

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo



Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Tesis

**Diseño y síntesis de monómeros a partir de
la depolimerización de PET en la formulación
de materiales dentales compuestos**

Para obtener el título de
Maestro en Ciencias de los Materiales

Presenta:

Ricardo Raziel Flores Pérez

Director

Dra. Ana María Herrera González

Co-director

Dr. Carlos Enrique Cuevas Suárez

Mineral de la Reforma, Hgo., enero de 2025



Mineral de la Reforma, Hgo., a 09 de diciembre de 2024

Número de control: ICBI-D/12412/2024

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada “**Diseño y síntesis de monómeros a partir de la depolimerización de PET en la formulación de materiales dentales compuestos**” realizado por el sustentante **Flores Pérez Ricardo Raziel** con **número de cuenta 287147** perteneciente al programa de la **Maestría en Ciencias de los Materiales**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

Dra. Ana María Herrera González
Directora de tesis

Dr. Carlos Enrique Cuevas Suárez
Codirector

Dra. Nayely Trejo Carbajal
Titular

Dr. Jesús García Serrano
Suplente

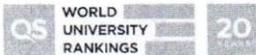
Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184

Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
acevedo@uaeh.edu.mx

GVR/IBO



uaeh.edu.mx

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Polímeros y Nanoestructuras del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo bajo la dirección de la **Dra. Ana María Herrera González**. Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnologías (CONAHCyT), por los recursos otorgados para la realización de este trabajo a través de la beca de manutención CONAHCyT-1269547.

Dedicado a mi hijo Darién, “mi chaparrito”, tú eres mi razón para seguir adelante y no darme por vencido, espero que esto te sirva de ejemplo para que te des cuenta que tú puedes lograr todo lo que te propongas y mucho más, que no importa que el mundo esté en contra tuya, tú siempre da lo mejor de ti mismo. Disfruta plenamente cada una de tus etapas porque el tiempo pasa muy rápido. Nunca te rindas, esfuérzate en cada cosa que hagas y sobre todo nunca dejes de ser feliz, recuerda que siempre estaré para ti y que tú me haces la persona más feliz del mundo. TE AMO MUCHO.

AGRADECIMIENTOS

Primero, quiero agradecer de una manera muy especial a mis padres Juan Ricardo Flores Muños y María de Lourdes Pérez Santillán por siempre apoyarme en cada paso que doy, siempre están presentes cuando más los necesito, gracias por confiar en mí, los amo mucho. A mis hermanos Azael Flores Pérez y Randal Flores Pérez, les agradezco enormemente su apoyo incondicional. Sigán trabajando con dedicación, pues estoy seguro de que alcanzarán grandes logros. Los quiero mucho.

Quiero agradecer con mucho amor a mi esposa Nohemí García Monter, por apoyarme en cada paso que doy, por tu compañía, por siempre estar cuando te necesito, por creer en mí, por ser la madre de nuestro hijo y por todo el amor que me das, Te amo mucho.

Quiero agradecerle de una manera muy especial a la Dra. Ana María Herrera González por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por todo el conocimiento, ayuda, enseñanzas, y sobre todo de sus consejos y regaños, porque de ellos aprendí a mejorar mis habilidades y talento. Agradezco al Dr. Enrique Cuevas Suárez por tu tiempo y aportación en este trabajo, así como por compartir su conocimiento conmigo durante todo este tiempo.

Agradezco a la Dra. Nayely Trejo Carbajal por su apoyo, conocimiento, experiencia, paciencia durante las clases, su tiempo y sobre todo por su amistad, de usted aprendí mucho. Al Dr. Jesús García Serrano, por su apoyo en la revisión de esta tesis y compartir sus conocimientos.

A mis compañeros Fernando y Mari Carmen por su apoyo en los equipos, por apoyarme con mis dudas, por compartir su conocimiento conmigo, les agradezco por su compañía y amistad en el laboratorio.

Agradezco a Dios y a la vida por darme la oportunidad de vivir esta experiencia, de culminar un nuevo proyecto, por la salud y el bienestar de todos los que me rodean.

ÍNDICE

Índice de figuras.....	9
Índice de tablas.....	11
Símbolos y abreviaturas.....	12
Índice de compuestos.....	15
Resumen.....	17
Introducción.....	18
Justificación.....	21
Planteamiento del problema.....	22
Objetivos.....	23
Objetivo general.....	23
Objetivos específicos.....	23
Hipótesis.....	24
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO.....	25
1.1 Reciclaje de plásticos.....	25
1.2 Reciclaje químico de PET.....	26
1.2.1 Glicólisis.....	28
1.2.2 Metanólisis.....	29
1.2.3 Hidrólisis.....	29
1.2.4 Aminólisis.....	30
1.3 Biomateriales.....	31
1.4 Resinas dentales compuestas.....	31
1.5 Restauración dental.....	32
1.5.1 Restauración dental directa.....	32
1.5.2 Restauración dental indirecta.....	32
1.6 Propiedades de las resinas dentales.....	33
1.6.1 Conversión de dobles enlaces.....	33
1.6.2 Grado de entrecruzamiento.....	34
1.6.3 Sorción acuosa y solubilidad.....	34
1.6.4 Profundidad de curado.....	34
1.6.5 Citotoxicidad.....	35
1.6.6 Propiedades mecánicas.....	35
1.6.7 Evaluación de la fluorescencia.....	36
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES.....	37
2.1 Resinas con matriz orgánica base Bis-GMA.....	37
2.2 Resinas con monómeros con baja contracción por polimerización.....	38
2.3 Resinas con monómeros hidrofóbicos.....	40
2.4 Resinas con alto porcentaje de conversión de dobles enlaces.....	40
2.5 Resinas con propiedades antibacterianas.....	41

2.6 Monómeros obtenidos a partir de la modificación química del Bis-GMA.....	42
2.6.1 Monómeros libres de BisGMA.....	45
2.7 Monómeros eluyentes del BisGMA.....	47
2.7.1 Monómeros eluyentes con grupos éster.....	47
2.7.2 Monómeros eluyentes con grupos carbamato y éter.....	49
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	51
3.1 Reactivos y disolventes.....	51
3.2 Equipos.....	51
3.3 Síntesis de monómeros mediante la depolimerización de PET.....	52
3.3.1 Síntesis del tereftalato de dialilo (TDA) mediante la depolimerización de PET.....	52
3.3.2 Síntesis de tereftalato de bisisopreno (TBIP) mediante la depolimerización de PET.....	53
3.3.3 Síntesis de tereftalato de bis(4-(aliloxi)carboniloxi)butil (TACB).....	55
3.3.4 Síntesis del monómero tereftalato de bis((E)-4-(aliloxi)carboniloxi)-2-butene-1-il (TAC2B).	57
3.4 Formulación de materiales compuestos.....	59
3.5 Valoración de propiedades.....	60
3.5.1 Resistencia flexural y módulo de flexión.....	60
3.5.2 Grado de conversión.....	62
3.5.3 Sorción acuosa y solubilidad.....	63
3.5.4 Profundidad de curado.....	64
3.5.5 Porcentaje de conversión y cinética de polimerización.....	65
3.5.6 Contracción volumétrica.....	65
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	67
4.1 Síntesis del monómero TDA.....	67
4.1.1 Caracterización del monómero TDA.....	67
4.2 Síntesis del monómero TBIP.....	69
4.2.1 Caracterización del monómero TBIP.....	70
4.3 Síntesis del monómero TBACB.....	72
4.3.1 Caracterización del compuesto TBHB.....	72
4.3.2 Caracterización del monómero TACB.....	74
4.4 Síntesis del monómero TAC2B.....	77
4.4.1 Caracterización del compuesto TBH2B.....	77
4.4.2. Caracterización del monómero TAC2B.....	79
4.5 Evaluación de la formulación de las resinas dentales con los nuevos monómeros.....	82
4.5.1 Resistencia a la flexión y módulo elástico.....	82
4.5.2 Conversión de dobles enlaces y cinética de polimerización.....	84
4.5.3 Contracción Volumétrica.....	87
4.5.4 Sorción acuosa y solubilidad.....	88
4.5.5 Profundidad de curado.....	89
CONCLUSIONES.....	91
Referencias.....	92

ANEXO 1	98
ANEXO 2	99
ANEXO 3	100
ANEXO 4	101
ANEXO 5	102
ANEXO 6	103
Productos.....	104

Índice de figuras

Figura 1. Clasificación de materiales compuestos.....	18
Figura 2. Resinas compuestas.....	19
Figura 3. Unión covalente entre agente de acoplamiento y relleno inorgánico (SiO ₂).....	20
Figura 1.1. Unidad constitucional repetitiva del PET.....	26
Figura 1.2. Clasificación de procesos de depolimerización de PET por solvólisis.....	27
Figura 1.3. Solvólisis de poliéster en la depolimerización.....	28
Figura 1.4. Glicólisis de PET con EG para la obtención de BHET.....	28
Figura 1.5. Metanólisis de PET.....	29
Figura 1.6. Hidrólisis de PET en medio ácido.....	30
Figura 1.7. Aminólisis de PET para la obtención de tereftalamidas.....	31
Figura 1.8. Clasificación de biomateriales.....	31
Figura 2.1. Síntesis del Bis-GMA.....	38
Figura 2.2. Estructura de los monómeros SOC-IP-UDMA (1) y SOC-UDMA (2).....	39
Figura 2.3. Estructura del monómero BZ-AL.....	41
Figura 2.4. Estructura de los monómeros ECI (1) y EF (2).....	42
Figura 2.5. Estructura de los monómeros Vr-BisGMA (1) y Bz-BisGMA (2).....	43
Figura 2.6. Estructura del monómero CI-BisGMA.....	43
Figura 2.7. Estructura del monómero α, α, α' - THMPEIP.....	44
Figura 2.8. Estructura del monómero perFB-BisGMA.....	45
Figura 2.9. Estructura del monómero IP-UDMA.....	46
Figura 2.10. Estructura del monómero TDDMMA.....	47
Figura 2.11. Estructura del monómero BACET.....	48
Figura 2.12. Estructura del monómero BPhADAC.....	49
Figura 2.13. Estructura de los monómeros con grupos carbamatos.....	50
Figura 3.1. Síntesis del tereftalato de dialilo (TDA) mediante la depolimerización de PET.....	52
Figura 3.2. Síntesis del tereftalato de isopreno (TBIP) mediante la depolimerización de PET.....	53
Figura 3.3. Ruta de síntesis del monómero tereftalato de bis(4-(aliloxi)carboniloxi)butil.....	55

Figura 3.4. Ruta de síntesis del monómero tereftalato de bis((E)-4-(aliloxi)carboniloxi)-2-butene-1-il.	57
Figura 3.5. Ensayo de tres puntos.....	61
Figura 4.1. Espectro de RMN ¹ H del monómero TDA.	68
Figura 4.2. Espectro de infrarrojo del monómero TDA.	69
Figura 4.3. Espectro de RMN ¹ H del monómero TBIP.....	70
Figura 4.4. Espectro de FT-IR del monómero TBIP.....	71
Figura 4.5. Espectro de RMN ¹ H del oligómero TBHB.	73
Figura 4.6. Espectro de FT-IR del oligómero TBHB.	74
Figura 4.7. Espectro de RMN ¹ H del monómero TACB.	75
Figura 4.8. Espectro de FT-IR del monómero TACB.	77
Figura 4.9. Espectro de RMN ¹ H del oligómero TBH2B.....	78
Figura 4.10. Espectro de FT-IR del oligómero TBH2B.	79
Figura 4.11. Espectro de RMN ¹ H del monómero TAC2B.	81
Figura 4.12. Espectro de FT-IR del monómero TAC2B.	82
Figura 4.13. Velocidad de polimerización de las resinas formuladas con los monómeros TACB y TAC2B, y control.	86
Figura 4.14. Velocidad de polimerización de las resinas formuladas con los monómeros TDA y TBIP.	87

Índice de tablas

Tabla 3.1. Condiciones de reacción de depolimerización de PET con alcohol alílico.....	53
Tabla 3.2. Condiciones de reacción de depolimerización de PET con isoprenol. .	54
Tabla 3.3. Condiciones de reacción de depolimerización de PET con 1,4-butanodiol.	56
Tabla 3.4. Condiciones de reacción de depolimerización de PET con cis-2-buten-1,4-diol.	58
Tabla 3.6. Formulación de las resinas dentales con los monómeros experimentales y control.	60
Tabla 4.1. Propiedades mecánicas de resistencia a la flexión y módulo elástico de las resinas compuestas experimentales y control.	83
Tabla 4.2. Conversión de dobles enlaces y contracción volumétricas de las resinas experimentales y control.	85
Tabla 4.3. Sorción acuosa, solubilidad y profundidad de curado de las resinas experimentales y control.	88

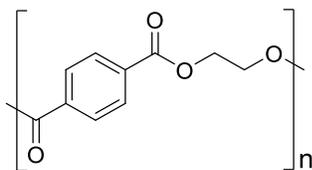
Símbolos y abreviaturas

ANOVA	Análisis de varianza
ATR	Reflectancia totalmente atenuada
atm	Atmósfera
BHET	Tereftalato de bis(2-hidroxietilo)
Bis-GMA	Bisfenol-A-glicidil metacrilato
CQ	Canforquinona
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
°C	Grados Centígrados
DMT	tereftalato de dimetilo
DRC	Resina dental compuesta
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido
δ	Desplazamiento químico; vibración de torsión de IR
EG	Etilenglicol
EDAB	4-N,N'-dimetilaminofenil alcohol
E	Módulo de flexión
eq.	Equivalente
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
g	Gramos
Hz	Hertz
h	Horas
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
kN	Kilo Newton

MHz	Mega Hertz
MPa	Megapascales
mm	Milímetros
mm ³	Milímetros cúbicos
mL	Mililitros
min	Minutos
mPa·s	Milipascales por segundo
mmol	Milimol
mg	Miligramos
µg	Microgramos
N	Newtons
nm	Nanómetros
Pa·s	Pascales por segundo
PET	Tereftalato de polietileno
pH	Potencial de hidrógeno
PMMA	Polimetil metacrilato
PP	Polipropileno
psi	Libras por pulgada cuadrada
ppm	Partes por millón
PVC	Policloruro de vinilo
%	Porcentaje
%wt	Porcentaje en peso
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
σ	Resistencia flexural

S	Porcentaje de cambio de volumen (contracción volumétrica)
seg	Segundos
TEGDMA	Dimetacrilato de trietilenglicol
TPA	Ácido tereftálico
TDA	Tereftalato de dialílo
TACB	Tereftalato de bis(4-(aliloxi)carboniloxi)butil
TAC2B	Tereftalato de bis((E)-4-(aliloxi)carboniloxi)-2-butene-1-il
TBIP	Tereftalato de isopreno
TBHB	Tereftalato de bis(4-hidroxibutano)
TBH2B	Tereftalato de bis((E)-4-hidroxibut-2-en-1-ilo)
Tg	Temperatura de transición vítrea
TMS	Tetrametilsilano
UDMA	Uretanodimetil metarilato
Uv	Ultravioleta
W	Watts
W _{sp}	Sorción acuosa
W _{si}	Solubilidad

Índice de compuestos



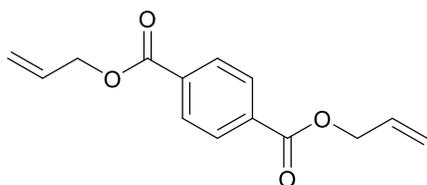
Tereftalato de polietileno

Estado físico: sólido

Temperatura de fusión: 260° C

Peso molecular: 192.17 g/mol

Abreviación: PET

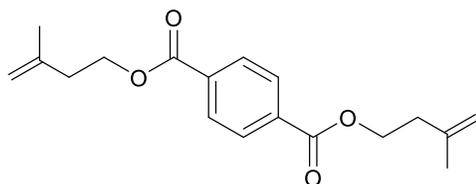


Tereftalato de dialilo

Estado físico: líquido

Peso molecular: 246.26 g/mol

Abreviación: TDA

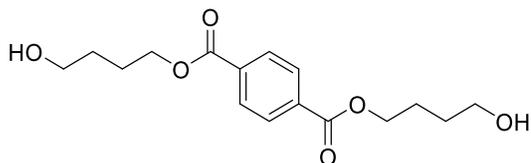


Tereftalato de bisisopreno

Estado físico: líquido

Peso molecular: 302.37 g/mol

Abreviación: TBIP



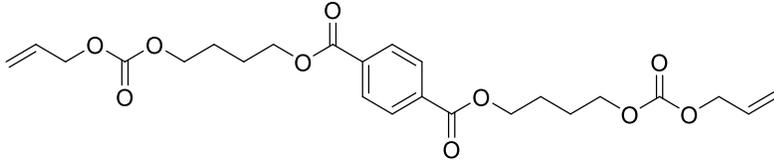
Tereftalato de bis(4-hidroxibutano)

Estado físico: sólido

Temperatura de fusión: 143° C

Peso molecular: 310.35 g/mol

Abreviación: TBHB

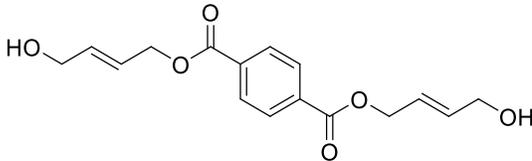


Tereftalato de bis(4-(aliloxi)carboniloxi)butilo

Estado físico: líquido

Peso molecular: 478.49 g/mol

Abreviación: TACB



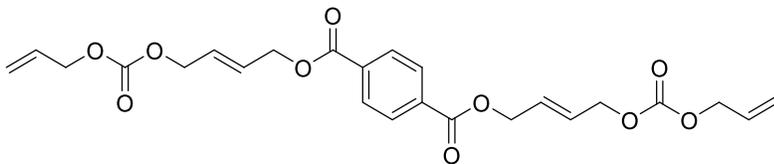
Tereftalato de bis((E)-4-hidroxibut-2-en-1-ilo)

Estado físico: sólido

Temperatura de fusión: 148° C

Peso molecular: 306.31 g/mol

Abreviación: TBH2B



Tereftalato de bis((E)-4-(aliloxi)carboniloxi)-2-butene-1-ilo

Estado físico: líquido

Peso molecular: 474.46 g/mol

Abreviación: TAC2B

Resumen

La presente tesis reporta la síntesis y caracterización de los monómeros tereftalato de dialilo (TDA), tereftalato de isopreno (TBIP), tereftalato de bis(4 (aliloxi)carboniloxi)butilo (TACB) y tereftalato de bis((E)-4-(aliloxi)carboniloxi)-2-butene-1-ilo (TAC2B). Los monómeros fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas de FT-IR y RMN ¹H. Con ellos se formularon resinas dentales experimentales, las cuales fueron comparados con resinas control a base de Bis-GMA/TEGDMA, en todas las resinas experimentales fue posible sustituir al monómero TEGDMA. Las resinas experimentales mostraron propiedades mecánicas dentro de la norma ISO 4049, mejoradas o sin cambios estadísticamente significativos con respecto a las resinas controles. Además, las resinas experimentales mostraron una menor contracción volumétrica y un grado de entrecruzamiento cercano a las resinas control. La resina dental compuesta formulada con el monómero experimental TAC2B presenta propiedades mayores estadísticamente significativas cuando es comparada con la resina control. Estas características la hacen potencialmente útil en la formulación de resinas dentales para uso odontológico con propiedades mejoradas.

Introducción

El uso de polímeros en aplicaciones biológicas ha tomado gran relevancia en los últimos años, las propiedades que caracterizan a estos materiales los hacen óptimos para ser usados en áreas como son la medicina, aeronáutica, automotriz y odontología, entre otras. La necesidad de mejorar las propiedades de los polímeros para uso odontológico, propició la combinación de materiales de diferentes naturalezas para conferir propiedades únicas y funcionales. Esta combinación de materiales se conoce como materiales compuestos, que se definen como la combinación de dos materiales diferentes con propiedades superiores a las propiedades que poseen los materiales por separado [1]. Los materiales compuestos están constituidos por fases heterogéneas que son identificables fácilmente, una continua, conocida como matriz y la otra discontinua, llamada refuerzo. En la Figura 1 se muestra la clasificación general de los materiales compuestos en tres grandes grupos que son: matriz metálica, matriz cerámica y matriz polimérica.



Figura 1. Clasificación de materiales compuestos.

Los materiales compuestos de matriz cerámica tienen mayor resistencia y tenacidad que los cerámicos tradicionales ya que incorporan refuerzos que pueden ser de tipo: fibras continuas, discontinuas o partículas [1]. Los materiales con matriz metálica destacan por tener una alta resistencia mecánica y a su vez ser muy livianos permitiendo tener gran aplicación en la industria automotriz y de la construcción [2]. Estos al igual que los materiales de matriz cerámica, son reforzados con fibras o partículas. La clasificación de interés para el presente

trabajo son los materiales compuestos con matriz polimérica, los cuales son materiales con resistencia a ataques químicos y a la corrosión, son reforzados con fibras sintéticas o partículas inorgánicas [2]. Para que estos materiales se desempeñen correctamente es necesario que la matriz y el refuerzo estén interconectados, es por ello que se recurre a utilizar moléculas llamadas agentes de unión o acoplamiento formando la unión entre la fase dispersa y la fase continua [3]. Las resinas dentales son materiales compuestos formado por una matriz orgánica reforzada con un relleno inorgánico y además un agente de unión conocido como silano. El silano tiene la función de mantener unidas ambas fases, como se observa en la Figura 2 [3].

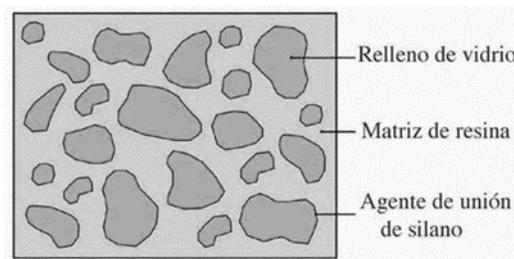


Figura 2. Resinas compuestas.

Entre los componentes más utilizados en la matriz orgánica son los monómeros bisfenol-A-glicidil metacrilato, Bis-GMA, el trietilenglicol dimetacrilato, TEGDMA, y el dimetacrilato de uretano, UDMA [4]. Respecto al relleno inorgánico su función principal es introducirse dentro de la matriz orgánica con el fin de reforzar las resinas, reduciendo considerablemente la contracción volumétrica por polimerización y aumentando la viscosidad para que se pueda manipular fácilmente [4]. Entre los materiales más utilizados como rellenos está el cuarzo y vidrio de bario obtenidos en procesos de pulverización, trituración o molido. De igual manera se utilizan partículas de sílice que se obtienen de procesos pirolíticos o de precipitación [5]. Finalmente, el agente de unión tiene la función de formar una unión fuerte entre el relleno y la matriz orgánica, este mecanismo se lleva a cabo por la unión química del relleno inorgánico con el agente de unión y este a su vez se une químicamente con la matriz orgánica a través de enlaces covalentes [5]. Los agentes de acoplamiento más utilizados son los silanos, los cuales son compuestos

bifuncionales y están constituidos por un grupo silano en un extremo y un grupo metacrilato en el otro [6], por ejemplo, el (3-trimetoxisilil) metacrilato (MPS). En la Figura 3 se muestra detalladamente la unión entre el agente de acoplamiento y el relleno inorgánico [4].

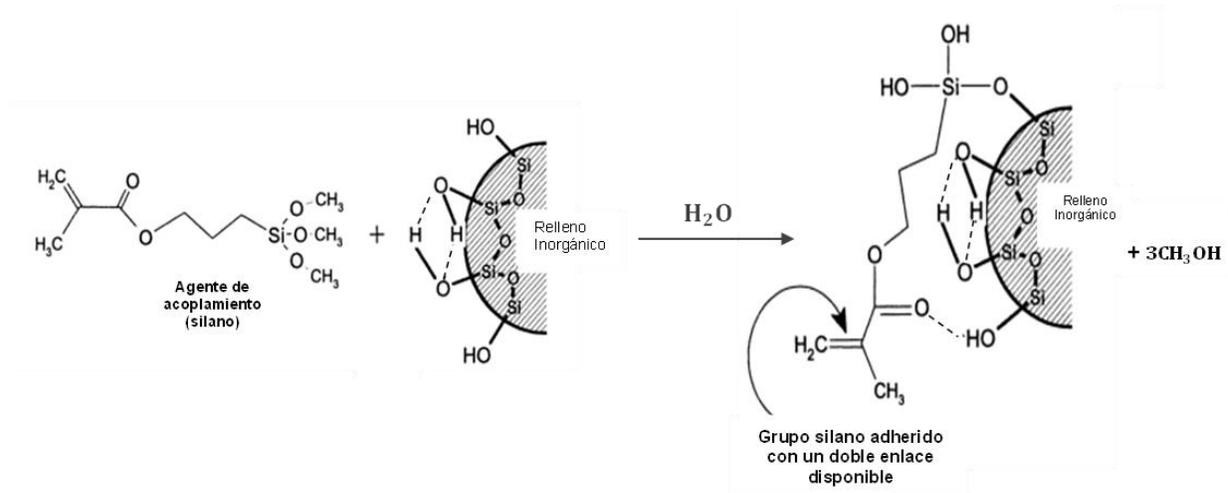


Figura 3. Unión covalente entre agente de acoplamiento y relleno inorgánico (SiO₂).

Por otro lado, el tereftalato de polietileno (PET) es el polímero más utilizado a nivel mundial debido a sus excepcionales propiedades. La lenta descomposición del PET y la mala gestión de su eliminación lo convierten en un grave problema ambiental. Se ha reportado que el reciclaje químico de PET produce oligómeros que pueden ser útiles para obtener nuevos monómeros. Estos nuevos monómeros por su diseño y características físicas pueden ser útiles en la formulación de resinas dentales experimentales.

Justificación

Actualmente, el uso de resinas compuestas en tratamientos odontológicos se debe a su gran similitud con el diente natural y excelentes propiedades mecánicas y químicas, aunque aún con inconvenientes como la contracción volumétrica, sorción acuosa y solubilidad, tiempo de vida útil, entre otras. Hoy en día se realizan muchos esfuerzos en la búsqueda y desarrollo de nuevas materias primas para la formulación de resinas compuestas, con el objetivo de mejorar su rendimiento de trabajo y modernizar los métodos de preparación, garantizando el tiempo de vida útil, reduciendo el efecto perjudicial a la salud del paciente y mejorando su apariencia a un bajo costo.

Las resinas compuestas comerciales, están elaboradas con dos monómeros el bisfenol-A-glicidil metacrilato (Bis-GMA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), que al ser combinados dan como resultado resinas que satisfacen las necesidades de las restauraciones odontológicas. Sin embargo, dichos monómeros presentan deficiencias durante su operación que se deben minimizar o erradicar en su totalidad. A pesar de que el uso del Bis-GMA y TEGDMA en la actualidad sigue siendo una excelente opción. Es cierto que las complicaciones que trae consigo, abre el camino a diversas áreas de investigación, por ejemplo, en la disminución de la contracción volumétrica con el uso de monómeros alílicos como eluyentes del Bis-GMA [7].

Sería ideal que las reparaciones odontológicas una vez colocadas fueran inertes y no sufrieran daños, pero no es así. Diversos factores tienen un gran impacto en estos materiales. Por ejemplo, el desprendimiento de monómeros que no polimerizaron. Sin embargo, teniendo control y mejorando la conversión de dobles enlaces es posible mejorar estas características de las resinas compuestas [8]. En años recientes, se ha reportado modificaciones al monómero Bis-GMA, sustituyendo el grupo hidroxilo por un grupo menos hidrofílico, provocando disminución en tensiones que tienen efectos positivos en propiedades mecánicas [9].

Otra alternativa es diseñar y sintetizar nuevos monómeros a partir de la depolimerización de PET para la formulación de resinas dentales compuestas que sustituyan al TEGDMA, buscando tener más alternativas en monómeros de uso odontológico. El diseño y síntesis de monómeros alílicos con potencial uso en resinas compuestas a partir de desechos de PET postindustriales, permite la reducción de la problemática ambiental, aprovechando de una manera más eficiente los residuos poliméricos para la obtención de monómeros útiles en la formulación de resinas con características específicas para desempeñarse correctamente en las restauraciones dentales.

Planteamiento del problema

Actualmente el PET (Tereftalato de Polietileno) es de los materiales más utilizados debido a su gran versatilidad de usos y sus excepcionales propiedades. Se ha reportado que hasta el año 2021 el consumo de este material ascendió a más de 80 millones de toneladas [10]. Aun cuando el PET tiene grandes beneficios, el mal manejo de sus residuos después de su uso y su lenta degradación genera grandes problemas ambientales, se tiene pronósticos que el periodo 2022-2027 el uso de PET tendrá un aumento del 5% [10]. Partiendo de la problemática se genera la necesidad de un mejor manejo de residuos donde la reducción, reutilización y el reciclaje toman un papel muy importante. El reciclaje de PET por medios químicos o también llamada degradación química permite obtener productos con valor agregado [11].

El diseño de nuevos monómeros obtenidos de la depolimerización del PET para la formulación de resinas compuestas dentales es de suma importancia, ya que contribuye a mejorar los resultados de la restauración dental permitiendo una mayor resistencia a la fractura, una mejor adhesión a los tejidos dentales, una mayor flexibilidad y una mayor resistencia a la degradación. Además, generan mejores propiedades estéticas como mayor translucidez, un color muy similar al diente humano al tiempo que ofrecen mayor resistencia a la decoloración.

