



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**“Síntesis de nuevos monómeros bismetacrílicos con
aplicación en resinas dentales”**

Tesis

Que para obtener el título de

MAESTRA EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

Presenta

ALMA ANTONIA PÉREZ MONDRAGÓN

Directora de Tesis

DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ

Mineral de la Reforma, Hidalgo junio de 2017.



M. en A. Julio César Leines Medécigo
 Director de Administración Escolar
 PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Alma Antonia Pérez Mondragón**, con número de cuenta 233985, quien presenta el trabajo de tesis titulado "**Síntesis de nuevos monómeros bismetacrílicos con aplicación en resinas**", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 SECRETARIO: Dr. Jesús García Serrano
 VOCAL: Dra. Ana María Herrera González
 SUPLENTE: Dra. Marissa Vargas Ramírez



UAEH
BIBLIOTECA

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
 "Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hgo., a 10 de Junio del 2017.



Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx



ÍNDICE

	Páginas
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE ESQUEMAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	5
ABREVIATURAS.....	6
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	11
1. Definición de Biomaterial.....	11
1.2. Clasificación de biomateriales	11
1.2.1. Biomateriales metálicos.....	11
1.2.2. Biomateriales cerámicos	12
1.2.3. Biomateriales poliméricos.....	12
1.2.3.1. Efecto del peso molecular y la composición.....	13
1.2.3.2. Efecto de la composición química	14
Efecto de las ramificaciones.....	14
Efecto de la linealidad del polímero.....	15
Efecto del entrecruzamiento.....	15
1.2.3.3. Efecto de la temperatura de transición vítrea (T_g)	16
1.2.4. Biomateriales compuestos	16
1.2.4.1. Clasificación de biomateriales compuestos.....	17
1.2.5. Resinas dentales compuestas.....	18
1.2.5.1. Composición.....	18
Relleno inorgánico.....	19
Agente de acoplamiento	22
CAPITULO II. ANTECEDENTES	25
2.1 Síntesis de monómeros eluyentes del Bis-GMA.....	26
JUSTIFICACIÓN	37
OBJETIVOS	38
Objetivo general	38
Objetivos específicos	38
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39

3.1. Síntesis del monómero 3-hidroximetil-1,3-fenilenbis(alilcarbonato) (HMFBA).....	39
3.2. Síntesis del monómero 5-hidroximetil-1,3-fenilenbis(metacrilato) (HMFBM)	40
3.3. Síntesis de polímeros	41
3.3.1. Evaluación de los monómeros HMFBA y HMFBM como agentes entrecruzantes del MMA	41
3.3.2. Extracción sol-gel de los homopolímeros y copolímeros	41
3.4. Formulación del material compuesto.....	42
3.4.1. Silanización del relleno inorgánico	42
3.4.2 Formulación de material compuesto y obtención de probetas	42
3.5. Valoración de propiedades.....	43
3.5.1. Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión.....	43
3.5.2. Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión por Análisis Mecánico Dinámico (DMA)	45
3.5.3. Valoración del grado de conversión de dobles enlaces por FTIR mediante ATR.....	46
3.5.4. Valoración de conversión de dobles enlaces en tiempo real por FTIR con la método de trasmittancia	47
3.5.5. Valoración de la contracción por el principio de Arquímedes	47
3.5.4. Valoración de tensión de contracción por polimerización.....	48
3.5.5. Valoración de la sorción acuosa y solubilidad	49
3.5.6 Ensayo de citotoxicidad.....	50
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	51
4.1. Caracterización del monómero HMFBA	52
4.1.1. Espectro de FT-IR del monómero HMFBA.....	52
4.1.2. Espectro de RMN ¹ H del monómero HMFBA.....	53
4.1.3. Espectro de RMN ¹³ C del monómero HMFBA.....	54
4.2. Caracterización del monómero HMFBM.....	55
4.2.1. Espectro de FT-IR del monómero HMFBM	55
4.2.2. Espectro de RMN ¹ H del monómero HMFBM	56
4.2.3. Espectro de RMN ¹³ C del monómero HMFBM	57
4.3. Evaluación de los monómeros HMFBA y HMFBM como agentes entrecruzantes del MMA	59

4.4. Análisis por espectroscopia de FT-IR de los homopolímeros de los monómeros HMFBA y HMFMB y los copolímeros con el MMA.....	60
4.5. Análisis termogravimétrico	61
4.6. Evaluación de los monómeros en la formulación de resinas dentales	64
4.6.1. Pruebas flexurales.....	64
4.6.2. Pruebas flexurales por Análisis Mecánico Dinámico (DMA).....	65
4.6.3. Conversión de dobles enlaces por FT-IR mediante ATR	67
4.6.4. Conversión de dobles enlaces en tiempo real por FT-IR con el método de transmitancia.....	68
4.6.5. Determinación de la contracción volumétrica por el método de Arquímedes	71
4.6.6. Tensión de contracción por polimerización	72
4.6.7. Sorción acuosa y solubilidad	74
4.6.8. Ensayo de citotoxicidad.....	74
CONCLUSIONES.....	76
REFERENCIAS.....	78
ANEXOS	84
ANEXO 1.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Dependencia de la resistencia mecánica con el peso molecular. .	13
Figura 2. Composición de una resina compuesta.	18
Figura 3. Monómeros utilizados como componentes de la matriz orgánica en resinas compuestas para uso dental.	19
Figura 4. Tipos de resinas según el tamaño de relleno inorgánico.	20
Figura 5. Molécula de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo.....	23
Figura 6. Silanización del material de relleno.	23
Figura 7. Estructuras del monómero (α , α , α' - THMPEIB) (1) y del compuesto α , α , α' -TOPEIB (2).....	27
Figura 8. Estructuras de PhA-13, PhA-14, PhA-15, PhA-16 y Acet-PhA-15.	28
Figura 9. Estructuras de los monómeros dendríticos 2b, 3e, 4e, 5c y 6c.	31
Figura 10. Estructura del monómero POSS-MA (1) y el macromonómero (2).	33
Figura 11. Isómeros estructurales del monómero SiMA.....	34
Figura 12. Estructura de los monómeros ApACBz, 1,4-FMDAC) y 1,4-BAMB.	36
Figura 13. Ensayo de flexión de tres puntos.	44
Figura 14. Estructura de los monómeros sintetizados.....	52
Figura 15. Espectro de FT-IR del monómero HMFBA.....	53
Figura 16. Espectro de RMN ^1H del monómero HMFBA.....	54
Figura 17. Espectro de RMN ^{13}C del monómero HMFBA.	55
Figura 18. Espectro de FT-IR del monómero HMFBM.	56
Figura 19. Espectro de RMN ^1H del monómero HMFBM.	57
Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C del monómero HMFBM.....	58
Figura 21. Espectro de FT-IR del poli(MMA) y los copolímeros poli(MMA-co-HMFBA) en diferentes proporciones.	61
Figura 22. Termograma del poli(MMA) y los copolímeros poli(MMA-co-HMFBA) en diferentes proporciones.	62
Figura 23. Termograma del poli(MMA) y los copolímeros poli(MMA-co-HMFBM) en diferentes proporciones.....	63
Figura 24. Módulo elástico de las formulaciones con los monómeros HMFBA y HMFBM.	66
Figura 25. Primera derivada del módulo elástico para la obtención de la T_g	67

Figura 26. Conversión de dobles enlaces en tiempo real.....	69
Figura 27. Velocidad de polimerización de las resinas formuladas con los monómeros HMFBA y HMFMB y la resina de control.	71
Figura 28. Viabilidad celular de crecimiento de fibroblastos L929.....	75
Figura 29. Espectro COSY del monómero HMFBA.....	84
Figura 30. Espectro HSQC del monómero HMFBA.	85
Figura 31. Espectro HMBC del monómero HMFBA.	86

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ruta de síntesis del Bis-GMA.....	26
Esquema 2. Ruta de síntesis del monómero BMPPB.	35
Esquema 3. Síntesis monómero HMFBA.....	39
Esquema 4. Síntesis monómero HMFMB	40

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Porcentajes en peso de los monómeros HMFBA, HMFMB y MMA.	41
Tabla 2. Porcentaje en gel de los homopolímeros y copolímeros sintetizados.....	59
Tabla 3. Valores de resistencia flexural (MPa) y módulo elástico (MPa) de las resinas formuladas con los monómeros HMFBA y HMFMB y control.....	64
Tabla 4. Conversión de dobles enlaces por FT-IR mediante ATR.	67
Tabla 5. Porcentaje máximo de conversión de dobles enlaces calculado en tiempo real.....	69
Tabla 6. Resultados de la medición de la contracción de las formulaciones evaluadas.	72
Tabla 7. Valores de tensión por contracción	73
Tabla 8. Valores de sorción acuosa y solubilidad.....	74

ABREVIATURAS

PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PHEMA	Poli(2-hidroxietilmetacrilato)
HDPE	Polietileno de alta densidad
PTFE	Poli(tetrafluoroetileno)
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
PP	Polipropileno
PDMS	Poli(dimetil siloxano)
PGL	Poli(ácido glicólico-co-ácido láctico)
Bis-GMA	Bisfenol-A-glicidil metacrilato
TEGDMA	Dimetacrilato de trietilenglicol
UDMA	Uretanodimetil metacrilato
Tg	Temperatura de transición vítrea
MCM	Material compuesto de matriz metálica
CC	Material compuesto de matriz cerámica
MCP	Material compuesto de matriz polimérica
DMAPE	4- <i>N,N'</i> -dimetilaminofenil alcohol
EGDMA	Etilenglicol dimetacrilato
μm	Micrómetro
nm	Nanómetro
MPTMS	3-(trimetoxisilil)propil metacrilato
MMA	Metil metacrilato
α, α, α' - THMPEIB	α, α, α'-tri[4-(2'-hidroxi-3-metacrililoiloxy-propoxy)fenil]-1-etil-4-isopropilbenceno
THMPE	1,1,1-Tris[4-2'-hidroxi-3'-metacrililoiloxipropoi)fenil]etano
THMPM	tris[4-(2'-hidroxi-3'-metacrililoiloxipropoxi)fenil]metano
BOPPB	1,4-Bis[2-(4-(oxiranilmetoxi)fenil)-2propil]benceno
BMPPB	1,4-Bis[2-(4-(2'-hidroxi-3'-metacrililoiloxy-propoxi)fenil)-2propil]benceno
RMN ¹H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono-13
COSY	Espectroscopía de correlación homonuclear protón-protón
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear carbono-protón a un enlace
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear carbono-protón a dos y tres enlaces
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
DMA	Análisis Mecánico Dinámico
HMFBA	Hidroximetilfenilen-3,5-bis(alilcarbonato)
HMFBM	Hidroximetilfenilen-3,5-bis(metacrilato)

THF	Tetrahidrofurano
mmol	Milimol
mL	Mililitro
g	Gramo
°C	Grados Celsius
mg	Miligramo
h	Horas
mm	Milímetros
min	Minutos
mW	Mili watts
mm²	Milímetros cuadrados
kN	Kilo newton
MPa	Megapascal
BPO	Peróxido de benzoilo
ANOVA	Análisis de Varianza
Hz	Hertz
ppm	Partes por millón
J	Constante de acoplamiento
TGA	Análisis termogravimétrico
N	Newton
Rp	Velocidad de polimerización
ApACBz	<i>p</i> -alilcarbonato benzoato
1,4-FMDAC	1,4-fenilenbis(metilen)dialil carbonato
1,4-BAMB	1,4-bisacrililoximetil) benceno

RESUMEN

Un biomaterial es cualquier sustancia o combinación de sustancias, de origen sintético o natural, que puede utilizarse durante cualquier período de tiempo, como parte de un sistema que trata, aumenta o reemplaza cualquier tejido, órgano o función del cuerpo que se encuentra en contacto con tejidos, sangre y fluidos biológicos. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los monómeros 3-hidroximetil-1,3-fenilenbis(alilcarbonato) (HMFBA) y 5-hidroximetilfenilen-1,3-bis(metacrilato) (HMFMB), así como la formulación de biomateriales compuestos con posibles aplicaciones en resinas dentales. Las pruebas mecánicas realizadas sobre las nuevas resinas demuestran que cumplen con los requisitos de resistencia flexural, sorción y solubilidad acuosa establecidos en la norma ISO 4049. Las resinas formuladas con los nuevos monómeros muestran valores de contracción volumétrica de 1.88 y 4.14%, menores a la resina de control, también se reportan valores de 88 y 55% de conversión de dobles enlaces mayores con respecto a resinas compuestas formuladas con Bis-GMA/TEGDMA utilizadas como control. Además, los análisis de DMA demuestran que los valores de Tg garantizan un buen desempeño mecánico a la temperatura corporal. También los monómeros HMFBA y HMFMB se entrecruzaron con el MMA, los copolímeros resultantes, caracterizados por TGA, muestran un incremento de 100°C en su estabilidad térmica en comparación con sus respectivos homopolímeros. Además las nuevas resinas formuladas con los monómeros HMFBA y HMFMB, muestran una viabilidad celular de aproximadamente el 100%, lo que indica que ambos monómeros no son tóxicos frente a células fibroblásticas.

INTRODUCCIÓN

La amplia diversidad de los biomateriales usados en la medicina y la biotecnología, da evidencia del gran avance tecnológico a lo largo de los últimos 25 años dentro de esta área. Los biomateriales sintetizados y fabricados son de muchos tipos y formas, algunos de estos nuevos materiales son desarrollados con un uso biológico específico.

Los biomateriales poliméricos con un solo tipo de monómero, denominados homopolímeros, tienen una amplia aplicación clínica, por ejemplo, el poli(metilmetacrilato) (PMMA) es un polímero lineal que es transparente a temperatura ambiente, tenaz, estable, hidrofóbico y generalmente usado para lentes de contacto o lentes intraoculares. El poli(2-hidroxietilmetacrilato) (PHEMA) contiene en su estructura un grupo –OH, haciendo al polímero hidrofílico y soluble en agua; por otro lado, el HEMA entrecruzado con etilenglicol metacrilato (EGDM), es usado principalmente para lentes de contacto, tendones artificiales, bioadhesivos, etc [1]. Otro polímero usado como biomaterial es el polietileno de alta densidad (HDPE), debido a que soporta altas temperaturas de esterilización, es usado comúnmente en catéteres y tubos para drenar, el material presenta tenacidad, alta resistencia a las grasas y es de bajo costo. El poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) conocido como Teflón, es un polímero térmicamente y químicamente estable, usado generalmente para injertos vasculares. Dentro de la medicina se utilizan otros polímeros como poli(cloruro de vinilo) (PVC), polipropileno (PP), polidimetilsiloxano (PDMS), Nylon, entre otros [2].

Por otro lado, existen biomateriales a partir de dos o más monómeros denominados copolímeros. El poli(ácido glicólico-co-ácido láctico) (PGL) es usado como hilo reabsorbible en las suturas, la presencia de grupos ester en el polímero permite la degradación gradual del material [3]. Otro copolímero es el Bis-GMA-co-TEGDMA, el cual es muy utilizado en las restauraciones dentales directas o indirectas. En las restauraciones directas se usa principalmente para reparar piezas dentales de manera parcial, en forma de resinas dentales compuestas [4, 5]. La

resina dental compuesta contiene Bis-GMA, un monómero eluyente, relleno inorgánico silanizado y un sistema fotoiniciador. El monómero Bis-GMA tiene en su estructura dos grupos fenilo que otorgan rigidez a la resina y grupos metacrilatos terminales que permiten la fotopolimerización. Debido a la alta viscosidad de la molécula del Bis-GMA, es necesario incorporar dimetacrilatos de bajo peso molecular como diluyentes, por ejemplo, el dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA) o dimetacrilato alifáticos a base de uretanos como el uretanodimetacrilato (UDMA). Al incluir el TEGDMA o UDMA disminuye la viscosidad, permitiendo aumentar la cantidad de relleno inorgánico en el material final. Sin embargo, la adición de monómeros de relativo bajo peso molecular provoca un aumento de la contracción volumétrica durante la reacción de polimerización, lo que genera problemas en la pieza dental restaurada, por ejemplo, la aparición de pequeñas microbrechas que permiten la infiltración de bacterias a tejidos subyacentes. Por lo descrito anteriormente una línea activa de investigación en polímeros es el diseño y síntesis de nuevos monómeros acrílicos, alílicos o metacrílicos que muestren menor contracción durante la polimerización, para que puedan ser utilizados en odontología y eviten los problemas generados en piezas dentales por la contracción volumétrica de los monómeros utilizados en restauraciones dentales [6]. Además la necesidad de tener nuevos materiales poliméricos con características y aplicaciones específicas, promueve la síntesis de nuevos monómeros multifuncionales, con aplicaciones como agentes entrecruzantes y eluyentes del Bis-GMA para la formulación de resinas compuestas.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1. Definición de Biomaterial

A lo largo de la historia se han dado diferentes definiciones para un biomaterial, por ejemplo, se define un biomaterial como cualquier sustancia o combinación de sustancias, de origen sintético o natural, que puede utilizarse durante cualquier período de tiempo, como parte de un sistema que trata, aumenta o reemplaza cualquier tejido, órgano o función del cuerpo; también puede ser definida como un material de origen sintético así como de origen natural en contacto con tejidos, sangre y fluidos biológicos que son destinados a ser utilizados para aplicaciones de prótesis, diagnósticos, terapéuticos y de almacenamiento sin afectar al organismo vivo y sus componentes [7, 8]. El éxito de los biomateriales en el cuerpo depende de factores tales como las propiedades mecánicas, el diseño, la biocompatibilidad y el tipo de biomaterial, por lo que es importante estudiar las propiedades y clasificación de los biomateriales.

1.2. Clasificación de biomateriales

Los biomateriales se clasifican por el tipo de material del que están hechos. Pueden ser metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos.

1.2.1. Biomateriales metálicos

Los metales se utilizan como biomateriales debido a sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas.

Las aleaciones a base de hierro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni), titanio (Ti), molibdeno (Mo) y tungsteno (W), se utilizan para el reemplazo de tejido duro (hueso) como la cadera, rodilla y articulaciones, donde se utilizan como placas y tornillos, dispositivos de la fijación espinal e implantes dentales, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [9, 10]. También se

utilizan algunas aleaciones metálicas para funciones más activas en dispositivos tales como cables de guía del catéter o restauración dental.

Las amalgamas dentales están hechas a partir de mercurio líquido y partículas de metales como plata (Ag), cobre (Cu) o estaño (Sn) y una vez incorporados, se colocan en la cavidad previamente preparada [11, 12]. Debido a la corrosión que sufren estas amalgamas, ocurre la desintegración del material, el cual se debilita y los productos de corrosión tienen un efecto perjudicial en los tejidos y órganos circundantes [10].

1.2.2. Biomateriales cerámicos

En los últimos años se ha usado la cerámica para aumentar o reemplazar varias partes del cuerpo debido a que son inertes a los fluidos corporales y son resistentes a la compresión. Los biomateriales cerámicos han sido rápidamente utilizados en la odontología restaurativa como implantes, puentes y coronas totalmente cerámicas. Esto se debe a su sobresaliente biocompatibilidad y estética, así como su facilidad de fabricación, buenas propiedades mecánicas como alta resistencia a la compresión, además de su alta resistencia a la corrosión [13]. Sin embargo, a menudo se observa que el desgaste y el daño por fatiga causan microfracturas en las prótesis demeritando las propiedades mecánicas de las mismas [14, 15].

La resistencia a la fatiga de los biomateriales cerámicos se reduce por la presencia de agua, esto se debe al crecimiento de grietas dentro del material reduciendo sus propiedades mecánicas, este proceso se ve acelerado por las moléculas de agua que penetran en la cerámica [8, 16].

1.2.3. Biomateriales poliméricos

Los biomateriales poliméricos sintéticos han sido ampliamente utilizados en suministros médicos desechables, prótesis, materiales dentales, implantes o suministros de fármacos. Además, los biomateriales poliméricos han sustituido algunos de los biomateriales metálicos y cerámicos, por ejemplo, las agujas usadas en seres humanos eran metálicas y actualmente existen muchas a base de

polímeros sintéticos [16, 17]. Otro claro ejemplo son las restauraciones dentales a base de mercurio y plata (amalgamas), las cuales han sido sustituidas exitosamente por resinas poliméricas.

La selección de polímeros para una aplicación específica depende de sus propiedades físicas, químicas, ópticas, eléctricas, etc. Las propiedades físicas y químicas de los biopolímeros se ven afectados por muchos factores, dentro de los más importantes se encuentran el peso molecular, la composición química de la cadena, tamaño de las cadenas poliméricas y temperatura de transición vítrea (T_g).

1.2.3.1. Efecto del peso molecular y la composición

En los polímeros de alto peso molecular las grandes cadenas poliméricas producen menor movilidad, afectando directamente las propiedades mecánicas del material, por ejemplo al aumentar el peso molecular se incrementa la resistencia a la tensión, la elongación, la cedencia, la tenacidad, la fragilidad, la dureza, la resistencia a la abrasión, la viscosidad de fundido y la resistencia química; pero otras propiedades disminuyen como la solubilidad y la adhesión. [18]. En la figura 1 se observa que a mayor peso molecular (C) se tiene una mayor resistencia mecánica, para el caso de los polímeros de intermedio peso molecular (B), la resistencia mecánica varía de manera significativa por lo cual limita su aplicación. Además el peso molecular se asume que es el principal responsable de la resistencia a la biodegradación en el proceso de hidrólisis [8].

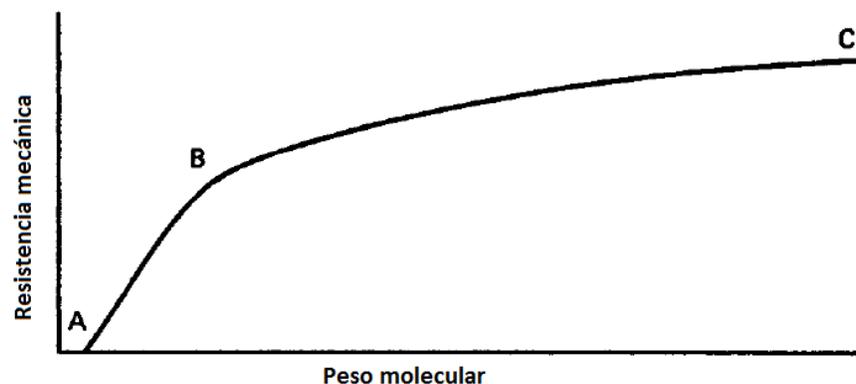


Figura 1. Dependencia de la resistencia mecánica con el peso molecular.

1.2.3.2. Efecto de la composición química

Otro factor que altera las propiedades físicas y químicas de los polímeros es la composición química de la cadena y la naturaleza de los sustituyentes en las cadenas poliméricas [16]. Si la cadena principal contiene heteroátomos presentará mayor movimiento y será más flexible. Sin embargo, si la cadena principal contiene anillos aromáticos que tienden a apilarse de manera ordenada, aumenta la cristalinidad, confiriendo mayor rigidez al polímero. Para los polímeros con sustituyentes en la cadena polimérica principal, si los sustituyentes presentan suficientes restricciones de movimiento, el biopolímero presentará poca flexibilidad y una mayor rigidez, además de presentar altos puntos de fusión, alta temperatura de transición vítrea y baja solubilidad [19, 20].

Los polímeros se clasifican por su estructura en polímeros lineales, ramificados y entrecruzados. El cambio de las propiedades físicas y químicas también se da por el tipo de estructura del polímero.

Efecto de las ramificaciones

Las ramificaciones afectan las propiedades de los polímeros dependiendo del tamaño y porcentaje de ramificaciones dentro de la cadena principal de los mismos. Por ejemplo, con la variación del porcentaje de ramificaciones se disminuye o aumenta la cristalinidad en un polímero [20]. La cristalinidad es importante porque propiedades como la tenacidad y transparencia dependen de ella. El ordenamiento de las cadenas poliméricas aumenta la cristalinidad y dificulta el movimiento de las cadenas, debido a que se encuentran más compactas y evitan el paso de la luz, ofrecen mayor resistencia a la tensión y mayor resistencia química. En las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros generalmente se encuentran zonas cristalinas y amorfas. A los polímeros que muestran cierto grado de zonas cristalinas y cierto grado amorfo se les denomina polímeros semicristalinos, los polímeros completamente ordenados son raros de encontrar y se les denomina polímeros cristalinos, y a los polímeros completamente desordenados se les denomina polímeros amorfos.

