativas entre ellos (**Figura 4.15**).

Los composites bulk-fill mostraron un GC inferior al de los composites convencionales en la mayoría de los casos. Sólo el composite bulk-fill fluido AFXB igualó a los composites

convencionales, obteniendo un 75,50% de conversión. Dentro de los composites bulk-fill, los fluidos tendieron a obtener un grado de conversión más alto que los bulk-fill moldeables. El GC más bajo lo muestra el composite bulk-fill moldeable AF, con un 56,15% de GC.

ATR-FTIR Amplitud		4 mm																	
		AFF	AFXB	FU	F	GA	GE	SDR	V	XB	AF	AFX	A	SF	TE	XF	BF	B	VP
0 mm	AFF		-1,8	0,7	3,5	-6,6	2,7	2,1	-7,2	15,6	10,7	4,5	2,0	9,0	16,8	7,6	28,1	32,3	39,0
	AFXB	9,8		2,5	5,3	-4,8	4,5	3,9	-5,4	17,4	12,5	6,3	3,8	10,8	18,6	9,4	29,9	34,1	40,8
	FU	1,1	-8,7		2,9	-7,3	2,0	1,4	-7,9	14,9	10,0	3,8	1,4	8,3	16,1	6,9	27,5	31,7	38,3
	F	-6,9	-16,7	-8,0		-10,1	-0,9	-1,4	-10,7	12,0	7,1	1,0	-1,5	5,5	13,2	4,0	24,6	28,8	35,4
	GA	3,3	-6,5	2,2	10,2		9,3	8,7	-0,6	22,1	17,3	11,1	8,6	15,6	23,3	14,2	34,7	38,9	45,5
	GE	1,5	-8,3	0,4	8,4	-1,8		-0,6	-9,8	12,9	8,0	1,8	-0,6	6,3	14,1	4,9	25,5	29,7	36,3
	SDR	-0,1	-9,9	-1,2	6,8	-3,4	-1,6		-9,3	13,5	8,6	2,4	0,0	6,9	14,7	5,5	26,1	30,3	36,9
	V	-0,5	-10,3	-1,6	6,4	-3,8	-2,0	-0,4		22,7	17,8	11,7	9,2	16,2	23,9	14,8	35,3	39,5	46,1
	XB	-6,1	-16,0	-7,3	0,7	-9,5	-7,7	-6,1	-5,6		-4,9	-11,1	-13,5	-6,6	1,2	-8,0	12,6	16,8	23,4
	AF	-9,5	-19,3	-10,6	-2,6	-12,8	-11,0	-9,4	-9,0	-3,4		-6,2	-8,6	-1,7	6,1	-3,1	17,5	21,7	28,3
	AFX	-3,3	-13,2	-4,5	3,5	-6,7	-4,9	-3,3	-2,9	2,8	6,1		-2,4	4,5	12,3	3,1	23,7	27,9	34,5
	A	0,0	-9,8	-1,1	6,9	-3,3	-1,5	0,1	0,5	6,2	9,5	3,4		7,0	14,7	5,5	26,1	30,3	36,9
	SF	-3,4	-13,2	-4,5	3,5	-6,7	-4,9	-3,3	-2,9	2,8	6,1	0,0	-3,4		7,8	-1,4	19,1	23,3	30,0
	TE	-7,5	-17,3	-8,6	-0,6	-10,8	-9,0	-7,4	-7,0	-1,3	2,0	-4,1	-7,5	-4,1		-9,2	11,4	15,6	22,2
	XF	-1,9	-11,7	-3,0	5,0	-5,2	-3,4	-1,8	-1,4	4,2	7,6	1,5	-1,9	1,5	5,6		20,6	24,8	31,4
	BF	10,6	0,7	9,5	17,5	7,3	9,1	10,7	11,1	16,7	20,1	13,9	10,5	13,9	18,1	12,5		4,2	10,8
	B	13,2	3,3	12,1	20,1	9,9	11,7	13,2	13,7	19,3	22,7	16,5	13,1	16,5	20,7	15,1	2,6		6,6
	VP	7,0	-2,8	5,9	13,9	3,7	5,5	7,1	7,5	13,2	16,5	10,4	7,0	10,4	14,5	8,9	-3,6	-6,2	

Tabla 4.6. Diferencias entre los distintos composites analizados con ATR-FTIR, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba dcha.). Los cuadros coloreados muestran diferencias estadísticamente significativas: $p < 0,05$ (verde); $p < 0,001$ (rojo).

Al comparar los composites bulk-fill según su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, AFXB obtuvo el valor de GC más alto, pero sólo fue significativamente mayor en el caso de F y XB ($p < 0,001$). Entre el resto de composites bulk-fill fluidos no se encontraron

diferencias significativas. Como sucedía al estudiar las muestras con FT-Raman, XB obtuvo los valores de GC más bajos dentro del grupo de los bulk-fill fluidos.

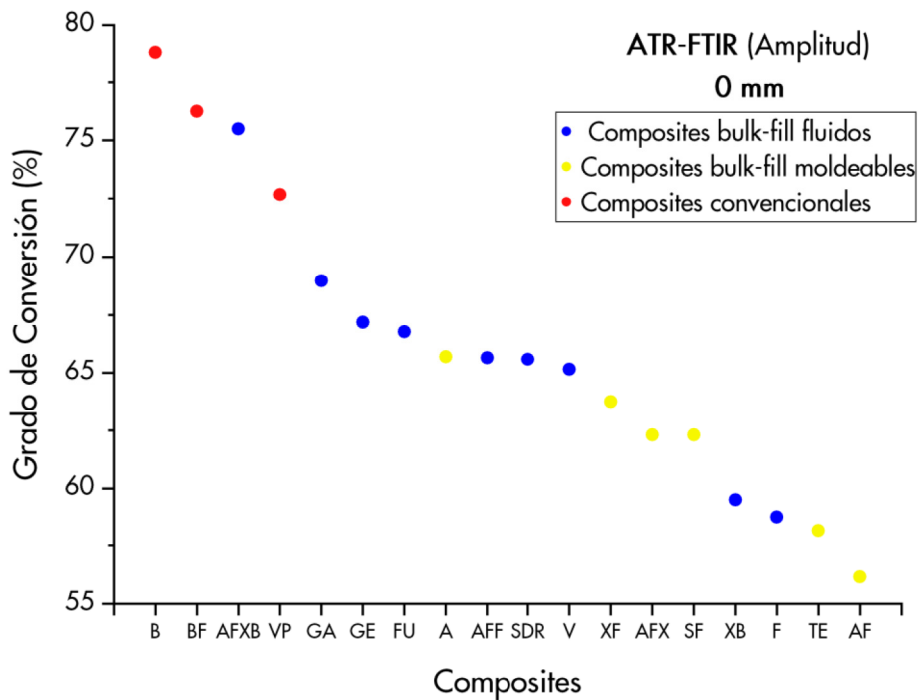


Figura 4.15. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con ATR-FTIR en superficie.

Entre los composites bulk-fill moldeables, A mostró el valor más alto, y AF los valores más bajos de GC (65,70 y 56,15% respectivamente). Sin embargo, no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas en este caso, ni en ninguna comparación entre composites bulk-fill moldeables entre sí.

En la comparación de los composites bulk-fill sin tener en cuenta su consistencia, AFXB mostró diferencias estadísticamente significativas con los composites moldeables AF, AFX, SF y TE. En el resto de comparaciones de composites bulk-fill por pares no se obtuvieron diferencias significativas excepto entre AF y GA ($p=0,022$)

Al comparar los composites convencionales con los composites bulk-fill, B fue el que mostró el mayor número de diferencias significativas, que variaron entre un 12,1 y un 22,7%. Las únicas excepciones fueron la de los composites bulk-fill fluidos AFXB, GA y GE ($p=1,000$, $p=0,248$ y $p=0,064$). BF y BP obtuvieron un GC significativamente mayor que F y XB entre los composites bulk fluidos, y entre AF, y TE entre los compactos.

4.4.2.2.2. En profundidad

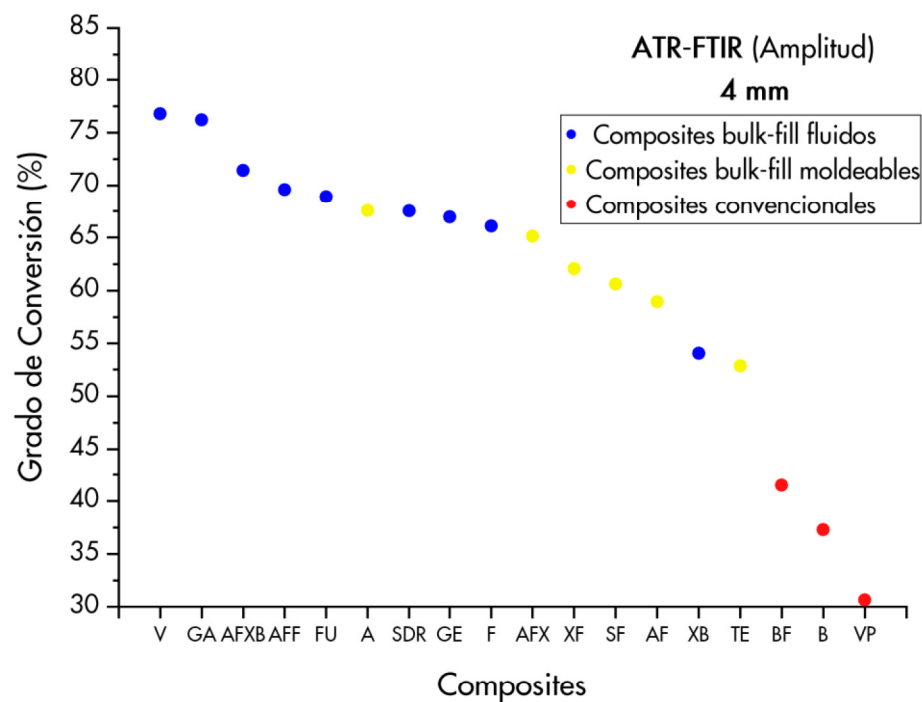


Figura 4.16. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con ATR-FTIR a los 4 mm.

A los 4 mm, la tendencia anterior, como sucedía en áreas y en FT-Raman, se invierte. Los composites convencionales obtuvieron el menor GC. El GC fue de 30,67 y 37,28% para VP y B respectivamente; y BF obtuvo un GC de 41,48%. Sólo se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas en la comparación entre BF y VP ($p=0,019$) (Figura 4.16).

Los composites bulk-fill mostraron un GC más alto que los composites convencionales y éste fue material-dependiente, siguiendo la misma tendencia que en el caso de las áreas. El GC fue mayor en los composites bulk-fill fluidos, siendo V el composite que obtuvo el mayor grado de conversión (76,79%), y TE el más bajo con un valor de 52,86%.

Al comparar los composites bulk-fill dependientes de su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, V y GA obtuvieron los valores de GC más altos. Sin embargo, sólo V mostró diferencias estadísticamente significativas con F y XB. GA no difirió significativamente del resto de composites bulk-fill fluidos. XB obtuvo el valor de GC más bajo entre los composites bulk fluidos y esta diferencia fue significativa al compararlo con todos los composites bulk-fill fluidos, variando entre un 12,0 y un 22,7% del total de GC.

Entre los composites bulk-fill moldeables, A mostró el valor más alto (67,58%); y TE el valor más bajo de GC (52,86%). Sólo se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas en la comparación de TE con AFX y A entre los composites bulk-fill moldeables ($p=0,003$ y $p<0,001$ respectivamente).

Comparando todos los composites bulk-fill entre sí, los composites bulk-fill fluidos GA y V mostraron diferencias estadísticamente significativas con la mayoría de composites bulk-fill moldeables, mostrando una diferencia de aproximadamente 11,1-23,9% con ellos; la única excepción fue A, que a pesar de obtener un GC inferior no fue estadísticamente significativa en ninguno de los dos casos ($p=0,179$ y $p=0,105$).

TE, además de mostrar valores de GC significativamente inferiores a GA y V, también mostró diferencias con otros composites fluidos: AFF, AFXB, FU, F, GE y SDR ($p<0,001$ en todas estas diferencias). AF también mostró un valor de GC significativamente inferior a AFF, AFXB y FU ($p<0,048$); y XB respecto a AFX y A ($p=0,014$ y $p<0,001$).

Al comparar los composites convencionales, con los composites bulk-fill, los convencionales obtuvieron un GC significativamente menor en todas las comparaciones respecto a los

composites comercializados como bulk-fill ($p < 0,001$ en todos los casos, excepto en las comparaciones de BF con XB ($p = 0,002$) y TE ($p = 0,009$)).

4.4.3. COMPARACIÓN EN FTIR

FTIR Área	4 mm																	
	AFF	AFXB	FU	F	GA	GE	SDR	V	XB	AF	AFX	A	SF	TE	XF	BF	B	VP
AFF		-9,0	-5,7	14,3	-11,4	-15,6	-8,7	0,0	7,0	-6,6	0,4	-0,6	3,7	4,4	7,1	23,3	24,7	29,9
AFXB	18,6		3,3	23,3	-2,4	-6,6	0,3	9,1	16,0	2,4	9,4	8,4	12,7	13,4	16,2	32,3	33,8	38,9
FU	12,9	-5,8		20,0	-5,7	-9,9	-3,0	5,8	12,7	-0,9	6,1	5,1	9,4	10,1	12,9	29,0	30,5	35,6
F	-2,3	-20,9	-15,2		-25,7	-29,9	-23,0	-14,2	-7,3	-20,9	-13,9	-14,9	-10,6	-9,9	-7,1	9,0	10,5	15,6
GA	19,8	1,2	7,0	22,1		-4,2	2,7	11,5	18,5	4,9	11,8	10,9	15,1	15,8	18,6	34,8	36,2	41,3
GE	20,9	2,3	8,0	23,2	1,1		6,9	15,6	22,6	9,0	16,0	15,0	19,3	20,0	22,7	38,9	40,4	45,5
SDR	14,7	-3,9	1,9	17,0	-5,1	-6,2		8,7	15,7	2,1	9,1	8,1	12,4	13,1	15,8	32,0	33,5	38,6
V	10,5	-8,1	-2,3	12,8	-9,3	-10,4	-4,2		7,0	-6,6	0,3	-0,6	3,6	4,3	7,1	23,3	24,7	29,9
XB	10,6	-8,0	-2,2	12,9	-9,2	-10,3	-4,1	0,1		-13,6	-6,6	-7,6	-3,3	-2,6	0,1	16,3	17,7	22,9
AF	7,7	-10,9	-5,2	10,0	-12,1	-13,2	-7,1	-2,9	-2,9		7,0	6,0	10,3	10,9	13,7	29,9	31,3	36,5
AFX	0,2	-18,4	-12,6	2,5	-19,6	-20,7	-14,5	-10,3	-10,4	-7,5		-1,0	3,3	4,0	6,8	22,9	24,4	29,5
A	5,4	-13,2	-7,5	7,7	-14,4	-15,5	-9,3	-5,1	-5,2	-2,3	5,2		4,3	5,0	7,7	23,9	25,3	30,5
SF	11,6	-7,0	-1,3	13,9	-8,2	-9,3	-3,1	1,1	1,0	3,9	11,4	6,2		0,7	3,5	19,6	21,1	26,2
TE	3,4	-15,2	-9,4	5,7	-16,4	-17,5	-11,3	-7,1	-7,2	-4,3	3,2	-2,0	-8,2		2,8	18,9	20,4	25,5
XF	-1,6	20,2	14,5	0,7	21,4	22,5	16,3	12,1	12,2	9,3	-1,8	-7,0	-13,2	-5,0		16,2	17,6	22,7
BF	20,3	1,7	7,4	22,6	0,5	-0,6	5,6	9,8	9,7	12,6	20,1	14,9	8,7	16,9	21,9		1,4	6,6
B	21,9	3,3	9,0	24,2	2,1	1,0	7,2	11,4	11,3	14,2	21,7	16,5	10,3	18,5	23,5	1,6		5,1
VP	13,8	-4,9	0,9	16,1	-6,1	-7,1	-1,0	3,2	3,1	6,1	13,5	8,4	2,2	10,3	15,4	-6,5	-8,1	

Tabla 4.7. Diferencias entre los distintos composites analizados con FTIR, utilizando medidas de área integrada para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba dcha.). Los cuadros coloreados muestran diferencias estadísticamente significativas: $p < 0,05$ (verde); $p < 0,001$ (rojo).

4.4.3.1. Comparación de GC calculado a través de áreas

La Tabla 4.7 resume las diferencias en el grado de conversión (GC) medidas con FTIR y calculado a través de las áreas integradas en la superficie (0 mm) en la parte inferior y baja

de la tabla y a 4 mm de profundidad en la parte superior y derecha de la tabla, para los composites analizados.

4.4.3.1.1. En superficie

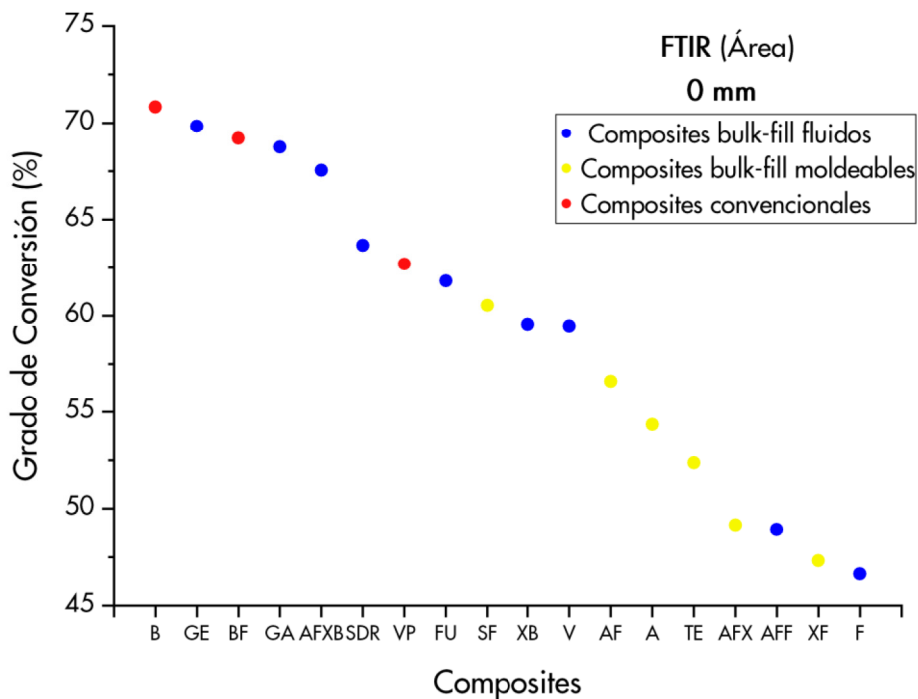


Figura 4.17. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FTIR en superficie.

En superficie, los composites convencionales B y BF obtuvieron un GC de 70,83 y un 69,21% no mostrando diferencias estadísticamente significativas entre ellos. VP obtuvo un GC de 62,69%, un valor más bajo que el de los composites anteriores, sin embargo, no existen diferencias significativas entre ellos. Otro de los valores más altos es el de un composite fluido, GE, que obtuvo un GC calculado a través del área de 69,83% (Figura 4.17).

Al comparar los composites bulk-fill basándose en su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, F y AFF obtuvieron los valores de GC más bajos (46,64 y 48,92%). Entre ellos no se obtuvieron diferencias significativas, sin embargo, individualmente si mostraron diferencias estadísticamente significativas en el GC con la mayoría de composites bulk-fill fluidos. AFF obtuvo valores significativamente menores que FU ($p=0,005$) y AFXB, GA, GE, y SDR ($p<0,001$). F mostró un GC significativamente inferior al resto de composites fluidos. Esta diferencia se cuantificó entre un 12,8 y un 23,2%.

Entre los composites bulk-fill moldeables, el GC se situó entre el 47,32% de XF y el 60,53% de SF. SF mostró el valor más alto, seguido de AF y A (56,61 y 54,33% respectivamente), no mostrando diferencias estadísticamente significativas entre ellos. XF y AFX obtuvieron los valores de GC más bajos del grupo, y ambos mostraron diferencias estadísticamente significativas con SF ($p=0,003$ y $p=0,028$, respectivamente).

Comparando todos los composites bulk-fill entre sí, AFX y XF mostraron valores de GC significativamente más bajos que la mayoría los composites fluidos, situándose esta diferencia en el rango de 12,6-22,5%. AF y A obtuvieron valores de GC significativamente más bajos que AFXB, GA y GE ($p<0,044$). TE también obtuvo valores de GC significativamente más bajos que AFXB, GA, GE y SDR ($p<0,001$ en los tres primeros composites y $p=0,003$ para SDR). Sin embargo, SF obtuvo valores de GC significativamente superiores a AFF y F ($p=0,021$ y $p=0,001$).

Al comparar los composites convencionales, con los composites bulk-fill, los tres composites convencionales, BF, B y VP, mostraron diferencias estadísticamente significativas con AFF y F entre los composites bulk-fill fluidos; y con AFX y XB entre los composites bulk-fill moldeables. Además, BF y B también obtuvieron valores significativamente más altos que AF, A y XB.

4.4.3.1.2. En profundidad

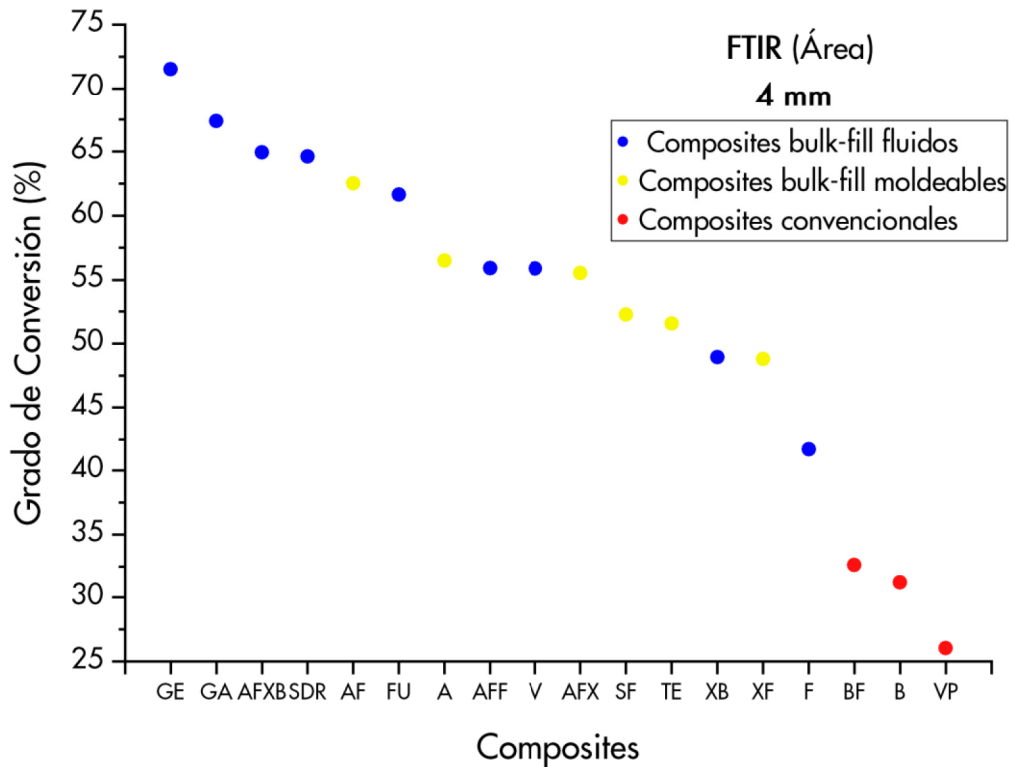


Figura 4.18. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de las áreas integradas de los espectros obtenidos con FTIR a los 4 mm.

A los 4 mm de profundidad, los composites convencionales obtuvieron el menor GC. El GC fue de 26,03 y 31,17% para VP y B respectivamente; y algo más alto, 32,61%, en el caso de BF. Sin embargo, no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre ellos (Figura 4.18).

Los composites bulk-fill mostraron un GC más alto que los composites convencionales y éste fue material-dependiente. GE obtuvo el GC más alto y F el más bajo (71,53 y 41,64%).

Al comparar los composites bulk-fill dependientes de su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, GE obtuvo el valor más alto de GC, mostrando diferencias significativas

con AFF, F, V y XB ($p < 0,001$) y con FU ($p = 0,035$). F mostró valores de GC significativamente más bajo que el resto de bulk-fill fluidos ($p < 0,001$) a excepción de XB ($p = 0,390$). XB también mostró valores significativamente inferiores a AFXB, FU, GA, GE y SDR ($p < 0,001$ en todos los casos).

Entre los composites bulk-fill moldeables, AF y A mostraron los valores más altos de GC, pero no mostraron diferencias significativas entre ellos. Sin embargo, AF mostró diferencias estadísticamente significativas al compararlo con SF, TE y XF ($p = 0,022$, $p = 0,009$ y $p < 0,001$).

Comparando todos los composites bulk-fill, los composites bulk-fill compactos GA y GE, con los valores más altos de GC, mostraron diferencias significativas con la mayoría de composites bulk-fill fluidos, mostrando una diferencia de entre el 10,9 y 22,7%. La única excepción fue AF, con el que no mostraron diferencias. SDR y AFXB obtuvieron valores significativamente mayores que SF, TE y XF ($p < 0,002$ en todos los casos). El composite fluido FU obtuvo valores significativamente mayores que los composites bulk-fill fluidos TE y XF ($p = 0,028$ y $p < 0,001$). Por otra parte, F obtuvo un GC significativamente más bajo que todos los composites bulk-fill moldeables salvo con XF.

Al comparar los composites convencionales con los composites bulk-fill, en todos los casos, los composites convencionales obtuvieron un GC significativamente menor ($p < 0,001$ en todos los casos), salvo en la comparación de F con BF ($p = 0,089$) y B ($p = 0,017$).

4.4.3.2. Comparación de GC calculado a través de amplitudes

La **tabla 4.8** muestra las diferencias en el grado de conversión medidas por FTIR y calculado a través de las intensidades o amplitudes de los picos de referencia en la superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad, para los composites convencionales y bulk-fill analizados.

4 RESULTADOS

FTIR Amplitud	4 mm																	
	AFF	AFXB	FU	F	GA	GE	SDR	V	XB	AF	AFX	A	SF	TE	XF	BF	B	VP
AFF		-10,7	-2,8	12,6	-12,9	-16,3	-5,2	-0,2	9,3	-4,8	6,0	11,8	9,0	11,3	10,5	17,0	28,7	33,0
AFXB	16,5		7,8	23,2	-2,2	-5,7	5,5	10,5	20,0	5,9	16,6	22,5	19,7	22,0	21,2	27,7	39,4	43,6
FU	11,7	-4,8		15,4	-10,0	-13,5	-2,4	2,7	12,1	-1,9	8,8	14,7	11,9	14,2	13,4	19,9	31,6	35,8
F	-4,2	-20,6	-15,9		-25,4	-28,9	-17,8	-12,8	-3,3	-17,3	-6,6	-0,8	-3,5	-1,2	-2,1	4,5	16,1	20,4
GA	10,9	-5,6	-0,8	15,0		-3,5	7,7	12,7	22,2	8,1	18,8	24,7	21,9	24,2	23,4	29,9	41,6	45,8
GE	20,0	3,5	8,2	24,1	9,1		11,1	16,2	25,6	11,6	22,3	28,2	25,4	27,7	26,9	33,4	45,1	49,3
SDR	5,2	-11,2	-6,5	9,4	-5,6	-14,7		5,0	14,5	0,4	11,2	17,0	14,2	16,5	15,7	22,2	33,9	38,2
V	8,4	-8,0	-3,3	12,6	-2,4	-11,5	3,2		9,5	-4,6	6,1	12,0	9,2	11,5	10,7	17,2	28,9	33,1
XB	-2,1	-18,6	-13,9	2,0	-13,0	-22,1	-7,4	-10,6		-14,1	-3,3	2,5	-0,3	2,0	1,2	7,8	19,4	23,7
AF	3,1	-13,3	-8,6	7,3	-7,7	-16,8	-2,1	-5,3	5,3		10,7	16,6	13,8	16,1	15,3	21,8	33,5	37,7
AFX	1,6	-14,8	-10,1	5,8	-9,2	-18,3	-3,6	-6,8	3,8	-1,5		5,9	3,1	5,4	4,6	11,1	22,7	27,0
A	-8,0	-24,5	-19,7	-3,8	-18,9	-28,0	-13,3	-16,5	-5,9	-11,1	-9,6		-2,8	-0,5	-1,3	5,2	16,9	21,1
SF	-0,9	-17,4	-12,7	3,2	-11,8	-20,9	-6,2	-9,4	1,2	-4,1	-2,6	7,1		2,3	1,5	8,0	19,7	23,9
TE	-1,8	-18,2	-13,5	2,4	-12,6	-21,7	-7,0	-10,2	0,4	-4,9	-3,4	6,2	-0,8		-0,8	5,7	17,4	21,6
XF	-5,9	-22,4	-17,6	-1,7	-16,8	-25,9	-11,2	-14,4	-3,8	-9,1	-7,6	2,1	-5,0	-4,2		6,5	18,2	22,4
BF	14,8	-1,6	3,1	19,0	4,0	-5,1	9,6	6,4	17,0	11,7	13,2	22,8	15,8	16,6	20,7		11,7	15,9
B	13,3	-3,2	1,6	17,5	2,4	-6,7	8,0	4,8	15,4	10,1	11,6	21,3	14,2	15,0	19,2	-1,5		4,3
VP	8,5	-8,0	-3,3	12,6	-2,4	-11,5	3,2	0,0	10,6	5,3	6,8	16,5	9,4	10,2	14,4	-6,4	-4,8	

Tabla 4.8. Diferencias entre los distintos composites analizados con FTIR, utilizando medidas de amplitud para la resolución de los picos para calcular el %GC a 0 mm (abajo izq.) y 4 mm (arriba dcha.). Los cuadros coloreados muestran diferencias estadísticamente significativas: $p < 0,05$ (verde); $p < 0,001$ (rojo).