Estomatólogos han reportado los principales problemas bucales en la población; los datos señalan que, a nivel nacional, 90% de las personas están

afectadas por caries y el 70%, por enfermedades en las encías. Es importante destacar que cada año se otorga 4 millones 600 mil consultas dentales en promedio, de ellas, el 42% son mujeres; 18% son hombres; 12% son niñas y niños, 18% son adultos mayores y 10% son adolescentes [10].

Por lo antes mencionado, es esencial la mejora de la calidad de las resinas compuestas dentales, ya que estas constituyen un punto importante en la remediación y conservación de la salud bucal por ser los materiales de restauración más utilizados en la práctica odontológica moderna. Por lo tanto, es crucial que las resinas compuestas cumplan con los requerimientos de calidad y costos accesibles para garantizar los resultados óptimos y la satisfacción del paciente.

Objetivos

Objetivo general

Diseñar y sintetizar monómeros a partir de la depolimerización de PET, bajo condiciones suaves de reacción, que tengan aplicabilidad en resinas dentales compuestas para mejorar las propiedades mecánicas, físicas, químicas o el porcentaje de conversión de dobles enlaces.

Objetivos específicos

1. Sintetizar monómeros a partir de la depolimerización del PET bajo condiciones de reacción suaves empleando el sistema catalítico *tert*-butilamina (*t*-BuNH₂) /LiBr (ácido de Lewis).
2. Caracterizar los monómeros a través de RMN-¹H y FT-IR.
3. Formular resinas compuestas empleando como matriz orgánica a los nuevos monómeros.
4. Evaluar las propiedades mecánicas, sorción acuosa y solubilidad, grado conversión de dobles enlaces y profundidad de curado con base en la norma internacional ISO 4049:2019.

Hipótesis

Los monómeros sintetizados a partir de la depolimerización de PET son útiles en la formulación de resinas dentales compuestas, por lo tanto, sustituyen totalmente al TEGDMA. Los nuevos monómeros son combinados con mayor facilidad con el relleno inorgánico para formular las resinas compuestas experimentales permitiendo una mejor manipulación durante la aplicación. Los monómeros al fotopolimerizar forman redes tridimensionales mejorando en sus propiedades mecánicas, resistencia a la degradación, disminuyendo su contracción volumétrica o tienen mayor grado de conversión de dobles enlaces. Por sus nuevas propiedades las resinas compuestas formuladas tienen tiempos de vida mayores que las resinas compuestas a base de Bis-GMA/TEGDMA.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 Reciclaje de plásticos

Una forma de remediar los problemas ambientales causados por los residuos sólidos poliméricos es implementando procesos en los cuales los desechos son aprovechados para obtener nuevos materiales. En la actualidad, el reciclado de plásticos puede clasificarse en cuatro categorías: primario, secundario, terciario y cuaternario.

Reciclaje primario o también conocido como re-extrusión consiste en operaciones de reciclaje de desechos libres de contaminantes en las plantas de producción y transformación de plásticos, es una forma de aprovechamiento para obtener productos con características similares al producto de origen [12].

Reciclaje secundario o mecánico son procesos de trituración y fundición de desechos plásticos que son convertidos en productos con diferentes formas y aplicaciones del producto de origen. Los productos obtenidos de materiales reciclados presentan una disminución de sus propiedades debido a la degradación térmica e hidrolítica que experimentan los residuos poliméricos, por lo que incorpora aditivos durante el proceso para incrementar las propiedades de los productos [13].

Reciclaje terciario o reciclaje químico es un tratamiento de residuos poliméricos mediante la ruptura de las cadenas del polímero por reacciones químicas. La depolimerización puede llevarse a cabo de manera total o parcial. Al romperse los enlaces en las cadenas poliméricas dan lugar a la formación de monómeros u oligómeros, los cuales pueden integrarse nuevamente en la ruta sintética de nuevos plásticos [14]. El reciclaje por depolimerización implica el uso de disolventes (solvólisis) para llevar a cabo las reacciones químicas y dependerá del tipo de polímero a reciclar.

La solvólisis es un proceso químico utilizado ampliamente en la depolimerización de polímeros, el cual hace uso de disolventes como agua, etilenglicol, metanol, entre otros. Este método tiene mayor eficacia que los métodos de reciclaje tradicional, permitiendo depolimerizar polímeros con heteroátomos en su cadena polimérica, tales como poliésteres, poliéteres y/o poliamidas. El

En el caso específico de la depolimerización química del PET consta de la ruptura de largas cadenas de poliéster en unidades pequeñas. Primeramente, se forman oligómeros sólidos, a partir de los cuales se forman oligómeros que son aún más pequeños. Finalmente, estos oligómeros se descomponen en unidades básicas que componen el poliéster llamados monómeros. La depolimerización de PET se consigue mediante dos reacciones, depolimerización aleatoria y específica. La ruptura aleatoria de enlaces se produce en cualquier posición de la cadena, mientras que en la ruptura específica se produce en los extremos de la cadena, por tal razón, este proceso es dinámico en el que la distribución de pesos moleculares se modifica con el tiempo debido a la ruptura de las cadenas poliméricas del PET. Los procesos para la depolimerización por solvólisis del PET se encuentran divididos en cuatro grupos los cuales se describen en la Figura 1.2 [14].

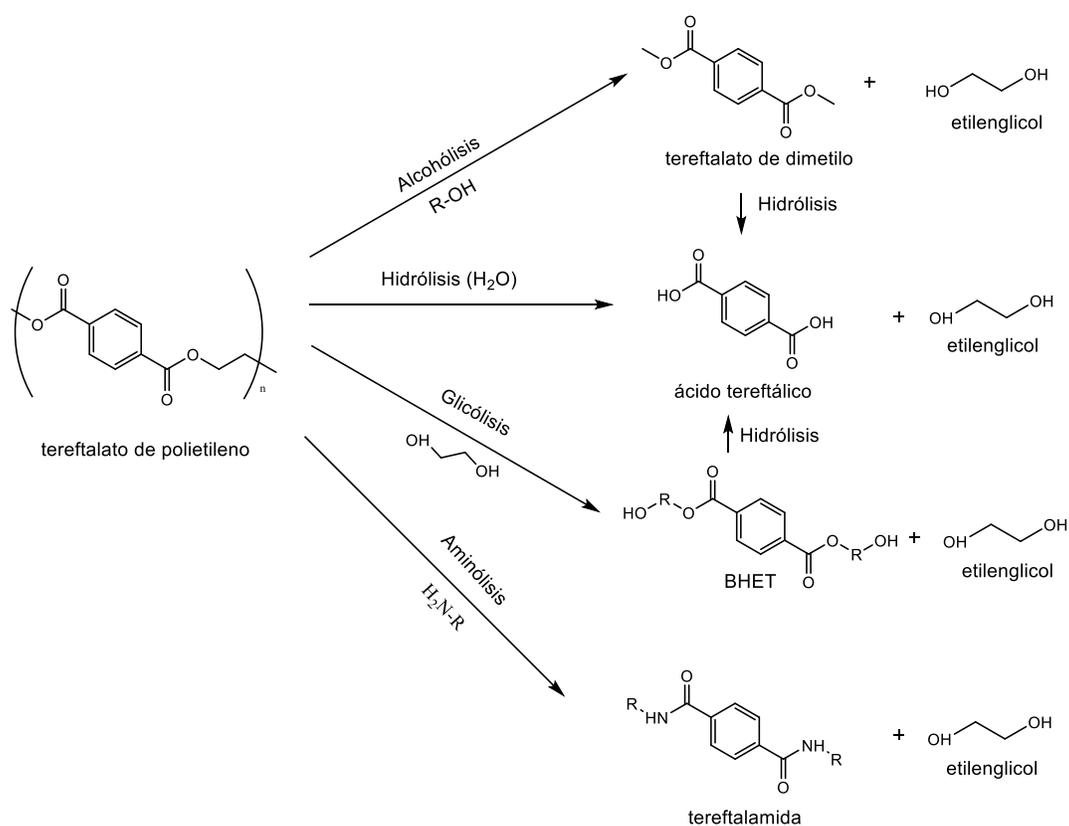


Figura 1.2. Clasificación de procesos de depolimerización de PET por solvólisis.

La depolimerización de poliésteres se produce por reacciones de solvólisis en la que involucra la ruptura del enlace C-O del grupo éster de la cadena como se muestra en el Figura 1.3 [19].

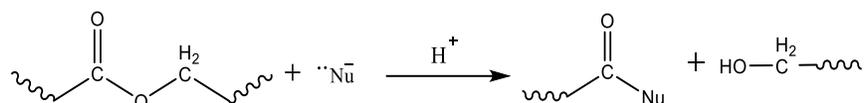


Figura 1.3. Solvólisis de poliéster en la depolimerización.

1.2.1 Glicólisis

El tratamiento de residuos post industriales de PET de alta calidad es un proceso redituable que permite obtener como productos tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET) y oligómeros de bajo peso molecular en ciertas condiciones de presión y temperaturas elevadas. La glicólisis es un proceso de transesterificación entre los grupos éster de las cadenas de PET y un diol. El diol que comúnmente se emplea es el etilenglicol como se muestra en la Figura 1.4 [20].

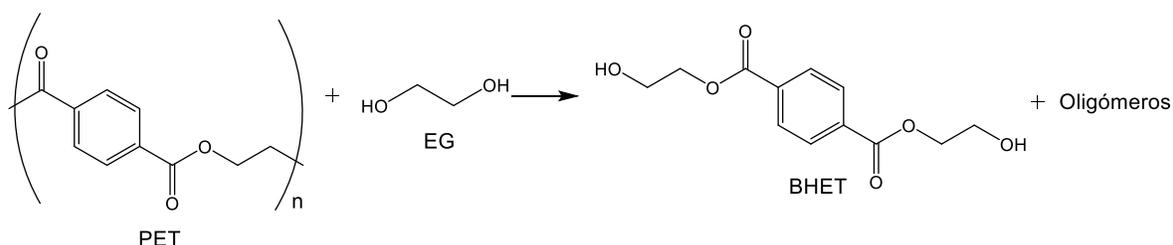


Figura 1.4. Glicólisis de PET con EG para la obtención de BHET.

La metodología de la reacción de glicólisis consta de dos pasos importantes: primeramente, el EG se difunde por todas las cadenas de PET provocando su hinchamiento, seguido del ataque químico del EG al carbono del carbonilo del PET para llevar a cabo la ruptura de la cadena.

1.2.2 Metanólisis

Es una reacción de depolimerización versátil, debido a que se puede emplear PET de menor calidad, siendo este proceso rentable. La depolimerización de PET por metanólisis, es posible realizarse empleando metanol en estado líquido o de vapor, en ambos casos la ruptura de las cadenas del poliéster es necesaria para obtener como productos tereftalato de dimetilo (DMT) y EG como se muestra en la Figura 1.5. El DMT es útil en la síntesis de PET, teniendo buenos rendimientos de reacción. Para el caso de la metanólisis en estado líquido es necesario el uso de metanol a altas presiones para mantenerlo en estado líquido, así como de catalizadores de transesterificación para llevar a cabo depolimerización [17].

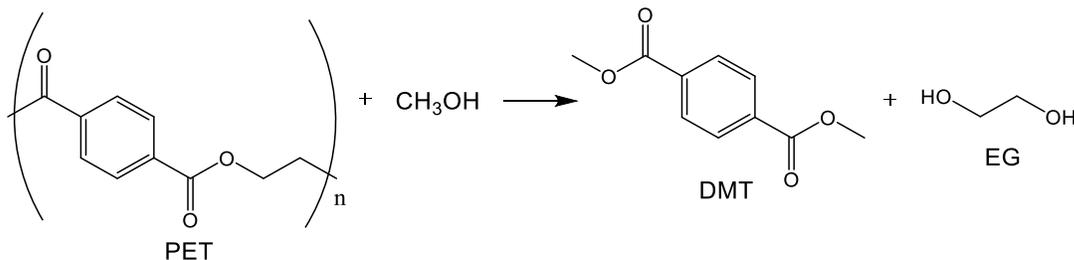


Figura 1.5. Metanólisis de PET.

1.2.3 Hidrólisis

Reciclar PET mediante un proceso de hidrólisis consiste en el uso de agua y catalizadores ácidos o básicos, para obtener ácido tereftálico (TPA) y EG. La hidrólisis ácida del PET es un proceso químico que utiliza un ácido fuerte para romper los enlaces éster del PET, Figura 1.6. El proceso tradicional utiliza ácido sulfúrico concentrado, pero tiene varias desventajas, como la necesidad de separar grandes cantidades de ácido sulfúrico, purificar el EG y genera desechos líquidos. Un proceso alternativo utiliza ácido sulfúrico de baja concentración, y otro proceso utiliza ácido nítrico, que oxida parcialmente el EG a ácido oxálico [17].

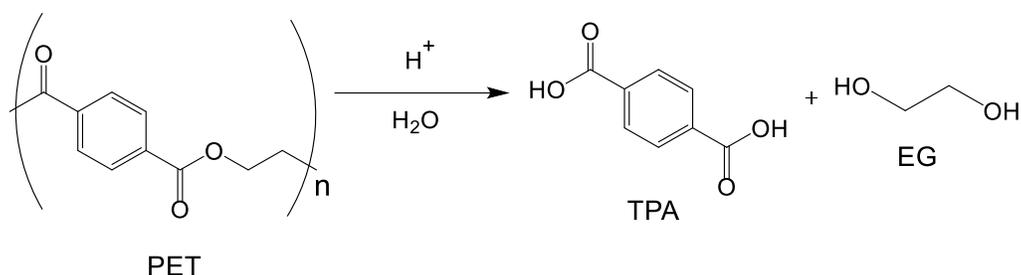


Figura 1.6. Hidrólisis de PET en medio ácido.

La hidrólisis alcalina implica el tratamiento de PET con una solución acuosa, comúnmente se hace uso de hidróxido de potasio o hidróxido de amonio. Este método es relativamente simple y económico, ya que opera a temperaturas y presiones más bajas que la metanólisis, y puede utilizarse para tratar PET posconsumo altamente contaminado. La hidrólisis alcalina permite eliminar en mayor proporción las impurezas que presenta el PET, sin embargo, la hidrólisis con KOH presenta mejor rendimiento de los productos de interés propio de la depolimerización de PET [20].

1.2.4 Aminólisis

La aminólisis del PET es un método de reciclaje químico que se ha investigado en los últimos años. Este proceso tiene el potencial de superar las limitaciones de otros métodos de reciclaje químico, como la hidrólisis alcalina.

La aminólisis del PET es selectiva en comparación con la hidrólisis alcalina, por que produce menos subproductos, Figura 1.7. La degradación por aminólisis se lleva a cabo en soluciones acuosas con aminas alifáticas primarias y/o un ácido [21], [22].

La aminólisis del PET con soluciones de aminas primarias como metilamina, etilamina, alilamina da lugar a la formación de diaminas de TPA y EG [23]. En la literatura se ha reportado la degradación selectiva con el uso de soluciones acuosas de metilamina o etilamina formando como productos metiltereftalamida (TPD) o bis(2-hidroxietil)tereftalamida (BHETA) [24], [25].

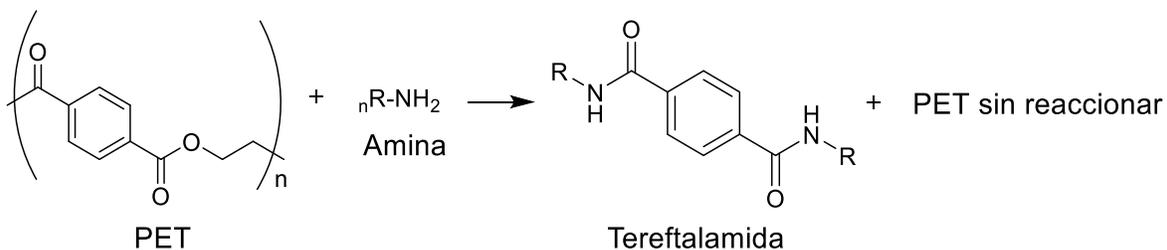


Figura 1.7. Aminólisis de PET para la obtención de tereftalamidas.

1.3 Biomateriales

Son definidos como sustancias o combinación de sustancias, de origen natural o sintético que son diseñados para interactuar con los sistemas biológicos con un propósito médico. Son capaces de reemplazar partes del cuerpo e interactúan con tejido vivo siendo biológicamente compatibles sin tener efectos secundarios [26]. Los biomateriales más utilizados se muestran en la Figura 1.8.

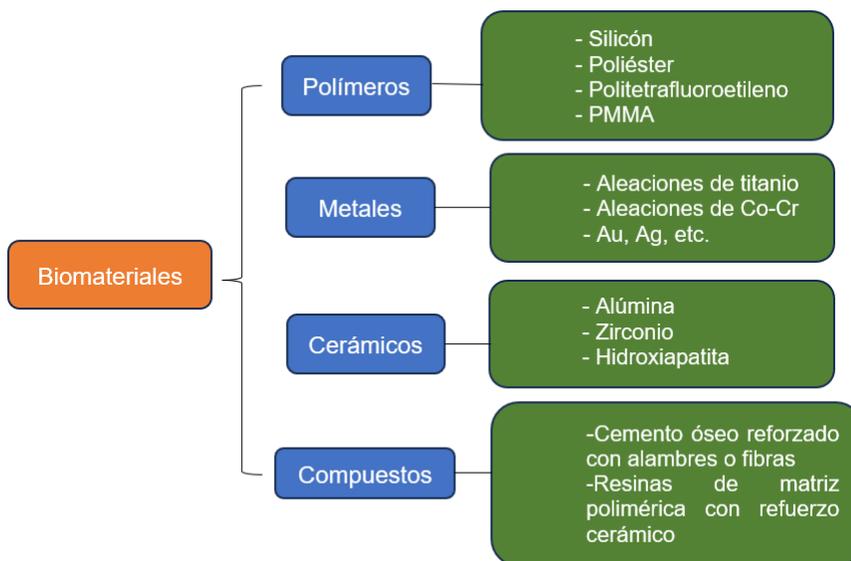


Figura 1.8. Clasificación de biomateriales.

1.4 Resinas dentales compuestas

Son materiales compuestos para uso dental que son utilizados en la reparación o reconstrucción de dientes dañados. Están constituidos principalmente por: una

matriz orgánica, relleno inorgánico, un agente de acoplamiento y un sistema fotoiniciador. A diferencia de las restauraciones con otro tipo de materiales, las resinas compuestas presentan ventajas como: una mayor estética que coincide con el tono natural de los dientes, mayor resistencia mecánica y mejor biocompatibilidad con tejidos vivos orales [27], [28]. La matriz orgánica está constituida del monómero base Bis-GMA y un monómero eluyente TEGDMA. El relleno inorgánico generalmente es SiO₂, El agente de acoplamiento es un compuesto órgano silano.

1.5 Restauración dental

Las restauraciones dentales son reparaciones que se realizan con distintos materiales y se colocan dentro o sobre la superficie del diente dañado con la finalidad de sustituir la zona retirada por algún daño, regresando a la forma y devolviendo su funcionalidad [29]. Una buena restauración dental según Blum y colaboradores, tiene que tener la menor pérdida y preservación de estructura dentaria sana, reducción del potencial de daño, que los costos sean bajos, pero sin dejar a un lado una larga vida útil [30]. Estas restauraciones se dividen en dos tipos: restauraciones directa e indirectas.

1.5.1 Restauración dental directa

Son reparaciones que se realizan directamente sobre la abertura dental que previamente se prepara, y todo esto se realiza en una sola sesión. Entre los materiales más utilizados son las resinas compuestas, debido a que estéticamente se asemejan más a la apariencia del diente natural y sumado a su resistencia mecánica pueden ser colocados sobre las superficies de masticación [29].

1.5.2 Restauración dental indirecta

Las reparaciones indirectas se realizan mediante incrustaciones, coronas y puentes elaborados normalmente de materiales de aleaciones metálicas o cerámicos. Debido a su complejidad para estas restauraciones es necesario dos o más

sesiones para lograr los mejores resultados. En la primera etapa es necesario la preparación el diente dañado y posteriormente se realiza un molde de la zona dañada. En la segunda etapa se procede a fijar la restauración con cemento, verificando que la adherencia este correcta [29].

1.6 Propiedades de las resinas dentales

Las propiedades de las resinas dentales son las características físicas y químicas que determinan el comportamiento de la resina durante su operación, estas propiedades principalmente dependen de los componentes que conforman las resinas. Las resinas compuestas dentales comerciales se utilizan como referencia para evaluar el rendimiento de las nuevas resinas dentales experimentales. A continuación, se describen las propiedades más importantes que deben ser evaluadas en las resinas dentales.

1.6.1 Conversión de dobles enlaces

La conversión de dobles enlaces en DRC es una propiedad importante que está relacionada con las propiedades mecánicas y el desempeño del material y solo depende de la matriz orgánica. La conversión de dobles enlaces mide la cantidad de dobles enlaces que se han transformado a enlaces simples cuando ocurre una reacción de polimerización. Los resultados son expresados como un porcentaje, donde un 100% denota que todos los dobles enlaces se han convertido a polímero. Diversas técnicas permiten determinar la conversión de dobles enlaces que formaron parte de una reacción, siendo la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y la espectroscopia de Raman las más utilizadas. Ambas técnicas realizan una comparación de la altura de la banda de absorción que corresponde al modo de vibración de alargamiento acortamiento del enlace -CH=CH₂- antes y después de la polimerización, usando como referencia la banda de absorción que corresponde al -CH=CH- del anillo aromático que se encuentra en 1608 cm⁻¹, la cual no sufre cambio durante la polimerización [31], [32]. En resinas

dentales, la conversión de dobles enlaces es un factor importante en la selección de resinas de restauración para que sean duraderas.

1.6.2 Grado de entrecruzamiento

El grado de entrecruzamiento determina las propiedades físicas y mecánicas en una resina, teniendo un impacto significativo en la estabilidad dimensional, resistencia flexural, degradación y solubilidad. Existen múltiples técnicas para determinar el grado de entrecruzamiento de manera directa e indirectamente, por ejemplo; la temperatura de transición vítrea (T_g), determinación del hinchamiento y extracción sol-gel [33], [34], [35].

1.6.3 Sorción acuosa y solubilidad

En general, las DRC durante su operación son capaces de absorber agua provocando degradación y erosión en el material causando un impacto significativo en la resistencia al desgaste y la dureza de la restauración. El origen principal de la sorción acuosa está asociada a la oxidación y/o hidrólisis donde el medio oral es un factor importante [36], [37]

La sorción acuosa en un material compuesto dental es el proceso en el cual el agua se difunde en el material. Este proceso generalmente ocurre de dos maneras: absorción que involucra un proceso físico de captación de agua en todo el volumen del material a través de su superficie, y por adsorción que es un indicador de la concentración de agua que se une a la superficie del material [36]. Una mayor cantidad de agua incorporada en la resina conduce a la solubilidad y erosión del material causando liberación de monómero sin reaccionar, y como consecuencia la resina experimenta una pérdida en masa.

1.6.4 Profundidad de curado

La determinación de la profundidad de curado es importante porque es una medida de la eficiencia de la fotopolimerización. Es importante considerar que la reacción

de fotopolimerización es influenciada por factores como: intensidad de la luz de la lámpara, tiempo de exposición, tipo de resina, espesor de la capa de la resina y del contenido, tamaño y distribución del relleno. Si la profundidad de curado es insuficiente, la restauración puede ser propensa a deformación bajo carga, disminuyendo su resistencia mecánica. Para mitigar los riesgos de una mala fotopolimerización, la lámpara debe cumplir con ciertos requerimientos importantes: el dispositivo debe mantener una emisión de intensidad de luz adecuada y constante, la luz debe mantenerse en los rangos de longitud de onda adecuados y los tiempos de exposición deben ser suficiente para asegurar una polimerización completa [38], [39]. La norma ISO 4049 describe la metodología para evaluar la profundidad de curado de manera estandarizada con el propósito de determinar las condiciones óptimas para una fotopolimerización eficiente [40].

1.6.5 Citotoxicidad

Una parte fundamental en la selección de materiales con aplicaciones odontológicas es la determinación de su comportamiento cuando se encuentran inmersos en un entorno biológico. La norma ISO 10993 proporciona los criterios para una eficaz evaluación de los materiales dentales con el propósito de especificar la aceptación biológica y realizar un estudio de las interacciones del material con tejido vivo [41]. La bioseguridad de los materiales dentales puede estimarse realizando múltiples pruebas en modelos celulares, los cuales se dividen en dos grupos: pruebas *in vivo* y pruebas *in vitro*. Las pruebas *in vitro* permiten un análisis del comportamiento biológico de los materiales sin la necesidad de experimentación con animales con el uso diferentes tipos de células primarias. Es importante recalcar que aun cuando estas pruebas proporcionan información valiosa, no se puede predecir con certeza cómo reaccionará el material en cada paciente [42], [43].

1.6.6 Propiedades mecánicas

Predecir el comportamiento de un material bajo diferentes tipos de esfuerzos mecánicos es necesario para seleccionar de materiales odontológicos para

garantizar la durabilidad de las restauraciones, así como para asegurar que estos no sufran deformación durante su periodo de vida. El promedio de fuerza masticatoria máxima de una restauración completa o parcial es de 111 Newtons (N) en comparación con los primeros y segundos molares que es alrededor de 577 N, esta diferencia de resistencia abre el camino al desarrollo de materiales dentales que asemejen sus características con las de los dientes naturales. Principalmente, las propiedades mecánicas se atribuyen al tipo de relleno inorgánico incorporado y a la naturaleza del agente de acoplamiento, sin embargo, es importante tener en cuenta que la composición química de la matriz orgánica puede variar propiedades importantes como la resistencia flexural, y el módulo elástico, entre otras [44].

La resistencia flexural, resistencia a la fractura y modulo elástico comúnmente son medidas con pruebas de tres puntos. La norma ISO 4049 especifica las dimensiones correctas de los especímenes a preparar, así como las configuraciones y parámetros específicos del ensayo para una correcta medición.

1.6.7 Evaluación de la fluorescencia

Evaluar el comportamiento de una resina dental cuando se encuentra en presencia de una fuente de luz ultravioleta (Uv) es una propiedad óptica que contribuye en la estética de las restauraciones dentales, permitiendo que sean casi imperceptibles, además de ser una herramienta importante en odontología en la selección de materiales compuestos de restauración que se adecuen a cada paciente, controlando la calidad de las resinas.

La coloración del diente natural se atribuye al proceso de reflexión y refracción ocasionados por interacciones entre la luz con tejidos internos del diente (esmalte y dentina). El diente natural tiene la capacidad de absorber determinada cantidad de luz Uv provocando que los componentes fotosensibles se exciten, cuando estos regresan a su estado de menor energía emiten luz visible a una longitud de onda entre 400 y 500 nm (correspondiente a la región azul-violeta) [45].

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

La odontología ha tenido grandes desarrollos desde la edad antigua paralelamente con estudios en medicina, esto surge por la necesidad de aliviar el dolor que presentaba el hombre primitivo. Los primeros registros de la odontología se tienen a partir del año 3000 A.C., desde las incrustaciones de piedras preciosas con propósitos decorativos hasta las reparaciones dentales mediante prótesis elaboradas con oro. Entre los años 2720 - 2780 A.C., surgen los primeros dentistas en la dinastía de Zoser. En el año 700 A.C., se mejoran las técnicas de restauraciones dentales con el uso de dientes humanos o animales [10].

A partir de 1900 se desarrollaron nuevos materiales y procedimientos para el tratamiento de afecciones dentales, entre los que destacan el uso de resinas acrílicas. Observando las mejoras con este tipo de materias primas, emerge la importancia de proponer nuevos materiales, estudios y técnicas odontológicas [46].

A inicios del siglo XX fue el auge del uso de resinas compuestas, en aquel momento los silicatos formaban parte de las resinas de restauración dental porque conferían un color similar al diente natural humano, pero con un inconveniente, estos materiales se desgastaban en un periodo de tiempo corto una vez que se colocaban al paciente [10]. A finales de los años 40's debido a los defectos presentados en las resinas con silicatos, estas fueron reemplazadas por resinas acrílicas de polimetilmetacrilato (PMMA). Este nuevo tipo de resinas mejoraban las propiedades estéticas de la restauración, debido a que el color que era todavía más parecido al diente humano presentaba ventajas como la nula solubilidad con los fluidos orales, la manipulación durante la reparación era más fácil y el costo era menor. Sin embargo, presentaban desventajas como baja resistencia al desgaste, gran contracción durante la polimerización y en consecuencia filtración marginal [10].

2.1 Resinas con matriz orgánica base Bis-GMA

Investigaciones realizadas por el Dr. Bowen en 1962 permitieron sintetizar el monómero Bisfenol A glicidil dimetacrilato (Bis-GMA), mediante la reacción entre el

bisfenol A y el glicidil metacrilato Figura 2.1. El Bis-GMA presenta en su estructura dos grupos hidroxilo e interacciones $\pi - \pi$ asociados a los anillos aromáticos proporcionando una alta viscosidad (~ 1200 Pa·s) [47].

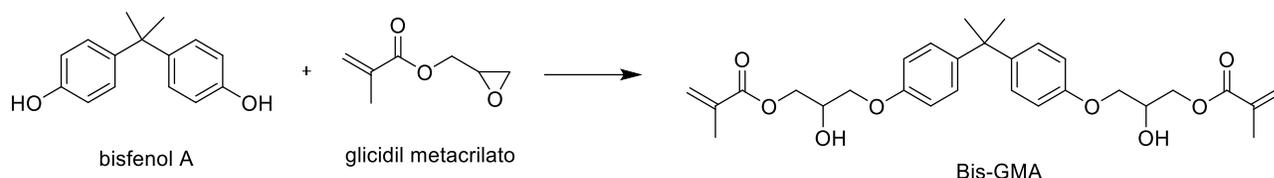


Figura 2.1. Síntesis del Bis-GMA.

