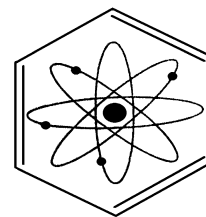




**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**Síntesis de nuevos polímeros a base del monómero  
1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato para la  
elaboración de resinas sintéticas**

**Tesis**

que para obtener el título de

**LICENCIADA EN QUÍMICA**

Presenta

**JUANA VIANELY BARAJAS ZUÑIGA**

Directores de Tesis

**DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ**

**M. C. B. CARLOS ENRIQUE CUEVAS SUÁREZ**

Asesor Técnico

**I. M. MARTÍN CALDERA VILLALOBOS**



*Mineral de la Reforma, Hidalgo, febrero 2015.*

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Polímeros 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 y el M. C. B. Carlos Enrique Cuevas Suárez y la asesoría técnica del I.M Martín Caldera Villalobos.

Los resultados del presente trabajo fueron aceptados, para ser presentados en:

VI Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (VI CNCIM), con Sede en la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. “Síntesis de dialilcarbonatos como nuevos monómeros diluyentes de BisGMA para la preparación de resinas compuestas de uso odontológico y como agentes entrecruzantes de metilmetacrilato” Cuevas-Suárez, C.E., Pérez-Mondragón, A.A., Barajas-Zuñiga, J.V., García-Serrano, J., Herrera-González, Ana M.\* Ciudad Juárez, Marzo 2-6, 2015, Memorias de congreso 2015.

## **DEDICATORÍA**

Primero que nada a Dios por darme las fuerzas para seguir adelante y haber hecho posible la culminación de mi carrera.

Dedicó esta tesis a mi Emi, quien ha sido mi mayor motivación para nunca rendirme y poder llegar a ser un ejemplo para él, gracias por esperar y haber soportado mi ausencia, recuerda que eres mi vida...te amo.

A mi papá y amigo Ricardo Barajas Vergara que nunca me ha dejado sola y me apoya en todo momento, ¡si se pudo!...gracias por todo.

A mi mamá Gregoria Zuñiga Santín por haberme apoyado a mí y mi hijo en este periodo, vivimos tiempos difíciles pero al fin lo logramos, te quiero.

A mi hermano Javo por ser mi confidente y ser como un padre para mi hijo, mil gracias.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Doctora Ana María Herrera González por la oportunidad de trabajar bajo su dirección, demostrándome su confianza, compartir su gran conocimiento y alentándome para la realización de este satisfactorio trabajo.

A Carlos Cuevas Suárez, gracias maestro por la ayuda, la enseñanza y por todas las facilidades brindadas.

A mi amiga Alma, gracias por tu amistad, por transmitirme tu alegría y acompañarme a lo largo de este camino que para ambas ha sido difícil pero no imposible...te quiero mucho.

A mis compañeros de Laboratorio de Polímeros, en especial a Martín quien me brindó su apoyo para la realización de este trabajo y sobre todo por contar con su amistad.

A los proyectos CONACyT CB-168071 y CB-00157534, por el financiamiento otorgado y la beca con número 21457.

## RESUMEN

En este trabajo se detalla la síntesis del nuevo monómero alilcarbonato MB-1,4-AC para su empleo como agente entrecruzante y para la formación de redes poliméricas viables para la elaboración de resinas compuestas. El nuevo monómero bifuncional fue caracterizado por FTIR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Se evaluó el grado de entrecruzamiento del MB-1,4-AC con el MMA y el BisGMA mostrando altos porcentajes de reticulación. El MB-1,4-AC fue utilizado como monómero diluyente del BisGMA para la elaboración de un material compuesto. Fueron evaluadas la resistencia flexural y el módulo de flexión arrojando resultados similares con respecto al grupo control formulado con BisGMA/TEGDMA. Las propiedades químicas y mecánicas de las resinas elaboradas con el MB-1,4-AC hacen posible que el monómero sea potencialmente útil para la elaboración de resinas compuestas y como agente entrecruzante del metacrilato de metilo en la fabricación de resinas acrílicas.

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS _____	x
ÍNDICE DE TABLAS _____	xii
ÍNDICE DE ESQUEMAS _____	xiii
INTRODUCCIÓN _____	1
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES _____	2
1.1 Polímeros _____	3
1.2 Clasificación de los polímeros _____	4
1.2.1 Tipo de estructura _____	4
1.2.2 Número de monómeros en la cadena polimérica _____	6
1.2.3 Tipo de mecanismo de reacción _____	7
1.3 Técnicas de polimerización _____	17
1.3.1 Polimerización en masa _____	17
1.3.2 Polimerización en suspensión _____	17
1.3.3 Polimerización en emulsión _____	17
1.3.4 Polimerización en disolución _____	18
1.4 Material compuesto _____	18

1.5 Clasificación de los materiales compuestos _____	19
1.5.1 Materiales compuestos de matriz metálica (MCM) _____	20
1.5.2 Materiales compuestos de matriz cerámica (MCC) _____	20
1.5.3 Materiales compuestos de matriz polimérica (MCP) _____	20
1.6 Resinas compuestas para uso dental _____	21
1.6.1 Componentes _____	21
OBJETIVOS _____	25
Objetivo general _____	25
Objetivos específicos _____	25
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL _____	26
2.1 Equipo _____	26
2.2 Reactivos y disolventes _____	27
2.3 Síntesis del monómero 1,4- fenilenbis(metilen)dialilcarbonato [MB-1,4-AC] _____	28
2.4 Síntesis y valoración de los polímeros _____	30
2.4.1 Síntesis del poli(1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato-co-metacrilato glicidil bisfenol A) [poli(poli(MB-1,4-AC-co-BisGMA)), poli(1,4- fenilenbis(metilen) dialilcarbonato-co-metacrilato de metilo) [poli(MB- 1,4-AC-co-MMA)], poli(1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato) [poli(MB-1,4-AC)] y poli(metacrilato de metilo) [poli(MMA)] _____	30



2.5 Preparación y valoración de los materiales compuestos	32
2.5.1 Silanización del material de relleno	32
2.5.2 Preparación de materiales compuestos	32
2.5.3 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión	33
2.5.4 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad	36
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
3.1 Síntesis del monómero MB-1,4-AC	38
3.2 Propiedades físicas	38
3.3 Análisis por Espectroscopia de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$	39
3.4 Análisis por Espectroscopia Infrarroja	41
3.5 Homopolimerización y copolimerización de MB-1,4-AC y MMA	43
3.5.1 Valoración de los porcentajes sol-gel	43
3.5.2 Análisis por espectroscopia de FTIR	45
3.5.3 Análisis termogravimétrico	47
3.6 Análisis de los materiales compuestos	50
3.6.1 Valoración porcentaje sol-gel	50
3.6.2 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión	52
3.6.3 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad	58

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	62
ANEXO	63
REFERENCIAS	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustración de un polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c) __	4
Figura 2. Polímero lineal con regiones amorfas y cristalinas _____	5
Figura 3. Clasificación de polímeros por el número de los monómeros que lo constituyen_____	6
Figura 4. Fases de un material compuesto_____	19
Figura 5. Interacción del grupo silano con la matriz _____	22
Figura 6. Ensayo de flexión de tres puntos_____	34
Figura 7. Estructura del 1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato (MB-1,4-AC) ____	38
Figura 8. Espectro de RMN <sup>1</sup> H del MB-1,4-AC _____	40
Figura 9. Espectro de RMN <sup>13</sup> C del MB-1,4-AC _____	41
Figura 10. Espectro infrarrojo de MB-1,4-AC _____	42
Figura 11. Gráfica del porcentaje en gel del poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC) y sus copolímeros _____	44
Figura 12. Comparación de los espectros de FTIR del MB-1,4-AC _____	45
Figura 13. Espectros de FTIR del copolímero poli(MMA-co-MB-1,4-AC) y los homopolímeros poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC) _____	47
Figura 14. Termogramas de los homopolímeros poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC) y sus copolímeros_____	48
Figura 15. Termogramas de los homopolímeros poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC) y sus copolímeros_____	49

Figura 16. Gráfica del porcentaje en gel del poli(MB-1,4-AC) y poli(BisGMA) fotopolimerizables _____	51
Figura 17. Gráfica del porcentaje en gel del poli(MB-1,4-AC) y poli(BisGMA) termopolimerizables _____	52
Figura 18. Resistencia flexural y módulo elástico de la resina formulada con el MB-1,4-AC fotopolimerizable _____	55
Figura 19. Resistencia flexural y módulo elástico de la resina formulada con el MB-1,4-AC termopolimerizable _____	56
Figura 20. Comportamiento del módulo elástico de un material de uso dental _____	57
Figura 21. Espectro de IR del 1,4-dimetanolbenceno _____	63
Figura 22. Espectro de IR del copolímero 90/10 de la relación poli(MMA-co-MB-1,4-AC) _____	64
Figura 23. Espectro de IR del copolímero 80/20 de la relación poli(MMA-co-MB-1,4-AC) _____	65
Figura 24. Espectro de IR del copolímero 80/20 de la relación poli(MMA-co-MB-1,4-AC) _____	66

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos y disolventes utilizados en la parte experimental _____	27
Tabla 2. Pruebas de miscibilidad del monómero MB-1,4-AC _____	39
Tabla 3. Porcentaje en gel del poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC) con sus copolímeros _____	44
Tabla 4. Estabilidad térmica de los homopolímeros y copolímeros _____	48
Tabla 5. Porcentaje en gel de los polímeros fotoactivados _____	51
Tabla 6. Porcentaje en gel de los polímeros termoactivados _____	51
Tabla 7. Valoración de la resistencia flexural y módulo de flexión de las nuevas resinas formuladas fotopolimerizables _____	53
Tabla 8. Valoración de la resistencia flexural y módulo de flexión de las nuevas resinas formuladas termopolimerizables _____	53
Tabla 9. ANOVA de un factor (Materiales Fotopolimerizables) _____	54
Tabla 10. ANOVA de un factor (Materiales Termopolimerizables) _____	55
Tabla 11. Sorción acuosa y solubilidad (materiales fotopolimerizables) _____	59
Tabla 12. ANOVA de un factor (materiales fotopolimerizables) _____	59

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción de polimerización por condensación del policarbonato	8
Esquema 2. Reacción de polimerización del estireno	9
Esquema 3. Mecanismo de reacción de descomposición del peróxido de benzoílo	11
Esquema 4. Etapa de iniciación de polimerización del etileno	12
Esquema 5. Etapa de propagación	13
Esquema 6. Estabilidad de la formación de radicales en el proceso de polimerización	14
Esquema 7. Terminación por combinación	15
Esquema 8. Terminación por desproporción	16
Esquema 9. Síntesis del MB-1,4-AC	29

## SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

ANOVA	Análisis de la varianza con un valor
Ar	Aromático
AIBN	2,2-azobisisobutironitrilo
BisGMA	Metacrilato glicidil bisfenol A
BPO	Peróxido de benzoílo
°C	Grados Celsius
cm <sup>3</sup>	Centímetros cúbicos
CQ	Canforquinona
d	Señal doble
δ	Desplazamiento químico de RMN; vibración de deformación de IR
F	Fuerza
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier
g	Gramos
gl	Grados de libertad
Hz	Hertz
h	hora
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
kN	Kilonewton
LED	Diodo emisor de luz
m	Señal múltiple
mm	Milímetros
MMA	Metacrilato de metilo
mmol	Milimol
mL	Mililitros
μm	Micrómetro
MB-1,4-AC	Monómero bifuncional 1,4-alilcarbonato
mm <sup>3</sup>	Milímetro cúbico

MCC	Material compuesto de matriz cerámica
MCM	Material compuesto de matriz metálica
MCP	Material compuesto de matriz polimérica
MPa	Mega Pascales
N	Newton
nm	Nanómetros
ppm	Partes por millón
p(MB-1,4-AC)	Polímero del monómero bifuncional 1,4-alilcarbonato
PMM	Poli(metacrilato de metilo)
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética de protón
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia magnética de carbono-13
s	Señal simple
sig	Significancia
t	Señal triple
TEGDMA	Dimetacrilato de trietilenglicol
v	Volumen



## INTRODUCCIÓN

En el ámbito de la ciencia, los polímeros son sustancias muy importantes debido a que tienen varios y muy diversos usos en la vida cotidiana. En este caso, el desarrollo de nuevos polímeros es primordial ya que se necesita mejorar la versatilidad y las propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas, entre otras, que presentan dichos productos.

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Un monómero es una molécula de masa molecular pequeña capaz de polimerizar, mediante un proceso que se denomina polimerización, estas pequeñas unidades se unen por pasos o en cadena, hasta alcanzar un alto peso molecular en orden de magnitud. A estas moléculas formadas se les denomina polímeros.

Las propiedades que presentan los polímeros dependen de numerosos factores entre los que destacan la naturaleza de los átomos constituyentes de la cadena polimérica, la unión entre los monómeros e interacción entre las cadenas, el peso molecular y como se encuentran conformadas las ramificaciones o entrecruzamientos de la cadena principal, así como la orientación de esta y la cristalinidad. En este sentido, es importante reconocer el papel tan significativo que juega el diseño y la síntesis de nuevos monómeros con la finalidad de obtener nuevos materiales que presenten las propiedades esperadas. Aplicando lo anterior, los policarbonatos son poliésteres que pueden provenir de monómeros alilcarbonatos. Dichos monómeros siguen siendo de gran interés en la química de polímeros porque se utilizan como agentes entrecruzantes en una amplia variedad de plásticos, resinas, moldes resistentes al calor, así como vidrios orgánicos con aplicaciones ópticas.

En el presente trabajo se describe la síntesis de un nuevo monómero bifuncional dialílico con aplicación potencial en materiales de uso dental como agente entrecruzante del metacrilato de metilo (MMA) y como eluyente del metacrilato glicidil bisfenol A (BisGMA) en la formulación de resinas dentales de uso directo.

# CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

A lo largo de los años los polímeros han estado presentes en la vida y la naturaleza. Existen polímeros naturales de gran significado comercial como el algodón, la seda, el lino, las proteínas, la madera o el caucho. Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos. Los primeros polímeros sintéticos surgieron alrededor de 1920 y provocaron el desarrollo de numerosos e importantes materiales con características superiores. El desarrollo de los polímeros ha sido uno de los mayores avances tecnológicos llevados a cabo por el hombre puesto que se han convertido en los materiales base sin los cuales, no seríamos capaces de fabricar un gran número de productos como la ropa, calzado, celulares, computadoras, plásticos, envases, semiconductores orgánicos, vidrios orgánicos, billetes, juguetes, pisos, pinturas, prótesis, agujas quirúrgicas, entre muchas otras cosas. Cada vez se encuentran más usos para los polímeros en nuestra sociedad, cada año se producen más de 100 000 millones de libras de polímeros y se espera que esta cifra se duplique en los próximos años a medida que los plásticos de alta resistencia mecánica, térmica y óptica en materiales compuestos sustituyan a los metales, por ejemplo muchas partes en los automóviles son de materiales plásticos<sup>(1)</sup>.

La química de los polímeros comenzó alrededor de la década de 1900 cuando Weber tenía la idea de que el hule natural era una verdadera macromolécula, sin embargo, no contó con el apoyo de los investigadores de la época. Fue hasta 1922, con los trabajos del químico alemán Hermann Staudinger, donde se comprobó que los materiales como el caucho, la gelatina y la celulosa estaban formados por enormes cadenas, cada una de las cuales contenían miles de átomos unidos entre sí por enlaces covalentes. Este descubrimiento lo hizo merecedor del premio Nobel. Después del aporte de Staudinger se requirieron alrededor de 10 años más para establecer esta teoría y a partir de 1930

aproximadamente, se empezaron a desarrollar diversas investigaciones en el área de polímeros, produciéndose un avance explosivo de la industria de los mismos y así, en 1931, se produjo el hule sintético, en 1933 se descubrió el polietileno, en 1935 Carothers descubrió el nylon, en 1936 Rohm y Haas comercializaron el poli(metacrilato de metilo) y en 1937 salió al mercado el poliestireno. Actualmente, los polímeros son tan importantes que alrededor del 90% de la industria química está relacionada con la síntesis y el procesamiento de los mismos. La era de los polímeros se prolongará tanto como la disponibilidad del petróleo y otras materias primas, así como los consumidores sigan apreciando la comodidad que proporcionan los elastómeros, las fibras, los plásticos, los adhesivos y los recubrimientos <sup>(1)</sup>.

### 1.1 Polímeros

La palabra polímero se deriva de los vocablos griegos *poli* y *meros*, que significan muchos y partes, respectivamente. Algunos científicos prefieren utilizar el término macromolécula o molécula grande en lugar de polímero. Lo mismo sucede con la expresión cadena polimérica. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define un polímero como una molécula de relativamente alto peso molecular (macromoléculas) cuya estructura está comprendida por la repetición de unidades derivadas de moléculas de bajo peso molecular (monómeros) <sup>(2)</sup>. Señalando que la frase “peso molecular relativamente alto” se refiere a que si se introducen o retiran una o varias de estas unidades monoméricas, las propiedades del polímero no se ven alteradas.

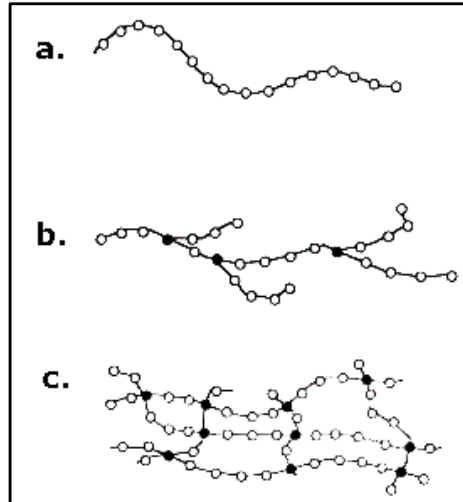
## 1.2 Clasificación de los polímeros

Existen varias formas para clasificar a los polímeros sin ser excluyentes entre sí. Las más comunes son las siguientes:

- Tipo de estructura
- Número de monómeros en la cadena polimérica
- Tipo de mecanismo de reacción

### 1.2.1 Tipo de estructura

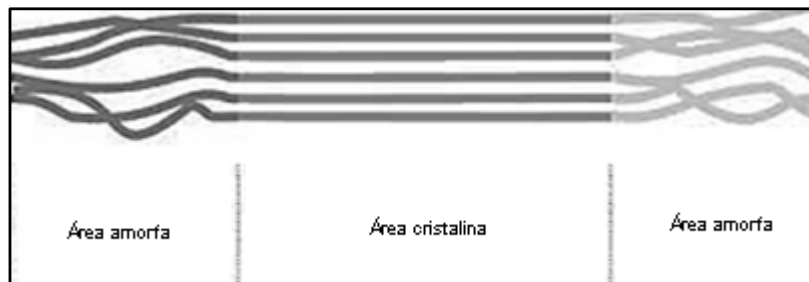
Los polímeros pueden clasificarse según su estructura como se muestra en la Figura 1.



