

Efecto del peso molecular del ácido poliacrílico y de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el vidrio sobre la resistencia mecánica de cementos de polialquenoato vítreo

G. VARGAS, H. RIVERA, J. LÓPEZ, J. MÉNDEZ, M. MÉNDEZ, J. ROMERO ⁽¹⁾

CINVESTAV Unidad Saltillo, Coahuila, México.

⁽¹⁾ CIQA, Saltillo, Coahuila, México.

Los cementos de polialquenoato vítreo son ampliamente utilizados para aplicaciones dentales. Con el propósito de entender mejor los procesos involucrados en las reacciones de formación de este tipo de cementos y de explorar su uso en aplicaciones ortopédicas, en el presente trabajo se realizó un estudio para analizar el efecto del peso molecular del ácido poliacrílico y de la proporción sílice/alúmina sobre la resistencia a la compresión y las características microestructurales de cementos de polialquenoato vítreo. Las probetas obtenidas fueron sometidas a pruebas de compresión y al análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) y por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IRTF). En una primera serie de experimentos se consideraron pesos moleculares promedio del ácido poliacrílico de 2000, 9700, 15268 y 64000, manteniéndose constante la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un valor de 2,5. En una segunda serie de experimentos se consideraron relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,1; 1,67; 1,25; 0,95 y 0,8; utilizando ácido poliacrílico con peso molecular constante de 64000. Los máximos valores de resistencia mecánica (82,5 MPa) se alcanzaron cuando el peso molecular del ácido poliacrílico fue de 64000 y la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el vidrio fue de 1. Estos valores de resistencia a compresión de los cementos de polialquenoato vítreo son similares a los reportados para cementos a base de polimetilmetacrilato, lo cual sugiere su uso potencial en aplicaciones ortopédicas. Finalmente, se evaluó cualitativamente la reactividad de los vidrios y la presencia de grupos funcionales $-\text{COOH}$ sin reaccionar utilizando IRTF, así como la separación de fases en vidrios con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ y la reactividad superficial de las partículas de vidrio empleando espectroscopía de dispersión de rayos X (DERX) en el MEB. A fin de optimizar la resistencia a compresión de los cementos de polialquenoato vítreo, trabajos futuros pueden ser orientados a mejorar la reactividad de los vidrios, a optimizar la relación polímero / vidrio y a utilizar partículas de vidrio de tamaño submicrónico.

Palabras clave: cementos de ionómero vítreo, cementos de polialquenoato vítreo, biomateriales, cementos dentales, materiales dentales.

Effect of polyacrylic acid molecular weight and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the mechanical strength of glass-polyalkenoate cements

Glass-polyalkenoate cements are widely used for dental applications. To better understand the processes involved in the formation reactions of this kind of cements and in order to explore their use in orthopedic applications, in the present work a study was carried out to analyze the effect of polyacrylic acid molecular weight and that of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the glass on the compression strength and microstructural characteristics of glass-polyalkenoate cements. The produced samples were subjected to compression tests as well as to scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR) analyses.

An initial experimental series considered mean polyacrylic acid molecular weights of 2000, 9700, 15268 and 64000, keeping a constant $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 2,5. A second experimental series considered $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios of 2,1; 1,67; 1,25; 0,95 and 0,8; using polyacrylic acid having a constant molecular weight of 64000. The maximum compression strength (82,5 MPa) was achieved for a polyacrylic acid molecular weight of 64000 and a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio equal to 1. These compression strength values for glass-polyalkenoate cements are similar to those reported for polymethylmetacrylate-based cements, which suggests their potential use in orthopedic applications. Finally, the glass reactivity and the presence of unreacted $-\text{COOH}$ functional groups were qualitatively evaluated by FTIR. Phase separation in glasses having $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios > 1 as well as the surface reactivity of the glass particles were qualitatively evaluated by using Energy Dispersive Spectroscopy (EDX) on the SEM. In order to optimize the compression strength of glass-polyalkenoate cements, future work could be oriented toward the improvement of the glass reactivity, toward the optimization of the polymer/glass ratio and toward the use of nanometric glass particles.

Key words: Glass ionomer cements, glass-polyalkenoate cements, biomaterials, dental cements, dental materials.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Desarrollo de los Cementos de Polialquenoato Vítreo (CPAV).