El Bis-GMA es el monómero con mayor uso en la formulación de resinas dentales debido a que polimeriza rápidamente bajo luz visible cuando esta mezclado con un fotoiniciador, por ejemplo, la CQ, formando una red entrecruzada [9].

Actualmente, se sigue incursionando en el desarrollo de nuevos monómeros de aplicación odontológica que estructuralmente puedan mejorar las propiedades de las resinas compuestas. Los nuevos monómeros deben presentar características particulares como son: baja contracción durante la polimerización, mejores propiedades mecánicas y una mejor biocompatibilidad mitigando los riesgos a los pacientes. Con base en los estudios realizados por Gaurav Vasudeva se desarrolló un sistema para clasificar los monómeros usados en la modificación de la matriz orgánica, en los que se encuentran: sistema de baja contracción por polimerización, sistemas de alta resistencia o de alto grado de conversión de dobles enlaces, sistemas antibacterianos y sistemas hidrofóbicos [44].

2.2 Resinas con monómeros con baja contracción por polimerización

Favorecer la disminución de la contracción durante la polimerización, evita la formación de microbrechas entre la resina compuesta y el diente, previniendo la formación de placa bacteriana. Los sistemas de restauración odontológica actuales experimentan contracción durante la polimerización, factor que determina la vida útil de estos materiales. Los primeros reportes de Bailey se enfocaron en el desarrollo de monómeros bíclicos que presentan baja contracción debido al mecanismo de

polimerización por apertura de anillos. Estos monómeros en resinas dentales presentan un 30 o 40% menos de contracción con respecto a las resinas comerciales. Dentro de esta variedad de monómeros se encuentran los ortoespiroésteres (SOE's), los ortoespirocarbonatos (SOC's), trioxabicyclooctanos, bicicloacetalactonas, entre otros [48], [49], [50].

La marca comercial Filtek Silorane® (3M ESPE) emplea resinas modificando la matriz orgánica con monómeros base de silorano, desarrollados con una estructura química con capacidad de polimerización por apertura de anillos. Las resinas compuestas basadas en siloranos presentan contracciones menores al 1% reduciendo riesgos de fracturas de esmalte, así como de formación de fisuras marginales y microfiltraciones [51].

Herrera-González y colaboradores, reportaron la síntesis y caracterización de dos monómeros metacrílicos de tipo espiroortocarbonato, SOC-IP-UDMA y SOC-UDMA (Figura 2.2). Los resultados mostraron que la conversión de dobles enlaces en las DCR fue mayor para las DCR formuladas con los monómeros SOC-UDMA (68%) y SOC-IP-UDMA (75%) comparado con la resina control (48%). Además, fueron capaces de reducir la contracción volumétrica hasta en un 51.1 y 27.7% para ambos monómeros.

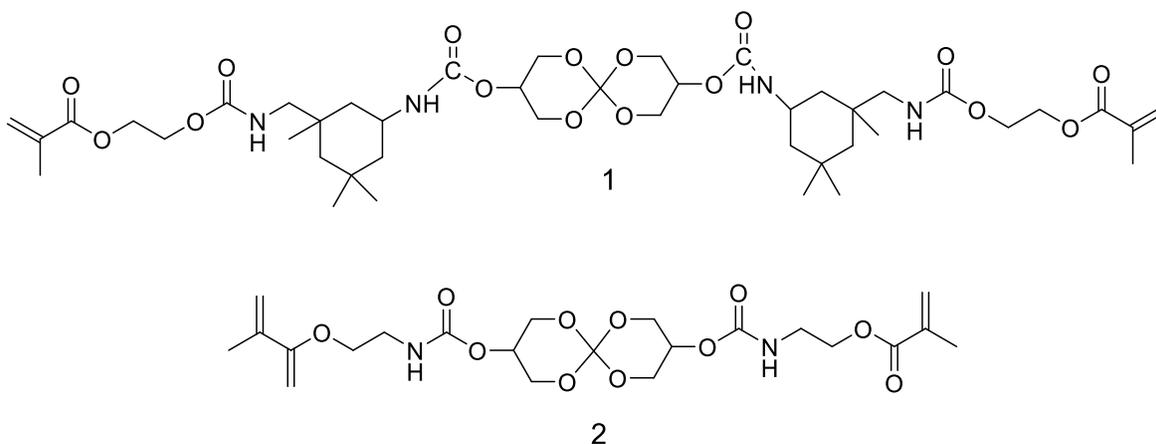


Figura 2.2. Estructura de los monómeros SOC-IP-UDMA (1) y SOC-UDMA (2).

2.3 Resinas con monómeros hidrofóbicos

El Bis-GMA presenta una alta viscosidad (~ 1200 Pa·s) por su alto peso molecular, lo que dificulta la manipulación durante el mezclado. Para reducir la viscosidad generalmente se diluye en monómeros que presentan una menor viscosidad, por ejemplo, el trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA) (~ 0.01 Pa·s). Sankarapadian realizó estudios para la modificación de algunas estructuras del Bis-GMA, al sustituir los metilos centrales por flúor se consiguió reducir la formación de uniones secundarias con el agua a menos del 10% [52].

2.4 Resinas con alto porcentaje de conversión de dobles enlaces

Las resinas formuladas con monómeros metacrílicos presentan una alta tasa de polimerización, lo que se traduce en un elevado porcentaje de conversión de dobles enlaces. Sin embargo, estas resinas presentan una porción de monómero residual sin reaccionar dentro de la red polimérica teniendo un efecto negativo en las propiedades mecánicas, físicas y químicas de las resinas [44].

Con la finalidad de mejorar el porcentaje de conversión de dobles enlaces se ha propuesto incrementar la concentración del monómero TEGDMA en los sistemas Bis-GMA, sin embargo, las propiedades mecánicas disminuyen debido al incremento de la concentración del monómero lineal que no presenta zonas rígidas [53], [54].

Herrera-González y colaboradores, reportaron la síntesis y caracterización del monómero BZ-AL (Figura 2.3), utilizado como eluyente del Bis-GMA en DRC. Los resultados mostraron que la conversión de dobles enlaces en la DCR formulada con Bis-GMA/BZ-AL es mayor (63%) comparado con la resina control Bis-GMA/TEGDMA (58%). Además, sus propiedades mecánicas no mostraron diferencia estadística [55].

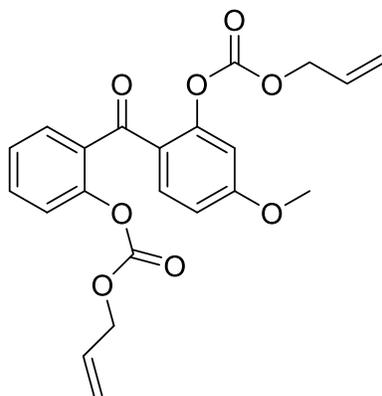


Figura 2.3. Estructura del monómero BZ-AL.

2.5 Resinas con propiedades antibacterianas

Para contrarrestar los efectos de la formación de la placa bacteriana que se genera en las microbrechas entre la resina y el diente ocasionado por la contracción, se ha propuesto la incorporación de monómeros que tengan actividad antibacteriana [44]. Materiales experimentales que incorporan compuestos como la clorohexidina muestran reducción en el crecimiento superficial de bacterias, pero, por otra parte, se ven afectadas las propiedades mecánicas por el aumento de la sorción acuosa [56], [57]. Bajo esta premisa, se han desarrollado diversos monómeros que presentan en su estructura elementos antibacteriales como el Flour, que se libera hacia la cavidad bucal frenando la formación de placa bacteriana [58].

El grupo de trabajo de Imazato sintetizó el monómero bromuro de 12-metacrililoiloxidodecil piridina (MDPB) que presenta actividad antibacteriana sin liberar ningún tipo de sustancia. Además, el grado de conversión de dobles enlaces (69%) fue ligeramente mayor pero no muestra diferencia significativa con respecto al control[59], [60].

Herrera-González y colaboradores, reportaron la síntesis y caracterización de los monómeros ECI y EF (Figura 2.4), los cuales se utilizaron en la formulación de resinas compuestas mezclando Bis-GMA/TEGDMA, sistema fotoiniciador, relleno inorgánico y los monómeros ECI o EF. Los resultados revelaron que el crecimiento bacteriano fue menor en las resinas formuladas con 0.5% del monómero ECI (menos del 10%) y aquellas formuladas con 0.5% del monómero EF

cuando son comparado con la resina control. Los mejores resultados de la prueba de actividad antifúngica contra el hongo oral *Candida* se obtuvieron con las resinas experimentales formuladas con los monómeros experimentales ECI o EF en concentraciones 5%, demostrando la capacidad de ambos monómeros para prevenir el crecimiento bacteriano y fúngico en las restauraciones dentales [61].

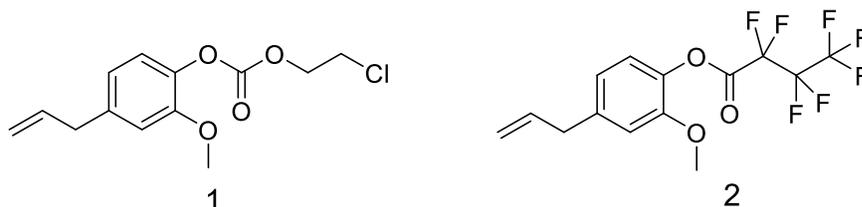


Figura 2.4. Estructura de los monómeros ECI (1) y EF (2).

2.6 Monómeros obtenidos a partir de la modificación química del Bis-GMA

La matriz orgánica de las resinas dentales compuestas (DRC) está constituida por monómero base (Bis-GMA o UDMA) y un monómero eluyente (TEGDMA). Se ha reportado el uso de diferentes monómeros en la formulación de DRC obtenidos a partir de la modificación química del Bis-GMA los cuales han sido utilizados para la sustitución del monómero Bis-GMA.

Ruili Wang reportaron la síntesis del monómero Vr-BisGMA y Bz-BisGMA (Figura 2.5). Formulando una resina control Bis-GMA/TEGDMA (50/50% wt) utilizando 0.02% wt de CQ, 0.08% de EDAB y 70% wt de relleno inorgánico, además, formularon dos resinas experimentales (Vr-BisGMA/TEGDMA y Bz-BisGMA/TEGDMA) usando las mismas concentraciones de fotoiniciadores y relleno inorgánico que en la resina control. La resina control mostró una viscosidad de 820 Pa·s, mientras que las mezclas utilizando Vr-BisGMA y Bz-BisGMA presentaron una menor viscosidad de 2.7 y 1.6 Pa·s respectivamente. Esto se atribuyó a la eliminación de los puentes de hidrógeno inter e intramoleculares al modificar el Bis-GMA. La resina formulada con el monómero Vr-BisGMA mostró un porcentaje de conversión de dobles enlaces del 85%, mientras que la resina formulada con Bz-BisGMA fue de 62%. El bajo porcentaje de conversión de dobles enlaces de la resina formulada con Bz-BisGMA lo atribuyeron al impedimento estérico que tiene

dicho monómero. Finalmente, los porcentajes de contracción volumétrica fueron del 2.3 y 2.1 % para las resinas formuladas con Vr-BisGMA y Bz-BisGMA respectivamente, los cuales son menores que la resina control (3.0%) [62].

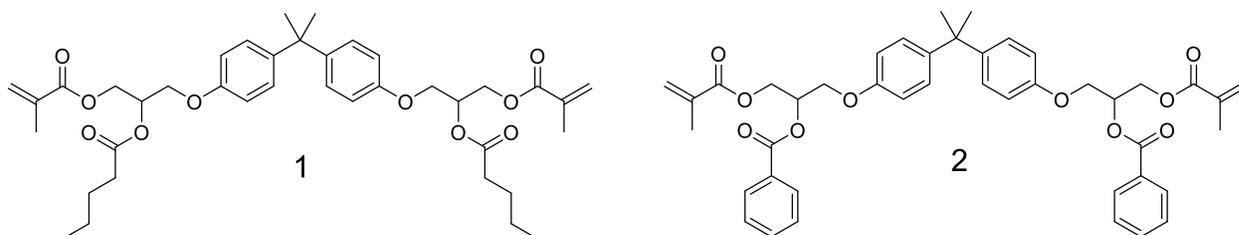


Figura 2.5. Estructura de los monómeros Vr-BisGMA (1) y Bz-BisGMA (2).

Al-Odayni y colaboradores sintetizaron el monómero Cl-BisGMA como sustituyente del Bis-GMA. Reportaron la formulación de una resina control Bis-GMA/TEGDMA (70/30% wt) usando el sistema fotoiniciador 0.2% en peso de CQ, 0.8% en peso de EDAB, además formularon una resina experimental con el monómero Cl-BisGMA (Figura 2.6). La resina experimental mostró un alto valor de conversión de dobles enlaces del 70.6% además de tener baja sorción acuosa (0.408%) en comparación con la resina control (2.95%). Finalmente, los estudios de citotoxicidad confirmaron que el monómero Cl-BisGMA usado como sustituyente del BisGMA no es citotóxico [63].

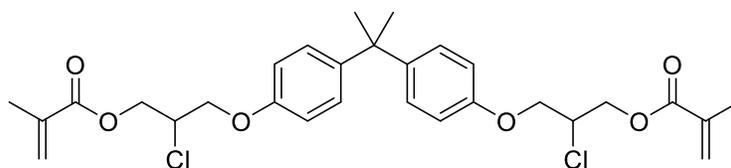


Figura 2.6. Estructura del monómero Cl-BisGMA.

Jingwei He y colaboradores sintetizaron un monómero trimetacrilato, el α, α, α' - THMPEIP (Figura 2.7). Utilizaron una resina control Bis-GMA/TEGDMA (50/50% en peso), con un sistema fotoiniciador 2% en peso de CQ, 4% en peso de EDAB y compararon sus propiedades con una resina experimental formulada con α, α, α' - THMPEIP/TEGDMA y con las mismas concentraciones del sistema fotoiniciador. La resistencia a la flexión de la resina con el monómero experimental fue mayor (77.12 MPa) en comparación con el control (66.88 MPa), además los

valores de contracción volumétrica fueron menores en la resina con el monómero α, α, α' - THMPEIP (4.74%), debido a que el monómero experimental tiene mayor peso molecular que el BisGMA y tiene cuatro anillos aromáticos en su estructura. El grado de conversión de dobles enlaces fue mayor para la resina formulada con Bis-GMA (85.2%), a diferencia de la resina experimental (70.28%). La conversión de dobles enlaces en la resina con el monómero α, α, α' - THMPEIP fue menor, debido a que el monómero tiene un doble enlace más que el Bis-GMA, el cual se une a las redes poliméricas con al menos uno de sus tres grupos metacrilato [64].

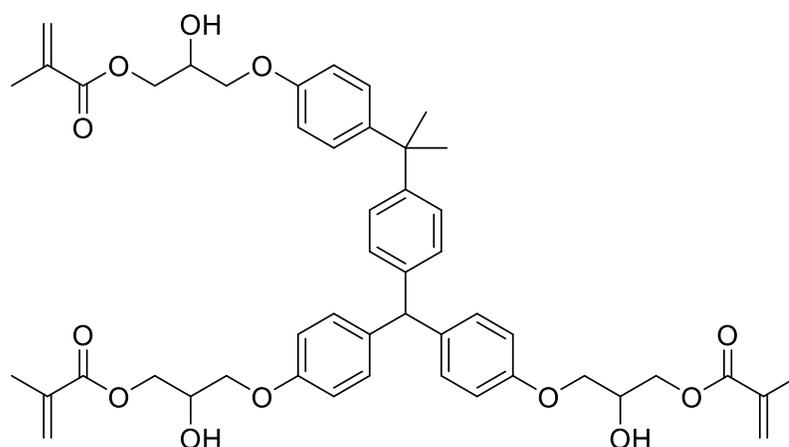


Figura 2.7. Estructura del monómero α, α, α' - THMPEIP.

Srivastava y colaboradores modificaron químicamente al Bis-GMA para obtener el monómero perFB-BisGMA, haciendo reaccionar los grupos funcionales hidroxilo del Bis-GMA (Figura 2.8). La resina control que se utilizó contenía 70% en peso de relleno inorgánico y 30% en peso matriz orgánica. La matriz orgánica constituida por BisGMA/TEGDMA (49/49% en peso), 0.2% en peso de CQ, 0.8% en peso de 4-EDMAB. Además, reportaron la formulación de una resina experimental con el monómero perFB-BisGMA utilizando las mismas concentraciones que la resina control. La resina control presentó una viscosidad de 625 Pa·s, mientras que la resina con perFB-BisGMA mostró una baja viscosidad de 54 Pa·s. esto se asoció a la ausencia de los puentes de hidrógeno en el monómero perFB-BisGMA. El porcentaje de conversión de dobles enlaces fue menor en la resina formulada con el monómero perFB-BisGMA (31%) en comparación con el control (56%) esto se

atribuyó a la restricción de la movilidad en los extremos de la cadena polimérica portadora de radicales libres. Finalmente, la contracción volumétrica fue menor para la resina experimental (2.27%) en comparación con la resina control (3.0%) esto fue atribuido al alto peso molecular del monómero y, además, el flúor contenido en las cadenas poliméricas evitó el empaquetamiento [65].

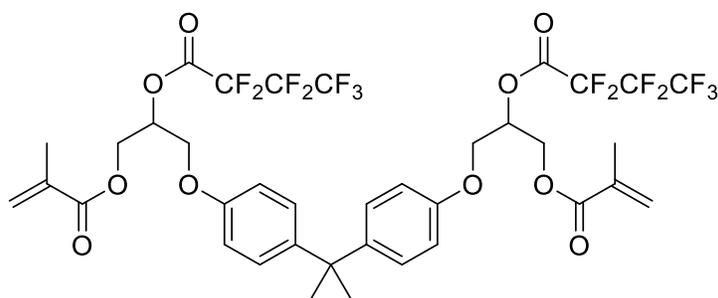


Figura 2.8. Estructura del monómero perFB-BisGMA.

2.6.1 Monómeros libres de BisGMA

Se ha reportado la síntesis de monómeros libres de BisGMA que pueden contener grupos éster o carbonatos dentro de su estructura, los cuales han sido utilizados en la sustitución del monómero Bis-GMA.

Mohammad Atai y colaboradores reportaron un monómero dimetacrilato (IP-UDMA) (Figura 2.9). Formularon una resina control BisGMA/TEGDMA (80/20 % en peso) y un grupo experimental IP-UDMA/TEGDMA (80/20 % en peso), utilizando como sistema iniciador/co-iniciador CQ (0.5% en peso) y EDAB (0.5% en peso). La formulación experimental mostró un porcentaje mayor de conversión de dobles enlaces (58.0%) comparado con el control (55.8%), esto se atribuyó a la mayor movilidad que presenta los macroradicales formados con el monómero IP-UDMA. La contracción volumétrica de la resina experimental fue menor (4%) a diferencia del control (5%), debido al alto peso molecular del IP-UDMA y a la baja velocidad de polimerización en la resina, lo cual permite una mayor difusión de las cadenas portadoras de radicales libres [66].

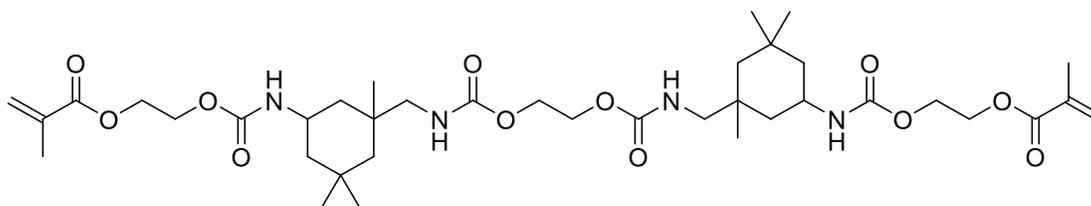


Figura 2.9. Estructura del monómero IP-UDMA.

Shuzhen Luo y colaboradores reportaron la síntesis del monómero dimetacrilato fluorado (FDMA) como sustituyente del Bis-GMA. Formularon una resina experimental FDMA/TEGDMA (49.3/49.3% en peso) con el sistema fotoiniciador CQ 0.7% en peso y DMAEMA 0.7% en peso y una resina control (Bis-GMA/TEGDMA) con las mismas concentraciones que la resina experimental. El porcentaje de conversión de dobles enlaces fue mayor para la resina experimental (65.4%) en comparación con el control (53.8%). Además, presentó menor porcentaje de contracción volumétrica (7.8%) y menor sorción acuosa y solubilidad (3.85% y 1.14%, respectivamente) esto fue atribuido al alto peso molecular del monómero FDMA (1166.99 g/mol) [67].

Mei Yin y colaboradores reportaron la síntesis del monómero dimetacrilato TDDMMA (Figura 2.10). Formularon una resina experimental TDDMMA/TEGDMA (50/50% en peso), 0.7% en peso de CQ y 0.7% en peso de DMAEM, además, de una resina control (Bis-GMA/TEGDMA) con las mismas concentraciones que la resina experimental. La viscosidad de la resina TDDMMA/TEGDMA fue menor (115.0 mPa·s) en comparación con la resina control (167.3 mPa·s). La resina experimental presentó mayor porcentaje de conversión de dobles enlaces (69.0%) y menor solubilidad (5.47 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) a diferencia de la resina control (7.73 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$), lo anterior se atribuyó a que los grupos -NH- presentes en la estructura del monómero TDDMMA forman puentes de hidrógeno débiles con el agua. Finalmente, la resistencia a la flexión y módulo elástico de ambas resinas fueron similares, sin embargo, después de la prueba de envejecimiento, las resinas experimentales mostraron valores mayores que la resina control [68].

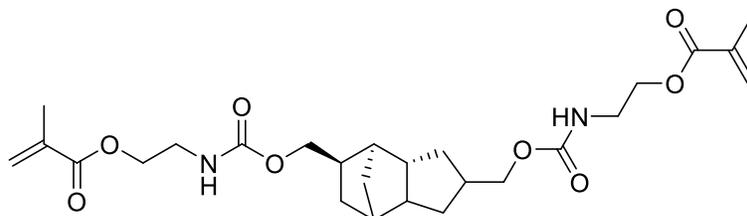


Figura 2.10. Estructura del monómero TDDMMA.

Jingwei He y colaboradores reportaron un monómero dimetacrilato α, α, α' -BHMPDDB. Formularon una resina experimental α, α, α' -BHMPDDB/TEGDMA (49.3/49.3% en peso), 0.7% en peso de CQ y 0.7% en peso de DMAEMA y una resina control Bis-GMA/TEGDMA con las mismas concentraciones del sistema fotoiniciador que la resina experimental. El porcentaje de conversión de dobles enlaces de la resina experimental fue mayor (60.5%) en comparación con el control (58.7%). Finalmente, la resina formulada con el monómero α, α, α' -BHMPDDB presentó un porcentaje de contracción volumétrica menor (5.6%) que el control (9.0%) [69].

2.7 Monómeros eluyentes del BisGMA

Los monómeros eluyentes del BisGMA se pueden comparar en función de los grupos funcionales según su estructura o por su origen.

2.7.1 Monómeros eluyentes con grupos éster

Se ha reportado la síntesis de monómeros con buenas propiedades mecánicas, bajo porcentaje de contracción volumétrica, un mayor porcentaje de conversión de dobles enlaces o menor tensión por polimerización y que además no son citotóxicos.

Herrera-González y colaboradores, reportaron la síntesis y caracterización del monómero BACET (Figura 2.11), el cual fue utilizado como sustituyente del TEGDMA en DRC. Los resultados revelaron que el porcentaje de conversión de dobles enlaces de las DRC formuladas con Bis-GMA/BACET es mayor (87%) comparado con la resina control Bis-GMA/TEGDMA (70%). Además, la resistencia

a la flexión y el módulo elástico de ambas resinas no mostraron diferencias estadísticas [70].

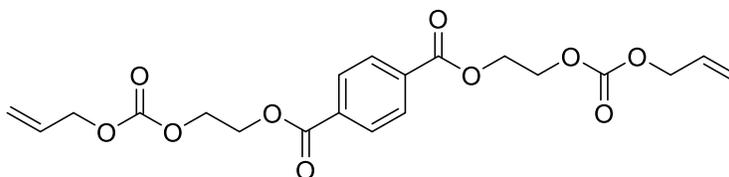


Figura 2.11. Estructura del monómero BACET.

Maciej Podgórski reportó la síntesis de un monómero bifuncional (GDMA), haciendo reaccionar glicidil metacrilato con ácido metacrílico, posteriormente llevó a cabo una reacción de acetilación en el grupo hidroxilo obteniendo un monómero acetilado (Acet-GDMA). El monómero Acet-GDMA presentó una viscosidad cercana al TEGDMA, lo que permitió utilizarlo como eluyente del Bis-GMA. La resina formulada con el monómero Acet-GDMA mostró bajo porcentaje de conversión de dobles enlaces y baja contracción volumétrica por polimerización. Además, las propiedades mecánicas de la resina experimental BisGMA/Acet-GDMA no mostraron diferencias significativas con el control Bis-GMA/TEGDMA [71].

Cuevas-Suárez y colaboradores reportaron la síntesis y caracterización de un monómero dialílico BPhADAC sintetizado a través de una reacción de sustitución nucleofílica acílica a partir del bisfenol A con cloruro de alilo (Figura 2.12). El nuevo monómero BPhADAC se usó como sustituyente del TEGDMA. Los resultados de resistencia a la flexión mostraron que no hay diferencias estadísticas significativa con respecto al control, además de presentar mayor porcentaje de grado de conversión de dobles enlaces (79.18%) en comparación al control (66.71%). Atribuido a la menor velocidad de polimerización de la resina experimental ya que permite que la difusión de los radicales libres sea más efectiva y tiene como consecuencia menor estrés por polimerización. Por último, los resultados de viabilidad celular demostraron que la resina formulada con el monómero experimental no es citotóxica [72].

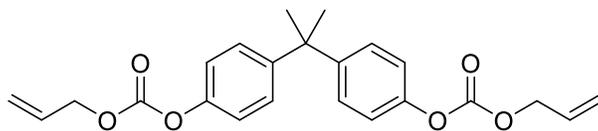


Figura 2.12. Estructura del monómero BPhADAC.

2.7.2 Monómeros eluyentes con grupos carbamato y éter

Sun Hwa Yon reportó el uso de espirocarbonatos como sustituyentes del TEGDMA. Las resinas dentales experimentales formuladas con SOC-a, SOC-b, SOC-c, SOC-d, mostraron un incremento en las propiedades mecánicas y en el porcentaje de profundidad de curado, en comparación con las resinas control. Lo anterior fue atribuido a la baja viscosidad de los monómeros [73].

Moszner y colaboradores reportaron la síntesis y caracterización de cinco monómeros que contienen en su estructura grupos carbamatos (1-5) (Figura 2.13). Los cinco monómeros los utilizaron como eluyentes del BisGMA o UDMA para la formulación de DRC. Los monómeros presentaron valores de viscosidad mayores al TEGDMA, esto es debido a la presencia del grupo carbamato que permite la formación de puentes de hidrógeno. Sin embargo, la velocidad de polimerización y porcentaje de grado de conversión de dobles enlaces fueron menores para las resinas formuladas con los monómeros 1-3 en comparación al control. Los estudios de citotoxicidad demostraron que las resinas experimentales no son citotóxicas [74].

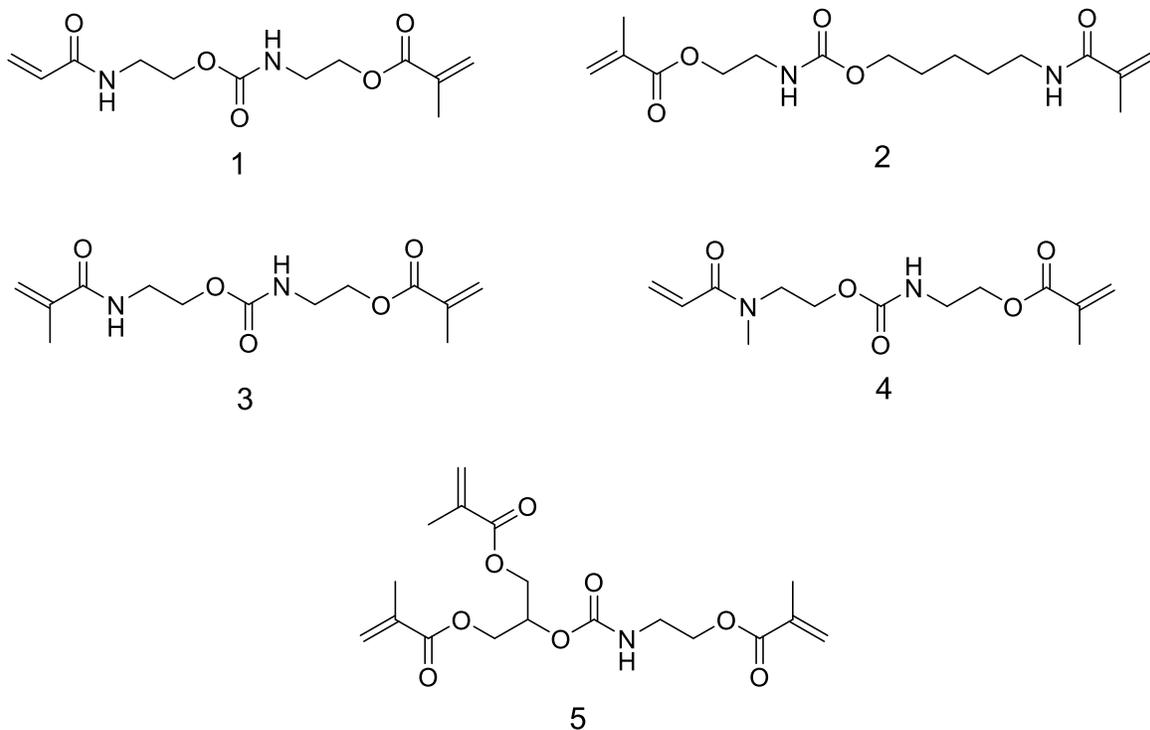


Figura 2.13. Estructura de los monómeros con grupos carbamatos.