**Figura 1. Ilustración de un polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c)**

- Lineales

En un polímero lineal los monómeros se unen mediante enlaces químicos formando cadenas sencillas lineales que interactúan entre ellas o con otras cadenas lineales mediante atracciones de tipo dipolo-dipolo. El conjunto de cadenas puede variar de aleatorias hasta ordenadas. Los polímeros que pertenecen al extremo aleatorio se llaman amorfos y los del extremo ordenado cristalinos, como se muestra en la Figura 2 <sup>(3)</sup>.



**Figura 2. Polímero lineal con regiones amorfas y cristalinas**

- Ramificados

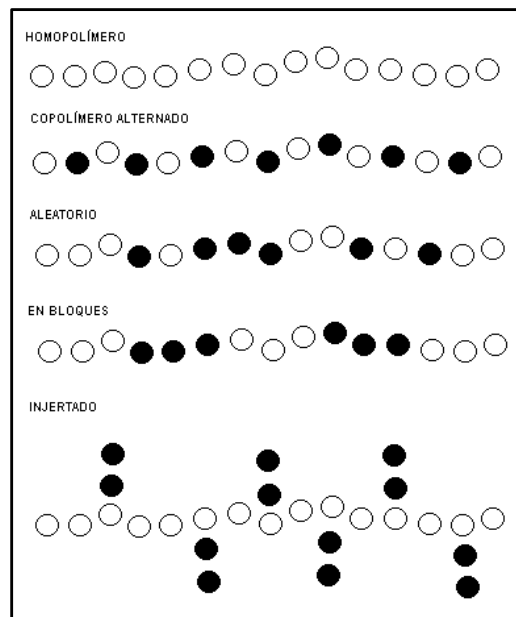
Los polímeros ramificados consisten en una cadena principal conectada lateralmente con otras cadenas secundarias llamadas ramas. Las ramificaciones que no forman parte de la cadena molecular principal son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. La cantidad y estructura química de las ramificaciones presentes pueden influir a la cristalinidad del polímero y alterar sus propiedades tales como la densidad, la flexibilidad, la dureza, entre otras.

- Entrecruzados

Un polímero entrecruzado se forma cuando las cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, semejando a una red tridimensional. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones irreversibles que normalmente ocurren a temperatura elevada.

### 1.2.2 Número de monómeros en la cadena polimérica

Los polímeros pueden ser clasificados por el número de monómeros que lo constituyen. Pueden ser homopolímeros comprendidos por un solo monómero o copolímeros, constituidos por dos o más tipos de monómeros diferentes. Los copolímeros se pueden dividir en cuatro tipos; aleatorios, alternados, en bloques o por injertos, esto según la distribución de las unidades monoméricas repetitivas como se muestra en la Figura 3.



**Figura 3. Clasificación de polímeros por el número de los monómeros que lo constituyen**

En función de la estructura del polímero que se necesite obtener, así como sus propiedades de desempeño, se diseñan los monómeros y el mecanismo de polimerización adecuado.

### 1.2.3 Tipo de mecanismo de reacción

Existe una gran diversidad de reacciones para llevar a cabo el proceso de polimerización. Las reacciones de polimerización son un proceso químico por el cual, mediante calor, energía mecánica, luz o un catalizador, se agrupan químicamente varias moléculas de un monómero para formar cadenas de múltiples eslabones, con propiedades distintas a las moléculas de partida <sup>(4)</sup>.

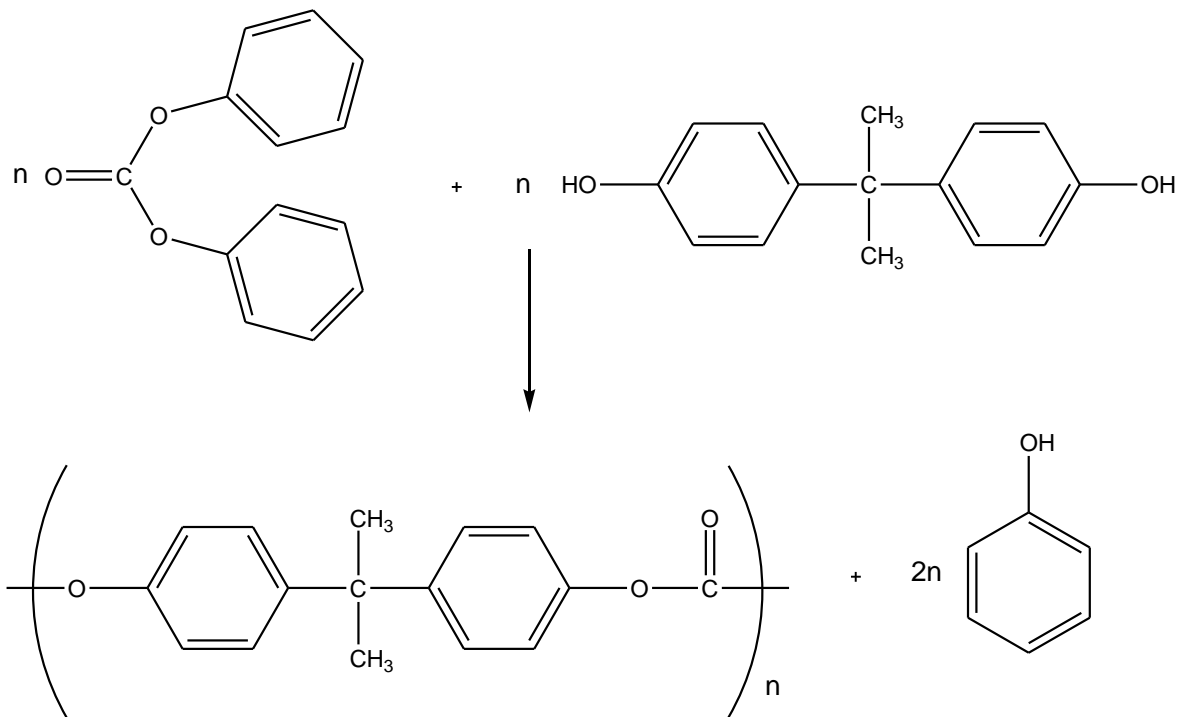
En 1929 W.H. Carothers sugirió una clasificación de los polímeros en dos grupos en base a sus reacciones de polimerización:

Reacciones por pasos o por condensación.

Reacciones en cadena o de adición.

- Reacciones por condensación

Este tipo de polimerización se lleva a cabo con monómeros que tengan en su estructura grupos funcionales reactivos entre sí, en las partes extremas y es normalmente, pero no siempre, una sucesión de reacciones de condensación. Por consecuencia, la mayoría de los polímeros que se producen de esta manera difieren significativamente de los monómeros originales. Esto se debe a que se origina un subproducto que es eliminado en la reacción, como agua, un alcohol o un halogenuro de hidrogeno. En el Esquema 1 se muestra como se produce un policarbonato por una reacción por policondensación.



**Esquema 1. Reacción de polimerización por condensación del policarbonato**

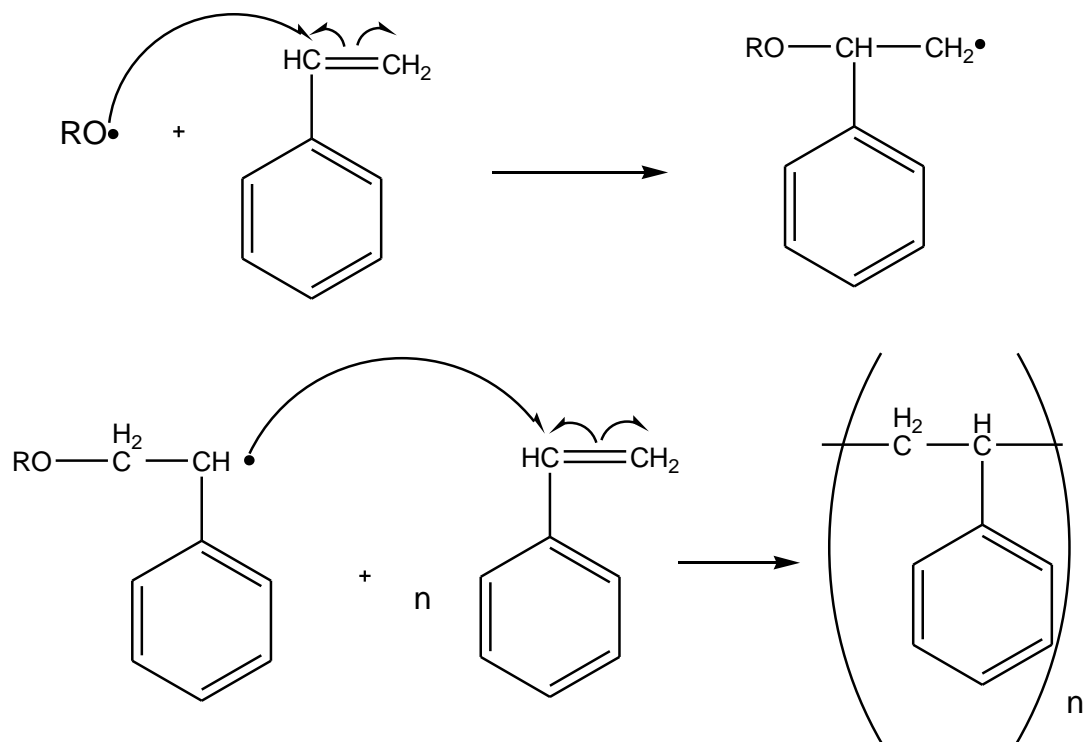
Los polímeros de policondensación más conocidos son las poliamidas, los poliésteres y los policarbonatos.

- Reacciones de adición

La polimerización se produce por la adición sucesiva y rápida de una molécula a una cadena de polímeros en crecimiento, a través de un intermediario reactivo (catión, radical o anión) en el extremo de crecimiento de la cadena. Los monómeros son, por lo general alquenos, y la polimerización implica adiciones sucesivas a dobles enlaces <sup>(5)</sup>. En este tipo de reacción la unidad estructural repetitiva tiene la misma composición que la del monómero de partida. El grupo más importante de esta reacción corresponde a los formados a partir de



monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono, como es el caso de la polimerización del estireno que se muestra en el Esquema 2 <sup>(6)</sup>.



**Esquema 2. Reacción de polimerización del estireno**

Puesto que la mayoría de los plásticos, los elastómeros y algunas fibras se fabrican por polimerización de radicales libres, este método es obviamente el de mayor importancia desde el punto de vista comercial <sup>(6)</sup>.

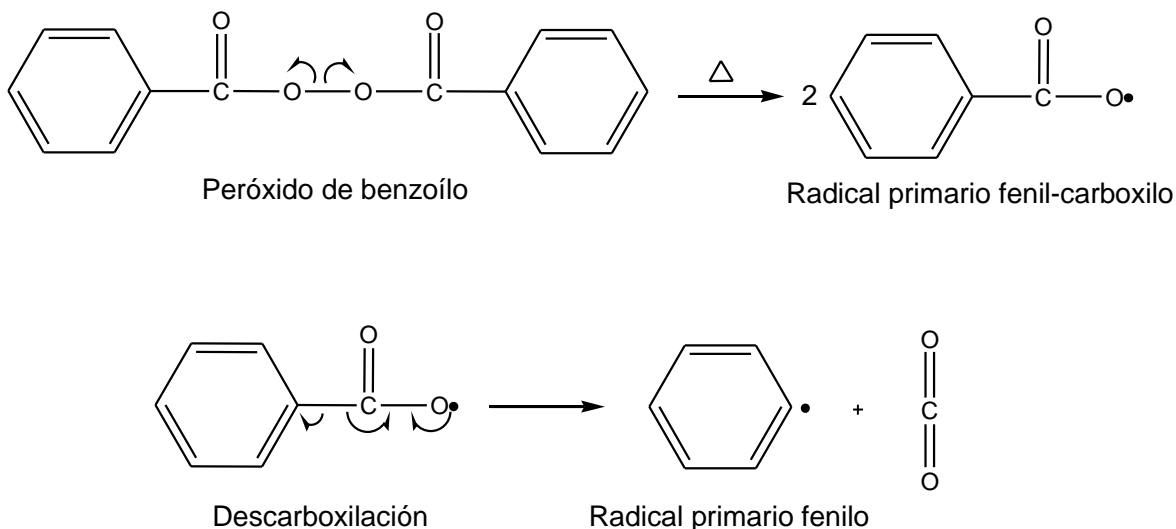
- Polimerización por radicales libres

La polimerización por radicales libres consiste en la adición sucesiva de moléculas de monómero produciendo un único producto, sin liberación de ninguna otra molécula pequeña. Este tipo de polimerización requiere formación de un radical libre, el cual puede conseguirse por medio de energía (luz o calor) o utilizando iniciadores, y suele seguir un mecanismo de tres fases: iniciación, propagación y terminación, perfectamente diferenciadas, siendo la etapa de iniciación la que necesita mayor energía para su activación <sup>(7)</sup>.

#### Iniciación

Etapa de polimerización donde se forma el macro-radical, por la reacción del radical primario y la primera molécula de monómero <sup>(8)</sup>.

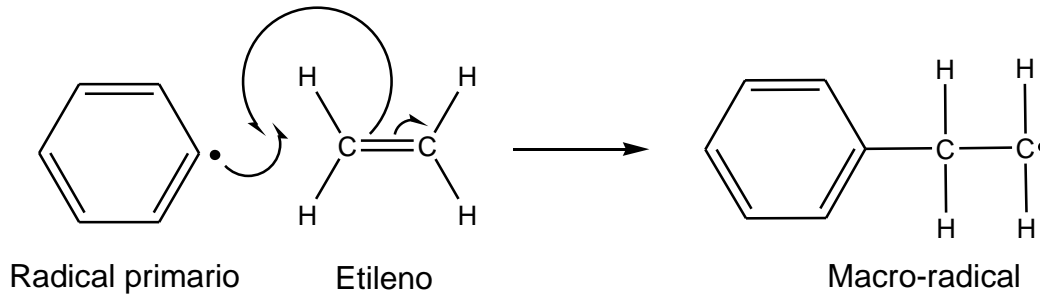
Previamente a esta reacción se lleva a cabo la formación de radicales primarios. Uno de los iniciadores más comunes que por suministro de calor se descompone fácilmente en radicales es el peróxido de benzoílo (BPO). Cuando se calienta el peróxido de benzoílo a 90 °C se rompe un enlace homolíticamente y son formados dos radicales carboxilo, que descarboxilan rápidamente dando lugar a radicales fenilo <sup>(5)</sup>. La reacción de descomposición del peróxido de benzoílo se presenta en el Esquema 3.



### Esquema 3. Mecanismo de reacción de descomposición del peróxido de benzoílo

Cada tipo de iniciador está caracterizado por su tiempo de vida media, que es igual a su estabilidad y al tiempo necesario para que se descomponga la mitad de la cantidad inicial. Este tiempo depende de la temperatura. Su estabilidad dentro del medio de reacción debe de ser suficientemente grande para que un cierto número de moléculas de monómero pueda reaccionar <sup>(9)</sup>.

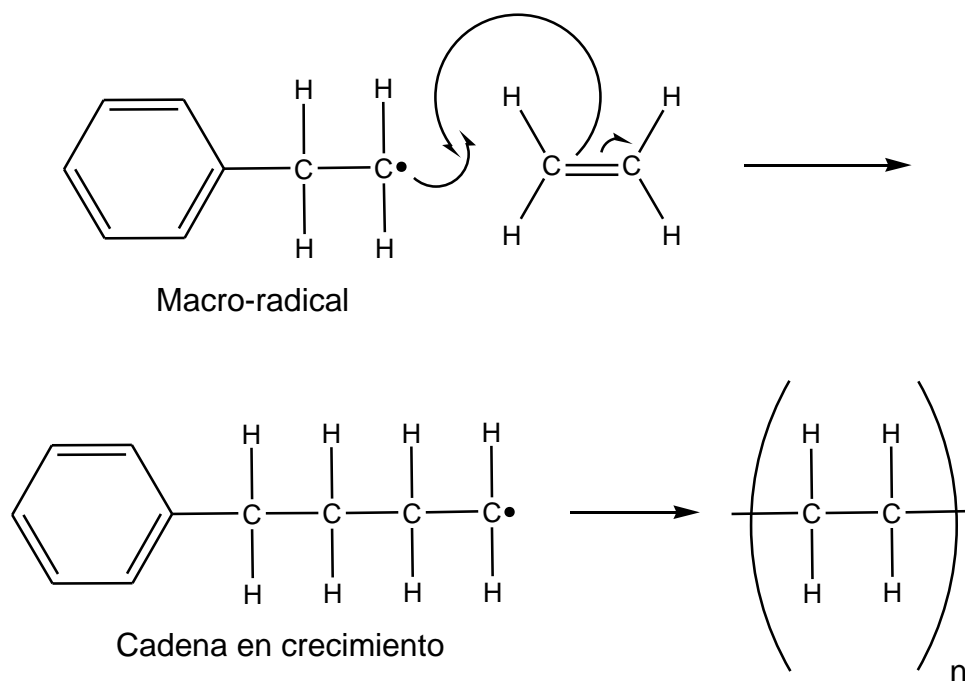
Una vez producidos los radicales primarios, éstos se adicionan al doble enlace del monómero. Este proceso hace que el radical primario se una por un lado del monómero, formando un nuevo radical libre, que recibe el nombre de macro-radical <sup>(7; 8)</sup>. En el Esquema 4 se muestra la etapa de iniciación de polimerización del etileno.



**Esquema 4. Etapa de iniciación de polimerización del etileno**

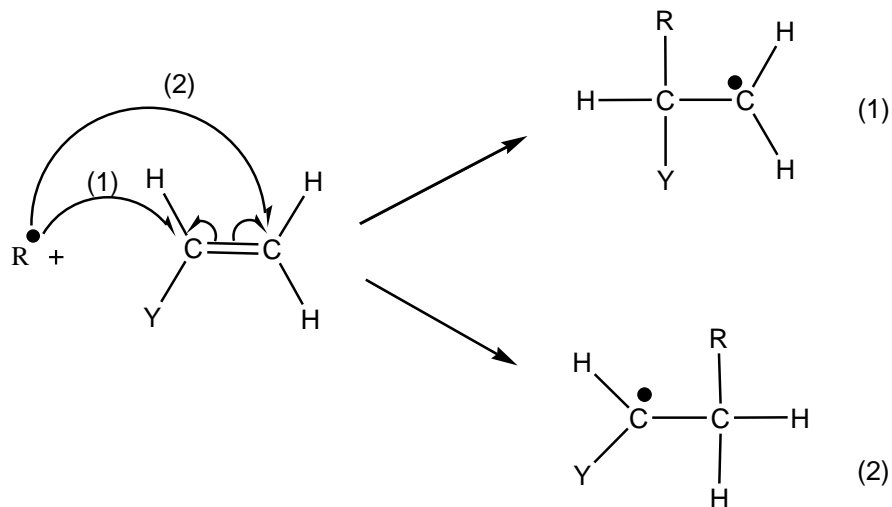
### Propagación

Es una reacción bimolecular que se produce mediante la adición del macro-radical a otra molécula de monómero y la repetición sucesiva de esta reacción <sup>(1)</sup>. Esta serie de reacciones consecutivas de varios monómeros en cadena constituyen la reacción de crecimiento del polímero como se muestra en el Esquema 5.