4.4.3.2.1. En superficie

En superficie, los composites convencionales B y BF obtuvieron un GC de 65,25 y un 66,79% no mostrando diferencias estadísticamente significativas entre ellos. VP obtuvo un GC de 60,43%, un valor más bajo que el de los composites anteriores, sin embargo, no existen diferencias entre ellos. Otro de los valores más altos, como sucedía al estudiar las áreas, es el del composite fluido GE, que obtuvo un GC calculado a través del área de 71,92% (Figura 4.19).

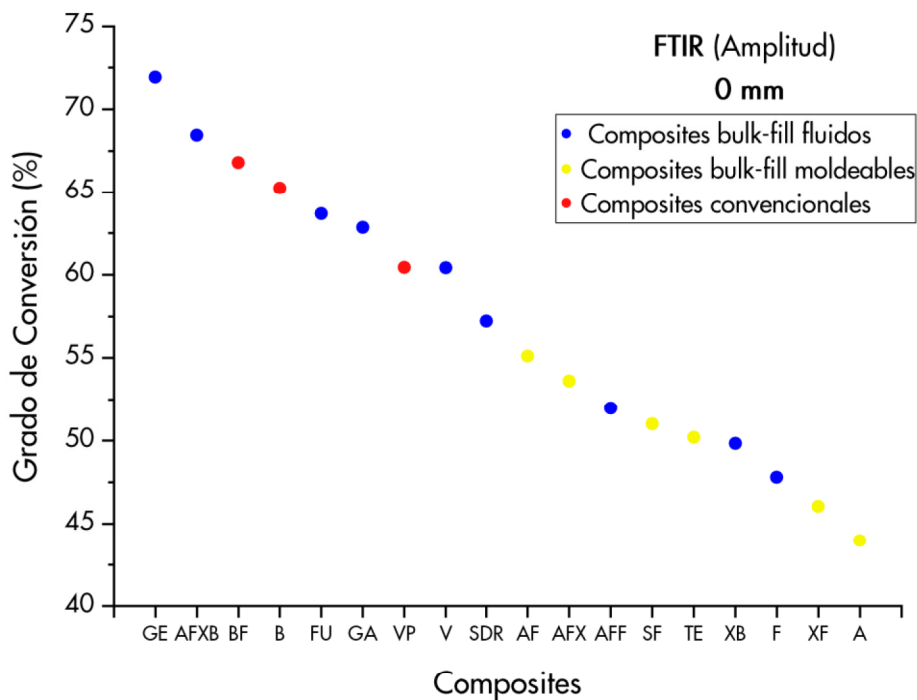


Figura 4.19. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FTIR en superficie

Los composites bulk-fill mostraron un GC inferior al de los composites convencionales en la mayoría de los casos. Sólo los composites bulk-fill fluidos GE, AFXB, FU y GA igualaron o superaron a los composites convencionales, obteniendo un 71,92; 68,44; 63,69 y 62.84% de conversión. Dentro de los composites bulk-fill, los fluidos tendieron a obtener un grado de conversión más alto que los bulk-fill moldeables. El GC más bajo lo muestra el composite bulk-fill moldeable A, con un 43,96% de GC.

Al comparar los composites bulk según su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, GE obtuvo el valor de GC más alto, y fue significativamente mayor que la mayoría de los composites fluidos salvo en el caso de AFXB y FU. F obtuvo el valor más bajo de GC dentro del grupo, y obtuvo diferencias significativas respecto a AFXB, FU, GA, GE y V ($p < 0,001$)

y a SDR ($p=0,013$). AFF y XB también mostraron valores significativamente más bajos que AFXB, FU, GA, GE y V.

Entre los composites bulk-fill moldeables, AF mostró el valor más alto, y A y XF los valores más bajos de GC (43,96 y 46,05% respectivamente), existiendo diferencias significativas entre el composite con el GC más alto y los dos con el GC más bajo. AF también mostró valores significativamente mayores que A ($p=0,009$).

En la comparación de los composites bulk-fill sin tener en cuenta su consistencia, AFXB, FU y GE mostraron diferencias estadísticamente significativas con todos los composites moldeables. GA también las mostró a excepción de la comparación con AF ($p=0,113$). A y XF mostraron valores significativamente menores en la comparación con SDR y V ($p<0,001$).

Al comparar los composites convencionales con los composites bulk-fill, BF fueron los que mostraron el mayor número de diferencias significativas, que variaron entre un 9,6 y un 22,8%. Las únicas excepciones fueron las de los composites bulk-fill fluidos AFXB, FU, GA, GE y V. VP obtuvo un GC significativamente mayor que AFF y F y XB entre los composites bulk fluidos, y entre A, SF, TE y XF entre los compactos.

4.4.3.2.2. En profundidad

A los 4 mm, la profundidad analizada, la tendencia anterior, como sucedía en áreas y en FT-Raman y en ATR-FTIR, se invierte. Los composites convencionales obtuvieron el menor GC. El GC fue de 23,06 y 27,31% para VP y B respectivamente; y BF obtuvo un GC de 38,98%. Se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas en la comparación entre BF y VP ($p<0,001$) y BF con B ($p=0,013$) (Figura 4.20).

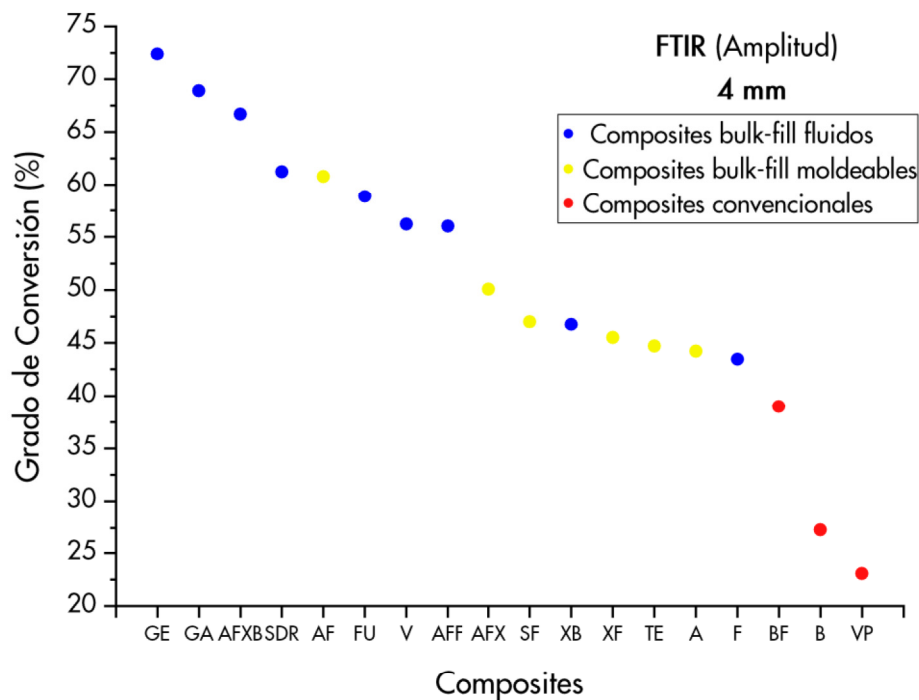


Figura 4.20. Grado de conversión (%) de los composites estudiados calculado a partir del estudio de la amplitud de los espectros obtenidos con FTIR a los 4 mm

Los composites bulk-fill mostraron un GC más alto que los composites convencionales y éste fue material-dependiente, siguiendo la misma tendencia que en el caso de las áreas. El GC fue mayor en los composites bulk-fill fluidos, siendo GE el composite que obtuvo el mayor grado de conversión (72,37%), y A y F los más bajos con valores de 44,2 y 43,45%.

Al comparar los composites bulk-fill dependientes de su consistencia, entre los composites bulk-fill fluidos, GE y GA obtuvieron los valores de GC más altos, no difiriendo significativamente entre ellos. Sin embargo, ambos mostraron diferencias estadísticamente significativas con la mayoría de bulk-fill fluidos, a excepción de AFXB en el caso de GE; y AFXB, FU y SDR en el caso de GA. F obtuvo el valor de GC más bajo entre los composites

bulk-fill fluidos y esta diferencia fue significativa al compararlo con otros bulk-fill fluidos, variando entre un 12,1 y un 28,9% del total de GC.

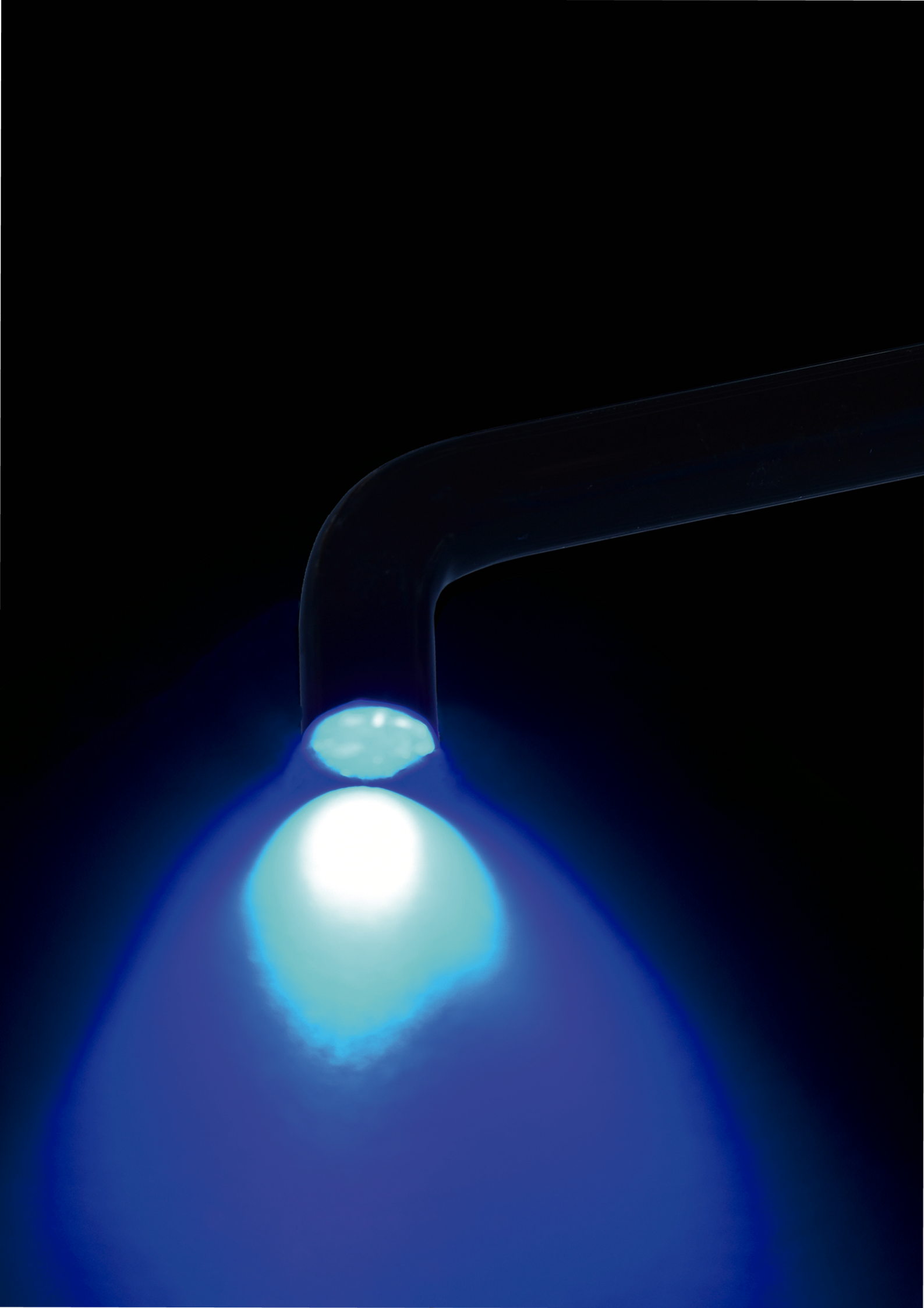
Entre los composites bulk-fill moldeables, AF mostró el valor más alto (60,79%); y A y TE los valores más bajos de GC (44,2 y 44,7%). El GC de AF fue significativamente mayor que el resto de composites compactables, no encontrándose más diferencias significativas en el resto de comparaciones.

Comparando todos los composites bulk-fill entre sí, los composites bulk-fill moldeables A TE y XF mostraron diferencias estadísticamente significativas con la mayoría de composites bulk-fill fluidos, con la excepción de F y XB, mostrando una diferencia de aproximadamente 10,5-28,2% con el resto. AFX y SF también obtuvieron valores significativamente menores que AFXB, GA, GE y SDR.

Al comparar los composites convencionales, con los composites bulk-fill, B y VP obtuvieron un GC significativamente menor que los composites comercializados como bulk-fill ($p < 0,001$ en todos los casos). Sin embargo, BF no mostró diferencias significativas con todos los composites bulk-fill. Entre los composites bulk-fill fluidos, la excepción fue F y XB; sin embargo, entre los composites bulk-fill moldeables sólo obtuvo valores de GC significativamente menores que AF ($p < 0,001$) y AFX ($p = 0,025$).

	0 MM						4 MM					
	ÁREA			AMPLITUD			ÁREA			AMPLITUD		
	FT-RAMAN	ATR-FTIR	FTIR	FT-RAMAN	ATR-FTIR	FTIR	FT-RAMAN	ATR-FTIR	FTIR	FT-RAMAN	ATR-FTIR	FTIR
AFF	65,55 (6,20) A,2,5,6	63,56 (7,52) A,4,5	48,92 (3,73) B,5,6,+	62,66 (2,37) A,8,3,5	65,65 (15,34) A,2,6	51,96 (3,26) B,6,9,+	60,99 (5,55) A,8,2,5	66,09 (9,33) A,3,5	55,92 (3,94) B,3,5,+	65,01 (5,66) A,8,2,3	69,62 (11,93) A,1,3	56,03 (5,08) B,3,4,5,+
AFXB	69,96 (5,73) A,1,2,3,4	71,84 (5,00) A,2,3,4	67,56 (7,56) A,1,2	70,80 (3,77) A,1,2,3	75,50 (8,51) A,1,2,3	68,44 (3,28) A,1,2	66,04 (4,82) A,1,2,3	68,43 (2,34) A,2,3,4,●	64,93 (2,12) A,1,3	69,51 (2,13) A,1,2	71,42 (0,42) A,1,2,●	66,69 (3,36) B,1,2
FU	58,47 (7,68) A,5,8,●	63,37 (7,34) A,4,5	61,79 (5,72) A,1,2,4	64,77 (2,93) A,1,2,3,4,●	66,78 (1,33) A,2,6	63,69 (7,43) A,1,3	58,37 (6,71) A,2,5,●	63,61 (13,27) A,3,5	61,65 (5,49) A,2,3,4	66,10 (4,40) A,2,3,●	68,94 (3,48) A,1,3	58,88 (6,32) B,2,4
F	60,36 (1,68) A,4,5,8,●	71,55 (6,56) B,2,3,4,●	46,64 (7,97) C,6	63,14 (1,60) A,3,5,●,+	58,77 (6,36) A,5,6,●	47,80 (3,77) B,7,8,9	62,66 (2,86) A,1,2,3,4,●	71,98 (5,47) B,1,2,3,4	41,64 (5,98) C,6,7	65,52 (1,78) A,2,3,●,+	66,09 (8,65) A,2,3,4	43,45 (6,24) B,6,7
GA	68,52 (9,85) A,1,5	71,54 (4,00) A,2,3,4	68,75 (5,23) A,1,2,●	63,22 (7,63) A,8,3,5,+	68,97 (3,11) A,1,2,3,4,5,+	62,84 (3,31) B,2,3,4,●,+	70,00 (8,17) A,8,1,2	74,22 (3,18) A,1,2,3	67,37 (2,66) B,1,2	70,92 (5,35) A,8,1,2,+	76,20 (6,97) A,1,+	68,89 (1,66) B,1,2,+
GE	59,49 (5,36) A,4,5,8	65,26 (5,07) A,8,4,5	69,83 (5,37) B,1,2	62,21 (9,87) A,3,5	67,18 (5,97) A,1,6	71,92 (4,72) A,1	64,62 (6,39) A,1,2,3	66,49 (2,35) A,3,5	71,53 (3,47) B,3,1	62,84 (3,35) A,2,3	66,95 (2,72) B,1,4	72,37 (4,06) C,1
SDR	64,61 (6,56) A,3,5,7	67,97 (3,37) A,4,5	63,66 (6,52) A,1,2,3,●	63,17 (3,54) A,3,5	65,58 (4,27) A,2,6	57,21 (5,20) B,3,6,●	65,20 (4,41) A,1,2,3	68,68 (2,63) A,2,3,4	64,62 (4,52) A,1,3	64,52 (7,39) A,2,3	67,54 (1,54) A,1,4	61,23 (6,12) A,2,3
V	65,22 (2,82) A,8,3,5,6,●,+	67,37 (7,78) A,4,5,+	59,46 (5,07) B,2,5	73,01 (2,02) A,1,2,●,+	65,16 (7,27) B,2,6,+	60,41 (3,87) B,2,3,5,+	73,96 (7,21) A,1,+	78,73 (9,51) A,1,2,+	55,88 (4,64) B,3,5	75,53 (1,38) A,1,+	76,79 (7,28) A,1,+	56,21 (3,40) B,3,4,5,+
XB	50,27 (8,26) A,8,+	68,20 (6,30) B,3,5,●,+	59,55 (7,63) B,2,5,●,+	54,35 (3,08) A,8,5,6,+	59,51 (4,21) A,5,6,●	49,83 (6,28) B,6,9,●,+	58,72 (2,47) A,2,5,+	56,09 (8,47) A,5,+	48,92 (3,89) B,5,6,+	60,01 (1,57) A,3,4,+	54,06 (2,72) B,5,+	46,74 (4,99) C,5,6,7
AF	69,92 (5,25) A,1,2,3,4,●,+	77,55 (6,27) B,1,2,3,●	56,61 (6,19) C,3,4,5,6	56,56 (10,39) A,4,5,6,●,+	56,15 (9,43) A,6,●	55,11 (7,41) A,4,5,6,7	50,80 (7,34) A,4,5,●,+	74,45 (8,59) B,1,2,3,●	62,51 (5,87) C,1,3	42,90 (6,51) A,6,7,●,+	58,95 (6,52) B,4,5,●	60,79 (4,47) B,2,3
AFX	53,12 (6,96) A,8,8	61,48 (5,97) A,5	49,16 (8,52) B,5,6	56,82 (6,86) A,8,4,5,6	62,30 (6,24) A,4,6	53,61 (7,44) B,5,6,8	60,21 (13,18) A,8,2,5	65,63 (3,48) A,3,5	55,54 (4,58) B,3,5,●	54,45 (3,67) A,4,5	65,14 (3,06) B,2,3,4	50,06 (5,67) A,4,6,●
A	54,04 (7,32) A,7,8	81,80 (5,27) B,1,●	54,33 (7,02) A,3,4,5,6,●	57,07 (6,84) A,4,5,6	65,70 (10,81) A,2,6,●	43,96 (3,17) B,9,●	48,83 (4,78) A,5,6	80,63 (5,98) B,1,●	56,51 (6,88) A,3,5,●	52,20 (4,46) A,4,6	67,58 (8,87) B,1,4,●	44,20 (5,41) A,6,7,●
SF	65,83 (7,64) A,8,2,5,6	68,60 (2,82) A,3,5,+	60,53 (6,84) B,1,2,4,●,+	62,57 (5,74) A,3,5,+	62,29 (9,04) A,4,6	51,03 (6,74) B,6,9,●	56,48 (11,02) A,8,3,5	63,30 (3,91) A,4,5,+	52,25 (6,22) B,4,5,+	49,62 (6,36) A,5,6,+	60,62 (5,38) B,3,4,5	46,99 (4,41) A,5,6,7
TE	55,95 (8,49) A,6,7,8	66,89 (9,60) B,4,5	52,36 (5,66) A,5,6	50,79 (3,80) A,6	58,18 (8,04) B,5,6	50,20 (2,80) A,6,9	52,08 (5,24) A,4,5	61,24 (5,41) B,4,5,●	51,56 (2,51) A,5,●	48,69 (4,05) A,8,5,6	52,86 (3,73) A,5,●	44,70 (8,52) B,6,7,●
XF	65,58 (5,72) A,2,5,6,●,+	84,08 (3,23) B,1,●	47,32 (9,17) C,6	58,13 (3,87) A,4,5,6,●,+	63,76 (4,23) A,3,6,●	46,05 (6,97) B,8,9	57,21 (8,32) A,3,5,+	79,70 (5,38) B,1,●	48,78 (5,84) C,5,6	52,21 (4,27) A,4,5,+	62,04 (2,83) B,2,3,4,5,●	45,50 (5,36) C,6,7
BF	76,16 (4,29) A,1,2,+	78,77 (4,13) A,1,2,+	69,21 (3,08) B,1,2,+	72,39 (4,52) A,2,+	76,24 (2,42) B,1,2,+	66,79 (2,18) C,1,2,+	38,05 (7,51) A,6,7,+	39,39 (6,22) A,6,+	32,61 (7,90) A,7,8,+	39,54 (5,66) A,7,+	41,48 (7,87) A,6,+	38,98 (10,25) A,7,+
B	71,50 (4,17) A,1,2,3,+	79,26 (0,71) B,1,2,+	70,83 (6,01) A,1,●,+	72,80 (3,94) A,1,+	78,83 (1,45) A,1,+	65,25 (2,03) B,1,3,●,+	33,00 (4,45) A,7,+	36,30 (5,97) A,6,+	31,17 (5,04) A,8,+	31,03 (6,46) A,8,8,+	37,28 (5,50) A,6,7,+	27,31 (7,32) B,8,+
VP	78,00 (5,41) A,1,●,+	80,95 (2,59) A,1,2,●,+	62,69 (5,4) B,1,2,4,+	71,03 (2,16) A,1,3,●,+	72,67 (3,70) A,1,2,3,4,●,+	60,43 (4,25) B,2,3,5,+	32,82 (11,17) A,8,7,+	38,95 (2,59) A,6,●,+	26,03 (12,47) B,8,+	26,91 (6,63) A,8,+	30,67 (3,70) A,7,●,+	23,06 (11,27) A,8,+

Tabla 4.9. Resultados y significaciones generales. Leído por filas, dentro de la misma profundidad y modo de procesamiento del espectro, letras diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas entre técnicas. Leído por filas, dentro de la misma profundidad y de la misma prueba, valores unidos por (●) muestran diferencias estadísticamente significativas entre modos de procesamiento. Leído por filas, dentro del mismo modo de procesamiento y de la misma prueba, valores unidos por (+) muestran diferencias estadísticamente significativas en profundidad. Leído por columnas, números diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas entre composites (valores ordenados de mayor a menor).



Bluephase®



LED LIGHT/DO NOT STARE INTO
CLASS 2 LED PRODUCT
Max. 13.3mW/Wavelength 380-515
IEC 60825-1:1993+A1:1997+A2:200

Discusión

5

Capítulo 5

Discusión

Este estudio analiza la influencia de la técnica espectroscópica (FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR), y el método de análisis de espectros (área o amplitud) en la estimación del grado de conversión de quince composites bulk-fill y tres composites convencionales (fluidos y moldeables).

Los resultados principales revelan que los composites estudiados presentaron diferencias significativas en sus valores de grado de conversión dependiendo de la técnica de espectroscopia vibracional utilizada y en función del método de análisis de espectros mediante el cálculo de áreas integradas o la amplitud de los picos de referencia.

Además, se detectaron diferencias en los valores de grado de conversión de los composites seleccionados calculados en profundidad con respecto a la superficie (0 y 4 mm de profundidad) y en comparaciones entre materiales, dependientes del tipo (bulk-fill o convencional) y la consistencia (fluido a moldeable).

5.1. METODOLOGÍA Y VALIDEZ INTERNA

En esta investigación, se han controlado la mayoría de los factores que influyen en las mediciones del grado de conversión (GC) y están relacionados con las condiciones experimentales, como la distancia de la guía de luz de la lámpara de polimerización a la superficie de la muestra (Bucuta y Ilie 2014; Li *et al.* 2015) que se estableció en 0 mm, fotopolimerizando los especímenes desde la parte superior en contacto con una tira transparente de poliéster Mylar. También se utilizaron estas tiras transparentes de poliéster en

la parte superior e inferior del molde, así como en las separaciones intermedias de los especímenes, con la finalidad de minimizar la atenuación de la luz (Bucuta y Ilie 2014) y obtener una superficie lisa para el análisis con FT-Raman. Aunque el impacto de esta atenuación en el GC no está bajo consideración en el estudio, los valores reales de GC no deben ser inferiores a los estimados.

Asimismo, se ha demostrado que la temperatura durante la manipulación aumenta el GC de algunos composites (Ruyter y Svendsen 1978; Sakaguchi y Powers 2002), en especial de los composites bulk-fill (Tauböck *et al.* 2015). En el presente estudio, la manipulación se realizó a temperatura ambiente en el laboratorio, a 22°C y las muestras se almacenaron a 37°C en oscuridad durante 24 horas después de la irradiación (Truffier-Boutry *et al.* 2006; Al-Ahdal *et al.* 2015; Par *et al.* 2015) protocolizando y estandarizando los cambios de temperatura a los que se sometieron los materiales.

También se ha estudiado la influencia del tiempo postradiación en el grado de conversión de los composites. Se ha verificado que la mayor parte de la polimerización posterior a la irradiación tiene lugar en los primeros minutos o una hora después de la eliminación de la fuente de irradiación (Watts *et al.* 1987), con un aumento más lento hasta un máximo de 24 horas después de la irradiación (Pilo y Cardash 1992; Alshali *et al.* 2013; Par *et al.* 2014). A pesar de que cada composite tiene su propia cinética de polimerización, en ese momento, a las 24 horas, el GC debe considerarse suficiente usando el tiempo de polimerización recomendado por el fabricante (Czasch y Ilie 2013; Al-Ahdal *et al.* 2015; Par *et al.* 2015). Por ello se esperó hasta finalizar las 24 horas para medir el GC en todos los materiales con las diferentes técnicas.

El espesor de los especímenes determina el GC de los composites (Musanje y Darvell 2006). Por esta razón, se confeccionaron especímenes de 5 mm de espesor ya que la mayoría de los fabricantes de composites bulk-fill afirman que son adecuados para su colocación en estos

incrementos y además, se consideró un espesor clínicamente relevante y comparable con el resto de estudios disponibles (Al-Ahdal *et al.* 2015; Fronza *et al.* 2015; Pongprueksa *et al.* 2015).

