



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA SALUD

**“Preparación y valoración de resinas compuestas
para uso dental basadas en nuevas matrices
orgánicas”**

Tesis que para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS BIOMÉDICAS Y DE LA SALUD

Presenta:

C.D. CARLOS ENRIQUE CUEVAS SUÁREZ

Directora de Tesis

DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ

San Agustín Tlaxiaca Hgo. AGOSTO de 2012



Durante el desarrollo de estos estudios, se contó con una beca de manutención otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), número de beca 376771/247544.

Durante el periodo del 1° de marzo al 30 de abril del 2012 se realizó una estancia internacional de investigación en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, en Buenos Aires, Argentina, apoyada por Beca Mixta del CONACyT.

Éste trabajo de investigación se desarrolló dentro del Programa de Cooperación Internacional Bilateral CONACyT. Enero 2010-Diciembre 2012. México-Argentina J010.195. “Síntesis, Caracterización y Valoración de nuevos monómeros a base de aminoalcoholes y dioles para la formulación de resinas compuestas para uso dental”.



Ve entonces, Hay otros mundos además de este.

John "Jake" Chambers

[LTOI; SK]

DEDICATORIA

A mis padres:

JOSÉ RICARDO Y ANA LUCÍA

quienes me han apoyado toda la vida, me faltarían siglos para poder regresarles todo lo que han hecho ustedes por mí.

A mi hermana:

ANDREA

en quien encuentro un ejemplo de vida y una razón para seguirme superando.

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas a las cuales debo la posibilidad de ver concluida ésta etapa de mi formación, ya sea académicamente hablando o no, cada quien aportó su parte, y me acompañó de buena manera a lo largo del camino, razón por la cual, quiero agradecerles:

Al Dr. Eliezer Zamarripa Calderón, quién es la razón por la cual me encuentro haciendo esto; mucho de los anhelos y proyectos que tengo ahora en el ámbito profesional se deben a que usted me enseñó que la odontología va mucho más allá de únicamente ver dientes.

A la Dra. Ana María Herrera González, quien fue mi guía en la mayor parte del camino durante estos últimos dos años, sin su ayuda esto se me habría hecho aún más difícil. Gracias por compartir su amplio conocimiento en el que bien dicen “maravilloso mundo de los polímeros”, nunca voy a olvidar los consejos que recibí de su parte.

Al Dr. Jesús García Serrano, codirector de tesis, quien aportó con mucho de sus conocimientos para la elaboración de éste trabajo, y en quien veo un ejemplo muy claro de lo que es realmente ser un investigador.

A las Doctoras Norma Beatriz D’Accorso, Miriam Martins y Mirta Fascio, del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Buenos Aires, Argentina, por la ayuda brindada durante mi estancia en su laboratorio.

A mis compañeros del Laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la UAEH, con quienes conviví los últimos dos años: Toño, Armando, Isa y Normis. Ahora puedo considerarlos muy buenos amigos, nunca voy a olvidar los buenos ratos que me hicieron pasar, sin ustedes, ésta aventura no hubiera resultado tan divertida.

A Melissa, Romina, Hernán, Sebastián, Verónica y Natalia, estudiantes del Laboratorio de Polímeros del Departamento de Química Orgánica de la UBA, Argentina.

A la Dra. Andrea Kaplan, titular de la cátedra de Materiales Dentales de la Facultad de Odontología de la UBA, Argentina, por permitirme utilizar el equipo y las instalaciones del laboratorio que dirige.

A los alumnos de la asignatura de Materiales Dentales del Área Académica de Odontología de la UAEH, a quienes tuve la oportunidad de enseñarles un poco acerca de ésta ciencia durante la duración de mi Maestría.

No puedo dejar de mencionar a aquellos amigos que con el paso del tiempo se han vuelto mis hermanos: Milton, Iván, Diego, Luz, Miriam, Hugo, Alberto, Dulce, Samuel, Isabel, Elvira, Noé y Armando; discúlpenme por haberme perdido durante dos años. Espero seguir compartiendo con ustedes el resto de ésta vida.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Los resultados parciales de esta tesis han sido presentados en:

1. A. M. Herrera-González, J. García-Serrano, C. Cuevas-Suárez, M. A. Ramírez, Norma D'Accorso, M. L. Fascio and E. Zamarripa. "Synthesis and characterization of bis-methacrylate monomers for use in Dental Resin Composites". Polymer and Polymer-Based Nanocomposites Materials Symposium at the XX International Materials Research Congress. Cancún, México. 14 al 19 de agosto de 2011.
2. Cuevas-Suárez C. E., Herrera-González A., García-Serrano J., D'Accorso, N., Fascio, M., Zamarripa-Calderón E. y Méndez-Bautista T. "Síntesis y polimerización de monómeros bimetacrílicos para uso en restauraciones dentales directas." 4º Encuentro del Cuerpo Académico de Materiales. Pachuca, Hidalgo, México. 7 al 9 de diciembre de 2011.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABLAS	xvii
ABREVIATURAS	xviii
RESUMEN	
ABSTRACT	
I INTRODUCCIÓN	22
<i>1.1 Polímeros</i>	22
<i>1.1.1 Concepto</i>	22
<i>1.1.2 Clasificación</i>	23
<i>1.1.3 Relación estructura-propiedades</i>	24
<i>1.2 Síntesis de Polímeros</i>	26
<i>1.2.1 Polimerización por etapas</i>	26
<i>1.2.2 Polimerización por adición</i>	28
<i>1.2.3 Polimerización por apertura de anillos</i>	32
<i>1.3 Técnicas de polimerización</i>	33
<i>1.3.1 Polimerización en masa</i>	33
<i>1.3.2 Polimerización en suspensión</i>	33
<i>1.3.3 Polimerización en emulsión</i>	34
<i>1.3.4 Polimerización en solución</i>	34

1.4	<i>Materiales Compuestos</i>	34
1.4.1	<i>Definición</i>	34
1.4.2	<i>Clasificación</i>	38
1.5	<i>Resinas Compuestas para uso dental: estado del arte.</i>	39
1.5.1	<i>Generalidades y aplicaciones clínicas</i>	39
1.5.2	<i>Composición</i>	40
1.5.2.1	<i>Matriz Orgánica</i>	40
1.5.2.2	<i>Relleno Inorgánico</i>	41
1.5.2.3	<i>Agente de acoplamiento</i>	42
1.5.2.4	<i>Sistema Iniciador-acelerador</i>	45
1.5.3	<i>Clasificación</i>	45
1.5.4	<i>Propiedades</i>	49
1.5.4.1	<i>Tiempos de trabajo y polimerización</i>	49
1.5.4.2	<i>Contracción por polimerización y estrés asociado a ésta</i>	50
1.5.4.3	<i>Propiedades Térmicas</i>	51
1.5.4.4	<i>Sorción acuosa y solubilidad</i>	52
1.5.4.5	<i>Propiedades mecánicas</i>	52
II	ANTECEDENTES	54
2.1	<i>Modificación de la matriz orgánica en resinas compuestas para uso dental.</i>	54
III	JUSTIFICACIÓN	60
IV	HIPOTESIS	62
V	OBJETIVOS	63
5.1	<i>Objetivo General</i>	63
5.2	<i>Objetivos Específicos</i>	63
VI	MATERIAL Y MÉTODO	64
6.1	<i>Equipo</i>	64