Los CPAV fueron patentados por Wilson y Kent en 1969 (1) y desde entonces han estado sujetos a un desarrollo y a una diversificación continua. Muchas de sus aplicaciones dependen de su cualidad adhesiva. Este tipo de cemento ha

sido conocido como cemento de ionómero vítreo, pero la International Standards Organization adoptó oficialmente el nombre de "cementos de polialquenoato vítreo". Los CPAV se elaboran a partir de dos componentes, uno en polvo y otro líquido. El polvo es una mezcla de vidrio y ácido poliacrílico. El líquido es una solución acuosa de ácido tartárico (2).

Los dos tipos de vidrio más comunes se preparan a partir

de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. Para relaciones Al/Si mayores de 0,5 estos vidrios se descomponen fácilmente en soluciones ácidas, liberando iones formadores del cemento (3-7). El vidrio también permite controlar la velocidad de endurecimiento, la resistencia mecánica e imparte la propiedad de translucidez a los CPAV. El flúor, aparte de bajar la temperatura de fusión del vidrio, mejora las cualidades de manipulación de la pasta de cemento, aumenta su resistencia y translucidez, y presenta propiedades terapéuticas cuando es usado como un material de relleno dental. La reactividad de un vidrio hacia los ácidos depende de sus propiedades ácido-base. En vidrios a base de óxidos, la basicidad depende de la capacidad de los átomos de oxígeno para donar electrones. Esta es mayor cuando los átomos de oxígeno están asociados con cationes de baja intensidad de campo electrostático, por ejemplo, Na^+ y Ca^+ , y menor cuando los cationes tienen una alta intensidad de campo electrostático, por ejemplo el ión Si^{4+} altamente cargado.

La resistencia de los cementos de polialquenoato vítreo también aumenta con la concentración del poliácido. Sin embargo, es necesario considerar el consecuente incremento de la viscosidad y la reducción del tiempo disponible para el trabajo y manipulación de las pastas de cemento. El incremento en el peso molecular del poliácido también puede mejorar la resistencia mecánica, la tenacidad de fractura y la resistencia a la erosión y al desgaste (8-10). Sin embargo, cuando aumenta el peso molecular del ácido poliacrílico, se acelera el endurecimiento y la manejabilidad se pierde.

El cemento ya formado consiste en partículas de vidrio parcialmente degradado, rodeadas y unidas por una matriz de polialquenoatos de calcio y aluminio y de un gel de sílice resultante de la liberación de iones Si^{4+} en la solución ácida. Se puede considerar que las reacciones de fraguado y endurecimiento tienen lugar en un número de etapas que suceden, en parte, simultáneamente (11-13):

- Ataque del vidrio de aluminosilicato de calcio por los iones hidrógeno del ácido polialquenoico y liberación de iones metálicos (aluminio y calcio), flúor (si está presente) y ácido ortosilícico (el cual, luego se condensa para formar un gel de sílice).

- Conforme el pH de la pasta aumenta, el ácido polialquenoico se ioniza y crea un campo electrostático, el cual ayuda a la migración de cationes liberados dentro de la fase que constituirá la matriz del cemento.

- A medida que el ácido polialquenoico se ioniza, las cadenas de polímero incrementan tanto su carga negativa como la viscosidad de la pasta del cemento. La concentración de cationes aumenta hasta que estos se condensan sobre la cadena del poliácido. Posteriormente ocurre la precipitación de sales insolubles, primero como un sol, el cual luego se convierte en gel.

- Después de la gelificación, el cemento continúa endureciendo conforme continúan entrelazándose los cationes a las cadenas del polianión y conforme continúan las reacciones de hidratación. Se ha reportado por Wilson y Mc Lean (14), que la resistencia de los CPAV sigue incrementándose en un ambiente húmedo aún un año después de haberse preparado este tipo de cementos.

El presente trabajo forma parte de un estudio más extenso cuyo objetivo es evaluar el potencial de aplicación de los CPAV en la fijación de implantes ortopédicos, ya que hasta la fecha los únicos cementos utilizados con éxito relativo en este campo son los cementos de polimetilmetacrilato, los cuales presentan problemas de exotermicidad en el momento de su aplicación (15,16) y de degradación de propiedades mecánicas en tiempos mayores a 10 años (17).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Ácido poliacrílico. El ácido poliacrílico se obtuvo usando el método descrito por Crisp (18). Los pesos moleculares fueron determinados por el método convencional de viscosimetría de soluciones (19). Para esto se utilizó un viscosímetro Ubbelohde No. 75 y NaBr 0,5M como solvente. Las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 25°C. Bajo estas condiciones, las constantes de Mark-Howink (K y a) tienen los valores $50,6 \times 10^{-3}$ y 0,656 respectivamente. Los pesos moleculares promedio obtenidos fueron 2000, 9700, 15268 y 64000.