Al aumentar el tamaño de las ramificaciones en polímeros lineales se disminuirá la temperatura de fusión debido a que se tiene un menor grado de empaquetamiento molecular, es decir, disminución de la cristalinidad [16]. Gracias a estas configuraciones de las cadenas, los biopolímeros ramificados tienen una gran capacidad para adaptar sus propiedades al tejido receptor, además poseen una gran versatilidad, lo cual hace a los biopolímeros uno de los materiales más usados en la bioingeniería.

Efecto de la linealidad del polímero

El polietileno (PE) es el polímero más sencillo y presenta facilidad para plegarse sobre sí mismo debido a que no posee ramificaciones ni sustituyentes, y por tanto presenta facilidad para cristalizar. El PE tiene un esqueleto lineal formado por átomos de carbono, cada uno con dos átomos de hidrógeno. Cuando la cadena se encuentra totalmente extendida en una conformación plana de tipo zig-zag, el período de repetición es de 2.52 Å. Si un átomo de hidrógeno del PE es sustituido por un grupo metilo en cada unidad monomérica, la regularidad se destruye si este grupo no está regularmente situado, y por lo tanto la cristalinidad disminuye.

Efecto del entrecruzamiento

El entrecruzamiento se produce durante el proceso de polimerización mediante el uso de monómeros con más de dos funcionalidades. El entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas provoca la disminución de la movilidad de las mismas, lo que genera que los polímeros entrecruzados sean insolubles, infusibles, amorfos, con alta rigidez y elevada estabilidad dimensional (bajo condiciones de calor y estrés). Cuando el grado de entrecruzamiento aumenta, el material se vuelve más rígido, menos flexible y la temperatura de transición vítrea también aumenta, y los polímeros con bajo porcentaje de entrecruzamiento tienen menor rigidez, mayor flexibilidad y su temperatura de transición vítrea disminuye [16, 20]. Por último, los polímeros entrecruzados generalmente no presentan cristalinidad debido a su bajo ordenamiento estructural, es decir son amorfos con altas temperaturas de transición vítrea.

1.2.3.3. Efecto de la temperatura de transición vítrea (T_g)

Los materiales poliméricos se caracterizan por tener temperatura de transición vítrea (T_g) que involucra un cambio en el volumen específico y en la cual el polímero sufre una transición vítreo-flexible o viceversa [20]. Esta transición está relacionada con la movilidad de las cadenas a nivel segmental, con la disponibilidad de un cierto volumen (volumen libre) para que dicho segmento ejecute un movimiento de traslación. Los segmentos en movimiento son de diferentes longitudes que abarcan entre 5 y 20 átomos de la cadena polimérica [19, 20]. Dependiendo de la aplicación de los biomateriales poliméricos se requieren biomateriales con altas o bajas temperaturas de transición vítrea. Por ejemplo, en las resinas acrílicas para fabricación de dentaduras su T_g se encuentran por encima de la temperatura ambiente confiriendo baja flexibilidad y alta rigidez al material; en el caso de los polímeros usados para fabricar las mangueras para suministrar suero, su T_g se encuentra por debajo de la temperatura ambiente, haciendo flexible al biomaterial [8]. Los polímeros que presentan altas temperaturas de transición vítrea son los polímeros entrecruzados, los que poseen grupos rígidos y voluminosos que impiden los movimientos segmentales en las cadenas poliméricas y los polímeros con altos pesos moleculares.

1.2.4. Biomateriales compuestos

Un biomaterial compuesto se define como un sistema o combinación de más de un tipo de material, que da lugar a uno nuevo con propiedades específicas, y que se caracteriza por estar en contacto con tejidos, sangre y fluidos biológicos [21]. Este tipo de materiales presentan dos elementos principales: material de refuerzo y matriz. La combinación de estos componentes origina materiales con mejores propiedades que las partes que los componen por separado [22].

La matriz es uno de los elementos indispensables del material compuesto y cumple diferentes funciones entre las cuales destacan la transmisión de los esfuerzos al material de refuerzo a través de la interfase (frontera entre el material de refuerzo y la matriz), protegen al material de los esfuerzos de compresión, unen

las diferentes partículas del material de refuerzo por medio de fuerzas adhesivas, resguarda al material de la humedad, ataque químico, etc.

Algunas de las aplicaciones de los biomateriales compuestos son:

- Restauraciones directas e indirectas de órganos dentales.
- Cemento óseo.
- Implantes ortopédicos con superficies porosas [8, 16].

1.2.4.1. Clasificación de biomateriales compuestos

En general, los biomateriales compuestos se clasifican de acuerdo al tipo de material del que esté conformando la matriz.

Los biomateriales compuestos de matriz metálica (MCM), tienen aplicaciones en un amplio rango de temperaturas, poseen los mayores valores de dureza, tienen alta conductividad térmica y eléctrica. Además, comparado con metales puros o aleaciones, tienen mayor resistencia a la fatiga y a la abrasión. Por otro lado, el uso de metales en un material compuesto representa ciertas desventajas como el de ser muy pesados y susceptibles a la corrosión [23].

Los biomateriales compuestos con matriz cerámica (MCC) son constituidos por elementos metálicos y una matriz cerámica. Los materiales cerámicos, al poseer una densidad baja y un módulo de elasticidad muy alto, son útiles para elaborar materiales compuestos. La desventaja principal de este tipo de materiales es su fragilidad, lo que los hace ser muy susceptibles a tener defectos estructurales [24]. Los biomateriales compuestos de matriz polimérica (MCP) se consideran como los más desarrollados, además de que encuentran en una gran variedad de aplicaciones. Aunado a ello, los MCP pueden ser fabricados de manera muy sencilla. Los MCP resultan de una combinación entre un relleno de alto desempeño y una matriz orgánica polimérica. En este tipo de sistemas, el refuerzo (relleno) provee de mejores propiedades mecánicas al material, mientras que la matriz orgánica distribuye las cargas y aumenta la resistencia al desgaste y a la corrosión

de tal manera que las propiedades mecánicas son directamente proporcionales a las propiedades del material de refuerzo [23–26]. Un ejemplo de biomaterial compuesto de matriz polimérica son las resinas dentales compuestas utilizadas en odontología.

1.2.5. Resinas dentales compuestas

Las resinas dentales compuestas son materiales sintéticos y se definen como “combinaciones tridimensionales de por lo menos dos materiales químicamente diferentes con una interfase distinta, obteniéndose propiedades superiores a las que presentan sus constituyentes de manera individual” [8,16, 27].

1.2.5.1. Composición

Las resinas compuestas están constituidas por tres materiales químicamente diferentes: la matriz orgánica o matriz polimérica, el relleno inorgánico o fase dispersa y un agente de unión entre ellas (figura 2) [28].

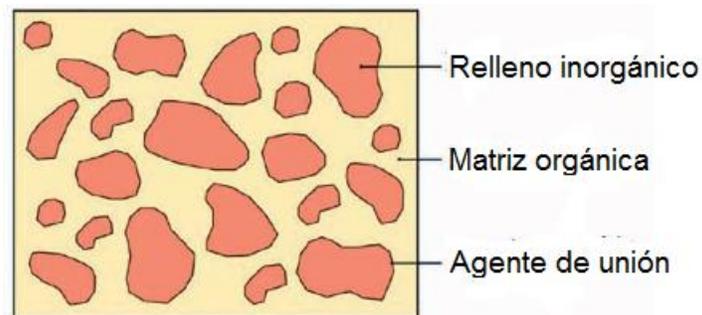


Figura 2. Composición de una resina compuesta.

La matriz orgánica de las resinas compuestas, está constituida básicamente por un sistema de monómeros con más de cuatro funcionalidades y un sistema iniciador. El sistema iniciador en las resinas compuestas fotopolimerizables es una alfa-dicetona (canforquinona) usada en combinación con un agente activador comúnmente una amina alifática terciaria como el 4-*N,N'*-dimetilaminofenil alcohol DMAPE, que actúa sobre el iniciador y permite la polimerización en un intervalo

clínicamente aceptable [28]. Existen resinas termopolimerizables, donde el iniciador es un peróxido, generalmente el peróxido de benzoilo.

El Bis-GMA sigue siendo el monómero más utilizado en la fabricación de las resinas compuestas actuales. Este monómero es altamente viscoso, por lo que para facilitar el proceso de fabricación de la resina dental y su manipulación clínica, se diluye con otros monómeros de baja viscosidad y bajo peso molecular como el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), el dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA) y el dimetacrilato de uretano (UDMA) (figura 3) [27].

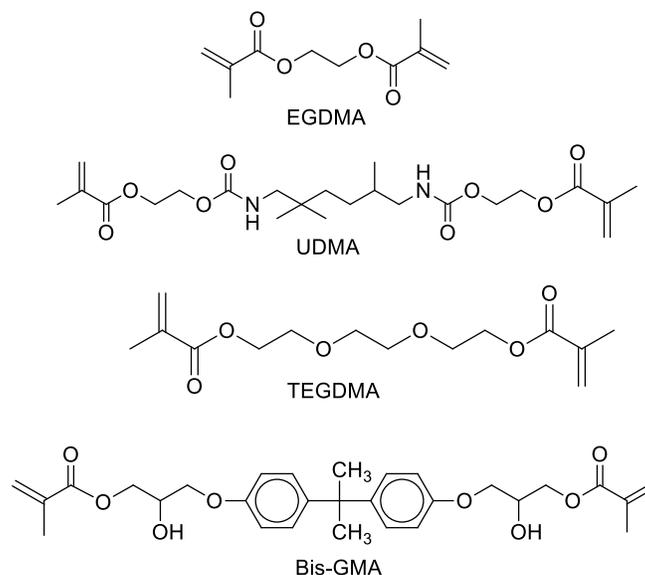


Figura 3. Monómeros utilizados como componentes de la matriz orgánica en resinas compuestas para uso dental.

Relleno inorgánico

Este componente de la resina compuesta lo conforman partículas de carga que ofrecen estabilidad dimensional a la matriz orgánica con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas [27, 29].

Las partículas de carga son incorporadas a la fase orgánica para mejorar las propiedades físico-mecánicas de la matriz orgánica, de ahí que la mayor incorporación del porcentaje de relleno sea un objetivo fundamental. Gracias al relleno se consigue reducir el coeficiente de expansión térmica, disminuir el

porcentaje de contracción final de la matriz polimérica, mejorar la manipulación e incrementar la estética de la restauración [28]. Las partículas de carga utilizadas para el relleno son normalmente partículas de cuarzo o vidrio de diversos tamaños.

Con frecuencia se clasifica a las resinas compuestas en función del tamaño de las partículas de relleno en resinas de macropartículas (partículas grandes de $10\ \mu\text{m}$), micropartículas (partículas de 1 a $5\ \mu\text{m}$) y nanopartículas (partículas menores al $0.1\ \mu\text{m}$) [28, 30].

Resinas con macrorelleno

Este tipo de resinas fueron las primeras en ser desarrolladas (figura 4). El tamaño de las partículas de relleno inorgánico se encuentra entre 1 y $80\ \mu\text{m}$, aunque se tiene reportes de algunas resinas con relleno hasta de $100\ \mu\text{m}$. La incorporación del relleno en porcentaje de peso oscilaba entre el 70 y el 80% mientras que en volumen representaba un 60 o 70% . Estas resinas presentaban propiedades mecánicas adecuadas, pero estéticamente eran deficientes, hoy en día ya no se usan [31, 32].

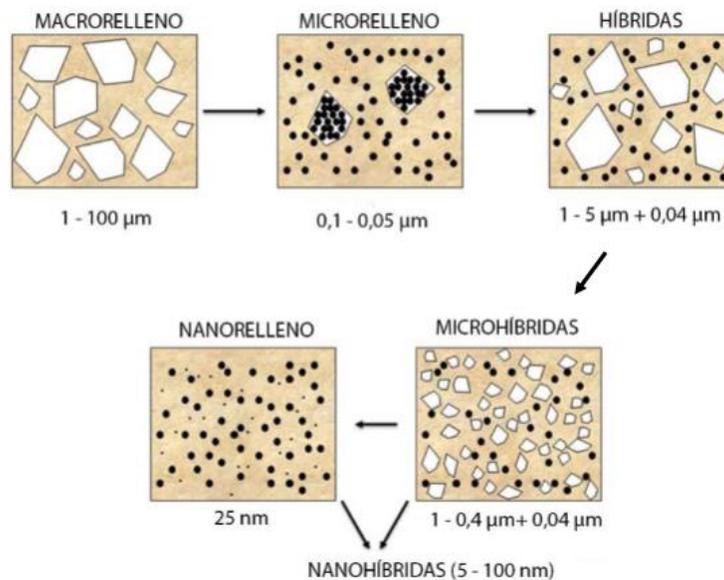


Figura 4. Tipos de resinas según el tamaño de relleno inorgánico.

Resinas de microrelleno

Las resinas de microrelleno contienen partículas de sílice de entre 0.1 y 0.05 μm , con un porcentaje de relleno en peso de hasta un 50%, razón por la cual se ven afectadas las propiedades mecánicas de la resina. Para lograr incorporar un mayor porcentaje de relleno, se cambia la forma de agregar estas partículas, incorporándolas en forma de complejos que pueden ser aglomerados, prepolimerizados o tratados con calor, obteniendo así hasta un 60 % de relleno y excelentes propiedades estéticas [31].

Resinas con relleno híbrido

Estas resinas se comenzaron a producir en los años 80 como una mezcla de partículas entre macrorelleno y microrelleno, esto se hizo con la intención de mezclar las ventajas de los dos rellenos, las buenas propiedades mecánicas de las resinas de macrorelleno y las grandes cualidades estéticas de las de microrelleno. Las resinas híbridas siguieron evolucionando durante esa década hasta que alcanzaron un tamaño medio de partículas de 0.7 μm . El porcentaje en peso soportado por la matriz orgánica era de un 80%, por lo que las buenas propiedades mecánicas de las resinas les permitían ser usadas en dientes posteriores, en los que se necesita de una mayor resistencia flexural [33].

Microhíbridas

Al igual que las resinas con relleno híbrido contienen 2 tamaños de partículas; las de mayor tamaño que son de 1 a 0.4 μm y las de menor tamaño de 0.04 μm , con un promedio inferior al micrón. Presenta una alta capacidad de pulido y una buena resistencia al desgaste y fractura [31].

Nanorelleno

Contiene partículas de tamaño promedio de 25 nm, las que se pueden presentar de forma libre o aglomerada entre sí. Debido a la reducción del tamaño de las partículas, se reduce la contracción de polimerización y mejora las propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión, a la tracción y a la fractura. Por

otra parte, presenta un mejor pulido que los otros tipos de resina compuesta mencionados [32]

Nanohíbridas

Corresponden a la presentación actual de la mayoría de las resinas compuestas y son una evolución de las microhíbridas. Contiene partículas con una amplia distribución de tamaño entre los 5 y 100 nm. La compresión y la resistencia a la fractura de estas resinas son equivalente o superiores a los otros tipos de relleno. Estas resinas presentan buenas propiedades físicas, mecánicas y estéticas [34].

Agente de acoplamiento

Durante el desarrollo inicial de las resinas compuestas, Bowen demostró que las propiedades óptimas del material dependían de la formación de una unión fuerte entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica. La unión de estas dos fases se logra recubriendo las partículas de relleno con un agente de acoplamiento que tiene características del relleno, así como de la matriz polimérica. El agente responsable de esta unión es una molécula bifuncional denominado silano [5, 30]. Los silanos son un grupo de compuestos orgánicos que tienen la particularidad de reaccionar con sustratos orgánicos e inorgánicos, así como consigo mismos y con otros silanos. Esto lo logran a través de reacciones de hidrólisis y condensación para formar una gran variedad de estructuras híbridas orgánicas e inorgánicas.

En las resinas a base de metacrilatos, el agente de unión entre la matriz orgánica y las partículas de relleno es el metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (MPTMS) (figura 5), el cual es una molécula bifuncional capaz de reaccionar consigo misma, con el agente de relleno y con los grupos metacrilato de la matriz polimérica. La cantidad de reacciones que se producen entre éstos grupos determinará la eficacia del agente de acoplamiento [27, 29].

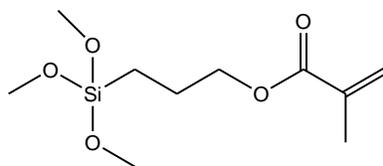


Figura 5. Molécula de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo.

Los grupos metoxi- (-OCH₃) del silano, son hidrolizados y convertidos a grupos silanol (-SiOH), los cuales pueden unirse a otros grupos silanol localizados en la superficie de las partículas de relleno y formar enlaces covalentes denominados siloxanos (-Si-O-Si-) (figura 6).

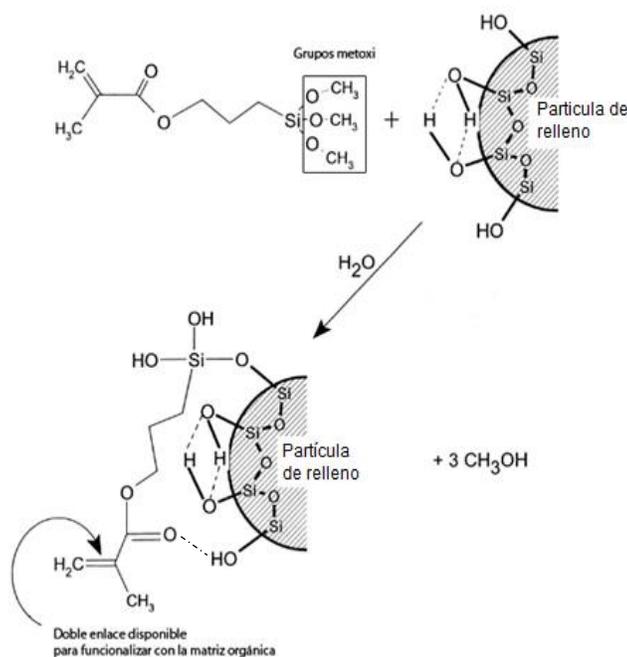


Figura 6. Silanización del material de relleno.

El grupo metacrilato de la molécula del agente de acoplamiento metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo o silano, queda libre para formar enlaces covalentes una vez que polimeriza con otros metacrilatos provenientes de la matriz orgánica, completando así el proceso de acoplamiento [28, 30].

El metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil mejora las propiedades físicas y mecánicas de la resina compuesta, pues establece una transferencia de tensiones de la fase que se deforma fácilmente (matriz orgánica) para la fase más rígida (partículas de relleno). Además, estos agentes de acoplamiento previenen la penetración de agua en la interfase Bis-GMA/partículas de relleno, promoviendo una estabilidad hidrolítica en el interior de la resina.

CAPITULO II. ANTECEDENTES

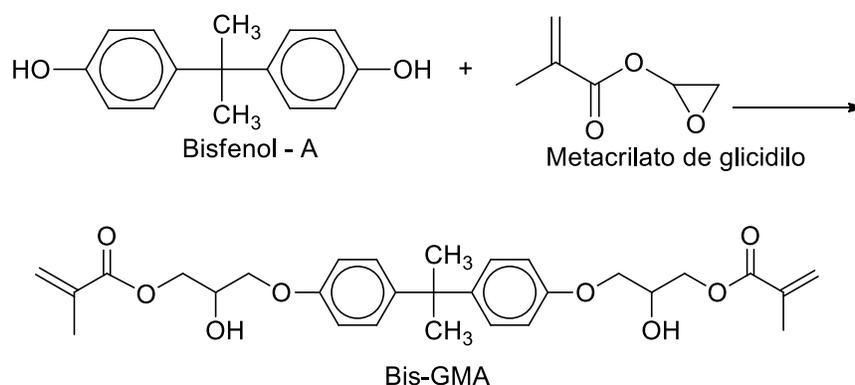
Desde la antigüedad hasta el siglo XVIII las cavidades dentales han sido restauradas o reemplazadas por diversos materiales, entre ellos trozos de piedra, marfil, dientes humanos, corchos, goma y láminas de metal.

La odontología moderna comenzó en 1728 cuando Fauchard publicó un tratado donde incluía un método para la construcción de prótesis artificiales hechas de marfil. Posteriormente en 1816, Taveau desarrolló en Francia lo que probablemente sea la primera amalgama dental, utilizando monedas de plata mezcladas con mercurio. En 1833, los hermanos Crawcour introdujeron las obturaciones de amalgama de Taveau. Sin embargo, los alumnos de la Universidad de Odontología de Baltimore optaron por no utilizar amalgamas en las prácticas. Muchos dentistas criticaron la baja calidad de las primeras restauraciones de amalgama, lo cual dio lugar a la “guerra de la amalgama”, entre 1840 y 1850. Las investigaciones llevadas a cabo entre 1860 y 1890 sobre la fabricación de las amalgamas mejoraron notablemente sus propiedades de manipulación y de aplicación clínica.

En los años 40 y 50 se comenzaron a utilizar resinas acrílicas, que son polímeros a base de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), para la obturación de piezas dentales. Sin embargo, tenían baja resistencia al desgaste, alta contracción por polimerización y se expandían a altas temperaturas. Posteriormente, se incorporaron partículas inorgánicas en el material para superar esas deficiencias, pero la falta de unión entre la matriz polimérica y las partículas de carga causó fallas como cambios de color, producidas por los fluidos orales, y una baja resistencia al desgaste.

A mediados de la década de 1960 R. L. Bowen presentó un nuevo tipo de resina formada por el bisfenol-A-glicidilmetacrilato (Bis-GMA), una molécula derivada de la reacción entre el bisfenol-A y el metacrilato de glicidilo y por

partículas de carga silanizadas capaces de unirse químicamente a la matriz orgánica (Esquema 1).



Esquema 1. Ruta de síntesis del Bis-GMA.

El monómero de Bis-GMA tiene un alto peso molecular por lo que tiene un menor grado de contracción que el MMA, pero es altamente viscoso, debido a que existen interacciones intermoleculares fuertes tipo puente de hidrogeno que decrecen la movilidad de las moléculas durante la reacción de polimerización y por lo tanto decrece la flexibilidad de las redes poliméricas, por lo que para facilitar el proceso de fabricación de la resina y su manipulación clínica se diluye con otros monómeros de baja viscosidad (bajo peso molecular), como por ejemplo el dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA). Las resinas formuladas con Bis-GMA/TEGDMA tienen como inconvenientes altos porcentaje de contracción y bajo porcentaje de conversión de dobles enlaces, que puede llevar a una disminución de sus propiedades mecánicas [35]. La síntesis de nuevos monómeros eluyentes del Bis-GMA es una línea activa de investigación para producir nuevos y mejores materiales.

2.1 Síntesis de monómeros eluyentes del Bis-GMA

Jingwei He y colaboradores reportaron la síntesis del monómero α,α,α' -tri[4-(2'-hidroxi-3-metacrililoiloxy-propoxy)fenil]-1-etil-4-isopropilbenceno (α,α,α' - THMPEIB) (1) por una ruta sintética de dos etapas. La primera etapa consiste en la obtención del compuesto α,α,α' -TOPEIB (2) el cual es un compuesto intermediario con tres

grupos epóxidos. La segunda reacción consiste en la apertura de los tres epóxidos al reaccionar con ácido metacrílico para obtener el monómero α,α,α' -THMPEIB con tres grupos metacrilato terminales. Además de la síntesis, reportan la formulación de nuevas resinas compuestas con el monómero α,α,α' -THMPEIB con mejores propiedades flexurales, baja sorción acuosa, baja solubilidad y baja conversión de dobles enlaces comparándolo con la resina control de Bis-GMA/TEGDMA. La baja conversión de dobles enlaces lo atribuyen a un corto tiempo de vitrificación durante la reacción de polimerización por el alto peso molecular del monómero, la baja sorción de agua de las resinas se debe a la hidrofobicidad del monómero y a la alta densidad de entrecruzamiento. Por último, las resinas formuladas muestran una alta resistencia flexural atribuida a los grupos fenilos en el monómero que hacen un reforzamiento en la red polimérica (figura 7) [36, 37, 38].