Xiaohong y colaboradores reportaron el uso del monómero TEG-DVBE en la formulación de DRC. El monómero TEG-DVBE lo utilizaron como eluyente del BisGMA en porcentajes de 20.2% y 44.2% en peso para las resinas compuestas experimentales. Lo anterior fue atribuido a la alta viscosidad de la mezcla de monómeros de la resina control, como consecuencia no se tiene una reacción de copolimerización óptima. Al contrario de las resinas experimentales, que tienen baja viscosidad y menor estrés por polimerización [75].

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y disolventes

Todos los reactivos y disolventes utilizados están disponibles en Aldrich. Los disolventes se purificaron y secaron adecuadamente. El PET se obtuvo de botellas de refresco post-consumo.

3.2 Equipos

- Para las reacciones de depolimerización de PET llevadas a cabo con calentamiento asistido por microondas se utilizó un microondas de la marca CEM (MARS5). La síntesis de cada uno de los monómeros fue llevada a cabo utilizando un volumen constante en vasos MARS Xpress PFA de 55 mL.
- Los espectros de RMN ^1H se adquirieron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) Bruker 400 (400 MHz/ 100MHz), utilizando como disolventes cloroformo deuterado (CDCl_3), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm.
- Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro infrarrojo Perkin–Elmer modelo Frontier. Las muestras se analizaron con un accesorio de reflectancia totalmente atenuada (ATR) con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .
- Las polimerizaciones de las resinas fueron hechas con una lámpara de fotopolimerización de la marca Bluephase® (Ivoclar-Vivadent) equipada con una luz visible de LED, que cuenta con la luz emitida en un rango de 1200 mW/cm^2 a 460 mW/cm^2 .
- Los ensayos de flexión fueron realizados en una maquina universal de pruebas mecánicas de la marca Instron (Instron modelo 1100 Mas USA).

3.3 Síntesis de monómeros mediante la depolimerización de PET

3.3.1 Síntesis del tereftalato de dialilo (TDA) mediante la depolimerización de PET

Las reacciones se llevaron a cabo con calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas, con un rendimiento cuantitativo. La ruta de síntesis se muestra en la Figura 3.1.

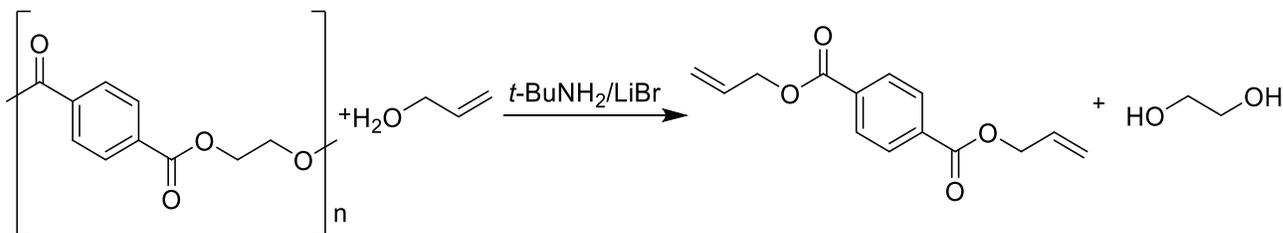


Figura 3.1. Síntesis del tereftalato de dialilo (TDA) mediante la depolimerización de PET.

Para la reacción a reflujo se utilizó un matraz balón de una boca de 100 mL provisto de un agitador magnético. Se adicionó 1 g de PET con dimensiones 1.5 mm x 1.5 mm, 10 mL de alcohol alílico (147.038 mmoles) y como sistema catalítico se adicionó 1.65 mL de $t\text{-BuNH}_2$ (15.7014 mmoles) y 0.45 g de LiBr (5.182 mmoles). El sistema se colocó en un baño de arena a 110 °C por 27.5 h. La reacción mediante calentamiento asistido por microondas se llevó a cabo en un vaso MARS Xpress PFA de 55 mL provisto de un agitador magnético. Se utilizaron las mismas cantidades de PET, disolventes y sistema catalítico usados con calentamiento convencional. El sistema de reacción se colocó dentro de un microondas a temperatura de 120 °C, con una presión de 13 atm y una potencia de 100 W durante 4h. Al término de ambas reacciones se obtuvo una mezcla de color naranja con un sólido blanco en la parte inferior que fue separado por extracción líquido – líquido. El compuesto se disolvió en 50 mL de diclorometano, posteriormente se agregó a un embudo de separación de 250 mL y se realizaron 3 lavados con 20 mL de una solución saturada de Na_2CO_3 cada uno. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se decantó en un matraz balón y se evaporó el disolvente. El compuesto se purificó mediante percolación empleando sílica gel y diclorometano

como fase móvil. Las condiciones de reacción de depolimerización de PET con alcohol alílico con ambos tipos de calentamientos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de reacción de depolimerización de PET con alcohol alílico.

Fuente de energía	PET: alcohol alílico	T (°C)	P (atm)	t (h)	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	1:10	110	1	27.5	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.65 mL/0.4547g)
Calentamiento asistido por microondas	1:10	120	13	4	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.65 mL/0.4547g)

El monómero TDA se caracterizó mediante FT-IR y RMN. **RMN ¹H (CDCl₃ – 400 MHz) δ (ppm):** 8.11 (s, 4 H, aromáticos), 6.05 (ddt, *J* = 16.9, 10.3, 5.7 Hz, 2H, -CH=CH₂), 5.41 (dd, *J* = 17.2, 1.8 Hz, 2H, *trans* H₂C=), 5.30 (dd, *J* = 10.4, 1.2 Hz, 2H, *cis* H₂C=), 4.84 (d, *J* = 5.8 Hz, 4H, -CH₂-O). **FT-IR (cm⁻¹):** 1717 (νC=O), 1650 (νC=C), 1506 (νC=C aromático), 1252 (νC-O), 1164 (ν_sO=C-O), 1101 (ν_aO=C-O), 928 (ν=C-H), 725 (νC=C aromático *p*-sustituido).

3.3.2 Síntesis de tereftalato de bisopreno (TBIP) mediante la depolimerización de PET

Las reacciones se llevaron a cabo con calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas, con un rendimiento cuantitativo. La ruta de síntesis se muestra en la Figura 3.2.

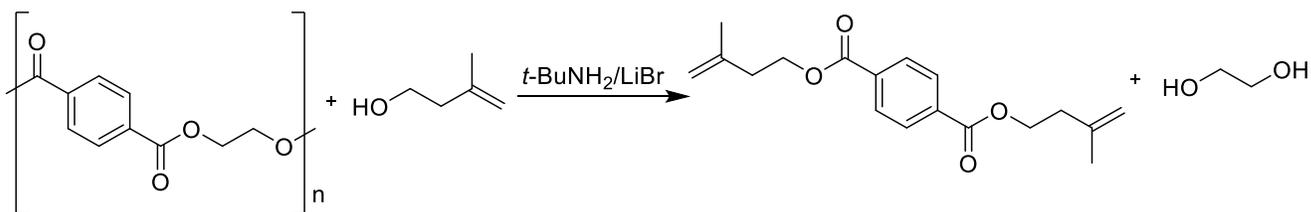


Figura 3.2. Síntesis del tereftalato de isopreno (TBIP) mediante la depolimerización de PET.

Para la reacción a reflujo se utilizó un matraz balón de una boca de 100 mL provisto de un agitador magnético. Se adicionó 1 g de PET con dimensiones 1.5 mm x 1.5 mm, 10 mL de isoprenol (98.978 mmoles) y como sistema catalítico se adiciono 1.65 mL de *t*-BuNH₂ (15.7014 mmoles) y 0.45 g de LiBr (5.182 mmoles). El sistema se colocó en un baño de arena a 140 °C durante 22 h. La reacción mediante calentamiento asistido por microondas se llevó a cabo en un vaso MARS Xpress PFA de 55 mL provisto de un agitador magnético. Se utilizaron las mismas cantidades de PET, disolventes y sistema catalítico usados con calentamiento convencional. El sistema de reacción se colocó dentro de un microondas a temperatura de 140 °C, con una presión de 13 atm y una potencia de 100 W durante 3h. Al término de ambas reacciones se obtuvo una mezcla de color naranja. El crudo de reacción se disolvió en 30 mL de acetona y se mantuvo en refrigeración por 12 h. Al finalizar el tiempo de refrigeración se formó un sólido blanco en la parte inferior, y se recuperó por decantación. Posteriormente, el compuesto se purificó mediante percolación empleando sílica gel y una mezcla de hexano/diclorometano en una proporción 15:1 como fase móvil. Después se evaporó el disolvente presente de la fase orgánica. Se realizó una extracción líquido-líquido para remover el isoprenol. El compuesto se disolvió en 20 mL de diclorometano, y se realizaron 3 lavados con 20 mL de agua destilada cada uno. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se decantó y se evaporó el disolvente. Las condiciones de reacción de depolimerización de PET con isoprenol usando ambos tipos de calentamientos se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones de reacción de depolimerización de PET con isoprenol.

Fuente de energía	PET: isoprenol	T (°C)	P (atm)	t (h)	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	1:10	110	1	24	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.65 mL/0.4547g)
Calentamiento asistido por microondas	1:10	120	13	4	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) ((1.65 mL/0.4547g)

El monómero TBIP se caracterizó mediante FT-IR y RMN. **RMN ^1H ($\text{CDCl}_3 - 400 \text{ MHz}$) δ (ppm):** 8.07 (s, 4H, aromáticos), 4.84 (t, 2H, $\text{CH}_2=$ terminal), 4.80 (s, 2H, $\text{CH}_2=$ terminal), 4.45 (t, 4H, $J = 6.8 \text{ Hz}$, O- CH_2), 2.48 (t, 4H, $J = 6.8 \text{ Hz}$, CH_2 alifático), 1.80 (s, 6H, CH_3 alifático). **FT-IR (cm^{-1}):** 2854 ($\nu=\text{C-H}$), 1717 ($\nu\text{C=O}$), 1505 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1263 y 1249 ($\nu\text{C-O}$), 1115 ($\nu_s\text{O=C-O-}$), 1102 ($\nu_a\text{O=C-O-}$), 726 ($\nu -\text{C=C-}$ aromático *p*-sustituido).

3.3.3 Síntesis de tereftalato de bis(4-(aliloxi)carboniloxi)butilo (TACB)

La ruta de síntesis para el monómero TACB se llevó a cabo en dos etapas, Figura 3.3. En la primera etapa se sintetizó el tereftalato de bis(4-hidroxi)butano (TBHB) mediante una reacción de depolimerización de PET con 1,4-butanodiol empleando calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas, con un rendimiento cuantitativo y con punto de fusión de $137 \text{ }^\circ\text{C}$.

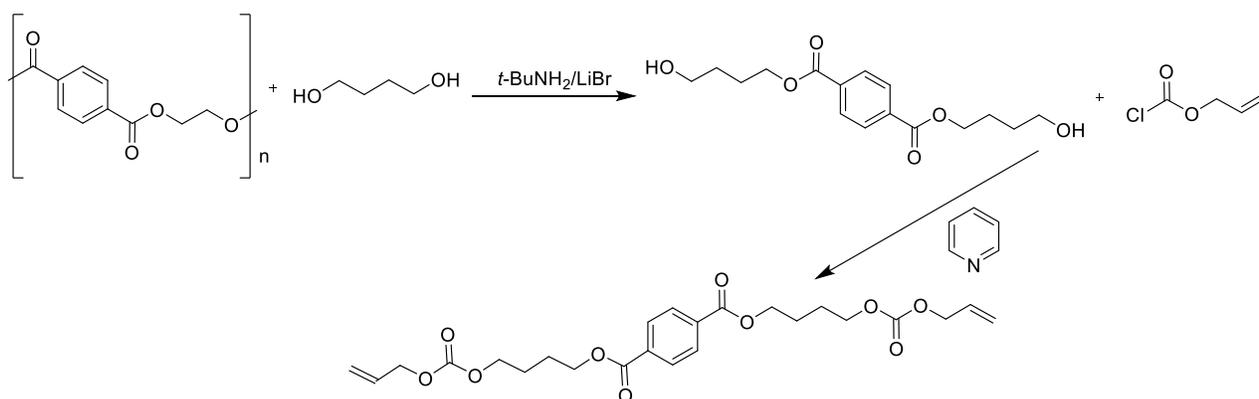


Figura 3.3. Ruta de síntesis del monómero tereftalato de bis(4-(aliloxi)carboniloxi)butilo.

La depolimerización del PET se llevó a cabo con calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas. Para la reacción a reflujo se utilizó un matraz balón de una boca de 100 mL provisto de un agitador magnético. Se adicionó 1 g de PET con dimensiones de 1.5 mm x 1.5 mm, 10 ml de 1,4-butanodiol (113.182 mmoles) y como sistema catalítico se adiciono 1.65 mL de $t\text{-BuNH}_2$ (15.7014 mmoles) y 0.45 g de LiBr (5.182 mmoles). El sistema se colocó en un baño de arena a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6.5 h. La reacción mediante calentamiento asistido por microondas se llevó a cabo en un vaso MARS Xpress PFA de 55 mL provisto de un

agitador magnético. Se utilizó las mismas cantidades de PET, disolventes y sistema catalítico usados con calentamiento convencional. El vaso se colocó dentro de un microondas a temperatura de 200 °C, con una presión de 13 atm y una potencia de 100 W durante 1h. Al término de ambas reacciones se obtuvo una mezcla de color naranja. Al crudo de reacción se adicionó 15 mL de agua destilada fría y se mantuvo en refrigeración por 12 h. Al finalizar el tiempo de refrigeración se formó un sólido gris en la parte inferior que fue separado por filtración. Se realizaron tres lavados al sólido con 15 mL de diclorometano manteniendo una agitación constante durante 10 min, finalizado los lavados el producto TBHB es un sólido blanco.

Las condiciones de reacción de depolimerización de PET con 1,4-butanodiol se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de reacción de depolimerización de PET con 1,4-butanodiol.

Fuente de energía	PET: 1,4-butanodiol	T (°C)	P (atm)	t (h)	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	1:10	200	1	6	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.65 mL/0.4547g)
Calentamiento asistido por microondas	1:10	200	13	1	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.65 mL/0.4547g)

El oligómero precursor TBHB se caracterizó mediante FT-IR y RMN. **RMN ¹H (CDCl₃ – 400 MHz) δ (ppm):** 8.09 (s, 4H, aromático), 4.51 (t, *J* = 5.1 Hz, 2H, -OH), 4.32 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, -OOC-CH₂), 3.46 (c, *J* = 6.0 Hz, 4H, HO-CH₂-), 1.76 (q, *J* = 6.8 Hz, 4H, -OOC-CH₂-CH₂), 1.54 (q, 4H, HO-CH₂-CH₂). **FT-IR (cm⁻¹):** 3236(νO-H), 2950 (νC-H), 1714 (νC=O), 1501 (νC=C aromático), 1268 (νC-O), 1124 y 1102 (ν_s y ν_a O=C-O-), 1038 (νC-OH), 724 (ν -C=C- aromático *p*-sustituido).

En la segunda etapa, se sintetizó el monómero TACB mediante una reacción de sustitución nucleofílica acílica entre el TBHB y el cloroformiato de alilo, con el siguiente procedimiento.

En un matraz balón de una boca de 100 mL provisto de un agitador magnético se adicionó 0.250 g del compuesto bis(4-hidroxibutano) (0.806 mmoles) y 0.097 mL de piridina (1.204 mmoles). Posteriormente, se adicionó lentamente 3

mL de cloroformiato de alilo (28.123 mmoles). La mezcla se mantuvo en agitación por 2 h. Al término de la reacción se obtuvo una mezcla homogénea color café. Al medio de reacción se adicionó 10 mL de diclorometano, se colocó en un embudo de separación de 60 mL y se realizaron 3 lavados con 10 mL de una solución de bicarbonato de sodio (1%). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente, obteniendo un sólido color naranja. El compuesto se purificó mediante cromatografía en columna usando sílica como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil.

El monómero TACB se caracterizó mediante FT-IR y RMN. **RMN ^1H (CDCl_3 – 400 MHz) δ (ppm):** 8.11 (s, 4H, aromático), 5.95 (ddt, $J = 17.0, 10.2, 5.8$ Hz, 2H, *trans* -CH=CH₂), 5.38 (dd, $J = 17.2, 1.5$ Hz, 2H, *cis* CH=CH₂), 5.29 (dd, $J = 10.5, 1.2$ Hz, 2H, =CH₂), 4.64 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, O-CH₂-CH), 4.40 (t, $J = 6.0$ Hz, O-CH₂-CH₂), 4.25 (t, $J = 6.0$ Hz, 4H, CH₂-CH₂-O), 1.90 (m, 8H, -CH₂-CH₂-). **FT-IR (cm^{-1}):** 2961 ($\nu\text{C-H}$), 1737 ($\nu\text{C=O}$), 1707 ($\nu\text{C=O}$), 1650 ($\nu\text{C=C}$), 1545 ($\nu\text{C=C}$ aromáticos), 724 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido).

3.3.4 Síntesis del monómero tereftalato de bis((*E*)-4-(aliloxi)carboniloxi)-2-butene-1-ilo (TAC2B).

La ruta de síntesis del monómero TAC2B se llevó a cabo en dos etapas, Figura 3.4. En la primera etapa se sintetizó el tereftalato de bis((*E*)-4-hidroxibut-2-en-1-ilo) (TBH2B) mediante una reacción de depolimerización de PET con *cis*-2-buten-1,4-diol empleando calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas, con un rendimiento cuantitativo y con punto de fusión de 137 °C.

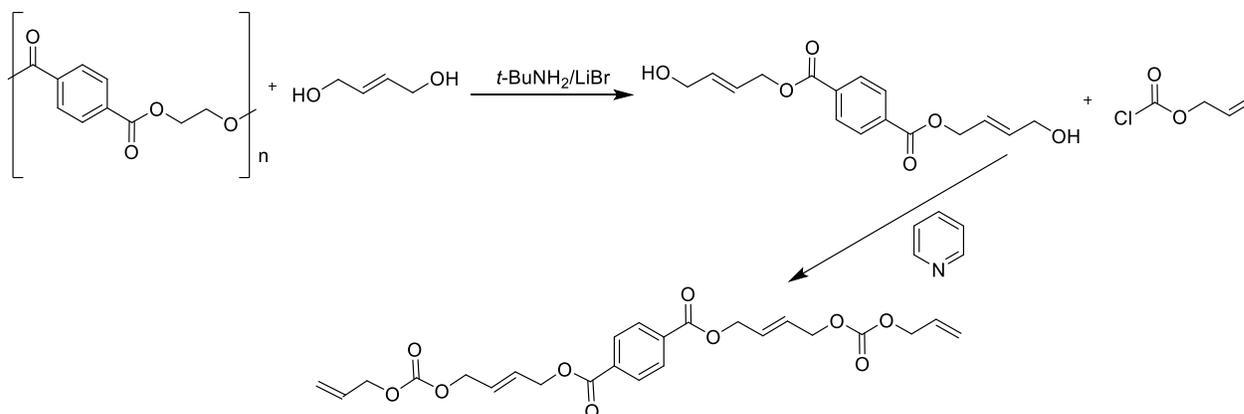


Figura 3.4. Ruta de síntesis del monómero tereftalato de bis((*E*)-4-(aliloxi)carboniloxi)-2-butene-1-ilo.

La reacción de depolimerización del PET se llevó a cabo con calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas. Para la reacción a reflujo se utilizó un matraz balón de una boca de 100 mL provisto de un agitador magnético. Se adicionó 1 g de PET con dimensiones de 1.5 mm x 1.5 mm, 10 ml de *cis*-2-buten-1,4-diol (34.932 mmoles) y como sistema catalítico se adicionó 1.65 mL de *t*-BuNH₂ (15.7014 mmoles) y 0.45 g de LiBr (5.182 mmoles). El sistema se colocó en un baño de arena a 170 °C durante 7 h. La reacción mediante calentamiento asistido por microondas se llevó a cabo en un vaso MARS Xpress PFA de 55 mL provisto de un agitador magnético. Se utilizó las mismas cantidades de PET, disolventes y sistema catalítico usados con calentamiento convencional. El sistema de reacción se colocó dentro de un microondas a temperatura de 200 °C, con una presión de 13 atm y una potencia de 100 W durante 40 min. Al término de ambas reacciones se obtuvo una mezcla de color naranja. Al crudo de reacción se adicionó 15 mL de agua destilada y se mantuvo en refrigeración por 12 h. Al finalizar el tiempo de refrigeración se formó un sólido blanco en la parte inferior que fue separado por filtración.

Las condiciones de reacción de depolimerización de PET con *cis*-2-buten-1,4-diol se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Condiciones de reacción de depolimerización de PET con *cis*-2-buten-1,4-diol.

Fuente de energía	PET: <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol	T (°C)	P (atm)	t (h)	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	1:10	170	1	7.5	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.65 mL/0.4547g)
Calentamiento asistido por microondas	1:10	205	13	0.6	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.65 mL/0.4547g)

El monómero precursor TBH2B se caracterizó mediante FT-IR y RMN. **RMN ¹H (DMSO-d₆ – 400 MHz) δ (ppm):** 8.09 (s, 4H, aromático), 5.78 (m, =CH₂-), 5.71 – 5.59 (m, -CH₂=), 4.91 (d, *J* = 6.6 Hz, OH-CH₂-), 4.85 (s, OH-), 4.13 (d, *J* = 6.1 Hz, -CH₂-OCO). **FT-IR (cm⁻¹):** 3235 (νO-H), 1714 (νC=O), 1501 (νC=C aromático), 1268 (νC-O), 1124 y 1102 (ν_s y ν_a O=C-O-), 1038 (νC-OH), 725 (ν -C=C- aromático *p*-sustituido).

En la segunda etapa, se obtuvo el monómero TAC2B mediante una reacción de sustitución nucleofílica acílica entre el TBH2B y el cloroformiato de alilo. La reacción se llevó a cabo en un matraz balón de una boca de 25 mL provisto de un agitador magnético. Se adicionó 0.250 g del compuesto tereftalato de bis((E)-4-hidroxibut-2-en-1-ilo) (0.816 mmoles), 0.098 mL de piridina (2.449 mmoles) y lentamente se adicionó 3 mL de cloroformiato de alilo (28.123 mmoles). La mezcla se mantuvo en agitación por 3 h. Al término de la reacción se obtuvo una mezcla homogénea color café. Al medio de reacción se adicionó 5 mL de diclorometano, se colocó en un embudo de separación de 60 mL y se realizaron 3 lavados con 10 mL de una solución de bicarbonato de sodio (1%). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se decantó y se evaporó el disolvente, obteniendo un sólido color naranja. El compuesto se purificó mediante cromatografía en columna usando sílica gel como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil.

El monómero TAC2B se caracterizó mediante FT-IR y RMN. **RMN ¹H (CDCl₃ – 400 MHz) δ (ppm):** 8.11 (s, 4H, aromático), 5.98 – 5.85 (m, 6H), 5.37 (dd, *J* = 17.2, 1.5 Hz, 2H, *trans* CH=CH₂), 5.28 (dd, *J* = 10.4, 1.3 Hz, 2H, *cis* CH=CH₂), 4.98 (d, *J* = 5.9 Hz, 4H, CH-CH₂-O), 4.84 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H, =CH-CH₂-O), 4.65 (d, *J* = 5.8, 4H, O-CH₂-CH=). **FT-IR (cm⁻¹):** 2951 (νC-H), 1743 (νC=O), 1717 (νC=O), 1649 (νC=C), 1540 (νC=C aromático), 1233 (νC-O), 1116 y 1098 (ν_s y ν_a O=C-O), 728 (ν -C=C- aromático *p*-sustituido).

3.4 Formulación de materiales compuestos

Una vez purificados y caracterizados los monómeros, se formularon las resinas experimentales y control de la siguiente manera. Para todas las resinas experimentales y control a evaluar se mantuvo constante la proporción 70/30 relleno/matriz orgánica (SiO₂/matriz orgánica) y el sistema fotoiniciador CQ/EDAB (0.6/1.2 % en peso). La concentración de la matriz orgánica utilizando los monómeros TDA y TBIP fue 70/30, 80/20 y 85/15 (Bis-GMA/monómero experimental) y para los monómeros TACB y TAC2B se utilizaron las concentraciones 65/35 y 70/30 (BisGMA/monómero experimental) (Tabla 3.5), respectivamente.

Tabla 3.5. Formulación de las resinas dentales con los monómeros experimentales y control.

Grupos	Matriz Orgánica 30 % en peso		Relleno inorgánico
	Matriz orgánica % en peso	Sistema fotoiniciador CQ/EDAB % en peso	SiO ₂ % en peso
Control	65/35	0.6/1.2	70
Bis-GMA/TEGDMA	70/30 80/20		
Bis-GMA/TDA	70/30 80/20 85/15		
Bis-GMA/TBIP	70/30 80/20 85/15		
Bis-GMA/TACB	65/35 70/30		
Bis-GMA/TAC2B	65/35 70/30		

3.5 Valoración de propiedades

3.5.1 Resistencia flexural y módulo de flexión

Las pruebas de resistencia flexural y módulo de flexión de las resinas compuestas formuladas con los monómeros experimentales se evaluó con base en lo establecido en la Norma Internacional ISO-4049 [40], mientras que el módulo de flexión se evaluó de acuerdo a lo establecido en la especificación no. 27 ANSI/ADA.

Se conformaron probetas de las resinas formuladas con cada uno de los monómeros con dimensiones de 25 x 2 x 2 mm en un conformador de acero inoxidable. Se colocó la resina fotopolimerizable dentro del conformador, colocando una tira de acetato y un porta objeto de vidrio en la parte inferior y superior de la resina compuesta. Cada una de las probetas fueron irradiadas 30 segundos, con una intensidad de 460 mW/mm², realizando este proceso por cada lado del conformador. La fotopolimerización se inició en el centro de la probeta con una duración de 10 s, seguida de cada extremo del mismo lado. Posteriormente, la

probeta se extrajo del conformador, el excedente de material presente en las probetas fue removido con papel abrasivo grano 600. Las probetas fueron mantenidas en inmersión en agua destilada a una temperatura de 37°C por al menos 8 h, antes de realizarse la prueba mecánica. Finalmente, las probetas fueron secadas y medidas con una exactitud de 0.001 mm con un calibrador digital.

Para realizar la prueba de flexión de tres puntos en una maquina universal, las probetas fueron colocadas sobre dos soportes cilíndricos de 2 mm de diámetro, paralelos entre sí, separados a una distancia entre sus centros de 20 mm, como se muestra en la Figura 3.5. La prueba se realizó empleando una celda de carga de 1 kN, con una velocidad de cabezal de 1 mm por minuto, utilizando el programa Series IX para la captura de los datos.

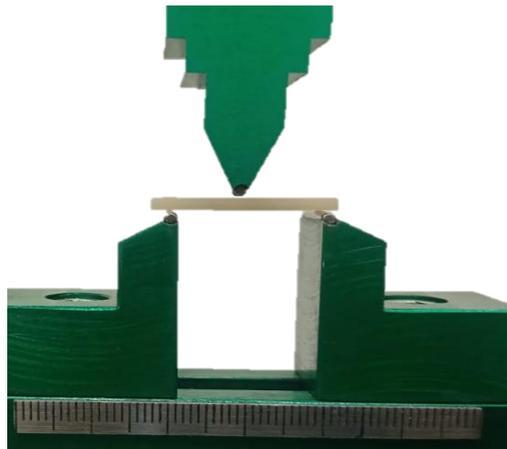


Figura 3.5. Ensayo de tres puntos.

La resistencia flexural fue calculada mediante la siguiente ecuación:

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

Donde:

σ = Resistencia flexural [MPa]

F = Fuerza al momento de la fractura [N]

l = Distancia entre los soportes [mm]

b = Ancho de la probeta [mm]

h = altura de la probeta [mm]

El módulo de flexión fue calculado con la siguiente ecuación:

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

Donde:

E = Módulo de flexión (MPa)

F_1 = 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 = Flexión de la probeta (mm)

Para cada grupo evaluado, se obtuvo un total de 3 valores de resistencia flexural y módulo de flexión. Los valores se evaluaron mediante la prueba estadística ANOVA para observar las diferencias entre los grupos.

3.5.2 Grado de conversión

La valoración del grado de conversión se realizó siguiendo la metodología reportada en la literatura [35]. Los valores de conversión de dobles enlaces se realizaron por la técnica ATR, utilizando la formulación de las resinas sin incluir el relleno inorgánico. En el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer se colocó una pequeña porción de resina compuesta sobre la ventana de celda de diamante del equipo. Se tomó un espectro de infrarrojo de las resinas formuladas antes y después de la polimerización los cuales se registraron en el equipo. Los experimentos se repitieron 3 veces para las resinas experimentales, así como para la resina control.