6.2	<i>Reactivos y Disolventes</i>	65
6.3	<i>Síntesis de los monómeros</i>	67
6.3.1	<i>Síntesis del monómero MB-4,4-OH</i>	67
6.3.2	<i>Síntesis del monómero MB-Fen-OH</i>	70
6.3.3	<i>Síntesis del monómero MB-1,4-OH</i>	73
6.3.4	<i>Síntesis del monómero MB-Cis-OH</i>	76
6.3.5	<i>Síntesis del monómero MB-1,7-OH</i>	79
6.4	<i>Síntesis de los polímeros.</i>	82
6.4.1	<i>Síntesis del poli(MB-Cis-OH-co-MB-4,4-OH,) poli(MB-1,7-OH) y poli(MB-1,4-OH)</i>	82
6.5	<i>Preparación y valoración de los materiales compuestos</i>	83
6.5.1	<i>Silanización del relleno inorgánico</i>	83
6.5.2	<i>Preparación de los materiales compuestos</i>	84
6.5.3	<i>Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión</i>	85
6.5.4	<i>Valoración del grado de conversión</i>	87
VII	RESULTADOS	89
7.1	<i>Síntesis de los monómeros</i>	89
7.1.1	<i>Caracterización del compuesto BE-4,4-OH</i>	90
7.1.1.1	<i>Propiedades físicas</i>	90
7.1.1.2	<i>Análisis Elemental</i>	90
7.1.1.3	<i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	90
7.1.1.4	<i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	91
7.1.2	<i>Caracterización del compuesto MB-4,4-OH</i>	93
7.1.2.1	<i>Propiedades físicas</i>	93
7.1.2.2	<i>Análisis Elemental</i>	94
7.1.2.3	<i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	94
7.1.2.4	<i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	95
7.1.3	<i>Caracterización del compuesto BE-Fen-OH</i>	98
7.1.3.1	<i>Propiedades físicas</i>	98

7.1.3.2 <i>Análisis Elemental</i>	99
7.1.3.3 <i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	99
7.1.3.4 <i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	100
7.1.4 <i>Caracterización del compuesto MB-Fen-OH</i>	102
7.1.4.1 <i>Propiedades físicas</i>	102
7.1.4.2 <i>Análisis Elemental</i>	102
7.1.4.3 <i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	103
7.1.4.4 <i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	104
7.1.5 <i>Caracterización del compuesto BE-1,4-OH</i>	107
7.1.5.1 <i>Propiedades físicas</i>	107
7.1.5.2 <i>Análisis Elemental</i>	108
7.1.5.3 <i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	108
7.1.5.4 <i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	109
7.1.6 <i>Caracterización del compuesto MB-1,4-OH</i>	111
7.1.6.1 <i>Propiedades físicas</i>	111
7.1.6.2 <i>Análisis Elemental</i>	111
7.1.6.3 <i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	112
7.1.6.4 <i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	113
7.1.7 <i>Caracterización del compuesto BE-Cis-OH</i>	115
7.1.7.1 <i>Propiedades físicas</i>	116
7.1.7.2 <i>Análisis Elemental</i>	116
7.1.7.3 <i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	116
7.1.7.4 <i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	117
7.1.8 <i>Caracterización del compuesto MB-Cis-OH</i>	119
7.1.8.1 <i>Propiedades físicas</i>	119
7.1.8.2 <i>Análisis Elemental</i>	119
7.1.8.3 <i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	120
7.1.8.4 <i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	121
7.1.9 <i>Caracterización del compuesto BE-1,7-OH</i>	123
7.1.9.1 <i>Propiedades físicas</i>	123
7.1.9.2 <i>Análisis Elemental</i>	124

7.1.9.3	<i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	124
7.1.9.4	<i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	125
7.1.10	<i>Caracterización del compuesto MB-1,7-OH</i>	
7.1.10.1	<i>Propiedades físicas</i>	127
7.1.10.2	<i>Análisis Elemental</i>	127
7.1.10.3	<i>Análisis por espectroscopía infrarroja</i>	128
7.1.10.4	<i>Análisis por espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C</i>	129
7.2	<i>Síntesis de los polímeros</i>	132
7.3	<i>Caracterización del material de relleno</i>	133
7.3.1	<i>Caracterización por FTIR</i>	133
7.3.2	<i>Caracterización por SEM y TEM</i>	134
7.4	<i>Preparación de los materiales compuestos</i>	137
7.5	<i>Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión</i>	138
7.6	<i>Valoración del grado de conversión</i>	143
VIII	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	147
8.1	<i>Síntesis de los monómeros</i>	147
8.2	<i>Síntesis de los polímeros</i>	148
8.3	<i>Caracterización del material de relleno</i>	150
8.4	<i>Preparación de los materiales compuestos</i>	153
8.5	<i>Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión</i>	154
8.6	<i>Valoración del grado de conversión</i>	157
IX.	CONCLUSIONES	160
X.	RECOMENDACIONES	162
XI.	BIBLIOGRAFÍA	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura de un polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c)	24
Figura 2 Relación entre el peso molecular de un polímero y sus propiedades mecánicas	25
Figura 3 Polimerización por etapas	27
Figura 4 Reacción de descomposición del Peróxido de Benzoilo	29
Figura 5 Proceso de formación del macrorradical durante la iniciación de la polimerización por adición.	30
Figura 6 Propagación en la polimerización por condensación	31
Figura 7 Terminación por combinación	32
Figura 8 Terminación por transferencia de cadena	32
Figura 9 Esquema general para una polimerización por apertura de anillos	33
Figura 10 Propiedades de los Materiales Compuestos	35
Figura 11 Representación general de un material compuesto	35
Figura 12 Variación de la dureza, contracción y coeficiente de expansión térmica dependiendo del contenido de relleno en resinas acrílicas	37
Figura 13 Monómeros que componen la matriz orgánica de resinas compuestas para uso dental	41
Figura 14 Molécula de Silano	43
Figura 15 Silanización del material de relleno	43
Figura 16 Imágenes de SEM de partículas de relleno sin silanizar (izquierda) y unas partículas de relleno silanizadas adheridas correctamente a la matriz orgánica (derecha).	44
Figura 17 Partícula de macrorelleno	46
Figura 18 Cráter formado por el desprendimiento de una partícula de macrorrelleno	47
Figura 19 Traslucidez de una resina de nanorelleno comparada con una híbrida y una de microrelleno	48
Figura 20 Formación de Nanoclusters	48
Figura 21 Representación de la disminución de volumen de una resina compuesta al polimerizar.	50
Figura 22 Problemas asociados a la contracción por polimerización	51