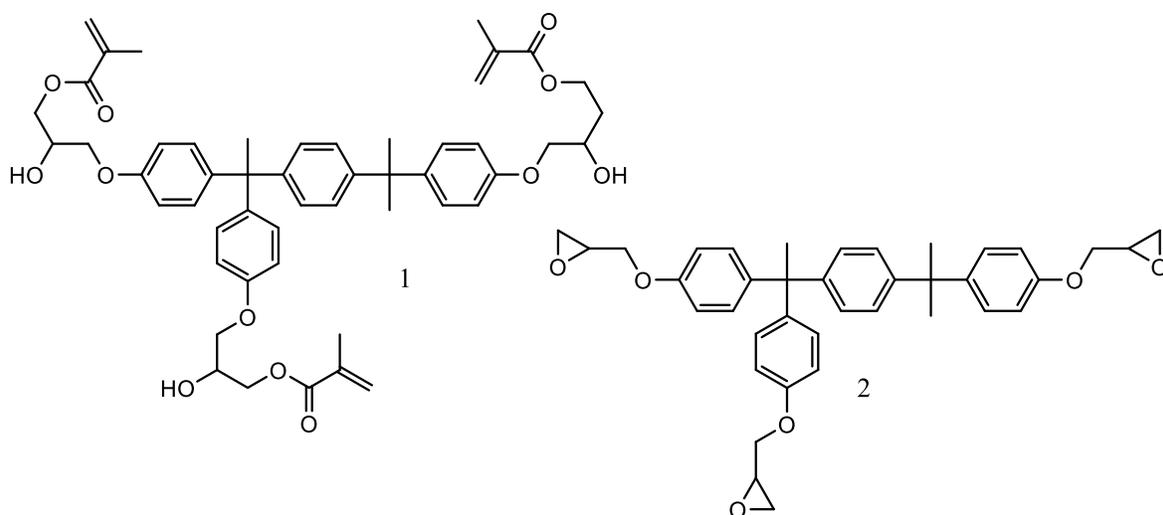


Figura 7. Estructuras del monómero (α, α, α' -THMPEIB) (1) y del compuesto α, α, α' -TOPEIB (2).

Chan Moon Chung reportó la síntesis de los monómeros 1,1,1-tris[4-(2'-hidroxy-3'-metacrililoiloxipropoxi)fenil]etano (THMPE) y tris[4-(2'-hidroxy-3'-metacrililoiloxipropoxi)fenil]metano (THMPM), los cuales fueron evaluados para potenciales aplicaciones en resinas dentales. La polimerización de las resinas se llevó a cabo por fotopolimerización, la cual activa las funcionalidades de los grupos metacrilato de los monómeros THMPE y THMPM. El THMPE, debido a su alto peso molecular tiene una baja contracción por polimerización. Así mismo se evaluó la

solubilidad en agua, con una mezcla de THMPE y THMPM resultando menor en comparación con las resinas formuladas con Bis-GMA. Los monómeros THMPE y THMPM resultaron ser buenos candidatos para la formulación de resinas compuestas fotopolimerizables para la restauración dental.

Maciej Podgórski reporta la síntesis de cuatro monómeros metacrilatos (PhA-13, PhA-14, PhA-15, PhA-16) obtenidos en dos etapas. Primero se hizo reaccionar el anhídrido ftálico con los glicoles 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentilenglicol y 1,6-hexaetilenglicol en presencia de bromuro de tetraetilamonio para formar compuestos con dos ácidos carboxílicos terminales. Posteriormente, se hizo reaccionar el metacrilato de glicidilo con los ácidos dicarboxílicos obtenidos en la primera etapa. El Acet-PhA-15 fue acetilado, para eliminar la formación de puentes de hidrógeno. Las mezclas de los nuevos monómeros sintetizados con el TEGDMA (50:50 %wt), mostraron una mayor viscosidad en todos los casos que la mezcla Bis-GMA/TEGDMA, lo cual es atribuido al gran incremento del peso molecular de los nuevos monómeros con respecto al Bis-GMA (figura 8).

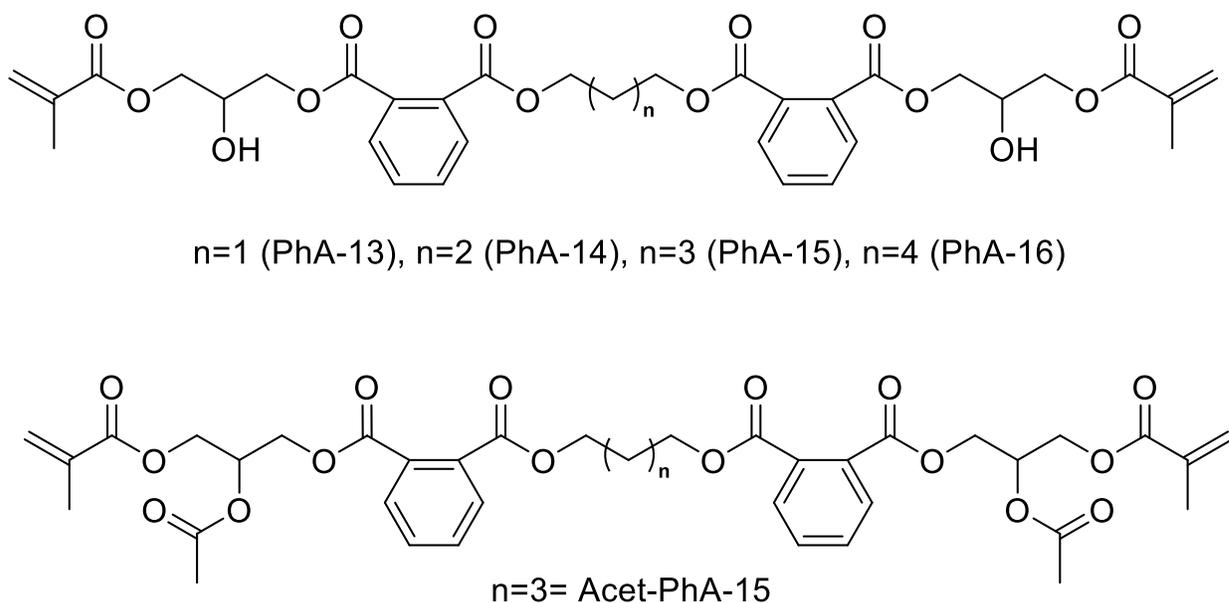


Figura 8. Estructuras de PhA-13, PhA-14, PhA-15, PhA-16 y Acet-PhA-15.

Así mismo estudió la conversión de dobles enlaces. El mayor grado de conversión fue para los monómeros PhA-13, PhA-14, PhA-15, PhA-16 y Acet-

GDMA-PhA-15. Al sustituir al TEGDMA por el Acet-GDMA, muestra un incremento en la conversión de dobles enlaces, esto lo atribuye a que la distancia de los dobles enlaces terminales es menor a diferencia del TEGDMA. Para la serie de los copolímeros del TEGDMA con los nuevos monómeros, reporta un incremento en la contracción debido al incremento en el peso molecular de los nuevos monómeros así como un incremento en la conversión de dobles enlaces. Este comportamiento se debe al incremento en la movilidad de las cadenas. La T_g del material disminuye al aumentar el tamaño de las cadenas hidrocarbonadas en los nuevos monómeros, debido al aumento de los movimientos concertados en las cadenas al aumentar su tamaño, y por lo tanto proporciona una mayor homogeneidad en el módulo elástico. También estudió las propiedades de sorción acuosa y solubilidad mostrando valores similares a los copolímeros del Bis-GMA. En el caso de las propiedades flexurales todas las nuevas resinas formuladas con los monómeros reportados presentaron mayores módulos y resistencia flexural que las formuladas con Bis-GMA. Concluyendo que con los monómeros se producen resinas compuestas que pueden ser utilizadas como resinas dentales [39–42].

Noel M. Paul y colaboradores reportaron el diseño y síntesis de nuevos dendrímeros, con grupos metacrílicos terminales, sintetizados a través de varias rutas por el método divergente que inicia desde el centro hasta la periferia del dendrímero. Los dendrímeros fueron empleados como agentes entrecruzantes con aplicación en resinas dentales [43]. La elaboración de la primera generación de los nuevos dendrímeros, se llevó a cabo mediante métodos ya establecidos, a partir de la modificación del 2,3-dihidroxibenzaldehído con el 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (2a). El aldehído del dendrímero 3a se redujo usando un exceso de NaBH_4 en metanol dando como resultado el alcohol 3b que posteriormente se hace reaccionar con PBr_3 para dar 3c, el cual es un intermediario de reacción para obtener los dendrímeros 4a y 5a. Para la elaboración de la segunda generación de los dendrímeros, 4a es obtenido a partir de la alquilación del 2,3-dihidroxibenzaldehído con bromuro de bencilo con el intermediario de reacción 3c, también 4a es reducido usando NaBH_4 para obtener 4b. Una vez obtenida la segunda generación de alcoholes se hacen reaccionar con PBr_3 para obtener la segunda generación de

compuestos bromados. La síntesis de los dendrímeros 5a y 6a, se lleva a cabo mediante la reacción de los intermediarios de reacción 3c o 4c con el trisfenol. Para la obtención de los productos finales con grupos metacrílicos terminales (2b, 3e, 4e y 5c), se hicieron reaccionar con anhídrido metacrílico en presencia de piridina. En el caso particular para la síntesis de 6c en presencia de trietilamina y THF para incrementar la velocidad de reacción y obtener altos porcentajes de pureza (figura 9).

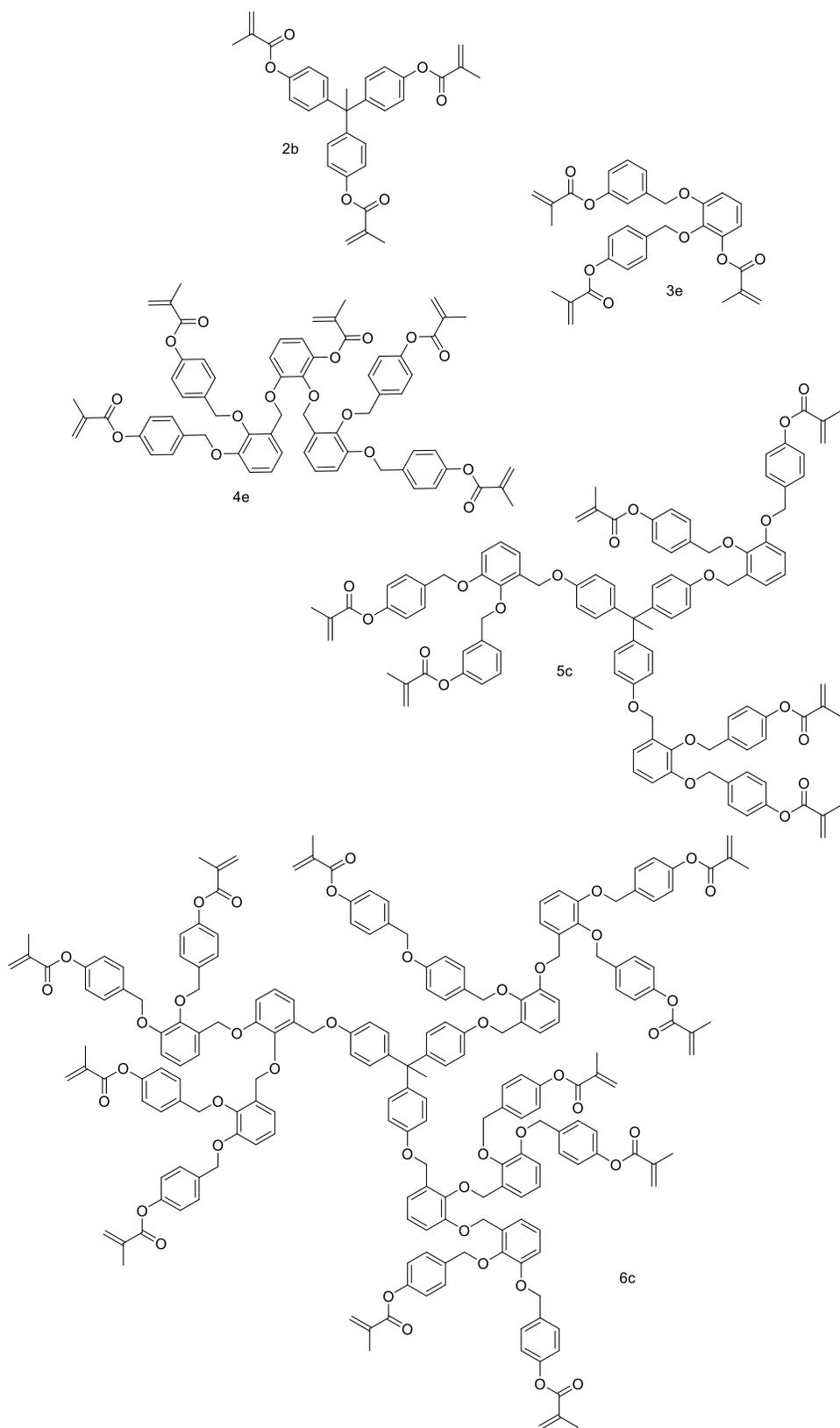


Figura 9. Estructuras de los monómeros dendríticos 2b, 3e, 4e, 5c y 6c.

El estudio de las propiedades mecánicas fue realizado comparando una mezcla de Bis-EMA/HDMA en proporciones de 70:30 (w/w), con el sistema de iniciadores 1% wt de dimetilaminoetilmetacrilato DMAEMA y canforquinona (CQ). Las nuevas resinas contienen 0.5%, 2.5%, 7.5% y 12.5% en peso de los dendrímeros 2b, 3e, 4e, 5c y 6c, las cuales no son solubles en el Bis-EMA/HDMA a mayores concentraciones usando diclorometano para solubilizar los dendrones e incluirlos en las resinas compuestas. Con la incorporación de dendrímeros a base de 2,5-dihidroxibenciléter o dendrones en resinas dentales compuestas incrementan sus propiedades mecánicas. Mostrando que bajas concentraciones de los dendrones es suficiente para llevar a cabo el incremento de sus propiedades. Los mejores valores de la resistencia flexural de las resinas formuladas son con los dendrímeros 4e, 5c y 6c a bajas concentraciones y los valores determinados para estos tres dendrímeros mostraron valores similares. A mayores concentraciones de los dendrímeros (7.5% y 12.5%) los valores de resistencia flexural decrecen a consecuencia de la baja solubilidad del dendrímero en la resina [44, 45]. La baja concentración de los nuevos monómeros dendríticos en las resinas formuladas a base de Bis-EMA/HDMA, muestran una relación con el alto peso molecular y una mejora en la resistencia flexural de las resinas. Específicamente el peso molecular y la generación de los dendrímeros incrementan la resistencia flexural en un 35% con el 2,5% de concentración de los aditivos [46].

Feng Gao y colaboradores, reportaron la incorporación de materiales híbridos orgánico –inorgánico (materiales de diferente naturaleza), para mejorar las propiedades de las resinas. El monómero polihedral abreviado como POSS-MA (figura 10), es un compuesto de gran interés dentro de los materiales híbridos [47]. El monómero híbrido POSS-MA (1) es fácilmente copolimerizado con otros monómeros metacrílicos para obtener materiales híbridos de tamaño nanométrico. Dicho trabajo reporta la incorporación de POSS-MA o el macromonómero 2 a las resinas con diferentes eluyentes del Bis-GMA (TEGDMA, HDMA, *t*-BuMA). Mostrando que cuando las concentraciones del POSS-MA o el macromonómero 2 es del 5%w, disminuye la contracción durante la reacción de polimerización, aumenta la conversión de dobles enlaces de los monómeros metacrílicos y

aumentan sus propiedades mecánicas. Sin embargo, cuando se incrementa la concentración del POSS-MA o el macromonómero 2 (10 y 15% w), debido a su baja solubilidad y por ende su mala incorporación a los copolímeros de Bis-GMA/eluyente, las propiedades antes mencionadas disminuyen significativamente (figura 10) [48].

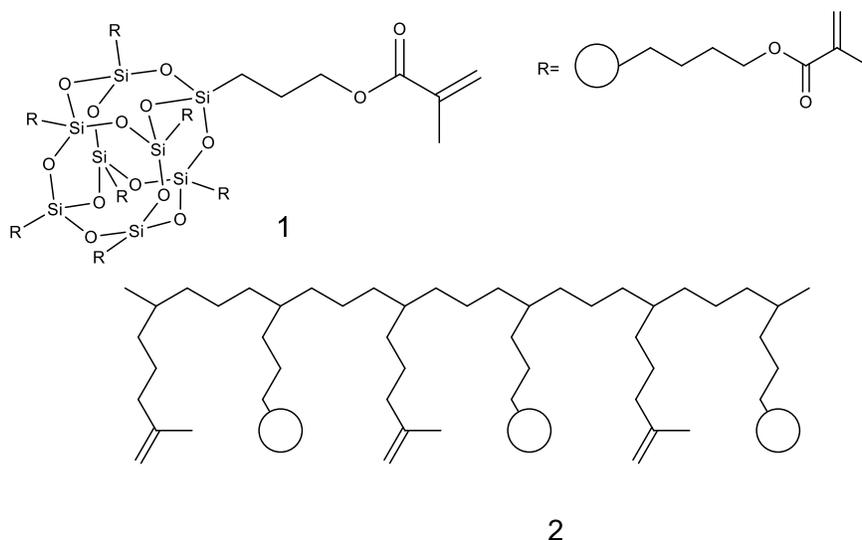


Figura 10. Estructura del monómero POSS-MA (1) y el macromonómero (2).

Xiaoxu y colaboradores reportaron la síntesis en una sola etapa de un nuevo monómero dimetacrílico, obteniendo tres isómeros estructurales (SiMA) (figura 11). El monómero SiMA se usó para sustituir al Bis-GMA en las resinas dentales. En la formulación de este trabajo fue usado un 50% en peso del monómero SiMA, mejorando las propiedades mecánicas de la nueva resina dental formulada. El porcentaje de conversión de dobles enlaces, la resistencia flexural y el modulo se ven mejorados en comparación a las resinas de control formuladas con Bis-GMA/TEGDMA, esto se tribuye a una mayor longitud de los enlaces Si-O y Si-C, haciendo del monómero SiMA una molécula más flexible [36, 49]. En el caso de la contracción volumétrica obtiene menor porcentaje de contracción usando SiMA, debido a su alto peso molecular a diferencia de otros monómeros con las mismas funcionalidades pero con menor peso molecular. Concluyendo que el monómero SiMA también puede ser usado en resinas dentales [50–52].

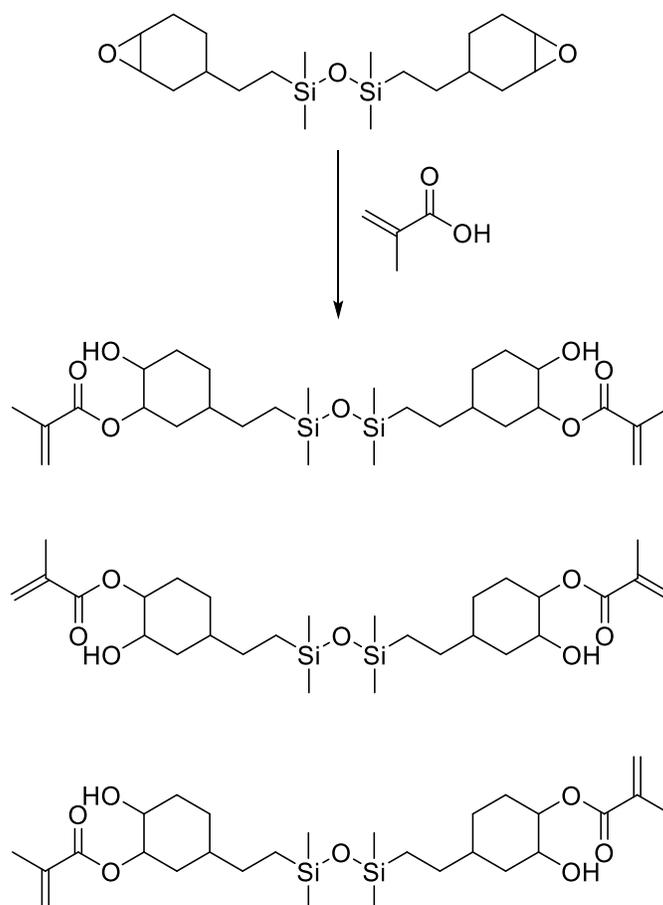
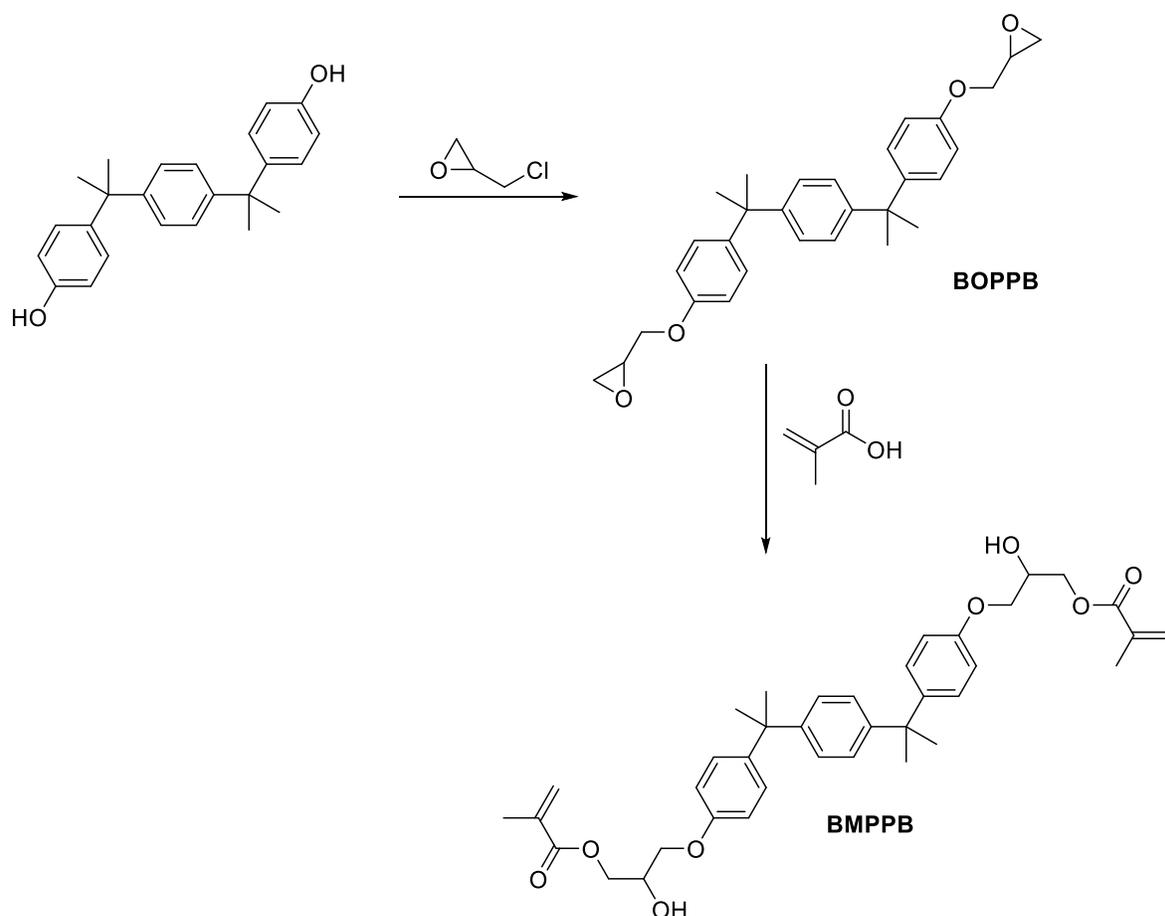


Figura 11. Isómeros estructurales del monómero SiMA.

Jingwei He et. al., reportaron el diseño y síntesis de un nuevo monómero dimetacrílico con potenciales aplicaciones en resinas dentales mejorando sus propiedades mecánicas. La síntesis se llevó a cabo en dos etapas, la primera etapa consistió en la síntesis del precursor 1,4-Bis[2-(4-(oxiranilmetoxi)fenil)-2-propil]benceno (BOPPB). Posteriormente, se hace reaccionar con ácido metacrílico para obtener el monómero dimetacrílico 1,4-bis[2-(4-(2´hidroxi-3-metacrililoiloxi-propoxi)fenil)-2-propil]benceno (BMPPB) (esquema 2) [41, 53, 54].



Esquema 2. Ruta de síntesis del monómero BMPPB.

Al incorporar el monómero BMPPB en las resinas dentales, dos efectos son observados, uno de ellos es un alto porcentaje de conversión de dobles enlaces. El cual es inducido por el alto peso molecular y resultando en un menor porcentaje de contracción, además, de mejorar las propiedades mecánicas de las resinas como módulo flexural y flexión. En el caso del Bis-GMA existen interacciones intermoleculares fuertes que decrecen la movilidad de las moléculas durante la reacción de polimerización y por lo tanto decrece la flexibilidad de las redes poliméricas disminuyendo así la conversión de dobles enlaces. Concluyendo que el monómero BMPPB tiene potenciales aplicaciones en las resinas dentales [55–58].