**Esquema 5. Etapa de propagación**

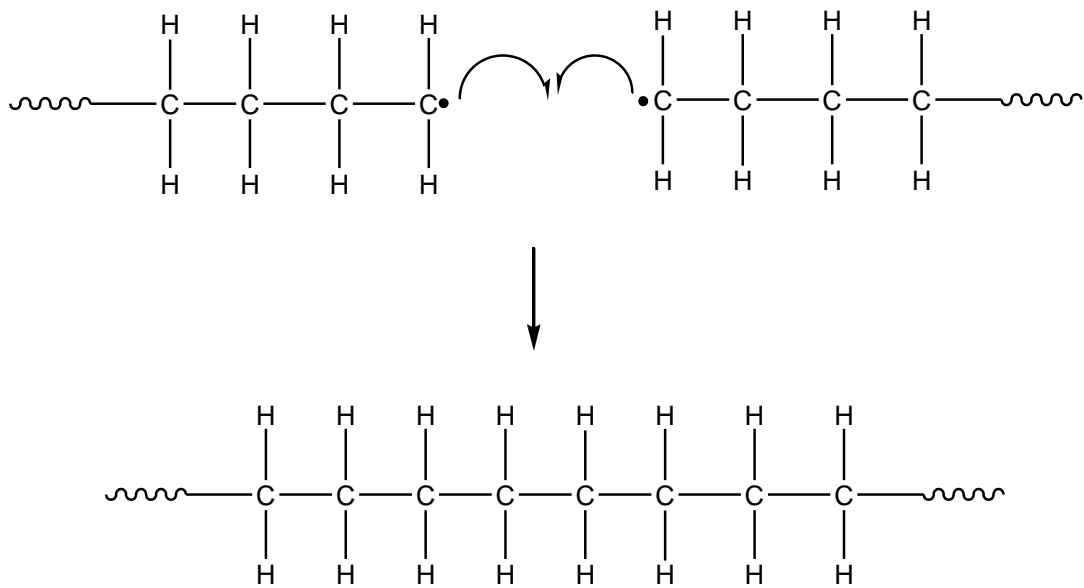
En esta etapa se pueden llevar a cabo diferentes configuraciones en la que el monómero activado se puede adicionar al monómero en dos posiciones: cabeza-cola y cabeza-cabeza. La reacción transcurrirá preferentemente hacia la formación del radical más estable. En el Esquema 6 si comparamos la estabilidad de los radicales 1 y 2, podemos decir que el 2 es el más estable ya que es un radical secundario y por ello tiene mayor probabilidad de formarse <sup>(10)</sup>.



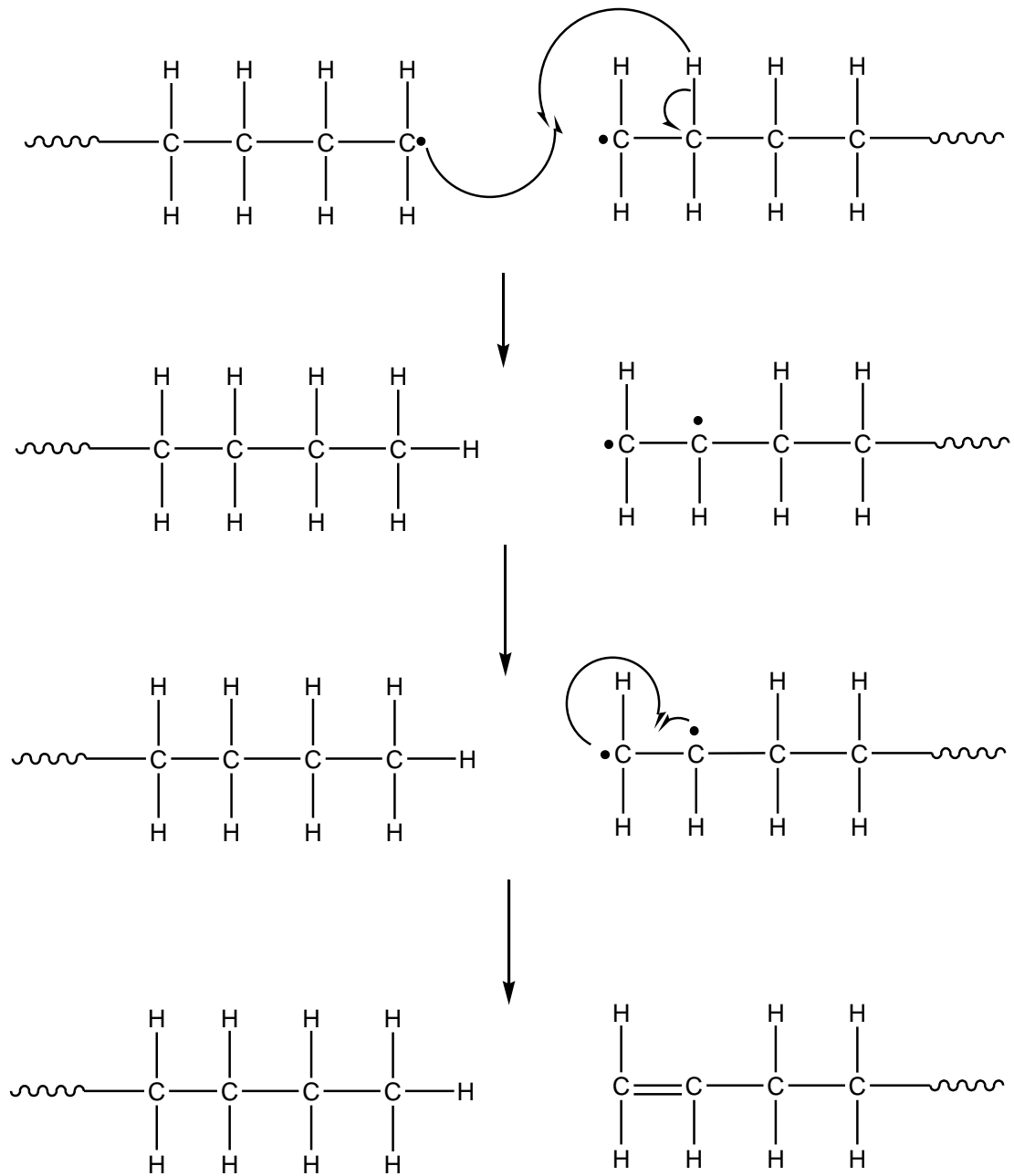
**Esquema 6. Estabilidad de la formación de radicales en el proceso de polimerización**

### Terminación

En esta etapa el crecimiento del polímero termina, existiendo una pérdida de actividad de los macro-radicales por dos tipos de mecanismos de reacción, ya sea por combinación, uniéndose dos radicales en crecimiento por un enlace covalente, o por desproporción, por la fijación de un hidrogeno final de uno de los radicales en crecimiento y su electrón libre sobre el segundo radical, resultando una macromolécula saturada y otra no saturada <sup>(9; 11)</sup>. En general ocurren ambos tipos de reacciones pero en diferentes magnitudes, dependiendo del monómero y de las condiciones de polimerización <sup>(12)</sup>. En los Esquemas 7 y 8 se describen los mecanismos de terminación por combinación y de terminación por desproporción.



**Esquema 7. Terminación por combinación**



**Esquema 8. Terminación por desproporción**



### *1.3 Técnicas de polimerización*

#### 1.3.1 Polimerización en masa

Es un sistema homogéneo donde se somete el monómero puro con el iniciador a condiciones apropiadas de temperatura para su polimerización. La reacción que ocurre es exotérmica, su principal problema es el control de la temperatura, aumentando rápidamente la viscosidad y disminuyendo la transferencia de calor al medio. Su ventaja principal reside en la obtención de polímeros puros (13; 14; 15).

#### 1.3.2 Polimerización en suspensión

La polimerización se lleva a cabo en medio acuoso, con un monómero como fase dispersa formando unos pequeños glóbulos, añadiéndose un iniciador insoluble en la fase acuosa. Se controla mejor el calor disipándose por el agente dispersante o la fase acuosa. La dispersión del monómero en glóbulos o gotitas, típicamente de 0.01-0.05 cm de diámetro, se mantiene por una combinación de agitación y uso de estabilizadores. El producto final es un polímero insoluble quedando en suspensión en forma de granos o perlas (13; 15).

#### 1.3.3 Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es un método de síntesis en donde el monómero se dispersa en agua con un emulsificador, que puede ser de naturaleza ácida, básica o neutra y el iniciador que está disuelto en la fase acuosa. El emulsificante tiene como objetivo formar micelas donde el monómero queda contenido. Algunas micelas son activas, es decir, la reacción de polimerización se procesa dentro de ellas, mientras que otras son inactivas. A medida que la

reacción ocurre, las micelas inactivas suplen a las activas con monómero, que crecen hasta formar gotas de polímero, originando posteriormente el polímero sólido <sup>(1; 15)</sup>.

#### 1.3.4 Polimerización en disolución

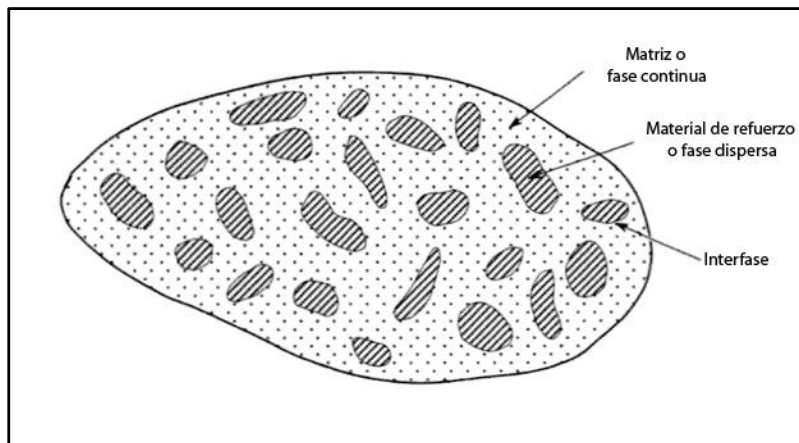
En este sistema de polimerización el monómero y el iniciador deben ser solubles en el disolvente. Una ventaja del procedimiento es que existe una buena regulación de temperatura por absorción de calor por parte del disolvente. El polímero obtenido puede ser soluble o no en el disolvente y su recuperación se lleva a cabo mediante filtración o por arrastre de vapor y aire caliente en caso de que el polímero sea insoluble <sup>(1; 7)</sup>. En el caso de que sea soluble, el polímero se recupera por evaporación o precipitación.

#### 1.4 *Material compuesto*

Basándonos en la evolución del hombre nos damos cuenta que siempre está condicionada por el descubrimiento de nuevos materiales. El concepto de material compuesto es tan antiguo como la naturaleza misma. Un buen ejemplo de ello lo podemos observar en la madera, la cual combina fibras de celulosa de estructura tubular con una matriz de lignina <sup>(16)</sup>. Se reconoce que los materiales compuestos tuvieron su origen a principios de los años 60 en los grandes proyectos aeroespaciales y de defensa en Estados Unidos y Europa.

Se define como material compuesto o también llamado composite, todo sistema o combinación de materiales constituido a partir de la unión de dos o más componentes, que da lugar a uno nuevo con propiedades características específicas <sup>(16)</sup>. El material continuo se denomina matriz, el cual rodea al material disperso que puede ser partículas, fibras, etc., y que actúa como agente de

refuerzo. Estos materiales o fases son generalmente insolubles una en otra, pero debe existir una fuerte adhesión entre sus interfases. Sus fases se muestran en la Figura 4.



**Figura 4. Fases de un material compuesto**

Los materiales compuestos representan un campo de gran aplicación y evolución en la ingeniería moderna, además son de gran importancia tecnológica y comercial por tener propiedades frecuentemente superiores a la de sus componentes de manera individual.

### *1.5 Clasificación de los materiales compuestos*

El sistema de clasificación para materiales compuestos se basa en la fase matriz:

### 1.5.1 Materiales compuestos de matriz metálica (MCM)

Estos compuestos incluyen mezclas de metales (aleación). Poseen alta resistencia, dureza, alta conductividad eléctrica y térmica y tienen aplicaciones en un amplio rango de temperaturas. Han sido desarrollados principalmente para componentes aeroespaciales y de motores <sup>(16)</sup>.

### 1.5.2 Materiales compuestos de matriz cerámica (MCC)

Se utilizan sólidos inorgánicos no metálicos, por ejemplo los silicatos y óxidos. Son resistentes a altas temperaturas y mejoran la tenacidad.

### 1.5.3 Materiales compuestos de matriz polimérica (MCP)

Son aquellos materiales en los cuales la matriz orgánica está constituida por un polímero y el refuerzo es algún tipo de fibra o partícula <sup>(16)</sup>. Aquí los monómeros actúan como agentes entrecruzantes capaces de formar redes por la reticulación efectuada en la reacción de polimerización y estabilizadas por enlaces covalentes, cargas complejas, puentes de hidrogeno o enlaces de van der Waals. Los materiales compuestos de matriz polimérica, son los de mayor aplicación industrial, tienen buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y por sus particulares características, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas <sup>(17; 16)</sup>. Un ejemplo son las resinas compuestas de uso dental.

## *1.6 Resinas compuestas para uso dental*

Las resinas dentales compuestas son una mezcla polimérica entrecruzada que actúa como matriz usando como refuerzo partículas de relleno inorgánico. Para unir las partículas de relleno inorgánico a la matriz polimérica, el relleno es modificado químicamente con agentes de acoplamiento, generalmente por el grupo silano <sup>(18)</sup>.

### 1.6.1 Componentes

#### Matriz orgánica

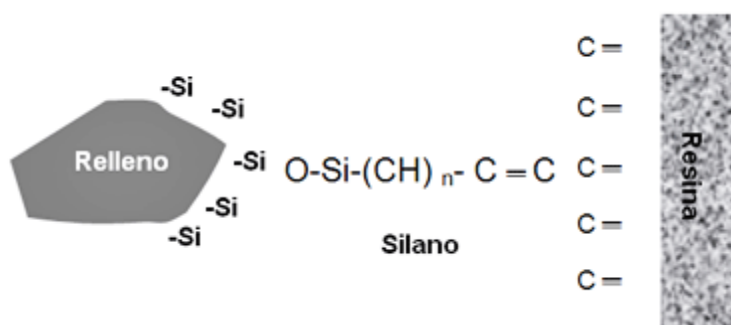
Es la parte activa de la resina compuesta, pues aquí se involucra un sistema de monómeros que van a establecer las ligaduras cruzadas en el momento de la polimerización y así otorgar resistencia al material. El monómero metacrilato glicidil bisfenol A (BisGMA) es el monómero base más utilizado en la matriz orgánica en las resinas dentales y puede estar solo o combinado. También se puede agregar un diluyente que proporciona fluidez en el material, uno de los principales diluyentes es el dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA). Asimismo en la matriz orgánica se encuentra el agente iniciador responsable de la reacción de iniciación en la polimerización. En el caso de las resinas térmicamente activadas, los iniciadores más utilizados son el peróxido de benzoílo (BPO) o el 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN), que al interactuar con los monómeros en presencia de calor inician el proceso de polimerización. En las resinas compuestas fotoactivadas, el uso de luz visible activa al iniciador formando radicales libres para llevar a cabo la polimerización. La canforquinona (CQ) es la más utilizada para llevar a cabo la iniciación de la reacción de fotopolimerización al ser expuesta a un número de onda de alrededor de 470 nm, absorbe fotones para excitarse y propicia la interacción reactiva con una amina terciaria, acelerando la formación de radicales libres <sup>(19)</sup>.

## Relleno inorgánico

También llamado partículas de carga, optimiza las propiedades físicas y mecánicas del material, da volumen y peso al material compuesto. La incorporación de carga ha posibilitado la disminución de la cantidad de la matriz orgánica. Así, la contracción por polimerización, la sorción de agua y el coeficiente de expansión térmica disminuyen, aumentan la dureza y la resistencia al desgaste y a la compresión, resistencia flexural y la resistencia a la abrasión.

## Agente de acoplamiento

Sin la presencia de un agente de acoplamiento no habría una unión químicamente estable entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica, y con ello el comportamiento mecánico se debilitaría <sup>(20)</sup>. Esta unión se logra a través del empleo de un grupo bifuncional llamado silano, que posee características tanto de relleno inorgánico como de matriz orgánica. El agente silano tiene la particularidad de reaccionar a la superficie de la carga, así como a la matriz, y propician una interfaz muy sólida y confiable como se muestra en la Figura 5.



**Figura 5. Interacción del grupo silano con la matriz**

## JUSTIFICACIÓN

Uno de los grandes avances dentro de la odontología restauradora fue la introducción de las resinas acrílicas y las resinas compuestas. Estos materiales cumplen en distintos ámbitos clínicos con muchas de las exigencias que actualmente demanda la población en quienes se hacen restauraciones con la finalidad de devolver las funciones del aparato masticatorio. Las resinas acrílicas tienen como base al metacrilato de metilo (MMA), el cual, para su uso odontológico tiene que ser entrecruzado, ya que la aplicación final requiere de propiedades mecánicas que un polímero lineal no puede ofrecer. Para que esto ocurra, una formulación comercial comúnmente presenta un agente entrecruzante. A la fecha, diversos agentes entrecruzantes han sido probados, ya que el material final presenta aún algunas desventajas que lo limitan. En el caso de las resinas compuestas, están basadas en el monómero metacrilato bisfenol glicidil A (BisGMA), que por su alta viscosidad tiene que ser diluído con algún otro monómero, de tal manera que las formulaciones comerciales siempre contendrán a un monómero base y un monómero diluyente. A pesar de los numerosos esfuerzos que se han hecho para encontrar nuevos monómeros con características que les permitan formular un material con excelentes propiedades, hoy en día un gran porcentaje de resinas compuestas siguen basándose en el par BisGMA/TEGDMA.

Los monómeros alilcarbonato son empleados como agentes entrecruzantes en una gran variedad de polímeros, para que estos adquieran propiedades significativamente mejoradas en comparación con su homopolímero sin entrecruzar. Otra aplicación importante de los monómeros alilcarbonatos es como eluyente del BisGMA en los materiales compuestos de uso dental. El compuesto dialilcarbonato con la estructura 1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato (MB-1,4-AC) es líquido a temperatura ambiente, tiene la capacidad de homopolimerizar y copolimerizar, usando la técnica de masa, con monómeros comerciales. Además el monómero diseñado MB-1,4-AC debido a su tetrafuncionalidad, es capaz de

entrecruzar al metacrilato de metilo confiriéndole mayor estabilidad térmica y menor solubilidad. El monómero MB-1,4-AC por su miscibilidad en BisGMA, puede ser utilizado como eluyente para la formulación de nuevas resinas dentales con propiedades mecánicas dentro de la norma ISO 4049.