Figura 23 Análogos del Bis-GMA con capacidad liberadora de Flúor	58
Figura 24 Ruta Sintética de dos pasos para el monómero MB-4,4-OH	67
Figura 25 Carbonos y Protones del compuesto BE-4,4-OH	68
Figura 26 Ruta Sintética alternativa para el compuesto MB-4,4-OH	69
Figura 27 Carbonos y Protones del compuesto MB-4,4-OH	70
Figura 28 Ruta de síntesis para el Monómero MB-Fen-OH	71
Figura 29 Carbonos y Protones del compuesto BE-Fen-OH	72
Figura 30 Carbonos y Protones del compuesto MB-Fen-OH	73
Figura 31 Ruta de síntesis para el Monómero MB-1,4-OH	74
Figura 32 Carbonos y Protones del compuesto BE-1,4-OH	75
Figura 33 Carbonos y Protones del compuesto MB-1,4-OH	76
Figura 34 Ruta Sintética del Monómero MB-Cis-OH	77
Figura 35 Carbonos y Protones del compuesto BE-Cis-OH	78
Figura 36 Carbonos y Protones del compuesto MB-Cis-OH	79
Figura 37 Ruta de síntesis para el Monómero MB-1,7-OH	80
Figura 38 Carbonos y Protones del compuesto BE-1,7-OH	80
Figura 39 Carbonos y Protones del compuesto MB-1,7-OH	81
Figura 40 Fabricación de los Materiales Compuestos	84
Figura 41 Ensayo de Flexión de tres puntos	86
Figura 42 Estructura de los monómeros bimetacrílicos sintetizados	89
Figura 43 Espectro infrarrojo del compuesto <i>BE-4,4-OH</i>	91
Figura 44 Espectro de RMN ¹ H del compuesto <i>BE-4,4-OH</i>	92
Figura 45 Espectro de RMN ¹³ C del compuesto <i>BE-4,4-OH</i>	93
Figura 46 Espectro infrarrojo del compuesto <i>MB-4,4-OH</i>	95
Figura 47 Espectro de RMN ¹ H del compuesto <i>MB-4,4-OH</i>	96
Figura 48 Espectro de RMN ¹³ C del compuesto <i>MB-4,4-OH</i>	97
Figura 49 Comparación de los espectros de IR para la materia prima, compuesto intermediario y monómero bifuncional a partir del 4,4-bifenol	98
Figura 50 Espectro infrarrojo del compuesto <i>BE-Fen-OH</i>	100
Figura 51 Espectro de RMN ¹ H del compuesto <i>BE-Fen-OH</i>	101
Figura 52 Espectro de RMN ¹³ C del compuesto <i>BE-Fen-OH</i>	102

Figura 53 Espectro infrarrojo del compuesto <i>MB-Fen-OH</i>	104
Figura 54 Espectro de RMN ^1H del compuesto <i>MB-Fen-OH</i>	105
Figura 55 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto <i>MB-Fen-OH</i>	106
Figura 56 Comparación de los espectros de RMN ^1H para la materia prima, compuesto intermediario y monómero bifuncional a partir del 1,4-benzenodimetanol.	107
Figura 57 Espectro infrarrojo del compuesto <i>BE-1,4-OH</i>	109
Figura 58 Espectro de RMN ^1H del compuesto <i>BE-1,4-OH</i>	110
Figura 59 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto <i>BE-1,4-OH</i>	111
Figura 60 Espectro infrarrojo del compuesto <i>MB-1,4-OH</i>	113
Figura 61 Espectro de RMN ^1H del compuesto <i>MB-1,4-OH</i>	114
Figura 62 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto <i>MB-1,4-OH</i>	115
Figura 63 Espectro infrarrojo del compuesto <i>BE-Cis-OH</i>	117
Figura 64 Espectro de RMN ^1H del compuesto <i>BE-Cis-OH</i>	118
Figura 65 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto <i>BE-Cis-OH</i>	119
Figura 66 Espectro infrarrojo del compuesto <i>MB-Cis-OH</i>	121
Figura 67 Espectro de RMN ^1H del compuesto <i>MB-Cis-OH</i>	122
Figura 68 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto <i>MB-Cis-OH</i>	123
Figura 69 Espectro infrarrojo del compuesto <i>BE-1,7-OH</i>	125
Figura 70 Espectro de RMN ^1H del compuesto <i>BE-1,7-OH</i>	126
Figura 71 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto <i>BE-1,7-OH</i>	127
Figura 72 Espectro infrarrojo del compuesto <i>MB-1,7-OH</i>	129
Figura 73 Espectro de RMN ^1H del compuesto <i>MB-1,7-OH</i>	130
Figura 74 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto <i>MB-1,7-OH</i>	131
Figura 75 Porcentaje de gel formado por los polímeros	132
Figura 76 Espectro de IR-FT de las partículas nanométricas de óxido de silicio antes y después del procedimiento de silanización.	134
Figura 77 Imágenes de SEM del óxido de silicio sin silanizar a 100 μm (izquierda) y 10 μm (derecha)	135
Figura 78 Imágenes de SEM del óxido de silicio después del proceso de silanización a 100 μm (izquierda) y 10 μm (derecha)	135

Figura 79 Imágenes de TEM del óxido de silicio antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de silanización	136
Figura 80 Espectro de FTIR del material M5 antes y después de polimerizar	143
Figura 81 Espectro de FTIR del material M6 antes y después de polimerizar	143
Figura 82 Espectro de FTIR del material M7 antes y después de polimerizar	144
Figura 83 Espectro de FTIR del material M8 antes y después de polimerizar	144
Figura 84 Representación de la silanización de una nanopartícula de óxido de silicio	152
Figura 85 Probeta del Material M4	156
Figura 86 Propuesta de reacción de eterificación para el MB-4,4-OH	162
Figura 87 Reacción de esterificación entre el diol y el ácido metacrílico	163
Figura 88 Formación de enlaces entre el agua y TEGDMA	164