Herrera-González y colaboradores reportan la síntesis en una sola etapa de reacción de los monómeros alílicos *p*-alilcarbonato benzoato (ApACBz) y 1,4-

fenilenbis(metilen)dialilcarbonato (1,4-FMDAC) y el monómero acrílico 1,4-bisacrililoximetil)benceno (1,4-BAMB) (figura 12). Los monómeros 1,4-BAMB, ApACBz y 1,4-FMDAC se usaron como agentes entrecruzantes del MMA, mejorando la estabilidad térmica de los copolímeros sintetizados 100°C en comparación con el homopolímero del MMA. Los monómeros ApACBz y 1,4-FMDAC los usaron como eluyentes del Bis-GMA para la preparación de resinas dentales, las pruebas flexurales muestran que las nuevas formulaciones superan los 50 MPa que indica la Norma ISO4049. Además las nuevas resinas dentales presentaron 79 y 90% de conversión de dobles enlaces, valores superiores a la resina de control de Bis-GMA-TEGDMA, mostrando que los monómeros tienen potenciales aplicaciones para uso en resinas dentales [27].

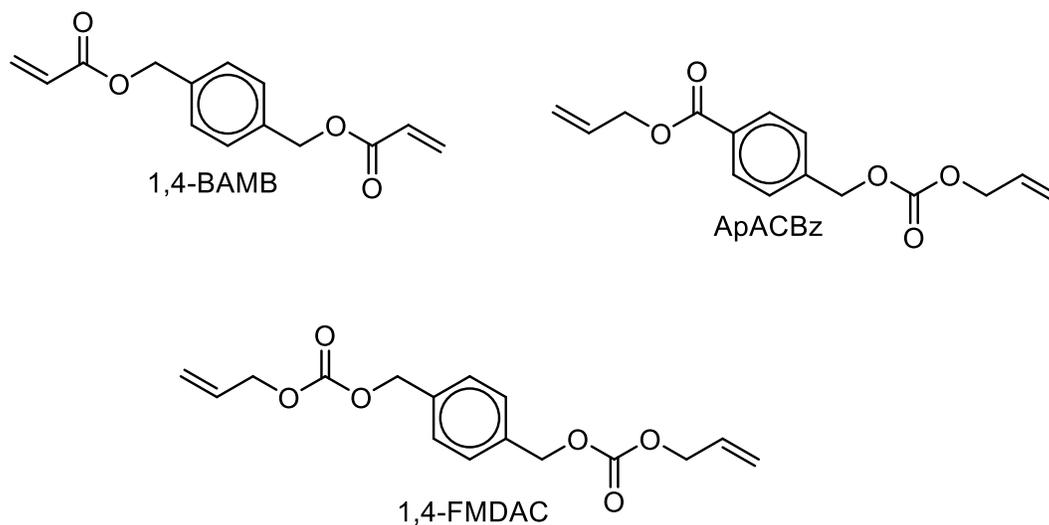


Figura 12. Estructura de los monómeros ApACBz, 1,4-FMDAC) y 1,4-BAMB.

JUSTIFICACIÓN

Los materiales poliméricos encuentran infinidad de aplicaciones en distintos ámbitos cotidianos. Dentro del ámbito de la medicina, las resinas acrílicas a base de metacrilato de metilo y las resinas compuestas a base de Bis-GMA, encuentran una aplicación importante en la odontología, de manera que estos materiales son ampliamente utilizados en la restauración o sustituciones completas de órganos dentarios. Estos materiales, a pesar de poseer excelentes propiedades mecánicas, aún presentan ciertos inconvenientes que limitan su uso. La necesidad de tener nuevos monómeros en una sola etapa de síntesis para obtener materiales poliméricos de uso dental con características y aplicaciones específicas, como baja contracción, baja sorción acuosa y solubilidad, alta conversión de dobles enlaces, promueve la síntesis de nuevos monómeros multifuncionales fotopolimerizables, con aplicaciones como agentes entrecruzantes y eluyentes del Bis-GMA para la formulación de resinas compuestas.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar nuevos monómeros alílicos y metacrílicos, para la formación de redes poliméricas con posibles aplicaciones en la formulación de resinas dentales compuestas.

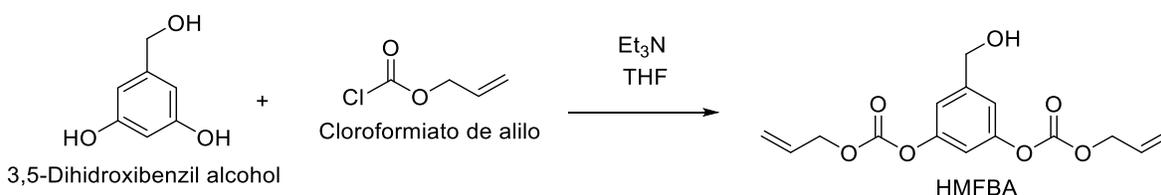
Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar nuevos monómeros alílicos y metacrílicos a partir del alcohol 3,5-dihidroxibenzílico.
- Caracterizar los monómeros sintetizados por medio de RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN de 2D y FT-IR.
- Evaluar los monómeros bifuncionales sintetizados como agentes entrecruzantes del metacrilato de metilo.
- Evaluar la estabilidad térmica de los copolímeros sintetizados.
- Formulación de resinas compuestas fotopolimerizables con los nuevos monómeros sintetizados.
- Evaluar conversión de dobles enlaces de las resinas formuladas.
- Evaluar la resistencia flexural, el módulo de flexión, la sorción acuosa y la solubilidad de las resinas formuladas.
- Evaluar la contracción volumétrica por el método de Arquímedes y tensión por contracción.
- Evaluar las propiedades mecánicas por medio de Análisis Mecánico Dinámico (DMA).

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis del monómero 3-hidroximetil-1,3-fenilenbis(alilcarbonato) (HMFBA)

En un matraz balón de 100 mL se colocó 0.5 g (3.57mmol) de alcohol 3,5-dihidroxibenzílico, usando como disolvente THF seco. El sistema se colocó en baño de hielo y se adicionaron simultáneamente 1.2 mL (11.43 mmol) de cloroformiato de alilo y 1.58 mL (11.28 mmol) de trietilamina, la mezcla de reacción permaneció en estas condiciones por una hora. Pasado este tiempo se aumentó la temperatura a 60 °C durante 5 horas con agitación constante. Al término del tiempo de reacción se obtuvo un subproducto en forma de precipitado color blanco y un líquido color naranja claro, posteriormente el sólido se separó por filtración. Una vez obtenida la fase líquida se evaporó el THF y se le agregaron 25 mL de diclorometano, al cual se le realizaron 3 extracciones con agua destilada. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, y posteriormente por decantación se separó la fase orgánica. Una vez evaporado el solvente, el monómero líquido se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla de solventes de diclorometano/acetato de etilo en proporción de 80/20 como fase móvil.



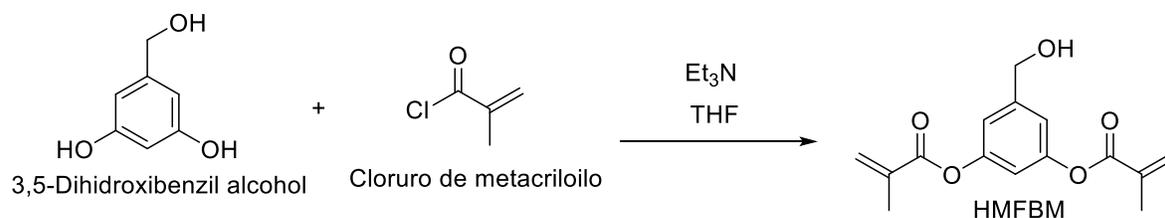
Esquema 3. Síntesis monómero HMFBA.

FTIR/ATR (cm⁻¹): 3396 (νOH), 1764 (νC=O), 1639 (νC=C), 1224 (νC-O).
RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): 7.12 (2H, d, *J*= 1.68 Hz, H2), 7.03 (1H, t, *J*= 2.08 Hz, H3), 6.01 (2H, ddt, *J*= 5.88, 10.44, 17.16 Hz, H5), 5.46 (2H, dd, *J*_{trans}= 1.32, 17.16 Hz, H6), 5.36 (2H, dd, *J*_{cis}= 1.12, 10.4 Hz, H7), 4.75 (4H, dt, *J*= 1.12, 5.89 Hz, H4),

4.69 (2H, d, $J= 5.24$ Hz, H1). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): 152.3 ($\text{C}=\text{O}$), 150.9 ($-\text{CH}-\text{O}-$), 143.4 ($-\text{C}-\text{CH}_2-$), 130.4 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 119.2 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 68.8 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$), 63.6 ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$).

3.2. Síntesis del monómero 5-hidroximetil-1,3-fenilenbis(metacrilato) (HMFBM)

En un matraz balón de 100 mL se colocó 0.5 g (3.57mmol) de alcohol 3,5-dihidroxibenzílico y 70 mL de etanol seco. Posteriormente se adicionaron gota a gota 0.87 mL (23.91 mmol) de cloruro de metacrilato y 1.1 mL (7.93 mmol) de trietilamina con agitación constante. La mezcla de reacción se mantuvo entre 5 y 6 °C durante una hora y posteriormente se mantuvo a 60 °C por tres horas. Transcurrido el tiempo de reacción se evaporó el etanol y se le agregaron 25 mL de diclorometano, al cual se le realizaron 3 extracciones con agua destilada. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y posteriormente por decantación se separó la fase orgánica. Una vez evaporado el solvente el producto líquido se purificó mediante cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla de diclorometano/acetato de etilo en proporción de 90/10 como fase móvil.



Esquema 4. Síntesis monómero HMFBM

FTIR/ATR (cm^{-1}): 3508 (νOH), 1734 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1602 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1137 ($\nu\text{C}-\text{O}$). **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): 7.02 (2H, d, $J= 0.72$ Hz, H2), 6.87 (1H, t, $J= 0.36$ Hz, H3), 6.32 (2H, d, $J= 0.32$ Hz, H5), 5.74 (2H, d, $J= 0.56$ Hz, H6), 4.67 (2H, s, H1), 2.03 (6H, s, H4). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): 165.5 ($\text{C}=\text{O}$), 151.3 ($-\text{CH}-\text{O}-$), 143.6 ($-\text{C}-\text{CH}_2-$), 135.5 ($-\text{C}=\text{CH}_2$), 127.6 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 117.0 ($\text{C}-\text{C}_{\text{aromático}}$), 114.4 ($\text{C}_{\text{aromático}}-\text{C}$), 69.2 ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$), 18.3 ($-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$).

3.3. Síntesis de polímeros

3.3.1. Evaluación de los monómeros HMFBA y HMFBM como agentes entrecruzantes del MMA

Una vez purificados y caracterizados los monómeros HMFBA y HMFBM, se llevó a cabo la homopolimerización y copolimerización con el MMA, mediante la técnica de polimerización en masa. En siete tubos de ensayo se colocaron diferentes porcentajes en peso del MMA y los nuevos monómeros sintetizados, utilizando 3% en peso de BPO como iniciador térmico, estos valores se observan en la tabla 1.

Tabla 1. Porcentajes en peso de los monómeros HMFBA, HMFBM y MMA.

MMA/monómero % peso	MMA (mg)	Monómero HMFBA (mg)	Monómero HMFBM (mg)
100/0	500	0	0
90/10	450	50	50
80/20	400	100	100
70/30	350	150	150
60/40	300	200	200
50/50	250	250	250
0/100	0	500	500

Posteriormente todos los tubos se colocaron bajo atmósfera de argón, para evitar la inhibición de la reacción de polimerización causada por el O₂. Finalmente, los tubos se colocaron en un baño termostático a 90° C durante una hora.

3.3.2. Extracción sol-gel de los homopolímeros y copolímeros

Los polímeros obtenidos en la sección anterior, se trituraron en un mortero de ágata, posteriormente se pesaron y se colocaron en viales con tapa, se les agregaron 5 mL de etanol y todas las muestras se mantuvieron con agitación constante por 48 horas. La parte soluble (sol) se separó de la parte sólida (gel) mediante decantación. Finalmente, el gel fue secado y pesado para calcular el

porcentaje de gel obtenido en cada una de las reacciones de polimerización mediante la siguiente ecuación:

$$\%Gel = \left(\frac{mg_{despu\acute{e}s\ de\ la\ extracci\acute{o}n}}{mg_{antes\ de\ la\ extracci\acute{o}n}} \right) \times 100 \dots (1)$$

3.4. Formulación del material compuesto

3.4.1. Silanización del relleno inorgánico

La silanización del relleno inorgánico (SiO₂) de tamaño micrométrico y nanométrico, se realizó de acuerdo al procedimiento reportado por Chen T.M, et. al. [59] En un matraz balón de una boca se coloraron 5 g de sílica de tamaño micrométrico (0.2-0.3 μm). Posteriormente se agregaron 100 mL de ciclohexano, 0.1 g de *n*-propilamina y 0.44 g de metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 min y posteriormente se calentó a 60 °C por 30 min más. Después, la mezcla de reacción se colocó en un rotavapor a vacío a una temperatura de 65 °C durante 15 min y posteriormente a 95 °C durante 1 h. El sólido obtenido se secó en una estufa de vacío por 18 h a una temperatura de 80 °C. Este procedimiento fue repetido para la silainzación de las partículas de tamaño nanométrico.

3.4.2 Formulación de material compuesto y obtención de probetas

En un vidrio de reloj se colocó el relleno silanizado y la matriz orgánica, la cual consistió en una mezcla de Bis-GMA y los monómeros HMFBA y HMFMB, en proporción 70/30 en peso respectivamente. Además, se le adicionó un sistema iniciador/acelerador utilizando el par canforquinona/E4DMAB, en proporciones de 2 y 4% en peso [60–62]. Posteriormente, todos los componentes se mezclaron hasta tener una mezcla homogénea de consistencia pastosa de fácil manipulación para la fabricación de probetas. De igual manera se realizó un grupo control, utilizando los monómeros Bis-GMA/TEGDMA bajo las mismas condiciones.

3.5. Valoración de propiedades

3.5.1. Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión

La resistencia flexural es el esfuerzo máximo soportado por una probeta justo antes de que se agriete o se rompa en un ensayo de flexión. La resistencia flexural de los materiales compuestos fue evaluada en base a lo establecido en el punto 7.11 de la Norma Internacional ISO-4049 [63]. El módulo de flexión se evaluó de acuerdo a la especificación no.27 ANSI/ADA.

Con el material compuesto fotopolimerizable de cada monómero previamente formulado, las probetas fueron conformadas colocando el material sin polimerizar en un molde de acero inoxidable con medidas 25 x 2 x 2 mm. Posteriormente fueron cubiertas con una tira de poliéster y un portaobjetos de 1 mm de espesor. Los materiales fueron irradiados por 10 segundos, con una intensidad de 460 mW/mm², tres veces de cada lado de la probeta. Una vez obtenidas las probetas se midieron sus dimensiones con una exactitud de 0.01 mm utilizando un calibrador digital. Las probetas se mantuvieron en agua destilada a 37 °C hasta el momento de realizar el ensayo de flexión a tres puntos en una máquina universal de ensayos mecánicos (Instron® 4465, Norwood, MA):

Las probetas fueron colocadas sobre dos soportes cilíndricos de 2 mm de diámetro, paralelos entre sí y a una distancia entre sus centros de 20 mm. Para el ensayo, se utilizó una celda de carga de 1 kN, con una velocidad del cabezal de 1 mm por minuto, utilizando para la captura de datos el programa Series IX (figura 13).

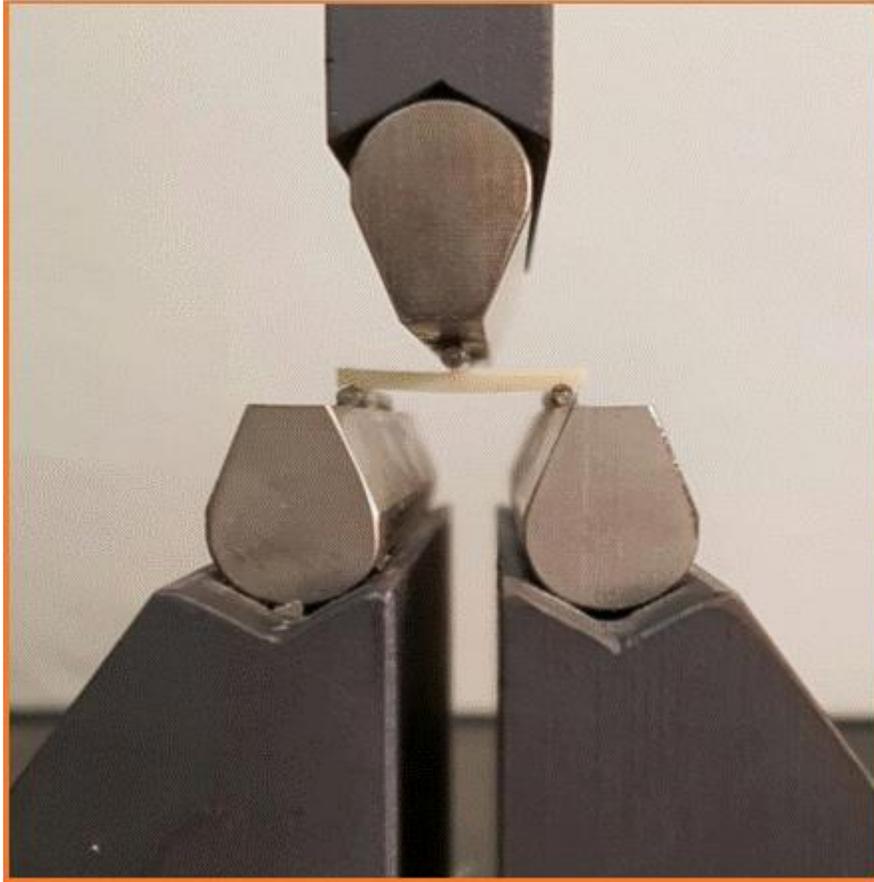


Figura 13. Ensayo de flexión de tres puntos.

La resistencia flexural fue calculada mediante la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \dots \dots \dots (2)$$

Donde:

σ = resistencia flexural (MPa),

F = fuerza al momento de la fractura (N),

l = distancia entre los soportes (mm),

b = ancho de las probetas (mm),

h = altura de las probetas (mm).

El módulo de flexión fue calculado con la siguiente fórmula:

$$E = \frac{F_1 l^3}{4bh^3d} \dots \dots \dots (3)$$

Donde:

E= módulo de flexión (MPa),

F₁= fuerza registrada donde la deformación deja de ser directamente proporcional a la fuerza registrada en el gráfico (N),

l= distancia entre los dos soportes,

b= ancho de la probeta (mm),

h= altura de la probeta (mm),

d= deflexión de la probeta (mm).

Fueron obtenidos un total de 3 valores de resistencia flexural y módulo de flexión para cada grupo evaluado. Dichos valores fueron evaluados mediante la prueba estadística ANOVA para observar diferencias entre los grupos.

3.5.2. Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión por Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

Las propiedades mecánicas de un material de restauración dental se ven influenciadas por la presencia de temperatura, resultando con el aumento de temperatura en una disminución en la rigidez del material y presentando un comportamiento viscoelástico. Las nuevas resinas formuladas fueron analizadas mediante Análisis Mecánico Dinámico (DMA), que es una técnica que estudia propiedades mecánicas de un material en función del tiempo, temperatura o frecuencia, mientras que el material es sometido a una deformación de manera cíclica.

Con el material previamente formulado con los nuevos monómeros HMFBA y HMFMB, se elaboraron las probetas en un molde de plástico con medidas 1 x 5 x 30 mm sobre un portaobjetos con 1 mm de espesor, Posteriormente las probetas fueron irradiadas 30 segundos por ambos lados. Una vez polimerizadas las

probetas se les realizó el análisis por DMA empleando una frecuencia de 1 Hz, 20 amplitudes y 30 °C, midiendo la propiedad mecánica de flexión.

3.5.3. Valoración del grado de conversión de dobles enlaces por FTIR mediante ATR

El estudio se llevó a cabo siguiendo el método que se reporta en la literatura [27]. Para medir el grado de conversión de dobles enlaces se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer modelo Frontier. Sobre la ventana de celda de diamante del equipo se colocó una pequeña muestra de resina compuesta, posteriormente se le colocó encima una lámina de celuloide y un portaobjetos para reducir la inhibición de polimerización por efecto del oxígeno presente en el aire. Antes de irradiar la muestra, se tomó un espectro de infrarrojo. Posteriormente la muestra de resina compuesta se irradió durante 30 segundos, pasado el tiempo de reacción, se procedió a tomar otro espectro de infrarrojo. El experimento se realizó tres veces para cada uno de los grupos evaluados.

En cada uno de los espectros se midió la altura de la banda de absorción del enlace $\nu\text{C}=\text{C}$ alifático en 1638 cm^{-1} y la altura de la banda de absorción del enlace $\nu\text{C}=\text{C}$ aromático ubicado en 1609 cm^{-1} . Esta última banda de absorción es usada como referencia interna, debido a que durante la reacción de polimerización no cambia la concentración de los dobles enlaces aromáticos y por lo tanto el porcentaje de absorbancia de dicha banda antes y después de la reacción de polimerización permanece constante. El porcentaje de conversión de dobles enlaces en el monómero se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Grado de conversión (\%)} = 100 \left(\frac{\left(\frac{A_{1638}}{A_{1609}} \right)_{\text{polímero}}}{\left(\frac{A_{1638}}{A_{1609}} \right)_{\text{monómero}}} \right) \dots \dots \dots (4)$$

Donde:

A_{1638} = altura máxima de la banda a 1638 cm^{-1} ,

A_{1609} = altura máxima de la banda a 1609 cm^{-1} ,

Polímero = material compuesto polimerizado,
Monómero = material compuesto sin polimerizar.

3.5.4. Valoración de conversión de dobles enlaces en tiempo real por FTIR con la método de transmitancia

El análisis se realizó por espectroscopía de absorción infrarroja utilizando un espectrofotómetro (ThermoScientific Nicolet 6700 FT-IR) acoplado a una lámpara de fotopolimerización (Bluephase®, Ivoclar Vivadent) con intensidad de 800 mW/cm². Entre dos hojas de polipropileno de 2 x 2 cm, se colocó una mezcla de los monómeros Bis-GMA/HMFBA y Bis-GMA/HMFBM con 2 y 4% en peso de los iniciadores canforquinona y E4DMAB respectivamente. Posteriormente las muestras fueron irradiadas por 120 segundos, mientras el espectrofotómetro adquiría un espectro de FT-IR cada segundo, con la finalidad de observar la disminución de la banda de ν C=C de doble enlace terminal durante la reacción de polimerización.

3.5.5. Valoración de la contracción por el principio de Arquímedes

La contracción volumétrica fue calculada midiendo la densidad de los diferentes materiales a través del principio de Arquímedes. Las medidas fueron realizadas usando una balanza analítica acoplada a un kit de determinación de densidad. Todas las mediciones fueron realizadas en una habitación libre de humedad y a temperatura estable. Se pesaron pequeñas esferas de resina compuesta de cada mezcla de los diferentes monómeros sintetizados y el Bis-GMA, así como una mezcla control preparada a base de Bis-GMA/TEGDMA. Las esferas de resina sin polimerizar se pesaron fuera y dentro de un solvente, de la manera más rápida posible para evitar que éste fluyera a través de la muestra del soporte de la balanza. También, se prepararon esferas que fueron fotopolimerizadas inmediatamente, y se registró el peso dentro y fuera del solvente.

Para la determinación de la densidad de las esferas se utilizó la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{m_{agua}}{m_{aire} - m_{agua}} (\rho_{agua} - \rho_{aire}) + \rho_{aire} \dots \dots \dots (5)$$

Donde:

ρ es la densidad del material,

m_{agua} es el peso en gramos de la muestra en agua,

m_{aire} es el peso en gramos de la muestra en aire,

ρ_{agua} es la densidad del agua a la temperatura de la medición (tabla),

ρ_{aire} es la densidad del aire (0.0012g/cm).

En base a los resultados se aplicó la ecuación siguiente para la determinación de la contracción:

$$\Delta V = \left(\frac{1}{\rho_{15 \text{ min}}} - \frac{1}{\rho_{sp}} \right) \frac{1}{\rho_{sp}} 100\% \dots \dots \dots (6)$$

Donde:

ΔV es el porcentaje de cambio del volumen (contracción),

$\rho_{15 \text{ min}}$ es la densidad de las muestras polimerizadas,

ρ_{sp} es la densidad de las muestras sin polimerizar.