## OBJETIVOS

### *Objetivo general*

Sintetizar y caracterizar el nuevo monómero bifuncional 1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato, para evaluar su capacidad como agente entrecruzante del MMA, así como para la formación de redes poliméricas con posibles aplicaciones en la formulación de resinas compuestas.

### *Objetivos específicos*

1. Sintetizar el nuevo monómero bifuncional 1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato y caracterizarlo mediante las técnicas de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  e IR.
2. Formular resinas compuestas termopolimerizables utilizando el monómero MB-1,4-AC como eluyente del BisGMA.
3. Formular resinas compuestas fotopolimerizables utilizando el MB-1,4-AC como eluyente del BisGMA.
4. Determinar la resistencia flexural y el módulo de flexión de los materiales compuestos.
5. Determinar la sorción acuosa y solubilidad de los materiales compuestos.
6. Copolimerizar el MB-1,4-AC con BisGMA térmicamente usando como iniciador BPO.
7. Copolimerizar el MB-1,4-AC con BisGMA fotoquímicamente con luz visible usando el fotoiniciador CQ, a diferentes tiempos de reacción.
8. Copolimerizar el MB-1,4-AC con MMA con la técnica polimerización en masa, a diferentes concentraciones, utilizando como iniciadores BPO y AIBN y caracterizándolos por la técnica de análisis termogravimétrico (TGA).

## CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL





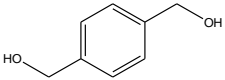

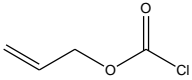
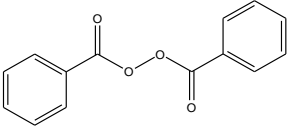
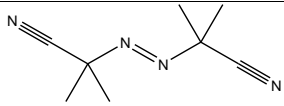
### 2.1 Equipo

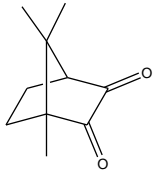
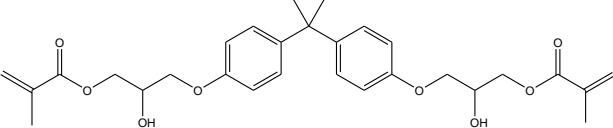
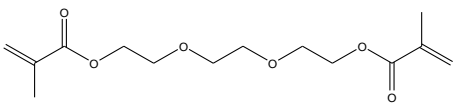
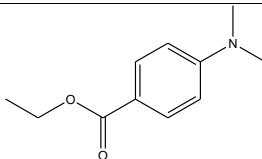
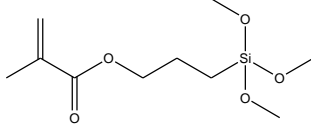
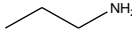
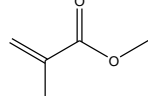
- Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se realizaron en un espectrómetro Varian 400 (400MHz/100MHz), utilizando como disolvente cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en ppm. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) están expresadas en Hz. La multiplicidad de las señales en los espectros de RMN  $^1\text{H}$ , se abrevia como s: señal simple, d: señal doble y m: señal múltiple.
- Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer modelo Frontier.
- Las mediciones de comportamiento térmico se realizaron en un analizador Termogravimétrico (TGA) Mettler-Toledo (modelo 851). Las mediciones fueron realizadas de 35 °C a 600 °C, a una razón de calentamiento de 10 °C/min, usando atmósfera de nitrógeno.
- La reacción de síntesis del monómero fue monitoreada por cromatografía en capa fina utilizando como fase estacionaria cromatoplasmas de sílica gel con espesor de capa de 0.22 mm. Como fase móvil se usó mezcla de disolventes ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Acetona). Como revelador se utilizó una lámpara de luz UV con una longitud de onda de 254 nm.
- Las fotopolimerizaciones fueron hechas con una unidad de fotopolimerización Bluephase<sup>®</sup> (Ivoclar-Vivadent) equipada con una luz visible de LED, que cuenta con la posibilidad de variar la intensidad de la luz emitida en un rango de 1200 mW/cm<sup>2</sup> a 460 mW/cm<sup>2</sup>.
- Las dimensiones de las probetas fueron medidas utilizando un calibrador digital Mitutoyo (Mod. CD-6C Mitutoyo corp. Japan).
- El ensayo de flexión de 3 puntos fue realizado en una máquina universal de pruebas mecánicas (Instron modelo 4465 Mas USA).

## 2.2 Reactivos y disolventes

En la Tabla 1 se muestra los diversos disolventes y reactivos ocupados para la síntesis. Los disolventes se purificaron y secaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura <sup>(21; 22)</sup>. La piridina fue destilada y secada sobre KOH bajo atmósfera inerte, antes de su uso. El cloroformiato de alilo fue purificado por destilación antes de su uso.

**Tabla 1. Reactivos y disolventes utilizados en la parte experimental**

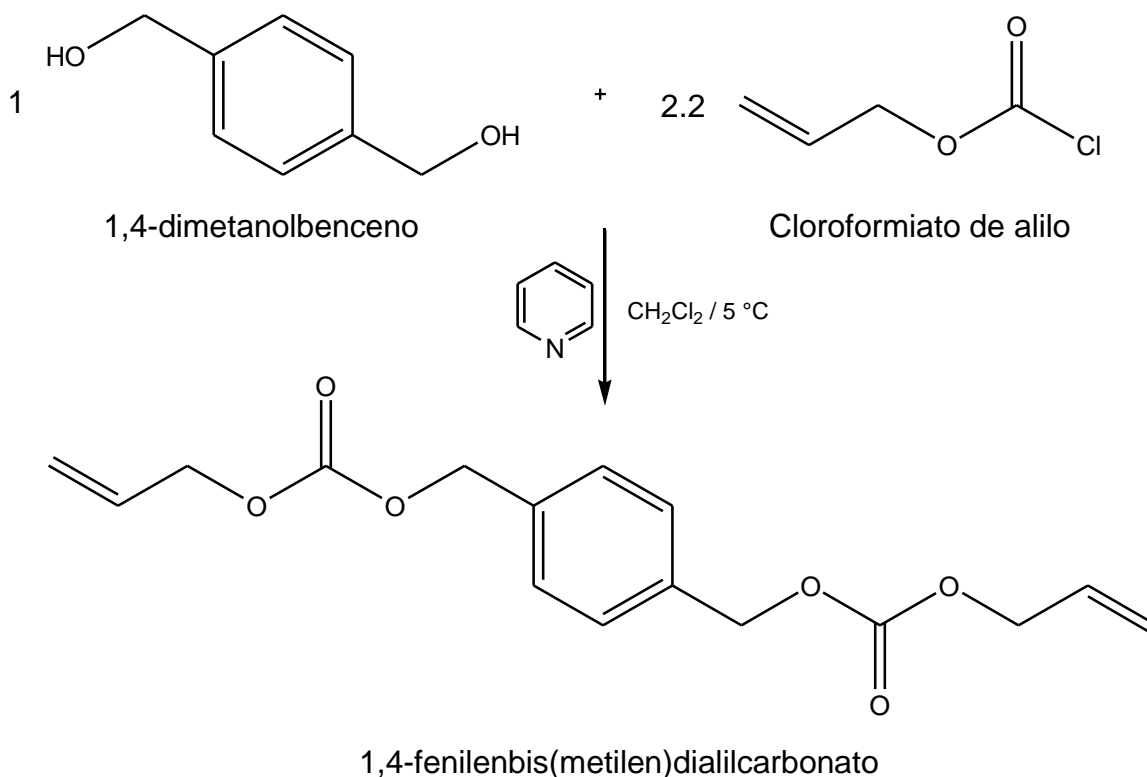
Nombre	Marca	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de fusión (°C)	Estructura molecular
Acetona	Distribuidora química ALVI	58.08	0.791	56.0		
Diclorometano	Distribuidora química ALVI	84.93	1.33	39.0		
Ciclohexano	Distribuidora química ALVI	84.16	0.779	80.0		
Etanol	Distribuidora química ALVI	46.06	0.789	78.37		
1,4-dimetanolbenceno	Sigma Aldrich	138.16			114	
Piridina	Sigma Aldrich	79.1	0.98	115.0		
Cloroformiato de alilo	Sigma Aldrich	120.53	1.134	110.0		
Peróxido de benzoílo (BPO)	Sigma Aldrich	242.23	1.334		106.0	
2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN)	Sigma Aldrich	164.21	1.1		105.0	

Canforquinona (CQ)	Sigma Aldrich	166.22			197.0	
Metacrilato glicidil bisfenol A (BisGMA)	Sigma Aldrich	512.59	1.161			
Dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA)	Sigma Aldrich	286.32	1.092			
4-dimetilaminobenzoato de etilo	Sigma Aldrich	193.4			63.0	
Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo	Sigma Aldrich	248.35	1.045		190	
n-propilamina	Sigma Aldrich	59.11	0.719	48.0		
Metacrilato de metilo (MMA)		100.12	0.943	100.0		

### 2.3 Síntesis del monómero 1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato [MB-1,4-AC]

El compuesto 1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato se obtuvo mediante una reacción de condensación. En un matraz balón de una boca se colocó 1 g (7.24 mmoles) de 1,4-dimetanolbenceno y 1.69 mL (15.92 mmoles) de cloroformiato de alilo, 25 mL de diclorometano como disolvente y 1.28 mL (15.93 mmoles) de piridina. La reacción se efectuó a 5 °C bajo atmósfera de argón y agitación constante durante 24 h. Al término de la reacción se obtuvo una mezcla heterogénea con un líquido amarillo y un sólido blanco suspendido el cual se eliminó por decantación, y posteriormente, se hicieron dos extracciones, una con 50 mL de HCl al 5 % y otra con 50 mL de agua destilada. La fase orgánica se secó

sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente, a presión reducida para dar un líquido de color amarillo. En el Esquema 9 se describe la ruta de la síntesis del MB-1,4-AC.



**Esquema 9. Síntesis del MB-1,4-AC**

El producto se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria sílica gel y como fase móvil una mezcla de diclorometano:acetona (9:1) v/v; el monómero bifuncional de interés se recuperó en la primera fracción de la columna. Al término de la purificación se obtuvo un líquido amarillo viscoso el cual fue secado a alto vacío con un rendimiento del 58 %.

El producto se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  e IR. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.39 (s, 4H, aromáticos), 5.92 (m, 2H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ ), 5.36 (dd, 2H,  $J_{\text{trans}}=17.2$  Hz, 1.2 Hz,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{H}$ ), 5.27 (dd, 2H,  $J_{\text{cis}}=10.4$  Hz, 0.8 Hz,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{H}$ ), 5.16 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), 4.63 (d, 4H,  $J=8.0$  Hz,  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm): 155.0 ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ), 135.7 (aromático), 131.6 ( $=\text{CH}-$ ), 128.6 (aromático), 119.2 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{H}$ ), 69.3 ( $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), 68.8 ( $-\text{CH}_2-\text{O}$ ). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2956 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ ), 1745 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 1655 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ), 1230 ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ), 950 ( $\delta\text{C}-\text{H}$  aromático).

## 2.4 Síntesis y valoración de los polímeros

Terminada la purificación y caracterización del monómero, se realizó la homopolimerización del MB-1,4-AC y del MMA así como la copolimerización entre el MB-1,4-AC/Bis-GMA y MB-1,4-AC/MMA, mediante una reacción de poliadición vía radicales libres, utilizando la técnica de polimerización en masa y como fuente de energía calor y luz visible. Los iniciadores para las polimerizaciones fueron el par CQ/E4DMAB para el sistema fotopolimerizable y para el sistema térmico se utilizó BPO y AIBN de manera independiente.

2.4.1 Síntesis del poli(1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato-co-metacrilato glicidil bisfenol A) [poli(poli(MB-1,4-AC-co-BisGMA))], poli(1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato-co-metacrilato de metilo) [poli(MB-1,4-AC-co-MMA)], poli(1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato) [poli(MB-1,4-AC)] y poli(metacrilato de metilo) [poli(MMA)]

### Fotopolimerización

En un vidrio de reloj se adicionaron los monómeros líquidos BisGMA y MB-1,4-AC en una relación de peso de 8:2. El sistema fotoiniciador se agregó en una

relación de peso de 5 % cada uno, la mezcla se homogeneizó manualmente. Una porción de la mezcla fotopolimerizable se colocó en un conformador de acero inoxidable de 5 mm de diámetro por 1 mm de espesor sobre una tira de celuloide y un portaobjetos de vidrio. Sobre el sistema sin polimerizar, se colocó otra tira de celuloide junto con otro portaobjetos ejerciendo un poco de presión para la eliminación de excedentes. Cada una de ellas se expuso a la fuente de energía de radiación visible por periodos de 5, 10, 20 y 40 s.

### Termopolimerización

En el caso de la síntesis termopolimerizable, se realizaron las siguientes formulaciones:

- BisGMA y MB-1,4-AC en una proporción de 8:2, utilizando BPO al 3 % en peso como iniciador.
- MMA y MB-1,4-AC en diferentes proporciones (9:1, 8:2, 6:4, 5:5). El iniciador utilizado fue BPO al 3 %. Otra formulación se preparó utilizando las mismas proporciones de monómeros y AIBN (3 %) como iniciador.

Cada proporción de la mezcla BisGMA/MB-1,4-AC se colocó en el conformador de acero inoxidable y expuesta a calor dentro de una mufla a 90 °C durante una hora. Las mezclas de MMA/MB-1,4-AC se colocaron en tubos de ensayo y se expusieron a 90 °C con el iniciador BPO y a 70 °C utilizando el iniciador AIBN, por un periodo de una hora.

Para determinar el porcentaje en gel del polímero de cada una de las muestras, se realizaron extracciones sol-gel. Para éste procedimiento, cada una de las muestras se trituró, pesó y colocó en agitación con etanol por 24 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, la parte insoluble, denominada gel, se separó y secó

posteriormente se pesó para, mediante diferencia de peso, obtener el porcentaje de gel formado. La parte soluble se caracterizó para determinar sus componentes.

## *2.5 Preparación y valoración de los materiales compuestos*

### 2.5.1 Silanización del material de relleno

El óxido de silicio fue silanizado de acuerdo a un procedimiento descrito previamente en la literatura <sup>(23)</sup>.

En un matraz de bola de una boca se colocaron 20 g de óxido de silicio y se agregaron 100 mL de ciclohexano, 0.4 g de *n*-propilamina y 2 g de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo. La reacción se llevó a cabo a 60 °C por una hora. Después la mezcla de reacción se llevó a un rotavapor para evaporar el disolvente a una temperatura de 65 °C durante 15 minutos, y luego, a una temperatura de 95 °C durante 1 h, a presión reducida, finalmente, el polvo se secó en una estufa de vacío por 18 horas a 80 °C.

### 2.5.2 Preparación de materiales compuestos

Los materiales compuestos fueron preparados según el siguiente procedimiento:

#### Preparación de los materiales compuestos fotoactivados

En un vidrio de reloj se agregó el material de relleno silanizado junto con la matriz orgánica, la cual consistió en una mezcla de monómeros. En este caso se utilizó BisGMA y el MB-1,4-AC en una proporción 8:2 en peso, el sistema iniciador/acelerador utilizado fue el par CQ/E4DMAB, ambos al 5 % en peso. El material fue mezclado manualmente hasta obtener una pasta moldeable y



homogénea. Se realizó un grupo control con la preparación del material compuesto utilizando los monómeros BisGMA y TEGDMA en las mismas condiciones. Todos los materiales preparados se mantuvieron en oscuridad hasta su utilización.

#### Preparación de los materiales compuestos termoactivados

Los materiales termopolimerizables se prepararon de la misma forma que en el apartado anterior, con la diferencia de que como iniciador se utilizó peróxido de benzoílo (3 %). Una formulación que contiene BisGMA y TEGDMA se utilizó como grupo control.

#### 2.5.3 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión

La resistencia flexural de los materiales compuestos preparados se evaluó con base a lo establecido en el punto 7.11 de la Norma Internacional ISO-4049 Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials (Materiales de uso odontológico de base polimérica para la cementación y restauración) <sup>(24)</sup>, mientras que el módulo de flexión se evaluó de acuerdo a lo establecido en la especificación no. 27 ANSI/ADA <sup>(25)</sup>.

Con el material compuesto fotopolimerizable previamente formulado, se prepararon probetas de 25 x 2 x 2 mm en un conformador de acero inoxidable, colocando en la parte inferior y superior del material fotopolimerizable una tira de celuloide y un portaobjetos de vidrio. Las probetas fueron irradiadas 10 segundos, con una intensidad de 460 mW/mm<sup>2</sup>, tres veces por cada lado para dar un tiempo total de 60 segundos. La polimerización se inició en el centro de la probeta y alternadamente a cada lado. Después de sacar la probeta del conformador, los excedentes se retiraron con papel abrasivo grano 600 y 1200 y se midieron sus

dimensiones con una exactitud de 0.01 mm utilizando un calibrador digital. Las probetas se mantuvieron en agua destilada a 37 °C hasta el momento de realizarse la prueba.

En el caso del material compuesto termopolimerizable, las probetas se polimerizaron introduciéndolas en una mufla a 90 °C durante una hora. Una vez polimerizadas, sus excedentes se retiraron con papel abrasivo y sus medidas se registraron utilizando un calibrador digital. Posteriormente, se introdujeron en agua destilada a 37 °C hasta el momento de su utilización.

Para el ensayo de flexión de tres puntos, las probetas se colocaron en una máquina universal de pruebas mecánicas sobre dos soportes cilíndricos de 2 mm de diámetro, paralelos entre sí y a una distancia entre sus centros de 20 mm, como se muestra en la Figura 6. La prueba mecánica se realizó utilizando una celda de carga de 1 kN, con una velocidad del cabezal de 1 mm por minuto. Para la captura de los datos se utilizó el programa Series IX.



**Figura 6. Ensayo de flexión de tres puntos**

La resistencia flexural se calculó mediante la siguiente fórmula:

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

Donde:

$\sigma$  = resistencia flexural [MPa]

$F$  = fuerza al momento de la fractura [N]

$l$  = distancia entre los soportes [mm]

$b$  = ancho de las probetas [mm]

$h$  = altura de las probetas [mm]

El módulo de flexión fue calculado con la siguiente fórmula:

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

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)

$d$ = deflexión de la probeta (mm)

Se obtuvieron 3 valores de resistencia flexural y módulo de flexión para cada grupo evaluado. Dichos valores se evaluaron mediante la prueba estadística ANOVA para observar diferencias entre los grupos.