Los gráficos se obtuvieron utilizando el software de análisis de datos Origin 10.1.0.170 (Learning Edition). De cada espectro obtenido antes y después de la reacción de polimerización se determinó la altura de la banda de absorción del enlace C=C alifático en 1638 cm^{-1} , y la altura de la banda de absorción del enlace C=C aromático ubicado en 1609 cm^{-1} , esta última señal

fue usada como referencia interna. El porcentaje de conversión del monómero se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Grado de conversión (\%)} = 100 \left[1 - \frac{\left(\frac{A_{1638}}{A_{1609}}\right)_{\text{Polímero}}}{\left(\frac{A_{1638}}{A_{1609}}\right)_{\text{Monómero}}} \right]$$

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

3.5.3 Sorción acuosa y solubilidad

La sorción acuosa y solubilidad de las resinas formuladas se evaluó mediante la metodología descrita en el punto 7.12 de la Norma Internacional ISO-4049 Dentistry [40], Polymer-based restorative materials. Con las resinas experimentales y de control, se conformaron cinco probetas con dimensiones de 5 mm de diámetro y 1 mm de espesor en un conformador de acero inoxidable. Las probetas polimerizadas se colocaron dentro de un desecador, sobre un soporte manteniendo las probetas verticalmente para eliminar la humedad. Después se pesaron y monitorearon diariamente hasta que su masa fue constante (± 0.01), esta masa se registró como m_1 . Después de obtener la masa, se midió espesor y el diámetro de las probetas para obtener el volumen de cada una de ellas (V). Posteriormente, todas las probetas se mantuvieron inmersas en agua destilada a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ por siete días. Concluido el tiempo, las probetas fueron retiradas del agua, secadas y pesadas, registrando la masa obtenida como m_2 . Para finalizar el proceso, las probetas se colocaron nuevamente en un desecador para lograr la eliminación de 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:

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

Donde: W_{sp} es el valor de la sorción acuosa en microgramos, m_2 es la masa de la probeta en microgramos después de la inmersión en agua por 7 días, m_3 es la masa final de la probeta en microgramos, V es el volumen de cada uno de los especímenes en mm^3 .

La solubilidad en agua se midió empleando la siguiente ecuación:

$$W_{si} = \frac{m_1 - m_3}{V}$$

Donde: W_{si} es la solubilidad de las probetas en microgramos por milímetro cúbico, m_1 es la masa de la probeta en microgramos previo a la inmersión en agua, m_3 es la masa de la probeta reacondicionado en microgramos, V es el volumen del espécimen en mm^3 .

3.5.4 Profundidad de curado

La profundidad de curado de las resinas formuladas se evaluó mediante la metodología descrita en el punto 7.10 de la Norma Internacional ISO-4049 Dentistry [40], Polymer-based restorative materials. Con las resinas experimentales y de control, se conformaron probetas con dimensiones de 4 mm de diámetro y 6 mm de altura en un conformador de silicón, introduciendo la resina fotopolimerizable dentro del conformador, colocando una tira de acetato y un porta objeto de vidrio en la parte inferior y superior de la resina compuesta. Cada una de las probetas fueron irradiadas 30 segundos, solo, por un lado, con una intensidad de 460 mW/mm^2 por la parte superior del conformador. Posteriormente, la probeta se extrajo del conformador, con una espátula metálica se retiró el material sin curar. Se tomó la medida de la altura del cilindro del material curado con una exactitud de 0.1 mm con un calibrador digital, el valor obtenido fue dividido entre dos. Los experimentos se repitieron

por triplicado para todos los grupos a evaluar.

3.5.5 Porcentaje de conversión y cinética de polimerización

El análisis se realizó por espectroscopia de absorción infrarroja utilizando un espectrofotómetro (Fourier Perkin Elmer) acoplado a una lámpara de fotopolimerización (Bluephase®, Ivoclar-Vivadent) con una intensidad de 800 mW/cm². Se colocó una muestra de la resina compuesta y se irradió por 30 segundos, mientras el espectrofotómetro adquiría un espectro de FT-IR cada segundo, con la finalidad de observar la disminución de la banda de $\nu\text{C}=\text{C}$ de doble enlace terminal durante la reacción de polimerización.

3.5.6 Contracción volumétrica

La contracción volumétrica se determinó midiendo la densidad de las diferentes resinas a través del principio de Arquímedes de los materiales antes y después de polimerizar. Las mediciones fueron realizadas usando una balanza analítica acoplada a un kit de determinación de densidad y usando hexano como disolvente. Se pesaron pequeñas esferas de las resinas experimentales y de control. Las esferas de resina sin polimerizar se pesaron afuera y dentro del disolvente, lo más rápido posible para evitar que éste fluyera a través de la muestra. También se prepararon esferas de resina que fueron fotopolimerizadas, y se registró el peso afuera y dentro del disolvente. Para la determinación de la densidad de las esferas se utilizó la siguiente ecuación establecida en la norma ISO 17304 para materiales de alta viscosidad:

$$\rho_{sp} = \frac{(m_{sp,1})(\rho_0)}{m_{sp,1} - m_{sp,2}}$$

Dónde: ρ_{sp} es la densidad de la resina sin polimerizar, $m_{sp,1}$ es la masa en gramos de la resina sin polimerizar en el aire, $m_{ps,2}$ es la masa en gramos

de la muestra sin polimerizar dentro del disolvente, ρ_0 es la densidad del disolvente (Hexano) en g/mL.

Para el cálculo de la densidad de las esferas polimerizadas, se toma la siguiente ecuación:

$$\rho_p = \frac{(m_{p,1})(\rho_0)}{m_{p,1} - m_{p,2}}$$

Dónde: ρ_p es la densidad de la resina polimerizada, $m_{sp,1}$ es la masa en gramos de la resina polimerizada en el aire, $m_{p,2}$ es la masa en gramos de la muestra polimerizada dentro del disolvente, ρ_0 es la densidad del disolvente (Hexano) en g/mL.

Con los datos anteriores, se determinó la contracción aplicando la siguiente ecuación:

$$S = \left(\frac{\overline{\rho_p} - \overline{\rho_{sp}}}{\overline{\rho_p}} \right) 100$$

Dónde: S es el porcentaje de cambio del volumen (contracción), $\overline{\rho_p}$ es la densidad promedio de la muestra polimerizada y $\overline{\rho_{sp}}$ es la densidad promedio de la muestra sin polimerizar.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y discusión se abordarán en el mismo orden que está descrito en la metodología experimental. Síntesis y caracterización de los cuatro monómeros TDA, TBIP, TACB y TAC2B. Posteriormente, la formulación de las resinas experimentales y control, finalmente, la evaluación de las propiedades de las resinas experimentales con respecto a dicho control.

4.1 Síntesis del monómero TDA

El monómero TDA fue sintetizado a partir de la depolimerización del PET en una reacción de solvólisis con alcohol alílico empleando calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas. El monómero TDA es líquido a condiciones ambientales manteniendo un color verde claro y traslucido. El monómero es miscible en Bis-GMA, TEGDMA, acetona, metanol, etanol, diclorometano y cloroformo. La miscibilidad del monómero TDA en Bis-GMA lo hace potencialmente útil en la formulación de resinas compuestas como sustituyente del TEGDMA.

4.1.1 Caracterización del monómero TDA

4.1.1.1 RMN ¹H del monómero TDA

Para la elucidar la estructura del monómero se utilizó RMN ¹H. El espectro del monómero TDA se muestra en la Figura 4.1. Se observan cinco señales que integran para un total de catorce protones congruentes con la estructura y simetría de la molécula, estas señales se encuentran en un rango de 8.11 a 4.84 ppm. La señal simple en 8.11 ppm integra para cuatro protones y corresponde a los protones del anillo aromático, la señal doble de doble de triples en 6.05 ppm, con $J = 16.9, 10.3, 5.7$ Hz que integra para dos protones fue asignada a los protones etiquetados como H3. Cada una de las señales doble de dobles en 5.41 ($J = 17.2, 1.8$ Hz) y 5.30 ($J = 10.4, 1.2$ Hz) ppm integran para dos protones cada una, fueron asignadas a los protones del doble enlace etiquetados como H4' y H4. Finalmente, la señal doble que se encuentra en 4.84 ppm ($J = 5.8$ Hz) que integra para cuatro protones

corresponde a los protones etiquetados como H2 y son adyacentes al grupo -CCO, razón por lo cual se encuentran desplazados a frecuencias mayores.

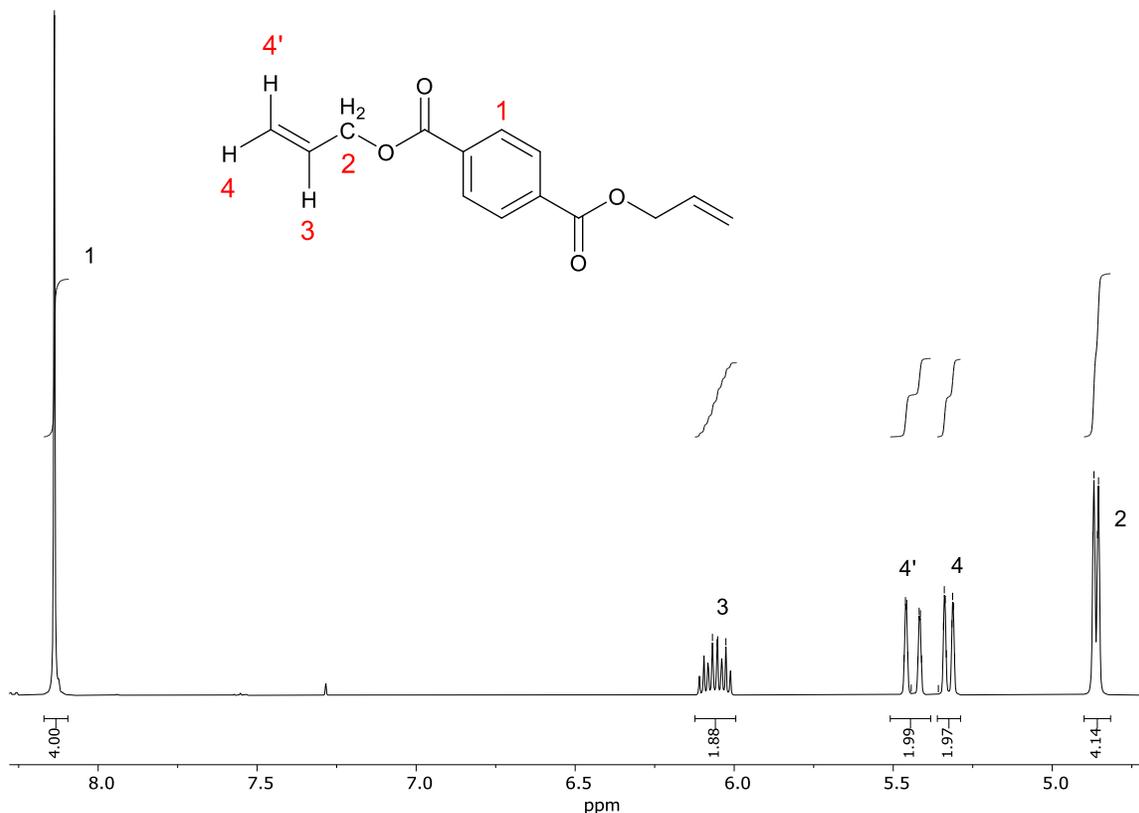


Figura 4.1. Espectro de RMN ¹H del monómero TDA.

4.1.1.2 FT-IR del monómero TDA

El espectro del monómero TDA se muestra en la Figura 4.2, con él es posible confirmar la obtención del monómero por la presencia de las bandas de absorción características de los grupos funcionales en el monómero. La banda de absorción debida al modo de vibración de alquenos $\nu_{C=C}$ se encontró en 1650 cm^{-1} y δ_{C-H} fuera del plano en 928 cm^{-1} . Además, pueden observarse cuatro bandas de absorción del grupo éster, $\nu_{C=O}$ en 1717 cm^{-1} , ν_{C-O} en 1252 cm^{-1} , ν_s y ν_a O=C-O- en 1164 y 1101 cm^{-1} . Las bandas de absorción debidas a la presencia del anillo aromático se observan en 1506 cm^{-1} $\nu_{C=C}$ y en 725 cm^{-1} ($\nu_{-C=C-}$) de la sustitución *para* en el anillo aromático.

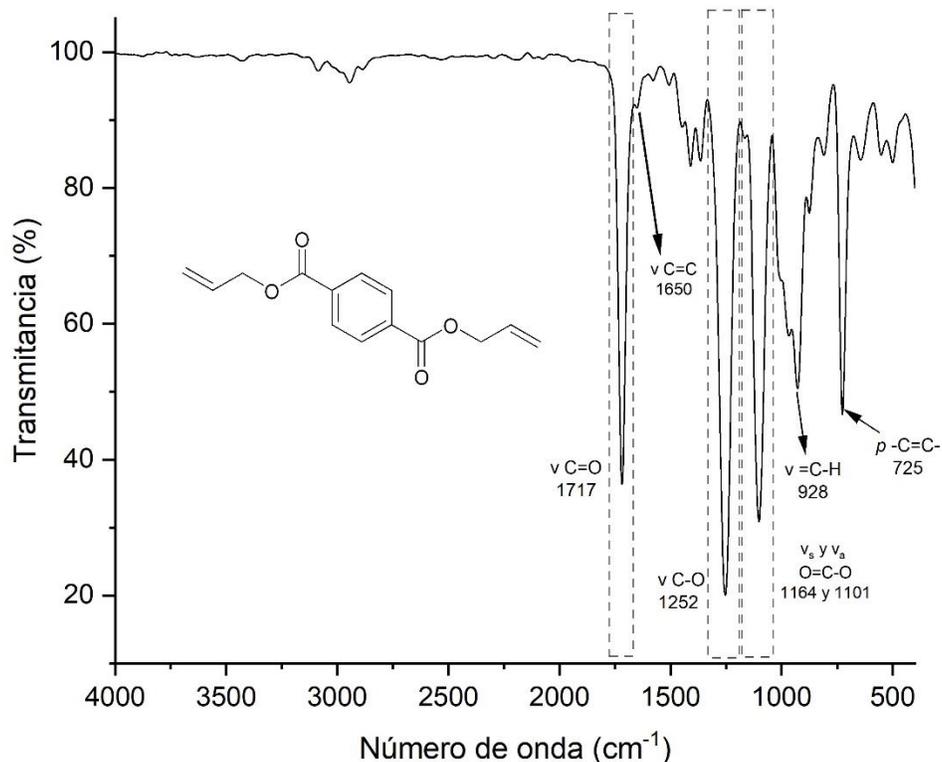


Figura 4.2. Espectro de infrarrojo del monómero TDA.

4.2 Síntesis del monómero TBIP

El monómero TBIP fue sintetizado a partir de la depolimerización del PET en una reacción de solvólisis con isoprenol empleando calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas. El monómero TBIP es líquido a condiciones ambientales manteniendo un color verde claro y translúcido. El monómero es miscible en Bis-GMA, TEGDMA, acetona, metanol, etanol, diclorometano y cloroformo. La miscibilidad del monómero TBIP en Bis-GMA lo hace potencialmente útil en la formulación de resinas compuestas como sustituyente del TEGDMA.

4.2.1 Caracterización del monómero TBIP

4.2.1.1 RMN ^1H del monómero TBIP

Para elucidar la estructura del monómero se utilizó RMN ^1H . El espectro de RMN ^1H del monómero TBIP se muestra en la Figura 4.3. El espectro muestra cinco señales que integran para un total de veintidós protones que corresponden con la estructura del monómero esperado, estas señales se encuentran en un rango de 8.07 a 1.80 ppm. La señal en 8.07 ppm corresponde a los protones del anillo aromático la cual integra para cuatro protones. La señal doble en 4.84 ppm corresponde a los protones del metileno terminal del grupo alilo ($\text{CH}_2=\text{CH}$) que integra para 4 protones. La señal triple que se encuentra en 4.45 ppm se atribuye a los protones del metileno saturado ($\text{CH}_2\text{-O}$) e integra para cuatro protones. La señal tripe a 2.48 ppm corresponde a los protones del grupo metino del grupo alilo ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$), la cual integra para cuatro protones. Finalmente, se encuentra una señal simple en 1.80 ppm que integra para seis protones que corresponde a los protones de los grupos metilo unidos directamente al carbono terciario del grupo alilo.

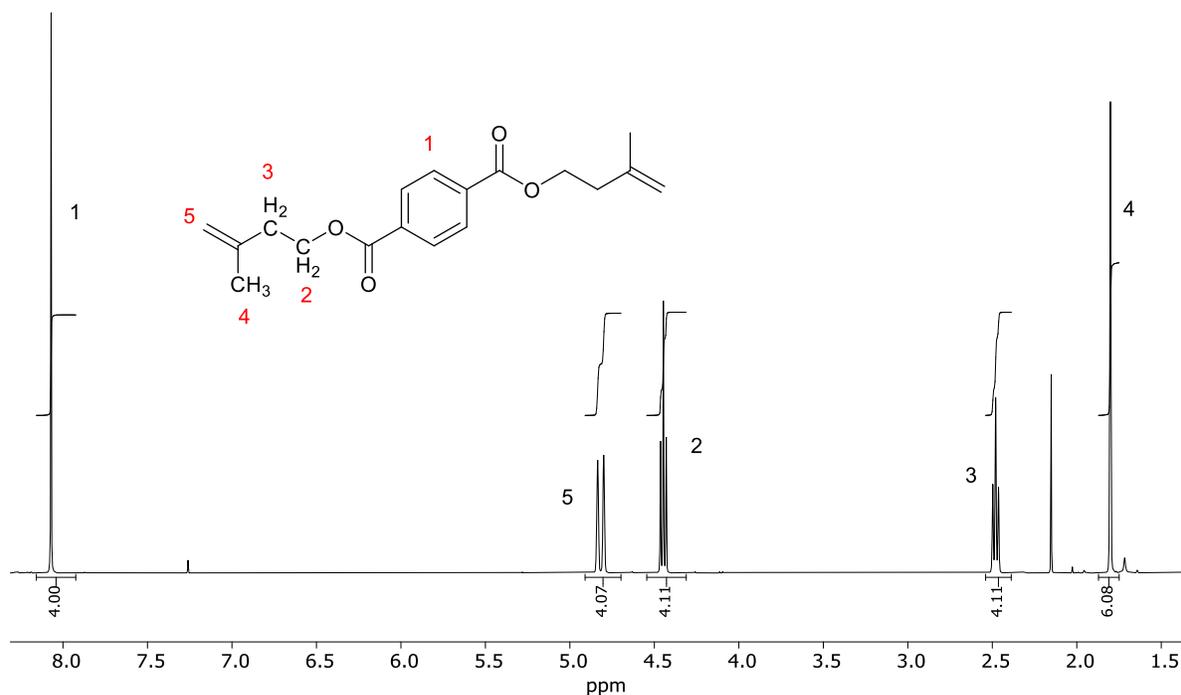


Figura 4.3. Espectro de RMN ^1H del monómero TBIP.

4.2.1.2 FT-IR del monómero TBIP

El espectro del monómero TBIP se muestra en la Figura 4.4, con él es posible confirmar la obtención del monómero por la presencia de las bandas de absorción características de los grupos funcionales en el monómero. Se observa la banda de absorción debida al modo de vibración ν C-H en 2854 cm^{-1} . Además, se pueden observar cinco bandas de absorción del grupo éster, ν C=O en 1717 cm^{-1} , ν C-O en 1263 y 1249 cm^{-1} , ν_s y ν_a O=C-O- en 1115 y 1102 cm^{-1} . La banda de absorción debida al modo de vibración de alquenos terminal ν C=C se encontró en 1650 cm^{-1} . Las bandas de absorción debidas a la presencia del anillo aromático se encontraron en 1505 cm^{-1} ν C=C y en 726 cm^{-1} (ν -C=C-) de la sustitución *para* en el anillo aromático.

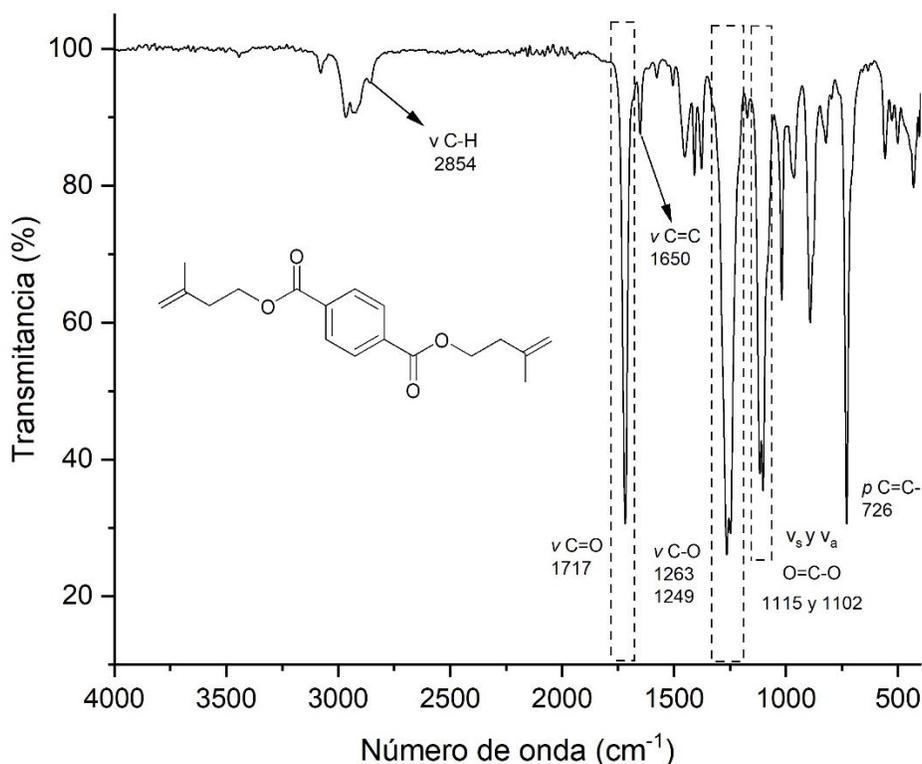


Figura 4.4. Espectro de FT-IR del monómero TBIP.

4.3 Síntesis del monómero TBACB

Como se describió en la sección experimental, el monómero TBACB fue obtenido en una reacción de dos pasos, donde el compuesto TBHB es utilizado como precursor.

El oligómero precursor TBHB fue sintetizado a partir de la depolimerización del PET en una reacción de solvólisis con 1,4-butanodiol empleando calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas, con un rendimiento cuantitativo y punto de fusión de 137 °C. El compuesto TBHB es sólido a condiciones ambientales manteniendo un color blanco. El monómero es soluble en acetona, etano y metanol.

4.3.1 Caracterización del compuesto TBHB

4.3.1.1 RMN 1H del compuesto TBHB

El espectro de RMN ¹H del oligómero TBHB se muestra en la Figura 4.5. El espectro muestra seis señales que integran para un total de veintidós protones que corresponden con la estructura del compuesto esperado, estas señales se encuentran en un rango de 8.09 a 1.54 ppm. La señal en 8.09 ppm corresponde a los protones del anillo aromático la cual integra para cuatro protones. La señal triple en 4.51 ppm que integra para dos protones, con constante de acoplamiento $J= 5.1$ Hz, se atribuye a los protones de los grupos -OH terminales, la señal triple en 4.32 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J= 6.6$ Hz, fue asignada a los protones en la posición H3, la señal cuádruple en 3.46 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J= 6.0$ Hz, fue asignada a los protones en posición H4, la señal quintuple en 1.76 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J= 6.8$ Hz, fue asignada a los protones en posición H5 y finalmente la señal quintuple en 1.54 ppm que integra para cuatro protones, fue asignada a los protones en la posición H6.

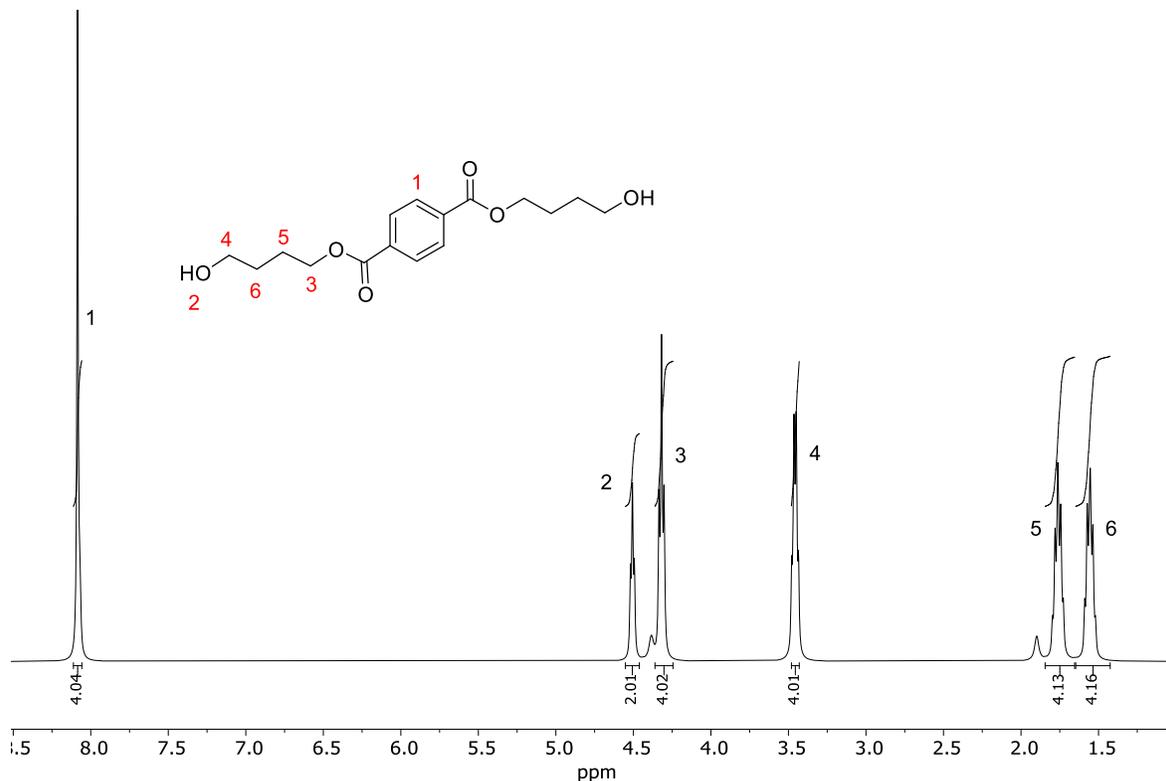


Figura 4.5. Espectro de RMN ¹H del oligómero TBHB.

4.3.1.2 FT-IR del compuesto TBHB

El espectro del oligómero tereftalato de TBHB se muestra en la Figura 4.6, con él es posible confirmar la obtención del compuesto por la presencia de las bandas de absorción características de los grupos funcionales en el compuesto. La banda de absorción debida al modo de vibración de alargamiento ν O-H en 3236 cm^{-1} y ν C-OH en 1038 cm^{-1} del grupo hidroxilo. También se puede observar la banda de absorción del grupo ν C-H en 2950 . Además, pueden observarse cuatro bandas de absorción del grupo éster, ν C=O en 1714 cm^{-1} y ν C-O en 1268 cm^{-1} , ν_s y ν_a O=C-O- en 1124 y 1102 cm^{-1} . Las bandas de absorción debidas a la presencia del anillo aromático se observan en 1501 cm^{-1} ν C=C y en 724 cm^{-1} (ν -C=C-) de la sustitución *para* en el anillo aromático.

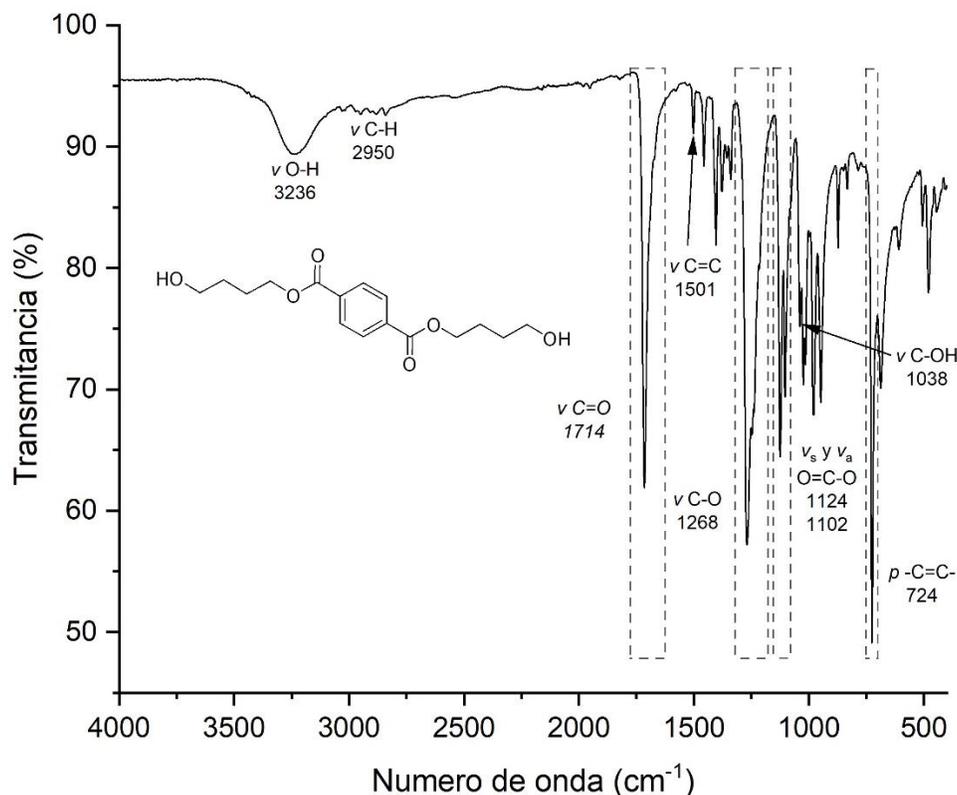


Figura 4.6. Espectro de FT-IR del oligómero TBHB.