Vidrios solubles. Los vidrios fueron fundidos en un horno eléctrico de resistencia usando crisoles de sílice-alúmina. La composición química de los cinco vidrios usados se muestra en la Tabla 1. Los métodos analíticos utilizados para el análisis químico elemental de los vidrios fueron los siguientes: el contenido de silicio fue determinado por gravimetría; el aluminio, calcio y sodio por espectrometría de emisión atómica por plasma y el sodio por espectrometría de absorción atómica. En la Tabla 1, los contenidos de silicio, aluminio, sodio y fósforo se reportan como óxidos. El contenido de fluorita se calculó por estequiometría a partir del contenido de calcio. Las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en los vidrios fueron de 2,1; 1,67; 1,25; 0,95 y 0,80. Después de ser enfriados, los vidrios fueron molidos hasta obtener un tamaño medio de partícula de 17,7 μm dentro del intervalo 0,4 a 60 μm , ver Figura 1. Por difracción de rayos X (ver Figura 2) se detectó la formación de fases cristalinas de alúmina y fluorita en los vidrios 5, 6 y 7. Como se puede apreciar en la Figura 2, el contenido de estas fases se incremen-

TABLA 1 ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS VIDRIOS UTILIZADOS EN EL PRESENTE TRABAJO

VIDRIOS	COMPOSICIÓN QUÍMICA (% en masa)					
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	P_2O_5	CaF_2	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
3	55.6	25.8	5.0	3.9	8.6	2.1
4	50.2	30.0	4.2	3.8	9.2	1.67
5	45.1	36.3	4.9	4.1	8.9	1.25
6	40.3	42.4	5.2	4.0	8.5	0.95
7	35.9	44.6	4.8	3.9	9.0	0.8

%<	10	25	50	75	90
Tamaño (μm)	2.2	5.4	14.6	27.7	38.3
Media	17.7 μm	Moda	31.5 μm		
Mediana	14.6 μm	σ	13.9 μm		

Figura 1. Distribución del tamaño de partícula por difracción de rayos láser del polvo de vidrio No. 5 suspendido en agua.