#### 2.5.4 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad

La sorción acuosa y solubilidad de los materiales compuestos se evaluaron con base a lo establecido en el punto 7.12 de la Norma Internacional ISO-4049 Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials <sup>(24)</sup>.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito para la elaboración de las probetas utilizadas en las pruebas flexurales, se prepararon formulaciones para ser polimerizadas en un conformador de acero inoxidable con 15 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Una vez polimerizadas, las probetas se colocaron en un soporte vertical separadas unas de otras dentro de un desecador para eliminar la humedad. Se pesaron y monitorearon diariamente hasta que su masa fue constante ( $\pm 0.01$ ), esta masa se registró como  $m_1$ . Después de obtener esa masa, se midió el espesor y el diámetro de las probetas para obtener el volumen de cada una de ellas ( $V$ ). Posteriormente, todas las probetas se sumergieron en agua destilada a 37 °C por una semana. Concluida la semana, las probetas se retiraron del agua, se pesaron y la masa obtenida se registró como  $m_2$ . Para finalizar el proceso, las probetas se introdujeron en un desecador para lograr la eliminación del agua y se pesaron diariamente hasta que su masa se mantuvo 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:

$W_{sp}$  = valor de sorción acuosa en microgramos

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

$m_3$  = masa del espécimen reacondicionado en microgramos

$V$  = volumen del espécimen en  $\text{mm}^3$

La solubilidad en agua se midió empleando la siguiente ecuación:

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

Donde:

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

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

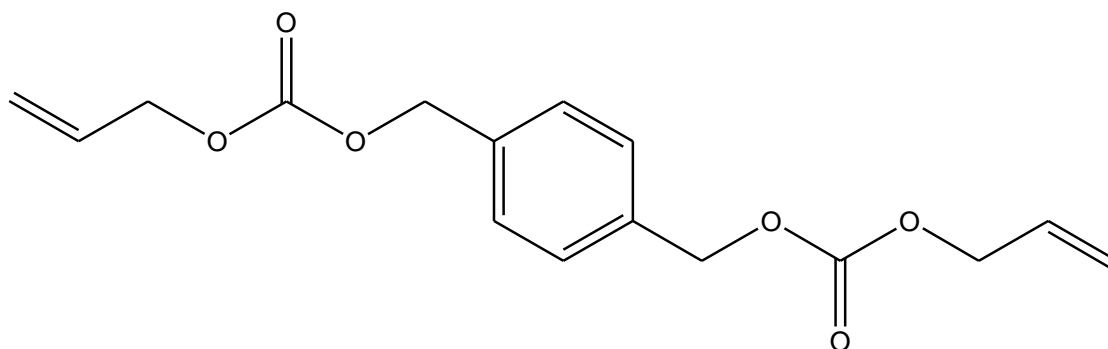
$m_2$  = masa del espécimen reacondicionado en microgramos

$V$  = volumen del espécimen en  $\text{mm}^3$

## CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Síntesis del monómero MB-1,4-AC

El monómero MB-1,4-AC, se sintetizó mediante una reacción de dos pasos: (1) adición del nucleófilo al grupo carbonilo, seguido por (2) la eliminación del ion cloruro, dando como resultado la formación del producto, el MB-1,4-AC. En la Figura 7 se muestra la estructura química del nuevo monómero, esta fue confirmada mediante las técnicas de IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 7. Estructura del 1,4-fenilenbis(metilen)dialilcarbonato (MB-1,4-AC)**

### 3.2 Propiedades físicas

El compuesto obtenido es un líquido viscoso de color amarillo. En la Tabla 2 se muestran los resultados de las pruebas de miscibilidad con 10 mg de MB-1,4-AC en 1 mL de compuesto. El peso molecular del MB-1,4-AC es de 306.12 g/mol y fue obtenido con un rendimiento del 58 %.

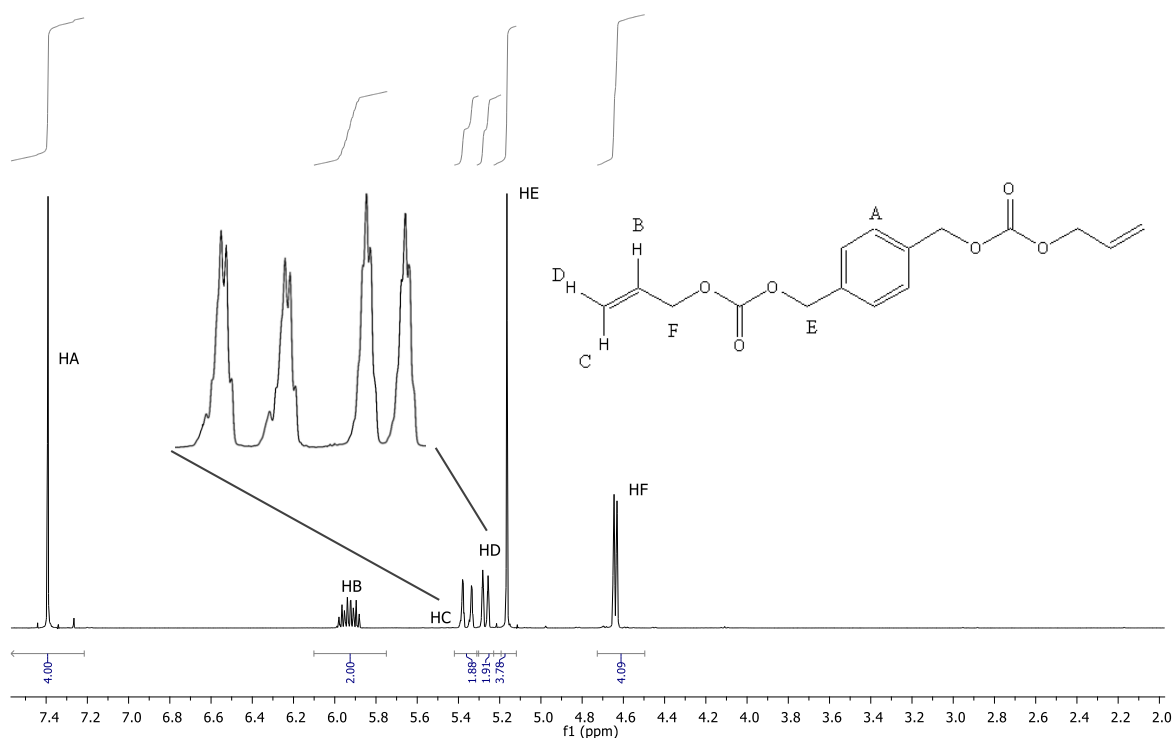
**Tabla 2. Pruebas de miscibilidad del monómero MB-1,4-AC**

<b>Compuesto</b>	<b>Miscibilidad</b>
<b>BisGMA</b>	Si
<b>TEGDMA</b>	Si
<b>Etanol</b>	Si
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Si
<b>Metanol</b>	Si
<b>Acetona</b>	Si
<b>Acetato de etilo</b>	Si
<b>DMF</b>	Si
<b>Hexano</b>	No
<b>MMA</b>	Si

### 3.3 Análisis por Espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C

El espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto MB-1,4-AC se muestra en la Figura 8. Al ser una molécula simétrica, éste presenta tan solo cinco señales con una integración total de dieciocho protones que corresponden al compuesto esperado. Las señales se presentan en el rango de 7.39 a 4.63 ppm. La señal simple en 7.39 ppm corresponde a los protones del anillo aromático los cuales se encuentran a campos bajos o frecuencias altas, la señal integra para 4 protones. La señal múltiple en 5.92 ppm corresponde a los hidrógenos del grupo metino del grupo alilo (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), la señal múltiple se debe a la interacción que existe con los hidrógenos del metileno insaturado y saturado del grupo alilo. Las señales doble de dobles que se encuentran en 5.36 y 5.27 ppm corresponde a los dos protones del metileno insaturado (CH<sub>2</sub>=C), y de acuerdo a su constante de acoplamiento se puede indicar que las señales pertenecen a dos protones terminales en posición *trans* (*J*= 17.2 Hz, 1.2 Hz) y los siguientes dos protones terminales en posición *cis* (*J*= 10.4Hz, 0.8 Hz), respectivamente. La señal simple en 5.16 ppm integra para

cuatro protones y corresponde al protón del metileno enlazado al carbono del anillo aromático por un lado y por el otro el oxígeno proveniente del grupo carbonato (O-CH<sub>2</sub>-Ar). Finalmente, en 4.63 ppm se encuentra una señal doble que integran para cuatro protones y corresponden al metileno saturado del grupo alilo enlazado directamente con el oxígeno del grupo carbonato (HC-CH<sub>2</sub>-O).

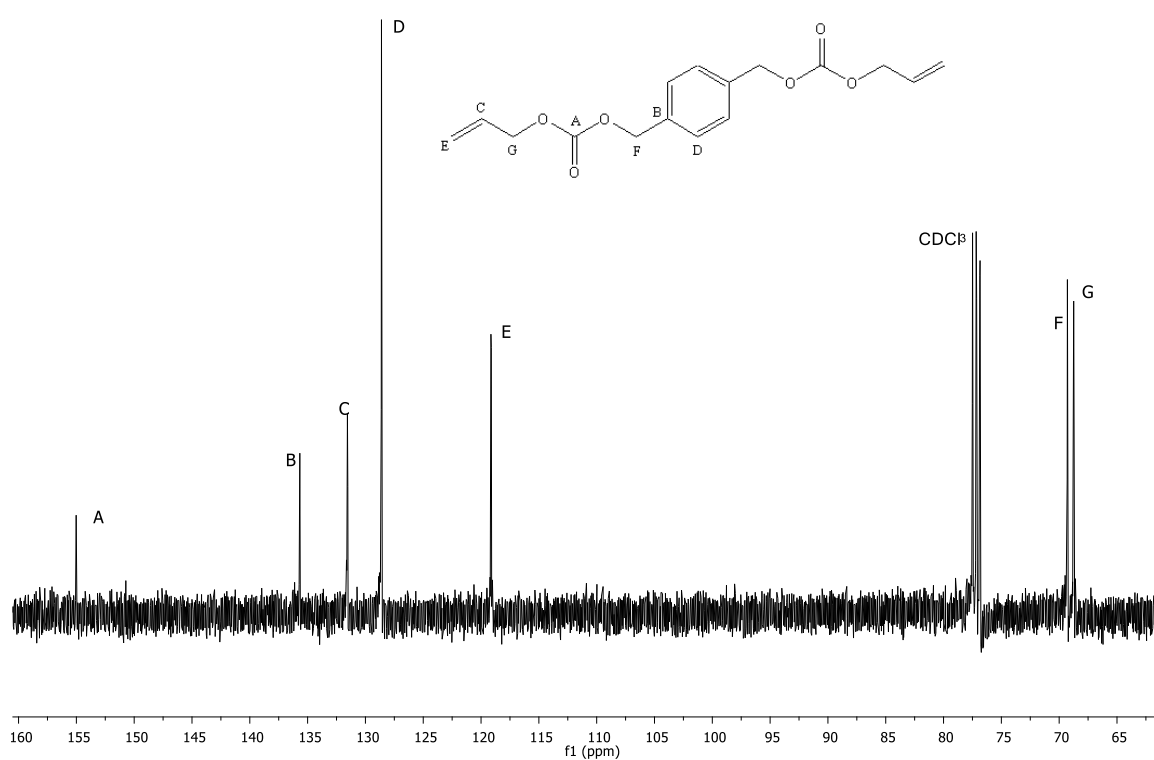


**Figura 8. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del MB-1,4-AC**

El espectro de RMN <sup>13</sup>C para el MB-1,4-AC se presenta en la Figura 9. En dicho espectro pueden localizarse un total de siete señales en un rango de 155.0 a 68.8 ppm, las cuales corresponden a las esperadas para el compuesto sintetizado. Hacia campos bajos, la señal que se presenta en un desplazamiento químico de 155.0 ppm corresponde a los carbonos del grupo carbonilo. La señal que se localiza en 135.7 ppm proviene de los dos carbonos en posición *para* del anillo aromático. La señal que corresponde al desplazamiento de 131.6 ppm



corresponde a los dos carbonos del metino del grupo alílico ( $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ ). A una frecuencia de 128.6 ppm se observa una señal que corresponde a los carbonos del anillo aromático sin sustituir. La señal en 119.2 ppm corresponde a los dos carbonos del grupo metileno insaturado que se localiza en el extremo terminal del monómero ( $-\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ). Hacia campos altos, se encuentran dos señales juntas, ubicadas a 69.3 y 68.8 ppm, que corresponden a los metilenos, uno al del grupo alilo ( $=\text{HC}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-$ ) y el otro al metileno enlazado al anillo aromático ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), respectivamente, esta asignación se corroboró mediante RMN bidimensional.

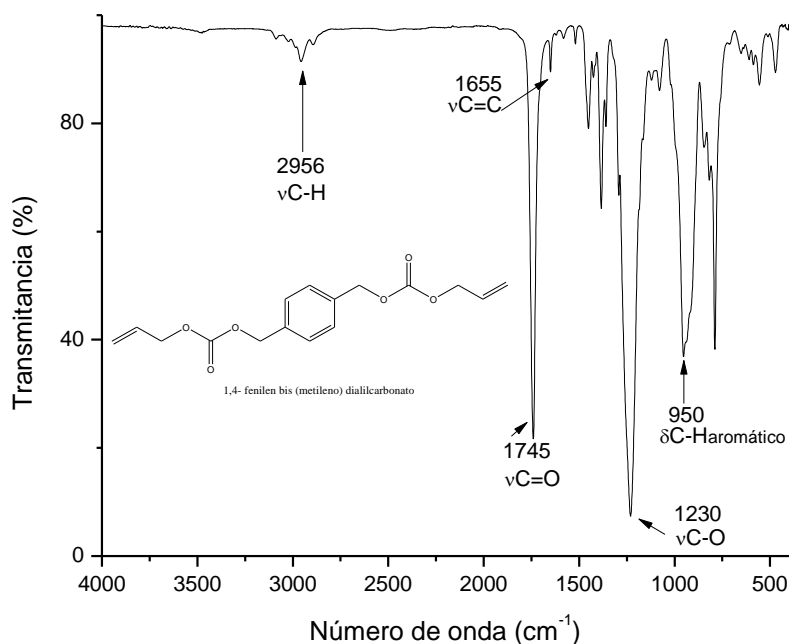


**Figura 9. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del MB-1,4-AC**

### 3.4 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

En la Figura 10 se muestra el espectro FTIR que se obtuvo del MB-1,4-AC en el que se confirma la obtención de dicho monómero ya que existe la presencia de bandas de absorción características de los grupos funcionales contenidos en el

MB-1,4-AC. De igual forma, es importante mencionar la ausencia de la banda de absorción en el número de onda de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento del enlace del grupo funcional  $\nu\text{O-H}$  presente en la materia prima del 1,4-dimetanolbenceno. La presencia de la banda a un número de onda de  $2956\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de elongación del enlace  $\nu\text{C-H}$ , perteneciente a los metilenos del grupo alilo. La banda de absorción que se localiza a  $1745\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la elongación  $\nu\text{C=O}$  del carbonato o grupo éster. En el grupo carbonato debido a la presencia de dos oxígenos vecinos genera un cambio mayor en el momento dipolar desplazándose hacia números de onda mayores, lo que no se ve en un grupo éster convencional. En el número de onda de  $1655\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda que corresponde al estiramiento del enlace  $\nu\text{C=C}$  proveniente al alqueno del grupo alilo. La presencia del estiramiento del enlace  $\nu\text{C-O}$  del éster se presenta nuevamente a un número de onda de  $1230\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, a un número de onda de  $950\text{ cm}^{-1}$  se presenta una banda que es atribuida a la vibración de torsión del enlace  $\delta\text{C-H}$  del anillo aromático.



**Figura 10. Espectro infrarrojo de MB-1,4-AC**

### 3.5 Homopolimerización y copolimerización de MB-1,4-AC y MMA

#### 3.5.1 Valoración de los porcentajes sol-gel

La valoración sol-gel de los polímeros realizados permitió determinar la efectividad del MB-1,4-AC como agente reticulante del MMA, además de conocer qué tipo de iniciador favorece este procedimiento. La Tabla 3 nos muestra el porcentaje en gel de las diferentes copolímeros poli(MMA-co- MB-1,4-AC), así como el porcentaje en gel de sus respectivos homopolímeros, empleando BPO y AIBN como iniciadores. La Figura 11 permite visualizar gráficamente los resultados. Tanto en la Tabla 3 como en la Figura 11 se observa que el homopolímero poli(MMA) es el que presentó mayor porcentaje en gel. Es bien conocido que los monómeros acrílicos son muy reactivos, lo que les hace polimerizar rápidamente y a grados de conversión elevados; además, esta situación se ve favorecida ya que la polimerización del MMA resulta en la formación de un polímero lineal. Con respecto a los homopolímeros del MB-1,4-AC, con cualquiera de los dos iniciadores, BPO o AIBN, puede observarse que el porcentaje en gel es relativamente bajo, estos resultados se debe a que los monómeros alílicos presentan una autoinhibición al polimerizar, provocando que los monómeros polimericen con bajos porcentajes en gel en tiempos de reacción iguales a los monómeros acrílicos como el MMA. En el caso de los copolímeros sintetizados a diferentes proporciones en peso inicial se observa que el entrecruzamiento se favorece en mayor proporción utilizando BPO como iniciador ya que se obtienen altos porcentajes en gel. Tomando como referencia la proporción 60/40, se nota como aumenta un 30 % el grado de entrecruzamiento utilizando BPO.