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación de las Resinas Compuestas	46
Tabla 2 Principales propiedades mecánicas de las resinas compuestas	53
Tabla 3 Monómeros experimentales con baja contracción de polimerización	56
Tabla 4 Disolventes utilizados	65
Tabla 5 Lista de Reactivos utilizados	66
Tabla 6 Análisis Elemental para el compuesto BE-4,4-OH	90
Tabla 7 Análisis Elemental para el compuesto MB-4,4-OH	94
Tabla 8 Análisis Elemental para el compuesto BE-Fen-OH	99
Tabla 9 Análisis Elemental para el compuesto MB-Fen-OH	103
Tabla 10 Análisis Elemental para el compuesto BE-1,4-OH	108
Tabla 11 Análisis Elemental para el compuesto MB-1,4-OH	111
Tabla 12 Análisis Elemental para el compuesto BE-Cis-OH	116
Tabla 13 Análisis Elemental para el compuesto MB-Cis-OH	120
Tabla 14 Análisis Elemental para el compuesto BE-1,7-OH	124
Tabla 15 Análisis Elemental para el compuesto MB-1,7-OH	128
Tabla 16 Porcentaje de gel formado por los polímero sintetizados	132
Tabla 17 Composición de los materiales compuestos	137
Tabla 18 Media aritmética y desviación estándar para los valores de resistencia flexural de los materiales compuestos	138
Tabla 19 Media aritmética y desviación estándar para los valores de módulo de flexión de los materiales compuestos	138
Tabla 20 Análisis de varianza para la resistencia flexural de los materiales M1, M2, M3, M4 y M5	139
Tabla 21 Análisis de varianza para el módulo de flexión de los materiales M1, M2, M3, M4 y M5	139
Tabla 22 Cuadro de subconjuntos homogéneos para la resistencia flexural de los materiales M1, M2, M3, M4 y M5.	140
Tabla 23 Cuadro de subconjuntos homogéneos para el módulo de flexión de los materiales M1, M2, M3, M4 y M5	140

Tabla 24 Análisis de Varianza para la resistencia flexural de los materiales M5, M6, M7 y M8	141
Tabla 25 Análisis de Varianza para el módulo de flexión de los materiales M5, M6, M7 y M8	141
Tabla 26 Cuadro de subconjuntos homogéneos para la resistencia flexural de los materiales M5, M6, M7 y M8	142
Tabla 27 Cuadro de subconjuntos homogéneos para el módulo de flexión de los materiales M5, M6, M7 y M8	142
Tabla 28 Media aritmética y desviación estándar de los valores de grado de conversión de los materiales compuestos	145
Tabla 29 Análisis de varianza para el grado de conversión de los materiales M5, M6, M7 y M8.	145
Tabla 30 Cuadro de subconjuntos homogéneos para el grado de conversión de los materiales M5, M6, M7 y M8.	146

ABREVIATURAS

°C	Grados Celsius
BE-1,4-OH	<i>Biepóxido del 1,4-butanodiol.</i>
BE-1,7-OH	<i>Biepóxido del 1,7-heptanodiol.</i>
BE-4,4-OH	<i>Biepóxido del 4,4-bifenol.</i>
BE-Cis-OH	<i>Biepóxido del Cis-1,2-butano-4-diol</i>
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CQ	Canforquinona
d	Señal doble
E4DMAB	Etil 4-dimetilaminobenzoato
g	Gramos
HQ	Hidroquinona
Hz	Hertz
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LED	Light Emission Diode
m	Señal múltiple
MB-1,4-OH	<i>Monómero Bifuncional del 1,4-butanodiol</i>
MB-1,7-OH	<i>Monómero Bifuncional del 1,7-heptanodiol</i>
MB-4,4-OH	<i>Monómero Bifuncional del 4,4-bifenol</i>
MB-Cis-OH	<i>Monómero Bifuncional del Cis-1,2-butano-4-diol</i>
mL	Mililitros
nm	Nanómetros
ppm	Partes por millón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética de Carbono-13
RMN ¹ H	Resonancia Magnética de Hidrógeno-1
s	Señal simple
t	Señal triple

TGA	Análisis Termogravimétrico
δ	Desplazamiento químico de RMN; vibración de torsión de IR
ν	Vibración de estiramiento de IR
δ	Vibración de torsión de IR
Ar	Protones aromáticos
pf	Punto de fusión
pe	Punto de ebullición
mmol	Milimoles
Bis-GMA	Bisfenol A Glicidil metacrilato
TEGDMA	Trietilenglicoldimetacrilato

RESUMEN

Las resinas compuestas son materiales que se utilizan en una gran variedad de aplicaciones en odontología. Éstos materiales comprenden una combinación de varios monómeros bimetacrílicos, materiales de relleno y un sistema fotoiniciador. Desde su aparición, los materiales de éste tipo han mejorado significativamente sus propiedades físicas, mecánicas y de biocompatibilidad. A pesar de esto avances, hoy en día las resinas compuestas tienen limitaciones en su aplicación clínica; problemas como la decoloración, la abrasión y la contracción por polimerización aún persisten. Los mejores avances observados en su formulación, se centran en el desarrollo de nuevos materiales de relleno inorgánico, dejando a la matriz orgánica sin cambios. Una de las alternativas que se tienen para contrarrestar los problemas que presentan las resinas compuestas es la de sustituir a los monómeros que forman la matriz orgánica por otros que, por sus características, representen alguna ventaja con respecto a los actuales. En éste trabajo, se prepararon siete resinas dentales basadas en nuevas matrices orgánica a partir de nuevos monómeros bimetacrílicos: MB-Fen-OH, MB-Cis-OH, MB-1,4-OH y MB-1,7-OH. Los nuevos monómeros bimetacrílicos fueron caracterizados por RMN ^1H y ^{13}C , FTIR y Análisis elemental. Los monómeros mostraron un alto porcentaje de entrecruzamiento, por encima del 65%, en tiempos cortos de exposición a la luz LED emitida por un equipo de fotopolimerización, usando como sistema iniciador al sistema canforquinona-E4DMAB . Se elaboraron siete resinas dentales utilizando como material de relleno partículas de tamaño nanométrico silanizadas de óxido de silicio. La silanización fue corroborada mediante IR-FT, TEM y SEM. Fueron evaluadas la resistencia flexural y el módulo de flexión para cada uno de ellos. Las resinas dentales evaluadas presentan propiedades flexurales similares a las de las resinas dentales basadas en el par BisGMA/TEGDMA utilizado como control. La resina compuesta que contienen al monómero MB-Fen-OH, presenta propiedades significativamente mayores a las presentadas por la resina control. Estas características hacen que los nuevos monómeros sintetizados en éste trabajo sean potencialmente útiles para el desarrollo de nuevas matrices orgánicas.