3.5.4. Valoración de tensión de contracción por polimerización

Para este análisis se utilizó el equipo Polymerization Stress Tester de Proto-Tech, El equipo está diseñado para seguir en tiempo real el estrés producido por el material de restauración dental cuando es polimerizado en un molde. El equipo consta de dos prensas, en las cuales se les coloca un tubo de acrílico de 18 mm de largo. Una muestra del material previamente formulado con los nuevos monómeros, es colocado en uno de los tubos de acrílico y posteriormente se fotopolimerizó por la parte superior e inferior de los tubos de acrílico durante 200 segundos.

3.5.5. Valoración de la sorción acuosa y solubilidad

La sorción acuosa y solubilidad de los materiales compuestos elaborados fueron evaluadas con base a lo establecido en el punto 7.12 de la Norma Internacional ISO-4049 Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials. Siguiendo el mismo procedimiento descrito para la elaboración de las probetas utilizadas en las pruebas flexurales, se prepararon formulaciones para ser polimerizadas en un conformador de acero inoxidable con 15 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Una vez polimerizadas, las probetas fueron puestas en un soporte vertical separadas unas de otras dentro de un desecador para eliminar la humedad. Fueron pesadas y monitoreadas diariamente hasta que su masa fuera constante (± 0.01), esta masa fue registrada como m_1 . Después de obtener la masa, se midió el espesor y el diámetro de las probetas para obtener el volumen de cada una de ellas (V). Posteriormente, todas las probetas fueron sumergidas en agua destilada a 37 °C por una semana. Concluida la semana, las probetas fueron retiradas del agua, se pesaron y la masa obtenida se registró como m_2 . Para finalizar el proceso, las probetas fueron nuevamente introducidas en un desecador para lograr la eliminación del agua y se pesaron diariamente hasta que su masa se mantuviera constante. Esta masa se registró como m_3 .

La sorción acuosa fue calculada con la siguiente ecuación:

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V} \dots \dots \dots (7)$$

Donde:

W_{sp} = Valor de sorción acuosa en microgramos,

m_2 = masa del espécimen en microgramos después de la inmersión en agua por 7 días,

m_3 = masa del espécimen reacondicionado en microgramos,

V = volumen del espécimen en mm^3 .

La solubilidad en agua se midió empleando la siguiente ecuación:

$$W_{si} = \frac{m_1 - m_3}{V} \dots \dots \dots (8)$$

Donde:

W_{si} = solubilidad del espécimen en microgramos por milímetro cúbico,

m_1 = masa del espécimen en microgramos previo a la inmersión,

m_2 = masa del espécimen reacondicionado en microgramos,

V = volumen del espécimen en mm^3 .

3.5.6 Ensayo de citotoxicidad

Se cultivaron células de fibroblastos de ratón (L929) a una densidad de 2×10^4 células en placas de 96 pocillos que contenían un medio DMEM (Dulbeccos's Modified Eagle Medium culture) suplementado con 10% de L-glutamina, 10% de suero bovino fetal (FBS), penicilina 100 U / ml) y estreptomycin (100 U / ml). Las células se incubaron a 37°C bajo 95% de aire y 5% de CO_2 durante 24 h.

La relación de viabilidad celular se evaluó mediante el ensayo colorimétrico WST-1. Se prepararon muestras en forma de disco (5x1 mm). Dichos especímenes se colocaron en placas de 24 pocillos con 1 ml de DMEM y se almacenaron a 37°C a pH 7,2. Después de 24 h, se transfirieron 200 μl de cada espécimen a la placa de 96 pocillos que contenía las células precultivadas. La placa se incubó (37°C, 5% de CO_2) durante un período de 24 horas. Después de este periodo, se aspiró el medio y se aplicó la solución de WST-1. Los resultados se leyeron en un espectrofotómetro con una longitud de onda de 450 nm, donde los valores de absorbancia se consideraron como un indicador de viabilidad celular.

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este trabajo los resultados serán abordados de acuerdo al orden establecido en el desarrollo experimental. Primero las estructuras de los monómeros sintetizados (figura 14), las cuales fueron confirmadas mediante las técnicas de RMN ^1H , ^{13}C y dos dimensiones y espectroscopia de absorción FT-IR. Posteriormente la formulación de las resinas, valoración de propiedades mecánicas, conversión de dobles enlaces, contracción volumétrica, sorción acuosa y solubilidad.

Generalmente los monómeros comerciales o reportados en la literatura con aplicaciones en odontología, se obtienen en dos o más etapas de reacción. En este caso, los monómeros HMFBA y HMFMB fueron sintetizados en una ruta de síntesis de paso único, lo cual los hace fáciles de sintetizar y además, de mejorar los rendimientos de reacción. La síntesis de los monómeros HMFBA y HMFMB, se llevó a cabo mediante una reacción de sustitución nucleofílica acílica, con rendimientos del 87 y 98% respectivamente. En cuanto a sus características físicas ambos monómeros son líquidos transparentes y miscibles con el Bis-GMA y el MMA. Debido a su miscibilidad con el Bis-GMA y el MMA ambos monómeros fueron utilizados en la formulación de nuevas resinas dentales compuestas como eluyentes del Bis-GMA y como agentes entrecruzantes del MMA.

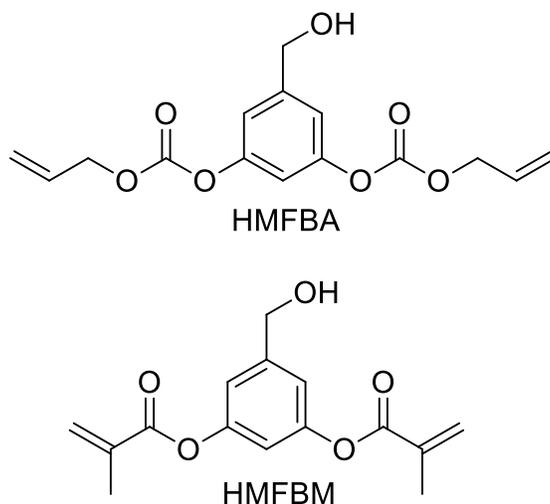


Figura 14. Estructura de los monómeros sintetizados.

4.1. Caracterización del monómero HMFBA

4.1.1. Espectro de FT-IR del monómero HMFBA

La figura 15 muestra el espectro de FT-IR del monómero HMFBA. La principal evidencia de la formación de este monómero son las bandas de absorción de modo de vibración de elongación $\nu_{\text{C=O}}$ del grupo éster en 1764 cm^{-1} y la banda en 1224 cm^{-1} debida a la elongación del enlace $\nu_{\text{C-O}}$ formados al llevar a cabo la reacción de sustitución nucleofílica acílica. La banda de absorción en 3396 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración de elongación del grupo OH, muestra que un grupo OH queda sin reaccionar en el monómero. La banda de absorción localizada en el número de onda de 1639 cm^{-1} se asignó a la elongación del enlace $\nu_{\text{C=C}}$ de los grupos alquenos, la cual no está presente en el espectro de FT-IR de la materia prima del alcohol 3,5-dihidroxibenzílico.

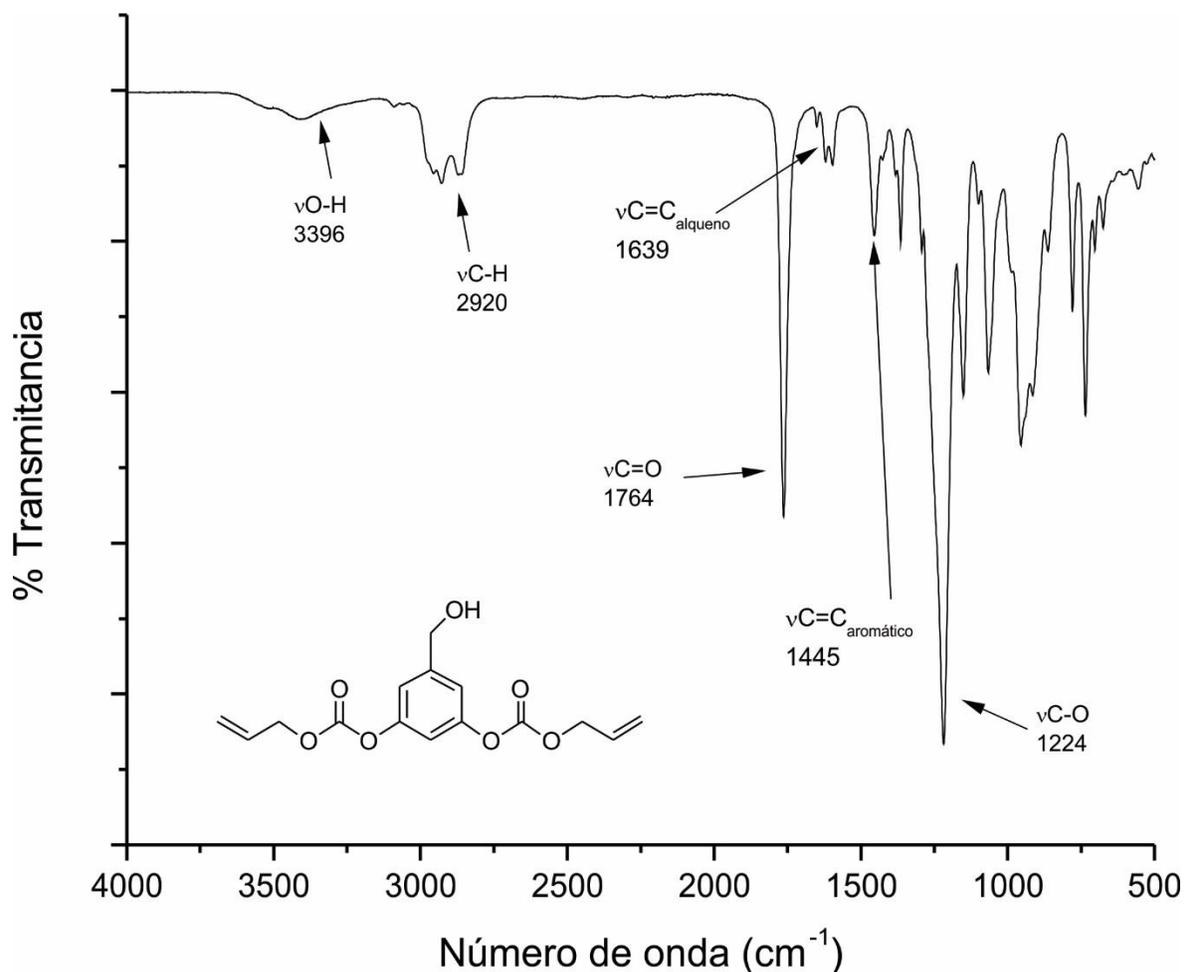


Figura 15. Espectro de FT-IR del monómero HMFBA.

4.1.2. Espectro de RMN ^1H del monómero HMFBA

En la Figura 16 se muestra el espectro de RMN de ^1H del monómero HMFBA en la región de 7.2 a 4.6 ppm. En dicho espectro se observan un total de siete señales que integran para quince protones, las cuales coinciden con el número de protones de la estructura propuesta. La señal doble que se observa en 7.12 ppm ($J= 1.68$ Hz) corresponde a los dos protones (H2) en posición *orto* del anillo aromático. La señal triple en 7.03 ppm ($J= 2.08$ Hz) integra para un protón (H3) que se atribuyó al hidrógeno en posición *para* del anillo aromático. Por su parte la señal doble de doble de triples en 6.01 ppm ($J= 5.88, 10.44, 17.16$ Hz) integra para dos protones (H5) que corresponden a los protones del metino unidos al doble enlace. Como evidencia de la presencia de dobles enlaces, la señal doble de dobles en

5.46 ppm ($J_{trans}= 17.16$ Hz) integra para dos protones (H6) en posición *trans* con respecto a H5, por otra parte, la señal doble de dobles en 5.36 ppm ($J_{cis}= 10.4$ Hz) integra para dos protones (H7) en posición *cis* con respecto a H5. También se observa una señal doble de triples en 4.75 ppm ($J= 1.12, 5.89$ Hz) que integra para cuatro protones (H4) del metileno unido al grupo carbonato. Finalmente, la señal doble en 4.69 ppm ($J= 5.24$ Hz) integra para dos protones (H1) del metileno unido al anillo aromático.

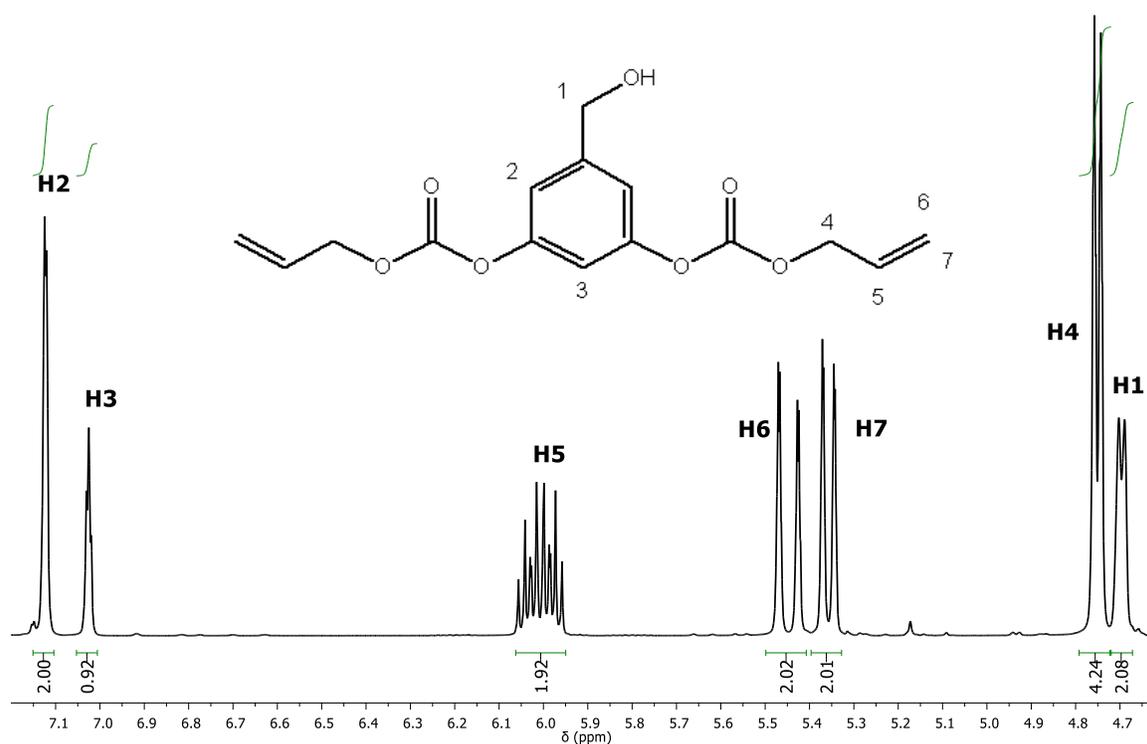


Figura 16. Espectro de RMN ¹H del monómero HMFBA.

4.1.3. Espectro de RMN ¹³C del monómero HMFBA

En la Figura 17 se muestra el espectro de RMN de ¹³C del monómero HMFBA. Hay un total de nueve señales que coinciden con los diferentes tipos de carbonos de la estructura propuesta. Las señales se encuentran en el intervalo de 155 a 60 ppm. La señal observada en 152.3 ppm corresponde al carbono del grupo carbonilo (C=O) siendo esta la primera evidencia de la formación del monómero HMFBA. Por su parte, la señal en 150.9 ppm pertenece al carbono de anillo aromático unido al nuevo grupo carbonato formado (CH-O-). Además, la señal en

143.4 ppm se asignó al carbono del anillo aromático que tiene unido al metileno (-C-CH₂-). Las señales en 130.4 y 119.2 ppm se asignaron respectivamente, a los carbonos del metino y del metileno del doble enlace terminal del grupo alílico dentro de la estructura del monómero (-CH=CH₂) y (CH=CH₂). Finalmente, las señales observadas en 68.8 y 63.6 ppm pertenecen a los carbonos de los metilenos. El metileno entre el grupo carbonato y el doble enlace terminal, y el metileno entre el anillo aromático y el grupo OH, respectivamente (-O-CH₂-CH) y (-C-CH₂-OH). Para la correcta asignación de ¹H y ¹³C, se realizaron los experimentos de dos dimensiones COSY, HSQC Y HMBC. (ANEXO 1)

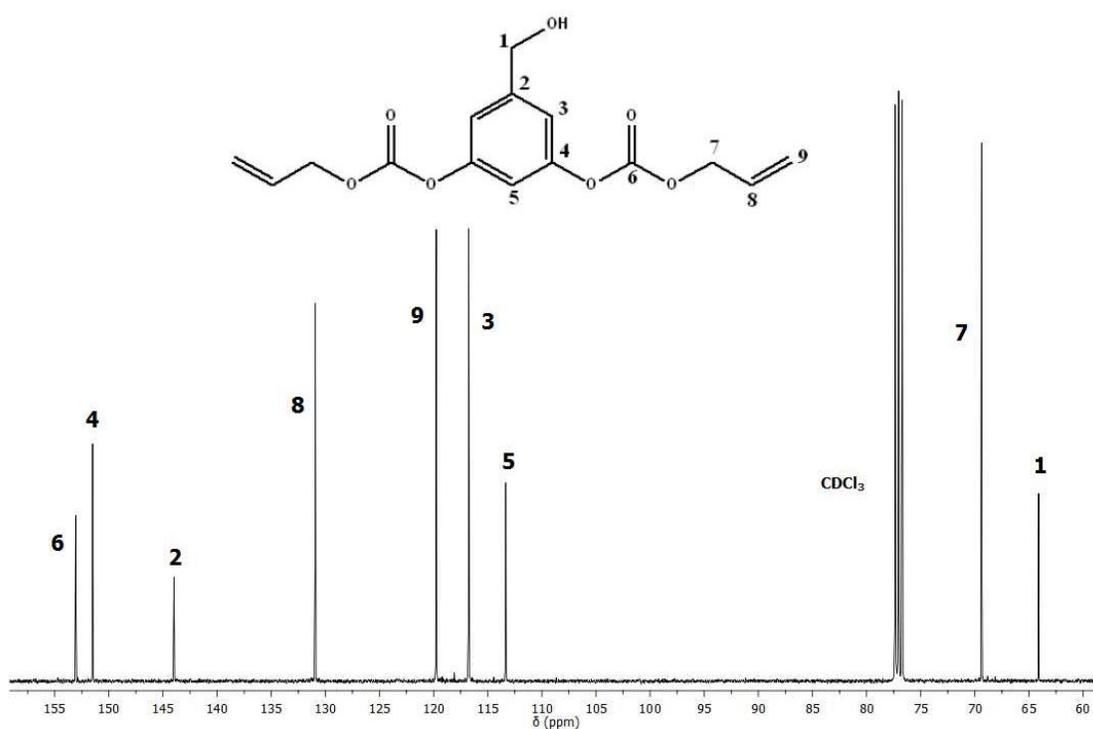


Figura 17. Espectro de RMN ¹³C del monómero HMFBA.

4.2. Caracterización del monómero HMFBM

4.2.1. Espectro de FT-IR del monómero HMFBM

La figura 18 muestra el espectro de FT-IR del monómero HMFBM. Las evidencias más importantes de la formación del monómero HMFBM por esta

técnica, son las bandas de absorción de modo de vibración de elongación pertenecientes al grupo éster; en 1734 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de elongación del grupo $\nu\text{C=O}$ y 1137 cm^{-1} la banda de absorción debido al modo de vibración $\nu\text{C-O}$. Además, la banda de modo de vibración de elongación νOH en 3508 cm^{-1} , indica que la sustitución nucleófila acílica, solo se da en dos de los tres centros reactivos disponibles. Finalmente, la banda de vibración de elongación en 1643 cm^{-1} fue asignada a la elongación del enlace $\nu\text{C=C}$ de los grupos alquenos terminales del grupo metacrílicos.

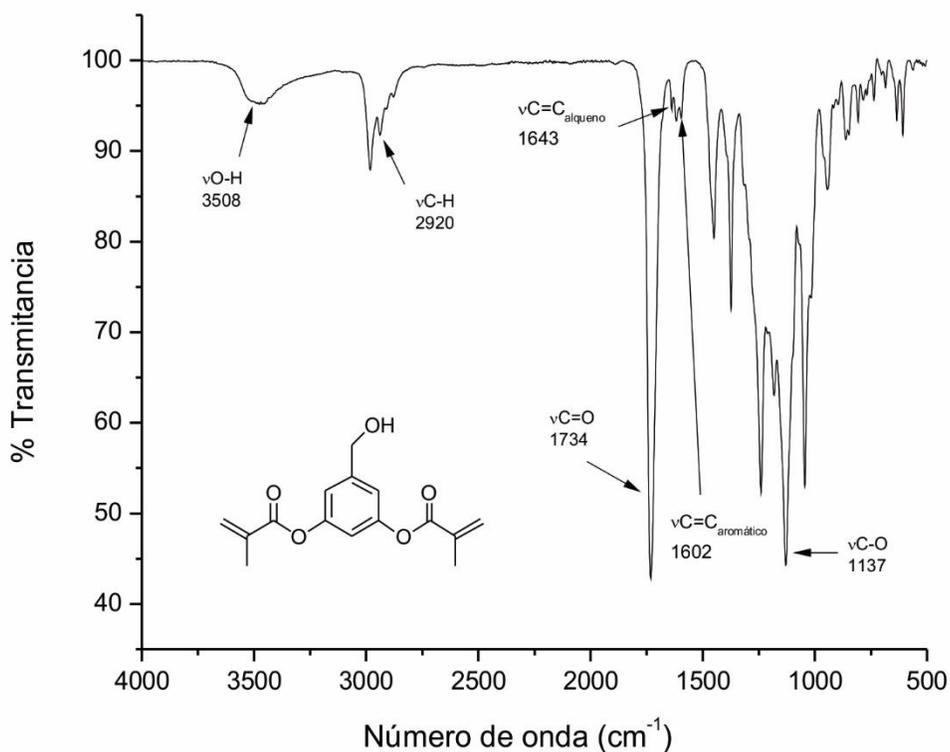


Figura 18. Espectro de FT-IR del monómero HMFBM.

4.2.2. Espectro de RMN ^1H del monómero HMFBM

En la figura 19 se muestra el espectro de RMN de ^1H del monómero HMFBM en la región de 7.2 a 2.0 ppm. En dicho espectro se observan un total de seis señales que integran para quince protones, las cuales coinciden con el número de

protones de la estructura propuesta. La señal doble en 7.02 ppm ($J = 0.72$ Hz) corresponde a los dos protones (H2) en posición orto del anillo aromático. Además, en 6.87 ppm ($J = 0.36$ Hz) se observa una señal triple que corresponde al protón (H3) en posición para del anillo aromático. La señal doble en 6.32 ppm ($J_{trans} = 0.32$ Hz) se atribuye a los dos protones (H5) en posición trans con respecto al metilo del grupo metacrílico. Además, la señal doble en 5.74 ppm ($J_{cis} = 0.56$ Hz) fue asignada a los dos protones (H6) en posición cis con respecto al metilo del grupo metacrílico, También se observa una señal simple en 4.67 ppm que integra para dos protones (H1) del metileno al anillo aromático. Finalmente, la señal doble en 2.03 ppm integra para seis protones (H4) del metilo del grupo metacrílico.

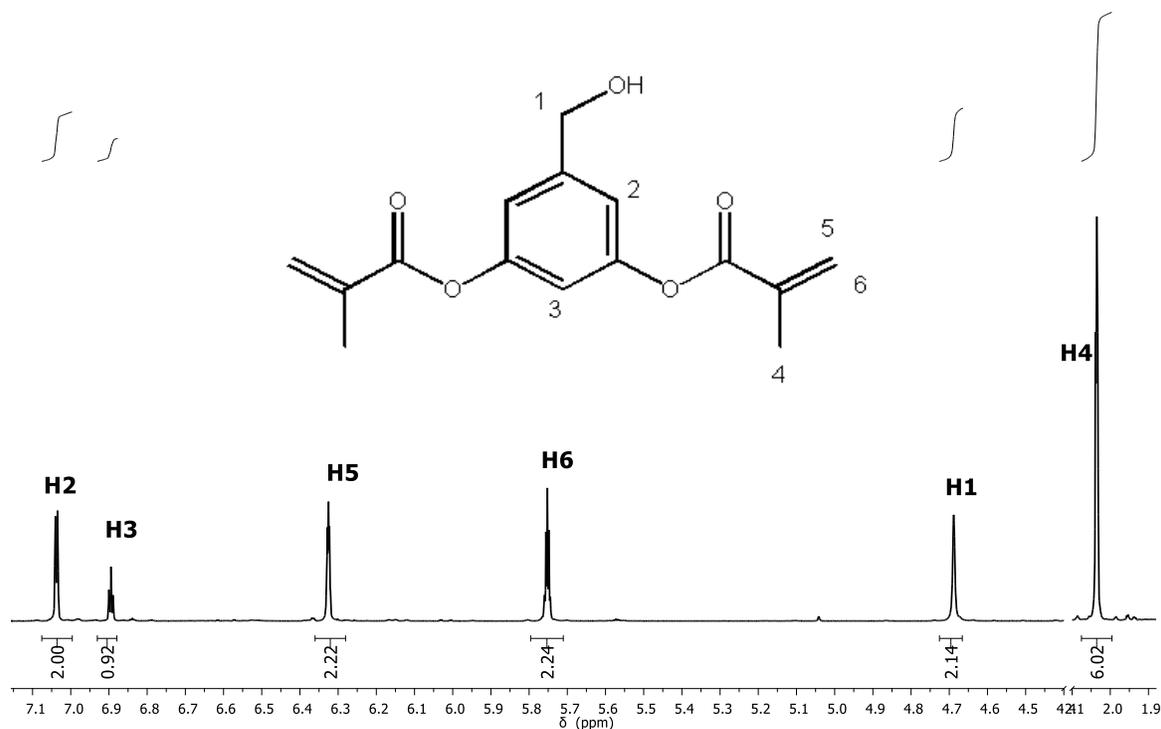


Figura 19. Espectro de RMN ^1H del monómero HMFMB.