4.3.2 Caracterización del monómero TACB

El monómero tereftalato de TACB se obtuvo a partir del TBHB y cloroformiato de alilo a través de una reacción de sustitución nucleofílica, con un rendimiento de 78%. El monómero bifuncional es líquido a condiciones ambientales de color amarillo claro y traslucido. El monómero es miscible en Bis-GMA, TEGDMA, diclorometano y cloroformo. La miscibilidad del monómero TACB en Bis-GMA lo hace potencialmente útil en la formulación de resinas compuestas como sustituyente del TEGDMA.

4.3.2.1 RMN ¹H del monómero TACB

Para elucidar la estructura del monómero se utilizó RMN ¹H. El espectro de RMN ¹H del monómero TBACB se muestra en la Figura 4.7. El espectro muestra siete señales que integran para un total de treinta protones que corresponden con la estructura del monómero esperado, estas señales se encuentran en un rango de

8.11 a 1.90 ppm. La señal en 8.11 ppm corresponde a los protones del anillo aromático e integra para cuatro protones. La señal doble de dobles de triples en 5.95 ppm que integra para dos protones, con constante de acoplamiento $J= 17.0, 10.2, 5.8$ Hz, se atribuye a los protones en la posición H2, la señal doble de dobles en 5.38 ppm que integra para dos protones, con constante de acoplamiento $J= 17.2, 1.5$ Hz, fue asignada a los protones etiquetados como H3', mientras que, la señal doble de dobles en 5.29 ppm que integra para dos protones, con constante de acoplamiento $J= 10.5, 1.2$ Hz, se asignó a los protones en la posición H3, la señal doble en 4.64 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J= 5.8$ Hz, se atribuyen a los protones en posición H4, la señal triple en 4.40 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J= 6.0$ Hz, se asignó a los protones en la posición H5, la señal triple en 4.25 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J= 6.0$ Hz, se asignó a los protones en la posición H6 y finalmente la señal múltiple en 1.9 ppm que integra para un total de ocho protones, fue asignada a los protones en la posición H7.

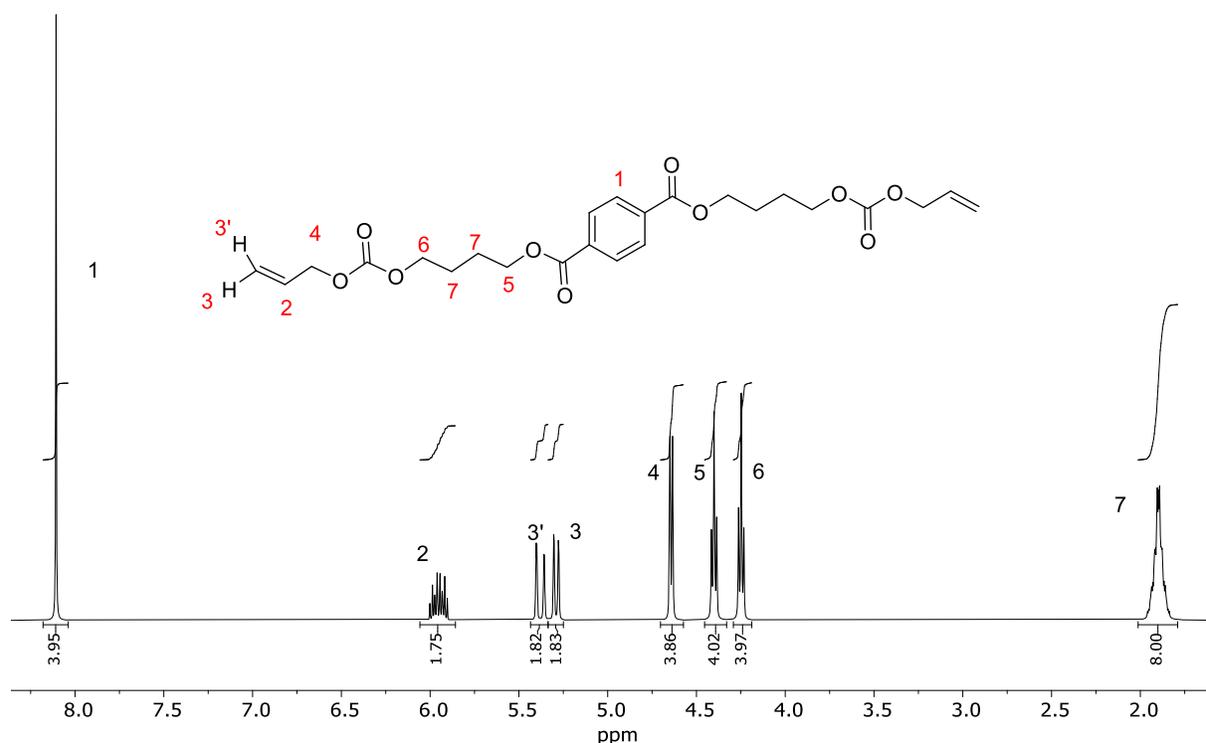


Figura 4.7. Espectro de RMN ^1H del monómero TACB.

4.3.2.2 FT-IR del monómero TACB

El espectro de FT-IR del monómero TACB se muestra en la Figura 4.8, con él es posible confirmar su obtención por la presencia de las bandas de absorción características de sus grupos funcionales. La primera evidencia de la formación del monómero, es la ausencia de la banda de absorción en 3236 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de elongación del grupo -OH que presenta el precursor. Además, presenta la banda de absorción localizada en 1737 cm^{-1} que pertenece al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{C=O}$ del grupo carbonato, la presencia de dos átomos de oxígenos unidos al grupo carbonilo le proporciona mayor cambio en el momento dipolar que el que presenta el grupo carbonilo de los ésteres comunes. Además, la banda de absorción localizada en 1650 cm^{-1} pertenece al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{C=C}$ de alquenos. Así mismo, se pueden observar las bandas de absorción del grupo éster, $\nu\text{C=O}$ en 1707 cm^{-1} y $\nu\text{C-O}$ en 1251 cm^{-1} . Las bandas de absorción debidas a la presencia del anillo aromático se observaron en 1545 cm^{-1} $\nu\text{C=C}$ y en 724 cm^{-1} ($\nu\text{-C=C-}$) de la sustitución *para* en el anillo aromático.

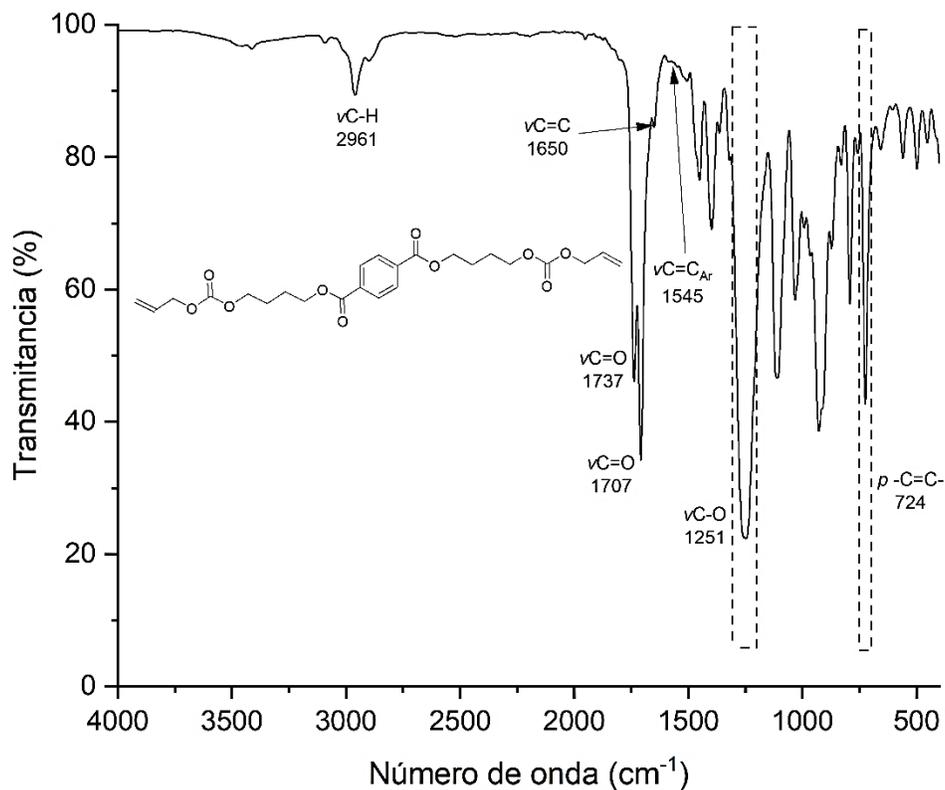


Figura 4.8. Espectro de FT-IR del monómero TACB.

4.4 Síntesis del monómero TAC2B

Como se describió en la sección experimental, el monómero TAC2B fue obtenido en dos etapas, donde el compuesto TBH2B es utilizado como precursor.

El oligómero precursor TBH2B fue sintetizado a partir de la depolimerización del PET en una reacción de solvólisis con *cis*-2-buten-1,4-diol empleando calentamiento convencional a reflujo y calentamiento asistido por microondas, con un rendimiento cuantitativo y punto de fusión de 149 °C. El compuesto TBH2B es sólido a condiciones ambientales manteniendo un color blanco. El monómero es soluble en acetona, etano y metanol.

4.4.1 Caracterización del compuesto TBH2B

4.4.1.1 RMN ¹H del compuesto TBH2B

El espectro de RMN ¹H del oligómero TBH2B se muestra en la Figura 4.9. El espectro muestra seis señales que integran para un total de dieciocho protones que

corresponden con la estructura del compuesto esperado, estas señales se encuentran en un rango de 8.09 a 4.13 ppm. La señal en 8.09 ppm corresponde a los protones del anillo aromático la cual integra para cuatro protones. La señal múltiple en 5.78 ppm que integra para dos protones, se atribuyó a los protones de la posición H2, la señal múltiple en 5.71-5.59 ppm que integra para dos protones, fue asignada a los dos protones en la posición H3, la señal doble en 4.91 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J = 6.6$ Hz, se atribuyó a los protones de la posición H4, la señal ancha simple en 4.85 ppm que integra para dos protones corresponden a los protones del -OH y la señal doble en 4.13 ppm que integra para cuatro protones se atribuyen a los protones etiquetados como H5.

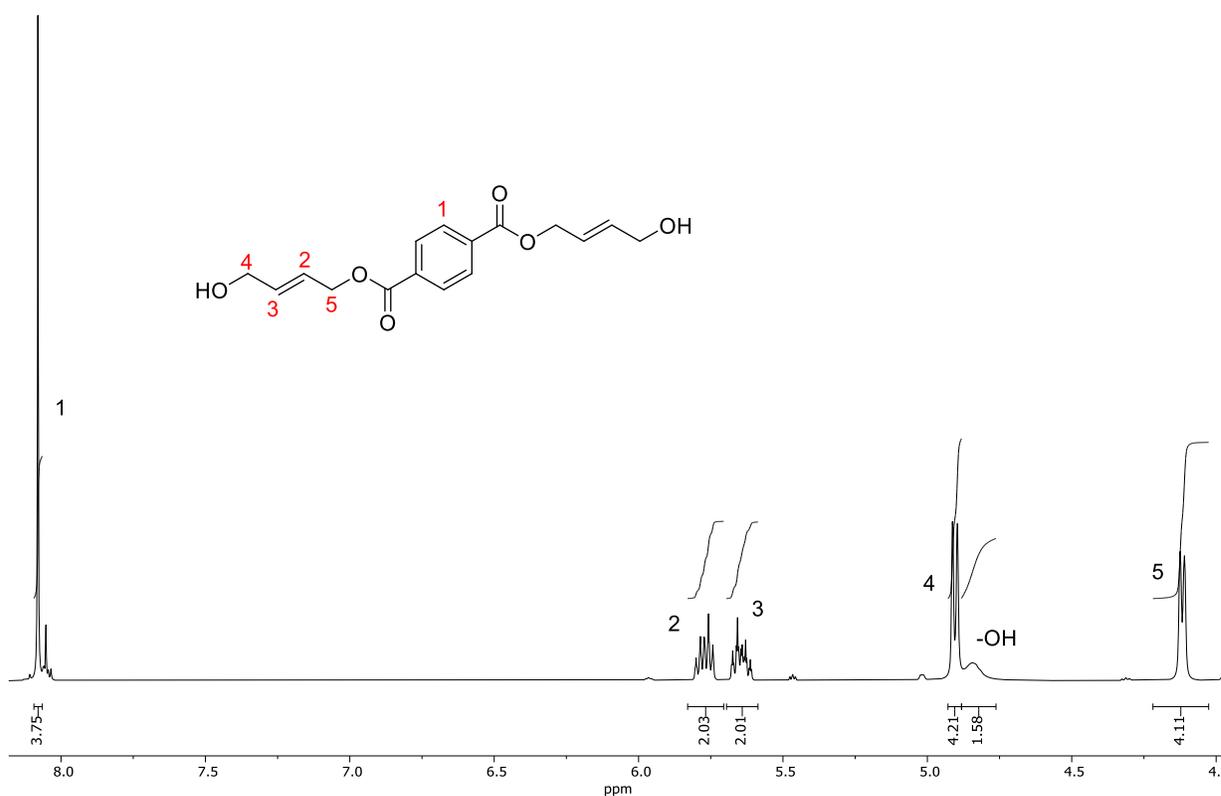


Figura 4.9. Espectro de RMN ¹H del oligómero TBH2B.

4.4.1.2 FT-IR del compuesto TBH2B

El espectro FT-IR del oligómero tereftalato de TBH2B se muestra en la Figura 4.10, con él es posible confirmar su obtención por la presencia de las bandas de absorción características de sus grupos funcionales. La banda de absorción debida al modo de vibración de alargamiento ν O-H en 3235 cm^{-1} y ν C-OH en 1038 cm^{-1} del grupo hidroxilo. Además, se observan las cuatro bandas de absorción del grupo éster, ν C=O en 1714 cm^{-1} y ν C-O en 1268 cm^{-1} , ν_s y ν_a O=C-O- en 1124 y 1102 cm^{-1} . Además, se conservan las bandas de absorción debidas a la presencia del anillo aromático las cuales se observan en 1501 cm^{-1} ν C=C y en 725 cm^{-1} (ν -C=C-) de la sustitución *para* en el anillo aromático.

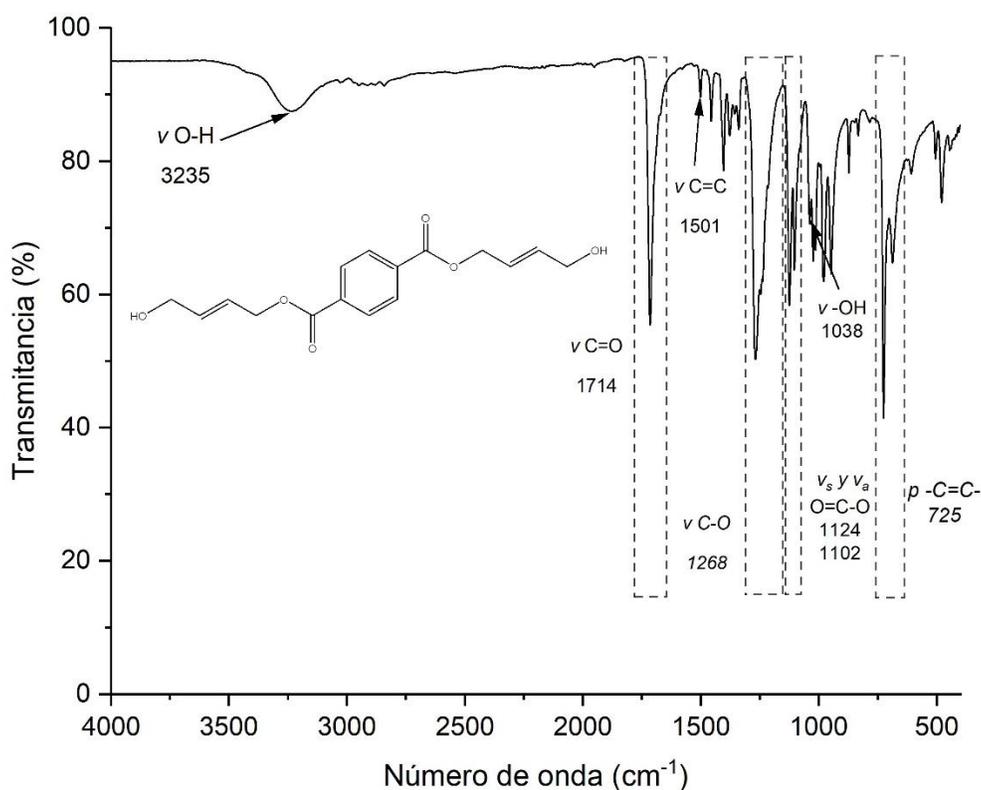


Figura 4.10. Espectro de FT-IR del oligómero TBH2B.

4.4.2. Caracterización del monómero TAC2B

Como se mencionó con anterioridad el monómero TAC2B fue obtenido en dos etapas, la primera etapa fue la síntesis del oligómero TBH2B. La segunda etapa es

la reacción de sustitución nucleofílica acílica entre el TBH2B y el cloroformiato de alilo, con un rendimiento de 83 %. El monómero bifuncional TAC2B es líquido a condiciones ambientales manteniendo un color amarillo claro y translucido. El monómero es miscible en Bis-GMA, TEGDMA, diclorometano y cloroformo. La miscibilidad del monómero TAC2B en Bis-GMA lo hace potencialmente útil en la formulación de resinas compuestas como sustituyente del TEGDMA.

4.4.2.1 RMN 1H del monómero TAC2B

El espectro de RMN ^1H del monómero TAC2B se muestra en la Figura 4.11. El espectro muestra siete señales que integran para un total de veintiséis protones que corresponden con la estructura del monómero esperado, estas señales se encuentran en un rango de 8.11 a 4.65 ppm. La señal en 8.11 ppm corresponde a los protones del anillo aromático la cual integra para cuatro protones. La señal múltiple en 5.92-5.85 ppm que integra para seis protones, se atribuye a los protones de la posición H3 y H2, la señal doble de dobles en 5.37 ppm que integra para dos protones, con constante de acoplamiento $J = 17.2, 1.5$ Hz, fue asignada a los dos protones en la posición H4', la señal doble de dobles en 5.28 ppm que integra para dos protones, con constante de acoplamiento $J = 10.4, 1.3$ Hz, se atribuye a los protones de la posición H4, la señal doble en 4.98 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J = 5.9$ Hz, corresponden a los protones de la posición H5, la señal doble en 4.84 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J = 5.6$ Hz se atribuyen a los protones en la señal H6 y finalmente la señal doble en 4.65 ppm que integra para cuatro protones, con constante de acoplamiento $J = 5.8$ Hz fue asignada a los protones en la posición H7.

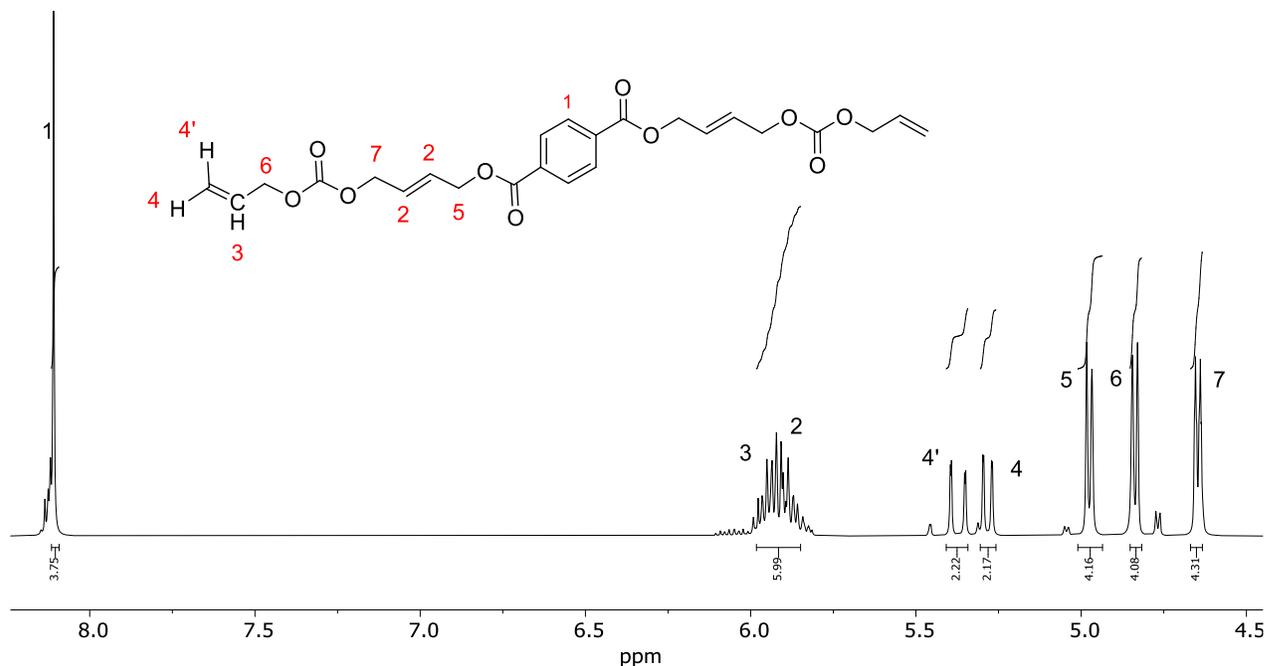


Figura 4.11. Espectro de RMN ^1H del monómero TAC2B.

4.4.2.2 FT-IR del monómero TAC2B

El espectro de FT-IR del monómero TAC2B se muestra en la Figura 4.12, con él es posible confirmar su obtención por la presencia de las bandas de absorción características de sus grupos funcionales. La primera evidencia de la formación del monómero, es la ausencia de la banda de absorción en 3235 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de elongación del grupo $-\text{OH}$ que presenta el precursor. Además, presenta la banda de absorción localizada en 1743 cm^{-1} que pertenece al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonato, la presencia de dos átomos de oxígenos unidos al grupo carbonilo le proporciona mayor momento dipolar que el que presenta el grupo carbonilo de los ésteres comunes. Además, la banda de absorción localizada en 1649 cm^{-1} pertenece al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{C}=\text{C}$ de alquenos. Así mismo, se pueden observar las bandas de absorción del grupo éster, $\nu\text{C}=\text{O}$ en 1717 cm^{-1} y $\nu\text{C}-\text{O}$ en 1233 cm^{-1} , ν_s y ν_a $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ en 1116 y 1098 cm^{-1} . Las bandas de absorción debidas a la presencia del anillo aromático se observaron en 1540 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{C}$ y en 728 cm^{-1} ($\nu-\text{C}=\text{C}-$) de la sustitución *para* en el anillo aromático.

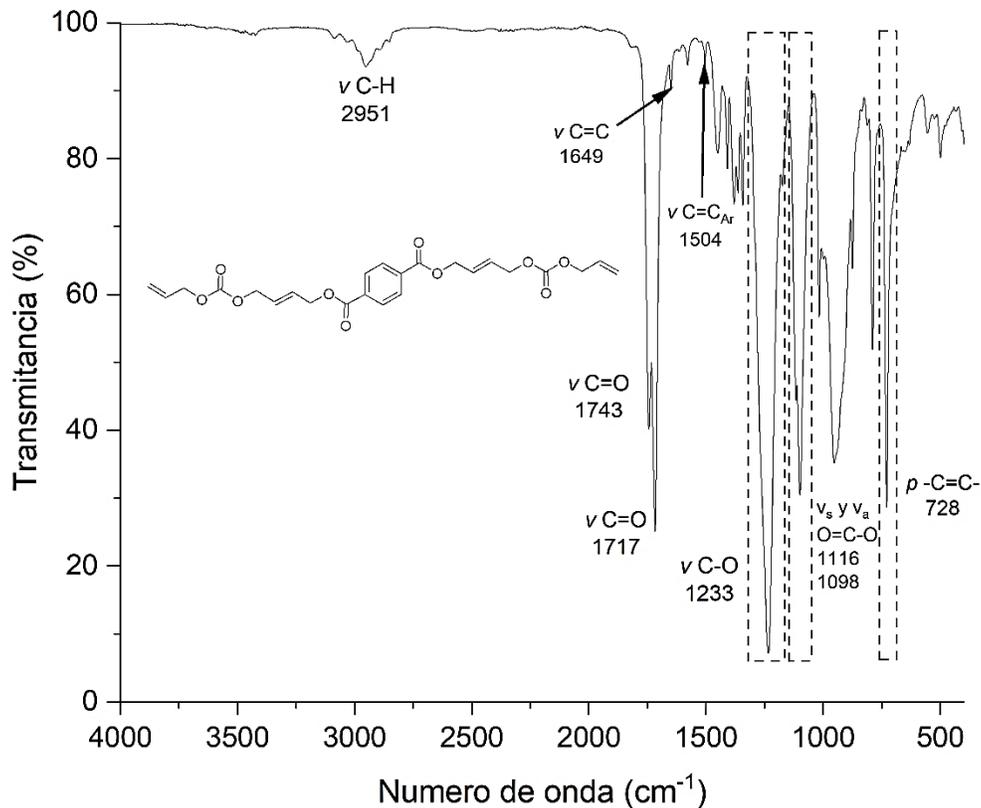


Figura 4.12. Espectro de FT-IR del monómero TAC2B.

4.5 Evaluación de la formulación de las resinas dentales con los nuevos monómeros

Como se mencionó en el desarrollo experimental, se formularon resinas experimentales y de control manteniendo constante la proporción 70/30 (% en peso) de relleno/matriz orgánica en todas las resinas. La concentración de la matriz orgánica utilizando los monómeros experimentales TDA, TBIP, TBACB y TBAC2B se muestran en la Tabla 3.6 del desarrollo experimental.

4.5.1 Resistencia a la flexión y módulo elástico

El ensayo de tres puntos permite el análisis de la resistencia a la flexión y módulo elástico. Los resultados estadísticos (n=4) calculados por ANOVA se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades mecánicas de resistencia a la flexión y módulo elástico de las resinas compuestas experimentales y control.

Grupo	Matriz orgánica % en peso	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Bis-GMA/TEGDMA		185.13 (6.41) ^a	6.19 (1.28) ^a
Bis-GMA/TACB	65/35	171.00 (1.91) ^b	3.70 (0.98) ^b
Bis-GMA/TAC2B		180.51 (2.06) ^{ab}	6.68 (0.02) ^a
Bis-GMA/TEGDMA		188.89 (2.89) ^a	5.84 (0.09) ^b
Bis-GMA/TDA	70/30	164.91 (2.57) ^c	5.45 (0.16) ^b
Bis-GMA/TBIP		166.63 (1.18) ^c	3.57 (0.30) ^d
Bis-GMA/TACB		177.66 (2.58)^b	4.33 (0.45)^c
Bis-GMA/TAC2B		184.50 (1.71)^a	6.55 (0.09)^a
Bis-GMA/TEGDMA		177.66 (2.58) ^a	4.33 (0.45) ^b
Bis-GMA/TDA	80/20	164.00 (3.83) ^b	4.05 (0.17) ^b
Bis-GMA/TBIP		154.64 (1.47)^c	8.66 (0.92)^a
Bis-GMA/TEGDMA		177.66 (2.58) ^a	4.33 (0.45) ^c
Bis-GMA/TDA	85/15	167.46 (1.56)^b	5.94 (0.65)^a
Bis-GMA/TBIP		163.40 (0.74) ^b	5.24 (0.24) ^b

Letras minúsculas iguales indican la ausencia de diferencias estadísticamente significativas entre cada grupo para cada una de las formulaciones.

Para evaluar las propiedades mecánicas se utilizaron cuatro concentraciones de la matriz orgánica 65/35, 70/30, 80/20 y 85/35 % en peso (Bis-GMA/monómeros experimentales). En la formulación 65/35 las mejores propiedades mecánicas fueron para la resina experimental con el monómero TAC2B, porque, aunque no incrementa el módulo elástico y la resistencia a la flexión cuando es comparado con el control, al menos no existen diferencias significativas entre el control y esta resina experimental, permitiendo sustituir por completo al monómero eluyente TEGDMA. Esto puede deberse a que el doble enlace en la cadena alquílica y el anillo aromático que tiene en su estructura el monómero TAC2B le proporciona mayor rigidez. Es importante comentar que esta formulación no fue apropiada para los monómeros TDA y TBIP porque ambas formulaciones no permiten integrar completamente el 70% en peso del SiO₂.