Tabla 3. Porcentaje en gel del poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC) con sus copolímeros

Relación poli(MMA-co-MB-1,4-AC)	% Gel	% Gel
	BPO	AIBN
0/100	49.3	41.4
50/50	68.9	46.3
60/40	83.5	54
80/20	90.5	66.2
90/10	92.98	82.9
100/0	96.7	94.6

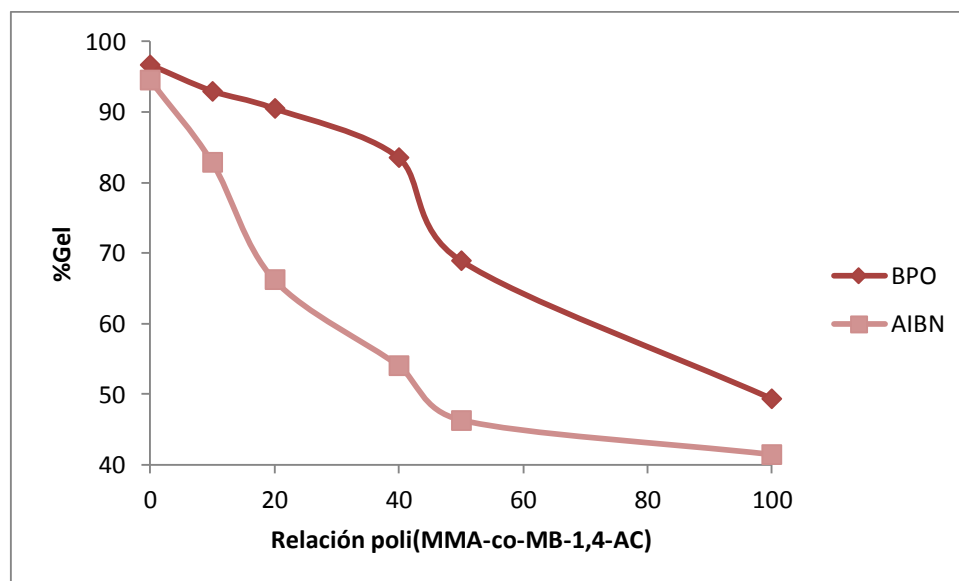
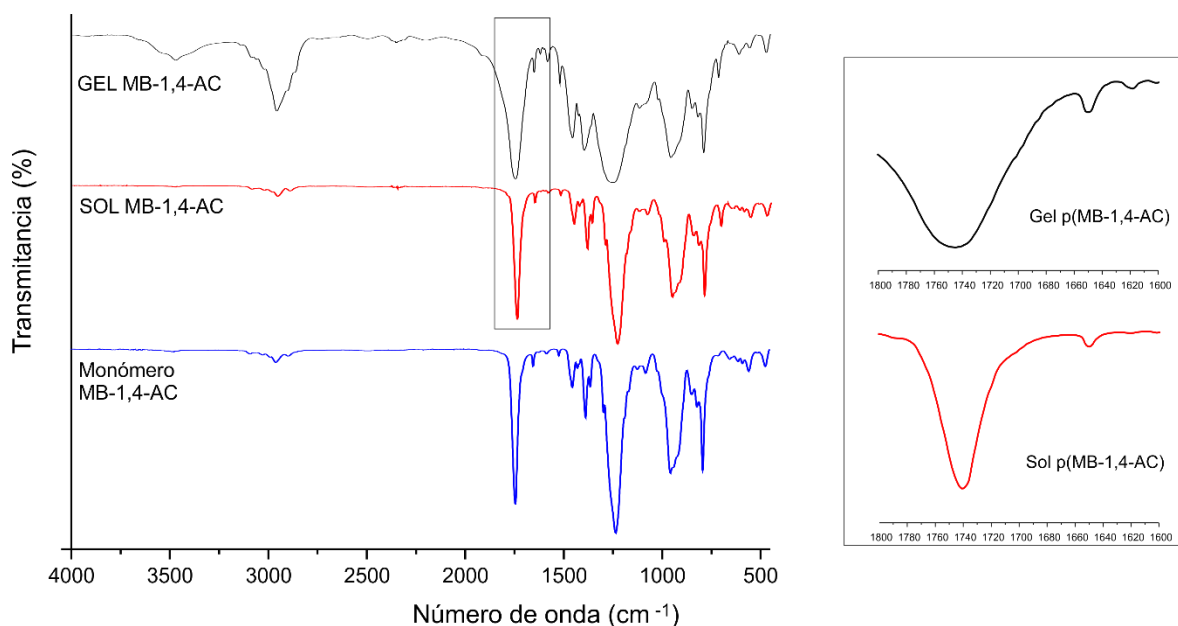


Figura 11. Gráfica del porcentaje en gel del poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC) y sus copolímeros

### 3.5.2 Análisis por espectroscopia de FTIR

#### Análisis del espectro de FTIR de los productos de la homopolimerización del MB-1,4-AC



**Figura 12. Comparación de los espectros de FTIR del MB-1,4-AC**

La Figura 12 muestra el espectro de FTIR del monómero MB-1,4-AC, así como de los productos resultantes del procedimiento de extracción Sol-Gel después de la reacción de homopolimerización del MB-1,4-AC. Las bandas características del MB-1,4-AC que confirmaron su obtención, ya fueron discutidas con anterioridad, sin embargo, es importante mencionar que una evidencia importante de la formación de este compuesto es la presencia de la banda en un número de onda de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al modo de vibración de elongación del enlace del  $\nu\text{C}=\text{C}$  perteneciente al grupo alilo terminal.

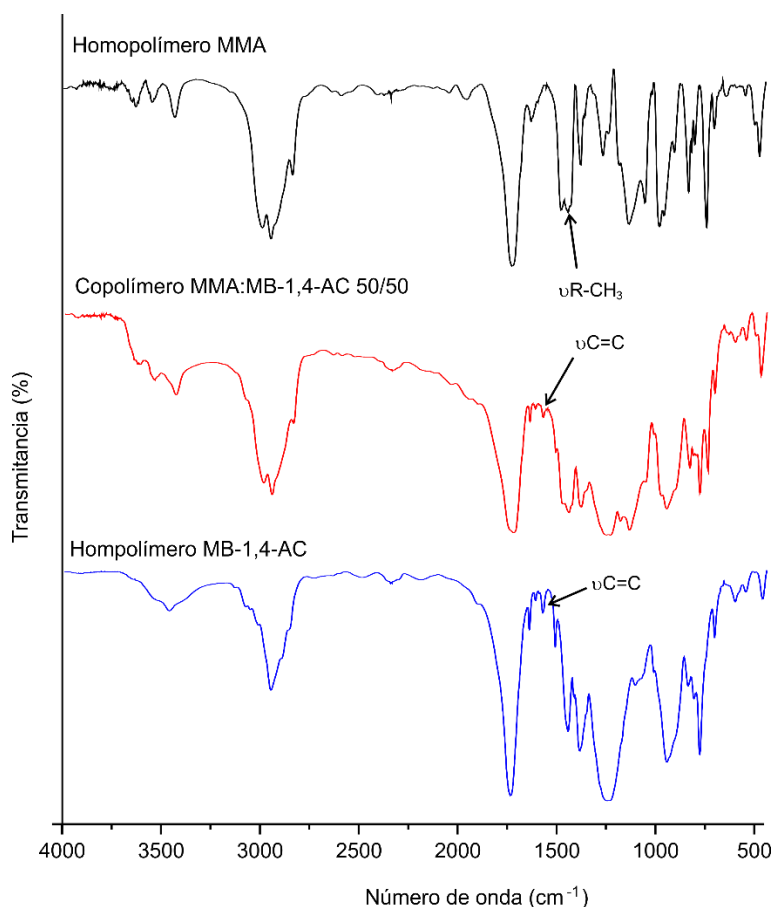
Analizando el espectro de FTIR de la fracción gel del homopolímero (parte insoluble del polímero poli(MB-1,4-AC)), se puede notar que la gran mayoría de las

bandas aparecen ensanchadas en comparación con el FTIR del monómero. Esto es característico de los espectros de FTIR de un polímero. Así mismo, de acuerdo al mecanismo de polimerización, se podría esperar una ausencia total de la banda de absorción en  $1630\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, esta banda se encuentra aún presente dentro de la fracción gel del polímero estudiado. Esto se debe a que al ser un monómero bifuncional, el MB-1,4-AC polimeriza formando redes tridimensionales, cuando ocurre esto, las moléculas pueden reaccionar de un solo lado y algunos dobles enlaces pueden permanecer dentro de la red polimérica. Otra causa probable puede deberse a los mecanismos de terminación de una polimerización por adición, uno de ellos, la terminación por desproporción, deja dobles enlaces terminales que contribuyen a la presencia de la banda característica en el espectro evaluado. Por último en el espectro FTIR de la fracción soluble, denominada sol, corresponde al monómero MB-1,4-AC que no polimerizó.

#### Análisis del espectro de FTIR de los copolímeros de poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC)

La Figura 13 muestra el espectro de FTIR del copolímero poli(MMA-co-MB-1,4-AC) en una proporción 50/50. Se analizó este espectro, junto con el del homopolímero del poli(MMA) y del poli(MB-1,4-AC) para demostrar que estos dos monómeros logran polimerizar entre sí y formar un nuevo material. En dichos espectros podemos encontrar algunas señales que demuestran este hecho. El copolímero presenta una banda en  $1585\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento del enlace  $\nu\text{C}=\text{C}$  contenido en el anillo aromático, esta banda no está presente dentro del espectro de FTIR del poli(MMA) ya que el metilmetacrilato no tiene anillos aromáticos, mientras que el poli(MB-1,4-AC) si lo presenta en su estructura. Otra evidencia está en la banda en  $1449\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al estiramiento asimétrico del enlace  $\nu\text{CH}$  del grupo metilo, éste grupo funcional no se encuentra presente dentro de la estructura química del monómero entrecruzante, y si está

dentro del metilmetacrilato y el copolímero, demostrando así que el nuevo monómero MB-1,4-AC es un agente entrecruzante del MMA.



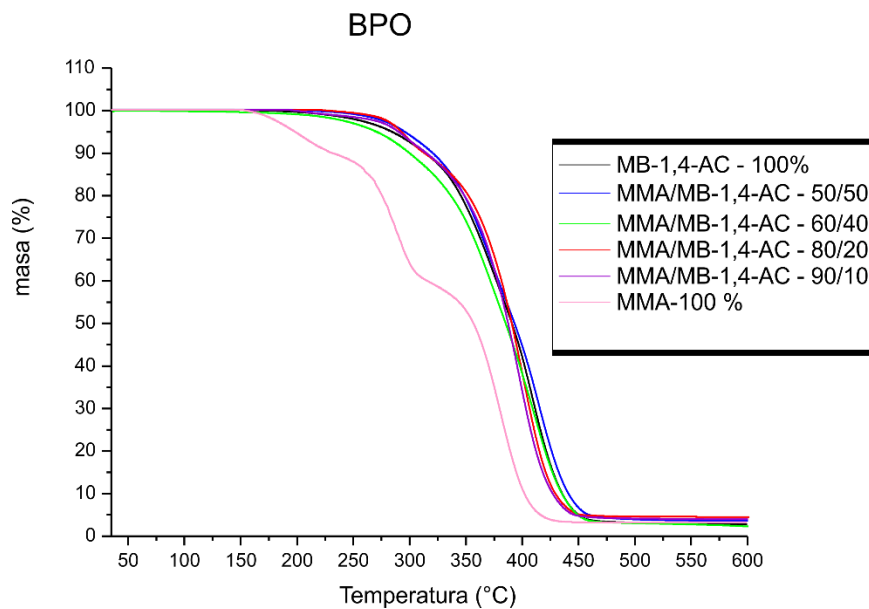
**Figura 13. Espectros de FTIR del copolímero poli(MMA-co-MB-1,4-AC) y los homopolímeros poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC)**

### 3.5.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los polímeros sintetizados permitió determinar la estabilidad térmica de los mismos. En la Tabla 4 se presenta la temperatura hasta la cual cada polímero es estable. En las Figuras 14 y 15 se pueden visualizar los termogramas de los distintos polímeros evaluados, separando las gráficas por los diferentes tipos de iniciadores utilizados durante el proceso de polimerización, BPO y AIBN respectivamente.

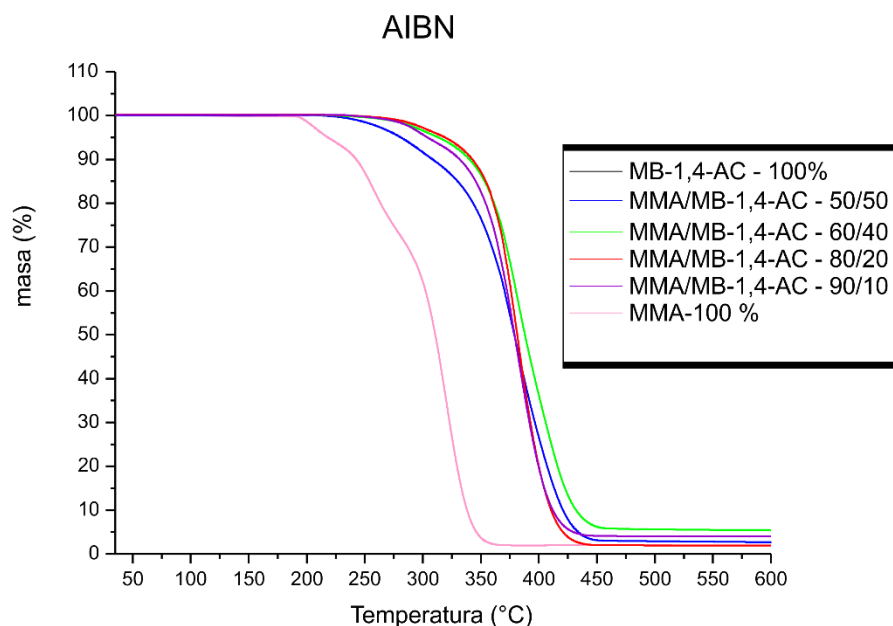
**Tabla 4. Estabilidad térmica de los homopolímeros y copolímeros**

Proporción poli(MMA-co-MB-1,4-AC)	BPO	AIBN
<b>0/100</b>	250 °C	-----
<b>50/50</b>	250 °C	230 °C
<b>60/40</b>	225 °C	275 °C
<b>80/20</b>	250 °C	275 °C
<b>90/10</b>	250 °C	275 °C
<b>100/0</b>	160 °C	180 °C



**Figura 14. Termogramas de los homopolímeros poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC) y sus copolímeros**





**Figura 15. Termográmicas de los homopolímeros poli(MMA) y poli(MB-1,4-AC) y sus copolímeros**

De la tabla y las figuras anteriores, es posible determinar que el uso del MB-1,4-AC como agente entrecruzante, mejora la estabilidad térmica del poli(MMA). Tal y como se muestra en las Figuras 14 y 15, el poli(MMA) presenta tres etapas de degradación. La primera etapa, a 160 °C, corresponde a la ruptura de los enlaces (H-H) contenidos a lo largo de la cadena polimérica. La siguiente etapa de degradación ocurre a 290 °C, que corresponde a la ruptura de los enlaces vinílicos terminales ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). La última etapa de degradación sucede a 370 °C, que corresponde a la ruptura aleatoria de enlaces en la cadena principal del polímero (26; 27).

Para el caso del monómero MB-1,4-AC, este presenta una etapa de degradación a 250 °C, así mismo, este comportamiento se presenta en todos los copolímeros evaluados. Aparentemente, la presencia de MB-1,4-AC aumenta la estabilidad térmica del poli(MMA), y reduce su degradación a un solo paso. Es muy importante mencionar que el aumento en la estabilidad térmica de los

copolímeros sintetizados es independiente al iniciador utilizado y a la concentración de agente entrecruzante, pudiéndose demostrar que con tan solo un 10 % de MB-1,4-AC, es posible aumentar hasta casi 100 °C la estabilidad térmica del polimetilmetacrilato. El MB-1,4-AC, al poseer cuatro funcionalidades, entrecruza el MMC y permite la formación de redes tridimensionales poliméricas de poli(MMA), lo que proporciona una mejora en propiedades térmicas en comparación con el poli(MMA) lineal. De igual forma, este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de un anillo aromático en el monómero MB-1,4-AC, así como a la presencia del grupo carbonato, que ha demostrado tener excelentes propiedades térmicas <sup>(27; 26)</sup>

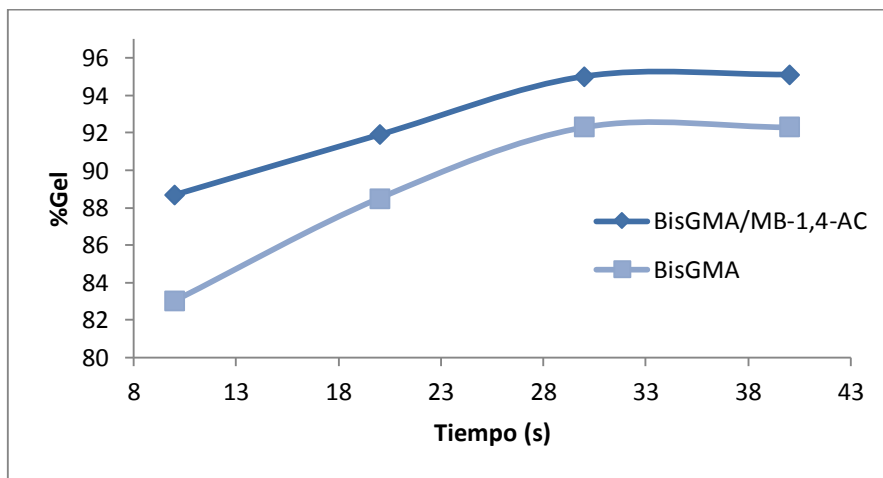
### *3.6 Análisis de los materiales compuestos*

#### 3.6.1 Valoración porcentaje sol-gel

En las Tablas 5 y 6 y en las Figuras 16 y 17 se muestra los resultados del porcentaje sol-gel del copolímero poli(BisGMA-co-MB-1,4-AC) en una proporción 80/20 respectivamente a diferentes tiempos de irradiación de luz o en su caso a diferentes tiempos de exposición al calor. De igual forma se realizó la valoración del porcentaje sol-gel del homopolímero de poli(BisGMA). El análisis de los resultados, permiten determinar que la presencia del monómero MB-1,4-AC aumenta los valores de entrecruzamiento del monómero BisGMA, esto ocurre tanto en los materiales de activación térmica, como en los materiales de activación lumínica. Los resultados demuestran que debido a la baja viscosidad del monómero alílico este favorece la movilidad del sistema BisGMA/MB-1,4-AC, permitiendo de esta forma un mayor grado de entrecruzamiento en comparación con el sistema monomérico que incluye a BisGMA únicamente.

**Tabla 5. Porcentaje en gel de los polímeros fotoactivados**

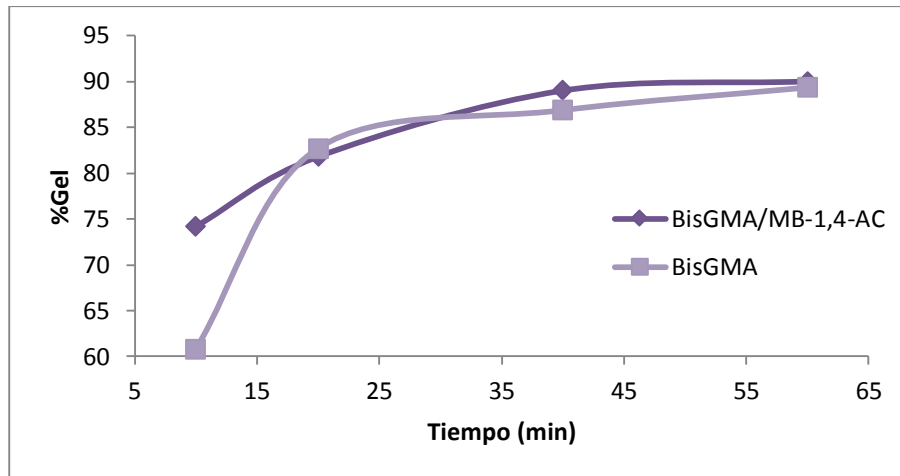
Tiempo (s)	poli(BisGMA-co-MB-1,4-AC)	poli(BisGMA)
	% Gel	% Gel
10	88.7	83
20	91.9	88.5
30	95	92.3
40	95.1	92.3



**Figura 16. Gráfica del porcentaje en gel del poli(MB-1,4-AC) y poli(BisGMA) fotopolimerizables**

**Tabla 6. Porcentaje en gel de los polímeros termoactivados**

Tiempo (minutos)	poli(BisGMA-co-MB-1,4-AC)	poli(BisGMA)
	% Gel	% Gel
10	74.2	60.8
20	81.8	82.68
40	89	86.83
60	90	89.3



**Figura 17. Gráfica del porcentaje en gel del poli(MB-1,4-AC) y poli(BisGMA) termopolimerizables**

### 3.6.2 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión

La media aritmética y desviación estándar para los valores de la resistencia flexural y el módulo de flexión de los materiales preparados con el monómero MB-1,4-AC se presentan en las Tablas 7 y 8. En dichas tablas, se muestran también los valores para estas mismas propiedades del grupo control fabricado con BisGMA/TEGDMA. Es importante mencionar que para el monómero MB-1,4-AC fueron fabricados materiales de activación lumínica y de activación térmica.