4.2.3. Espectro de RMN ^{13}C del monómero HMFMB

En la Figura 20 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del monómero HMFMB. Hay un total de nueve señales que coinciden con los diferentes tipos de carbonos de la estructura propuesta. Las señales se encuentran en el intervalo de 170 a 15 ppm. La señal observada en 165.5 ppm corresponde al carbono del grupo carbonilo

($\underline{C}=\text{O}$) siendo la primera evidencia de la formación del monómero HMF \underline{B} M. Por su parte, la señal en 151.3 ppm pertenece al carbono del anillo aromático unido al nuevo grupo carbonato formado ($-\underline{C}\text{H}-\text{O}-$). Además, la señal en 143.6 ppm se asignó al carbono del anillo aromático que tiene unido al metileno ($-\text{C}-\underline{C}\text{H}_2-$). Las señales en 135.5 y 127.6 ppm se asignaron respectivamente, al carbono cuaternario y del metileno del doble enlace terminal del grupo metacrílico dentro de la estructura del monómero ($-\underline{C}=\text{CH}_2$) y ($\text{C}=\underline{C}\text{H}_2$). Las señales observadas en 117.0 y 114.4 ppm pertenecen a los carbonos 3 y 5 del anillo aromático. Además, la señal observada en 69.2 ppm pertenece al carbono del metileno entre el anillo aromático y el grupo OH, respectivamente ($-\text{C}-\underline{C}\text{H}_2-\text{OH}$). Finalmente, la señal observada 18.3 ppm pertenece, al metilo del grupo metacrílico ($-\text{O}-\text{C}-\underline{C}\text{H}_3$).

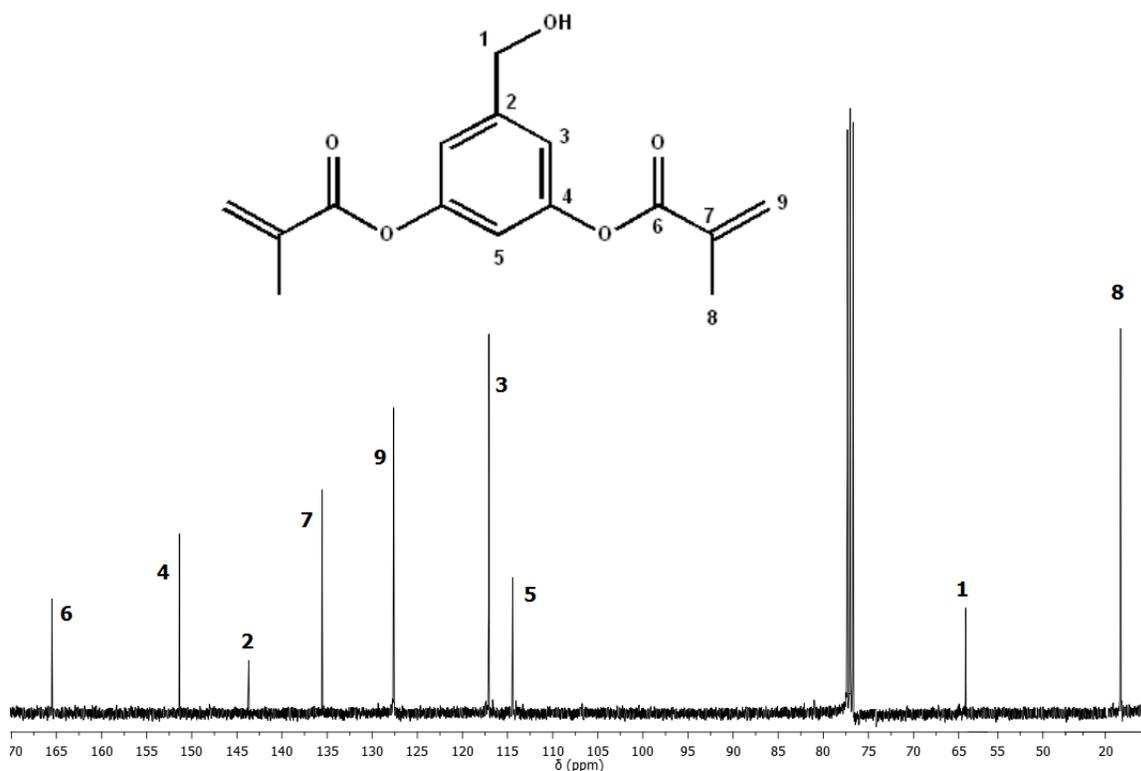


Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C del monómero HMF \underline{B} M.

4.3. Evaluación de los monómeros HMFBA y HMFMB como agentes entrecruzantes del MMA

Como se describió en la sección de desarrollo experimental, los monómeros HMFBA y HMFMB, fueron copolimerizados con el MMA, con la finalidad de evaluar su efectividad como agentes entrecruzantes del MMA. Al término de la reacción de copolimerización todos los copolímeros obtenidos fueron sólidos incoloros. Los resultados obtenidos de las extracciones sol-gel de los copolímeros se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje en gel de los homopolímeros y copolímeros sintetizados.

MMA/monómero	% Gel MMA/ HMFBA	% Gel MMA/HMFMB
100/0	89	89
90/10	91	98
80/20	93	98
70/30	95	93
60/40	70	74
50/50	65	70
0/100	-	42

En el caso de los copolímeros del MMA con el monómero HMFBA, se puede observar que al aumentar la concentración en peso del HMFBA aumenta el porcentaje en gel hasta un máximo del 95 % con la proporción 70/30 en peso del MMA/HMFBA. Por encima de esta concentración de HMFBA, puede observarse una disminución en el porcentaje en gel de los copolímeros. Este comportamiento puede ser explicado debido a que al ser un monómero de tipo alílico, el compuesto HMFBA es menos reactivo que el MMA, lo que limita su capacidad de reticular adecuadamente. Por este motivo el monómero HMFBA es un agente entrecruzante del MMA únicamente cuando es utilizado a bajas concentraciones (<30%).

En el caso de los copolímeros obtenidos con el monómero HMFMBM ocurre una tendencia semejante al anterior, teniendo como diferencia principal que el máximo porcentaje en gel fue del 98 % desde la proporción 90/10 de MMA/HMFBA. Los resultados muestran que el monómero HMFMBM es un agente entrecruzante eficaz del MMA a bajas concentraciones. Como se ha reportado, al incrementar el porcentaje del agente entrecruzante durante la síntesis de redes poliméricas la solubilidad disminuye y la temperatura de transición vítrea y de reblandecimiento aumenta en polímeros, lo cual coincide con los copolímeros sintetizados. Además los copolímeros sintetizados con ambos monómeros muestran baja solubilidad en solventes como diclorometano o acetona, donde los monómeros líquidos eran solubles antes de ser polimerizados.

4.4. Análisis por espectroscopia de FT-IR de los homopolímeros de los monómeros HMFBA y HMFMBM y los copolímeros con el MMA

En la figura 21 se presenta el espectro de FT-IR de los copolímeros con un tiempo de polimerización de una hora a 90° C. La estructura de un copolímero está constituida por dos o más monómeros diferentes. La principal evidencia de la copolimerización de los monómeros HMFBA y HMFMBM con el MMA, es la ausencia de las señales del modo de vibración $\nu_{C=C}$ del alqueno en números de onda entre 1635 a 1650 cm^{-1} , debido a que la reacción de polimerización se lleva a cabo mediante la ruptura homolítica de los dobles enlaces $C=C$ de los dos grupos alílicos y metacrílicos de los monómeros HMFBA y HMFMBM respectivamente. En los espectros de FT-IR de los copolímeros, se observa la presencia de la banda en 1782 cm^{-1} del modo de vibración de elongación del carbonilo de carbonato ($\nu_{C=O}$), la cual aumenta en su intensidad con el incremento de la proporción de los monómeros HMFBA y HMFMBM con el monómero de MMA en la reacción de copolimerización. La reacción de polimerización se lleva a cabo vía radicales libres, donde la unidad repetitiva en el polímero tiene la misma estructura que el monómero precursor, conservando así las mismas señales de los grupos funcionales presentes en el espectro IR del monómero HMFBA. Finalmente, debido

al aumento del peso molecular, las bandas de absorción son anchas, lo cual es característico de los materiales poliméricos. En el espectro del homopolímero del MMA se conservan las señales del monómero precursor. Algunas de las señales características del poli(MMA) son la banda de absorción en número de onda de 1738 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración $\nu\text{C=O}$ del grupo carbonilo del éster, las señales en el intervalo de número de onda de 3200 a 2750 cm^{-1} asignadas a los modos de vibración de elongación del $\nu\text{C-H}$ de los grupos metino y metileno de la cadena principal del homopolímero.

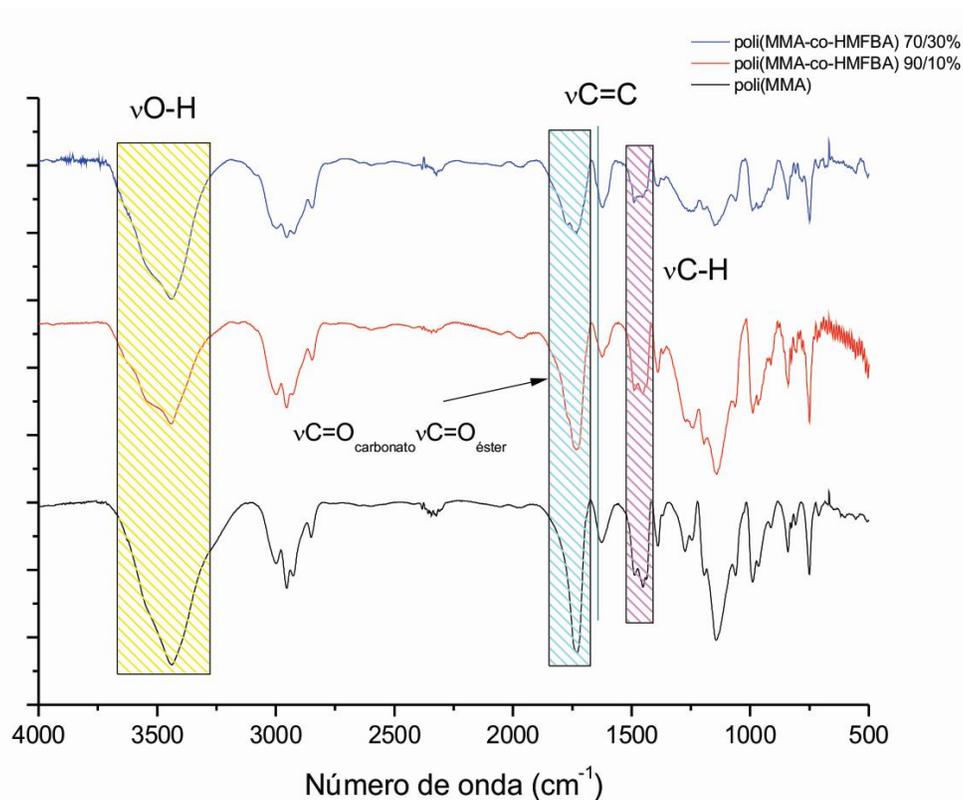


Figura 21. Espectro de FT-IR del poli(MMA) y los copolímeros poli(MMA-co-HMFBA) en diferentes proporciones.

4.5. Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de todos los polímeros y copolímeros sintetizados fue determinada mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA). La figura 22 muestra los termogramas del homopolímero del MMA y de los copolímeros del

MMA con HMFBA y la figura 23 muestra los termogramas de los copolímeros del MMA con el monómero HMFBA.

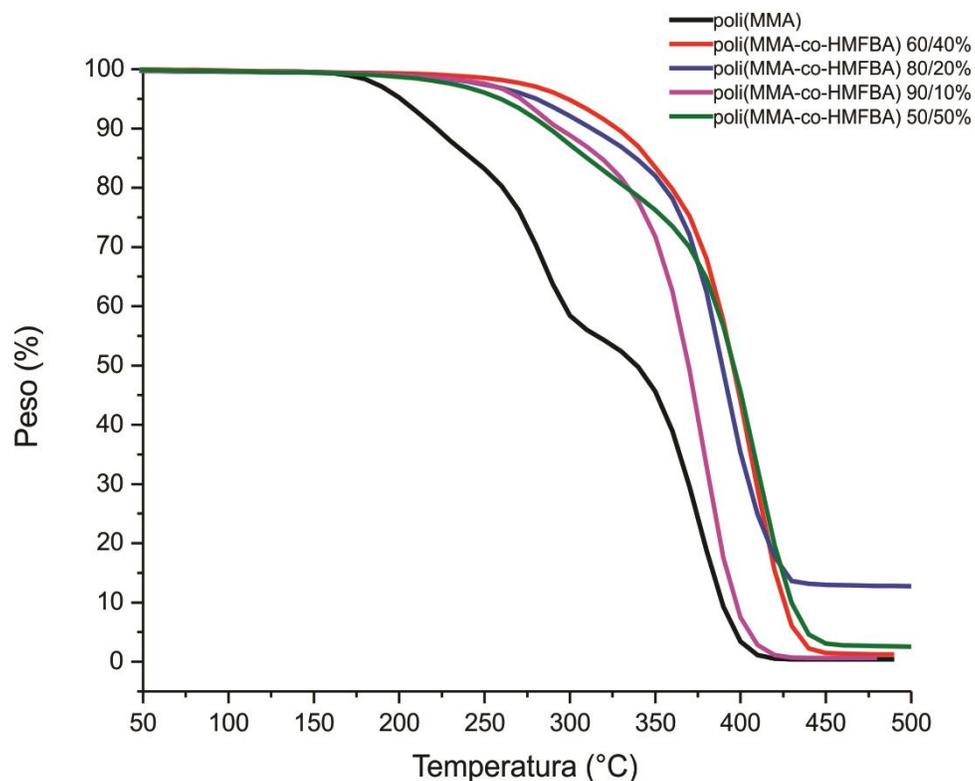


Figura 22. Termograma del poli(MMA) y los copolímeros poli(MMA-co-HMFBA) en diferentes proporciones.

El comportamiento térmico del poli(MMA) ya se ha estudiado y está reportado que presenta tres etapas de degradación (figura 22). La primera etapa de degradación a 160°C corresponde a la ruptura de los enlaces C-H contenidos a lo largo de toda la cadena polimérica, los cuales requieren menor energía para que ocurra su ruptura. La siguiente etapa de degradación, que ocurre a 290 °C, corresponde a la ruptura de los enlaces vinílicos terminales (-CH=CH₂) que no reaccionaron durante la polimerización. Finalmente, la última etapa de degradación sucede a 370 °C y corresponde a la ruptura aleatoria de enlaces en la cadena principal del polímero [64, 65]. El homopolímero proveniente del monómero HMFBA presenta estabilidad térmica hasta 250 °C y su degradación se lleva a cabo en una sola etapa. La mayor estabilidad térmica de este homopolímero con

respecto al PMMA, se debe a que es entrecruzado y además de que presenta anillos aromáticos en su estructura.

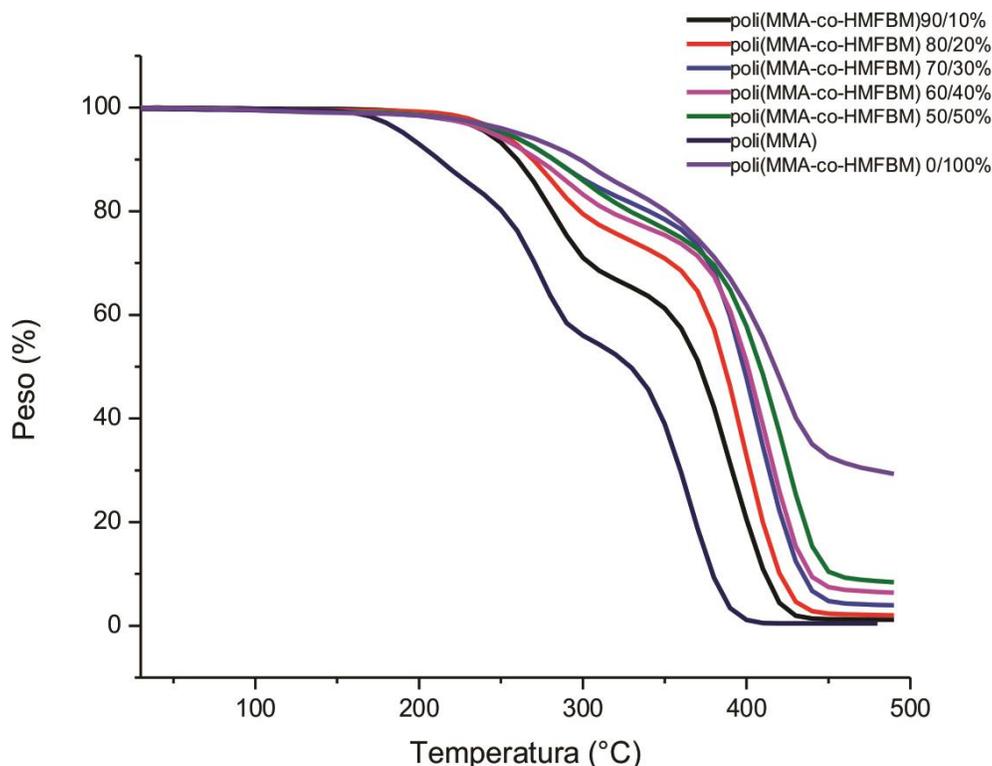


Figura 23. Termograma del poli(MMA) y los copolímeros poli(MMA-co-HMFBA) en diferentes proporciones.

En el caso de los copolímeros obtenidos con el MMA, utilizando el monómero HMFBA como co-monómero, presentan una sola etapa de degradación a 270 °C. Esto se debe a que el monómero HMFBA actúa como agente entrecruzante del MMA y el copolímero obtenido tiene una mejor estabilidad dimensional en su estructura y por lo tanto incrementa su estabilidad térmica en 110 °C, con respecto al homopolímero del MMA. El aumento en la estabilidad térmica del PMMA utilizando el monómero HMFBA como agente entrecruzante depende de la concentración del mismo, lo cual también se observa en los termogramas de la figura 22. Al incrementar la concentración de HMFBA en la reacción de copolimerización aumenta la estabilidad térmica, conservando este comportamiento hasta la relación de concentración de 50:50.

En el caso de los copolímeros sintetizados con el monómero HMFMBM, no todos presentan una sola etapa de descomposición, pero si presentan un aumento en la estabilidad térmica de 80 °C con respecto al PMMA. Los estudios por TGA muestran que los monómeros HMFBA y HMFMBM entrecruzan al poli(MMA), formando redes tridimensionales poliméricas cuya fuerza de unión es mayor a la del homopolímero del MMA. Esto se debe a la formación de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas o entre una misma cadena polimérica, y por lo tanto, la cantidad de energía necesaria para degradar al polímero es mayor. En ambos casos también la presencia de los anillos aromáticos en las estructuras de ambos monómeros aumenta la estabilidad térmica ya que este tipo de grupos son más rígidos y favorecen la formación de compuestos térmicamente estables.

4.6. Evaluación de los monómeros en la formulación de resinas dentales

4.6.1. Pruebas flexurales

Como se mencionó en el desarrollo experimental, se formularon 3 resinas compuestas, dos de ellas experimentales usando Bis-GMA y los nuevos monómeros sintetizados (HMFBA y HMFMBM) como eluyentes, además de una resina de control formulada con Bis-GMA/TEGDMA. Las medias aritméticas de los valores de resistencia flexural se observan en la tabla 3. Los valores obtenidos de resistencia flexural de las resinas compuestas formuladas con los nuevos monómeros sintetizados, a diferencia del control, son menores.

Tabla 3. Valores de resistencia flexural (MPa) y módulo elástico (MPa) de las resinas formuladas con los monómeros HMFBA y HMFMBM y control.

Formulación	Resistencia flexural (MPa)	Módulo elástico (MPa)
Bis-GMA/TEGDMA	60.54 (10.46) ^a	6358.20 (577.47) ^a
Bis-GMA/HMFBA	59.28 (5.88) ^a	4550.67 (1046.09) ^b
Bis-GMA/HMFMBM	49.49 (5.60) ^a	4349.17 (625.49) ^b

Letras superíndice iguales en cada columna, indican que no existen diferencias estadísticamente significativas.

Las resinas formuladas con el monómero HMFBA, tienen resistencia flexural muy cercana a la resina de control. La pequeña diferencia se puede atribuir a la autoinhibición que tiene el grupo alílico al llevar a cabo la ruptura homolítica en la reacción de polimerización. Lo mismo es observado cuando se comparan los valores del módulo elástico, los cuales también son cercanos a los del control, esto demuestra que el monómero HMFBA tiene potencial aplicación en resinas dentales, ya que las propiedades mecánicas no muestran diferencias significativas. En cuanto a los valores obtenidos del módulo elástico, las dos formulaciones con los monómeros experimentales (HMFBA y HMFBM), muestran valores menores a la resina de control.

Uno de los principales problemas de las resinas dentales con un módulo elástico elevado, es que la resina tiende a deformarse plásticamente y provocar problemas de filtración de bacterias, hipersensibilidad y formación de caries secundarias. Este proceso de deformación puede ocurrir sin una presencia evidente de fractura en el material, lo que aumenta la probabilidad de producir un proceso infeccioso dentro de la cavidad dental. Las resinas dentales con un módulo elástico reducido tienden a llegar fácilmente al punto de fractura, lo que obliga a un reemplazo de la restauración antes de que se produzca el proceso infeccioso. De igual forma, materiales con bajo módulo elástico permiten una mejor distribución del estrés por contracción de polimerización, permitiendo que las restauraciones se adapten mejor a la cavidad dental.

4.6.2. Pruebas flexurales por Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

El estudio de las propiedades viscoelásticas de los materiales compuestos, es imprescindible para saber si el polímero es lo suficientemente resistente o tenaz para una aplicación en particular. En los biopolímeros, la temperatura y el tiempo representan un papel fundamental que influyen de manera notable en sus propiedades mecánicas.

La figura 24 muestra el módulo elástico de las resinas formuladas. A 30°C el valor del módulo elástico para la resina de control es de 6216 MPa y para las resinas

formuladas con los monómeros HMBFA y HMFMB son de 6061 y 4717 MPa respectivamente, corroborando los resultados de la sección anterior. Además, se observa que el módulo elástico para las tres formulaciones disminuye significativamente con el aumento de la temperatura.