La formulación 70/30 al igual que la anterior, la resina experimental con mejores propiedades mecánicas fue la formulada con el monómero TAC2B, porque esta resina no tiene diferencia estadística significativa cuando es comparada con el control. Esto se puede explicar, porque, el monómero además de tener una

estructura rígida presenta un elevado grado de conversión de dobles enlaces (sección 4.5.2) lo que favorece su comportamiento mecánico. Al igual que la formulación anterior el monómero TAC2B sustituye completamente al monómero TEGDMA, sin variar las propiedades mecánicas.

Los resultados de la formulación 80/20 muestran que las resinas experimentales con los monómeros TDA y TBIP muestra una disminución estadísticamente significativa en los valores de la resistencia a la flexión con la resina control. Esto se atribuye a que los monómeros tienen una menor reactividad por la autoinhibición que presenta el grupo alílico durante la fotopolimerización, provocando que las resinas presenten un menor valor de resistencia flexural debido a la disminución en la conversión de dobles enlaces. Sin embargo, a pesar de los resultados, los valores obtenidos superan los 50 MPa como está establecido en la norma internacional ISO 4049. Además, la resina experimental con el monómero TBIP muestra un incremento en el módulo elástico estadísticamente significativo. Está reportado que los cambios en los valores del módulo elástico dependen directamente del relleno inorgánico, por lo tanto, este incremento significativo en el módulo puede deberse a que el monómero TBIP tiene en su estructura grupos ésteres que le permiten formar puentes de hidrógeno con el SiO₂ además de enlazarse covalentemente con el Bis-GMA.

Finalmente, los resultados de la formulación 85/15 muestra que la resina formulada con el monómero experimental TDA presento las mejores propiedades mecánicas, esta resina no muestra diferencia estadística significativa cuando se compara con la resina control. Este comportamiento se atribuye a que la resina experimental presenta porcentaje de conversión de dobles enlaces cercanos a las resinas control, lo que proporciona buenas propiedades mecánicas.

4.5.2 Conversión de dobles enlaces y cinética de polimerización

Para evaluar el resto de las propiedades solo se consideraron las concentraciones de matriz orgánica que presentaron las mejores propiedades mecánicas con respecto a las resinas control. Los valores de conversión de dobles enlaces de las

resinas experimentales se muestran en la Tabla 4.2. El análisis de las resinas por la técnica de ATR, se realizó utilizando las formulaciones sin el relleno inorgánico.

Tabla 4.2. Conversión de dobles enlaces y contracción volumétrica de las resinas experimentales y control.

Grupo	Matriz orgánica % en peso	Grado de conversión (%)	Contracción volumétrica (%)
Bis-GMA/TEGDMA	70/30	68.08 (1.85) ^b	4.90 (0.05) ^a
Bis-GMA/TACB		72.33 (0.82) ^a	4.00 (0.43) ^b
Bis-GMA/TAC2B		62.09 (0.80) ^c	3.88 (0.04) ^b
Bis-GMA/TEGDMA	80/20	62.59 (0.41) ^a	6.64 (0.03) ^a
Bis-GMA/TBIP		60.05 (0.47) ^b	6.58 (0.16) ^a
Bis-GMA/TEGDMA	85/15	62.59 (0.41) ^a	6.64 (0.03) ^a
Bis-GMA/TDA		62.03 (0.31) ^a	6.73 (0.06) ^a

Letras minúsculas iguales indican la ausencia de diferencias estadísticamente significativas entre cada grupo para cada una de las formulaciones.

La formulación 70/30 muestra que el mayor porcentaje de conversión de dobles enlaces fue para la resina experimental formulada con el monómero TACB, presentando una diferencia significativa con respecto a la resina control. Esto se debe a que la velocidad de polimerización es menor con respecto a la resina control como puede observarse en la Figura 4.13. La resina experimental con el monómero TACB durante la fotopolimerización vitrifica lentamente lo que permite que las cadenas portadoras de radicales libres se difundan dentro de la red polimérica y, por tanto, aumente la conversión de dobles enlaces.

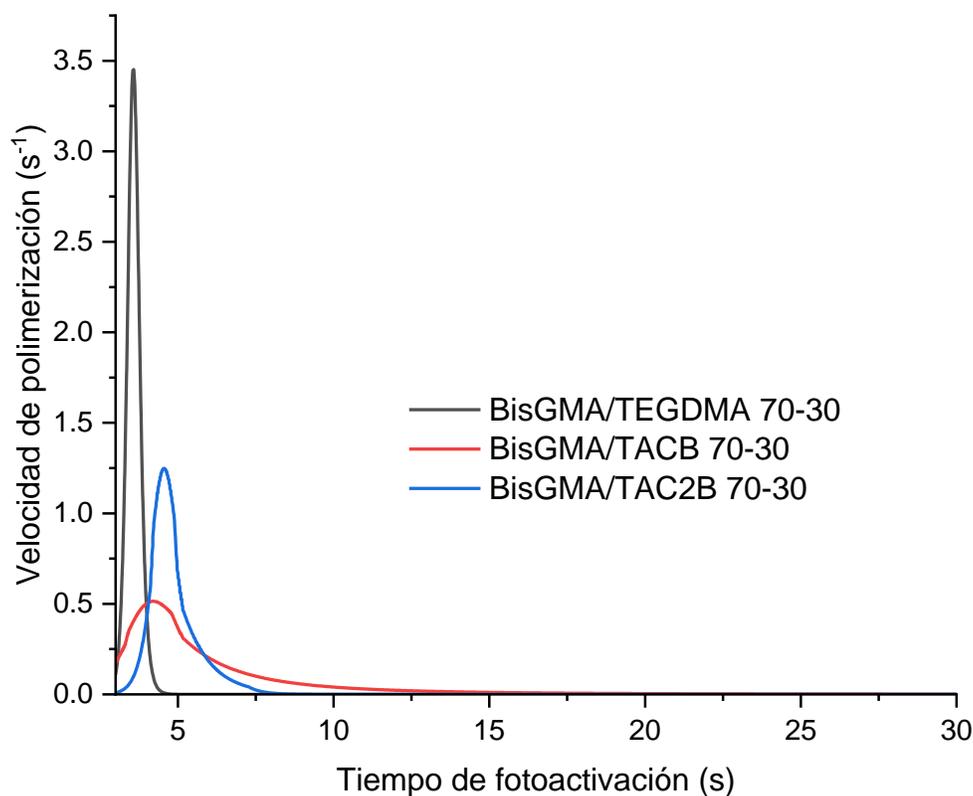


Figura 4.13. Velocidad de polimerización de las resinas formuladas con los monómeros TACB y TAC2B, y control.

Para la formulación 85/15 la resina formulada con el monómero experimental TDA conserva el mismo porcentaje de conversión de dobles enlaces que la resina control, es decir no hay diferencia estadística, Figura 4.14. Por tanto, también puede sustituir al monómero TEGDMA por completo aun variando su concentración en la matriz orgánica.

Para el monómero TBIP la mejor formulación fue con la concentración 80/20 % en peso y aun así no tiene mejoras la conversión de dobles enlaces.

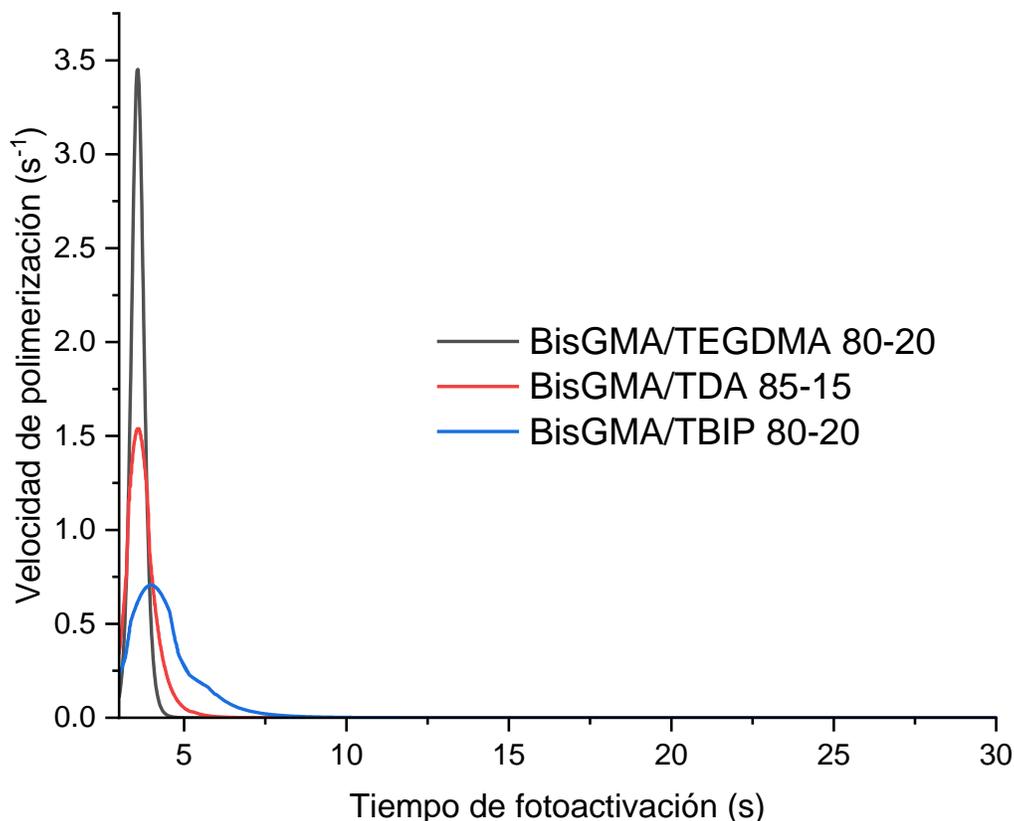


Figura 4.14. Velocidad de polimerización de las resinas formuladas con los monómeros TDA y TBIP.

4.5.3 Contracción Volumétrica

La contracción volumétrica en las resinas compuestas nos permite analizar la reducción en el volumen de la resina durante la reacción de fotopolimerización. Los resultados estadísticos ($n=6$) calculados por ANOVA se muestran en la Tabla 4.2. Las concentraciones en las resinas experimentales y control fueron constantes en la proporción 70/30 (% en peso) de relleno/matriz orgánica en todas las resinas. Para evaluar la contracción se utilizó tres concentraciones de la matriz orgánica 70/30, 80/20 y 85/35 % en peso (Bis-GMA/monómeros experimentales).

En la formulación 70/30, la resina experimental con la menor contracción fue la formulada con el monómero TAC2B (Tabla 4.2), esta resina muestra disminución estadísticamente significativa cuando es comparada con el control. Esto se puede explicar, porque, el monómero TAC2B presenta un mayor peso molecular (474.46 g/mol) que el monómero TEGDMA (286.32 g/mol). Está reportado que la

contracción volumétrica durante la fotopolimerización disminuye con el aumento del peso molecular de los monómeros eluyentes en la matriz orgánica [76].

En las formulaciones 80/20 y 85/15 para la contracción volumétrica no existe diferencia estadística significativa con la resina control. Esto se atribuye a que los monómeros experimentales TBIP (302.37 g/mol) y TDA (246.26 g/mol) presentan muy poca diferencia en su peso molecular respecto al monómero TEGDMA (286.32 g/mol).

4.5.4 Sorción acuosa y solubilidad

La sorción en las resinas compuestas nos permite analizar la cantidad de agua que puede penetrar la estructura de la resina compuesta, mientras que la solubilidad analiza la pérdida de masa de la resina después de que esta se mantiene sumergida en agua durante un tiempo definido. Los resultados estadísticos (n=5) calculados por ANOVA se muestran en la Tabla 4.3. Las concentraciones en la resinas experimentales y control fueron constantes en la proporción 70/30 (% en peso) de relleno/matriz orgánica en todas las resinas. Para evaluar la contracción se utilizó tres concentraciones de la matriz orgánica 70/30, 80/20 y 85/35 % en peso (Bis-GMA/monómeros experimentales).

Tabla 4.3. Sorción acuosa, solubilidad y profundidad de curado de las resinas experimentales y control.

Grupo	Matriz orgánica % en peso	W_{sp} ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	W_{si} ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	Profundidad de curado (mm)
Bis-GMA/TEGDMA	70/30	26.84 (2.13) ^a	6.11 (0.30) ^a	1.57 (0.02) ^b
Bis-GMA/TACB		17.85 (2.84) ^b	5.69 (1.28) ^a	1.72 (0.01) ^a
Bis-GMA/TAC2B		18.03 (3.03) ^b	5.81 (0.45) ^a	1.50 (0.04) ^c
Bis-GMA/TEGDMA	80/20	36.73 (1.45) ^a	4.50 (1.47) ^a	1.18 (0.02) ^a
Bis-GMA/TBIP		34.58 (0.67) ^b	4.30 (2.18) ^a	1.68 (0.01) ^b
Bis-GMA/TEGDMA	85/15	36.73 (1.45) ^a	4.50 (1.47) ^a	1.18 (0.02) ^a
Bis-GMA/TDA		28.92 (1.44) ^b	4.14 (1.33) ^a	1.69 (0.01) ^b

Letras minúsculas iguales indican la ausencia de diferencias estadísticamente significativas entre cada grupo para cada una de las formulaciones.

La formulación 70/30 muestra que la menor sorción acuosa y solubilidad la presenta la resina formulada con el monómero experimental TACB prestando una diferencia estadísticamente significativa cuando es comparada con la resina control.

El comportamiento del monómero experimental TACB se sustenta con el aumento de su porcentaje de conversión de dobles enlaces con respecto a la resina control.

La formulación 80/20 muestra que la resina formulada con el monómero experimental TBIP presenta una disminución en la sorción acuosa estadística significativa cuando se compara con la resina control, esta disminución de la sorción acuosa y solubilidad se atribuye a que el monómero experimental forma puentes de hidrógeno con el relleno inorgánico reduciendo su carácter hidrofílico.

Finalmente, la formulación 85/15, la resina experimental con el monómero TDA presentó los mejores valores de sorción acuosa y solubilidad. Esta resina tiene una disminución en la sorción acuosa estadística significativa cuando es comparada con el control. Esto se puede explicar, porque, el monómero tiene un porcentaje de conversión de dobles enlaces cercano a la resina control (Tabla 4.2) y a la formación de interacciones tipo puente de hidrógeno con relleno inorgánico lo que favorece su menor solubilidad.

4.5.5 Profundidad de curado

La profundidad de curado nos permite analizar la distancia que penetra la luz durante la fotopolimerización en una restauración. Los resultados estadísticos ($n=3$) calculados por ANOVA se muestran en la Tabla 4.3. Las concentraciones relleno/matriz orgánica en las resinas experimentales y control se mantuvieron constantes en la proporción 70/30 % en peso. Del 30 % en peso de la matriz orgánica se utilizaron tres concentraciones 70/30, 80/20 y 85/35 % en peso (Bis-GMA/monómeros experimentales).

En la formulación de la matriz orgánica 70/30 muestra que la mayor profundidad de curado fue para la resina formulada con el monómero experimental TACB (Tabla 4.3), mostrando una diferencia estadística significativa cuando se compara con el control. Esto confirma los resultados anteriores, es decir, a mayor profundidad de curado mayor conversión de dobles enlaces y por tanto mayores propiedades mecánicas.

En la formulación 80/20 y 85/15 para la profundidad de curado no muestran diferencias estadísticamente significativas con el control. Es decir, los monómeros

experimentales TDA y TBIP permiten el paso de la luz a la misma profundidad que el monómero TEGDMA, pudiendo sustituirlo completamente en las nuevas formulaciones.

CONCLUSIONES

- Se diseñaron y caracterizaron dos monómeros bifuncionales a partir de la depolimerización de PET con el alcohol alílico e isoprenol (TDA y TBIP). El estado físico de ambos monómeros es líquido a condiciones ambientales y miscibles en Bis-GMA. Ambos monómeros se sintetizaron con calentamiento convencional y asistido por microondas. El menor tiempo de reacción de depolimerización fue obtenido mediante calentamiento asistido por microondas y ambas fuentes de energía producen los monómeros con rendimientos cuantitativos.
- Se diseñaron y sintetizaron dos monómeros bifuncionales a partir de trímeros obtenidos de la depolimerización de PET, involucrando dos etapas de reacción. En la primera etapa se obtuvieron los compuestos TBHB y TBH2B a partir de la depolimerización de PET con el 1,4-butanodiol y *cis*-2-buten-1,4-diol. El estado físico de ambos compuestos es sólido a condiciones ambientales, son de color blanco y se obtuvieron con rendimiento cuantitativo. En la segunda etapa se sintetizaron los monómeros TACB y TAC2B a través de una reacción de sustitución nucleofílica acílica entre los compuestos TBHB y TBH2B con cloroformiato de alilo. Ambos monómeros son líquidos a condiciones ambientales miscibles en Bis-GMA, por lo tanto, se utilizaron como sustituyentes del TEGDMA en la formulación de resinas.
- Los resultados de las resistencias a la flexión de las resinas experimentales utilizando los nuevos monómeros a diferentes concentraciones, superan los 50 MPa, lo que indica que los cuatro monómeros TDA, TBIP, TACB y TAC2B son óptimos candidatos en la formulación de resinas compuestas útiles en restauraciones odontológicas.
- La resina formulada con Bis-GMA/TACB presentó el mayor porcentaje de conversión de dobles enlaces respecto a la resina control, permitiendo la obtención de una resina con una menor velocidad de fotopolimerización, una baja sorción acuosa y solubilidad, y una mayor profundidad de curado. Estas propiedades contribuyen a una menor liberación de monómero residual en el medio bucal.

Referencias

- [1] Alejandro. Besednjak Dietrich, "Materiales compuestos: procesos de fabricación de embarcaciones," pp. 132, 2005.
- [2] F. Lopez-Serrano, E. Mendizábal, y P. Ortega-Gudiño, "Introducción a la ciencia de los polímeros". 2015.
- [3] D. R. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los materiales". 1998.
- [4] K. A. C. S. H. R. Rawls, "La ciencia de los materiales dentales de Phillips". 2012.
- [5] Blanco Jezabel y Sanz Carlos, "Rehabilitación de la sonrisa mediante resinas compuestas", *Ciencia*, vol. 248, núm. 1, 2013.
- [6] G. J. Loarte Merino, "Fundamentos para elegir una resina dental", *Odontología Activa Revista Científica*, vol. 4, 2019, doi: 10.31984/oactiva.v4iesp.408.
- [7] C. E. Cuevas-Suárez, J. A. González-López, A. F. da Silva, E. Piva, y A. M. Herrera-González, "Synthesis of an allyl carbonate monomer as alternative to TEGDMA in the formulation of dental composite resins", *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 87, 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.07.016.
- [8] C. C. Sánchez, "¿Son las restauraciones de resinas compuestas inertes y seguras?", *Revista de la Asociación Dental Mexicana*, vol. 68, núm. 1, 2011.
- [9] A. B. Al-Odayni et al., "Synthesis of chemically modified BisGMA analog with low viscosity and potential physical and biological properties for dental resin composite", *Dental Materials*, vol. 35, núm. 11, 2019, doi: 10.1016/j.dental.2019.07.013.
- [10] A. P. Leal-Fonseca y Y. Hernández-Molinar, "Evolución de la odontología", *Oral*, vol. 17, núm. 55, 2018.
- [11] H. Básica, D. E. Resíduos, and P. De, "Hidrólise básica de resíduos poliméricos de pet pós-consumo e degradação catalítica dos monômeros de partida," *Nov.* 2008.
- [12] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, y J. Baeyens, "Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review", 2009. doi: 10.1016/j.wasman.2009.06.004.
- [13] M. M. Fisher, "Plastics Recycling", *Plastics and the Environment*, pp. 563–627, feb. 2003, doi: 10.1002/0471721557.CH14.
- [14] R. K. Padhan y A. Sreeram, "Chemical Depolymerization of PET Bottles via Combined Chemolysis Methods", en *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, 2019. doi: 10.1016/b978-0-12-811361-5.00007-9.
- [15] I. Vollmer et al., "Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste", 2020. doi: 10.1002/anie.201915651.
- [16] J. Arandes, J. Bilbao, y D. López, "Reciclado de residuos plásticos", *Revista Iberoamericana de polímeros*, vol. 5, núm. 1, 2004.
- [17] M. Han, "Depolymerization of PET Bottle via Methanolysis and Hydrolysis", en *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, 2019. doi: 10.1016/b978-0-12-811361-5.00005-5.

- [18] L. Mansilla-Pérez y M. Ruiz-Ruiz, “Reciclaje de botellas de PET para obtener fibra de poliéster”, *Ingeniería Industrial*, vol. 0, núm. 027, 2009, doi: 10.26439/ing.ind2009.n027.627.
- [19] H. Básica, D. E. Resíduos, y P. De, “Hidrólise básica de resíduos poliméricos de pet pós-consumo e degradação catalítica dos monômeros de partida”, nov. 2008.
- [20] P. Alomoto y A. Elizabeth, “Diseño del proceso para la obtención de resina poliéster insaturada mediante el reciclaje químico de desechos de polietilentereftalato (PET)”, jun. 2014.
- [21] V. A. Popoola, “Polyester formation: Aminolytic degradation and proposed mechanisms of the reaction”, *J Appl Polym Sci*, vol. 36, núm. 7, pp. 1677–1683, sep. 1988, doi: 10.1002/APP.1988.070360716.
- [22] Y. W. Awodi, A. Johnson, R. H. Peters, y A. V. Popoola, “Characterization of the aminolytic product of poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer (Guildf)*, vol. 28, núm. 2, pp. 320–324, feb. 1987, doi: 10.1016/0032-3861(87)90425-3.
- [23] P. Gupta y S. Bhandari, “Chemical Depolymerization of PET Bottles via Ammonolysis and Aminolysis”, *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, pp. 109–134, ene. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-811361-5.00006-7.
- [24] G. Farrow, D. A. S. Ravens, y I. M. Ward, “The degradation of polyethylene terephthalate by methylamine—A study by infra-red and X-ray methods”, *Polymer (Guildf)*, vol. 3, núm. C, pp. 17–25, ene. 1962, doi: 10.1016/0032-3861(62)90062-9.
- [25] D. S. Achilias, G. P. Tsintzou, A. K. Nikolaidis, D. N. Bikiaris, y G. P. Karayannidis, “Aminolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste in a microwave reactor”, *Polym Int*, vol. 60, núm. 3, pag. 500–506, mar. 2011, doi: 10.1002/PI.2976.
- [26] J. Park y R. S. Lakes, *Biomaterials: An introduction: Third edition*. 2007. doi: 10.1007-978-0-387-37880-0.
- [27] D. R. Rodríguez y N. A. Pereira, “Evolución y Tendencias actuales en resinas compuestas”, *Acta Odontol Venez*, vol. 46, núm. 3, 2008.
- [28] A. H. García et al., “Resinas compuestas. Revisión de los materiales e indicaciones clínicas”, *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* 2006, 2006.
- [29] “Tooth Restorations - Stanford Medicine Children’s Health”. Consultado: el 7 de abril de 2024. Disponible en: <https://www.stanfordchildrens.org/es/topic/default?id=tooth-restorations-85-P03975>
- [30] I. R. Blum, D. C. Jagger, y N. H. F. Wilson, “Defective dental restorations: to repair or not to repair? part 1: direct composite restorations”, <https://doi.org/10.12968/denu.2011.38.2.78>, vol. 38, núm. 2, jun. 2017, doi: 10.12968/DENU.2011.38.2.78.
- [31] W. S. Shin, X. F. Li, B. Schwartz, S. L. Wunder, y G. R. Baran, “Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy”, *Dental Materials*, vol. 9, núm. 5, 1993, doi: 10.1016/0109-5641(93)90050-Z.
- [32] S. Imazato, J. F. McCabe, H. Tarumi, A. Ehara, y S. Ebisu, “Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR”, *Dental Materials*, vol. 17, núm. 2, 2001, doi: 10.1016/S0109-5641(00)00066-X.

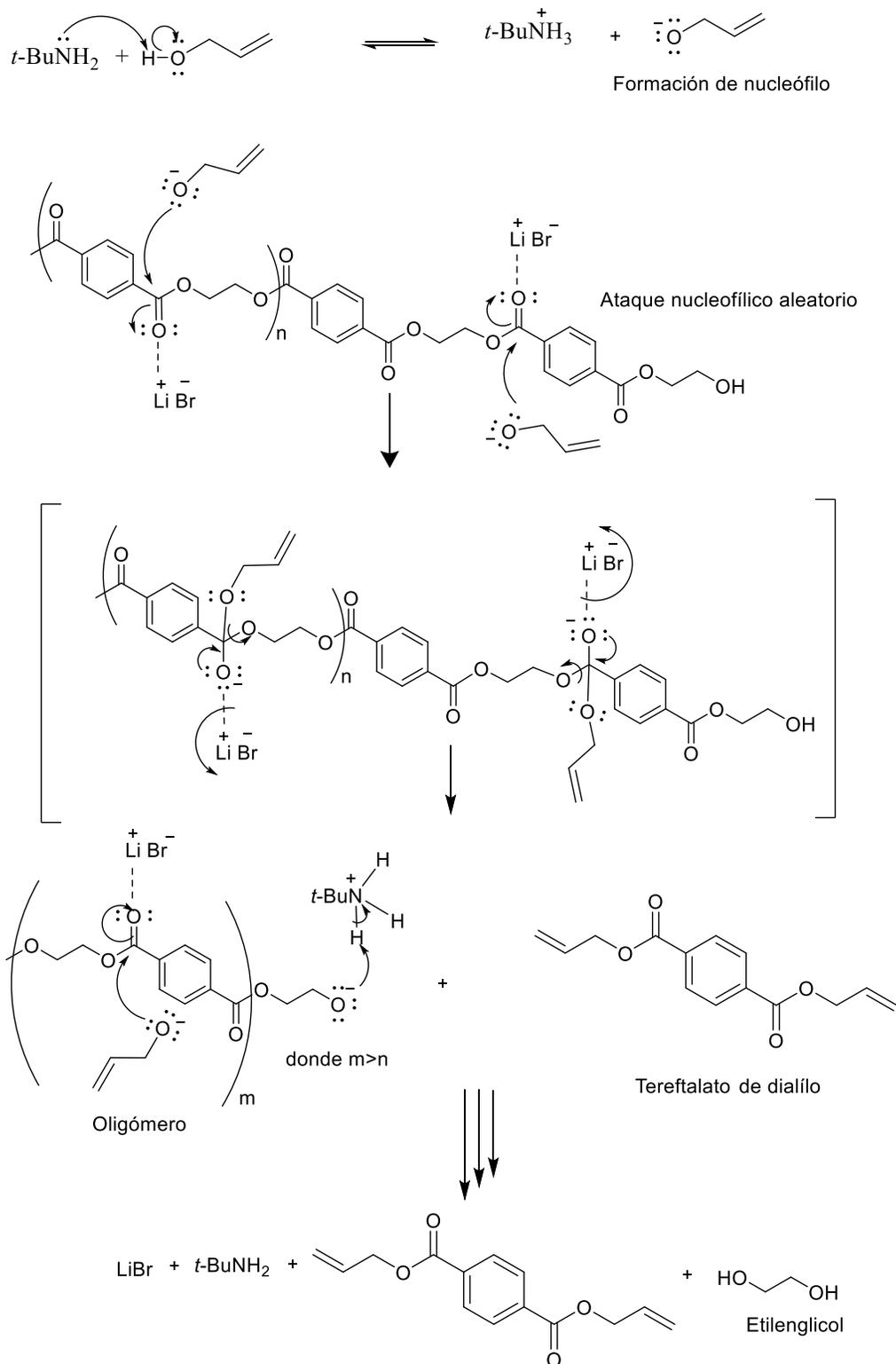
- [33] J. L. Ferracane y E. H. Greener, "The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins", *J Biomed Mater Res*, vol. 20, núm. 1, 1986, doi: 10.1002/jbm.820200111.
- [34] J. A. Bartoloni, D. F. Murchison, D. T. Wofford, y N. K. Sarkar, "Degree of conversion in denture base materials for varied polymerization techniques", *J Oral Rehabil*, vol. 27, núm. 6, 2000, doi: 10.1046/j.1365-2842.2000.00536.x.
- [35] R. O. A. Souza et al., "Conversion Degree of Indirect Resin Composites and Effect of Thermocycling on Their Physical Properties", *Journal of Prosthodontics*, vol. 19, núm. 3, pp. 218–225, abr. 2010, doi: 10.1111/J.1532-849X.2009.00551.X.
- [36] U. Örtengren, H. Wellendorf, S. Karlsson, y I. E. Ruyter, "Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment", *J Oral Rehabil*, vol. 28, núm. 12, 2001, doi: 10.1046/j.1365-2842.2001.00802.x.
- [37] J. F. McCabe y Angus Walls, "Applied Dental Materials" [9th ed]. 2008.
- [38] Y. Veranes-Pantoja, F. Aufran-Mateu, R. Álvarez-Brito, y F. J. Gil-Mur, "Determinación de la profundidad de curado y propiedades mecánicas de composites dentales fotopolimerizables experimentales", *RCOE*, vol. 10, núm. 2, 2005, doi: 10.4321/s1138-123x2005000200003.
- [39] J. R. Fadul Ortiz, C. A. Molina Sánchez, E. A. Yáñez Meza, y L. E. Luna, "Profundidad de curado de resinas con diferentes fotoiniciadores polimerizadas con dos lámparas LED", *Universitas Odontológica*, vol. 27, núm. 59, 2008.
- [40] B. K. Moore, J. A. Platt, G. Borges, T. M. G. Chu, y I. Katsilieri, "Depth of cure of dental resin composites: ISO 4049 depth and microhardness of types of materials and shades", *Oper Dent*, vol. 33, núm. 4, 2008, doi: 10.2341/07-104.
- [41] M. Guerrero F, C. X. Maya C, y M. Vallejo L, "Evaluación del efecto citotóxico de una resina dental a base de siloranos sobre fibroblastos L929", *Revista de la Universidad Industrial de Santander. Salud*, vol. 48, núm. 1, 2016, doi: 10.18273/revsal.v48n1-2016008.
- [42] M. Ríos, J. Cepero, R. Krael, N. Davidenko, y A. González, "Estudio in vitro de la actividad citotóxica de resinas dentales tipo BIS-GMA", *Biomecánica*, 2003, doi: 10.5821/sibb.v11i1.1689.
- [43] V. Ríos, N. Romero, C. Valencia, y J. Balanta, "Métodos para determinar la biocompatibilidad en materiales dentales TT - Methods for determining the biocompatibility of dental materials", *Rev. estomat. salud*, vol. 22, núm. 2, 2014.
- [44] G. Vasudeva, "Monomer systems for dental composites and their future: a review.", 2009. doi: 10.1080/19424396.2009.12222989.
- [45] A. L. C. Pereira et al., "Evaluación de la Fluorescencia de Resinas Compuestas Bajo una Fuente de Luz Ultravioleta", *International journal of odontostomatology*, vol. 12, núm. 3, pp. 252–261, sep. 2018, doi: 10.4067/S0718-381X2018000300252.
- [46] M. R. Guarat Casamayor, A. de la A. Izquierdo Hernández, I. Mondelo López, y R. Toledano Giraudi, "Prótesis dental: apuntes sobre su historia", *Revista Información Científica*, vol. 76, núm. 4, 2012.