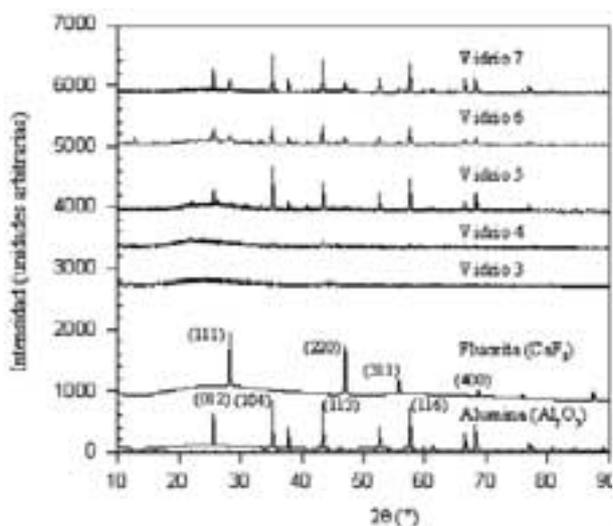


Figura 2. Espectros de difracción de rayos x de los vidrios utilizados

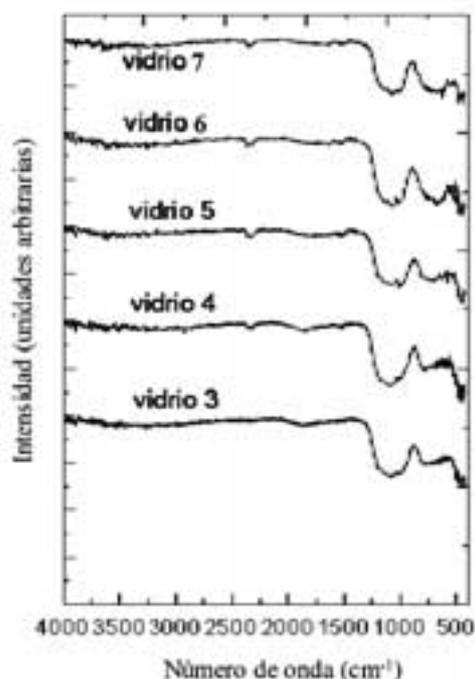


Figura 3. Espectros FTIR de los vidrios utilizados

tó en función del contenido de alúmina en los vidrios. La Figura 3 muestra los espectros obtenidos por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF) de los vidrios utilizados. Las señales que aparecen entre 1000 y 1200 cm^{-1} en los espectros IRTF son atribuibles a las vibraciones Si-O.

2.2 Preparación y caracterización de las pastas de cemento

Las proporciones en masa vidrio / ácido poliacrílico y polvo / líquido utilizadas en todas las pruebas fue de 3/1 en ambos casos. La mezcla vidrio-ácido poliacrílico en polvo fue realizada usando un molino de bolas. Las pastas de cemento fueron preparadas mezclando el polvo y el agua, utilizando un vidrio de reloj y espátula. Una vez homogenizada la pasta se procedió a llenar moldes de acrílico de 1cm de diámetro por 1,5 cm de altura. Las probetas se dejaron fraguar durante 24 horas, después de lo cual fueron desmoldadas e introducidas en una cámara con 97 % de humedad relativa a 37°C durante tres semanas de envejecimiento, para luego ser sometidas a ensayos de compresión de acuerdo a la Norma ISO 5833. Para cada formulación de cemento se prepararon cuatro probetas, tres de estas fueron sometidas a pruebas de compresión y analizadas por espectroscopia IRTF y la cuarta fue usada para evaluar la microestructura y la naturaleza de los productos de reacción por microscopía electrónica de barrido (MEB). La composición química de las diferentes fases presentes en los cementos se analizó semi-cuantitativamente por medio de dispersión de energía de rayos X (DERX) en el MEB.

3. RESULTADOS

En las Figuras 4 y 5 se indican los valores de resistencia a compresión para los cementos de polialquenoato vítreo evaluados en el presente trabajo. Sobre cada una de las curvas se indican los valores promedio de tres probetas y su desviación estándar indicada en forma de barras de error. En la Figura 4

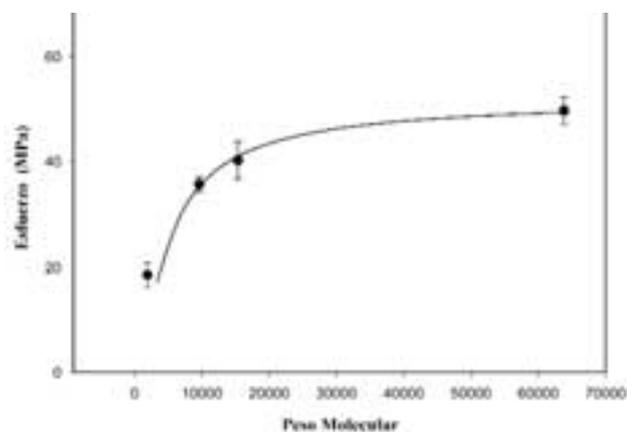


Figura 4. Efecto del peso molecular del ácido poliacrílico sobre la resistencia a la compresión de los cementos de ionómero de vidrio para una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

se observa que para una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5 existe un incremento en la resistencia mecánica, conforme aumenta el peso molecular del ácido poliacrílico. El valor máximo fue alcanzado para un peso molecular del ácido poliacrílico de 64000. Wilson (10) ha reportado valores máximos de resisten-

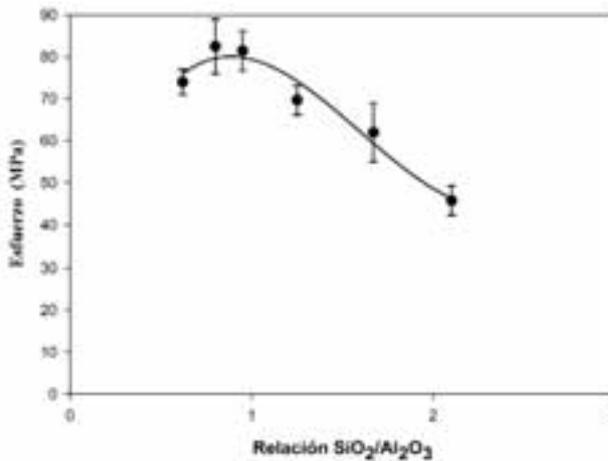


Figura 5. Efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ en el vidrio sobre la resistencia a la compresión de cementos de ionómetro de vidrio para un peso molecular del ácido poliacrílico de 64,000.