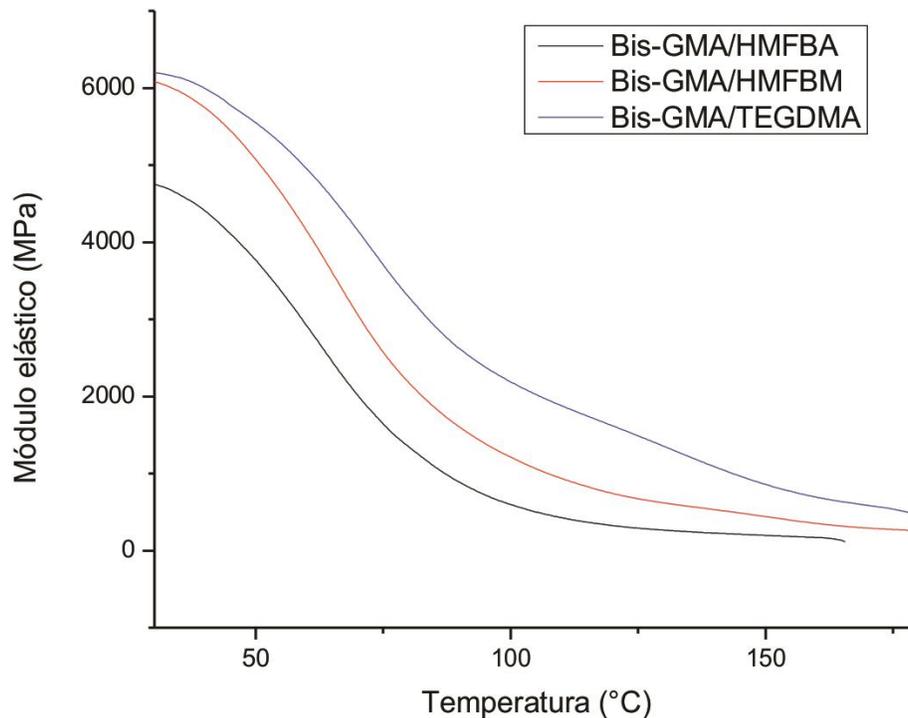


Figura 24. Módulo elástico de las formulaciones con los monómeros HMFBA y HMFMB.

Con los datos de la figura anterior se realizó el cálculo de la primera derivada del módulo elástico, para obtener la temperatura de transición vítrea (T_g) de las resinas formuladas. En la figura 25 se observa que la T_g de la resina de Bis-GMA/TEGDMA es de 105.4 °C, lo que concuerda con lo que se reporta en la literatura [67]. Para el caso de las resinas formuladas con los monómeros HMBFA y HMFMB sus T_g son de 95.1 y 99.4 °C respectivamente. De acuerdo con las temperaturas de transición vítrea registradas, las resinas compuestas experimentales al igual que la de control se encuentran por debajo de su T_g y por lo tanto no son flexibles a temperatura ambiente, lo cual garantiza un buen desempeño mecánico a la temperatura corporal.

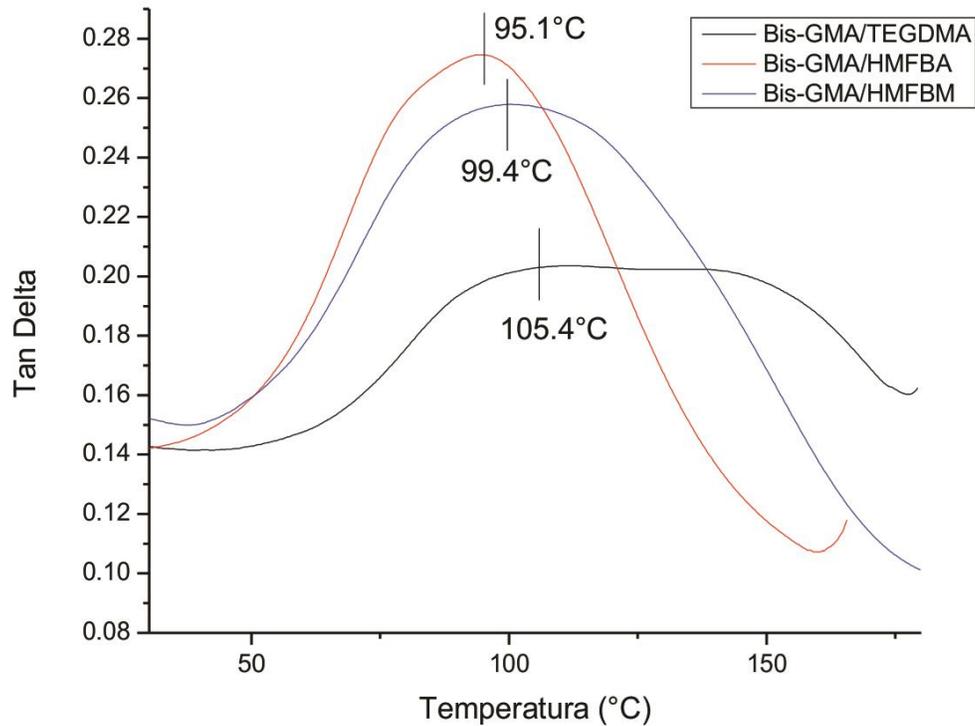


Figura 25. Primera derivada del módulo elástico para la obtención de la T_g.

4.6.3. Conversión de dobles enlaces por FT-IR mediante ATR

La conversión de dobles enlaces de las dos formulaciones con los monómeros HMFBA y HMFBM muestra valores superiores a la resina control al ser irradiadas por 30 segundos. Esta técnica, como se comentó en la sección experimental, se realizó con la formulación que incluye relleno inorgánico. En la tabla 4 se observa que la formulación con el monómero HMFBA presentó un 25 % más de conversión de dobles enlaces, mientras que el monómero HMFBM presentó un 8% menos con respecto a la formulación de control de Bis-GMA-TEGDMA.

Tabla 4. Conversión de dobles enlaces por FT-IR mediante ATR.

Formulación	% Conversión de dobles enlaces
Control	63
HMFBA	88
HMFBM	55

El monómero HMFBA a pesar de ser más estable que los monómeros HMFMB, presenta mayor conversión de dobles enlaces que la resina control debido a la flexibilidad de su estructura y a la alta miscibilidad con el Bis-GMA, lo que propicia la obtención de copolímeros con mayor grado de entrecruzamiento; esta característica de permite conversiones cercanas a 100% con este tipo de monómeros, como se ha reportado anteriormente. Por otro lado, a pesar de que se conoce que los monómeros metacrílicos son sumamente reactivos, el monómero HMFMB presentó un grado de conversión de dobles enlaces inferior a los obtenidos por el monómero HMFBA. Este comportamiento puede deberse al impedimento estérico y a la menor flexibilidad causada por los grupos metilo en el monómero. Esto concuerda con los resultados obtenidos y con la literatura que reporta que a mayor número de dobles enlaces, aumenta el porcentaje de conversión de los mismos.

4.6.4. Conversión de dobles enlaces en tiempo real por FT-IR con el método de transmitancia

Se llevó a cabo la copolimerización del Bis-GMA con los monómeros eluyentes TEGDMA, HMFBA y HMFMB en tiempo real de la reacción de polimerización. Aquí es importante recordar que el experimento se llevó a cabo sin relleno inorgánico para que la radiación infrarroja pase a través de la mezcla de monómeros. La figura 26 muestra el porcentaje de conversión de dobles enlaces como función del tiempo de polimerización de las mezclas estudiadas.

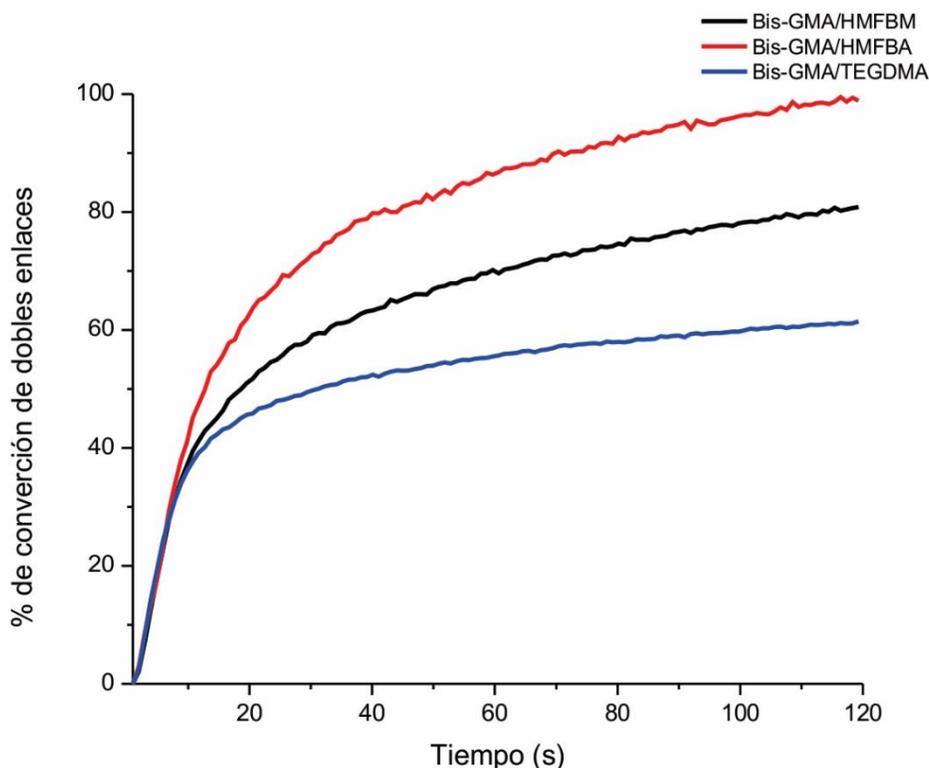


Figura 26. Conversión de dobles enlaces en tiempo real.

Tabla 5. Porcentaje máximo de conversión de dobles enlaces calculado en tiempo real.

Formulación	% de conversión de dobles enlaces
<i>Bis-GMA/TEGDMA</i>	60
<i>Bis-GMA/HMFBA</i>	98
<i>Bis-GMA/HMFBM</i>	80

En la copolimerización de Bis-GMA/TEGDMA se obtuvo un porcentaje de conversión de dobles enlaces del 60%. En las copolimerización realizada con el Bis-GMA y los monómeros HMFBFA y HMFBM respectivamente, se obtuvieron porcentajes de conversión del 98 y 80% respectivamente, aumentado un 38 y 20% la conversión de dobles enlaces en comparación con la formulación de control (tabla 5). Estos resultados comparados con la técnica de conversión de dobles enlaces por FT-IR usando reflectancia difusa presentan mayores porcentajes de conversiones de dobles enlaces, debido a la ausencia del relleno inorgánico que evita el paso de la radiación infrarroja. En el copolímero Bis-GMA/TEGDMA, se

muestra que en cuarenta segundos el polímero vitrifica rápidamente por la falta de movimiento y difusión de las cadenas en crecimiento portadoras de radicales libres, evitando mayores porcentajes de conversión de dobles enlaces. Además, durante la vitrificación es posible favorecer la reacción de terminación por dismutación y así favorecer la existencia de cadenas poliméricas con dobles enlaces terminales. Del mismo modo, los copolímeros a base de Bis-GMA/HMFMBM contienen dos monómeros con grupos metacrílicos que, al polimerizar, incrementan rápidamente la viscosidad y por tanto su vitrificación, favoreciendo las reacciones de terminación por dismutación. De modo tal que el porcentaje de conversión de dobles enlaces alcanza el 80%.

Finalmente, en los copolímeros de Bis-GMA/HMFBA se observa que el porcentaje de conversión de dobles enlaces incrementa de forma rápida, pero con menor velocidad que los dos copolímeros anteriores. Esto puede ser debido a que el monómero de tipo alílico contiene más heteroátomos en su estructura, lo cual le confiere mayor movilidad y menor velocidad de polimerización que los monómeros HMFMBM y el TEGDMA. Esta característica permite llevar a cabo la polimerización sin llegar de forma rápida a la vitrificación, lo cual favorece reacciones de terminación por combinación, disminuyendo el porcentaje de dobles enlaces terminales. Lo anterior se corrobora con el cálculo de las velocidades de polimerización de las resinas formuladas. En la figura 27 se observa que la velocidad de polimerización para la formulación de control a base de Bis-GMA/TEGDMA es mayor en comparación con las formulaciones con los monómeros HMFBA y HMFMBM.

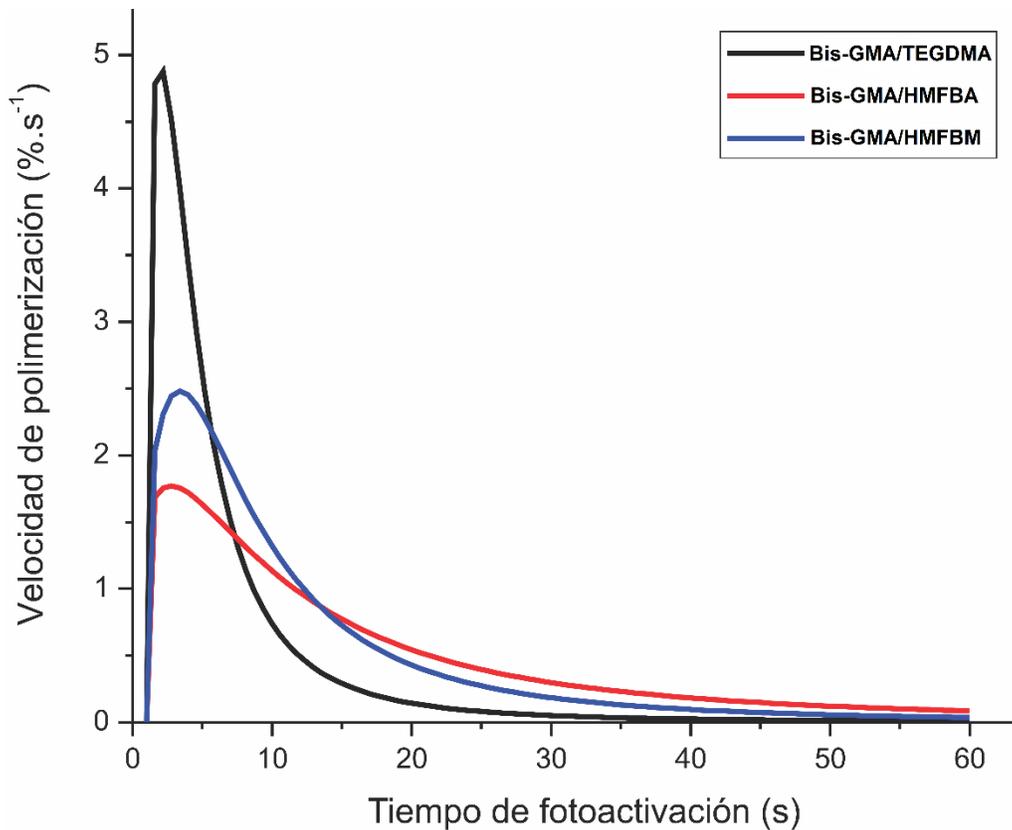


Figura 27. Velocidad de polimerización de las resinas formuladas con los monómeros HMFBA y HMFBM y la resina de control.

4.6.5. Determinación de la contracción volumétrica por el método de Arquímedes

La contracción volumétrica por la reacción de polimerización es el mayor inconveniente de estos materiales de restauración dental, ya que este fenómeno se encuentra asociado a varios problemas, uno de ellos es la producción de tensiones internas, las cuales pueden provocar la formación de microfracturas o microburbujas, debilitando las propiedades del polímero formado [68, 69]. La contracción volumétrica que presentan los materiales compuestos varía desde un 5.45 % hasta un 1.88 %. La formulación control (Bis-GMA/TEGDMA) presentó el mayor porcentaje de contracción mientras que la formulación con el Bis-GMA/HMFBA presentó el menor porcentaje (tabla 6). Estas diferencias resultaron estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

Tabla 6. Resultados de la medición de la contracción de las formulaciones evaluadas.

Formulación	Contracción
Bis-GMA/TEGDMA	4.68 (1.74) ^{ab}
Monómero HMFBA	1.88 (0.71) ^a
Monómero HMFBM	5.45 (0.88) ^b

Letras superíndice iguales en cada columna, indican que no existen diferencias estadísticamente significativas.

En todos los materiales evaluados, tanto el contenido de carga inorgánica como de iniciadores se mantuvieron constantes, por lo que las diferencias significativas que existen entre ellos, son atribuidas únicamente a las características de los monómeros usados en las formulaciones.

Todos los materiales experimentales evaluados presentaron una disminución de la contracción volumétrica en comparación con el material control. Anteriormente se ha reportado que la contracción por polimerización de moléculas de bajo peso molecular es mayor comparada con monómeros de alto peso molecular, este fenómeno se debe a que el contenido de dobles enlaces en los monómeros disminuye cuando aumenta su peso molecular. Además que los monómeros HMFBA y HMFBM tienen mayor peso molecular y en su estructura contiene anillos aromáticos en comparación con el TEGDMA. Aunque el TEGDMA tiene el mismo número dobles enlaces fotopolimerizables, su estructura contiene segmentos alifáticos y átomos de oxígeno que aumentan la movilidad de las cadenas y favorecen la contracción de la resina [69].

4.6.6. Tensión de contracción por polimerización

Los valores de estrés obtenidos por la contracción volumétrica de la matriz polimérica variaron desde 17.2 hasta 7.4 N, presentando el valor más alto la formulación de la resina control y la formulación con el monómero HMFBA el valor más bajo (tabla 7). Estas diferencias resultaron estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

Tabla 7. Valores de tensión por contracción

Formulación	Fuerza (N)
Bis-GMA/TEGDMA	17.6 (1.67) ^a
Monómero HMFBA	7.4 (1.34) ^c
Monómero HMFMB	12.4 (1.52) ^b

Letras superíndice iguales en cada columna, indican que no existen diferencias estadísticamente significativas.

En la resina de control se obtuvo un valor de 17.2 N, lo cual demuestra que la contracción volumétrica de la formulación a base de Bis-GMA/TEGDMA, genera mayor estrés de polimerización en comparación con las formulaciones con los monómeros HMFBA y HMFMB, con los cuales se obtuvieron valores de 7.4 y 12.4 N respectivamente.

Las restauraciones con resina compuesta, al estar unidas directamente a las paredes de la cavidad dental, generan una tensión de contracción por polimerización. Esta tensión de contracción está directamente relacionada con la integridad marginal de las restauraciones, pudiendo comprometer la longevidad de las mismas. La tensión por contracción es un fenómeno que depende de varias características intrínsecas del material, tales como el módulo elástico y la velocidad de polimerización del material.

Como fue previamente demostrado, el grupo control formado por BisGMA/TEGDMA presentó los valores más altos de rapidez de polimerización y módulo de elasticidad, estas dos características son la posible causa de que este grupo haya presentado las fuerzas de tensión más elevadas. En el caso de las resinas formuladas con los monómeros Bis-GMA/HMFBA, al presentar un módulo elástico bajo y una velocidad de polimerización menor, las fuerzas de tensión generadas pueden ser disipadas en todo el material. Finalmente, para el caso del monómero HMFMB, presentó una contracción volumétrica cercana al grupo control pero un módulo elástico, lo que permitió que el estrés generado sea transferido a lo largo del material, logrando obtener valores de tensión bajos.

4.6.7. Sorción acuosa y solubilidad

Los valores para la sorción acuosa y la solubilidad de las resinas evaluadas se muestran en la tabla 8. Las formulaciones experimentales presentan valores menores en solubilidad con respecto a la resina control. Esto se explica debido al carácter hidrofóbico de los nuevos monómeros sintetizados, además, los altos valores de conversión de dobles enlaces indican que la cantidad de monómero sin reaccionar después de la polimerización es menor en las resinas experimentales que en la resina de Bis-GMA/TEGDMA. En cuanto a los valores de la sorción acuosa de las formulaciones con los monómeros HMFBA y HMFMB, éstos son menores que la sorción de la resina control, esto se atribuye a que los monómeros HMFBA y HMFMB forman copolímeros con mayor grado de entrecruzamiento con el Bis-GMA, que la resina a base de Bis-GMA/TEGDMA. Esto concuerda con los valores obtenidos en la conversión de dobles enlaces, siendo menor para la resina de control. El fenómeno de la sorción y la solubilidad de las resinas dentales da inicio a una variedad de procesos químicos y físicos que crean complicaciones biológicas y deterioro en la estructura y función del material polimérico. Estos procesos pueden ser, por ejemplo, cambios volumétricos como el hinchamiento o reblandecimiento de la resina dental y cambios químicos como la oxidación y la hidrólisis [70]. Por lo tanto, los monómeros HMFBA y HMFMB debido a su menor solubilidad y sorción acuosa pueden ser usados en resinas compuestas dentales.

Tabla 8. Valores de sorción acuosa y solubilidad

<i>Formulación</i>	<i>Wsp ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)</i>	<i>Wsl ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)</i>
<i>Control</i>	30.2 ^a	6.3 ^{ab}
<i>Monómero HMFBA</i>	13.2 ^a	7.4 ^a
<i>Monómero HMFMB</i>	28.7 ^a	4.2 ^b

4.6.8. Ensayo de citotoxicidad

La figura 28 muestra la viabilidad de células L929 que se cultivaron con el medio de extracción de diferentes sistemas de resina formulados con Bis-GMA/TEGDMA,

Bis-GMA/HMFBA y Bis-GMA/HMFBM. El sistema experimental formulado con los monómeros HMFBA y HMFBM mostraron una viabilidad celular cercana al 100%, lo que indica que ambos monómeros no son tóxicos frente a las células fibroblásticas.

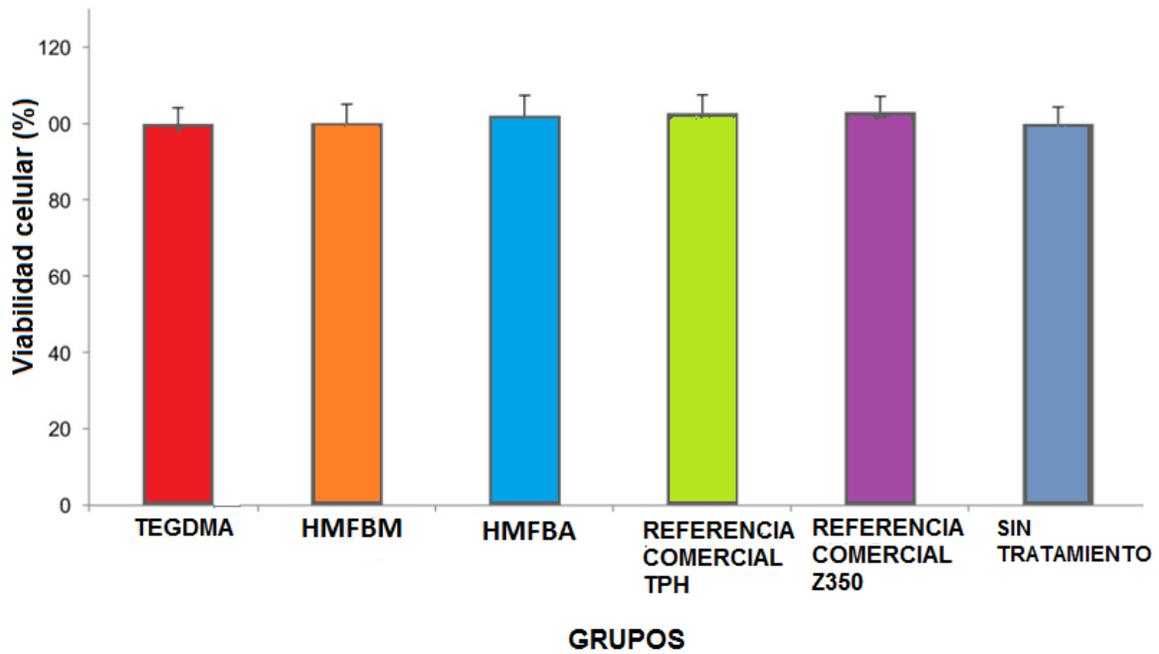


Figura 28. Viabilidad celular de crecimiento de fibroblastos L929.

CONCLUSIONES

- ❖ La síntesis de los monómeros HMFBA y HMFMB, se llevan a cabo en una sola etapa de reacción, son líquidos de baja viscosidad, capaces de fotopolimerizar con luz visible y son obtenidos con altos rendimientos de reacción, lo cual los hace candidatos para ser usados en la formulación de resinas dentales como eluyentes del Bis-GMA con bajos costos.
- ❖ Las resistencias flexural de las resinas dentales experimentales formuladas con los monómeros HMFBA y HMFMB superaron los 50 MPa. Este valor alcanzado indica una potencial aplicación en materiales restauradores a base de resina. Además, los análisis de DMA muestran que los valores de T_g garantizan un buen desempeño mecánico a la temperatura corporal.
- ❖ Las bajas contracciones volumétricas encontradas, así como la reducción en el módulo elástico para las resinas formuladas con los monómeros HMFBA y HMFMB, permitieron la obtención de resinas compuestas que proporcionan una mejor distribución de las tensiones dentro del material, lo cual es asociado a una disminución en la formación de brechas en la interfase restauración-diente. Por este motivo, se concluye que las resinas formuladas con ambos monómeros presentan un potencial para tener un mayor tiempo de vida en la cavidad bucal.
- ❖ La menor velocidad de polimerización para las resinas formuladas con los monómeros HMFBA y HMFMB, con respecto a la resina control, provoca una menor velocidad de vitrificación, conduciendo a un mayor porcentaje de conversión de dobles enlaces, una baja sorción acuosa y baja solubilidad. Estas características disminuyen la posibilidad de liberación de monómero residual hacia la cavidad bucal.