ABSTRACT

Resin based composite materials are used for a variety of applications in dentistry. The currently used commercial restorative resins contain a mixture of various bismethacrylates, glass or silicon dioxide fillers and a photoinitiator system. Since their advent, physical, mechanical and biocompatibility characteristics have been improved significantly; however material discoloration, poor wear resistance and polymerization shrinkage are issues that still persists, and limit its clinical application in some cases. Since their advent, formulation changes have only focused on the inorganic filler, leaving the organic matrix without changes. In order to reduce these issues, one of the alternatives consists in the synthesis of new monomers which could lead to better properties. In this work, nine dental composites were prepared using new bis-methacrylic monomers: MB-Fen-OH, MB-Cis-OH, MB-1,4-OH and MB-1,7-OH as part of the organic matrix. New monomers were characterized by ^1H and ^{13}C NRM, IR-FT and Elemental Analysis. The monomers showed high crosslinking tendencies, over 65%, in adequate times to light LED irradiation, using an initiation system was based in the pair camphorquinone/4EDMAB. Flexural strength and elastic modulus of the dental composite composed of 40 wt% silanized inorganic fillers and resin matrices containing new monomer were explored. Silanization of inorganic filler was characterized by FT-IR, SEM and TEM. Dental resin composites formulated using these monomers exhibit mechanical properties comparable to those of Bis-GMA composite resin. The composite formulated with the MB-Fen-OH monomer exhibit better flexural properties than BisGMA control. Novel bis-methacrylate synthesized in this work are potentially useful in the development of new polymer matrices for resin based dental composites owing to a high degree of conversion and good mechanical properties.

I INTRODUCCIÓN

1.1 Polímeros

1.1.1 Concepto

Un polímero puede definirse como una molécula de relativamente alto peso molecular, y cuya estructura se compone básicamente de la repetición de unidades monoméricas derivadas de moléculas de relativamente bajo peso molecular. La IUPAC considera que una molécula puede considerarse como de alto peso molecular, cuando la adición o remoción de algunas de las unidades que la componen no tiene efecto alguno sobre las propiedades de la misma (1).

Las moléculas que al combinarse entre sí forman a un polímero reciben el nombre de monómeros, y la reacción por la cual lo hacen se denomina polimerización, y puede haber, en la estructura de un polímero, cientos, miles o cientos de miles de uno o varios tipos de monómeros unidos entre sí (2).

Se considera que el peso molecular de un polímero por adición, es igual al peso molecular de los monómeros que lo conforman multiplicado por el número de monómeros que estén presentes en la estructura de la macromolécula (3-6). Mientras más grande sea el peso molecular de un polímero, mayor será su grado de polimerización, este término puede definirse como el número total de monómeros que están formando la estructura del polímero (1).

Los polímeros juegan un papel muy importante en muchas áreas de la odontología. Sus propiedades les permiten utilizarse en una amplia variedad de situaciones clínicas: los materiales de impresión más utilizados, son polímeros; una matriz polimérica unida a un material de relleno cerámico es el material más utilizado en la restauración de dientes anteriores; otras aplicaciones incluyen dientes para dentaduras, selladores de fosetas y fisuras, dientes provisionales y materiales de obturación endodóntica (5, 7).

1.1.2 Clasificación

Numerosas clasificaciones para los polímeros se encuentran reportadas en la literatura (3, 4, 8). Una de ellas es por su estructura molecular. Según su estructura, los polímeros pueden ser (4):

- Lineales
- Ramificados
- Entrecruzados

La estructura espacial de éstos tipos de polímeros se encuentra ilustrada en la Figura 1. Los polímeros lineales, son aquellas macromoléculas cuya estructura se compone de la repetición múltiple, en una secuencia lineal, de un número de unidades monoméricas de bajo peso molecular (1). Estas largas cadenas generalmente tienen la característica de ser flexibles, solubles y termoplásticos (9).

Los polímeros ramificados son aquellos en los que existen ramificaciones o ramas laterales de monómeros unidas a la cadena principal a través de los denominados puntos de ramificación. Existen varios tipos de polímeros ramificados, las diferencias se basan básicamente en que existen polímeros con ramificaciones cortas y largas, o bien, ramificaciones que salen de otras ramificaciones, dándole una forma dendrítica a la estructura polimérica final (1, 2, 8).

Un polímero entrecruzado se forma cuando las moléculas y cadenas poliméricas que lo forman se encuentran unidas una con otra en puntos diferentes a su terminación, formando estructuras con enlaces cruzados o reticulares, asemejando a una red tridimensional(2, 4). La característica de éste tipo de polímeros es que las cadenas lineales adyacentes se unen en varias posiciones mediante enlaces covalentes (9).

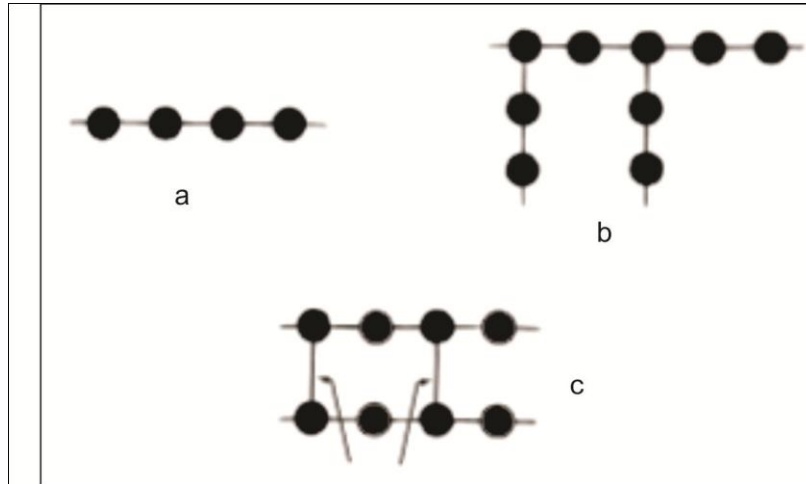


Figura 1 Estructura de un polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c)

1.1.3 Relación Estructura-Propiedades

Todos los polímeros constan de varias cadenas muy largas de moléculas unidas entre sí mediante enlaces covalentes. Las cadenas se encuentran unidas entre sí mediante enlaces secundarios como las fuerzas de Van der Waals o las interacciones puentes de hidrógeno, así mismo, las diferentes cadenas pueden entrecruzarse mediante la formación de enlaces primarios (10).

Esta razón puede explicar por qué las propiedades finales de un polímero, como la dureza, la resistencia al desgarro, la resistencia química, la respuesta biológica, apariencia y flexibilidad, no sólo están relacionadas con la naturaleza química del mismo (3), sino también con el grado de polimerización y peso molecular, así como con el número de ramificaciones, el grado de entrecruzamiento y el tipo de fuerzas secundarias que posea el polímero (2, 5).