- [47] R. L. Bowen, "Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations", *The Journal of the American Dental Association*, vol. 66, núm. 1, pp. 57–64, ene. 1963, doi: 10.14219/JADA.ARCHIVE.1963.0010.
- [48] J. W. Stansbury, "Cyclopolymerizable Monomers for Use in Dental Resin Composites", *J Dent Res*, vol. 69, núm. 3, 1990, doi: 10.1177/00220345900690030201.
- [49] N. Moszner, T. Völkel, U. K. Fischer, y V. Rheinberger, "Polymerisation of cyclic monomers, 8: Synthesis and radical polymerisation of hybrid 2-vinylcyclopropanes", *Macromol Rapid Commun*, vol. 20, núm. 1, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-3927(19990101)20:1<33::AID-MARC33>3.0.CO;2-I.
- [50] W. S. W. Shalaby y S. W. Shalaby, "Events propelling the use of polymers in dental and orthopedic applications", en *Polymers for Dental and Orthopedic Applications*, 2006. doi: 10.1201/9781420003376.sec1.
- [51] S. Duarte, A. C. Botta, J.-H. Phark, y A. Sadan, "Selected mechanical and physical properties and clinical application of a new low-shrinkage composite restoration", *Quintessence Int (Berl)*, vol. 40, núm. 8, 2009.
- [52] M. Sankarapandian, H. K. Shobha, S. Kalachandra, J. E. Mcgrath, y D. F. Taylor, "Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composite applications", *J Mater Sci Mater Med*, vol. 8, núm. 8, 1997, doi: 10.1023/A:1018569908635.
- [53] K. S. Anseth, M. D. Goodner, M. A. Reil, A. R. Kannurpatti, S. M. Newman, y C. N. Bowman, "The influence of comonomer composition on dimethacrylate resin properties for dental composites", *J Dent Res*, vol. 75, núm. 8, 1996, doi: 10.1177/00220345960750081301.
- [54] M. Atai y D. C. Watts, "A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers", *Dental Materials*, vol. 22, núm. 8, 2006, doi: 10.1016/j.dental.2006.02.009.
- [55] J. A. González-López, A. A. Pérez-Mondragón, C. E. Cuevas-Suárez, S. C. Esparza González, y A. M. Herrera-González, "Dental composite resins with low polymerization stress based on a new allyl carbonate monomer", *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 110, p. 103955, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jmbbm.2020.103955.
- [56] D. Leung, D. A. Spratt, J. Pratten, K. Gulabivala, N. J. Mordan, y A. M. Young, "Chlorhexidine-releasing methacrylate dental composite materials", *Biomaterials*, vol. 26, núm. 34, pp. 7145–7153, dic. 2005, doi: 10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.05.014.
- [57] K. J. Anusavice, N. Z. Zhang, y C. Shen, "Controlled Release of Chlorhexidine from UDMA-TEGDMA Resin", <http://dx.doi.org/10.1177/154405910608501016>, vol. 85, núm. 10, pp. 950–954, oct. 2006, doi: 10.1177/154405910608501016.
- [58] T. Li y R. G. Craig, "Synthesis of fluorinated Bis-GMA and its use with other fluorinated monomers to formulate hydrophobic composites", *J Oral Rehabil*, vol. 23, núm. 3, pp. 158–162, mar. 1996, doi: 10.1111/J.1365-2842.1996.TB01227.X.
- [59] S. Imazato, Y. Kinomoto, H. Tarumi, M. Torii, R. R. B. Russell, y J. F. McCabe, "Incorporation of Antibacterial Monomer MDPB into Dentin Primer", vol. 76, núm. 3, pp. 768–772, mar. 1997, doi: 10.1177/00220345970760030901.

- [60] S. Imazato, Y. Kinomoto, H. Tarumi, S. Ebisu, y F. R. Tay, "Antibacterial activity and bonding characteristics of an adhesive resin containing antibacterial monomer MDPB", *Dental Materials*, vol. 19, núm. 4, pp. 313–319, jun. 2003, doi: 10.1016/S0109-5641(02)00060-X.
- [61] N. Trejo-Carbajal, C. E. Cuevas Suárez, M. C. Reyes-Angeles, y A. M. Herrera-González, "Evaluation of eugenol-derived monomers as antimicrobial agents in dental resin composites", *J Appl Polym Sci*, vol. 140, núm. 31, ago. 2023, doi: 10.1002/app.54226.
- [62] R. Wang, M. Zhu, S. Bao, F. Liu, X. Jiang, y M. Zhu, "Synthesis of Two Bis-GMA Derivates with Different Size Substituents as Potential Monomer to Reduce the Polymerization Shrinkage of Dental Restorative Composites", *Journal of Materials Science Research*, vol. 2, núm. 4, jul. 2013, doi: 10.5539/jmsr.v2n4p12.
- [63] A.-B. Al-Odayni et al., "Synthesis of chemically modified BisGMA analog with low viscosity and potential physical and biological properties for dental resin composite", *Dental Materials*, vol. 35, núm. 11, pp. 1532–1544, nov. 2019, doi: 10.1016/j.dental.2019.07.013.
- [64] J. He, Y. Luo, F. Liu, y D. Jia, "Synthesis and Characterization of a New Trimethacrylate Monomer with Low Polymerization Shrinkage and Its Application in Dental Restoration Materials", *J Biomater Appl*, vol. 25, núm. 3, pp. 235–249, sep. 2010, doi: 10.1177/0885328209350088.
- [65] R. Srivastava, J. Wolska, J. Walkowiak-Kulikowska, H. Koroniak, y Y. Sun, "Fluorinated bis-GMA as potential monomers for dental restorative composite materials", *Eur Polym J*, vol. 90, pp. 334–343, may 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.03.027.
- [66] M. Atai, M. Ahmadi, S. Babanzadeh, y D. C. Watts, "Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications", *Dental Materials*, vol. 23, núm. 8, pp. 1030–1041, ago. 2007, doi: 10.1016/j.dental.2007.03.004.
- [67] S. Luo, W. Zhu, F. Liu, y J. He, "Preparation of a Bis-GMA-Free Dental Resin System with Synthesized Fluorinated Dimethacrylate Monomers", *Int J Mol Sci*, vol. 17, núm. 12, p. 2014, dic. 2016, doi: 10.3390/ijms17122014.
- [68] M. Yin, F. Liu, y J. He, "Preparation and characterization of Bis-GMA free dental resin system with synthesized dimethacrylate monomer TDDMMA derived from tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-decanedimethanol", *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 57, pp. 157–163, abr. 2016, doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.11.020.
- [69] J. He, F. Liu, P. K. Vallittu, y L. V. J. Lassila, "Synthesis of dimethacrylates monomers with low polymerization shrinkage and its application in dental composites materials", *Journal of Polymer Research*, vol. 19, núm. 8, p. 9932. 2012, doi: 10.1007/s10965-012-9932-3.
- [70] J. Coreño Alonso, A. Cruz Aguilar, C. E. Cuevas-Suárez, R. Á. Vázquez García, y A. M. Herrera-González, "Synthesis of two PET waste derived bisacrylic and bisallylic monomers and their potential use as crosslinking agents and dental resin composites", *J Appl Polym Sci*, vol. 132, núm. 8. 2015, doi: 10.1002/app.41487.

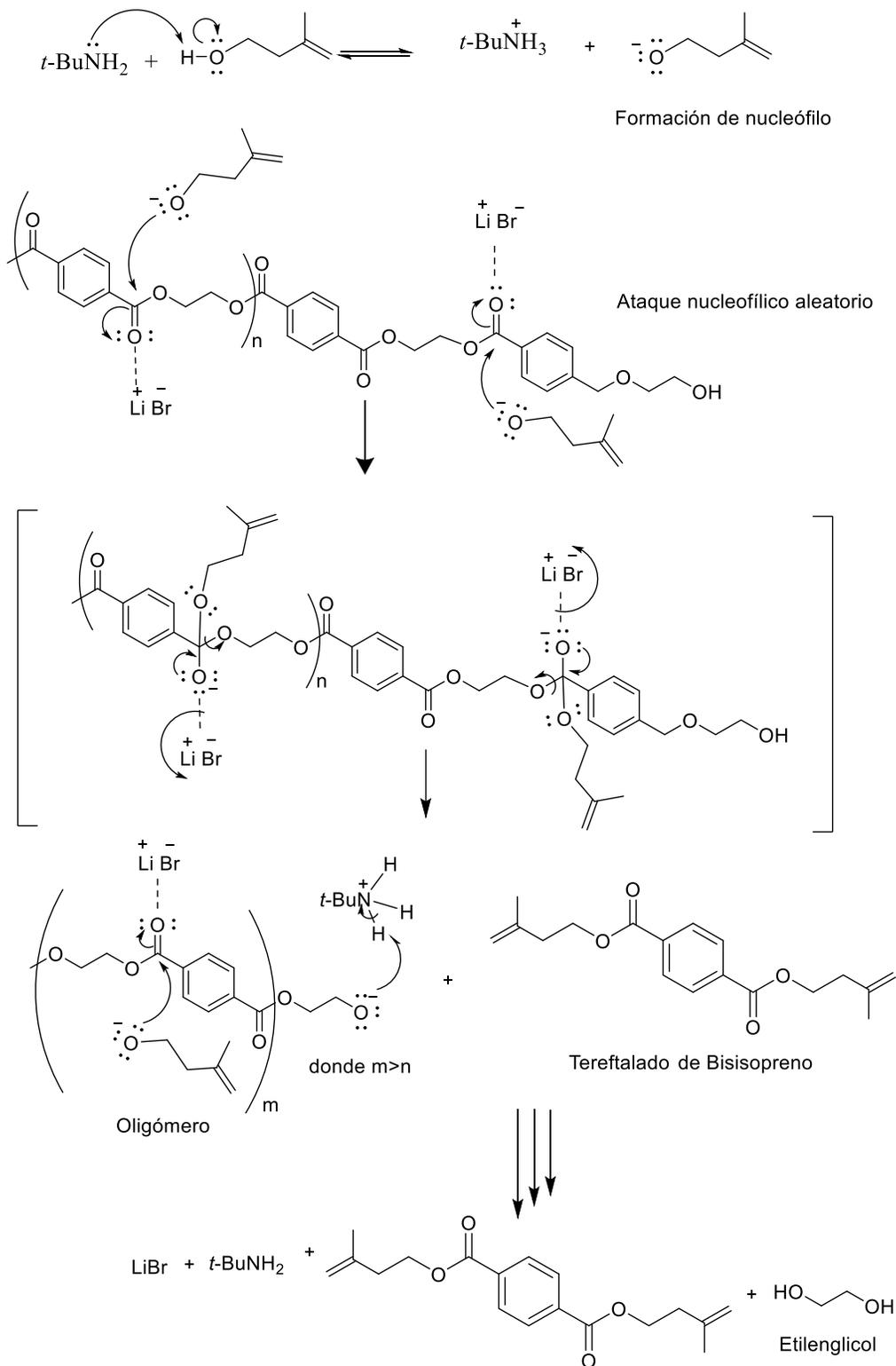
- [71] M. Podgórski, "Synthesis and characterization of acetyloxypropylene dimethacrylate as a new dental monomer", *Dental Materials*, vol. 27, núm. 8, pp. 748–754, ago. 2011, doi: 10.1016/j.dental.2011.03.014.
- [72] C. E. Cuevas-Suárez, J. A. González-López, A. F. da Silva, E. Piva, y A. M. Herrera-González, "Synthesis of an allyl carbonate monomer as alternative to TEGDMA in the formulation of dental composite resins", *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 87, pp. 148–154, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.07.016.
- [73] S. H. Yoo, K. Park, J. Kim, y C. K. Kim, "Characteristics of dental restorative composites fabricated from Bis-GMA alternatives and spiro orthocarbonates", *Macromol Res*, vol. 19, núm. 1, pp. 27–32, ene. 2011, doi: 10.1007/s13233-011-0115-6.
- [74] N. Moszner, U. K. Fischer, y J. Angermann, "New Diluents for Dental Composites", *Macromol Mater Eng*, vol. 301, núm. 6, pp. 750–759, jun. 2016, doi: 10.1002/mame.201600115.
- [75] X. Wang et al., "High performance dental resin composites with hydrolytically stable monomers", *Dental Materials*, vol. 34, núm. 2, pp. 228–237, feb. 2018, doi: 10.1016/j.dental.2017.10.007.
- [76] N. Moszner y U. Salz, "New developments of polymeric dental composites", *Prog Polym Sci*, vol. 26, núm. 4, pp. 535–576, may 2001, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00005-3.

ANEXO 1



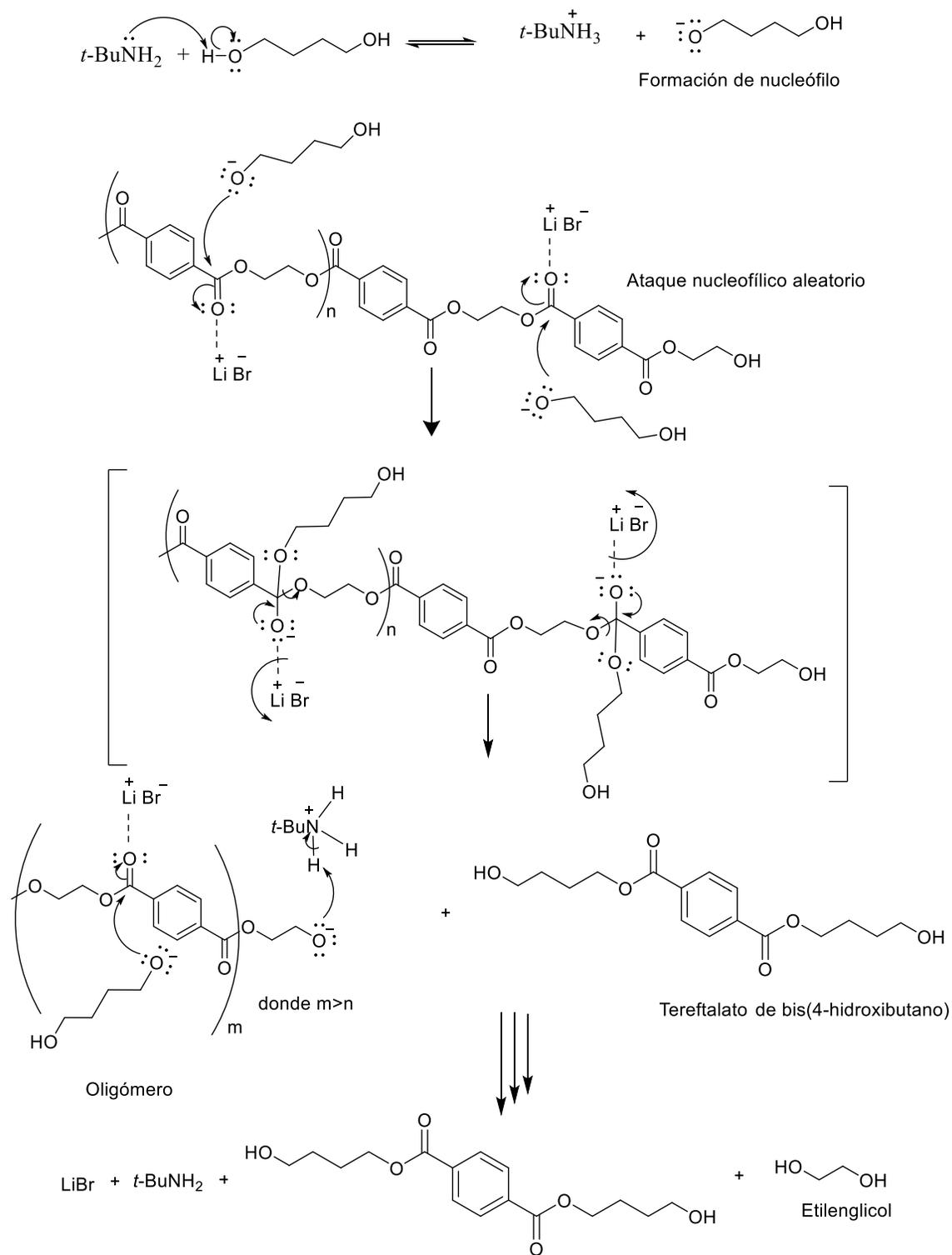
ANEXO 1. Mecanismo de la depolimerización de PET con alcohol alílico utilizando $t\text{-BuNH}_2/\text{LiBr}$ como sistema catalítico.

ANEXO 2



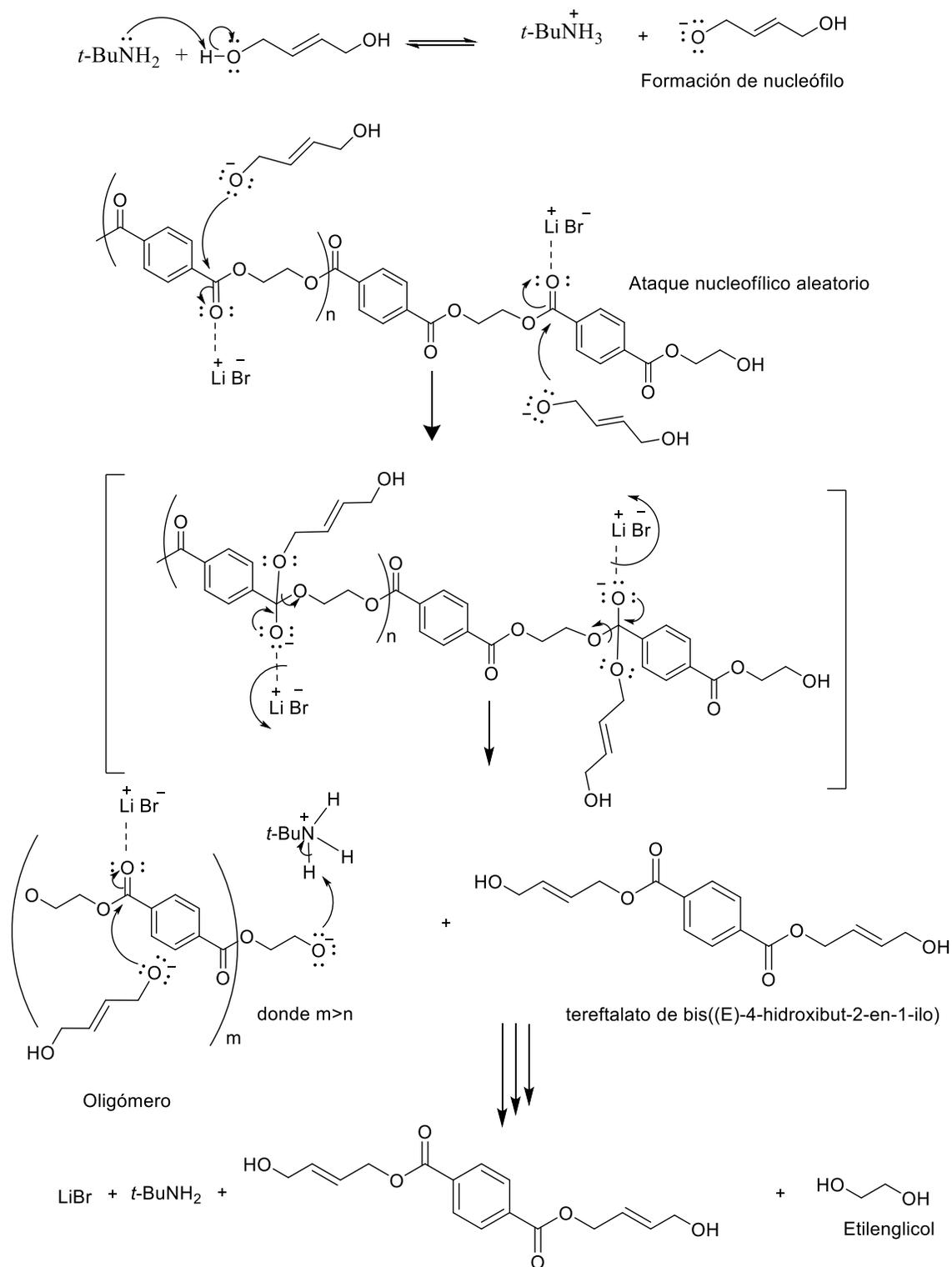
ANEXO 2. Mecanismo de la depolimerización de PET con isoprenol utilizando $t\text{-BuNH}_2/\text{LiBr}$ como sistema catalítico.

ANEXO 3



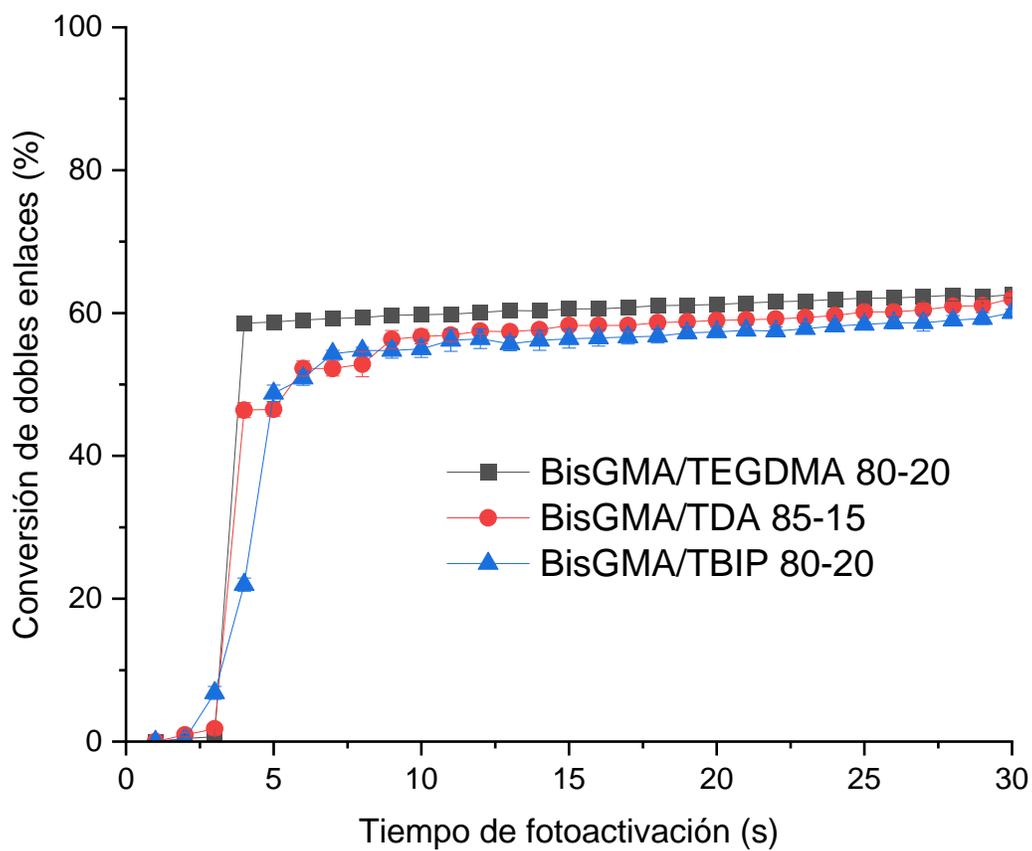
ANEXO 3. Mecanismo de la depolimerización de PET con 1,4-butanodiol utilizando $t\text{-BuNH}_2/\text{LiBr}$ como sistema catalítico.

ANEXO 4



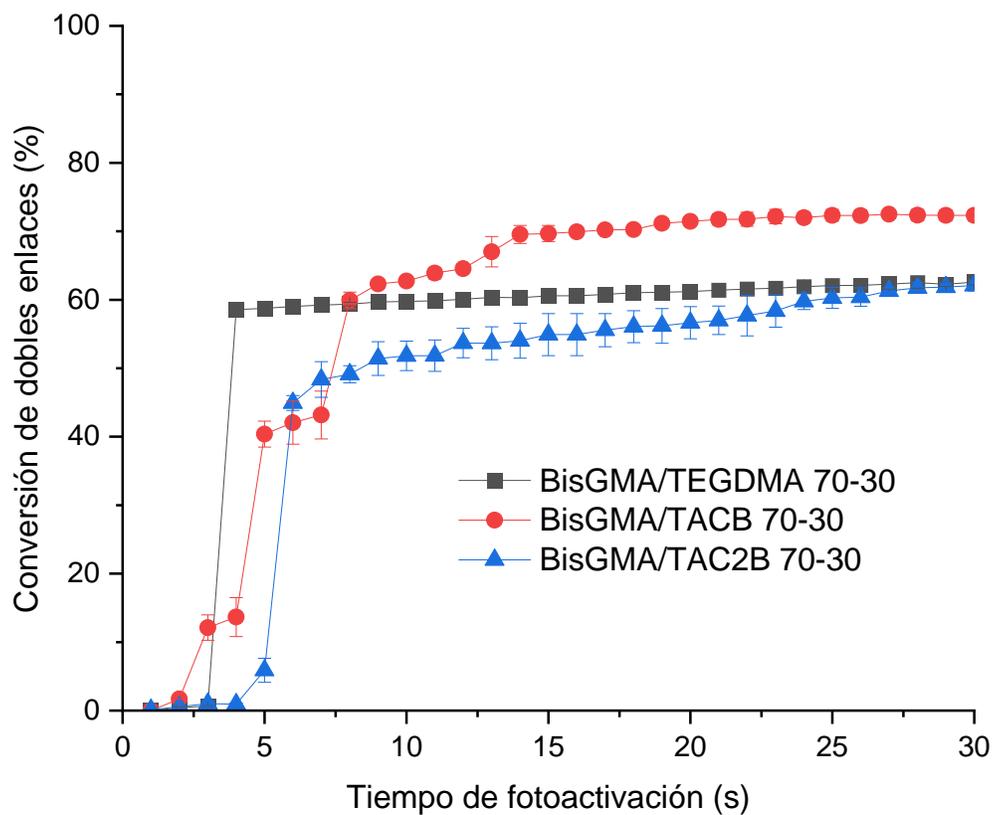
ANEXO 4. Mecanismo de la depolimerización de PET con *cis*-2-buten-1,4-diol utilizando *t*-BuNH₂/LiBr como sistema catalítico.

ANEXO 5



Anexo 5. Porcentaje de conversión de dobles enlaces de las resinas formuladas con los monómeros TDA, TBIP y control.

ANEXO 6



Anexo 6. Porcentaje de conversión de dobles enlaces de las resinas con los monómeros experimentales TACB, TAC2B y control.



La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a

Flores Pérez Ricardo Raziel, Herrera González Ana María, Cuevas Suárez Carlos Enrique, Trejo Carvajal Nayely, Jesús García Serrano

Por el trabajo presentado en la modalidad de Poster con el título "Diseño y síntesis de monómeros a partir de la depolimerización de PET en la formulación de materiales dentales compuestos" el cual fue presentado en el "XVI Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales" mismo que se realizó del 27 al 29 de septiembre de 2023 con sede en el Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de octubre de 2023



Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio A. Acevedo Sandoval
Director del ICBI

Dr. Félix Sánchez de Jesús
Jefe del AACTyM

Dra. Ana María Herrera González
Coordinadora general del "XVI Encuentro de Investigación del AACTyM"

Número de control: ICBI-AACTyM/2925/2023



August 2024

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Fernando David Mercado Pizaño, Ricardo Raziel Flores Pérez, Carlos E. Cuevas-Suárez, Nayely Trejo Carbajal, Ana María Herrera-González* presented the contribution: **DESIGN OF MONOMERS FROM PET DEPOLYMERIZATION USEFUL IN THE FORMULATION OF COMPOSITE DENTAL MATERIALS** as Poster modality, in the *E6. Polymers as Versatile Materials: Design, Preparation, Characterization, Properties, and Extended Applications* Symposium at the 32nd International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2024.

Sincerely,

Jesús González Hernández
President