La estandarización metodológica en los análisis espectrales es crucial para la comparación entre mediciones cuantitativas en la caracterización de materiales. En nuestro caso, se realizaron análisis espectroscópicos detallados de los diferentes componentes moleculares en todos los composites incorporados al estudio.

También se empleó un procedimiento específico y protocolizado durante la adquisición de datos y el análisis espectral en los diferentes tipos de espectroscopías vibracionales utilizadas: FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR. Para este propósito, se aplicó una metodología espectrométrica idéntica para todas las adquisiciones con el fin de evitar la posible desviación de datos analíticos dependiendo del procedimiento y procesamiento de los mismos.

Las relaciones entre las áreas integradas y las amplitudes de los dos picos de referencia principales se usaron para determinar el grado de conversión de los composites. Se analizaron las bandas de absorción C=C a 1637 cm^{-1} (metacrilato, C=C) y 1607 cm^{-1} (doble enlace de carbono aromático, estándar interno, C=C) (Rueggeberg *et al.* 1990). Sin embargo, se tuvieron en cuenta las características de composición de los distintos materiales y se adaptó este análisis. Para los compuestos basados en tecnología ORMOCER®; Admira Fusion Flow, Admira Fusion x-base, Admira Fusion y Admira Fusion x-tra (Voco); que consisten en moléculas grandes y precondensados y de una matriz inorgánica con un alto grado de reticulación (VOCO GmbH 2015), el pico a 1584 cm^{-1} fue considerado como pico de referencia como lo han propuesto varios autores utilizando diferentes análisis espectroscópicos vibracionales (Halvorson *et al.* 2003). En el caso de Surefil® SDR® Flow (Dentsply), debido a la ausencia de C=C aromáticos, el pico estándar interno se consideró a 1600 cm^{-1} de acuerdo a la bibliografía previa (Alshali *et al.* 2013; Marovic *et al.* 2015; Yu *et al.* 2017).

Los picos de referencia se resolvieron mediante la metodología de la segunda derivada y se ajustaron a una función mixta Gaussiana-Lorentziana para mediciones cuantitativas detalladas. Este método espectrométrico fue utilizado por Gauthier *et al.* (2005) con un propósito similar en una mezcla de polímeros y demostró la mejor correlación con la relación molar de los monómeros en varias mezclas calibradas utilizando técnicas FTIR.

Finalmente, es importante mencionar que los valores de GC en este estudio se han medido en condiciones ideales de laboratorio, lo cual no necesariamente se espera en la práctica general. Se sabe que tanto los factores intrínsecos como los extrínsecos afectan la eficiencia de la polimerización (Leprince *et al.* 2013). En el caso de los composites bulk-fill, el impacto de cada material en las propiedades finales es difícil de predecir, ya que la composición es en gran medida desconocida. Por ejemplo, la presencia de fotoiniciadores alternativos (no mencionados en la mayoría de las hojas de información de los composites en estudio) requiere el uso de luces de polimerización de espectro de banda ancha. Por esa razón, para comparar los materiales de la forma más justa, se usó una luz LED, con alta irradiación y durante el tiempo aconsejado por el fabricante. Sin embargo, en condiciones menos ideales, como una menor irradiación (debido a un aumento de la distancia entre la punta de la luz y el material, la contaminación de la punta y/o la potencia reducida), podría esperarse una reducción adicional en el grado de conversión y en las propiedades.

5.2. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Basándose en el conjunto de los datos, ATR-FTIR logró valores de GC significativamente más altos que las otras pruebas espectroscópicas. Además, FT-Raman también obtuvo resultados de conversión significativamente más altos que FTIR. Estos resultados fueron coherentes tanto al analizar los datos en conjunto, como al dividir los datos dependiendo de la profundidad

estudiada. Así, tanto en superficie como en profundidad, ATR-FTIR obtuvo valores de GC significativamente más altos que FT-Raman y que FTIR. También se mantuvieron estas diferencias al segmentar los datos dependiendo del método utilizado para calcular el grado de conversión. Tanto para amplitud como para área, ATR-FTIR mantuvo sus diferencias con FT-Raman y FTIR, y FT-Raman también siguió obteniendo valores significativamente mayores que FTIR. Al segmentar los datos por profundidad y por tipo de composite, la tendencia siguió siendo la misma.

A pesar de que no se han encontrado estudios similares, en los que se comparen las diferentes técnicas analizando los mismos materiales; se pueden obtener conclusiones similares a las encontradas en este estudio haciendo un análisis de los resultados medios obtenidos en todos los estudios que analizaron composites bulk-fill más populares con las distintas técnicas.

Observando los resultados de todos estos estudios, los mayores valores de grado de conversión fueron obtenidos por Admira Fusion (Voco) y Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE) (99,07 y 98% respectivamente) en los estudios de Nascimento *et al.* (2018, 2019) utilizando ATR-FTIR.

A los 0 mm, de los diez composites que fueron analizados con las distintas técnicas, siete obtuvieron los máximos valores de GC al analizarlos con ATR-FTIR: Filtek™ Bulk-Fill Flowable (3M ESPE), Surefil® SDR® (Dentsply), Xtra-Base (Voco), Aura Bulk Fill (SDI), Tetric EvoCeram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent), Xtra-Fill (Voco) y Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE).

SonicFill™ (Kerr), Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) obtuvieron el máximo GC en estudios con FT-Raman; y la excepción fue everX Posterior (GC) que obtuvo los máximos valores de GC en un estudio en el que se utilizó FTIR como técnica de análisis. Esto podría relacionarse con el mayor GC obtenido por everX Flow™ Bulk (GC) con FTIR en nuestro estudio. Ambos son composites reforzados con fibras, que podrían diferir en la forma de transmisión de la luz al

estudiarlos con FTIR en comparación con el resto de composites (Garoushi *et al.* 2016; Lassila *et al.* 2019).

A los 4 mm, sólo nueve composites tuvieron datos de GC obtenidos por las tres técnicas. En este caso, Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE), Xtra-Base (Voco) y Xtra-Fill (Voco), fueron los únicos composites que obtuvieron el mayor GC a través de ATR-FTIR. SonicFill™ (Kerr), Surefil® SDR® (Dentsply) y Filtek™ Bulk Fill Posterior (3M ESPE) obtuvieron un GC más alto en estudios en los que se utilizaba FT-Raman como técnica espectroscópica; y Venus® Bulk Fill Flow, Tetric Evoceram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) y everX Posterior (GC) con FTIR.

Analizando el caso de los composites más estudiados, ATR-FTIR obtuvo los mayores resultados GC al estudiar Filtek™ Bulk Fill Flowable (3M ESPE) en 4 estudios (Vidhawan *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Nascimento *et al.* 2018, 2019). Este composite mostró unos valores de GC de entre 76,2 y 72,3% en superficie. El GC de este material también ha sido estudiado por medio de FT-Raman por otros autores (Leprince *et al.* 2014, Par *et al.* 2015). En estos casos, los valores de GC fueron más variables, entre 64 y 52,25%. Sólo un estudio analizó este material con FTIR obteniendo un valor de 51,1% (Gonçalves *et al.* 2018). En nuestro caso, al analizar el grado de conversión a través de las áreas integradas se obtuvo ATR-FTIR>FT-Raman>FTIR; en cambio, en el estudio a través de las amplitudes los resultados de GC fueron: FT-Raman=ATR-FTIR>FTIR.

A los 4 mm de profundidad, también se puede observar cómo los máximos valores de GC lo obtienen los estudios en los que se ha utilizado ATR-FTIR como técnica de medición (67,53-58,5%), seguido de los valores obtenidos por FT-Raman (63,4-40,6%) y uno de los GC más bajos fue obtenido en el estudio de Gonçalves *et al.* (2018) con FTIR (41%). Esta tendencia también se cumple con los datos presentados en este trabajo: ATR-FTIR>FT-Raman>FTIR en el caso del GC calculado a partir de las áreas integradas de los picos; y como sucedía a 0 mm analizando amplitudes: FT-Raman=ATR-FTIR>FTIR.

Surefil® SDR® (Dentsply) fue el material más estudiado, y por tanto, uno de los que más variedad presentó en los estudios. Los valores más altos se encontraron en los estudios de Nascimento *et al.* (2018, 2019), en los que el GC de este material fue analizado con ATR-FTIR y obtuvo un valor de 85,97%. En varios estudios (Alshali *et al.* 2013; Goracci *et al.* 2014; Marigo *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; Jain *et al.* 2018; Borges *et al.* 2019), también obtuvieron un GC alto, de entre 76,1 y 66,67% al analizarlo con ATR-FTIR.

Lempel *et al.* (2016, 2019), analizó Surefil® SDR® en estos dos estudios con FT-Raman y obtuvo un GC de 63,04% y 64,05% respectivamente. Por su parte, Marovic *et al.* (2014) y Kubo *et al.* (2017) fueron los únicos autores que analizaron este material con FTIR y obtuvieron un GC de 64,4% y 41,12% respectivamente. A los 4 mm de profundidad, FT-Raman obtuvo el mayor y el menor GC de los estudios analizados; los mayores resultados los obtuvo el estudio de Monterubbianesi *et al.* (2016) con un 93,17%, y el menor el estudio de Lempel *et al.* (2016) en el que el GC sólo ascendió a 50,05%. En nuestro caso, este material obtuvo un GC similar en las tres pruebas, tanto al estudiar áreas como amplitudes, y en superficie y profundidad, siendo en todos los casos: ATR-FTIR=FT-Raman=FTIR.

Otro de los materiales más populares analizado por las distintas técnicas fue Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer). En su caso, los resultados variaron entre un 62,82 y un 86,1%. El valor más alto lo reportó un artículo (Par *et al.* 2015) en el que se utilizó FT-Raman para calcular el GC. Nuestros resultados siguen esta tendencia, siendo FT-Raman la prueba que obtiene valores más altos de GC al estudiar amplitudes (FT-Raman>ATR-FTIR=FTIR).

Como excepción, a los 4 mm, Gonçalves *et al.* (2018) obtuvo el máximo GC de este material analizándolo con FTIR (86%) y los menores se obtuvieron con ATR-FTIR (Papadogiannis *et al.* 2015; Jain *et al.* 2018). En nuestro caso, ATR-FTIR fue la técnica que mayores valores de GC proporcionó tanto en amplitud como en área; aunque no se observaron diferencias estadísticamente significativas con FT-Raman (ATR-FTIR=FT-Raman>FTIR).

SonicFill™ (Kerr) también obtuvo el valor más alto (85,71%) al estudiar el grado de conversión con FT-Raman (Monterubbianesi *et al.* 2016). El valor más bajo, 42,69%, se obtuvo utilizando FTIR ((Kubo *et al.* 2017).

Aunque FTIR y Raman se han descrito como técnicas complementarias, los estudios que analizan grado de conversión tienden a comparar sus resultados con otros trabajos en los que está implicado el mismo material independientemente de la técnica utilizada para el cálculo de este parámetro. Los valores significativamente mayores obtenidos por ATR-FTIR y FT-Raman en comparación con FTIR se podrían atribuir, en parte, a la preparación de la muestra. Mientras ATR-FTIR y FT-Raman son técnicas superficiales que no requieren preparación de la misma, para la preparación de la pastilla de IR es necesaria la pulverización de una fracción de material. En este caso, se tomó el disco correspondiente a la profundidad de polimerización 0-1 mm y 4-5 mm, por lo que el espectro obtenido es representativo de esos milímetros y no sólo de la superficie como en el caso de los espectros obtenidos con FT-Raman y ATR-FTIR.

Además, a pesar de que la señal para enlaces alifáticos y aromáticos C=C es constante en la espectroscopía IR y Raman; y la posición del pico de enlace alifático se sitúa aproximadamente en 1637 cm^{-1} y el pico de enlace aromático en 1607 cm^{-1} ; las bandas Raman de enlaces dobles y triples tienden a ser mucho más fuertes que las del IR. En este caso, el pico C=C (a 1637 cm^{-1}) es más fuerte en Raman que en FTIR, lo que también podría explicar los valores más bajos obtenidos con esta técnica (Siesler 2012).

Para determinar el mejor método para estudiar la polimerización de estos materiales, es necesario comprender las principales diferencias que existen entre las técnicas vibratorias. Si los distintos métodos hacen que las moléculas experimenten cambios en el estado de energía vibracional al someterlas a radiación de excitación en las regiones espectrales seleccionadas, la espectroscopía ATR-FTIR, FTIR y FT-Raman difieren en los medios por los cuales la energía de los fotones se transfiere a la molécula.

FTIR es una técnica de absorción, mientras que la espectroscopía Raman es un método de dispersión y ATR-FTIR utiliza una propiedad de reflexión interna total que da como resultado una onda evanescente. Por lo tanto, las reglas de selección para las transiciones son diferentes. Cualitativamente, los modos vibratorios antisimétricos y las vibraciones debidas a grupos polares tienen más probabilidades de exhibir una absorción infrarroja más marcada, mientras que los modos vibratorios simétricos y la vibración de los enlaces polarizables son a menudo más fuertes en Raman (Rueggeberg *et al.* 1990; Siesler 2012).

En resumen, las frecuencias vibratorias moleculares observadas por ambos métodos son casi las mismas, pero las intensidades de la banda vibratoria difieren porque las intensidades en IR están determinadas por los cambios en los momentos dipolares de las vibraciones, mientras que para las mediciones Raman, la cantidad relevante es el cambio en la tensión de polarización. En consecuencia, incluso si los espectros infrarrojos y Raman se han obtenido en las mismas condiciones, el grado de conversión es dependiente de la técnica utilizada para la adquisición del espectro.

5.3. COMPARACIÓN ENTRE MODOS DE PROCESAMIENTO DEL ESPECTRO: ÁREA y AMPLITUD

En este estudio, el cálculo del grado de conversión a través del área integrada de los picos logró valores más altos, en conjunto, que al estudiar el grado de conversión a través de la amplitud. Además, el uso de área o amplitud tuvo un impacto diferente dependiendo de los métodos espectroscópicos aplicados: FT-Raman o espectroscopía infrarroja (FTIR y ATR-FTIR).

En líneas generales, FT-Raman no mostró diferencias estadísticamente significativas entre los dos métodos en el cálculo del GC, sin embargo, en profundidad mostró valores medios de GC mayores utilizando la amplitud relativa de los picos frente a las relaciones de áreas para los

composites bulk-fill fluidos; una tendencia opuesta se observó para los bulk-fill moldeables, tanto en superficie como en profundidad, siendo el GC mayor al utilizar las áreas integradas para el cálculo.

Los métodos infrarrojos produjeron mayores valores de GC al utilizar las relaciones de áreas integradas frente a las relaciones de amplitudes, en superficie y en profundidad. La única excepción fueron los composites bulk-fill fluidos, en los que tanto utilizando ATR-FTIR como FTIR, a 0 y a 4 mm, no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los valores de GC calculados a partir de las áreas integradas o a partir de las intensidades de los picos.

Rueggeberg *et al.* (1990) concluyó que al usar un método apropiado de sustracción de la línea base, no se obtendrían diferencias significativas en el grado de conversión entre la relación de amplitudes o la relación de las áreas integradas de los picos, estudiando los espectros con FTIR. Otros trabajos han atribuido la posible variación del cálculo del GC a la influencia del material, a los procedimientos técnicos durante la preparación de la muestra (Ferracane y Greener 1984; Park 1996; Silikas *et al.* 2000) y al método de análisis de espectros: considerando picos superpuestos u ocultos (Rueggeberg *et al.* 1990; Gauthier *et al.* 2005), o el procedimiento para calcular la amplitud o las áreas de los picos de referencia (Khalil *et al.* 2007).

Pianelli *et al.* (1999) observó que el GC calculado usando la relación de área integradas parecía más débil que el obtenido usando la relación de amplitudes con o sin deconvolución. Por otro lado, Khalil *et al.* (2007) también usando la espectroscopía FT-Raman informó de lo contrario y obtuvo un mayor GC al estudiar la relación de las áreas.

Pianelli *et al.* (1999) atribuyó estos resultados a un cambio en un pico cercano ($C=O$; 1715 cm^{-1}) a los picos utilizados para el cálculo del GC tras la polimerización. Este cambio influiría en la localización y ajuste de la línea base, ejerciendo una influencia más marcada en el cálculo del grado de conversión a través de las áreas en comparación con la amplitud del

pico. En nuestro caso, sin embargo, la línea base se ajustó tras elegir la región de interés (de 1575-1660 cm^{-1}), evitando la influencia de la vibración C=O (1715 cm^{-1}) en el material polimerizado.

A pesar de que ambos parámetros son utilizados para calcular el grado de conversión, en composites bulk-fill está más extendido el uso de las amplitudes, probablemente por su mayor facilidad cálculo. Entre los 23 artículos que estudiaron grado de conversión de composites bulk-fill e informaron de la metodología utilizada para el cálculo del GC, sólo uno (Marigo *et al.* 2015) utilizó las áreas integradas. Además, este estudio sólo incluyó un composite bulk-fill, SDR® Surefil® (Densply) obteniendo valores de GC dentro del rango medio.

5.4. COMPARACIÓN EN PROFUNDIDAD

Un grado de conversión mejorado en profundidad es el parámetro clave en esta nueva clase de composites. En el conjunto de los datos no se encontraron diferencias significativas entre el GC en superficie y en profundidad en los composites bulk-fill en contraposición a los composites convencionales, en los que el GC fue significativamente menor en profundidad con las tres técnicas.

El impacto más evidente de la técnica de espectroscopia utilizada fue el hallazgo de un comportamiento diferente en el GC a 4 mm con respecto a la superficie (es decir, 0 mm de profundidad) para los composites bulk-fill fluidos o moldeables dependiendo de si las técnicas FT-Raman o IR (FTIR y ATR- FTIR) fueron utilizados. Los composites bulk-fill fluidos aumentaron, en general, significativamente su GC a 4 mm de profundidad cuando fue determinado por FT-Raman, y se encontró lo contrario para los composites bulk-fill de alta densidad (moldeables),

es decir, se produjo un descenso significativo en el GC a los 4 mm con respecto a la obtenida a 0 mm. En cambio, ATR-FTIR y FTIR no mostraron diferencias significativas en profundidad.

Las diferencias en preparación de la muestra, modo y almacenamiento (Fronza *et al.* 2015; Pongprueksa *et al.* 2015), en la técnica espectroscópica utilizada y en el método de análisis de los espectros (Par *et al.* 2015) dificulta la comparación de los resultados de GC con este estudio.

ATR-FTIR es el método más utilizado para estudiar el GC de los composites bulk-fill. En nuestro caso, obtuvimos un aumento significativo del GC para Venus® Bulk Fill Flow (Heraeus Kulzer) y Xtra-Base (Voco) y un aumento no significativo para Admira Fusión x-base (Voco), Fill-Up!™ (Coltene/Whaledent), Filtek™ Bulk Fill (3M ESPE) y everX Flow™ Bulk (GC) en profundidad (4 mm) con respecto a la superficie (0 mm) considerando las mediciones FT-Raman, sin embargo, Xtra-Base mostró una tendencia contraria al estudiarlo con ATR-FTIR y FTIR.

En el caso de Venus® Bulk Fill Flow, Marovic *et al.* (2014) y Zorzin *et al.* (2015) encontraron valores superiores en profundidad: de 66,8 a 78,8% y 73,45 a 80,07% respectivamente. Para Xtra-Base, Marovic *et al.* (2014) también encontró valores de GC superiores en profundidad, 67,5%, que en superficie (59,2%). Este autor propuso, además, que el aumento del GC en profundidad con respecto a la superficie se podría deber a la formación de calor debido a la naturaleza exotérmica de la polimerización en masa, dando lugar a un aumento del GC en partes más profundas de una muestra voluminosa, principalmente en compuestos con menor contenido de relleno. Este hecho podría explicar el comportamiento diferente de Venus® Bulk Fill Flow con 65% en peso de relleno (38% en volumen) y Xtra-Base con 75% en peso (58% en volumen) al estudiarlos con ATR-FTIR. Así, el aumento del contenido de relleno reduciría el GC (Halvorson *et al.* 2003). Otros estudios muestran una disminución del GC en profundidad tanto para Venus® Bulk Fill Flow (Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Jain *et al.* 2018) como para Xtra-Base (Papadogiannis *et al.* 2015; Zorzin *et al.* 2015; Lempel *et al.* 2016; Nascimento *et al.* 2018).

Czasch y Ilie (2013) y Marovic *et al.* (2014) obtuvieron un GC para Surefil® SDR® (Dentsply) de 64,9% y 61,4% a 0 mm y ligeramente mayor, 66,1% y 70,0% en profundidad. El resto de estudios (Finan *et al.* 2013; Zorzin *et al.* 2015; Marigo *et al.* 2015; Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Lempel *et al.* 2016, 2019; Monterubbianesi *et al.* 2016; Miletic *et al.* 2017; Jain *et al.* 2018; Nascimento *et al.* 2018) mostraron resultados de GC superiores en superficie en este material. Nuestros resultados concuerdan con los dos primeros autores, obteniendo tanto para amplitud como para área, y en todas con las tres técnicas espectroscópicas, valores de GC ligeramente superiores en profundidad sin encontrar diferencias estadísticamente significativas en ningún caso.

Una situación parecida es la de Filtek™ Bulk Fill (3M ESPE) en la que los valores de GC son ligeramente mayores en profundidad. Estos resultados coinciden con los calculados por Zorzin *et al.* (2015) y Miletic *et al.* (2017); en contraposición a los encontrados por Par *et al.* (2015), Pongprueksa *et al.* (2015), Lempel *et al.* (2016, 2019), Monterubbianesi *et al.* (2016) y Nascimento *et al.* (2018).

Curiosamente, los composites bulk-fill moldeables que presentaron una alta transmisión de luz no mostraron correlación entre el grosor y el grado de conversión (Finan *et al.* 2013; Garoushi *et al.* 2016). Entre los composites bulk-fill moldeables incluidos en este estudio, Xtra-Fill (Voco) y Tetric Evoceram® Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) son los más estudiado. El GC de Xtra-Fill varía desde el 90,50% publicado por Nascimento *et al.* (2018) hasta el 47,25% obtenido por Papadogiannis *et al.* (2015) en superficie. Usando FTIR, Tarle *et al.* (2015) reportó un aumento del GC de Xtra-Fil de 70,2% en superficie a 71,6% a 4 mm. Otros autores (Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Nascimento *et al.* 2018) obtuvieron un GC mayor en superficie concordando con los resultados de este estudio, en el que en todas las técnicas y en las dos formas de procesamiento del espectro, los resultados fueron mayores a 0 mm de profundidad.

En el caso de Tetric Evoceram® Bulk Fill, nuestros resultados concuerdan con los de todos los estudios (Papadogiannis *et al.* 2015; Par *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Miletic *et al.* 2017), mostrando valores de GC más altos en superficie que a los 4 mm de profundidad.

Los composites convencionales, obtuvieron valores de GC del orden del 20-40% menores en profundidad que en superficie. Estos resultados concuerdan con todos los controles de los estudios expuestos.

Es interesante observar que las formulaciones químicas de la resina monomérica y las características de relleno (tipo fracción de volumen, densidad y tamaño y distribución de partículas) contribuyen significativamente en las diferencias en el grado de conversión entre los composites convencionales y entre los bulk-fill (Finan *et al.* 2013).

El grado de conversión de los diferentes sistemas de monómeros disminuyen en el siguiente orden: TEGDMA > UDMA > BisEMA > BisGMA (Sideridou *et al.* 2002). Asimismo, el GC está relacionado principalmente con la temperatura de transición vítrea del monómero sin reaccionar (Morgan *et al.* 2000; Sideridou *et al.* 2002), sin embargo, las diferencias en esta temperatura entre los composites convencionales y los composites bulk-fill fueron pequeñas en estudios previos (Ilie *et al.* 2013; Engelhardt *et al.* 2016).

En tecnología actual de los composites bulk-fill, hasta ahora se han adoptado dos enfoques principales para gestionar una conversión en profundidad alta: la primera es aumentar la translucidez (Zorzin *et al.* 2015) aumentando el tamaño del relleno y haciendo coincidir el índice de refracción entre el relleno y la matriz de resina (Ilie y Stark 2014). La segunda opción consiste en mejorar la polimerización agregando o utilizando nuevos monómeros de alto peso molecular o combinando nuevos fotoiniciadores, por ejemplo iniciadores de alfa-dicetona como camforquinona, fenilpropanodiona y óxido de acilfosfina y compuestos a base de germanio que pueden irradiarse con luz visible (Arikawa *et al.* 2009; Papadogiannis *et al.*

2015). En los composites bulk-fill incluidos en este estudio, solo Surefil® SDR®, SonicFill™ 2 y Tetric Evoceram® Bulk Fill informaron de los fotoiniciadores incluidos en sus productos.

En este trabajo, Venus® Bulk Fill obtuvo los resultados más consistentes en el grado de conversión a 4 mm de profundidad en un rango de 73 a 78% usando análisis FT-Raman y ATR-FTIR, y valores más bajos, entre 55% y 56% con FTIR. Este alto GC coincide con estudios anteriores (Alshali *et al.* 2013; Bucuta y Ilie 2014a; Marovic *et al.* 2014) y podría explicarse por su carga de relleno relativamente baja (38% en volumen), su alta translucidez (Par *et al.* 2015) y por la ausencia de BisGMA.

Los compuestos experimentales que contienen UDMA tuvieron, en promedio, una conversión 1,2 y 1,3 veces mayor a 1 y 4 mm de profundidad, respectivamente, que aquellos que contienen BisGMA y obtuvieron propiedades de manejo mejoradas (Walters *et al.* 2016). Filtek™ Bulk Fill Flowable posee una composición de la matriz orgánica más compleja; y algunos autores han relacionado el GC disminuido a 4 mm con el circonio presente en el relleno que parecía disminuir la translucidez debido a la falta de coincidencia del índice de refracción de la resina y el relleno (Bucuta & Ilie 2014; Par *et al.* 2015). Alshali *et al.* (2013) relacionó el grado de conversión más bajo encontrado 24 h después el curado para Xtra-Base (62%) y Filtek™ Bulk Fill (50%) con la presencia de BisEMA en la composición de la matriz. El núcleo rígido central de este monómero puede restringir significativamente la movilidad de los monómeros de UDMA y disminuir su reactividad y valor de conversión final. En nuestra opinión, la menor irradiancia utilizada para polimerizar las muestras (600 mW/cm²) también podría explicar los valores más bajos encontrados en su estudio con respecto al resto.

Los composites bulk-fill moldeables incluidos en nuestro estudio están compuesto por más del 80% en peso de relleno en todos los casos. Xtra-Fill demostró una excelente transmisión de luz a través de muestras de 6 mm, que puede explicarse por el mayor tamaño de relleno y una coincidencia potencialmente mejorada entre los índices de refracción de las partículas de relleno y la matriz de resina (Tarle *et al.* 2015). Un grado de conversión de 73,9% fue

presentado por Tauböck *et al.* (2015) para este material a 4 mm de profundidad utilizando modificaciones ligeramente experimentales y realizando el análisis por medio de FTIR. En el presente estudio a 4 mm de profundidad, los valores de GC oscilaron entre 79,70% usando ATR-FTIR y 45,50% usando la relación de intensidades con FTIR.

5.5. COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES COMPOSITES

Desde un punto de vista clínico, el grado de conversión es uno de los elementos a tener en cuenta al elegir un material restaurador. En este estudio, y de acuerdo con otros autores, el grado de conversión de los composites bulk-fill fue fuertemente dependiente del material (Czasch e Ilie 2013; Ilie *et al.* 2013; Bucuta e Ilie 2014; Marovic *et al.* 2014; Al-Ahdal *et al.* 2015; Li *et al.* 2015; Tarle *et al.* 2015; Tauböck *et al.* 2015; Garoushi *et al.* 2016).

Centrándose en los materiales individuales, es difícil distinguir las posibles interacciones entre la composición, el método de espectroscopía y análisis del grado de conversión. No hay consenso sobre los requisitos mínimos de %GC de los materiales restauradores basados en resina, sin embargo, se ha propuesto que una conversión de al menos el 55% es deseable para un correcto rendimiento mecánico y una adecuada biocompatibilidad (Ferracane *et al.* 1997; Papadogiannis *et al.* 2015).