En general, podemos enumerar a los siguientes factores como aquellos que controlan la estructura, y por lo tanto, las propiedades de un polímero (11):

- La estructura molecular de los monómeros.
- El peso molecular y la longitud de la cadena.
- El número de ramificaciones.

- El grado de entrecruzamiento.
- La presencia de plastificantes o rellenos.

La estructura molecular es el factor que posee más influencia en las propiedades de un polímero (2-4, 11). Por citar un ejemplo, aquellos polímeros que contengan grupos fenilo en la cadena principal, serán más rígidos que aquellos que contengan únicamente enlaces carbono-carbono lineales (11). De igual forma, cadenas principales que tengan enlaces carbono-oxígeno o carbono-azufre, serán mucho más flexibles debido al efecto que tienen éstos dos últimos elementos para que la cadena principal pueda rotar y tener mayor flexibilidad (2, 10).

El peso molecular y la distribución de cadenas en un polímero también tienen un efecto muy importante en la rigidez del material, esto se debe a que esta propiedad se debe principalmente al orden que tengan las cadenas. A medida que aumenta el grado de polimerización, el tamaño de la molécula se vuelve más grande, disminuyendo su movilidad. La movilidad en la cadena de un polímero está directamente relacionada con sus propiedades (10). En general, cadenas muy grandes, con alto grado de polimerización y un peso molecular elevado, resultan en el incremento de la resistencia, dureza y fragilidad (5). En la Figura 2, se puede observar una relación directamente proporcional entre el peso molecular de un polímero y sus propiedades mecánicas.

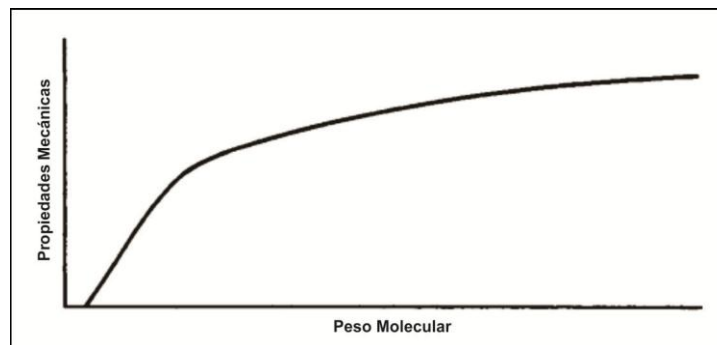


Figura 2 Relación entre el peso molecular de un polímero y sus propiedades mecánicas

Es muy importante que todas las cadenas que forman a un polímero sean de la misma longitud, ya que cadenas más cortas pueden actuar como plastificantes, disminuyendo la rigidez (10). Cuando moléculas pequeñas se encuentran rodeando a moléculas más grandes, éstas últimas pueden moverse más fácilmente, afectando las propiedades del polímero resultante (5).

Otras propiedades de los polímeros también se ven afectadas por su estructura espacial; en aquellos polímeros lineales o ramificados, las diferentes cadenas que lo conforman se encuentran unidas entre sí mediante uniones físicas relativamente débiles. Al calentarse, éstos enlaces se rompen y la habilidad de las cadenas para deslizarse unas con otras resulta en un material que puede ablandarse, característica que se denomina termoplasticidad (5).

Por otro lado, el entrecruzamiento de un polímero resulta en la formación de una estructura en forma de red, en la que las cadenas se encuentran unidas entre sí por uniones covalentes. Dichas uniones requieren mucha energía para romperse, por lo que estos polímeros no tienen la propiedad de reblandecer ante la aplicación de calor, característica que los hace denominarse termofijos. Además, los polímeros termofijos no son solubles y muchos de ellos presentan buena estabilidad térmica y mecánica (5).

1.2 Síntesis de Polímeros

La polimerización de monómeros puede llevarse a cabo por diferentes mecanismos de reacción, por adición y por pasos o etapas (2-4, 7, 8, 12). Algunos ejemplos de la polimerización por etapas y por adición son la polimerización por condensación y la polimerización por apertura de anillos, respectivamente, ambas utilizadas para la fabricación y uso de materiales dentales (12).

1.2.1 Polimerización por etapas.

Este tipo de polimerización es también llamada polimerización por condensación (7). La polimerización por etapas implica la reacción entre dos moléculas con al menos dos centros reactivos, obteniéndose dímeros, trímeros, tetrameros, etc. hasta obtener polímeros,

generalmente acompañados con la producción de moléculas de bajo peso molecular, éstas moléculas pueden ser agua, alcohol, ácido o amoníaco (2-4, 7, 11).

Para que una polimerización por etapas pueda ocurrir, los monómeros participantes deben tener al menos dos centros reactivos entre sí, ésta característica permite que todas las polimerizaciones por etapas se dividan en dos grupos, dependiendo del tipo de monómero empleado (2, 11):

- Polimerizaciones que involucren dos monómeros bi o polifuncionales, cada uno de los cuales posee sólo un tipo de grupo funcional.
- Polimerizaciones que involucren a un solo tipo de monómero, el cual posee dos grupos funcionales diferentes en su estructura.

Estas dos reacciones por etapas, pueden ser representadas de manera general en la Figura 3.

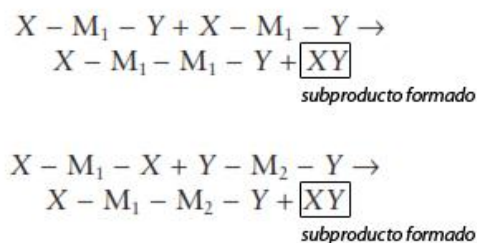


Figura 3 Polimerización por etapas

Si se utilizan moléculas que tengan tres o más centros reactivos, se pueden obtener uniones en varias direcciones del espacio y lograr polímeros de cadenas cruzadas (polímeros entrecruzados o redes tridimensionales (12).

La formación de polímeros por éste mecanismo es relativamente lenta, ya que la reacción sucede paso a paso, es decir: primero se unen dos monómeros para formar un dímero, luego un trímero, después un tetrámero y así sucesivamente. Así mismo, en algunos casos el proceso de polimerización tiende a detenerse antes de que la cadena alcance un tamaño muy grande, esto debido a que mientras crece la cadena, esta tiene

menos movimiento, y su capacidad de encontrar más monómeros con los cuales reaccionar, se reduce (2, 7).

Algunos ejemplos de materiales para uso dental que endurecen por la vía de la polimerización por etapas incluyen a materiales de impresión como los silicones por condensación y los polisulfuros (5).