- ❖ Los monómeros HMFBA y HMFMB son agentes entrecruzantes del MMA a bajas concentraciones, proporcionándole al MMA mayor estabilidad térmica y disminuyendo su solubilidad. Además los monómeros HMFBA y HMFMB no muestran citotoxicidad y debido a sus propiedades mejoradas, pueden ser potencialmente utilizados en la formulación de resinas dentales compuestas.

REFERENCIAS

- [1] F. Rodriguez, C. Cohen, C. K. Ober, and L. Archer, *Principles of polymer systems*. Sexta edició, editorial CRC Press.
- [2] D. Rosato, “*Polymers, processes and properties of medical plastics: including markets and applications*” *Biocompatible Polym. Met. Compos.*, 1983. p. 1019-67.
- [3] C. Chu, “*Survey of clinically important wound closure biomaterials*” *Biocompatible Polym. Met.*, 1983. p. 477.
- [4] E. K. Viljanen, M. Skrifvars, and P. K. Vallittu, “*Dendrimer/methyl methacrylate co-polymers: residual methyl methacrylate and degree of conversion*” *J. Biomater. Sci. Polym.* 2005, vol. 16, p. 1219–1231.
- [5] K. Anusavice and R. Phillips, “*Skinner’s science of dental materials*” Undécima edición. Editorial ELSEVIER.
- [6] V. Melinte, T. Buruiana, A. Chibac, M. Mares, and H. Aldea, “*New acid BisGMA analogs for dental adhesive applications with antimicrobial activity*” *Dent. Mater.*, 2016, vol. 32, p. e314-e326.
- [7] P. Parida and S. Mishra, “*Biomaterials in Medicine*”. Segunda edició, editorial Springer, 2012.
- [8] J. Park and R. Lakes, “*Biomaterials: an introduction*”. Segunda edició, editorial Springer, 2007.
- [9] M. Nasab and M. Hassan, “*Metallic biomaterials of knee and hip-a review*”, editorial Trends Biomater. 2010.
- [10] H. Hermawan, D. Dubé, and D. Mantovani, “*Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe-Mn alloys for stents*” *J. Biomed. Mater. Res.*, 2009, vol. 93, p. 1-11.
- [11] M. Nylander, L. Friberg, and B. Lind, “*Mercury concentrations in the human brain and kidneys in relation to exposure from dental amalgam fillings*”, *Swedish Dental Journal*, 1986, vol. 11, p. 179-187.
- [12] J. Nielsen, “*Dental noble-metal casting alloys: composition and properties*”, Pergamon Press, *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, 1986.
- [13] L. Yin, X. Song, Y. Song, T. Huang, and J. Li, “*An overview of in vitro abrasive finishing & CAD/CAM of bioceramics in restorative dentistry*”, *International*

Journal of Machine Tools and Manufacture, 2006, vol. 46, p. 1013-1026.

- [14] J. Kelly, I. Nishimura, and S. Campbell, "*Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives*", The Journal of Prosthetic Dentistry, 1996, vol. 75, p. 18-32.
- [15] M. Rosenblum and A. Schulman, "*A review of all-ceramic restorations*", The Journal of the American Dental Association, 1997, vol. 128, p. 297-307.
- [16] J. B. Park and J. D. Bronzino, "*Biomaterials : principles and applications*", CRC Press, 2002.
- [17] A. Sionkowska, "*Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review*", Progress in Polymer Science, 2011, vol. 36, p. 1254-1276.
- [18] H. Mahabadi and A. Rudin, "*Effect of solvent on concentration dependence of hydrodynamic volumes and GPC elution volumes*", Polymer Journal, 1979, vol. 11, p. 123-131.
- [19] C. E. Carraher, "*Introduction to polymer chemistry*", editorial CRC Press, 2013.
- [20] G. Odian, "*Principles of polymerization*", editorial John Wiley & Sons, 2004.
- [21] A. Besednjak, "*Materiales compuestos*", editorial Universidad Politécnica de Catalunya, 2005.
- [22] A. Miravete, "*Materiales compuestos*", editorial Reverté, 2003.
- [23] D. D. L. Chung, "*Composite materials : science and applications*", Springer Science & Business Media, 2010.
- [24] R. A. Donald and P. P. Pradeep, "*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*", editorial Thomson, 2004.
- [25] G. Akovali, "*Handbook of composite fabrication*", Smithers Rapra Publishing, 2001.
- [26] K. Chawla, "*Composite materials: science and engineering*", Springer Science & Business Media, 2012.
- [27] A. María Herrera-González, C. E. Cuevas-Suárez, M. Caldera-Villalobos, and A. A. Pérez-Mondragón, "*Photopolymerizable bisallylcarbonate and bisacrylic monomers useful in the formulation of dental composite resins and in the crosslinking of methyl methacrylate*", Journal of Applied Polymer Science, 2016, vol. 133, p. 42920 (1-9).

- [28] A. H. García and M. M. Lozano, “Resinas compuestas: Revisión de los materiales e indicaciones clínicas”, *Medicina Oral, Patología Oral y Cirugía Bucal*, 2006, vol. 11, p. 215-220.
- [29] A. María Herrera-González *et al.*, “Composite resins based on novel and highly reactive bisglycidyl methacrylate monomers”, *Journal of Applied Polymer Science* 2014, vol. 131, p. 4097 (1-9).
- [30] N. Conceicao, “*Odontología Restauradora*”, Editorial Médica Panamericana, 2008.
- [31] C. C. Suárez, “*Preparación y valoración de resinas compuestas para uso dental basadas en nuevas matrices orgánicas*” 2012.
- [32] J. Ferracane, “*Resin composite—state of the art*”, *Dental Materials*, 2011, vol. 27, p. 29-38.
- [33] G. Vasudeva, “*Monomer systems for dental composites and their future: a review*”, *Journal of the California Dental Association*, 2009, vol. 37, p. 389-398.
- [34] F. Rueggeberg, “*State-of-the-art: dental photocuring—a review*”, *Dental Materials*, 2011, vol. 27, p. 39-52.
- [35] E. Asmussen and A. Peutzfeldt, “*Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites*”, *Dental Materials*, 1998, vol 14, p. 51-56.
- [36] J. He, L. Liao, F. Liu, Y. Luo, and D. Jia, “*Synthesis and characterization of a new dimethacrylate monomer based on 5,5'-bis(4-hydroxyphenyl)-hexahydro-4,7-methanoindan for root canal sealer application*”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2010, vol. 21, p. 1135-1142.
- [37] J. He, Y. Luo, F. Liu, Z. Lin, J. Ling, and D. Jia, “*Photopolymerization and properties of fluorene-based dimethacrylate monomer used as a root canal sealer*”, *Advances in Polymer Technology*, 2008, vol. 27, p. 108-116.
- [38] R. Labella, K. W. M. Davy, P. Lambrechts, B. Van Meerbeek, and G. Vanherle, “*Monomethacrylate co-monomers for dental resins*”, *European Journal of Oral Sciences*, 1998, vol. 106, p. 816-824.
- [39] M. Podgórski, “*Network structure/mechanical property relationship in crosslinked dimethacrylates of different chain lengths*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 112, p. 2942–2952.
- [40] M. Podgórski, “*Synthesis and characterization of novel dimethacrylates of different chain lengths as possible dental resins*”, *Dental Materials*, 2010, vol.

26, p. e188-e194.

- [41] M. Podgórski, "Synthesis and characterization of acetyloxypropylene dimethacrylate as a new dental monomer", *Dental Materials*, 2011, vol. 27, p. 748-754.
- [42] M. Podgórski, "Structure–property relationship in new photo-cured dimethacrylate-based dental resins", *Dental Materials*, 2012, vol. 28, p. 398-409.
- [43] J. Weintraub, S. Broxer, N. Paul, and J. Parquette, "Synthesis and chiroptical properties of amphiphilic dendrimers based on 2, 3-dihydroxybenzyl alcohol" *Tetrahedron*, 2001, vol. 57, p. 9393-9402.
- [44] F. Gao, S. R. Schricker, Y. Tong, and B. M. Culbertson, "Hyperbranched polyester with mixed methacryloyl and aliphatic ester terminal groups: Synthesis, characterization, and application in dental restorative formulations", *Journal of Macromolecular Science*, 2002, vol. 39, p. 267-286.
- [45] W. Palin, G. Fleming, F. Burke, and P. Marquis, "The influence of short and medium-term water immersion on the hydrolytic stability of novel low-shrink dental composites", *Dental Materials*, 2005, vol. 21, p. 852-863.
- [46] N. Paul, S. Bader, and S. Schricker, "2, 3-Branched benzyl ether dendrimers for the enhancement of dental composites", *Reactive and Functional Polymers*, 2006, vol. 66, p. 1684-1695.
- [47] W. Wang, X. Sun, L. Huang, Y. Gao, and J. Ban, "Structure-property relationships in hybrid dental nanocomposite resins containing monofunctional and multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxanes", *International Journal Nanomedicine*, 2014, vol. 9, p. 841-52.
- [48] F. Gao, Y. Tong, S. R. Schricker, and B. M. Culbertson, "Evaluation of neat resins based on methacrylates modified with methacryl-POSS, as potential organic-Inorganic hybrids for formulating dental restoratives", *Polymers for Advanced Technologies*, 2001, vol. 12, p. 355-360.
- [49] H. Øysæd and I. Ruyter, "Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth", *Journal of Dental Research*, 1986, vol. 65, p. 1315-1318.
- [50] I. Sideridou, M. Karabela, and E. Vouvoudi, "Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites", *Dental Materials*, 2008, vol. 24, p. 737-743.
- [51] K.-J. Soderholm, M. Zigan, M. Ragan, W. Fischlschweiger, and M. Bergman,

"Hydrolytic Degradation of Dental Composites", Journal of Dental Research, 1984, vol. 63, p. 1248-1254.

- [52] X. Liang, F. Liu, and J. He, *"Synthesis of none Bisphenol A structure dimethacrylate monomer and characterization for dental composite applications"*, Dental Materials, 2014, vol. 30, p. 917-925.
- [53] J. Ge, M. Trujillo, and J. Stansbury, *"Synthesis and photopolymerization of low shrinkage methacrylate monomers containing bulky substituent groups"*, Dental Materials, 2005, vol. 21, p. 1163-1169.
- [54] J. Elliott, L. Lovell, and C. Bowman, *"Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins"*, Dental Materials, 2001, vol. 17, p. 221-229.
- [55] M. Dewaele, D. Truffier-Boutry, J. Devaux, and G. Leloup, *"Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited"*, Dental Materials, vol. 22, p. 359-365.
- [56] I. Sideridou, V. Tserki, and G. Papanastasiou, *"Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins"*, Biomaterials, 2002, vol. 23, p. 1819-1829.
- [57] J. Stansbury, M. Trujillo-Lemon, H. Lu, X. Ding, and Y. Lin, *"Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites"*, Dental Materials, 2005, vol. 21, p. 56-67.
- [58] L. Rey, J. Duchet, J. Galy, H. Sautereau, and D. Vouagner, *"Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerisation"*, Polymer, 2002, vol. 43, p. 4375-4384.
- [59] T. M. Chen and G. M. Brauer, *"Solvent Effects on Bonding Organo-silane to Silica Surfaces"*, Journal of Dental Research, 1982, vol. 61, p. 1439-1443.
- [60] J. W. Stansbury, *"Curing Dental Resins and Composites by Photopolymerization"*, Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, 2000, vol. 12, p. 300-308.
- [61] K. Yoshida and E. Greener, *"Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin"*, Journal of Dentistry, 1994, vol. 22, p. 296-299.
- [62] A. Vitale, M. Sangermano, R. Bongiovanni, and P. Burtscher, *"Visible light curable restorative composites for dental applications based on epoxy monomer"*, Materials, 2014, vol. 7, p. 554-562.

- [63] I. Standard, "*ISO 4049 polymer based filling, restorative and luting materials*", International Organization for Standardization, 2000, p. 1-27.
- [64] T. Kashiwagi, A. Inaba, J. Brown, and K. Hatada, "*Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly (methyl methacrylates)*", *Macromolecules*, 1986, vol. 19, p. 2160-2168.
- [65] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, and N. Oget, "*Thermal degradation of poly (methyl methacrylate)(PMMA): modelling of DTG and TG curves*", *Polymer Degradation and Stability*, 2003, vol. 79, p. 271-281.
- [66] M. Atai, M. Nekoomanesh, S. Hashemi, and S. Amani, "*Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer*", *Dental Materials*, 2004, vol 20, p. 663-668.
- [67] J. Ferracane and E. Greener, "*The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins*", *Journal of Biomedical Materials Research*, 1986, vol. 20, p. 121-131.
- [68] C. Davidson and A. De Gee, "*Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites*", *Journal of Dental Research*, 1984, vol. 63, p. 146-148.
- [69] J. Ferracane and J. Mitchem, "*Relationship between composite contraction stress and leakage in Class V cavities*", *American Journal of Dentistry*, 2003, vol. 16, p. 239-243.
- [70] J. L. Ferracane, "*Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks*", *Dental Materials*, 2006, vol. 22, p. 211-222.

ANEXOS

ANEXO 1

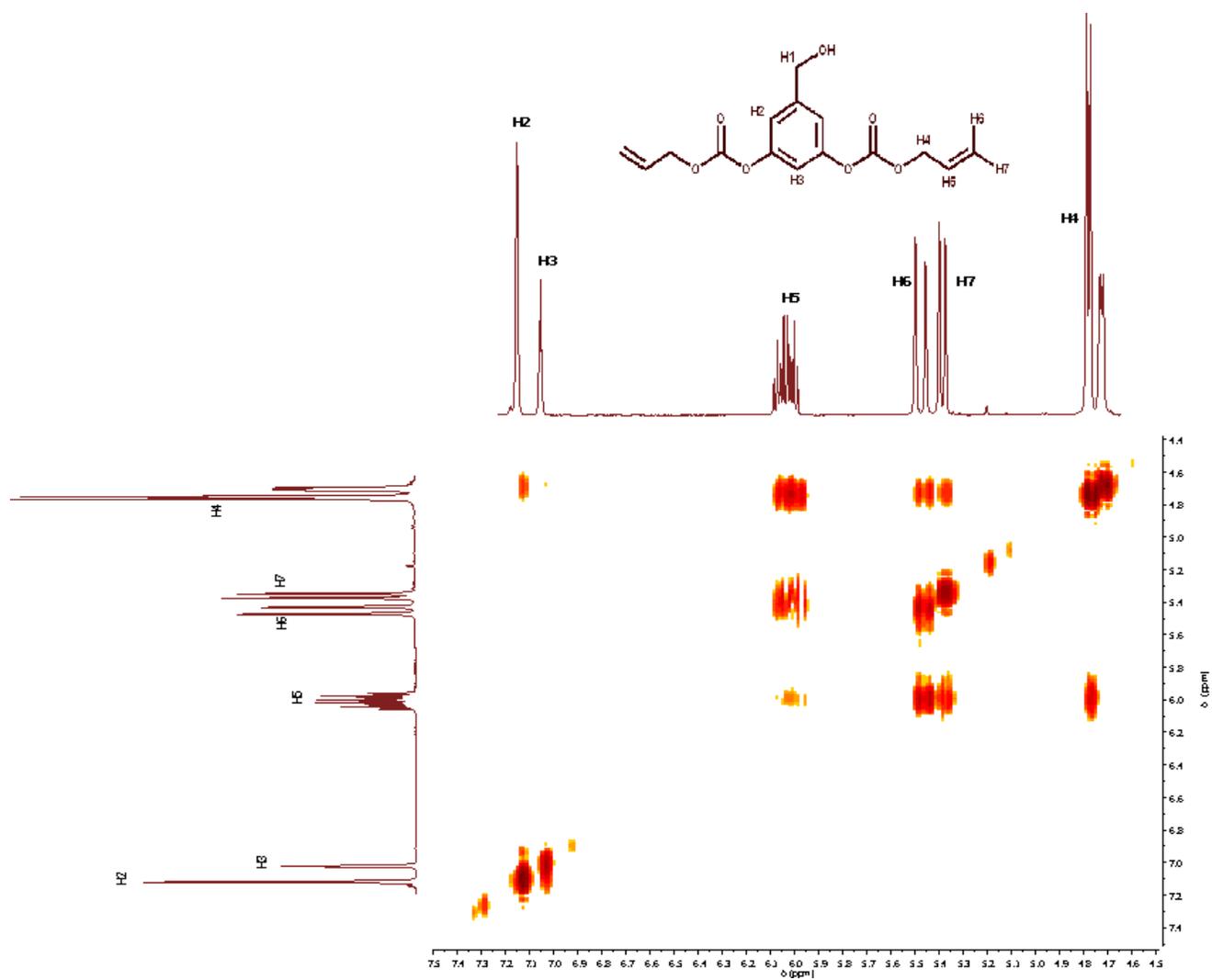


Figura 29. Espectro COSY del monómero HMFBA.

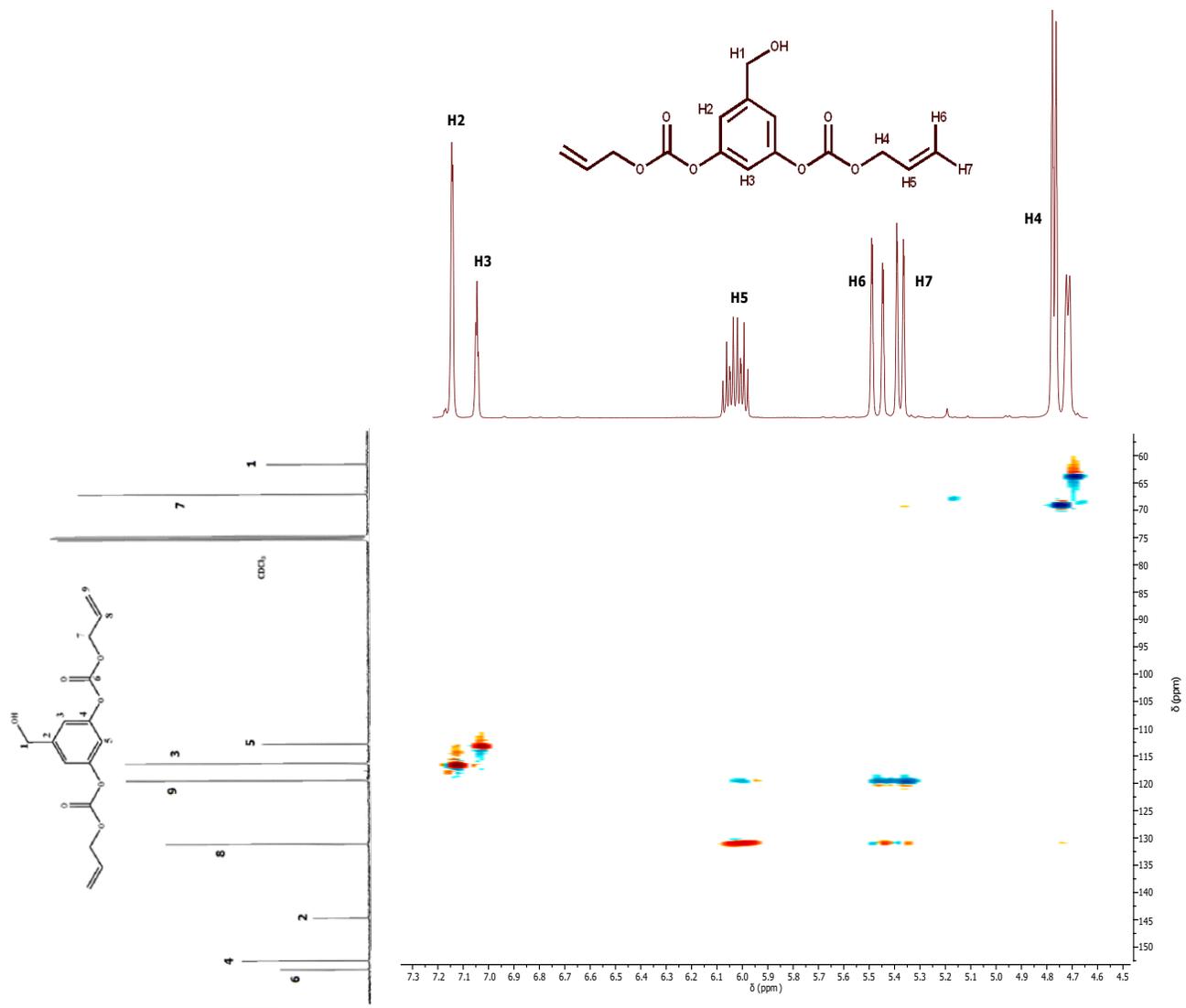


Figura 30. Espectro HSQC del monómero HMFBA.

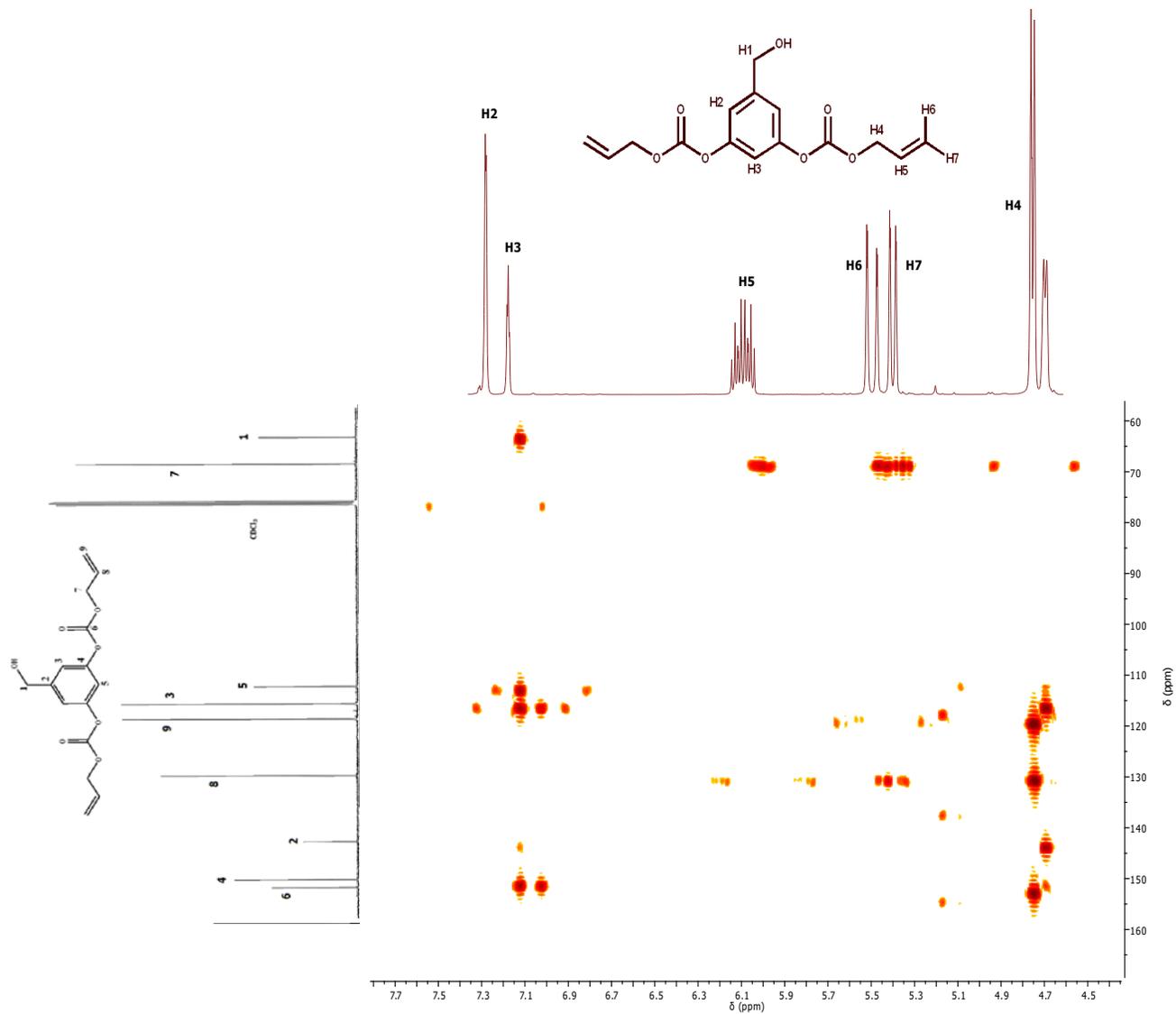


Figura 31. Espectro HMBC del monómero HMFBA.