De acuerdo a este criterio, en nuestro estudio, utilizando FTIR como técnica espectroscópica para calcular el GC, dos composites buk-fill fluidos no serían clínicamente aceptables; y solo el uso de un composite bulk-fill moldeable sería clínicamente aceptable. En este caso, también se debe considerar que el estado de agregación de los composites bulk-fill, la preparación de la muestra, así como los análisis del modo de absorción para la técnica FTIR, también pueden influir en las mediciones espectrométricas para los valores de GC.

Usando FT-Raman, el GC a 4 mm de profundidad de los composites bulk-fill moldeables varía del 42 al 60%; esto disuadiría al clínico de su aplicación, sin embargo, los resultados de estos mismos composites analizados con ATR-FTIR los harían altamente recomendables, con valores de GC que variarían del 60 al 80%.

Por otra parte, utilizando cualquier técnica y modo de procesamiento, ningún composite convencional sería recomendable para su uso en capas de 4 mm de profundidad.

Dado que las condiciones de polimerización se mantuvieron estandarizadas en este estudio, las diferencias en el grado de conversión de los materiales pueden atribuirse a variaciones en la química de su matriz de resina. Las dos características principales de un monómero que afectan el grado de conversión y reactividad son la viscosidad inicial del monómero y la flexibilidad de su estructura química (Dickens *et al.* 2003) y el grado final de conversión de los diferentes sistemas de monómeros, como ya se ha comentado, disminuye en el siguiente orden: TEGDMA > UDMA > BisEMA > BisGMA (Sideridou *et al.* 2002; Khatri *et al.* 2003).

Esto podría explicar la alta reactividad y el GC final de los sistemas de monómeros basados en UDMA (Surefil® SDR®, Venus® Bulk Fill, G-ænial BULK y everX Flow™) en comparación con la de los compuestos basados principalmente en BisGMA (Tetric Evoceram® Bulk Fill y Filtek™ Bulk Fill). Sin embargo, cuando BisGMA se diluye con el monómero TEGDMA de baja viscosidad, se ha observado un efecto sinérgico en la velocidad de polimerización, plastificación de red y el GC (Sideridou *et al.* 2002). Esto podría explicar el GC significativamente más alto de SonicFill™ y Xtra-Fill que la de otros materiales. Por otra parte, SonicFill™ 2 demostró una polimerización más uniforme a través del grosor de las muestras. Aunque la influencia de la energía ultrasónica en la polimerización de la resina aún no se ha evaluado sistemáticamente, se puede especular que el efecto térmico de la vibración sónica puede promover la polimerización al aumentar la movilidad de los radicales libres directa e indirectamente como consecuencia de la disminución de la viscosidad.

A las 24 h, el grado de conversión de otros materiales como Xtra-Base, Aura Bulk Fill y Tetric Evoceram® Bulk Fill, fue significativamente más bajo que los otros composites, lo que podría deberse a la presencia del monómero BisEMA de alto peso molecular mezclado con UDMA. Aunque este monómero voluminoso con su núcleo central rígido podría mejorar el rendimiento mecánico del material, puede restringir significativamente la movilidad de los monómeros UDMA y disminuir su reactividad y valor de conversión final. Además, para Xtra-Base, su alta carga de relleno podría contribuir a un grado de conversión más bajo.

Cada monómero y grupo molecular implica propiedades y arquitectura diferente, por lo tanto, otros autores afirman que un GC más alto, no necesariamente significa propiedades mecánicas mejoradas. Además, al aumentar la concentración de monómeros (Amirouche-Korichi *et al.* 2009) o diluyentes (Ferracane y Greener 1986), el GC puede mantenerse artificialmente aumentado sin mejorar las propiedades mecánicas.

Comparando nuestros resultados con los principales estudios (Figura 5.1), Alshali *et al.* (2013) incorporó 4 composites bulk-fill a su estudio, analizándolos a las 24 h tras la polimerización con ATR-FTIR y calculando el grado de conversión a través de las amplitudes de los picos de referencia. Estos composites fueron: Venus® Bulk Fill Flow (V), Surefil® SDR® Flow (SDR), Xtra-Base (XB) y Filtek™ Bulk Fill Flowable (F); incluidos en nuestro trabajo. Comparándolos en las mismas condiciones encontramos resultados similares. Estos autores obtuvieron unos resultados de V=SDR>XB>F, variando el GC entre un 50,9 y un 76,2%; en nuestro caso, los composites estudiados siguieron la misma tendencia, V=SDR>XB=F, aunque nuestros valores de GC se situaron en un rango más estrecho: 58,77-65,58%.

Czasch e Ilie (2013) analizaron con ATR-FTIR a diferentes profundidades dos materiales bulk. En las profundidades comparables con Alshali *et al.* (2013), sus resultados se corresponden, obteniendo V valores de GC superiores a SDR. Estos resultados también concuerdan con los de nuestro estudio. No hubo diferencias significativas entre estos dos composites en superficie,

pero si a los 4 mm, donde V obtuvo valores de GC aproximadamente un 9% más altos que SDR, la misma relación que obtuvieron estos autores con sus resultados.

Finan *et al.* (2013) utilizando ATR-FTIR y analizando el GC de XB y SDR a través de sus amplitudes a distintas profundidades, concluyó que SDR se deterioraba y su GC disminuía en profundidad, sin embargo, XB se mantenía más estable. Estos resultados no se corroboraron con los dos autores anteriores ni con los encontrados en esta tesis, donde SDR aumento ligeramente y XB disminuyó ligeramente su GC. Cabe destacar, que estos autores utilizan el mismo ratio para ambos materiales, y en la literatura, SDR tiene otro pico de calibración interno debido a la ausencia en su estructura de C=C aromáticos.

Goracci *et al.* (2014) estudiaron con ATR-FTIR varios materiales bulk-fill a 4 mm de profundidad. Los resultados de dos de ellos, SonicFill™ (SF) y SDR, podrían ser comparables con este estudio; sin embargo, los autores no aportaron información sobre el uso de las áreas o las amplitudes para el cálculo del GC. En su caso, SF obtuvo valores de GC significativamente mayores a SDR (57 y 50% respectivamente), no coincidiendo con nuestros resultados en los que SDR obtuvo valores ligeramente superiores, aunque no estadísticamente significativos, a los de SF tanto al estudiar áreas como al estudiar amplitudes.

Leprince *et al.* (2014) analizaron nueve composites bulk-fill con FT-Raman a 0 mm. Siete de ellos fueron comparables con este estudio. Xtra-Fill (XF) y Tetric Evoceram® Bulk-Fill (TE) fueron incorporados como composites bulk moldeables. Utilizando amplitudes obtuvo los siguientes resultados: SF>V=SDR>XF>XB>TE>F; en nuestro caso: V>SDR=XF>SF>XB>TE. Estos resultados son relativamente coincidentes y muestran una tendencia similar. A diferencia de nuestro estudio, los autores decidieron aumentar el tiempo de polimerización de los materiales hasta 40 s, esto podría explicar alguna de las diferencias encontradas.

Al-Ahdal *et al.* (2015) analizaron con ATR-FTIR y amplitudes ocho materiales bulk-fill comerciales a 4 mm de profundidad. V obtuvo los valores mayores seguido de SF, F, XB. TE

fue el material con menor GC. Asimismo, no se informó de si los resultados eran estadísticamente significativos, ya que se centran en estudiar el GC con el tiempo. Comparando sus resultados a las 24 h con los de nuestro estudio (V-F-SF-XB-TE), los resultados son muy similares, obteniendo todos los composites la misma posición, salvo el intercambio de F y SF.

Marigo *et al.* (2015), solo estudiaron SDR y lo compararon con composites convencionales. Para ello utilizaron el área de los picos y ATR-FTIR. SDR obtuvo en este caso valores significativamente menores en profundidad (70% en superficie frente al 64% obtenido en profundidad), en nuestro caso al estudiar área, el GC se mantuvo relativamente constante no obteniendo diferencias significativas en profundidad (67,97% y 68,68% respectivamente). Los autores también concluyen que no hay un cambio en la citotoxicidad dependiente de la cantidad de GC.

En el estudio de Marovic *et al.* (2015) no se da información acerca del modo de procesamiento del espectro, ni de la forma de preparación de las muestras para analizarlas con FTIR. Sin embargo, analizó tres composites comparables con nuestro estudio. En superficie (0 mm), estos autores obtuvieron una secuencia de GC: V>SDR>XB, a 4 mm los composites analizados mantuvieron la misma posición. Al comparar con nuestro caso, los composites bulk-fill fluidos también tendieron a tener un GC mayor en profundidad, y en la mayoría de las comparaciones también se cumplió: V>SDR>XB.

Papadogiannis *et al.* (2015) estudió varios composites con ATR-FTIR analizando intensidades. Casi todos los composites que investigó están incluidos en esta tesis. Sin embargo, en su caso, todos los composites disminuyeron su GC a los 4 mm. El orden de GC entre sus composites a los 0 mm fue: SDR>V=SF>TE>XB>XF; en nuestro caso, no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre la mayoría de los composites bulk-fill, aunque el orden fue parecido, siendo SDR y V los composites con un mayor GC: SDR=V=XF=SF=XB=TE. A los 4 mm, estos autores obtuvieron una secuencia de GC: SDR>V>SF>XB>TE>XF, en nuestro caso particular: V=SDR=XF=SF=XB=TE.

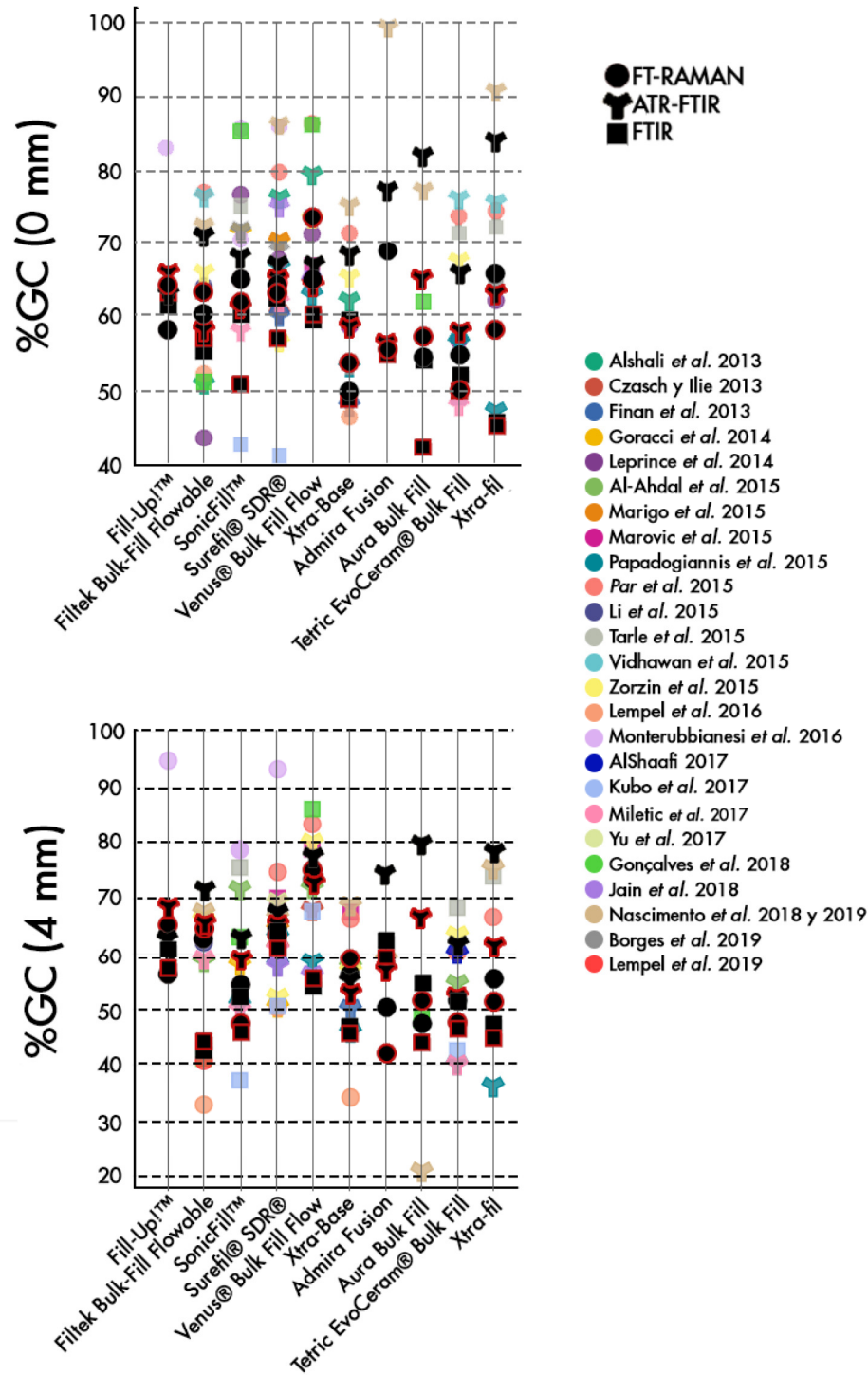


Figura 5.1. Grado de conversión obtenido de los diferentes estudios, de los composites bulk-fill fluidos y moldeables a 0 y 4 mm de profundidad con las distintas técnicas espectroscópicas en comparación con los resultados obtenidos en esta tesis a través de las áreas integradas (iconos negros) o a través de las amplitudes (iconos negros con borde rojo).

Par *et al.* (2015) estudiaron a partir de FT-Raman y de la determinación de amplitudes integradas siete composites bulk-fill a diferentes niveles de profundidad. Los composites comparables, a las 24 horas y en superficie obtuvieron un GC de mayor a menor: V>SDR>F=XF=TE>XB. A los 4 mm todos los materiales disminuyeron su GC obteniendo unos resultados: V>SDR>XF>XB>F>TE. En general, los valores de GC obtenidos son más bajos que los del resto de autores y que los de este trabajo; en cambio, la dinámica de polimerización es parecida. En nuestro caso, a los 0 mm el orden fue: V>SDR=F=XF=XB=TE; y a los 4 mm: V=SDR=F=XB=XF=TE manteniéndose SDR y V como los composites que obtuvieron un GC más alto y TE, XB y XF los composites con GC más bajo de los comparados. XB tiene un 60%vol de relleno que está en el rango de los composites bulk-fill moldeables como el caso de TE (61%), este mayor contenido de relleno podría causar una disminución en la movilidad de los sitios reactivos, disminuyendo así el GC. Por otra parte, TE tiene el valor más bajo porque es notablemente menos translúcido que los otros materiales probados, afectando su GC en profundidad (Bouschlicher *et al.* 2004). F obtuvo valores de GC intermedios, pero bajos al compararlos con el resto de bulk-fill fluidos. Esto podría deberse a la composición de su relleno, que contiene circonio y hace que sea menos translúcido.

Pongprueksa *et al.* (2015) analizó con FT-Raman y a través de las amplitudes de los picos de referencia dos composites bulk a 0 y 4 mm. F es el único que podemos comparar con este estudio. Este material obtuvo un GC un 4,2% menor en profundidad. Con esas características de análisis, nuestros resultados muestran una tendencia contraria, y el GC de F aumentó aproximadamente un 2,5% en profundidad.

Tarle *et al.* (2015) analizaron varios composites con FTIR, entre ellos 3 que se incorporaron a este estudio. Los autores estudiaron estos materiales a diferentes tiempos de irradiación y a diferentes profundidades. En los datos que son comparables con este estudio, obtuvo a los 0mm: SF-XF-TE, a los 4mm XF aumento su GC y los otros dos composites lo disminuyeron,

obteniendo a los 4 mm una secuencia de GC de: XF-SF-TE. No se informó si estos resultados fueron estadísticamente significativos. En nuestro estudio: SF=TE=XF en superficie; y SF=XF=TE.

Zorzin *et al.* (2015) analizaron 5 composites coincidentes con nuestro estudio a 0 y 4 mm de profundidad. Utilizaron ATR-FTIR, aunque no describieron la composición del cristal. Analizando el GC a través de la amplitud, F y V aumentaron profundidad su GC; mientras que SDR, TE y XB lo disminuyeron. Estos resultados coinciden con los encontrados en esta tesis, en los que F y V también aumentaron su GC en profundidad en las condiciones estudiadas; y TE y XB lo disminuyeron.

Lempel *et al.* (2016) analizó también 3 bulk-fill con FT-Raman. Calculó el GC a través de la amplitud de los picos en superficie (0 mm) y a 4 mm de profundidad. Los tres composites: SDR, F y XB disminuyeron a los 4 mm con valores cercanos al 30-50%, resultados contrapuestos a los expuestos en nuestro trabajo, en el que se obtuvieron valores de GC mayores en profundidad para estos tres composites en las condiciones expuestas. En cambio, se consiguió el mismo orden de polimerización de los composites siendo a 0mm: SDR-F-XB. Este mismo autor (Lempel *et al.* 2019) analizó en otro estudio varios composites bulk-fill, entre ellos volvió a examinar SDR y F. En esta ocasión, el GC disminuyó en el caso de F y se mantuvo estable en profundidad para SDR, sin embargo, SDR mostró mayores valores de GC tanto a 0 como a 4 mm.

Monterubbianesi *et al.* (2016) analizaron el GC de SDR, FU, F y SF, a los 0 y 4 mm, con FT-Raman y analizando amplitudes. A pesar de que en este estudio se estudia la influencia de las lámparas de polimerización; analizando la situación más parecida a las características de este estudio, los autores describieron una disminución en profundidad de todos los composites analizados. Estos resultados no coinciden con los encontrados al analizar nuestros datos, en los que todos los composites a excepción de SF, aumentaron su GC en profundidad.

Kubo *et al.* (2017) analizó 4 composites bulk, todos incorporados a este estudio a 1, 2, 3 y 4 mm con FTIR y analizando amplitudes. A los 4 mm, única profundidad comparable, obtuvo: $V > SDR = TE = SF$. Los valores de GC obtenidos fueron bajos y variaron entre un 67-37%. En nuestro caso los valores también fueron bajos, pero se agruparon en un rango mejor, entre un 61-44%, no existiendo diferencias estadísticamente significativas entre ellos: $SDR = V = SF = TE$.

De los composites que se analizaron en el estudio de Yu *et al.* (2017), sólo SDR fue comparable en las condiciones de estudio. Analizando con ATR-FTIR y calculando su GC a través de las amplitudes de los picos de referencia, obtuvieron un valor de 69,38% a los 4 mm; un valor muy cercano al obtenido en nuestro estudio: 67,54%.

Gonçalves *et al.* (2018) estudió el GC de seis composites bulk-fill a 1, 2, 3 y 4 mm analizando los cambios de área bajo el pico 6165 cm^{-1} en los espectros obtenidos con FTIR. Esta metodología no coincide con la de ningún otro estudio que analice GC en composites bulk, sin embargo, los composites que estudia coinciden con esta tesis y a los 4 mm, siguen una tendencia de GC similar. Mientras que en nuestros resultados se obtuvo un GC: $A = V = SF > F$, variando los valores entre un 56-41%, Gonçalves *et al.* (2018) informaron de: $V > SF > A = F$ en un rango más amplio de valores (86-41%).

Jain *et al.* (2018) analizaron cuatro composites bulk-fill a diferentes incrementos. Sólo dos de estos materiales, V y SDR, fueron comparables con nuestras condiciones experimentales. Sin embargo, siguieron una tendencia opuesta. Mientras que estos autores obtuvieron unos valores de GC a las 24 horas analizados con ATR-FTIR a través de las amplitudes de 74,81% para SDR y 64,89% para V a los 0 mm, los valores obtenidos en nuestro estudio fueron menores y similares entre sí: 65,58 y 65,16. El GC disminuyó en profundidad alcanzando valores de 57,67% (SDR) y 56,08% (V) a los 4 mm, al contrario de lo que sucede en los resultados expuestos en este trabajo en el que ambos composites aumentaban su GC a esa profundidad.

En los estudios de Nascimento *et al.* (2018, 2019) se analizan varios composites bulk utilizando ATR-FTIR y analizando los espectros a través de las amplitudes de los picos de referencia, en superficie y a 4 mm. Seis de los composites analizados, son comparables con este estudio, además, es el único que evalúa una ormocera (Admira Fusion (AF)). La secuencia obtenida por los autores a 0 mm fue: AF>XF=SDR=A>XB>F. En nuestro caso, en las mismas condiciones experimentales, no se encontraron diferencias significativas entre estos composites y los valores se mantuvieron en un rango 65,70-56,15%. A los 4 mm, estos autores informaron de una disminución del GC en todos los materiales, no obteniendo diferencias estadísticamente significativas entre ellos salvo en la comparación con Aura Bulk Fill, que obtuvo un GC del 20,70% (XF=XB=F=SDR=AF>A). Por el contrario, en nuestro caso A obtuvo el GC más alto (67,58%), pero no se encontraron diferencias significativas entre los materiales estudiados.

En resumen, los resultados de este estudio revelan el impacto de la técnica espectroscópica y la metodología de los espectros para el cálculo de los valores de GC de los composites dentales. Con base en nuestros hallazgos, la hipótesis de igualdad entre las técnicas espectroscópicas FT-Raman, ATR-FTIR y FTIR y de igualdad el análisis espectrométrico a través de áreas y amplitudes para calcular el GC deben ser rechazadas. El uso de una metodología estándar de análisis permitió apreciar diferencias relevantes entre el GC obtenido para los composites bulk-fill y convencionales comercializados y la influencia de los diferentes factores analizados.

En general, este estudio proporciona una compilación de datos analíticos completo basado en diferentes técnicas y métodos espectroscópicos para evaluar el grado de conversión en superficie y profundidad de composites bulk-fill y convencionales de distintas consistencias (fluida y moldeable). Las diferencias obtenidas aconsejan considerar la información sobre el GC con precaución al seleccionar materiales restauradores en la clínica, ya que existe una falta de consenso y estandarización en la metodología y una escasez en la evidencia clínica

en la determinación de este parámetro que complica la interpretación de los resultados y puede proporcionar resultados aparentemente contradictorios en los diferentes estudios.

5.6. CONCLUSIONES

1. La técnica espectroscópica vibracional utilizada influye en el resultado del grado de conversión de los distintos composites. ATR-FTIR logró valores de GC significativamente más altos que las otras pruebas espectroscópicas; y FT-Raman resultados de conversión significativamente más altos que FTIR.
2. El modo de procesamiento del espectro para el cálculo del grado de conversión (área o amplitud) influye en el cálculo del grado de conversión. El GC obtenido a través del área integrada de los picos logró valores más altos, en conjunto, que el calculado a través de la amplitud. Además, el uso de área o amplitud tuvo un impacto diferente dependiendo de los métodos espectroscópicos aplicados: FT-Raman o espectroscopía infrarroja (FTIR y ATR-FTIR).
3. El grado de conversión de los composites bulk-fill no mostró diferencias en profundidad (4 mm) respecto a la superficie (0 mm) en contraposición a los composites convencionales, en los que el GC fue significativamente menor en profundidad con las tres técnicas.
4. Con todas las técnicas los composites convencionales obtuvieron valores de GC más altos en superficie que los composites bulk; lo contrario sucedió en profundidad. Los composites bulk-fill fluidos aumentaron significativamente su GC a 4 mm de profundidad cuando fueron analizados con FT-Raman, y se encontró lo contrario para los composites bulk-fill moldeables. En cambio, ATR-FTIR y FTIR no mostraron

diferencias significativas en profundidad en función de la consistencia del composite bulk.

5. El grado de conversión es dependiente del material analizado. Las formulaciones de la resina monomérica y las características de relleno (tipo fracción de volumen, densidad y tamaño y distribución de partículas) contribuyen significativamente en las diferencias en el grado de conversión entre los composites convencionales y entre los bulk-fill.

REFERENCIAS

- Abbas G, Fleming GJ, Harrington E, Shortall AC, Burke FJ (2003). Cuspal movement and microleakage in premolar teeth restored with a packable composite cured in bulk or in increments. *Journal of Dentistry*, **31**(6), 437–444. [https://doi.org/10.1016/S0300-5712\(02\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0300-5712(02)00121-5)
- Al-Ahdal K, Silikas N, Watts DC (2014). Rheological properties of resin composites according to variations in composition and temperature. *Dental Materials*, **30**(5), 517–524. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.02.005>
- Al-Ahdal K, Ilie N, Silikas N, Watts DC (2015). Polymerization kinetics and impact of post polymerization on the Degree of Conversion of bulk-fill resin-composite at clinically relevant depth. *Dental Materials*, **31**(10), 1207–1213. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2015.07.004>
- Alrahlah A, Silikas N, Watts DC (2014). Post-cure depth of cure of bulk fill dental resin-composites. *Dental Materials*, **30**(2), 149–154. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2013.10.011>
- AlShaafi MM (2017). Effects of delivering the same radiant exposures at 730, 1450, and 2920 mW/cm² to two resin-based composites. *European Journal of Dentistry*, **11**(1), 22–28. https://doi.org/10.4103/ejd.ejd_270_16
- Alshali RZ, Silikas N, Satterthwaite JD (2013). Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals. *Dental Materials*, **29**(9), e213–e217. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.05.011>
- Alvim HH, Alecio AC, Vasconcellos WA, Furlan M, de Oliveira JE, Saad JRC (2007). Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. *Dental Materials*, **23**(10), 1245–1249. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.11.002>
- Amaral CM, de Castro AKBB, Pimenta LAF, Ambrosano GMB (2002). Influence of resin composite polymerization techniques on microleakage and microhardness. *Quintessence International*, **33**(9), 685–689. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12666894>
- Amirouche-Korichi A, Mouzali M, Watts DC (2009). Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. *Dental Materials*, **25**(11), 1411–1418. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.06.009>
- Anusavice KJ, Phillips RW, Shen C, Rawls HR (2013). *Phillips' science of dental materials* (12th ed.). St. Louis, Mo. : Elsevier/Saunders.