1.2.2 Polimerización por adición.

Este tipo de polimerización se diferencia de la polimerización por etapas por el hecho de que desde el inicio de la reacción se obtienen altos pesos moleculares y no se forman ningún tipo de subproductos. Además, la macromolécula formada y el monómero tienen la misma fórmula empírica, repitiéndose la estructura del monómero a lo largo de la cadena polimérica (2-4, 12).

La polimerización por adición se da en aquellas moléculas insaturadas, es decir, moléculas con dobles enlaces, ya sea entre átomos de carbono o dobles uniones que involucren otros átomos distintos de carbono (7, 12).

La polimerización por adición se lleva a cabo en tres etapas diferentes (2-5, 11, 12):

1 Iniciación:

La reacción de iniciación consta de dos reacciones, la primera es la formación de radicales primarios a partir de un iniciador, y la segunda reacción involucra la reacción del radical primario con el monómero, produciendo el macrorradical. Esto se logra poniendo en contacto a las moléculas de monómeros con radicales libres (12). Los radicales libres son especies que poseen un electrón libre o desapareado, dichos átomos pueden obtenerse mediante la *descomposición homolítica* de moléculas generadoras de radicales libres, utilizando calor, luz visible o luz ultravioleta por citar algunas (2-4). De éstas fuentes de energía, los agentes químicos y la luz visible son los más utilizados en odontología (7).

Uno de los iniciadores más comunes son los peróxidos, donde el enlace O-O es relativamente débil, y puede descomponerse fácilmente (romperse homolíticamente) para la

formación de radicales libres (7). Para el peróxido de benzoilo, la reacción de descomposición está representada en la Figura 4.

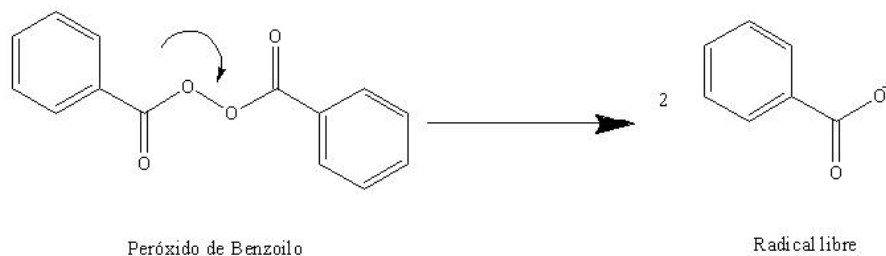


Figura 4 Reacción de descomposición del Peróxido de Benzoilo

La reacción de polimerización por adición se *inicia* cuando el radical libre formado en la reacción anterior, reacciona con un monómero (11).

El proceso de iniciación de la polimerización por adición, es descrito en la Figura 5. Cuando el radical primario se aproxima a uno de los monómeros, uno de los electrones que se encuentran formando el doble enlace C=C se aparea con el electrón desapareado del radical libre, formando un enlace covalente entre ellos, dejando al otro electrón del doble enlace desapareado (7). Este proceso hace que el radical libre original se una por un lado del monómero, formando un nuevo radical libre en el otro extremo del mismo, quien recibe entonces el nombre de macrorradical (2, 4).

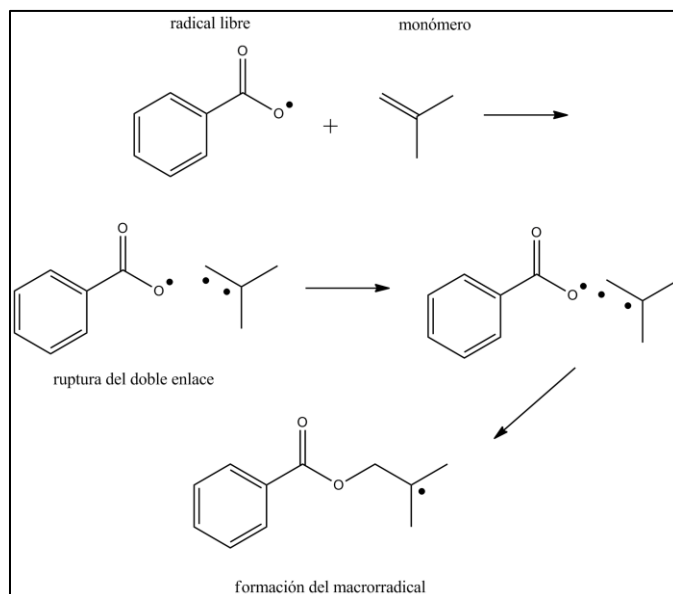


Figura 5 Proceso de formación del macrorradical durante la iniciación de la polimerización por adición.

2 Propagación

El macrorradical formado en la etapa anterior, es capaz de reaccionar con otro monómero. El producto resultante es capaz de reaccionar nuevamente con otro monómero y el proceso de la polimerización se propaga a lo largo del sistema (5, 11, 12).

Teóricamente, la reacción en cadena continua hasta que todo los monómeros sean consumidos y se convierten en polímeros. Sin embargo, la reacción de polimerización siempre es incompleta. El crecimiento de la cadena cesa cuando el centro reactivo (radical libre) es destruido por alguna de las reacciones de terminaciones posibles. El paso de propagación de la polimerización por adición, se ilustra en la Figura 6.

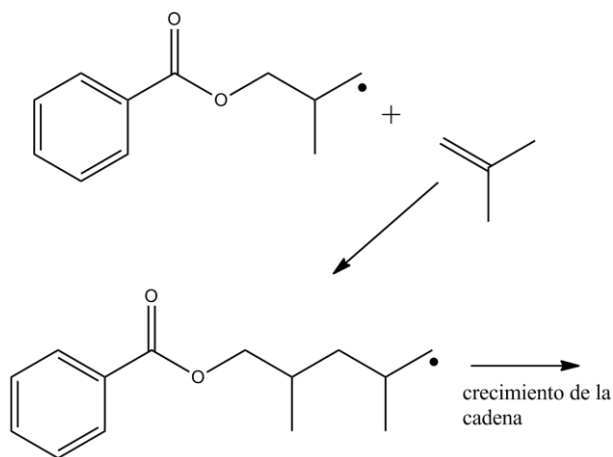


Figura 6 Propagación en la polimerización por condensación

3 Terminación

La reacción de terminación en una polimerización, puede ocurrir de varias maneras (3, 7, 11):

- Combinación de dos cadenas en crecimiento, para formar una cadena sin la presencia de radicales libres, esquematizado en la Figura 7. Éste fenómeno es conocido como terminación por combinación.
- Terminación por transferencia de hidrógeno o desproporción, la cual se produce cuando un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena en crecimiento, pasa o se transfiere al extremo de otra cadena de crecimiento, quedando una de ellas saturada e imposibilitada de seguir polimerizando. Tal y como se ilustra en la Figura 8, la otra cadena permanece con un doble enlace que, en algún momento, puede reanudar el proceso de polimerización.