cia a la flexión para un peso molecular promedio del ácido poliacrílico de 70000. Extrapolando la tendencia de los valores del presente trabajo, habría una gran similitud en cuanto a la localización del valor máximo alrededor del peso molecular del ácido poliacrílico de 70000. En este intervalo de pesos moleculares, se considera que a medida que se incrementa el peso molecular del ácido poliacrílico aumenta la resistencia del polímero debido al mayor tamaño de las redes poliméricas

que participan en el entrecruzamiento. Al usar ácido poliacrílico con pesos moleculares mayores a 100000 se obtuvo un material con características similares a las de un elastómero, por lo que no fue posible medir la resistencia a la compresión de estos cementos. Cuando el peso molecular del ácido poliacrílico excede un determinado valor, se inician interacciones intra e intermoleculares entre las propias cadenas del ácido poliacrílico, impidiendo la interacción con los iones calcio o aluminio para formar la red inorgánica-orgánica.

En la Figura 5 se presenta el efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ sobre la resistencia mecánica de los cementos cuando se usó un peso molecular promedio constante del ácido poliacrílico de 64000. En estas pruebas puede observarse un máximo en la resistencia mecánica cuando la relación SiO₂/Al₂O₃ es aproximadamente igual a uno y tiende a disminuir cuando dicha relación aumenta o disminuye con respecto a este valor. Lo anterior puede ser debido a que cuando la relación SiO₂/Al₂O₃ se aproxima a la unidad, la estructura de aluminosilicato adquiere suficiente carga negativa como para llegar a ser susceptible al ataque por ácidos en los sitios ocupados por los iones Al³⁺. Posteriormente, la red es destruida en los sitios ocupados por los iones Al³⁺ al ser reemplazados estos por iones hidrógeno del ácido ortosilícico, los cuales también desplazarán a los cationes modificadores de red. La inversión de la tendencia a mayores contenidos de alúmina puede ser debida a la ubicación de iones Al³⁺ adicionales en los sitios modificadores de red. De esta manera, la carga sobre la red no es incrementada, y los iones Al³⁺ en los sitios modificadores de red pueden incrementar la resistencia al ataque ácido.