- Arikawa H, Kanie T, Fujii K, Takahashi H, Ban S (2007). Effect of filler properties in composite resins on light transmittance characteristics and color. *Dental Materials Journal*, **26**(1), 38–44. <https://doi.org/10.4012/dmj.26.38>
- Arikawa H, Takahashi H, Kanie T, Ban S (2009). Effect of various visible light photoinitiators on the polymerization and color of light-activated resins. *Dental Materials Journal*, **28**(4), 454–460. <https://doi.org/10.4012/dmj.28.454>
- Asmussen E (1982). Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. *Scandinavian Journal of Dental Research*, **90**(6), 490–496. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6218604>
- Asmussen E, Peutzfeldt A (2003). Polymer structure of a light-cured resin composite in relation to distance from the surface. *European Journal of Oral Sciences*, **111**(3), 277–279. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0722.2003.00044.x>
- Atai M, Ahmadi M, Babanzadeh S, Watts DC (2007). Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications. *Dental Materials*, **23**(8), 1030–1041. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.03.004>
- Attar N, Korkmaz Y (2007). Effect of two light-emitting diode (LED) and one halogen curing light on the microleakage of Class V flowable composite restorations. *The Journal of Contemporary Dental Practice*, **8**(2), 80–88. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17277830>
- Aydinoglu A, Yoruç ABH (2017). Effects of silane-modified fillers on properties of dental composite resin. *Materials Science and Engineering*, **79**, 382–389. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2017.04.151>
- Baroudi K, Saleh AM, Silikas N, Watts DC (2007). Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction. *Journal of Dentistry*, **35**(8), 651–655. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.05.001>
- Barszczewska-Rybarek IM (2009). Structure–property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dental Materials*, **25**(9), 1082–1089. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.01.106>
- Barszczewska-Rybarek IM (2012). Quantitative determination of degree of conversion in photocured poly(urethane-dimethacrylate)s by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, **123**(3), 1604–1611. <https://doi.org/10.1002/app.34553>
- Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ, Stamatziades P, Wilkerson M (1998). A characterization of first-generation flowable composites. *Journal of the American Dental Association*, **129**(5), 567–577. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.1998.0274>
- Belvedere PC (2001). Contemporary posterior direct composites using state-of-the-art techniques. *Dental Clinics of North America*, **45**(1), 49–70. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11210699>
- Benetti A, Havndrup-Pedersen C, Honoré D, Pedersen M, Pallesen U (2015). Bulk-Fill Resin

- Composites: Polymerization Contraction, Depth of Cure, and Gap Formation. *Operative Dentistry*, **40**(2), 190–200. <https://doi.org/10.2341/13-324-L>
- Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G (2007). Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dental Materials*, **23**(1), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.12.003>
- Boaro LCC, Gonçalves F, Guimarães TC, Ferracane JL, Versluis A, Braga RR (2010). Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites. *Dental Materials*, **26**(12), 1144–1150. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.08.003>
- Borges MG, Soares CJ, Maia TS, Bicalho AA, Barbosa TP, Costa HL, Menezes MS (2019). Effect of acidic drinks on shade matching, surface topography, and mechanical properties of conventional and bulk-fill composite resins. *Journal of Prosthetic Dentistry*, **121**(5), 868.e1-868.e8. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.02.006>
- Bouschlicher MR, Rueggeberg FA, Wilson BM (2004). Correlation of bottom-to-top surface microhardness and conversion ratios for a variety of resin composite compositions. *Operative Dentistry*, **29**(6), 698–704. <https://doi.org/10.2341/1559-2863-29-6-1>
- Bowen RL (1956). Use of Epoxy Resins in Restorative Materials. *Journal of Dental Research*, **35**(3), 360–369. <https://doi.org/10.1177/00220345560350030501>
- Bowen RL (1962). Dental Filling Material Comprising Vinyl Silanetreated Fused Silica and a Binder Consisting of the Reaction Product of Bis Phenol Ang Glycidyl Acrylate. *PatentStorage*, 6–8. Disponible en <http://www.freepatentsonline.com/3066112.html>
- Bowen RL, Paffenbarger GC, Millineaux AL (1968). A laboratory and clinical comparison of silicate cements and a direct-filling resin: a progress report. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **20**(5), 426–437. [https://doi.org/10.1016/s0022-3913\(68\)80020-4](https://doi.org/10.1016/s0022-3913(68)80020-4)
- Brackett MG, Brackett WW, Browning WD, Rueggeberg FA (2007). The Effect of Light Curing Source on the Residual Yellowing of Resin Composites. *Operative Dentistry*, **32**(5), 443–450. <https://doi.org/10.2341/06-129>
- Braem M, Davidson CL, Vanherle G, Van Doren V, Lambrechts P (1987). The Relationship Between Test Methodology and Elastic Behavior of Composites. *Journal of Dental Research*, **66**(5), 1036–1039. <https://doi.org/10.1177/00220345870660050901>
- Braga RR, Ferracane JL (2002). Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *Journal of Dental Research*, **81**(2), 114–118. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11827255>
- Braga RR., Hilton TJ, Ferracane JL (2003). Contraction stress of flowable composite materials and their efficacy as stress-relieving layers. *Journal of the American Dental Association*, **134**(6), 721–728. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2003.0258>
- Braga RR., Boaro LCC, Kuroe T, Azevedo CLN, Singer JM (2006). Influence of cavity dimensions and their derivatives (volume and “C” factor) on shrinkage stress development and microleakage of composite restorations. *Dental Materials*, **22**(9), 818–823. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.010>

- Bucuta S, Ilie N (2014). Light transmittance and micro-mechanical properties of bulk fill vs. conventional resin based composites. *Clinical Oral Investigations*, **18**(8), 1991–2000. <https://doi.org/10.1007/s00784-013-1177-y>
- Burgess J, Cakir D (2010). Comparative properties of low-shrinkage composite resins. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, **31**(2), 10–15. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20521569>
- Cadenaro M, Marchesi G, Antonioli F, Davidson C, De Stefano Dorigo E, Breschi L (2009). Flowability of composites is no guarantee for contraction stress reduction. *Dental Materials*, **25**(5), 649–654. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.11.010>
- Calais JG, Soderholm K-JM (1988). Influence of Filler Type and Water Exposure on Flexural Strength of Experimental Composite Resins. *Journal of Dental Research*, **67**(5), 836–840. <https://doi.org/10.1177/00220345880670050801>
- Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR (2008). Degree of conversion and mechanical properties of a BisGMA:TEGDMA composite as a function of the applied radiant exposure. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **84B**(2), 503–509. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30897>
- Campodonico CE, Tantbirojn D, Olin PS, Versluis A (2011). Cuspal deflection and depth of cure in resin-based composite restorations filled by using bulk, incremental and transtooth-illumination techniques. *The Journal of the American Dental Association*, **142**(10), 1176–1182. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2011.0087>
- Cassoni A, Ferla J de O, Shibli JA, Kawano Y (2008). Knoop Microhardness and FT-Raman Spectroscopic Evaluation of a Resin-Based Dental Material Light-Cured by an Argon Ion Laser and Halogen Lamp: An *in Vitro* Study. *Photomedicine and Laser Surgery*, **26**(6), 531–539. <https://doi.org/10.1089/pho.2007.2212>
- Chandrasekhar V, Rudrapati L, Badami V, Tummala M (2017). Incremental techniques in direct composite restoration. *Journal of Conservative Dentistry: JCD*, **20**(6), 386–391. https://doi.org/10.4103/JCD.JCD_157_16
- Charton C, Colon P, Pla F (2007). Shrinkage stress in light-cured composite resins: Influence of material and photoactivation mode. *Dental Materials*, **23**(8), 911–920. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.034>
- Chen HY, Manhart J, Hickel R, Kunzelmann KH (2001). Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins. *Dental Materials*, **17**(3), 253–259. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11257299>
- Chen MH (2010). Update on Dental Nanocomposites. *Journal of Dental Research*, **89**(6), 549–560. <https://doi.org/10.1177/0022034510363765>
- Choi KK, Ferracane JL, Hilton TJ, Charlton D (2000). Properties of packable dental composites. *Journal of Esthetic Dentistry*, **12**(4), 216–226. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11323865>
- Christensen GJ (2002). The curing light dilemma. *Journal of the American Dental Association (1939)*, **133**(6), 761–763. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2002.0276>

- Cidreira Boaro LC, Pereira Lopes D, de Souza ASC, Lie Nakano E, Ayala Perez MD, Pfeifer CS, Gonçalves F (2019). Clinical performance and chemical-physical properties of bulk fill composites resin – a systematic review and meta-analysis. *Dental Materials*, **35**(10), e249–e264. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.07.007>
- Coli P, Brännström M (1993). The marginal adaptation of four different bonding agents in Class II composite resin restorations applied in bulk or in two increments. *Quintessence International*, **24**(8), 583–591. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8272497>
- Condon JR, Ferracane JL (2000). Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress. *Journal of the American Dental Association*, **131**(4), 497–503. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2000.0207>
- Cook WD (1992). Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system. *Polymer*, **33**(3), 600–609. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90738-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90738-1)
- Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN (2011). Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *Journal of Dental Research*, **90**(4), 402–416. <https://doi.org/10.1177/0022034510381263>
- Curtis AR, Palin WM, Fleming GJP, Shortall ACC, Marquis PM (2009). The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: The impact of dry and wet cyclic pre-loading on bi-axial flexure strength. *Dental Materials*, **25**(2), 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.06.003>
- Czasch P, Ilie N (2013). In vitro comparison of mechanical properties and degree of cure of bulk fill composites. *Clinical Oral Investigations*, **17**(1), 227–235. <https://doi.org/10.1007/s00784-012-0702-8>
- D'Alpino PHP, Svizero NR, Pereira JC, Rueggeberg FA, Carvalho RM, Pashley DH (2007). Influence of light-curing sources on polymerization reaction kinetics of a restorative system. *American Journal of Dentistry*, **20**(1), 46–52. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17380808>
- da Silva EM, Miragaya L, Noronha-Filho JD, Amaral CM, Poskus LT, Guimarães JGA (2016). Characterization of an experimental resin composite organic matrix based on a tri-functional methacrylate monomer. *Dental Materials Journal*, **35**(2), 159–165. <https://doi.org/10.4012/dmj.2014-307>
- Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF, Giudici R (2006). Polymerization Kinetics of Pre-heated Composite. *Journal of Dental Research*, **85**(1), 38–43. <https://doi.org/10.1177/154405910608500106>
- Davidson CL, De Gee AJ (1984). Relaxation of Polymerization Contraction Stresses by Flow in Dental Composites. *Journal of Dental Research*, **63**(2), 146–148. <https://doi.org/10.1177/00220345840630021001>
- Davidson CL, Davidson-Kaban SS (1998). Handling of mechanical stresses in composite restorations. *Dental Update*, **25**(7), 274–279. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10478021>

- Davy KWM, Kalachandra S, Pandain MS, Braden M (1998). Relationship between composite matrix molecular structure and properties. *Biomaterials*, **19**(22), 2007–2014. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00047-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00047-7)
- de Araújo CS, Schein MT, Zanchi CH, Rodrigues SA, Demarco FF (2008). Composite resin microhardness: the influence of light curing method, composite shade, and depth of cure. *The Journal of Contemporary Dental Practice*, **9**(4), 43–50. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18473026>
- de Godoy Fróes-Salgado NR, Gajewski V, Ornaghi BP, Pfeifer CSC, Meier MM, Xavier TA, Braga RR (2015). Influence of the base and diluent monomer on network characteristics and mechanical properties of neat resin and composite materials. *Odontology*, **103**(2), 160–168. <https://doi.org/10.1007/s10266-014-0153-6>
- DeWald JP, Ferracane JL (1987). A Comparison of Four Modes of Evaluating Depth of Cure of Light-activated Composites. *Journal of Dental Research*, **66**(3), 727–730. <https://doi.org/10.1177/00220345870660030401>
- Di Lorenzo F, Seiffert S (2015, July 28). Nanostructural heterogeneity in polymer networks and gels. *Polymer Chemistry*, **6**, 5515–5528. <https://doi.org/10.1039/c4py01677g>
- Dickens SH, Stansbury JW, Choi KM, Floyd CJE (2003). Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules*, **36**(16), 6043–6053. <https://doi.org/10.1021/ma021675k>
- Durner J, Obermaier J, Draenert M, Ilie N (2012). Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites. *Dental Materials*, **28**(11), 1146–1153. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.08.006>
- Durner J, Schrickel K, Watts DC, Ilie N (2015). Determination of homologous distributions of bisEMA dimethacrylates in bulk-fill resin-composites by GC–MS. *Dental Materials*, **31**(4), 473–480. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.02.006>
- El-Damanhoury H, Platt J (2014). Polymerization Shrinkage Stress Kinetics and Related Properties of Bulk-fill Resin Composites. *Operative Dentistry*, **39**(4), 374–382. <https://doi.org/10.2341/13-017-L>
- El-Nawawy M, Koraitim L, Abouelatta O, Hegazi H (2012). Depth of Cure and Microhardness of Nanofilled, Packable and Hybrid Dental Composite Resins. *American Journal of Biomedical Engineering*, **2012**(6), 241–250. <https://doi.org/10.5923/j.ajbe.20120206.03>
- El-Safty S, Akhtar R, Silikas N, Watts DC (2012). Nanomechanical properties of dental resin-composites. *Dental Materials*, **28**(12), 1292–1300. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.09.007>
- Emami N, Söderholm KJM (2005). Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **16**(1), 47–52. <https://doi.org/10.1007/s10856-005-6445-1>
- Engelhardt F, Hahnel S, Preis V, Rosentritt M (2016). Comparison of flowable bulk-fill and

- flowable resin-based composites: an in vitro analysis. *Clinical Oral Investigations*, **20**(8), 2123–2130. <https://doi.org/10.1007/s00784-015-1700-4>
- Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL (1987). Setting Stress in Composite Resin in Relation to Configuration of the Restoration. *Journal of Dental Research*, **66**(11), 1636–1639. <https://doi.org/10.1177/00220345870660110601>
- Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL (1990). Quantitative determination of stress reduction by flow in composite restorations. *Dental Materials*, **6**(3), 167–171. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2086289>
- Feng L, Suh BI (2006). A mechanism on why slower polymerization of a dental composite produces lower contraction stress. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **78B**(1), 63–69. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30453>
- Ferracane JL, Greener EH (1984). Fourier Transform Infrared Analysis of Degree of Polymerization in Unfilled Resins—Methods Comparison. *Journal of Dental Research*, **63**(8), 1093–1095. <https://doi.org/10.1177/00220345840630081901>
- Ferracane JL (1985). Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dental Materials*, **1**(1), 11–14. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(85\)80058-0](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(85)80058-0)
- Ferracane JL, Greener EH (1986). The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *Journal of Biomedical Materials Research*, **20**(1), 121–131. <https://doi.org/10.1002/jbm.820200111>
- Ferracane JL (1987). Indentation Fracture Toughness Testing of and Crack Propagation Mode in Dental Composites. *MRS Proceedings*, **110**, 619. <https://doi.org/10.1557/PROC-110-619>
- Ferracane JL (1995). Current trends in dental composites. *Critical Reviews in Oral Biology and Medicine*, **6**(4), 302–318. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8664421>
- Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R (1997). Wear and Marginal Breakdown of Composites with Various Degrees of Cure. *Journal of Dental Research*, **76**(8), 1508–1516. <https://doi.org/10.1177/00220345970760081401>
- Ferracane JL (2005). Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dental Materials*, **21**(1), 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2004.10.004>
- Ferracane JL (2006). Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dental Materials*, **22**(3), 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.05.005>
- Ferracane JL (2011). Resin composite—State of the art. *Dental Materials*, **27**(1), 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.020>
- Ferracane JL., Hilton TJ (2016). Polymerization stress – Is it clinically meaningful? *Dental Materials*, **32**(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.06.020>
- Filipov IA, Vladimirov SB (2006). Residual monomer in a composite resin after light-curing

- with different sources, light intensities and spectra of radiation. *Brazilian Dental Journal*, **17**(1), 34–38. <https://doi.org/10.1590/S0103-64402006000100008>
- Finan L, Palin WM, Moskwa N, McGinley EL, Fleming GJP (2013). The influence of irradiation potential on the degree of conversion and mechanical properties of two bulk-fill flowable RBC base materials. *Dental Materials*, **29**(8), 906–912. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2013.05.008>
- Fisher J, Varenne B, Narvaez D, Vickers C (2018). The Minamata Convention and the phase down of dental amalgam. *Bulletin of the World Health Organization*, **96**(6), 436–438. <https://doi.org/10.2471/BLT.17.203141>
- Fleming I, Williamns D (2019). *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry* (7th ed.). London: McGraw-Hill. Disponible en <https://www.springer.com/gp/book/9783030182519>
- Fleming MG, Maillet WA (1999). Photopolymerization of composite resin using the argon laser. *Journal of the Canadian Dental Association*, **65**, 447–450. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10518340>
- Floyd CJE, Dickens SH (2006). Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dental Materials*, **22**(12), 1143–1149. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.10.009>
- Flury S, Hayoz S, Peutzfeldt A, Hüsler J, Lussi A (2012). Depth of cure of resin composites: Is the ISO 4049 method suitable for bulk fill materials? *Dental Materials*, **28**(5), 521–528. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.02.002>
- Fronza BM, Rueggeberg FA, Braga RR, Mogilevych B, Soares LES, Martin AA, Giannini M (2015). Monomer conversion, microhardness, internal marginal adaptation, and shrinkage stress of bulk-fill resin composites. *Dental Materials*, **31**(12), 1542–1551. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.10.001>
- Gajewski VES, Pfeifer CS, Fróes-Salgado NRG, Boaro LCC, Braga RR (2012). Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. *Brazilian Dental Journal*, **23**(5), 508–514. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23306226>
- Garcia D, Yaman P, Dennison J, Neiva G (2014). Polymerization Shrinkage and Depth of Cure of Bulk Fill Flowable Composite Resins. *Operative Dentistry*, **39**(4), 441–448. <https://doi.org/10.2341/12-484-L>
- Garoushi S, Vallittu PK, Watts DC, Lassila L (2008). Effect of nanofiller fractions and temperature on polymerization shrinkage on glass fiber reinforced filling material. *Dental Materials*, **24**(5), 606–610. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2007.06.020>
- Garoushi S, Säilynoja E, Vallittu PK, Lassila L (2013). Physical properties and depth of cure of a new short fiber reinforced composite. *Dental Materials*, **29**(8), 835–841. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.04.016>
- Garoushi S, Vallittu PK, Shinya A, Lassila L (2016). Influence of increment thickness on light transmission, degree of conversion and micro hardness of bulk fill composites.

Odontology, 104(3), 291–297. <https://doi.org/10.1007/s10266-015-0227-0>

- Gauthier MA, Stangel I, Ellis TH, Zhu XX (2005). A new method for quantifying the intensity of the C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra. *Biomaterials*, 26(33), 6440–6448. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.039>
- Ghasaban S, Atai M, Imani M, Zandi M, Shokrgozar MA (2011). Photo-crosslinkable cyanoacrylate bioadhesive: Shrinkage kinetics, dynamic mechanical properties, and biocompatibility of adhesives containing TMPTMA and POSS nanostructures as crosslinking agents. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 99A(2), 240–248. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.33181>
- Giachetti L, Scaminaci Russo D, Bambi C, Grandini R (2006). A review of polymerization shrinkage stress: current techniques for posterior direct resin restorations. *The Journal of Contemporary Dental Practice*, 7(4), 79–88. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16957794>
- Gonçalves F, Campos LM de P, Rodrigues-Júnior EC, Costa FV, Marques PA, Francci CE, Boaro LCC (2018). A comparative study of bulk-fill composites: degree of conversion, post-gel shrinkage and cytotoxicity. *Brazilian Oral Research*, 32(0). <https://doi.org/10.1590/1807-3107bor-2018.vol32.0017>
- Goracci C, Cadenaro M, Fontanive L, Giangrosso G, Juloski J, Vichi A, Ferrari M (2014). Polymerization efficiency and flexural strength of low-stress restorative composites. *Dental Materials*, 30(6), 688–694. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2014.03.006>
- Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL (2003). The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dental Materials*, 19(4), 327–333. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(02\)00062-3](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(02)00062-3)
- Harrington E, Wilson HJ (1993). Depth of cure of radiation-activated materials--effect of mould material and cavity size. *Journal of Dentistry*, 21(5), 305–311. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8227694>
- Hasegawa T, Itoh K, Yukitani W, Wakumoto S, Hisamitsu H (2001). Depth of cure and marginal adaptation to dentin of xenon lamp polymerized resin composites. *Operative Dentistry*, 26(6), 585–590. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11699182>
- Hasler C, Zimmerli B, Lussi A (2006). Curing Capability of Halogen and LED Light Curing Units in Deep Class II Cavities in Extracted Human Molars. *Operative Dentistry*, 31(3), 354–363. <https://doi.org/10.2341/05-41>
- Heatley F, Pratsitsilp Y, McHugh N, Watts DC, Devlin H (1995). Determination of extent of reaction in dimethacrylate-based dental composites using solid-state ¹³C m.a.s. n.m.r. spectroscopy and comparison with FTi.r. spectroscopy. *Polymer*, 36(9), 1859–1867. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90932-R](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90932-R)
- Helvatjoglu-Antoniades M, Papadogiannis Y, Lakes RS, Dionysopoulos P, Papadogiannis D (2006). Dynamic and static elastic moduli of packable and flowable composite resins and their development after initial photo curing. *Dental Materials*, 22(5), 450–459.

<https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.04.038>

- Hilton TJ, Ferracane JL, Broome JC (2013). *Summitt's fundamentals of operative dentistry: a contemporary approach* (4th ed.); J. B. Summitt. Disponible en <https://www.worldcat.org/title/summitts-fundamentals-of-operative-dentistry-a-contemporary-approach/oclc/880878412>
- Ho SM, Young AM (2006). Synthesis, polymerisation and degradation of poly(lactide-co-propylene glycol) dimethacrylate adhesives. *European Polymer Journal*, **42**(8), 1775–1785. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2006.03.018>
- Hofmann N, Hiltl O, Hugo B, Klaiber B (2002). Guidance of shrinkage vectors vs irradiation at reduced intensity for improving marginal seal of class V resin-based composite restorations *in vitro*. *Operative Dentistry*, **27**(5), 510–515. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12216571>
- Ilie N, Hickel R (2011a). Investigations on a methacrylate-based flowable composite based on the SDR™ technology. *Dental Materials*, **27**(4), 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.11.014>
- Ilie N, Hickel R (2011b). Resin composite restorative materials. *Australian Dental Journal*, **56**, 59–66. <https://doi.org/10.1111/j.1834-7819.2010.01296.x>
- Ilie N., Bucuta S, Draenert M (2013a). Bulk-fill resin-based composites: An *in vitro* assessment of their mechanical performance. *Operative Dentistry*, **38**(6), 618–625. <https://doi.org/10.2341/12-395-L>
- Ilie N, Keßler A, Durner J (2013b). Influence of various irradiation processes on the mechanical properties and polymerisation kinetics of bulk-fill resin based composites. *Journal of Dentistry*, **41**(8), 695–702. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2013.05.008>
- Ilie N, Stark K (2014). Curing behaviour of high-viscosity bulk-fill composites. *Journal of Dentistry*, **42**(8), 977–985. <https://doi.org/10.1016/J.JDENT.2014.05.012>
- Imazato S, McCabe JF, Tarumi H, Ehara A, Ebisu S (2001). Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dental Materials*, **17**(2), 178–183. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11163389>
- Jain L, Mehta D, Meena N, Gupta R (2018). Influence of light energy density, composite type, composite thickness, and postcuring phase on degree of conversion of bulk-fill composites. *Contemporary Clinical Dentistry*, **9**(5), 147. https://doi.org/10.4103/ccd.ccd_169_18
- Jakubiak J, Sionkowska A, Lindén LÅ, Rabek JF (2001). Isothermal Photo Differential Scanning Calorimetry. Crosslinking polymerization of multifunctional monomers in presence of visible light photoinitiators. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **65**(2), 435–443. <https://doi.org/10.1023/A:1012424918321>
- Janda R, Roulet J-F, Kaminsky M, Steffin G, Latta M (2004). Color stability of resin matrix restorative materials as a function of the method of light activation. *European Journal of Oral Sciences*, **112**(3), 280–285. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.2004.00125.x>

- Jantarat J, Panitvisai P, Palamara JE, Messer HH (2001). Comparison of methods for measuring cuspal deformation in teeth. *Journal of Dentistry*, **29**(1), 75–82. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11137641>
- Javaheri DS (2001). Placement technique for direct posterior composite restorations. *Practical Procedures & Aesthetic Dentistry*, **13**(3), 195–200. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11360766>
- Jiménez-Planas A, Martín J, Abalos C, Llamas R (2008). Developments in polymerization lamps. *Quintessence International*, **39**(2), e74–84. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18560645>
- Kalliyana Krishnan V, Yamuna V (1998). Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *Journal of Oral Rehabilitation*, **25**(10), 747–751. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9802581>
- Kannurpatti AR, Anseth JW, Bowman CN (1998). A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerizations of multifunctional (meth)acrylates. *Polymer*, **39**(12), 2507–2513. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00585-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00585-5)
- Kasraei S, Azarsina M, Majidi S (2011). *In Vitro* Comparison of Microleakage of Posterior Resin Composites With and Without Liner Using Two-Step Etch-and-Rinse and Self-etch Dentin Adhesive Systems. *Operative Dentistry*, **36**(2), 213–221. <https://doi.org/10.2341/10-215-L>
- Kawai K, Iwami Y, Ebisu S (1998). Effect of resin monomer composition on toothbrush wear resistance. *Journal of Oral Rehabilitation*, **25**(4), 264–268. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9610853>
- Kelsey WP, Blankenau RJ, Powell GL, Barkmeier WW, Cavel WT, Whisenant BK (1989). Enhancement of physical properties of resin restorative materials by laser polymerization. *Lasers in Surgery and Medicine*, **9**(6), 623–627. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2689820>
- Keogh P, Ray NJ, Lynch CD, Burke FM, Hannigan A (2004). Surface microhardness of a resin composite exposed to a first-generation LED curing lamp, *in vitro*. *The European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry*, **12**(4), 177–180. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15691192>
- Khalil SKH, Allam MA, Tawfik WA (2007). Use of FT-Raman Spectroscopy to Determine the Degree of Polymerization of Dental Composite Resin Cured with a New Light Source. *European Journal of Dentistry*, **1**(2), 72–79. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19212480>
- Khatri CA, Stansbury JW, Schultheisz CR, Antonucci JM (2003). Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA. *Dental Materials*, **19**(7), 584–588. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12901981>
- Kim RY, Kim YJ, Choi NS, Lee IB (2015). Polymerization shrinkage, modulus, and shrinkage stress related to tooth-restoration interfacial debonding in bulk-fill composites. *Journal*

- of *Dentistry*, **43**(4), 430–439. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.02.002>
- Klaff D (2001). Blending incremental and stratified layering techniques to produce an esthetic posterior composite resin restoration with a predictable prognosis. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, **13**(2), 101–113. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11499445>
- Klapdohr S, Moszner N (2005). New Inorganic Components for Dental Filling Composites. *Chemical Monthly*, **136**(1), 21–45. <https://doi.org/10.1007/s00706-004-0254-y>
- Kleverlaan CJ, Feilzer AJ (2005). Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dental Materials*, **21**(12), 1150–1157. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.02.004>
- Knezevic A, Tarle Z, Meniga A, Sutalo J, Pichler G, Ristic M (2001). Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. *Journal of Oral Rehabilitation*, **28**(6), 586–591. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11422686>
- Korkmaz Y, Attar N (2007). Dentin bond strength of composites with self-etching adhesives using LED curing lights. *The Journal of Contemporary Dental Practice*, **8**(5), 34–42. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17618328>
- Krifka S, Seidenader C, Hiller KA, Schmalz G, Schweikl H (2012). Oxidative stress and cytotoxicity generated by dental composites in human pulp cells. *Clinical Oral Investigations*, **16**(1), 215–224. <https://doi.org/10.1007/s00784-010-0508-5>
- Krzeminski M, Molinari M, Troyon M, Coqueret X (2010). Characterization by Atomic Force Microscopy of the Nanoheterogeneities Produced by the Radiation-Induced Cross-Linking Polymerization of Aromatic Diacrylates. *Macromolecules*, **43**(19), 8121–8127. <https://doi.org/10.1021/ma101615k>
- Kubo CS, Campi LB, Barud HG, Bandeca MC, Tonetto MR, Domenegueti RR, de Campos EA (2017). Degree of conversion of bulk fill composites at different depths. *World Journal of Dentistry*, **8**(5), 398–402. <https://doi.org/10.5005/jp-journals-10015-1473>
- Kurokawa R, Finger WJ, Hoffmann M, Endo T, Kanehira M, Komatsu M, Manabe A (2007). Interactions of self-etch adhesives with resin composites. *Journal of Dentistry*, **35**(12), 923–929. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.09.003>
- Kwon Y, Ferracane J, Lee I-B (2012). Effect of layering methods, composite type, and flowable liner on the polymerization shrinkage stress of light cured composites. *Dental Materials*, **28**(7), 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.04.028>
- Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G (1999). Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dental Materials*, **15**(2), 128–137. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10551104>
- Larkin P (2011). Basic Principles. En *Infrared and raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation*, 7–25. Amsterdam: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10002-3>
- Lassila L, Säilynoja E, Prinsi R, Vallittu P, Garoushi S (2019). Characterization of a new

- fiber-reinforced flowable composite. *Odontology*, **107**(3), 342–352. <https://doi.org/10.1007/s10266-018-0405-y>
- Lazarchik DA, Hammond BD, Sikes CL, Looney SW, Rueggeberg FA (2007). Hardness comparison of bulk-filled/transtooth and incremental-filled/occlusally irradiated composite resins. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **98**(2), 129–140. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(07\)60046-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(07)60046-8)
- Lee MR, Cho BH, Son HH, Um CM, Lee IB (2007). Influence of cavity dimension and restoration methods on the cusp deflection of premolars in composite restoration. *Dental Materials*, **23**(3), 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.01.025>
- Leinfelder KF, Bayne SC, Swift EJ (1999). Packable composites: overview and technical considerations. *Journal of Esthetic Dentistry*, **11**(5), 234–249. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10825879>
- Lempel E, Czibulya Z, Kovács B, Szalma J, Tóth Á, Kunsági-Máté S, Böddi K (2016). Degree of Conversion and BisGMA, TEGDMA, UDMA Elution from Flowable Bulk Fill Composites. *International Journal of Molecular Sciences*, **17**(5), 732. <https://doi.org/10.3390/ijms17050732>
- Lempel E, Ori Z, Szalma J, Lovász BV, Kiss A, Tóth Á, Kunsági-Máté S (2019). Effect of exposure time and pre-heating on the conversion degree of conventional, bulk-fill, fiber reinforced and polyacid-modified resin composites. *Dental Materials*, **35**(2), 217–228. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2018.11.017>
- Leonard DL, Charlton DG, Roberts HW, Cohen ME (2002). Polymerization efficiency of LED curing lights. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, **14**(5), 286–295. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12405584>
- Leprince JG, Hadis M, Shortall AC, Ferracane JL, Devaux J, Leloup G, Palin WM (2011). Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins. *Dental Materials*, **27**(2), 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.09.011>
- Leprince JG, Leveque P, Nysten B, Gallez B, Devaux J, Leloup G (2012). New insight into the “depth of cure” of dimethacrylate-based dental composites. *Dental Materials*, **28**(5), 512–520. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.12.004>
- Leprince JG., Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G (2013). Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dental Materials*, **29**(2), 139–156. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.11.005>
- Leprince JG, Palin WM, Vanacker J, Sabbagh J, Devaux J, Leloup G (2014). Physico-mechanical characteristics of commercially available bulk-fill composites. *Journal of Dentistry*, **42**, 993–1000. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.05.009>
- Leung D, Spratt DA, Pratten J, Gulabivala K, Mordan NJ, Young AM (2005). Chlorhexidine-releasing methacrylate dental composite materials. *Biomaterials*, **26**(34), 7145–7153. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.014>
- Li X, Pongprueksa P, Van Meerbeek B, De Munck J (2015). Curing profile of bulk-fill resin-