**Tabla 7. Valoración de la resistencia flexural y módulo de flexión de las nuevas resinas formuladas fotopolimerizables**

		N	Media	Desviación típica
Resistencia flexural	Control fotopolimerizable	5	62.2080	2.17875
	MB-1,4-AC fotopolimerizable	5	53.9200	2.77051
Módulo de elasticidad	Control fotopolimerizable	5	6400.60	494.620
	MB-1,4-AC fotopolimerizable	5	6296.80	326.201

**Tabla 8. Valoración de la resistencia flexural y módulo de flexión de las nuevas resinas formuladas termopolimerizables**

		N	Media	Desviación típica
Resistencia flexural	MB-1,4-AC termopolimerizable	5	51.2440	4.70478
	Control termopolimerizable	5	59.5640	4.09467
	Total	10	55.4040	6.04300
Módulo de elasticidad	MB-1,4-AC termopolimerizable	5	6795.40	407.693
	Control termopolimerizable	5	8136.60	549.032
	Total	10	7466.00	841.140

Los datos fueron analizados con la prueba estadística de ANOVA, utilizando un nivel de significancia de 0.05 para ambas variables. Fueron evaluados los

grupos termopolimerizados y fotopolimerizados de manera independiente. Los resultados de ambas pruebas estadísticas se muestran en las Tablas 9 y 10.

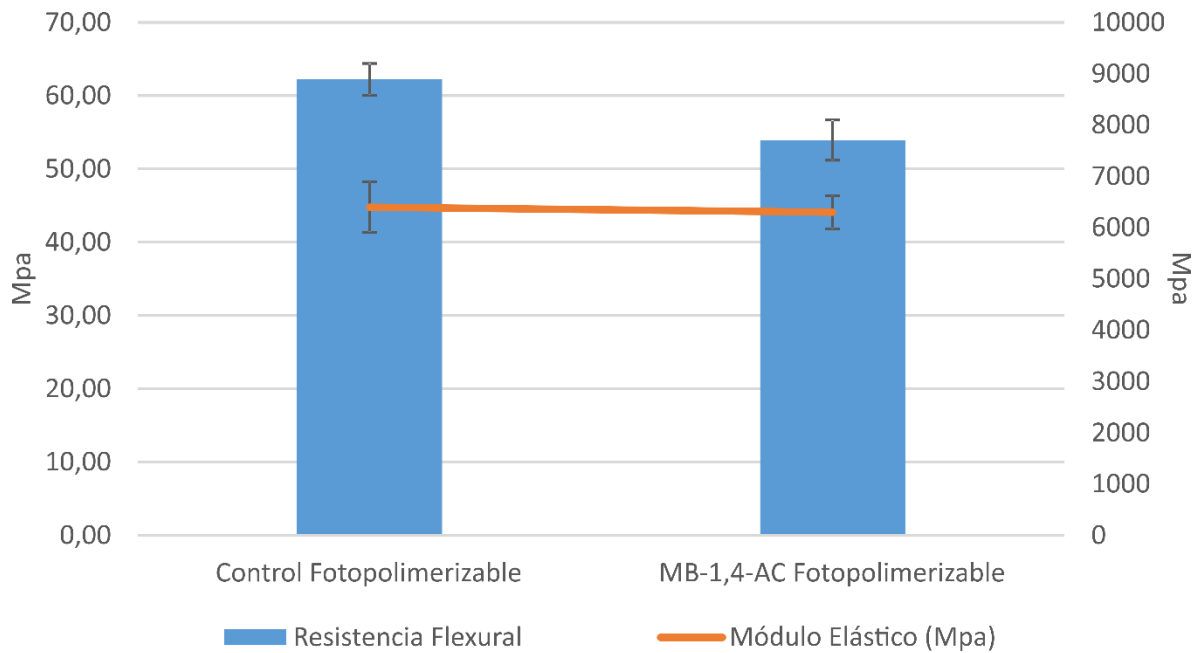
**Tabla 9. ANOVA de un factor (Materiales Fotopolimerizables)**

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Resistencia flexural	Inter-grupos	171.727	1	171.727	27.647	0.001
	Intra-grupos	49.691	8	6.211		
	Total	221.418	9			
Módulo de elasticidad	Inter-grupos	26936.100	1	26936.100	0.153	0.705
	Intra-grupos	1404224.000	8	175528.000		
	Total	1431160.100	9			

Para los materiales fotopolimerizables, la única variable que presentó diferencias significativas fue la resistencia flexural, cuyo valor de significancia estadística resultó ser de 0.001 ( $<0.05$ ). Al haber únicamente dos grupos, no se necesita realizar una prueba post hoc, por lo tanto, se puede deducir que el grupo control, elaborado con BisGMA/TEGDMA presenta un valor más elevado de resistencia flexural que el grupo experimental formulado con el MB-1,4-AC.

Por otro lado, la variable módulo de elasticidad obtuvo un valor de significancia estadística de 0.705 ( $>0.05$ ). Este resultado indica que el material elaborado con el monómero MB-1,4-AC presenta un desempeño mecánico similar al grupo control.

El comportamiento mecánico de los materiales fotopolimerizados puede observarse gráficamente en la Figura 18.



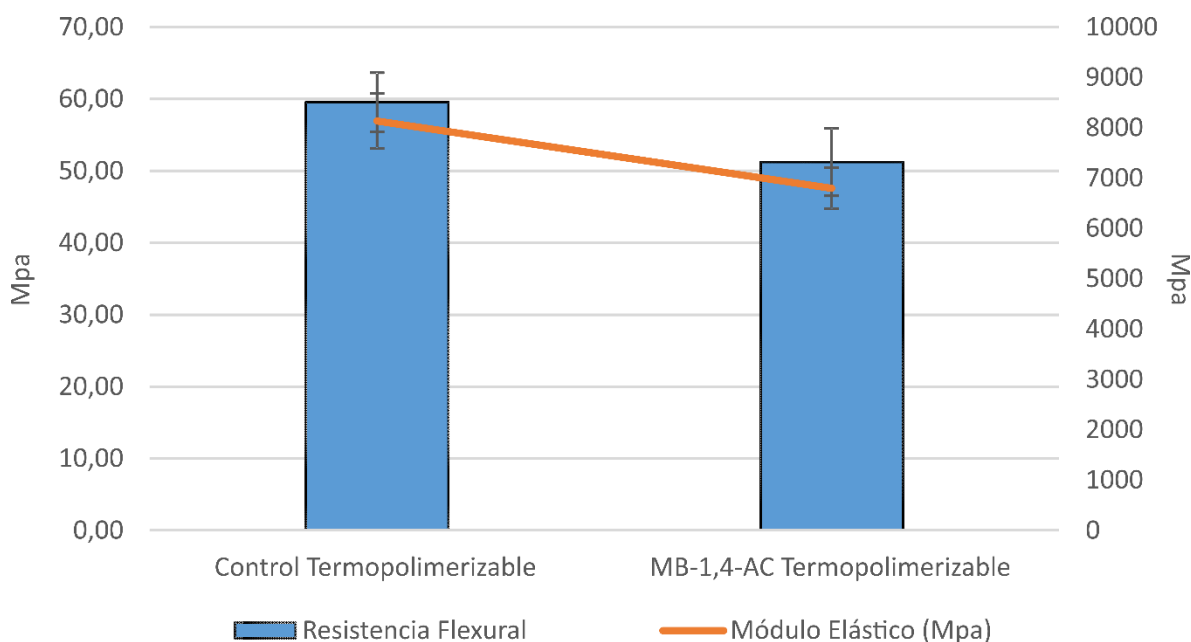
**Figura 18. Resistencia flexural y módulo elástico de la resina formulada con el MB-1,4-AC fotopolimerizable**

En el caso de los materiales termopolimerizados, el resultado de la prueba estadística ANOVA se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 10. ANOVA de un factor (Materiales Termopolimerizables)**

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Resistencia flexural	Inter-grupos	173.056	1	173.056	8.897	0.018
	Intra-grupos	155.605	8	19.451		
	Total	328.661	9			
Módulo de elasticidad	Inter-grupos	4497043.600	1	4497043.600	19.233	0.002
	Intra-grupos	1870598.400	8	233824.800		
	Total	6367642.000	9			

Como puede apreciarse en la tabla anterior, las variables resistencia flexural y módulo de elasticidad presentan un valor de significancia menor a 0.05. Esto indica que en ambas variables existen diferencias estadísticamente significativas entre los grupos evaluados. Nuevamente, por el número de grupos no es necesario realizar una prueba post hoc. Observando las medias aritméticas, se deduce que el material elaborado con TEGDMA presenta valores más elevados de resistencia flexural y un módulo de elasticidad que el material elaborado con el MB-1,4-AC.



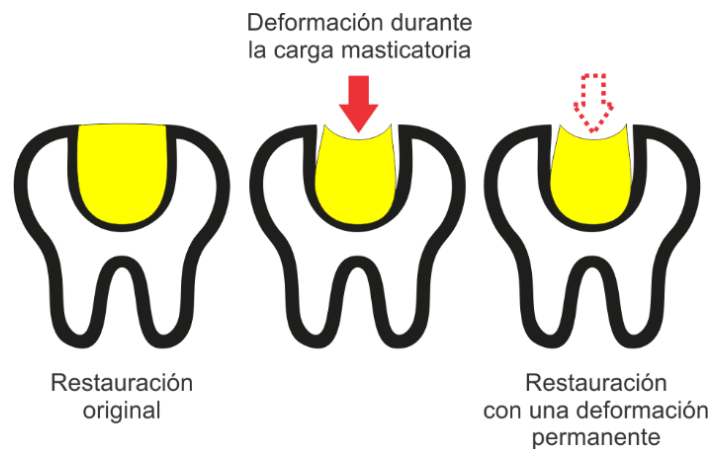
**Figura 19. Resistencia flexural y módulo elástico de la resina formulada con el MB-1,4-AC termopolimerizable**

El ensayo de flexión de tres puntos es la prueba mecánica más utilizada para evaluar materiales para uso dental, ya que combina los efectos de la deformación compresiva y tensil en una sola muestra. Como se describió anteriormente, el sistema que contiene al nuevo monómero MB-1,4-AC presenta una resistencia flexural ligeramente menor que la formulación preparada con



TEGDMA. A pesar de esto, el valor obtenido supera lo establecido en la norma ISO 4049 [50 MPa]. Esta reducción puede deberse a la diferencia de reactividad entre los monómeros alílicos y acrílicos. Es bien conocido que en los monómeros alílicos existe un proceso de autoinhibición debido a la resonancia de los radicales resultando un porcentaje de conversión menor que para los acrílicos <sup>(8)</sup>. Es posible que, la presencia del monómero alílico en la formulación reduzca ligeramente la densidad de entrecruzamiento del polímero formado y, por ende, sus propiedades mecánicas se vean afectadas.

El análisis del módulo de elasticidad ofrece una perspectiva distinta. En esta variable no se presentaron diferencias significativas entre los grupos evaluados. El módulo elástico es una propiedad que determina la elasticidad de un material <sup>(28)</sup>, y representa la cantidad de energía que un material puede soportar sin deformarse de manera permanente. En una situación clínica, este valor es muy importante, ya que cuando un material se deforma de manera permanente este deja de cumplir su función, sin importar que no haya ocurrido la fractura aún <sup>(29)</sup>. La Figura 20 describe de manera gráfica este comportamiento.



**Figura 20. Comportamiento del módulo elástico de un material de uso dental**

Uno de los principales criterios que existen para clasificar el estado clínico de las restauraciones es el de determinar si el material ha sufrido una fractura <sup>(30)</sup>. Esto se debe a que, clínicamente hablando, es muy difícil determinar cuándo un material de restauración ha sufrido una deformación permanente. En una situación así, pueden aparecer complicaciones como filtración bacteriana, sensibilidad y caries secundaria <sup>(31)</sup>.

El material formulado con el monómero MB-1,4-AC cumple con algunas características ideales de un material de restauración, ya que comparándolo con el control, presenta un módulo de elasticidad similar y una resistencia a la fractura más baja, de tal manera que una vez que ocurre alguna deformación permanente en el sistema restaurador formulado con el nuevo monómero, este se va a fracturar, y por lo tanto, su reemplazo se hará antes de que ocurran las complicaciones antes citadas.

### 3.6.3 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad

La media aritmética de los valores de sorción acuosa y solubilidad de los materiales preparados con el monómero MB-1,4-AC se presenta en la Tabla 11. De igual forma, son presentados los valores del grupo control elaborado con BisGMA/TEGDMA.

**Tabla 11. Sorción acuosa y solubilidad (materiales fotopolimerizables)**

		N	Media	Desviación típica
Sorción acuosa	Control fotopolimerizable	3	0.039191	0.0073971
	MB-1,4-AC fotopolimerizable	3	0.037236	0.0020737
Solubilidad	Control fotopolimerizable	3	0.004279	0.0024050
	MB-1,4-AC fotopolimerizable	3	0.011299	0.0014022

Cada una de las variables fue analizada mediante una prueba estadística de ANOVA, con un nivel de significancia de 0.05. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

**Tabla 12. ANOVA de un factor (materiales fotopolimerizables)**

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Sorción acuosa	Inter-grupos	0.000	1	0.000	0.194	0.682
	Intra-grupos	0.000	4	0.000		
	Total	0.000	5			
Solubilidad	Inter-grupos	0.000	1	0.000	19.074	0.012
	Intra-grupos	0.000	4	0.000		
	Total	0.000	5			

El análisis de la variable sorción acuosa muestra un valor de significancia superior a 0.05, lo que nos lleva a determinar que no existen diferencias estadísticamente significativas entre el material control y el material que contiene al monómero MB-1,4-AC.

Para el caso de la variable solubilidad, el valor de la significancia estadística es menor a 0.05. Este resultado confirma la presencia de diferencias estadísticamente significativas entre el material control y el material que contiene al monómero MB-1,4-AC, observándose una mayor pérdida de peso en éste último.

Los fenómenos de sorción y solubilidad en las redes poliméricas son precursores de una gran variedad de procesos físicos y químicos que pueden producir el deterioro en la estructura de un material polimérico <sup>(32)</sup>.

La sorción acuosa es una propiedad que depende de muchos factores relacionados con la estructura de la red polimérica, una de las más importantes hace referencia a las características hidrofílicas de los monómeros que la componen. El monómero TEGDMA, por ejemplo, tiene varios enlaces éter, los cuales son hidrofílicos <sup>(33)</sup>. La estructura del monómero MB-1,4-AC presenta también algunos grupos funcionales que pudieran favorecer la absorción de agua, por lo que este hecho podría explicar el comportamiento similar de ambos materiales. Es muy importante mencionar que en el caso de la sorción acuosa, ambos materiales evaluados cumplen con lo establecido en la norma ISO 4049, presentando un valor inferior a los 40  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ .

Otro factor que favorece la absorción de agua es la densidad de entrecruzamiento del polímero formado, ya que el agua puede entrar a la red polimérica a través de las porosidades y los espacios intermoleculares. Está demostrado que aquellos polímeros con un alto porcentaje de entrecruzamiento presentan una baja sorción de solventes <sup>(34)</sup>.

La sorción de agua siempre está acompañada de la pérdida de algunos de los componentes del material polimérico y en el caso de los materiales compuestos, está demostrado que cualquiera de los componentes presentes dentro del mismo pueden ser liberados al medio oral <sup>(35)</sup>. Este hecho explica la pérdida de peso que sufrieron los materiales evaluados después del ensayo de solubilidad al que fueron sometidos durante el presente trabajo.

Uno de los principales componentes del material compuesto que son eluídos al medio son los monómeros que permanecen sin reaccionar dentro de la red polimérica <sup>(36)</sup>. El análisis estadístico demostró que el material elaborado con el MB-1,4-AC presentó una solubilidad mayor que la del material preparado con TEGDMA. La diferencia de solubilidades puede explicarse por la cantidad de monómeros alílicos que posiblemente no reaccionaron y no se encuentran formando parte de la red polimérica del material. Como se mencionó anteriormente, los monómeros alílicos presentan una menor reactividad, por lo que dentro de la red polimérica pueden existir monómero libre. El monómero sin reaccionar es solubilizado y desprendidos del material compuesto, contribuyendo a la pérdida de peso del mismo.

## CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

El monómero MB-1,4-AC fue obtenido por una reacción de sustitución nucleofílica acílica con rendimiento del 58.0 %.

El MB-1,4-AC es un compuesto líquido a temperatura ambiente, miscible en BisGMA y MMA, lo que le permite su utilización como eluyente en la elaboración de resinas dentales así como agente entrecruzante.

El uso del MB-1,4-AC como agente entrecruzante del MMA fue eficiente obteniendo redes poliméricas tridimensionales de MMA térmicamente estables. Se demostró que un 10 % de MB-1,4-AC es suficiente para conseguir este efecto.

Los materiales compuestos para uso dental, elaborados con el monómero MB-1,4-AC como eluyente, poseen valores de resistencia flexural y módulo de elasticidad apropiados para uso odontológico.