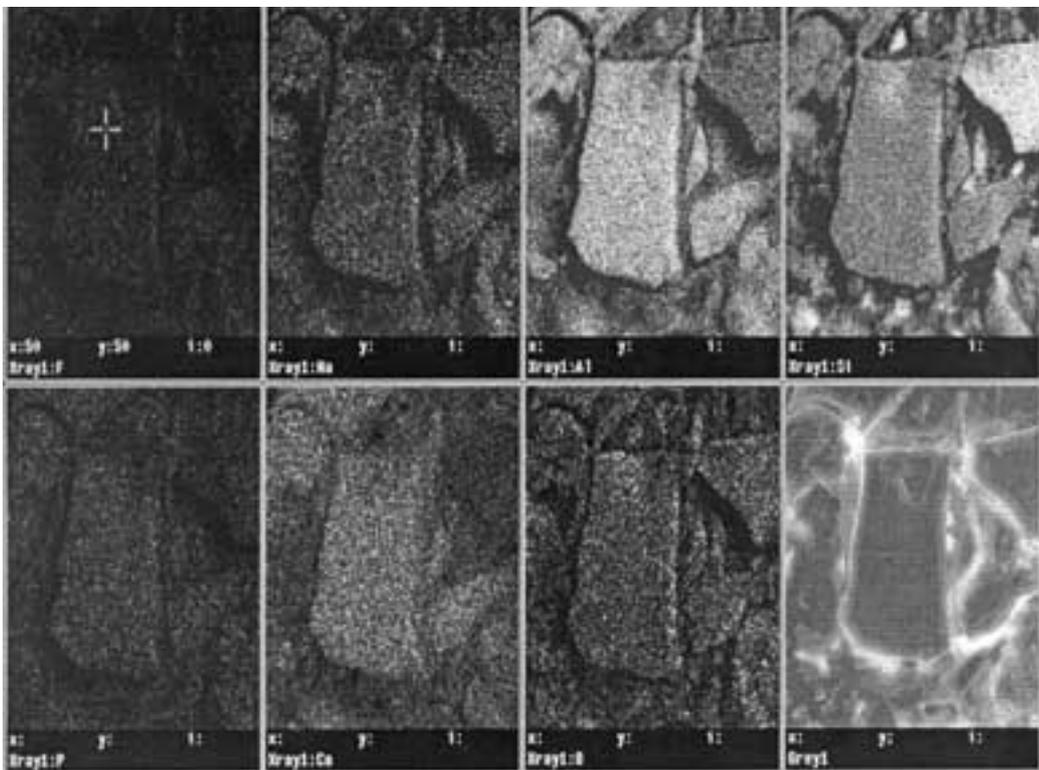


Figura 6 Mapeo de rayos X elemental (MEB) de una muestra del cemento.

Para mostrar la distribución química elemental en los cementos obtenidos, se presenta en la Figura 6 un mapeo de rayos X obtenido por MEB de la muestra de cemento # 5. Por otra parte, en la Figura 7 se presenta una micrografía de una muestra de cemento preparada con el vidrio 7 en la cual se puede observar que su microestructura está formada por partículas de vidrio (fase clara) rodeadas por una matriz (fase oscura) formada por un gel compuesto de cadenas poliméricas entrecruzadas con iones de diferentes elementos inorgánicos. En la Figura 7 también se aprecia una separación de fases en las partículas de vidrio. De acuerdo al microanálisis DERX, la fase de forma globular está constituida principalmente por flúor y calcio mas pequeñas cantidades de alúmina y sílice; mientras que la fase de forma angular corresponde a cristales de alúmina. El fenómeno de separación de fases se observó en las muestras de cemento 4-7, confirmando así los resultados de difracción de rayos X realizados previamente a los vidrios. Los análisis DERX también permitieron observar, de manera cualitativa por el cambio de composición en la superficie de las partículas, la reactividad de los diferentes vidrios. La mayor reactividad correspondió a los vidrios con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cercanas a la unidad, lo cual también permite explicar porqué los cementos con este tipo de vidrios alcanzaron la máxima resistencia.

Los espectros de transmitancia obtenidos por la técnica de IRTF de cada una de las probetas de cemento endurecidas se muestran en la Figura 8. Las señales que aparecen aproximadamente a 1070 cm^{-1} son atribuibles a las vibraciones Si-O que provienen muy probablemente del vidrio sin reaccionar y del gel de sílice correspondiente a la matriz. Aparecen también en la mayoría de las pruebas señales que van de 1550 a 1612 cm^{-1} que son atribuidas a los modos de vibración C-O de las sales de carboxilato del poliacrílico (poliacrilato de calcio, sodio y aluminio). Las señales cercanas a 1600 cm^{-1} pueden ser atribuidas a poliacrilato de aluminio, observándose que en las muestras de cemento 3 a 6 estas señales son más intensas, lo cual es un indicador de la mayor reactividad de este tipo de vidrios.

Es posible apreciar en todos los cementos preparados en el presente trabajo la presencia de señales intensas en la región de 1700 cm^{-1} , correspondientes a los grupos $-\text{COOH}$. La existencia de estos grupos funcionales indica la presencia de ácido poliacrílico sin reaccionar. Como los espectros IRTF se registraron en muestras obtenidas seis semanas después de haber preparado las mezclas de cemento, se infiere que la presencia de este material sin reaccionar no se debe a falta de tiempo para la reacción sino a un exceso de ácido poliacrílico con respecto a la proporción de vidrio utilizado en la mezcla formadora de cemento. Esta observación representa un área de oportunidad para optimizar la relación polímero / vidrio en trabajos futuros.