- based composites. *Journal of Dentistry*, **43**(6), 664–672. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.01.002>
- Lima DANL, De Alexandre RS, Martins ACM, Aguiar FHB, Ambrosano GMB, Lovadino JR (2008). Effect of curing lights and bleaching agents on physical properties of a hybrid composite resin. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, **20**(4), 266–273. <https://doi.org/10.1111/j.1708-8240.2008.00190.x>
- Lima RBW, Troconis CCM, Moreno MBP, Murillo-Gómez F, De Goes MF (2018). Depth of cure of bulk fill resin composites: A systematic review. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, **30**, 492–501. <https://doi.org/10.1111/jerd.12394>
- Lins R, Vinagre A, Alberto N, Domingues MF, Messias A, Martins LR, Ramos JC (2019). Polymerization Shrinkage Evaluation of Restorative Resin-Based Composites Using Fiber Bragg Grating Sensors. *Polymers*, **11**(5). <https://doi.org/10.3390/polym11050859>
- Lohbauer U, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A (2006). Strength and fatigue performance versus filler fraction of different types of direct dental restoratives. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **76B**(1), 114–120. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30338>
- Lopes LG, Franco EB, Pereira JC, Mondelli RFL (2008). Effect of light-curing units and activation mode on polymerization shrinkage and shrinkage stress of composite resins. *Journal of Applied Oral Science*, **16**(1), 35–42. <https://doi.org/10.1590/S1678-77572008000100008>
- López-Suevos F, Dickens SH (2008). Degree of cure and fracture properties of experimental acid-resin modified composites under wet and dry conditions. *Dental Materials*, **24**(6), 778–785. <https://doi.org/10.1016/j.j.dental.2007.09.006>
- Lu H, Stansbury JW, Bowman CN (2005). Impact of Curing Protocol on Conversion and Shrinkage Stress. *Journal of Dental Research*, **84**(9), 822–826. <https://doi.org/10.1177/154405910508400908>
- Lu H, Trujillo-Lemon M, Ge J, Stansbury JW (2010). Dental resins based on dimer acid dimethacrylates: a route to high conversion with low polymerization shrinkage. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, **31**(2), 1–4. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20521567>
- Lutz F, Phillips RW (1983). A classification and evaluation of composite resin systems. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **50**(4), 480–488. [https://doi.org/10.1016/0022-3913\(83\)90566-8](https://doi.org/10.1016/0022-3913(83)90566-8)
- Mackenzie L, Shortall AC, Burke FT (2009). Direct Posterior Composites: A Practical Guide. *Dental Update*, **36**(2), 71–95. <https://doi.org/10.12968/denu.2009.36.2.71>
- Mahmoud S, El-Embaby A, AbdAllah A (2014). Clinical Performance ofOrmocer, Nanofilled, and Nanoceramic Resin Composites in Class I and Class II Restorations: A Three-year Evaluation. *Operative Dentistry*, **39**(1), 32–42. <https://doi.org/10.2341/12-313-C>
- Malhotra N, Mala K (2010). Light-curing considerations for resin-based composite materials:

- a review. Part I. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, 31(7), 498–505. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20879203>
- Manauta J, Salat A (2012). *Layers: an atlas of composite resin stratification*. Milan: Quintessenza Edizionei.
- Marigo L, Spagnuolo G, Malara F, Martorana GE, Cordaro M, Lupi A, Nocca G (2015). Relation between conversion degree and cytotoxicity of a flowable bulk-fill and three conventional flowable resin-composites. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 19(23), 4469–4480. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26698240>
- Marovic D, Tauböck TT, Attin T, Panduric V, Tarle Z (2015). Monomer conversion and shrinkage force kinetics of low-viscosity bulk-fill resin composites. *Acta Odontologica Scandinavica*, 73(6), 474–480. <https://doi.org/10.3109/00016357.2014.992810>
- Matinlinna JP, Lassila LVJ, Ozcan M, Yli-Urpo A, Vallittu PK (2004). An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. *The International Journal of Prosthodontics*, 17(2), 155–164. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15119865>
- McCabe JF, Walls A (2008). *Applied dental materials* (9th ed.). Oxford: Blackwell Scientific Publications. Disponible en <https://www.wiley.com/en-us/Applied+Dental+Materials%2C+9th+Edition-p-9781405139618>
- Miletic V, Santini A (2012). Optimizing the concentration of 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide initiator in composite resins in relation to monomer conversion. *Dental Materials Journal*, 31(5), 717–723. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23037832>
- Miletic V, Pongprueksa P, De Munck J, Brooks NR, Van Meerbeek B (2017). Curing characteristics of flowable and sculptable bulk-fill composites. *Clinical Oral Investigations*, 21(4), 1201–1212. <https://doi.org/10.1007/s00784-016-1894-0>
- Mills RW, Uhl A, Jandt KD (2002). Optical power outputs, spectra and dental composite depths of cure, obtained with blue light emitting diode (LED) and halogen light curing units (LCUs). *British Dental Journal*, 193(8), 459–463. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4801597>
- Mitra SB, Wu D, Holmes BN (2003). An application of nanotechnology in advanced dental materials. *Journal of the American Dental Association*, 134(10), 1382–1390. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2003.0054>
- Mohsen NM, Craig RG (1995). Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems. *Journal of Oral Rehabilitation*, 22(3), 183–189. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7769512>
- Moin Jan C, Nomura Y, Urabe H, Okazaki M, Shintani H (2001). The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *Journal of Biomedical Materials Research*, 58(1), 42–46. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11152996>
- Monsarrat P, Garnier S, Vergnes J-N, Nasr K, Grosogeat B, Joniot S (2017). Survival of

- directly placed ormocer-based restorative materials: A systematic review and meta-analysis of clinical trials. *Dental Materials*, **33**(5), e212–e220. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2017.01.019>
- Monterubbianesi R, Orsini G, Tosi G, Conti C, Librando V, Procaccini M, Putignano A (2016). Spectroscopic and mechanical properties of a new generation of bulk fill composites. *Frontiers in Physiology*, **7**, 652. <https://doi.org/10.3389/fphys.2016.00652>
- Moore BK, Platt JA, Borges G, Chu TMG, Katsilieri I (2008). Depth of Cure of Dental Resin Composites: ISO 4049 Depth and Microhardness of Types of Materials and Shades. *Operative Dentistry*, **33**(4), 408–412. <https://doi.org/10.2341/07-104>
- Moorthy A, Hogg CH, Dowling AH, Grufferty BF, Benetti AR, Fleming GJP (2012). Cuspal deflection and microleakage in premolar teeth restored with bulk-fill flowable resin-based composite base materials. *Journal of Dentistry*, **40**(6), 500–505. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.02.015>
- Moraes LGP, Rocha RSF, Menegazzo LM, De Araújo EB, Yukimitu K, Moraes JCS (2008). Infrared spectroscopy: A tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *Journal of Applied Oral Science*, **16**(2), 145–149. <https://doi.org/10.1590/S1678-77572008000200012>
- Moraes RR, Marimon JLM, Schneider LFJ, Brandt WC, Correr Sobrinho L, Bueno M (2013). Hydrolytic stability of dental composites: one-year aging effect on surface roughness and surface/subsurface hardness. *Revista de Odontologia Da UNESP*, **36**(4), 383–387. Disponible en <http://www.revodontolunesp.com.br/article/588018117f8c9d0a098b4a59>
- Morgan DR, Kalachandra S, Shobha HK, Gunduz N, Stejskal EO (2000). Analysis of a dimethacrylate copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and ¹³C solution and solid-state NMR spectroscopy. *Biomaterials*, **21**(18), 1897–1903. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00067-3)
- Moszner N, Salz U (2001). New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*, **26**(4), 535–576. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00005-3)
- Moszner N, Völkel T, Von Clausbruch SC, Geiter E, Batliner N, Rheinberger V (2002). Sol-Gel materials, 1: Synthesis and hydrolytic condensation of new cross-linking alkoxy silane methacrylates and light-curing composites based upon the condensates. *Macromolecular Materials and Engineering*, **287**(5), 339–347. [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20020501\)287:5<339::AID-MAME339>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20020501)287:5<339::AID-MAME339>3.0.CO;2-1)
- Moszner N, Fischer UK, Ganster B, Liska R, Rheinberger V (2008a). Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. *Dental Materials*, **24**(7), 901–907. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.11.004>
- Moszner N, Gianasmidis A, Klapdohr S, Fischer UK, Rheinberger V (2008b). Sol-gel materials. 2. Light-curing dental composites based on ormocers of cross-linking alkoxy silane methacrylates and further nano-components. *Dental Materials*, **24**(6),

- 851–856. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.10.004>
- Musanje L, Darvell BW (2006). Curing-light attenuation in filled-resin restorative materials. *Dental Materials*, **22**(9), 804–817. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.009>
- Nascimento AS, Lima DB, Fook MVL, Albuquerque MS de, Lima EA de, Sabino MA, Braz R (2018). Physicomechanical characterization and biological evaluation of bulk-fill composite resin. *Brazilian Oral Research*, **32**(0), e107. <https://doi.org/10.1590/1807-3107bor-2018.vol32.0107>
- Nascimento AS, Rodrigues JFB, Torres RHN, Santos KO, Fook MVL, de Albuquerque MS, Braz R (2019). Physicomechanical and thermal analysis of bulk-fill and conventional composites. *Brazilian Oral Research*, **33**(0). <https://doi.org/10.1590/1807-3107bor-2019.vol33.0008>
- Nielsen LE (1969). Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, **3**(1), 69–103. <https://doi.org/10.1080/15583726908545897>
- Noort R van (2013). *Introduction to dental materials* (4th ed.). London: Elsevier Health Sciences.
- Ogliari FA, Ely C, Zanchi CH, Fortes CBB, Samuel SMW, Demarco FF, Piva E (2008). Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. *Dental Materials*, **24**(2), 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.03.007>
- Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM (2007). Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dental Materials*, **23**(7), 807–813. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.016>
- Oliveira DCRS, Rovaris K, Hass V, Souza-Júnior EJ, Haiter-Neto F, Sinhoreti MAC, Sinhoreti MAC (2015). Effect of Low Shrinkage Monomers on Physicochemical Properties of Dental Resin Composites. *Brazilian Dental Journal*, **26**(3), 272–276. <https://doi.org/10.1590/0103-6440201300401>
- Opdam NJ, Roeters FJ, Feilzer AJ, Verdonchot EH (1998). Marginal integrity and postoperative sensitivity in Class 2 resin composite restorations in vivo. *Journal of Dentistry*, **26**(7), 555–562. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9754743>
- Owens BM, Rodriguez KH (2007). Radiometric and spectrophotometric analysis of third generation light-emitting diode (LED) light-curing units. *The Journal of Contemporary Dental Practice*, **8**(2), 43–51. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17277826>
- Owens BM (2016). Evaluation of curing performance of light-emitting polymerization units. *General Dentistry*, **54**(1), 17–20. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16494115>
- Øysæd H, Ruyter IE (1986). Water Sorption and Filler Characteristics of Composites for Use

- in Posterior Teeth. *Journal of Dental Research*, **65**(11), 1315–1318. <https://doi.org/10.1177/00220345860650110601>
- Paffenbarger GC, Nelsen RJ, Sweeney WT (1953). Direct and indirect filling resins: a review of some physical and chemical properties. *Journal of the American Dental Association*, **47**(5), 516–524. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.1953.0215>
- Palin WM., Fleming GJP, Burke FJT, Marquis PM, Randall RC (2005). The influence of short and medium-term water immersion on the hydrolytic stability of novel low-shrink dental composites. *Dental Materials*, **21**(9), 852–863. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.01.004>
- Palin William M., Fleming GJP, Nathwani H, Burke FJT, Randall RC (2005). *In vitro* cuspal deflection and microleakage of maxillary premolars restored with novel low-shrink dental composites. *Dental Materials*, **21**(4), 324–335. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2004.05.005>
- Papadogiannis D, Tolidis K, Gerasimou P, Lakes R, Papadogiannis Y (2015). Viscoelastic properties, creep behavior and degree of conversion of bulk fill composite resins. *Dental Materials*, **31**(12), 1533–1541. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2015.09.022>
- Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, Tarle Z (2014). Effect of temperature on post-cure polymerization of bulk-fill composites. *Journal of Dentistry*, **42**(10), 1255–1260. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.08.004>
- Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, Tarle Z (2015). Raman Spectroscopic Assessment of Degree of Conversion of Bulk-Fill Resin Composites – Changes at 24 Hours Post Cure. *Operative Dentistry*, **40**(3), E92–E101. <https://doi.org/10.2341/14-091-L>
- Park J, Chang J, Ferracane J, Lee IB (2008). How should composite be layered to reduce shrinkage stress: Incremental or bulk filling? *Dental Materials*, **24**(11), 1501–1505. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.03.013>
- Park J, Ye Q, Topp EM, Misra A, Spencer P (2009). Water sorption and dynamic mechanical properties of dentin adhesives with a urethane-based multifunctional methacrylate monomer. *Dental Materials*, **25**(12), 1569–1575. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.07.010>
- Park SH (1996). Comparison of degree of conversion for light-cured and additionally heat-cured composites. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **76**(6), 613–618. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(96\)90439-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(96)90439-4)
- Park SH., Noh BD, Cho YS, Kim SS (2006). The Linear Shrinkage and Microhardness of Packable Composites Polymerized by QTH or PAC Unit. *Operative Dentistry*, **31**(1), 3–10. <https://doi.org/10.2341/04-99>
- Park YJ, Chae KH, Rawls HR (1999). Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dental Materials*, **15**(2), 120–127. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10551103>
- Peutzfeldt A (1997). Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences*, **105**(2), 97–116. Disponible en

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9151062>

- Peutzfeldt A, Asmussen E (1989). Hardness of restorative resins: effect of camphorquinone, amine, and inhibitor. *Acta Odontologica Scandinavica*, **47**(4), 229–231. <https://doi.org/10.3109/00016358909007706>
- Pfeifer CS, Shelton ZR, Braga RR, Windmoller D, Machado JC, Stansbury JW (2011). Characterization of dimethacrylate polymeric networks: A study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. *European Polymer Journal*, **47**(2), 162–170. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2010.11.007>
- Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, Leloup G (1999). The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. *Journal of Biomedical Materials Research*, **48**(5), 675–681. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(1999\)48:5<675::AID-JBM11>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:5<675::AID-JBM11>3.0.CO;2-P)
- Pilo R, Cardash HS (1992). Post-irradiation polymerization of different anterior and posterior visible light-activated resin composites. *Dental Materials*, **8**(5), 299–304. [https://doi.org/10.1016/0109-5641\(92\)90104-K](https://doi.org/10.1016/0109-5641(92)90104-K)
- Pongprueksa P, De Munck J, Duca RC, Poels K, Covaci A, Hoet P, Van Landuyt KL (2015). Monomer elution in relation to degree of conversion for different types of composite. *Journal of Dentistry*, **43**(12), 1448–1455. <https://doi.org/10.1016/J.JDENT.2015.10.013>
- Price RB, Murphy DG, Dérand T (2000). Light energy transmission through cured resin composite and human dentin. *Quintessence International*, **31**(9), 659–667. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11203991>
- Price Richard B., Whalen JM, Price TB, Felix CM, Fahey J (2011). The effect of specimen temperature on the polymerization of a resin-composite. *Dental Materials*, **27**(10), 983–989. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.06.004>
- Ramp LC, Broome JC, Ramp MH (2006). Hardness and wear resistance of two resin composites cured with equivalent radiant exposure from a low irradiance LED and QTH light-curing units. *American Journal of Dentistry*, **19**(1), 31–36. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16555655>
- Rees JS, Jagger DC, Williams DR, Brown G, Duguid W (2004). A reappraisal of the incremental packing technique for light cured composite resins. *Journal of Oral Rehabilitation*, **31**(1), 81–84. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15125602>
- Roggendorf MJ, Krämer N, Appelt A, Naumann M, Frankenberger R (2011). Marginal quality of flowable 4-mm base vs. conventionally layered resin composite. *Journal of Dentistry*, **39**(10), 643–647. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2011.07.004>
- Rueggeberg FA., Hashinger DT, Fairhurst CW (1990). Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dental Materials*, **6**(4), 241–249. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(05\)80005-3](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(05)80005-3)

- Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW (1994). Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. *Operative Dentistry*, **19**(1), 26–32. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8183730>
- Rueggeberg FA (1999). Contemporary issues in photocuring. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*. **S**(25), S4-15. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11908395>
- Rueggeberg FA (2002). From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **87**(4), 364–379. <https://doi.org/10.1067/mpr.2002.123400>
- Ruyter IE, Svendsen SA (1978). Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontologica Scandinavica*, **36**(2), 75–82. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/274063>
- Ruyter IE, Øysaed H (1987). Composites for use in posterior teeth: Composition and conversion. *Journal of Biomedical Materials Research*, **21**(1), 11–23. <https://doi.org/10.1002/jbm.820210107>
- Sadek FT, Calheiros FC, Cardoso PEC, Kawano Y, Tay F, Ferrari M (2008). Early and 24-hour bond strength and degree of conversion of etch-and-rinse and self-etch adhesives. *American Journal of Dentistry*, **21**(1), 30–34. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18435373>
- Sadowsky SJ (2006). An overview of treatment considerations for esthetic restorations: A review of the literature. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **96**(6), 433–442. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2006.09.018>
- Sakaguchi RL, Powers JM (2002). *Restorative Dental Materials*. St. Louis : Mosby.
- Sakaguchi RL, Powers JM (2012). *Craig's restorative dental materials* (13th ed.). St. Louis, Mo: Mosby Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-08108-5.10001-5>
- Salerno M, Derchi G, Thorat S, Ceseracciu L, Ruffilli R, Barone AC (2011). Surface morphology and mechanical properties of new-generation flowable resin composites for dental restoration. *Dental Materials*, **27**(12), 1221–1228. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.08.596>
- Santana IL, Lodovici E, Matos JR, Medeiros IS, Miyazaki CL, Rodrigues-Filho LE (2009). Effect of experimental heat treatment on mechanical properties of resin composites. *Brazilian Dental Journal*, **20**(3), 205–210. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19784465>
- Santos GB, Medeiros IS, Fellows CE, Muench A, Braga RR (2007). Composite Depth of Cure Obtained with QTH and LED Units Assessed by Microhardness and Micro-Raman Spectroscopy. *Operative Dentistry*, **32**(1), 79–83. <https://doi.org/10.2341/06-26>
- Schneider LFJ, Pfeifer CSC, Consani S, Prahl SA, Ferracane JL (2008). Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dental Materials*, **24**(9), 1169–1177. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.01.007>

- Schneider LFJ, Cavalcante LM, Silikas N (2010). Shrinkage Stresses Generated during Resin-Composite Applications: A Review. *Journal of Dental Biomechanics*, 2010. <https://doi.org/10.4061/2010/131630>
- Schrader B, Bougeard D (1995). *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. <https://doi.org/10.1002/9783527615438>
- Schweikl H, Schmalz G, Weinmann W (2004). The Induction of Gene Mutations and Micronuclei by Oxiranes and Siloranes in Mammalian Cells *in vitro*. *Journal of Dental Research*, 83(1), 17–21. <https://doi.org/10.1177/154405910408300104>
- Sensi LG, Junior SM, Baratieri LN (2006). Effect of led light curing on the marginal sealing of composite resin restorations. *Practical Procedures & Aesthetic Dentistry*, 18(6), 345–351–352. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16933531>
- Sfondrini MF, Cacciafesta V, Pistorio A, Sfondrini G (2001). Effects of conventional and high-intensity light-curing on enamel shear bond strength of composite resin and resin-modified glass-ionomer. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 119(1), 30–35. <https://doi.org/10.1067/mod.2001.111399>
- Shin WS, Li XF, Schwartz B, Wunder SL, Baran GR (1993). Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. *Dental Materials*, 9(5), 317–324. [https://doi.org/10.1016/0109-5641\(93\)90050-Z](https://doi.org/10.1016/0109-5641(93)90050-Z)
- Shintani H, Inoue T, Yamaki M (1985). Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins. *Dental Materials*, 1(4), 124–126. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(85\)80002-6](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(85)80002-6)
- Shortall AC (2005). How light source and product shade influence cure depth for a contemporary composite. *Journal of Oral Rehabilitation*, 32(12), 906–911. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.2005.01523.x>
- Shortall AC, Palin WM, Burtscher P (2008). Refractive Index Mismatch and Monomer Reactivity Influence Composite Curing Depth. *Journal of Dental Research*, 87(1), 84–88. <https://doi.org/10.1177/154405910808700115>
- Shortall AC, Wilson HJ, Harrington E (1995). Depth of cure of radiation-activated composite restoratives--influence of shade and opacity. *Journal of Oral Rehabilitation*, 22(5), 337–342. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7616343>
- Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G (2002). Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*, 23(8), 1819–1829. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00308-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00308-8)
- Siesler HW (2012). Vibrational Spectroscopy. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (pp. 255–300). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00026-1>
- Silikas N, Eliades G, Watts D (2000). Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. *Dental Materials*, 16(4), 292–296. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(00\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(00)00020-8)
- Smith E, Dent G (2004). *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach* (2th ed.).

Hoboken, NJ : John Wiley & Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470011831>

- Soares CJ, Faria-E-Silva AL, Rodrigues M de P, Fernandes Vilela AB, Pfeifer CS, Tantbirojn D, Versluis A (2017, August 28). Polymerization shrinkage stress of composite resins and resin cements - What do we need to know? *Brazilian Oral Research*, **31**, 49–63. <https://doi.org/10.1590/1807-3107BOR-2017.vol31.0062>
- Spreafico R, Gagliani M (2000). Composite resin restorations on posterior teeth. In J.F. Roulet & M. Degrange (Eds.), *Adhesion: The Silent Revolution in Dentistry* (253–276). Chicago: Quintessence.
- St-Georges AJ, Swift EJ, Thompson JY, Heymann HO (2002). Curing light intensity effects on wear resistance of two resin composites. *Operative Dentistry*, **27**(4), 410–417. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12120780>
- Stansbury JW, Dickens SH (2001). Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer*, **42**(15), 6363–6369. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00106-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00106-9)
- Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J (2005). Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dental Materials*, **21**(1), 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2004.10.006>
- Steele D (2006). Infrared Spectroscopy: Theory. In J. M. Chalmers (Ed.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. New York : J. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470027320.s0103>
- Sustercic D, Cevc P, Funduk N, Pintar MM (1997). Determination of curing time in visible-light-cured composite resins of different thickness by electron paramagnetic resonance. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, **8**(8), 507–510. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15348718>
- Suzuki S, Leinfelder KF (1994). An *in vitro* evaluation of a copolymerizable type of microfilled composite resin. *Quintessence International*, **25**(1), 59–64. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8190883>
- Swift EJ (2015). Bulk-Fill Composites, Part II: Polymerization Shrinkage Stress Kinetics and Related Properties of Bulk-Fill Resin Composites. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, **27**, 231–232. <https://doi.org/10.1111/jerd.12178>
- Tagtekin DA, Yanikoglu FC, Bozkurt FO, Kologlu B, Sur H (2004). Selected characteristics of an Ormocer and a conventional hybrid resin composite. *Dental Materials*, **20**(5), 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2003.06.004>
- Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K, Yamaki M (1988). Analysis of Photo-initiators in Visible-light-cured Dental Composite Resins. *Journal of Dental Research*, **67**(1), 24–28. <https://doi.org/10.1177/00220345880670010401>
- Tantbirojn D, Versluis A, Pintado MR, DeLong R, Douglas WH (2004). Tooth deformation patterns in molars after composite restoration. *Dental Materials*, **20**(6), 535–542. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2003.05.008>
- Tarle Z, Meniga A, Ristic M, Sutalo J, Pichler G, Davidson CL (1998). The effect of the

- photopolymerization method on the quality of composite resin samples. *Journal of Oral Rehabilitation*, **25**(6), 436–442. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9687116>
- Tarle Z, Knezevic A, Demoli N, Meniga A, Sutalo J, Unterbrink G, Pichler G (2006). Comparison of Composite Curing Parameters: Effects of Light Source and Curing Mode on Conversion, Temperature Rise and Polymerization Shrinkage. *Operative Dentistry*, **31**(2), 219–226. <https://doi.org/10.2341/05-15>
- Tarle Z, Attin T, Marovic D, Andermatt L, Ristic M, Tauböck TT (2015). Influence of irradiation time on subsurface degree of conversion and microhardness of high-viscosity bulk-fill resin composites. *Clinical Oral Investigations*, **19**(4), 831–840. <https://doi.org/10.1007/s00784-014-1302-6>
- Tarumi H, Imazato S, Ehara A, Kato S, Ebi N, Ebisu S (1999). Post-irradiation polymerization of composites containing bis-GMA and TEGDMA. *Dental Materials*, **15**(4), 238–242. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(99\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(99)00040-8)
- Tauböck TT, Tarle Z, Marovic D, Attin T (2015). Pre-heating of high-viscosity bulk-fill resin composites: Effects on shrinkage force and monomer conversion. *Journal of Dentistry*, **43**(11), 1358–1364. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.07.014>
- Tauböck TT, Jäger F, Attin T (2019). Polymerization shrinkage and shrinkage force kinetics of high- and low-viscosity dimethacrylate- and ormocer-based bulk-fill resin composites. *Odontology*, **107**(1), 103–110. <https://doi.org/10.1007/s10266-018-0369-y>
- Terry DA, Leinfelder KF, Blatz MB (2009). A comparison of advanced resin monomer technologies. *Dentistry Today*, **28**(7), 122–123. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19630285>
- Tjan AH, Bergh BH, Lidner C (1992). Effect of various incremental techniques on the marginal adaptation of class II composite resin restorations. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **67**(1), 62–66. [https://doi.org/10.1016/0022-3913\(92\)90051-b](https://doi.org/10.1016/0022-3913(92)90051-b)
- Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Biebuyck JJ, Mestdagh M, Larbanois P, Leloup G (2006). A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins. *Dental Materials*, **22**(5), 405–412. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.04.030>
- Trujillo-Lemon M, Ge J, Lu H, Tanaka J, Stansbury JW (2006). Dimethacrylate derivatives of dimer acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44**(12), 3921–3929. <https://doi.org/10.1002/pola.21493>
- Turssi CP, Saad JR, Duarte SL, Rodrigues AL (2000). Composite surfaces after finishing and polishing techniques. *American Journal of Dentistry*, **13**(3), 136–138. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11763949>
- Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K (2005). Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*, **26**(24), 4932–4937. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.026>
- Uctasli S, Tezvergil A, Lassila LVJ, Vallittu PK (2005). The degree of conversion of fiber-