ANEXO

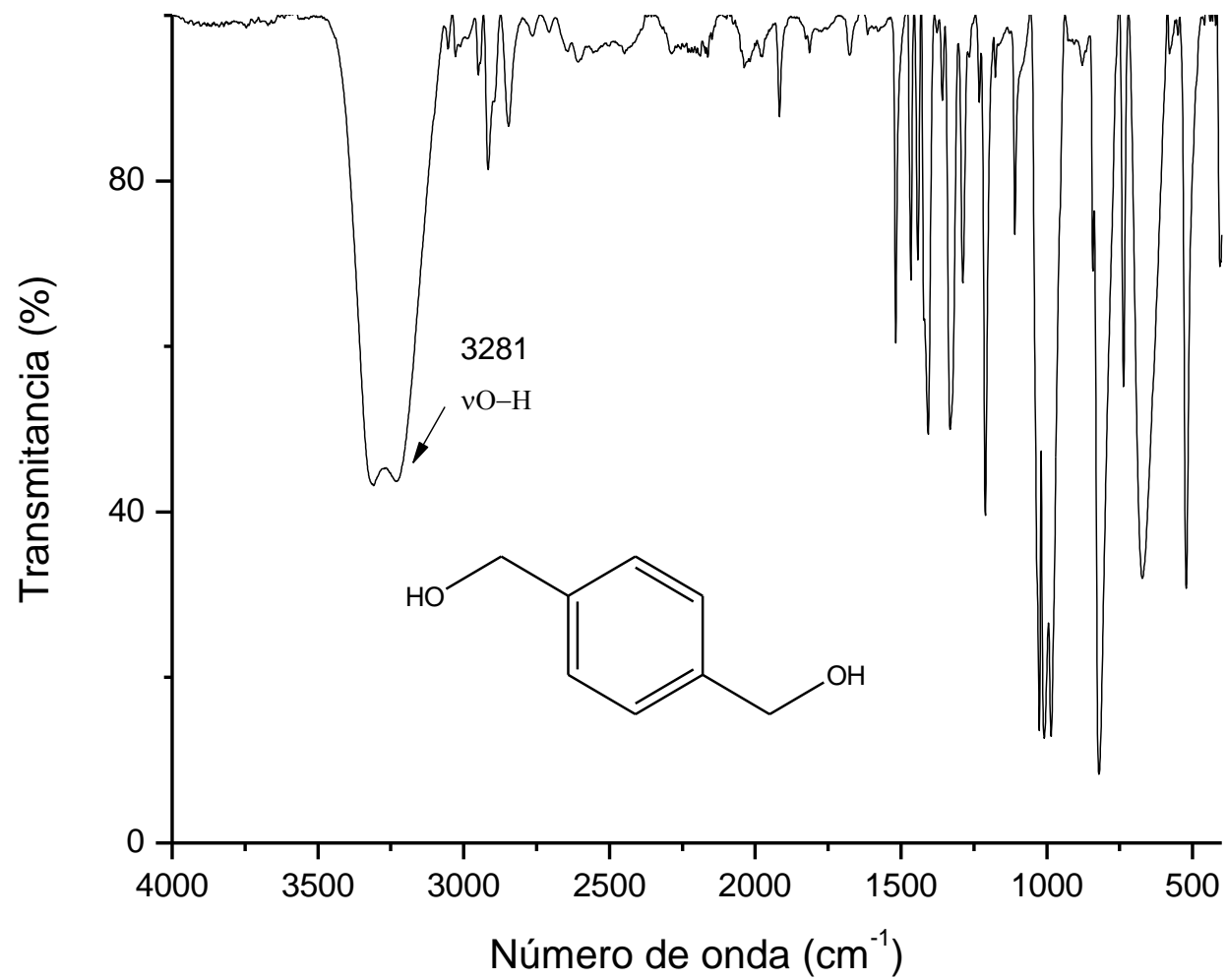


Figura 21. Espectro de IR del 1,4-dimetanolbenceno

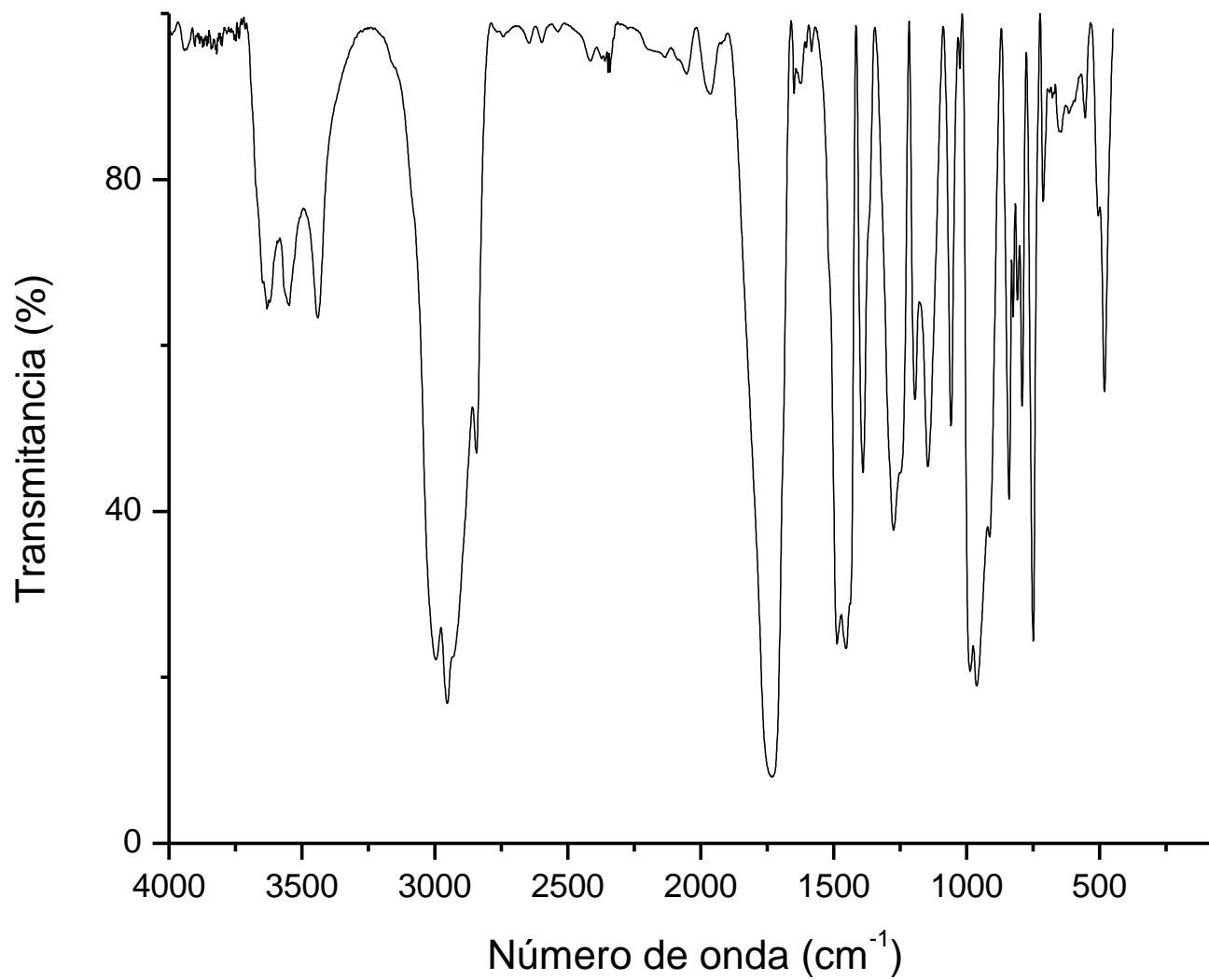
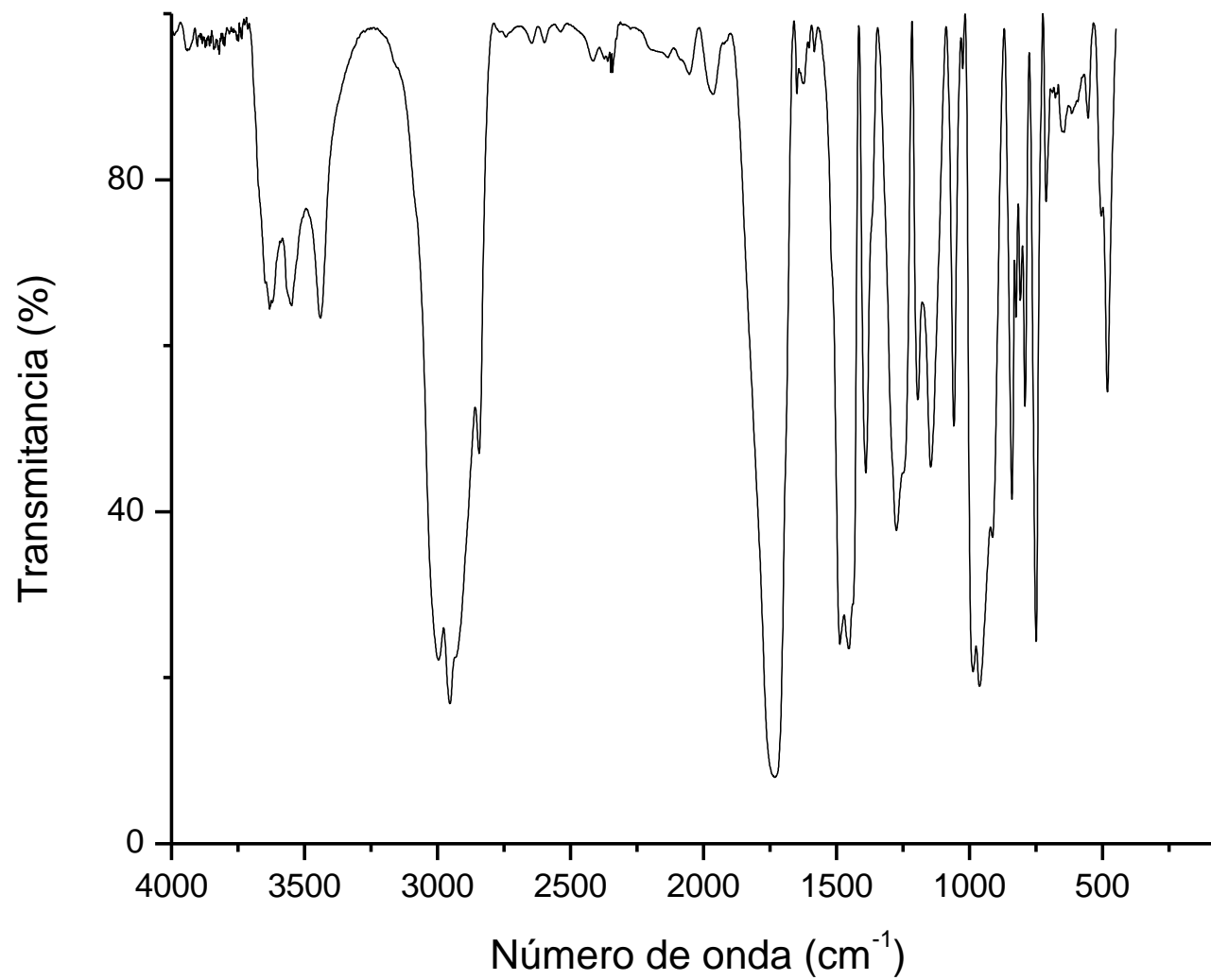


Figura 22. Espectro de IR del copolímero 90/10 de la relación poli(MMA-co-MB-1,4-AC)





**Figura 23. Espectro de IR del copolímero 80/20 de la relación poli(MMA-co-MB-1,4-AC)**

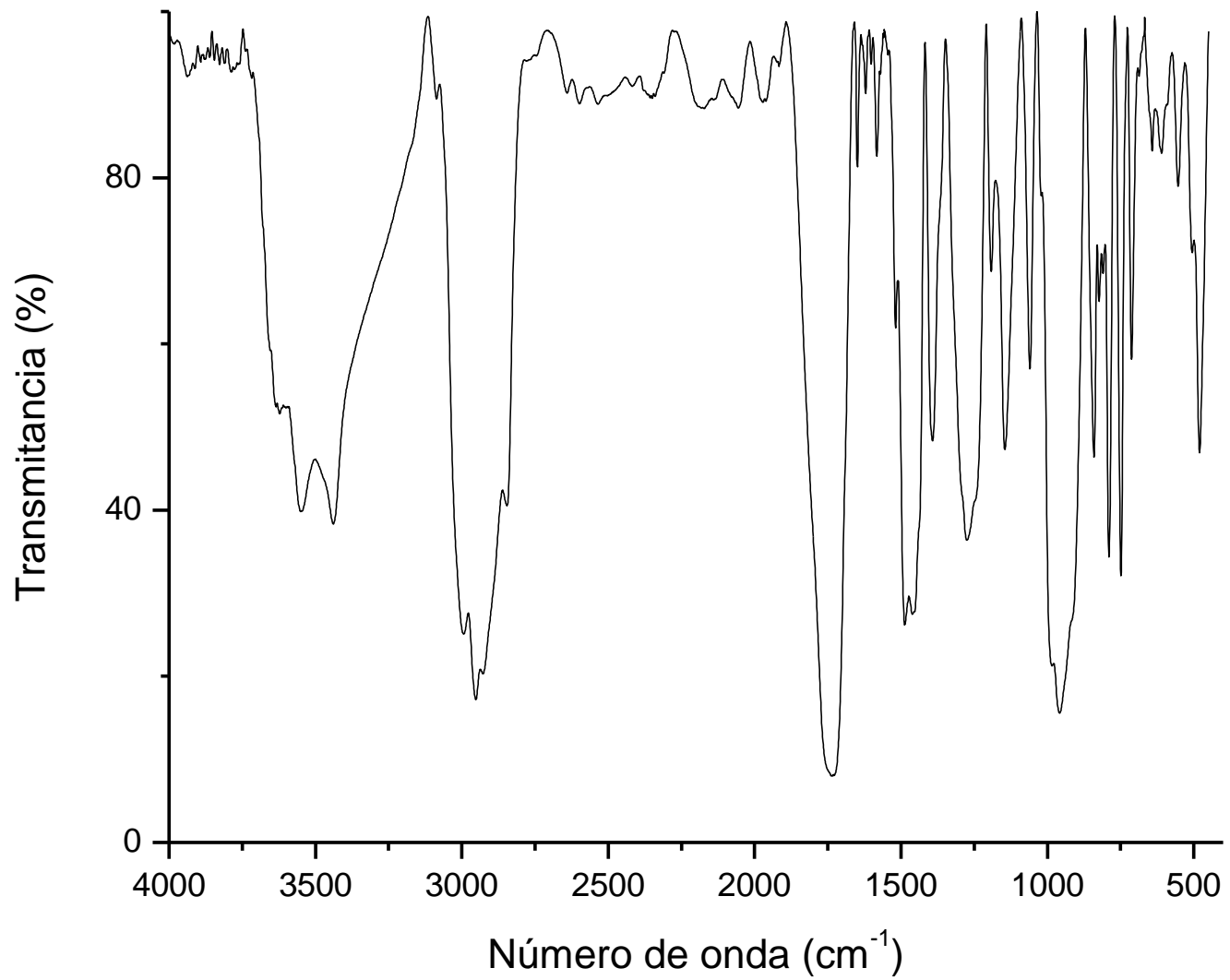


Figura 24. Espectro de IR del copolímero 80/20 de la relación poli(MMA-co-MB-1,4-AC)

## REFERENCIAS

1. **Seymour, R. B. y Carraher, C.** *Introducción a la química de los polímeros*. Barcelona, Reverté, 1995.
2. **Jenkins, A. D. y otros.** *Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)*. 12, Pure and Applied Chemistry, 1996, Vol. 68.
3. **Carey, F. A.** *Química Orgánica*. México, Mc Graw Hill, 2006.
4. **Cortés Hernández, M.** Tesis de Licenciatura, Síntesis y caracterización de polímeros vía radicales libres usando xantatos. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), 2006.
5. **Wade, L. G.** *Química Orgánica*. México, Pearson Educación, 2004.
6. **Fogler, S. H.** *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México, Pearson Educación, 2001.
7. **Billmeyer, F. W.** *Ciencia de los polímeros*. Barcelona, Reverté, 1975.
8. **Odian, G.G.** *Principles of polymerization*. USA, Wiley, 2004.
9. **Velasco, M. U.** *Los polímeros*. México, Limusa, 1980.
10. **Universidad Politécnica de Madrid.** Reacciones de polimerización. *Open Course Ware: Ingeniería Química*. [En línea] 23 de Marzo de 2010. [http://ocw.upm.es/ingenieria-quimica/quimica-de-combustibles-y-polimeros/Contenidos/Material\\_de\\_clase/qcyp-b5.pdf](http://ocw.upm.es/ingenieria-quimica/quimica-de-combustibles-y-polimeros/Contenidos/Material_de_clase/qcyp-b5.pdf).
11. **Martínez de las Marías, P.** *Química y física de los altos polímeros y materias plásticas*. Madrid, Alhambra, 1972.

12. **López Carrasquero, F.** *Fundamentos de Polímeros*. Venezuela, Universidad de Los Andes, 2004.
13. **Bilurbina, L, Bilurbina A. L. y Liesa, F.** *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*. España, Marcombo, 1990.
14. **Marvel, C. S.** *Introducción a la química orgánica de las macromoléculas de síntesis*. España, Reverté, 1962.
15. **Vela, C.V., Blanco, S. A., y Carbonell, J. L.** *Ciencia y tecnología de polímeros*. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, 2006.
16. **Besednjak, A.** *Materiales compuestos*. Barcelona, UPC, 2005.
17. **Shackelford, J. F.** *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Madrid, Pearson, 2005.
18. **Anusavice, K. J.** *Ciencia de los materiales dentales*. España, Elsevier, 2004.
19. **Conceicao, N.** *Odontología restauradora*. Brasil, Medica Panamericana, 2007.
20. **Antonucci, J. M. y otros.** *Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites*. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, 2005, Vol. 110.
21. **Riddick, J. A. y Bunger W.B.** *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry*. NewYork, Wiley Interscience, 1986.
22. **Coetsee, J.F.** *Recommended Methods of the Purification of Solvents and Test of Impurities*. Oxford, Pergamon Press, 1982.
23. **Chen, T. M. y Brauer, G. M.** *Solvent effects on bonding organo-silane to silica surfaces*. 12, Journal of Dental Research, 1982, Vols. Dec, 61.

24. *ISO 4049 Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials*. Suiza, Switzerland International Organization for Standardization, 2000.
25. **American Dental Association**. *Especificacion Number 27 Resin-Based Filling Materials*. ANSI/ADA, 1993.
26. **Kashiwagi, T., Inaba, A., Brown, J. E., Hatada, K., Kitayama, T., Masuda, E.** *Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates)*. 8, *Macromolecules*, 1986, Vol. 19.
27. **Ferriol, M., Gentilhomme, A., Cochez, M., Oget, N., Mieloszynski, J. L.** *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves*. 2, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, Vol. 79.
28. **Roylance, D.** *Mechanical Properties of Materials. Index of Courses Massachusetts Institute of Technology*. [En línea] 2008. <http://web.mit.edu/course/3/3.225/book.pdf>.
29. **Garg, N., Garg, A., Mittal, N.** *Textbook of Operative Dentistry*. India, Jaypee Brothers Medical Publishers, 2012.
30. **Hickel, R., Roulet, J.F., Bayne, S., Heintze, S.D., Mjor, I.A., Peters, M.** *Recommendations for conducting controlled clinical studies of dental restorative materials*. 1, *Clinical oral investigations*, 2007, Vol. 11.
31. **Ferracane, J.L.** *Materials in Dentistry: Principles and Applications*. Maryland, Lippincott Williams & Wilkins, 2001.
32. **Ferracane, J L.** *Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks*. 3, *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*, 2006, Vol. 22.

33. **Venz, S. y Dickens, B.** *NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites.* 10, Journal of biomedical materials research, 1991, Vol. 25.
34. **Arima, T., Murata, H. y Hamada, T.** *The effects of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base resin.* 7, Journal of oral rehabilitation, 1996, Vol. 23.
35. **Michelsen, V. B. y otros.** *Identification of organic eluates from polymer-based dental filling materials.* 3, European Journal of Oral Sciences, 2003, Vol. 111.
36. **Tanaka, K. y otros.** *Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible-light-cured dental composite resin when immersed in water.* 4, Journal of Oral Rehabilitation, 1991, Vol. 18.
37. **Barrón, E. U.** *Polímeros. Estructura, propiedades y aplicaciones.* México, Limusa, 1996.
38. **Beltrán Rico, M.** *Tecnología de polímeros.* España, UNE, 2012.