En la literatura existe mucha información sobre propiedades mecánicas de cementos óseos. Desgraciadamente la información publicada por diferentes autores es difícil de comparar. La principal razón de esto es que la preparación de los especímenes, su almacenamiento y las condiciones de realización de las pruebas varían. Con el objetivo de evitar este problema, K. Dieter, usando la norma ISO 5833 (21), efectuó pruebas a 22 cementos óseos comerciales a base de polimetil metacrilato. Los resultados mostraron valores de 70 a 115 MPa. De acuerdo a estos valores, y considerando los resultados obtenidos en el presente trabajo, se puede inferir que es posible obtener cementos de polialquenoato vítreo con resistencias a compresión similares a las de los cementos de polimetilmeta-

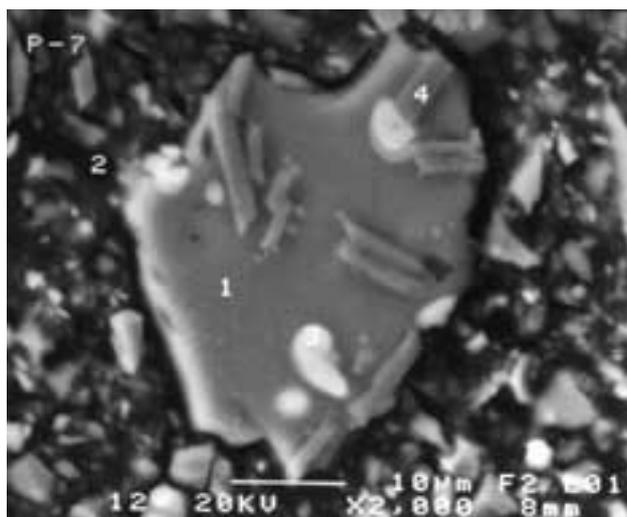


Figura 7 Micrografía MEB de una muestra del cemento # 7

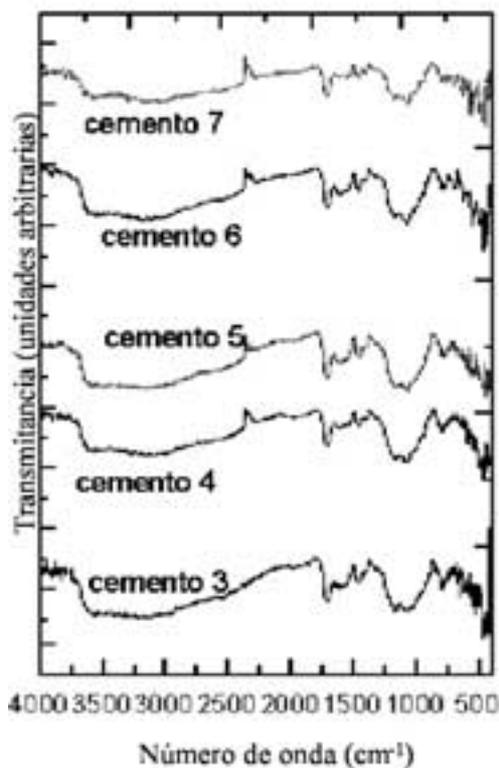


Figura 8 Espectros FTIR de diferentes cementos fraguados

crilato. Sin embargo, la resistencia de los cementos de polialquenoato vítreo presentan un gran potencial de optimización. Con este fin, los trabajos futuros en este campo pueden ser orientados a mejorar la reactividad de los vidrios y a optimizar la relación polímero / vidrio. Adicionalmente, estudios relativamente recientes (22) han mostrado que el uso de partículas de vidrio de tamaño submicrónico también pueden promover mayores resistencias mecánicas en los cementos de polialquenoato vítreo.

4. CONCLUSIONES

Se realizaron pruebas de resistencia a compresión a cementos de polialquenoato vítreo preparados a partir de proporciones en masa vidrio / ácido poliacrílico de 3 / 1, un tamaño promedio de las partículas de vidrio de 18 μm y de un tiempo de envejecimiento de tres semanas a 37 °C en un ambiente con 97% de humedad relativa. Los resultados mostraron que para una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5; la resistencia mecánica de los cementos de polialquenoato vítreo aumenta a medida que aumenta el peso molecular del ácido poliacrílico. El valor máximo fue alcanzado para un peso molecular de 64000.

Para un peso molecular constante de 64000, se observó un máximo en la resistencia a la compresión (82.5 MPa) de los cementos cuando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es cercana a 1. Dicha resistencia tiende a disminuir cuando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta o disminuye con respecto a este valor. Estos valores de resistencia a compresión de los cementos de polialquenoato vítreo son similares a los reportados para cementos a base de polimetilmetacrilato, lo cual sugiere su uso potencial en aplicaciones ortopédicas.

La técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier permitió evaluar cualitativamente tanto la reactividad de los vidrios como la presencia de grupos funcionales -COOH sin reaccionar. La técnica de microscopía electrónica combinada con la espectroscopia de dispersión de rayos X permitió observar de forma cualitativa la separación de fases en vidrios con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayores a 1 y evaluar de forma cualitativa la reactividad superficial de las partículas de vidrio. Con el fin de optimizar la resistencia a compresión de los cementos de polialquenoato vítreo, trabajos futuros en este campo pueden ser orientados a mejorar la reactividad de los vidrios, a optimizar la relación polímero / vidrio y a utilizar partículas de vidrio de tamaño submicrónico.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. D. Wilson & B. E. Kent, "Surgical cements". British Patent 1316129. (1973).
2. J. W. McLean, A.D. Wilson, & H. J. Prosser. "Development and use of water-hardening glass-ionomer luting cements". Journal of Prosthetic Dentistry, 52, 175-81 (1984).

3. A. D. Wilson, & B. E. Kent, "Poly(carboxylic acid)-fluoroaluminosilicate glasses surgical cement". Us Patent 3,814,717. (1974).
4. S. Crisp, & A. D. Wilson. "Poly(carboxylate) cements". British Patent 1,532,954 (1978).
5. S. Crisp, & A. D. Wilson, "Fluoroaluminosilicate glasses". British Patent 1,532,954 (1978).
6. S. Crisp, & A. D. Wilson, "Glass Ionomer Cements". US Patent 4,143,018 (1979).
7. B. E. Kent, B. G. Lewis, & A. D. Wilson, "Glass ionomer-cement formulations. I. The preparation of novel fluoroaluminosilicate glasses high in fluorine". Journal of Dental Research, 58, 1607-19. (1979).
8. A. D. Wilson, S. Crisp, & G. Abel, "Characterization of glass ionomer cements. 4. Effect of molecular weight on physical properties". Journal of Dentistry, 5, 117-20. (1977).
9. R. G. Hill, A. D. Wilson & C. P. Warrens, "The influence of poly(acrylic acid) molecular weight on the fracture toughness of glass-ionomer cements". Journal of Materials Science, 24, 363-71. (1989).
10. A. D. Wilson, "Developments in glass-ionomer cements". International Journal of Prosthodontics, 2, 438-46. (1989).
11. E. A. Wasson, & J. W. Nicholson, "A study of the relationship between setting chemistry and properties of modified glass-polyalkenoate cements". British Polymer Journal, 23, 179-83. (1990).
12. E. A. Wasson, & J. W. Nicholson, "Studies on the setting chemistry of glass ionomer cements". Clinical Materials, 7, 289-93. (1991).
13. T. I. Barry, D. J. Clinton, & A. D. Wilson, "The structure of a glass-ionomer cement and its relationship to the setting process". Journal of Dental Research, 58, 1072-9. (1979).
14. A. D. Wilson, & J. W. McLean, "Glass-Ionomer Cement", Quintessence Publishing Company Inc. (1988).
15. B. J. Anderson and S. A. Swanson, J. Bone and Joint Surg., 54B, 590 (1972).
16. C. Clarke, R. Ashford, "Corrosion and degradation of implant materials: Second Symposium", ASTM STP 859, Philadelphia, 379-99 (1985).
17. A. Ravaglioli, A. Krajewsky and G. de Porto. Proceedings of 1st International Bioceramic Symposium. Eds. H. Oonishi, H. Aoki and K. Sawai. Euro América Inc, Tokio Japan, 13-18 (1989).
18. S. Crisp, B. E. Kent, B.G. Lewis, A.J. Ferner. A.D. Wilson. "Glass-ionomer Cement Formulations. II The Synthesis of Novel Polycarboxylic Acids. J Dent Res 59(6): 1055-1063, (1980).
19. L. H. Sperling. Introduction to Physical Polymer Science. Wiley, Second edition, (1992).
20. S. Crisp, M. A. Pringuer, D. Wardleworth, and A. D. Wilson. "Reactions in Glass Ionomer Cements: An Infrared Spectroscopic Study". Journal of Dentistry, 6, 1414-19, (1974).
21. K. Dieter Kühn. Bone Cements. Springer Verlag, 2000.
22. R. Guggenberger, R. May and K.P. Stefan. "New trends in glass-ionomer chemistry". Biomaterials, 19, 479-483, (1998).

Recibido: 26.11.01

Aceptado: 10.04.02