- reinforced composites polymerized using different light-curing sources. *Dental Materials*, 21(5), 469–475. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2004.08.001>
- Uhl A, Mills RW, Rzanny AE, Jandt KD (2005). Time dependence of composite shrinkage using halogen and LED light curing. *Dental Materials*, 21(3), 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2004.03.010>
- Van Ende A, De Munck J, Van Landuyt KL, Poitevin A, Peumans M, Van Meerbeek B (2013). Bulk-filling of high C-factor posterior cavities: effect on adhesion to cavity-bottom dentin. *Dental Materials*, 29(3), 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.11.002>
- Van Landuyt KL, Nawrot T, Geebelen B, De Munck J, Snauwaert J, Yoshihara K, Van Meerbeek B (2011). How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach. *Dental Materials*, 27(8), 723–747. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.05.001>
- Vanini L (1996). Light and color in anterior composite restorations. *Practical Periodontics and Aesthetic Dentistry*, 8(7), 673–682. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9242140>
- Veloso SRM, Lemos CAA, de Moraes SLD, do Egito Vasconcelos BC, Pellizzer EP, de Melo Monteiro GQ (2019). Clinical performance of bulk-fill and conventional resin composite restorations in posterior teeth: a systematic review and meta-analysis. *Clinical Oral Investigations*, 23(1), 221–233. <https://doi.org/10.1007/s00784-018-2429-7>
- Versluis A, Douglas WH, Cross M, Sakaguchi RL (1996). Does an Incremental Filling Technique Reduce Polymerization Shrinkage Stresses? *Journal of Dental Research*, 75(3), 871–878. <https://doi.org/10.1177/00220345960750030301>
- Vidhawan SA, Yap AU, Ornaghi BP, Banas A, Banas K, Neo JC, Rosa V (2015). Fatigue stipulation of bulk-fill composites: An in vitro appraisal. *Dental Materials*, 31(9), 1068–1074. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2015.06.006>
- VOCO GmbH (2015). Admira Fusion. Scientific Compendium. Retrieved August 4, 2017, from http://www.voco.com/en/product/Admira-Fusion/SC_EN_Admira-Fusion.pdf
- Walters NJ, Xia W, Salih V, Ashley PF, Young AM (2016). Poly(propylene glycol) and urethane dimethacrylates improve conversion of dental composites and reveal complexity of cytocompatibility testing. *Dental Materials*, 32(2), 264–277. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.11.017>
- Watts DC, Amer OM, Combe EC (1987). Surface hardness development in light-cured composites. *Dental Materials*, 3(5), 265–269. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(87\)80085-4](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(87)80085-4)
- Watts DC, Satterthwaite JD (2008). Axial shrinkage-stress depends upon both C-factor and composite mass. *Dental Materials*, 24(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.08.007>
- Wei Y, Silikas N, Zhang Z, Watts DC (2011). Hygroscopic dimensional changes of self-adhering and new resin-matrix composites during water sorption/desorption cycles. *Dental Materials*, 27(3), 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.015>

- Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R (2005). Siloranes in dental composites. *Dental Materials*, 21(1), 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2004.10.007>
- Wieczkowski G, Joynt RB, Klockowski R, Davis EL (1988). Effects of incremental versus bulk fill technique on resistance to cuspal fracture of teeth restored with posterior composites. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 60(3), 283–287. [https://doi.org/10.1016/0022-3913\(88\)90269-7](https://doi.org/10.1016/0022-3913(88)90269-7)
- Wolter H, Storch W, Ott H (1994). New Inorganic/Organic Copolymers (Ormocer®s) for Dental Applications. *MRS Proceedings*, 346, 143. <https://doi.org/10.1557/PROC-346-143>
- Yadav R, Kumar M (2019). Dental restorative composite materials: A review. *Journal of Oral Biosciences*, 61(2), 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.job.2019.04.001>
- Yap AUJ, Tan CH, Chung SM (2004). Wear behavior of new composite restoratives. *Operative Dentistry*, 29(3), 269–274. Disponible en <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15195726>
- Yazici AR, Çelik Ç, Dayangaç B, Özgünlaltay G (2007). The Effect of Curing Units and Staining Solutions on the Color Stability of Resin Composites. *Operative Dentistry*, 32(6), 616–622. <https://doi.org/10.2341/07-3>
- Ye Q, Wang Y, Williams K, Spencer P (2007). Characterization of photopolymerization of dentin adhesives as a function of light source and irradiance. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 80B(2), 440–446. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30615>
- Yoshida K, Greener EH (1994). Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *Journal of Dentistry*, 22(5), 296–299. [https://doi.org/10.1016/0300-5712\(94\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0300-5712(94)90064-7)
- Yu P, Yap A, Wang X (2017). Degree of Conversion and Polymerization Shrinkage of Bulk-Fill Resin-Based Composites. *Operative Dentistry*, 42(1), 82–89. <https://doi.org/10.2341/16-027-L>
- Zorzin J, Maier E, Harre S, Fey T, Belli R, Lohbauer U, Taschner M (2015). Bulk-fill resin composites: Polymerization properties and extended light curing. *Dental Materials*, 31(3), 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.12.010>

ANEXO

INFLUENCE OF SPECTROSCOPIC TECHNIQUES ON THE ESTIMATION OF THE
DEGREE OF CONVERSION OF BULK-FILL COMPOSITES

Authors: V Bolaños-Carmona, C Benavides-Reyes (Corr.Aut), S González-López, P
González-Rodríguez, P Álvarez-Lloret

Oper Dent 2019, Nov 21[Online ahead of print]

PMID: 31750799

DOI: 10.2341/18-095-L

Influence of Spectroscopic Techniques on the Estimation of the Degree of Conversion of Bulk-Fill Composites

V Bolaños-Carmona • C Benavides-Reyes • S González-López
P González-Rodríguez • P Álvarez-Lloret

Clinical Relevance

Clinicians should understand that degree of conversion (DC) of bulk-fill composites varies between flowable and sculptable materials. The technique of measurement significantly influences the reported values of DC.

SUMMARY

Objectives: To compare the degree of conversion (DC) of different flowable and sculptable bulk-fill composites (BFC), at 0- and 4-mm depths from the surface, by Fourier transform

Victoria Bolaños-Carmona, MD, BDS, PhD, professor, Integrated Pediatric Dentistry, Faculty of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain

*Cristina Benavides-Reyes, DDS, PhD student, Department of Operative Dentistry, Faculty of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain

Santiago González-López, DDS, MD, PhD, professor, Department of Operative Dentistry, Faculty of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain

María Paloma González-Rodríguez, DDS, MD, PhD, professor, Department of Operative Dentistry, Faculty of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain

Pedro Álvarez-Lloret, B. Env. Sc, PhD, professor, Department of Geology, Faculty of Geology, University of Oviedo, Oviedo, Spain

*Corresponding author: Faculty of Dentistry, University of Granada. Colegio Máximo, Campus de Cartuja, Granada, Andalucía E-18071, Spain; e-mail: crisbr@correo.ugr.es

DOI: 10.2341/18-095-L

infrared (FTIR), attenuated total reflection FTIR (ATR-FTIR), and FT-Raman spectroscopic techniques.

Methods and Materials: Six BFC were investigated, including three sculptable composites (Admira Fusion [Voco], Aura Bulk Fill [SDI], and X-tra Fill [Voco]) and three flowable composites (Venus Bulk Fill [Heraeus], Filtek [3M], and Xtra-Base [Voco]). Three molds of each composite were light cured as specified by the manufacturer. For each mold, slices corresponding to 0-mm (surface) and 4-mm depth were analyzed by spectroscopic techniques: ATR-FTIR, FTIR, and FT-Raman. The spectra of uncured composite material were used as an analytical control for background subtraction of the treated composite. The area and amplitude of the reference peaks (1607 and 1637 cm^{-1}) were obtained to calculate the DC percentage at 0- and 4-mm depth. A Kruskal-Wallis nonparametric test was used for materials, and paired comparisons were made using Mann-Whitney nonparametric test. Wilcoxon's rank test was used for comparison between spectro-

scopic methods and between 0- and 4-mm depth in each composite. Significance was accepted at $p < 0.05$.

Results: FTIR showed significantly lower DC values, both in areas and amplitudes of the peaks, when compared with the results reported by different BFC. Differences between the surface and 4-mm depth were detected more precisely by FT-Raman. ATR-FTIR obtained DC values significantly higher than those obtained by FTIR.

Conclusions: The vibrational spectroscopy method significantly influenced DC measurements of the flowable and sculptable BFC explored.

INTRODUCTION

Composites have become the most commonly used restorative materials in clinical dentistry.¹ A major drawback of resin composites is polymerization shrinkage, which reportedly occurs in the range of 2-5 vol%.² Polymerization shrinkage causes stress at the tooth-restoration interface as the elastic modulus of the composite increases during curing. This shrinkage stress is thought to be related to most clinical problems that cause failure of the restorations.^{1,3-5}

Bulk-fill composite (BFC) has been introduced to overcome the drawbacks of the rather time-consuming incremental technique. Manufacturers claim that BFCs generate lower polymerization shrinkage stress and have better light transmission properties than conventional composites, which allows them to be used for increments of up to 4- to 5-mm thickness.⁵ The capacity for polymerization in depth of BFC has been studied using the scraping test according to ISO 4049 specifications,^{6,7} microhardness,⁶⁻¹² or the degree of conversion (DC).^{8,11,13-16} DC is a key material feature of dental resin composites, because it affects both physical and mechanical polymer properties as well as biocompatibility.^{17,18} This DC parameter represents the percentage of unreacted carbon double bonds (C=C) in the cured material in relation to the uncured material.¹⁹

Vibrational spectroscopic techniques, such as Fourier transform infrared (FTIR), attenuated total reflection FTIR (ATR-FTIR), and FT-Raman spectroscopies, have been used to detect and analyze the structural and chemical composition of various materials. Although FT-Raman, FTIR, and ATR-FTIR are complementary spectroscopic techniques,

they are dependent on different selection rules and polarization properties. While FTIR spectroscopy is based on the absorption of light, Raman is based on the scattering of light by vibrating molecules (ie, inelastic scattering of vibrating molecules), and ATR-FTIR uses a property of total internal reflection resulting in an evanescent wave. All of these spectroscopic methods are suitable for the analysis of the capacity or polymerization efficiency of dental resins, usually expressed as DC.^{16,20,21} Nevertheless, results of DC measurements of dental composites seem to vary for similar materials and technical procedures depending on the sample preparation and the method of spectra analysis: considering overlapped or hidden peaks or the procedure for calculating the amplitude or the areas of the DC reference peaks.^{20,22-26} For instance, Pianelli and others²⁷ found that the DC calculated using the area ratio after deconvolution appeared weaker than that obtained using the height ratio with or without deconvolution. On the other hand, the opposite was found by Khalil and others²⁶ using FT-Raman spectroscopy.

Many brands are introducing novel BFC in clinical dentistry. Owing to differences in rheological properties and application techniques, BFCs are further classified as either low viscosity (flowable), allowing better adaptation to cavity walls, or high viscosity (sculptable) material types.¹⁷ Although much effort has been made to quantify the DC of bulk composites, the influence of the spectroscopic method used has been scarcely studied. In our study, we compared the polymerization characteristics of the main currently available flowable and sculptable BFC at 0-mm and 4-mm depth curing conditions.

Therefore, the main objectives were to evaluate (1) the influence of the spectroscopy technique (FTIR, ATR-FTIR, and FT-Raman) and the spectrometric analysis method in the calculation of the DC values in BFC and (2) the influence of different types of flowable or sculptable BFC and the curing-depth conditions.

METHODS AND MATERIALS

Sample Preparation

Six BFC were investigated (Table 1), including three flowable (VBF, FBF, and XbBF) and three sculptable (AFBF, ABF, XfBF) composites. Uncured material was inserted into cylindrical stainless-steel molds with an internal hole of 4 mm in diameter and 5 mm height (divided into three parts: 1 mm, 3 mm, and 1 mm; Figure 1).

Table 1: Bulk-Fill Dental Composites Used in the Study

Material	Code	Shade	Manufacturer	Type	Resin Matrix
Venus Bulk Fill	VBF	Universal	Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Germany	Flowable bulk-fill	UDMA, EBPDMA
Filtek Bulk Fill	FBF	Universal	3 M ESPE, ESPE, St. Paul, MN, USA	Flowable bulk-fill	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA
X-tra base	XbBF	Universal	Voco GmbH, Cuxhaven, Germany	Flowable bulk-fill	UDMA, Bis-EMA
Admira Fusion	AFBF	A1	Voco GmbH, Cuxhaven, Germany	Sculptable bulk-fill	Aromatic and aliphatic dimethacrylates, ORMOCER
Aura Bulk Fill	ABF	Universal	SDI Limited Bayswater, Bayswater, Victoria, Australia	Sculptable bulk-fill	UDMA, Bis-EMA, Bis-GMA, TEGDMA
X-tra fill	XIBF	Universal	Voco GmbH, Cuxhaven, Germany	Sculptable bulk-fill	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA

Abbreviations: Bis-EMA, ethoxylated bisphenol-A dimethacrylate; Bis-GMA, bisphenol-A glycidyl dimethacrylate; EBPDMA, ethoxylated bisphenol A dimethacrylate; TEGDMA, triethylene glycol dimethacrylate; UDMA, urethane dimethacrylate.

The molds were slightly overfilled with the material, and the excess was then extruded, oxygen inhibition prevented and a smooth surface obtained by applying a transparent polyester Mylar strip on the top and bottom of the mold and pressing firmly with a glass slab. Care was taken to minimize entrapped air while uncured materials were placed

in the mold. The mold sample was then light cured from the top (ie, in contact with the mold surface, 0-mm depth) as specified by the manufacturer (Table 1), using a light-emitted diode curing unit (1200 mW/cm²; Bluephase 20i, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). All samples were stored dry at 37°C in

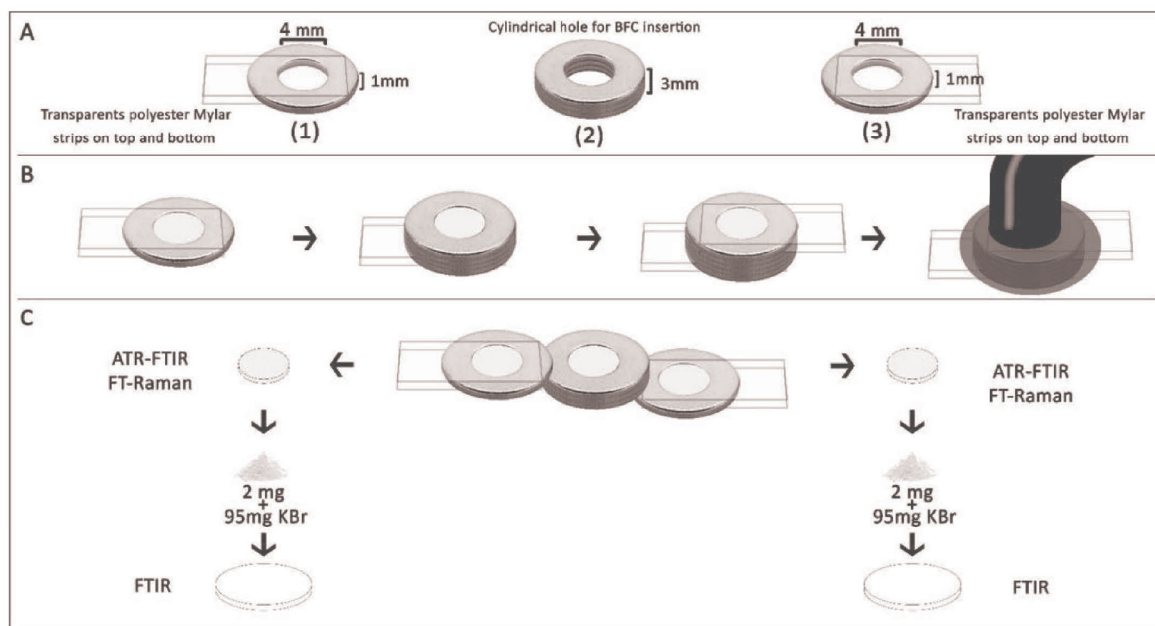


Figure 1. Sample preparation for Fourier transform infrared (FTIR), attenuated total reflection–Fourier transform infrared (ATR-FTIR), and FT-Raman spectroscopic analyses. (A): Cylindrical stainless-steel mold with an internal hole of 4 mm in diameter and 5 mm in height divided into three parts: (1) and (3) 1-mm thick with transparent polyester Mylar strips at the top and bottom and (2) 3-mm thick. (B): Sequence of placement of the bulk-fill composites and polymerization. (C): After being stored dry at 37°C in the dark for 24 hours, they were unmolded, and two slices (0- and 4-mm depth, left and right, respectively) were obtained and analyzed using ATR-FTIR and FT-Raman. Then, these slices were pulverized, and 2 mg was mixed with 95 mg of potassium bromide to obtain disks under pressure that were analyzed using FTIR. For further details, see the “Methods and Materials” section.

Material	Filler		Curing time _e
	Composition	Load (wt%/vol %)	
Venus Bulk Fill	Ba-Al-F-Silicate glass, YbF ₃ , SiO ₂	65/38	20 s
Filtek Bulk Fill	Ytterbium trifluoride filler (sizes range from 0.1 to 5.0 μm) and zirconia/silica (size range of 0.01 to 3.5 μm)	64.5/42.5	20 s
X-tra base	Barium glass ceramic, fumed silica (size 3.5 μm)	75/60 (58)	10 s
Admira Fusion	Ba-Al-glass, pyrogenic SiO ₂	84/-	20 s
Aura Bulk Fill	Silica, silinated barium glass particles, Ultra High Density pre-polymerized filler barium glass particles.	82/65	20 s
X-tra fill	Barium glass ceramic, fumed silica (size 3.5 μm)	86/70.1	10 s

darkness for 24 hours after irradiation prior to further analyses.

Three molds of each BFC were processed, and two slices from each one of these molds, at 0- and 4-mm depth from the surface, were obtained. Accordingly, three samples of each uncured composite material were also analyzed. Three spectra from each sample were recorded using different spectroscopic techniques.

In Vitro Analysis

Fourier transform-Raman spectroscopy (FT-Raman)—Spectra were obtained using a JASCO NRS-5100 spectrometer (Jasco Inc, Easton, MD, USA) coupled to an optical Olympus microscope and equipped with a charge-coupled device detector (1024 × 256 pixels) cooled by a Peltier-effect module. FT-Raman spectra were excited using a 785-nm red diode laser kept at 500 mW. Spectra were acquired between 1500 and 1750 cm⁻¹ with a resolution of 1 cm⁻¹, an exposure time of 10 seconds, and 10 accumulations.

ATR-FTIR—Samples were analyzed using an FTIR JASCO 6200 spectrometer equipped with a diamond-tipped ATR accessory (ATR Pro ONE, Jasco). Samples were placed on the ATR crystal holder covering the entire crystal surface. All spectra were acquired between 600 and 4000 cm⁻¹, with a spectral resolution of 2 cm⁻¹, acquisition time of 10 seconds, and 10 accumulations.

FTIR—Each sample was powdered, and 2 mg was mixed with 95 mg of FTIR-grade potassium bromide (KBr) and pressed under a vacuum at 9 metric tons for 10 minutes.

Infrared spectral data were collected on an FTIR spectrometer (JASCO 6200) coupled with a transmission sample holder. The spectra were acquired in the absorption mode between 600 and 4000 cm⁻¹, at

2 cm⁻¹ resolution over 1024 scans. A reference disk (97 mg of KBr) was used for background correction every 10 spectra acquisitions.

Spectral Analysis

Spectral analyses were carried out for the calculation of the DC for all the composite materials at 0 and 4 mm of depth. The DC of each composite was calculated by comparing the area and amplitude of particular peaks in the spectra derived from the uncured and cured resin.

After using a standard baseline technique,²⁴ a region of the spectra between 1575 and 1660 cm⁻¹ was selected, and two peaks were considered for DC calculation (Figure 2): 1607 cm⁻¹ (internal standard aromatic carbon double bond, C=C) and 1637 cm⁻¹ (methacrylate C=C). For AFBF, based on Ormocer technology, reference peaks were considered at 1584 cm⁻¹ (C=C) and at 1638 cm⁻¹ (methacrylate C=C). The DC was calculated as follows:

$$\%DC_{area/amplitude} = \left[1 - \frac{(1637 \text{ cm}^{-1}/1607 \text{ cm}^{-1})_{after \text{ curing}}}{(1637 \text{ cm}^{-1}/1607 \text{ cm}^{-1})_{before \text{ curing}}} \right] \times 100$$

Overlapping peaks were resolved, and their amplitudes and integrated areas were measured using curve-fitting software (Peakfit v4.12, Systat Software, Chicago, IL, USA). The second derivative method was used to resolve the peak calculations within the spectral region. Peak amplitude and position were allowed to vary within 5% and ±2 cm⁻¹, respectively. The degree of smoothing was set at 10% (Savitzky-Golay algorithm), and a mixed Gaussian-Lorentzian function was used to fit the contours (ie, curve shape and width) of the bands, allowing for a detailed and quantitative analysis of

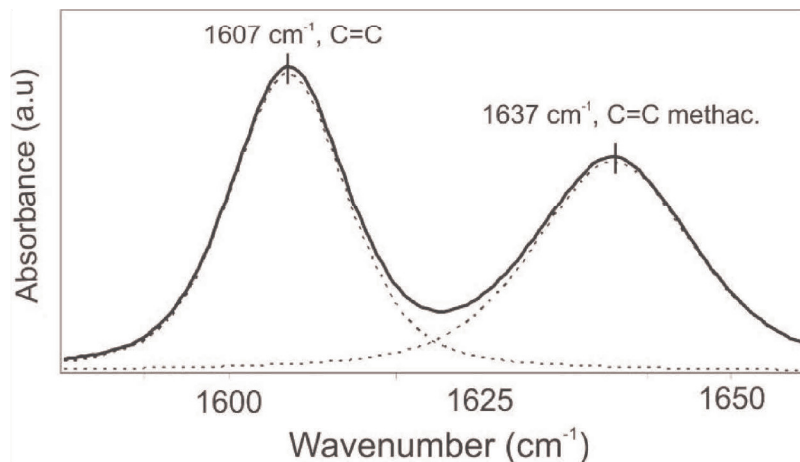


Figure 2. Curve-fitting analysis for an average FT-Raman spectrum from bulk-fill composites (except for AFBF). Area and amplitude for the two reference peaks were calculated: 1607 cm^{-1} (internal standard aromatic carbon double bond, C=C) and 1637 cm^{-1} (methacrylate C=C).

DC values. Curve fitting was accepted when r^2 reached values up to 0.995.

Statistical Analysis

After exploring the data distribution (Shapiro-Wilk test), nonparametric statistics were applied. A Kruskal-Wallis nonparametric test was used for these materials, and subsequent paired comparisons were made using a Mann-Whitney nonparametric test. Wilcoxon's rank test was used for comparisons between different spectroscopic methods and between 0- and 4-mm depths in each composite. Significance was accepted at $p < 0.05$.

RESULTS

Comparisons Between Vibrational Spectroscopy Methods

Table 2 summarizes the DC measurements by FT-Raman, ATR-FTIR, and FTIR on the surface (0 mm) and at 4-mm depth for the six bulk-fill dental composites analyzed.

When the ratio of the integrated areas was used to determine the DC at 24 hours postcure, ATR-FTIR obtained higher percentages of conversion than the other vibrational spectroscopy methods, although the results for each composite were highly variable.

In the following section, “=” means “not significant” and “<” and “>” mean “significantly lower” and “significantly higher,” respectively. At 0-mm depth for flowable BFC, the DC values obtained for VBF by integrated areas were ATR-FTIR=FT-Raman>FTIR, the DC values of FBF were ATR-FTIR>FT-Raman>FTIR ($p < 0.012$ for all comparisons), and

the DC values of XbBF were ATR-FTIR=FTIR>FT-Raman. ATR-FTIR also gave the highest DC values for the three sculptable BFC, although the DC for AFBF was ranked ATR-FTIR>FT-Raman>FTIR ($p < 0.030$); for ABF, the DC was ATR-FTIR>FT-Raman=FTIR; and for XfBF, the DC ranged from 84% to 47%, with the ranking ATR-FTIR>FT-Raman>FTIR ($p < 0.020$).

At 4-mm depth, among flowable BFC, VBF and FBF showed similar behavior to that obtained at 0-mm depth. The exception was XbBF, for which ATR-FTIR=FT-Raman>FTIR ($p < 0.015$). The highest DC was also obtained with ATR-FTIR for the three sculptable BFC, with similar relations between methods as those described at 0-mm depth, except for AFBF, which showed a DC with ATR-FTIR>FTIR>FT-Raman ($p < 0.030$).

When the relation between the amplitude of the reference peaks was considered (Table 2), the DC values for the flowable BFC were highly material dependent at 0-mm depth, VBF obtained a higher DC with FT-Raman compared with ATR-FTIR=FTIR, FBF showed significantly ($p = 0.008$) higher DC values for FT-Raman=ATR-FTIR compared with FTIR, and XbBF showed a higher DC by ATR-FTIR>FT-Raman=FTIR. Among the sculptable BFC, ABF and XfBF showed similar DC using ATR-FTIR and FT-Raman, and these values were higher than FTIR values, although the differences were significant only for ABF ($p = 0.008$). AFBF achieved similar results with the three spectroscopic methods, at between 55.10% and 56.56%, with no significant differences ($p > 0.600$).

Table 2: Degree of Conversion Values (Mean [SD]) Obtained for Relative Area or Amplitude by FT-Raman, ATR-FTIR, and FTIR at Surface (0 mm) and 4-mm Depth for Six Bulk-Fill Dental Composites (BFC)^a

	Flowable BFC			Sculptable BFC		
	VBF	FBF	XbBF	AFBF	ABF	XfBF
0 mm						
Area						
FT-Raman	65.21 (2.82) ^{2,a}	60.36 (1.67) ^{3,a}	50.27 (8.25) ^{1,a}	68.80 (8.20) ^{1,a}	54.04 (7.31) ^{3,4,a}	65.57 (5.71) ^{1,2,a}
ATR-FTIR	67.37 (7.78) ^{3,a}	71.54 (6.56) ^{2,3,b}	68.19 (6.29) ^{2,3,b}	76.43 (7.46) ^{1,2,b}	81.79 (5.27) ^{1,b}	84.07 (3.22) ^{1,b}
FTIR	59.46 (5.07) ^{1,b}	46.63 (7.96) ^{3,c}	59.55 (7.63) ^{2,b}	56.61 (6.18) ^{1,c}	54.33 (7.02) ^{1,2,a}	47.32 (9.16) ^{2,3,c}
Amplitude						
FT-Raman	73.01 (2.01) ^{1,A}	63.13 (1.59) ^{2,A}	54.34 (3.08) ^{3,A}	56.56 (10.38) ^{2,3,A}	57.06 (6.83) ^{2,3,A}	58.12 (3.87) ^{3,A}
ATR-FTIR	65.16 (7.26) ^{1,B}	58.76 (6.35) ^{1,2,A}	59.51 (4.20) ^{2,3,B}	56.15 (9.43) ^{3,A}	65.69 (10.80) ^{1,2,3,A}	63.75 (4.23) ^{1,2,A}
FTIR	60.41 (3.87) ^{1,B}	47.79 (3.76) ^{2,B}	49.83 (6.27) ^{2,A}	55.10 (7.40) ^{1,2,A}	43.95 (3.17) ^{3,B}	46.05 (6.96) ^{2,3,B}
4 mm						
Area						
FT-Raman	73.95 (7.21) ^{1,a}	62.65 (2.86) ^{2,a}	58.72 (2.47) ^{3,a}	50.79 (7.33) ^{2,3,a}	48.83 (4.77) ^{2,3,a}	57.20 (8.32) ^{2,3,4,a}
ATR-FTIR	78.73 (9.50) ^{1,a}	71.97 (5.47) ^{3,b}	56.09 (8.46) ^{3,a}	74.44 (8.59) ^{1,2,b}	80.62 (5.97) ^{1,b}	79.70 (5.37) ^{1,b}
FTIR	55.87 (4.63) ^{1,b}	41.64 (5.97) ^{3,c}	48.91 (3.88) ^{2,b}	61.37 (7.91) ^{1,c}	56.51 (6.87) ^{1,c}	48.77 (5.84) ^{2,c}
Amplitude						
FT-Raman	75.53 (1.38) ^{1,A}	65.51 (1.77) ^{2,A}	60.01 (1.56) ^{3,A}	44.01 (8.01) ^{5,A}	52.20 (4.46) ^{4,A}	52.21 (4.26) ^{4,A}
ATR-FTIR	76.79 (7.27) ^{1,A}	66.09 (8.65) ^{2,A}	52.94 (4.25) ^{4,B}	58.95 (6.51) ^{3,B}	67.57 (8.86) ^{1,2,B}	62.04 (2.83) ^{2,3,B}
FTIR	56.21 (3.40) ^{2,B}	43.44 (6.23) ^{3,B}	46.73 (4.98) ^{3,C}	60.78 (4.47) ^{1,B}	44.20 (5.40) ^{3,C}	45.50 (5.35) ^{3,C}

^a Different numbers in rows represent significant differences between materials. They are ordered from greater to lower values. Different lowercase letters in columns represent significant differences in the comparison between techniques, in the area relation, for each BFC. Different uppercase letters in columns represent significant differences in the comparison between techniques, in the amplitude relation, for each BFC.

At 4-mm depth, VBF and FBF showed similar DC using FT-Raman and ATR-FTIR, while FTIR obtained significantly lower DC values ($p < 0.008$ in all comparisons). DC values for XbBF were ranked FT-Raman > ATR-FTIR > FTIR ($p < 0.030$). Among the sculptable materials, ABF and XfBF had the highest DC values using ATR-FTIR > FT-Raman > FTIR ($p < 0.040$), while for AFBF, the methods were ranked FTIR = ATR-FTIR > FT-Raman.

Comparisons Between Methods of Analysis: Relation of Integrated Areas Versus Amplitude of Reference Peaks

Figure 3 summarizes the differences between the mean DC calculated for each BFC with relation to areas or amplitudes of the reference peaks, at 0- and 4-mm depth. Using ATR-FTIR, at 0-mm depth, all the BFC behaved better when the relation of areas was applied, except VBF, which had a similar DC using both methods of analysis. At 4-mm depth, only sculptable BFC had a significantly higher DC by areas ratio, with differences in DC with respect to amplitudes ratio next to 20% for XfBF. With FT-Raman, we obtained higher DC values using the relation of amplitudes for flowable BFC. Differences were significant for VBF and FBF at 0-mm depth

($p = 0.008$ in both materials) and for FBF only at 4-mm depth ($p = 0.008$). Sculptable composites AFBF and XfBF had higher DC values (about 12% and 7%, respectively) using the relation of areas rather than amplitudes at 0-mm depth ($p = 0.008$) and at 4-mm depth differences were about 14% for AFBF ($p = 0.008$) and 5% for XfBF ($p = 0.139$); ABF demonstrated the opposite results, with significantly higher DC values (about 3%-4%, $p = 0.008$) using the amplitudes ratio. Finally, by FTIR, no significant differences were found between the DC using areas or amplitudes ratios, except for XbBF at 0-mm depth ($p = 0.021$) and ABF at 0- and 4-mm depth ($p = 0.008$ both).

Comparisons Between BFC Materials

When we compared the relative efficiency of cure, the impact of the vibrational spectroscopy technique and the methodology for spectral analysis were evident, along with that of material. Significant differences are represented by different numbers within rows in Table 2 and are ordered from higher to lower values. At 4-mm depth, flowable BFC had a better DC than sculptable BFC using FT-Raman spectroscopy, but using ATR-FTIR, ABF, and XfBF (two sculptable BFC) achieved the best results. At 4-

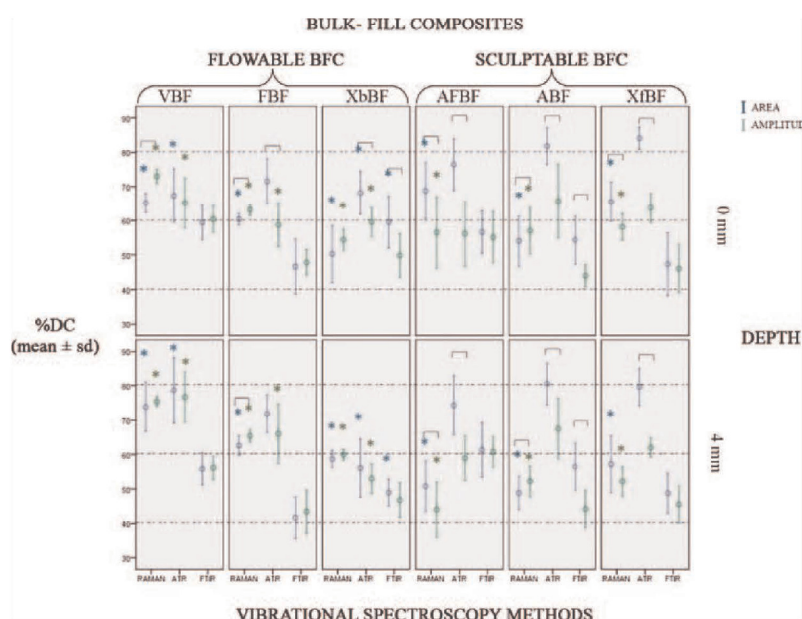


Figure 3. Degree of conversion values (mean \pm SD) obtained for relative area (blue lines and boxes) or amplitude (green lines and boxes) by FT-Raman, attenuated total reflection-Fourier transform infrared, and Fourier transform infrared at the surface (0 mm) and 4-mm depth for six bulk-fill dental composites. Square bracket indicates statistically significant differences between area and amplitude. Asterisk (*) indicates significant differences between 0 and 4 mm for area and amplitude separately, in each technique.

mm depth, XbBF showed a drop in DC with respect to that obtained at 0-mm depth, in FTIR using areas and amplitudes relations. At 4-mm depth, VBF gave the most consistent results, with DC ranging from 73% to 78% using FT-Raman and ATR-FTIR and more than 55% by FTIR.

Comparison as a Function of Depth

It was not possible to identify a homogenous trend in the function of depth for all BFC, nor for flowable or sculptable composites as a group, for all vibrational spectroscopic methods. When considering both methods of analysis (ratio of areas and ratio of amplitudes; Figure 3), sculptable BFC did not show any differences in DC values between 0- and 4-mm depth by FTIR or ATR-FTIR. However, FT-Raman spectroscopy showed a significant reduction in the DC at 4 mm with respect to the surface. Flowable BFC showed the opposite behavior, with an increase in the DC at 4-mm depth with respect to the surface by FT-Raman spectroscopy, and for VBF, this increase was also detected by ATR-FTIR. XbBF was an exception, showing a drop in DC at 4 mm with respect to 0 mm in ATR-FTIR and FTIR.

DISCUSSION

This study analyzed the influence of spectroscopic technique (FTIR, ATR-FTIR, and FT-Raman) and the method of spectral analysis on the estimation of

the DC for six bulk-fill (flowable and sculptable) composites. The results revealed that the BFC had significant differences in their DC values depending on the vibrational spectroscopy technique used and as a function of the method of spectral analysis (ie, the calculation of integrated areas or the amplitude of the reference peaks). Differences in nominal mean DC values were detected for selected materials, calculated at 0- and 4-mm depth with respect to the surface, and in comparisons between materials, depending on the spectroscopic technique and the method of spectral analysis.

Other factors influencing the DC measurements and related to the experimental conditions were controlled in our study, such as the distance of the light guide to the specimen surface,^{28,29} which was set at 0 mm, and light curing from the top in contact with a transparent polyester Mylar strip. A plastic film on the top and bottom of the mold of the specimens was used because it minimizes light attenuation²⁸ and provides a smooth surface for FT-Raman analysis. Although the impact of such attenuation on the DC was not considered in the present study, the real DC values of the BFC would not be lower than those estimated. Temperature during manipulation has been shown to increase the DC of some BFC.¹⁷ In the present study, the manipulation was performed at laboratory temperature (22°C) and specimens were stored at 37°C in

darkness for 24 hours after irradiation.^{14,16,30} Although each compound has its own polymerization kinetics, after 24 hours, polymerization should be considered sufficient when using the curing time recommended by the manufacturers.^{8,14,16} The thickness of the specimens is also known to impact the DC features of composites.³¹ We used 4- to 5-mm-thick specimens because BFC are designed to be suitable for placement in such increments, and we also considered this thickness to be clinically relevant.^{14,18,32}

Methodological standardization for spectral analyses is crucial for comparison between quantitative measurements in material characterization. In the present study, we performed detailed spectroscopic analyses of different molecular constituents in several composite resins. We employed a specific procedure during data acquisition and spectral analyses by FTIR, ATR-FTIR, and FT-Raman spectroscopies, using identical spectrometric methodology to avoid possible analytical data deviation due to the analytical procedure. The area and amplitude ratios between the two main reference peaks (C=C absorption bands at 1607 cm^{-1} and 1637 cm^{-1}) were used to determine the DC of dental resins.²⁴ The only exception was applied to the AFBF composite, an Ormocer-based sculptable composite, which consists of large and precondensed molecules of an inorganic matrix with a high degree of cross-linking.³³ In this case, the peak position at $1588 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ was considered as the reference peak, as proposed by several authors using different vibrational spectroscopic analyses.³⁴ These reference peaks were resolved by a second derivative methodology and fitted to a mixed Gaussian-Lorentzian function for detailed quantitative measurements. This spectrometric method was used by Gauthiers and others²⁵ on a mix of polymers and demonstrated the best correlation with the molar ratio of monomers in several calibration mixes using FTIR techniques.

In the present study, the use of area or amplitude to calculate DC had a different impact depending on whether FT-Raman or infrared methods (FTIR and ATR-FTIR) were applied. FT-Raman rendered higher mean DC values using the relative amplitude of the peaks rather than the area for flowable BFC; the opposite was found for sculptable BFC. In general, infrared methods produced higher DC values using the area rather than the amplitude relations. Rüggeberg and others²⁴ concluded that when using an appropriate method of subtraction of the baseline, no significant differences in DC were obtained between the ratio of amplitudes or areas of the

peaks. This standard baseline method is well suited for FT-Raman spectroscopy.^{25,27,35} Nevertheless, Khalil and others,²⁶ who also used FT-Raman spectroscopy, obtained higher DC values using the ratio of the areas. The most obvious impact of the spectroscopy technique applied was the finding of different behaviors of the DC at 4 mm with respect to the surface (ie, 0-mm depth) for flowable and sculptable BFC depending on whether the FT-Raman or IR techniques (FTIR and ATR-FTIR) were used. Flowable BFC had significantly higher DC values at 4-mm depth when determined by FT-Raman, and the opposite was found for high-density (sculptable) BFC, that is, a significant drop in their DC at 4 mm with respect to that obtained at 0 mm. The different DC values observed in some other studies based on sample specimen preparation,³² storage,¹⁸ or spectroscopy method¹⁶ make it difficult to compare their results with the present study.

ATR-FTIR is the method most often used to study the DC of BFC. We observed a significant increase in the DC for VBF and a nonsignificant increase for FBF at depth (4 mm) with respect to the surface (0 mm) when using FT-Raman and ATR-FTIR measurements, while FTIR analyses underestimated DC values at depth. XbBF showed the opposite results with a fall in the DC at 4-mm depth with respect to the surface using ATR-FTIR. Similar results were reported by Zorzin and others,¹¹ with DC values of 65.24% at the surface and 62.53% at 4 mm. Czasch and Ilie⁸ reported a DC of 64.9% at 0.1 mm and a slightly higher DC at 4-mm depth (66.1%) for VBF 5 minutes after curing. Marovic and others¹⁵ attributed the increase in DC at depth with respect to the surface to heat formation due to the exothermic nature of free radical bulk polymerization, which gave rise to an increase in the DC in deeper parts of a bulky specimen, mainly in composites with a lower filler content. This could explain the differences in behavior between VBF with 65 wt% filler (38 vol%) and XbBF with 75 wt% (58 vol%). An increase in filler content reduces the DC.³⁴ Interestingly, regular composites that presented high light transmission showed no correlation between thickness and DC.^{36,37} Among the BFC included in the present study, XfBF is the most studied sculptable BFC. The DC of XfBF varies from 70%¹⁷ to 47.25%³⁸ at the surface. Using FTIR, Tarle and others¹² observed an increase from 72% at 1-mm depth to 73.9% at 4-mm depth, and these values were higher than the DC values found in the present study.

From a clinical point of view, DC is an important factor to consider when choosing a restorative

material. According to other authors, the DC of the BFC used in the current study is strongly material dependent.*

Focusing on individual materials, it is difficult to determine the possible interactions between composition and method of spectroscopy and analysis in the DC of BFC. There is no consensus on the minimal %DC requirements for the main restorative materials currently in use. However, it has been postulated that a conversion of at least 55% is desirable for occlusal layers.^{38,40} In our study, if FTIR was applied as the spectroscopic technique to calculate DC, only three BFC would be clinically acceptable. In this case, it should also be taken into account that the state of aggregation of the BFC (powdered samples) as well as the absorption mode analyses for the FTIR technique may also influence the spectrometric measurements of DC values. Using FT-Raman, the DC of sculptable BFC at 4-mm depth ranged from 48% to 57%, making them unsuitable for clinical application, while the ATR-FTIR peak area ratio results would make them highly recommendable, with DC values ranging from 74% to 80%. It is interesting to note that the differing chemistry of the monomeric resin formulations and filler characteristics (type of volume fraction, density, and particle size and distribution) contribute to significant differences in the DC between restorative composites.³⁷ The DC of different monomer systems decreases in the following order: triethylene glycol dimethacrylate > urethane dimethacrylate (UDMA) > ethoxylated bisphenol-A-dimethacrylate (Bis-EMA) > bisphenol-A-glycidyl dimethacrylate (Bis-GMA).⁴¹ The DC is mainly related to the glass transition temperature (T_g) of the unreacted monomer.^{41,42} Nevertheless, differences in T_g between conventional composites and BFC were only small in previous studies.^{43,44}

In current BFC technology, two approaches have been adopted to manage high in-depth conversion: the first is by increasing translucency¹¹ by increasing filler size and matching the refractive index of the filler and resin matrix.⁴⁵ The second way is by enhancing curing by adding or combining new photoinitiators, for example, alpha diketone initiators such as camphorquinone, phenylpropanedione, and acylphosphine oxide and germanium-based compounds such as bis-(4-methoxybenzoyl)diethylgermane, which can be irradiated using visible light.^{38,46} The light absorption characteristics of the photoinitiators were associated with polymerization and thus could influence the DC and be used as

parameters for determining the polymerization efficiency of BFC.⁴⁷ The manufacturers of the BFC included in this study did not report the inclusion of such photoinitiators in their brochures or safety data sheets. In the current study, VBF obtained the most consistent results, with DC at 4-mm depth ranging from 73% to 78% using FT-Raman and ATR-FTIR analyses and from 55.87% to 56.21% by FTIR for the area and amplitude ratios, respectively. This high DC is consistent with previous reports^{13,15,28} and could be explained by the relatively low filler load (38 vol%), very high translucency,¹⁶ and the absence of Bis-GMA in VBF. Experimental composites containing UDMA had, on average, 1.2 and 1.3 times higher conversion at 1- and 4-mm depth, respectively, than those containing Bis-GMA, as well as improved handling properties.⁴⁸ FBF has a more complex monomer composition (see Table 1 for resin matrix composition). The DC of FBF was found to significantly decrease at 4-mm depth, which was attributed to the Zr present in the filler, as this has been shown to decrease translucency due to resin/filler refractive index mismatch.^{16,28} The content of 50-60 wt% of silane-treated ceramic filler could also account for the lower DC.³⁴ In the opinion of Alshali and others,¹³ the low DC found 24 hours after curing for XbBF (62%) and FBF (50%) was related to the presence of Bis-EMA in their monomer composition. The stiff central phenyl ring core of this monomer can significantly restrict the mobility of UDMA monomers and decrease their reactivity and ultimate conversion value. In our opinion, the lower irradiance of the specimens (600 mW/cm²) in the study of Alshali and others¹³ could also partially explain the lower values found in their study with respect to the present study. The sculptable BFC included in our study are composed of 84 wt% (AFBF) and 85 wt% (XfBF) filler. XfBF demonstrated excellent light transmission through 6-mm specimens, which can be attributed to the increased filler size and potentially improved matching between the refractive indices of filler particles and the resin matrix.¹² A DC of 73.9% was reported by Tauböck and others¹⁷ for XfBF at 4-mm depth using slight experimental modifications and FTIR analyses. In the present study, the DC values of XfBF at 4-mm depth ranged from 79.70% using ATR-FTIR and the area ratios to 45.50% using the FTIR intensities ratio.

In summary, the results of this study reveal the impact of the spectroscopic technique and spectral methodology for calculation of the DC values of BFC materials. Based on our findings, the hypothesis of

* References 8, 12, 14, 15, 17, 28, 29, 36, 39.

equality between FT-Raman and IR spectroscopic techniques and spectrometric analysis to calculate the DC must be rejected. The use of a standard methodology of analysis revealed relevant differences between the DC values obtained for the current BFC. Overall, this study provides a complete analytical data set based on different spectroscopic methods to evaluate the features of DC materials at depth for flowable and sculptable composites. The differences obtained indicate that the information on DC should be considered with caution when selecting BFC restorative materials in the clinic.

CONCLUSIONS

The spectroscopic technique (FT-Raman, ATR-FTIR, and FTIR) influences DC measurements of BFC materials, with higher DC values in most cases for ATR-FTIR calculations. The spectrometric methodology (ie, using peak area or amplitude estimation) causes significant variations in DC values depending on the vibrational technique used. The DC also differed significantly among flowable and sculptable composites. Furthermore, the DC showed different behaviors according to depth, with higher values for flowable composites at 4 mm and for sculptable composites at the surface.

The observed differences mean that information on DC should be considered with caution when selecting BFC restorative materials. This information should also be considered when evaluating the DC features associated with different dental resin composites in the clinic (ie, composition, mechanical, biocompatibility properties).

Conflict of Interest

The authors have no proprietary, financial, or other personal interest of any nature or kind in any product, service, and/or company that is presented in this article.

(Accepted 24 October 2018)

REFERENCES

1. Kwon Y, Ferracane J, & Lee I-B (2012) Effect of layering methods, composite type, and flowable liner on the polymerization shrinkage stress of light cured composites *Dental Materials* **28**(7) 801-809, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.04.028>.
2. Kleverlaan CJ & Feilzer AJ (2005) Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites *Dental Materials* **21**(12) 1150-1157, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.02.004>.
3. Ferracane JL (2005) Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization *Dental Materials* **21**(1) 36-42, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2004.10.004>.
4. Ferracane JL & Hilton TJ (2016) Polymerization stress—is it clinically meaningful? *Dental Materials* **32**(1) 1-10, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.06.020>.
5. Kim RJ-Y, Kim Y-J, Choi N-S, & Lee I-B (2015) Polymerization shrinkage, modulus, and shrinkage stress related to tooth-restoration interfacial debonding in bulk-fill composites *Journal of Dentistry* **43**(4) 430-439, <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.02.002>.
6. Garcia D, Yaman P, Dennison J, & Neiva GF (2015) Polymerization shrinkage and depth of cure of bulk fill flowable composite resins: commentary *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* **27**(4) 232-233, <https://doi.org/10.1111/jerd.12178>.
7. Benetti A, Havndrup-Pedersen C, Honoré D, Pedersen M, & Pallesen U (2015) Bulk-fill resin composites: polymerization contraction, depth of cure, and gap formation *Operative Dentistry* **40**(2) 190-200, <https://doi.org/10.2341/13-324-L>.
8. Czasch P & Ilie N (2013) *In vitro* comparison of mechanical properties and degree of cure of bulk fill composites *Clinical Oral Investigations* **17**(1) 227-235, <https://doi.org/10.1007/s00784-012-0702-8>.
9. Alrahlah A, Silikas N, & Watts DC (2014) Post-cure depth of cure of bulk fill dental resin-composites *Dental Materials* **30**(2) 149-154, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.10.011>.
10. Leprince JG, Palin WM, Vanacker J, Sabbagh J, Devaux J, & Leloup G (2014) Physico-mechanical characteristics of commercially available bulk-fill composites *Journal of Dentistry* **42**(8) 993-1000, <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.05.009>.
11. Zorzin J, Maier E, Harre S, Fey T, Belli R, Lohbauer U, Petschelt A, & Taschner M (2015) Bulk-fill resin composites: polymerization properties and extended light curing *Dental Materials* **31**(3) 293-301, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.12.010>.
12. Tarle Z, Attin T, Marovic D, Andermatt L, Ristic M, & Tauböck TT (2015) Influence of irradiation time on subsurface degree of conversion and microhardness of high-viscosity bulk-fill resin composites *Clinical Oral Investigations* **19**(4) 831-840, <https://doi.org/10.1007/s00784-014-1302-6>.
13. Alshali RZ, Silikas N, & Satterthwaite JD (2013) Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals *Dental Materials* **29**(9) e213-e217, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.05.011>.
14. Al-Ahdal K, Ilie N, Silikas N, & Watts DC (2015) Polymerization kinetics and impact of post polymerization on the degree of conversion of bulk-fill resin-composite at clinically relevant depth *Dental Materials* **31**(10) 1207-1213, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.07.004>.
15. Marovic D, Tauböck TT, Attin T, Panduric V, & Tarle Z (2015) Monomer conversion and shrinkage force kinetics of low-viscosity bulk-fill resin composites *Acta Odontologica Scandinavica* **73**(6) 474-480, <https://doi.org/10.3109/00016357.2014.992810>.
16. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, & Tarle Z (2015) Raman spectroscopic assessment of degree of conversion

- of bulk-fill resin composites—changes at 24 hours post cure *Operative Dentistry* **40**(3) E92-E101, <https://doi.org/10.2341/14-091-L>.
17. Tauböck TT, Tarle Z, Marovic D, & Attin T (2015) Pre-heating of high-viscosity bulk-fill resin composites: effects on shrinkage force and monomer conversion *Journal of Dentistry* **43**(11) 1358-1364, <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.07.014>.
 18. Fronza BM, Rueggeberg FA, Braga RR, Mogilevych B, Soares LES, Martin AA, Ambrosano G, & Giannini M (2015) Monomer conversion, microhardness, internal marginal adaptation, and shrinkage stress of bulk-fill resin composites *Dental Materials* **31**(12) 1542-1551, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.10.001>.
 19. Shin WS, Li XF, Schwartz B, Wunder SL, & Baran GR (1993) Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy *Dental Materials* **9**(5) 317-324, [https://doi.org/10.1016/0109-5641\(93\)90050-Z](https://doi.org/10.1016/0109-5641(93)90050-Z).
 20. Ferracane JL & Greener EH (1984) Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins—methods comparison *Journal of Dental Research* **63**(8) 1093-1095, <https://doi.org/10.1177/00220345840630081901>.
 21. Tarumi H, Imazato S, Ehara A, Kato S, Ebi N, & Ebisu S (1999) Post-irradiation polymerization of composites containing bis-GMA and TEGDMA *Dental Materials* **15**(4) 238-242, [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(99\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(99)00040-8).
 22. Park S-H (1996) Comparison of degree of conversion for light-cured and additionally heat-cured composites *Journal of Prosthetic Dentistry* **76**(6) 613-618, [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(96\)90439-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(96)90439-4).
 23. Silikas N, Eliades G, & Watts D. (2000) Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain *Dental Materials* **16**(4) 292-296, [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(00\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(00)00020-8).
 24. Rueggeberg FA, Hashinger DT, & Fairhurst CW (1990) Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites *Dental Materials* **6**(4) 241-249, [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(05\)80005-3](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(05)80005-3).
 25. Gauthier MA, Stangel I, Ellis TH, & Zhu XX (2005) A new method for quantifying the intensity of the C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra *Biomaterials* **26**(33) 6440-6448, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.039>.
 26. Khalil SKH, Allam MA, & Tawfik WA (2007) Use of FT-Raman spectroscopy to determine the degree of polymerization of dental composite resin cured with a new light source *European Journal of Dentistry* **1**(2) 72-79.
 27. Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, & Leloup G (1999) The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins *Journal of Biomedical Materials Research* **48**(5) 675-681, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(1999\)48:5<675::AID-JBM11>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:5<675::AID-JBM11>3.0.CO;2-P).
 28. Bucuta S & Ilie N (2014) Light transmittance and micro-mechanical properties of bulk fill vs. conventional resin based composites *Clinical Oral Investigations* **18**(8) 1991-2000, <https://doi.org/10.1007/s00784-013-1177-y>.
 29. Li X, Pongprueksa P, Van Meerbeek B, & De Munck J (2015) Curing profile of bulk-fill resin-based composites *Journal of Dentistry* **43**(6) 664-672, <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.01.002>.
 30. Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Biebuyck J-J, Mestdagh M, Larbanos P, & Leloup G (2006) A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins *Dental Materials* **22**(5) 405-412, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.04.030>.
 31. Musanje L & Darvell BW (2006) Curing-light attenuation in filled-resin restorative materials *Dental Materials* **22**(9) 804-817, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.009>.
 32. Pongprueksa P, De Munck J, Duca RC, Poels K, Covaci A, Hoet P, Godderis L, Van Meerbeek B, & Van Landuyt KL (2015) Monomer elution in relation to degree of conversion for different types of composite *Journal of Dentistry* **43**(12) 1448-1455, <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.10.013>.
 33. VOCO GmbH Admira Fusion. Scientific compendium; Retrieved online August 4, 2017 from: http://www.voco.com/en/product/Admira-Fusion/SC_EN_Admira-Fusion.pdf
 34. Halvorson RH, Erickson RL, & Davidson CL (2003) The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite *Dental Materials* **19**(4) 327-333, [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(02\)00062-3](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(02)00062-3).
 35. Mezzomo Collares F, Freitas Portella F, Castelo Branco Leitune V, & Werner Samuel SM (2013) Discrepancies in degree of conversion measurements by FTIR *Brazilian Oral Research* **27**(6) 453-454, <https://doi.org/10.1590/S1806-83242013000600002>.
 36. Garoushi S, Vallittu P, Shinya A, & Lassila L (2016) Influence of increment thickness on light transmission, degree of conversion and micro hardness of bulk fill composites *Odontology* **104**(3) 291-297, <https://doi.org/10.1007/s10266-015-0227-0>.
 37. Finan L, Palin WM, Moskwa N, McGinley EL, & Fleming GJP (2013) The influence of irradiation potential on the degree of conversion and mechanical properties of two bulk-fill flowable RBC base materials *Dent Mater* **29**(8) 906-912, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.05.008>.
 38. Papadogiannis D, Tolidis K, Gerasimou P, Lakes R, & Papadogiannis Y (2015) Viscoelastic properties, creep behavior and degree of conversion of bulk fill composite resins *Dental Materials* **31**(12) 1533-1541, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.022>.
 39. Ilie N, Keßler A, & Durner J (2013) Influence of various irradiation processes on the mechanical properties and polymerisation kinetics of bulk-fill resin based composites *Journal of Dentistry* **41**(8) 695-702, <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2013.05.008>.
 40. Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, & Todd R (1997) Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure *Journal of Dental Research*

- 76(8)** 1508-1516, <https://doi.org/10.1177/00220345970760081401>.
41. Sideridou I, Tserki V, & Papanastasiou G (2002) Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins *Biomaterials* **23(8)** 1819-1829, [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00308-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00308-8).
 42. Morgan DR, Kalachandra S, Shobha HK, Gunduz N, & Stejskal EO (2000) Analysis of a dimethacrylate copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and ¹³C solution and solid-state NMR spectroscopy *Biomaterials* **21(18)** 1897-1903, [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00067-3).
 43. Engelhardt F, Hahnel S, Preis V, & Rosentritt M (2016) Comparison of flowable bulk-fill and flowable resin-based composites: an *in vitro* analysis *Clinical Oral Investigations* **20(8)** 2123-2130, <https://doi.org/10.1007/s00784-015-1700-4>.
 44. Ilie N, Bucuta S, & Draenert M (2013) Bulk-fill resin-based composites: an *in vitro* assessment of their mechanical performance *Operative Dentistry* **38(6)** 618-625, <https://doi.org/10.2341/12-395-L>.
 45. Ilie N & Stark K (2014) Curing behaviour of high-viscosity bulk-fill composites *Journal of Dentistry* **42(8)** 977-985, <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.05.012>.
 46. Arikawa H, Takahashi H, Kanie T, & Ban S (2009) Effect of various visible light photoinitiators on the polymerization and color of light-activated resins. *Dental Materials Journal* **28(4)** 454-460, <https://doi.org/10.4012/dmj.28.454>.
 47. Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, & Marquis PM (2007) Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites *Dental Materials* **23(7)** 807-813, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.016>.
 48. Walters NJ, Xia W, Salih V, Ashley PF, & Young AM (2016) Poly(propylene glycol) and urethane dimethacrylates improve conversion of dental composites and reveal complexity of cytocompatibility testing *Dental Materials* **32(2)** 264-277, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.11.017>.