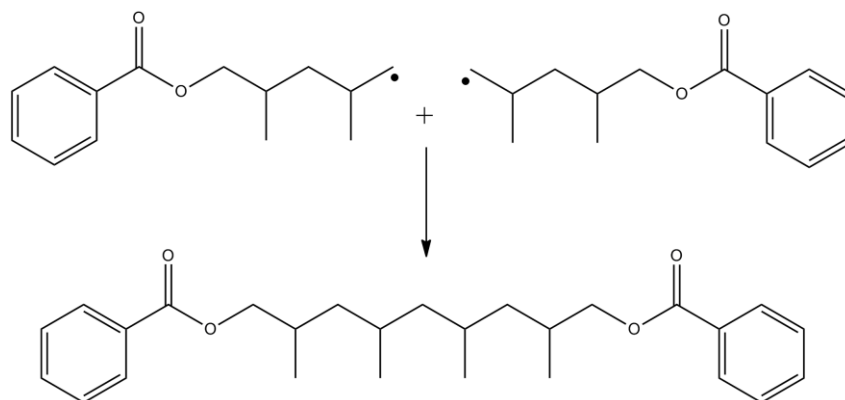


Figura 7 Terminación por combinación

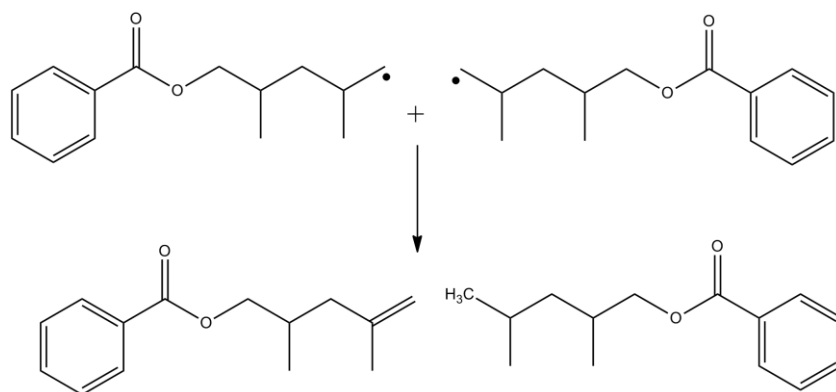


Figura 8 Terminación por transferencia de cadena

3.1.1 Polimerización por apertura de anillos.

La polimerización por apertura de anillos, es aquella en la que un monómero cíclico es convertido en un polímero que no contiene anillos o bien, contiene menos anillos que las unidades monoméricas. Los anillos del monómero, al reaccionar entre sí, se abren y se extienden a lo largo de la cadena polimérica(13). Una reacción general de la polimerización de éste tipo puede observarse en la Figura 9.

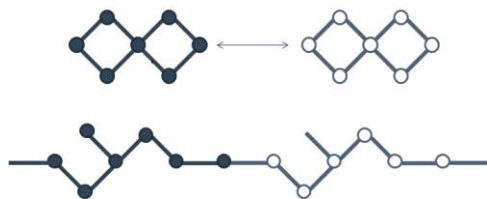


Figura 9 Esquema general para una polimerización por apertura de anillos

La polimerización por apertura de anillos puede considerarse como una reacción de polimerización por adición o en cadena (14), que consiste en una secuencia de iniciación, propagación y terminación (2). Puede considerarse como una reacción de adición debido a que no se desprende ninguna molécula de bajo peso molecular durante el proceso de polimerización (4).

1.3 Técnicas de Polimerización.

1.3.1 Polimerización en masa

Es una técnica simple y homogénea, en donde sólo el monómero y el iniciador se encuentran presente en el sistema. Dicha característica le permite obtener polímeros con un alto grado de pureza (2, 8). Éste tipo de polimerizaciones son altamente exotérmicas, además, en ellas es difícil el control de la temperatura y del medio de reacción, el cual se vuelve altamente viscoso desde que da inicio la reacción (4).

1.3.2 Polimerización en suspensión

La polimerización en suspensión, es una técnica en donde el monómero y el iniciador son insolubles en un medio dispersante, el cual en general es el agua (8). La polimerización se lleva a cabo dentro de las partículas en suspensión, las cuales son esferas de tamaño medio entre 2 a 10 mm, y donde se encuentran el monómero y el iniciador. La dispersión del monómero en gotitas se mantiene por una combinación de agitación y el uso de estabilizadores o agentes tensoactivos. Gracias a ésta típica dispersión de los monómeros, es posible obtener polímeros en forma de perlas (3).

1.3.3 Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es una polimerización en un medio líquido, que requiere una serie de aditivos con funciones específicas, como emulgente, taponadores de pH, coloides, protectores, reguladores de tensión superficial, reguladores de polimerización y activadores. En esta polimerización, el iniciador es soluble en agua, mientras que el monómero es apenas parcialmente soluble. El emulsificante tiene como objetivo formar micelas de tamaño entre 1 nm y 1 μ m, donde el monómero queda contenido. Algunas micelas son activas, o sea, la reacción de polimerización se procesa dentro de ellas, mientras que otras son inactivas, constituyendo apenas una fuente de monómero. 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 (3, 8).

1.3.4 Polimerización en solución

En la polimerización en solución, el sistema incluye a un solvente que debe disolver al monómero y al iniciador, formando un sistema homogéneo. El solvente ideal debe ser barato, de bajo punto de ebullición y de fácil separación del polímero. La polimerización en solución tiene como ventaja de lograr una temperatura homogénea en todo el sistema, evitando el problema del sobrecalentamiento (3, 4). Al final de esta técnica, el polímero formado puede ser soluble o no en el disolvente usado. En el caso de que el polímero sea insoluble, se obtiene un lodo, que fácilmente puede ser separado del medio de reacción por filtración, mientras que si el polímero resulta soluble, se utiliza otro solvente para precipitarlo en forma de fibras o polvo (8).

1.4 Materiales Compuestos.

1.4.1 Definición

Un material compuesto se define como un material multifase obtenido mediante la combinación artificial de materiales de diferente naturaleza, y cuyas interfaces son reconocibles entre ellos (9, 15-17).

La mayoría de estos materiales son creados para mejorar propiedades mecánicas, tales como la rigidez, tenacidad y resistencia a la tracción, propiedades químicas y físicas. Además de estas, algunas propiedades térmicas, eléctricas y ópticas también pueden verse beneficiadas. De hecho, con los materiales compuestos es posible obtener propiedades que sus componentes de manera individual no podrían conseguir (9, 16). Ésta característica de los materiales compuestos, puede observarse en la Figura 10.

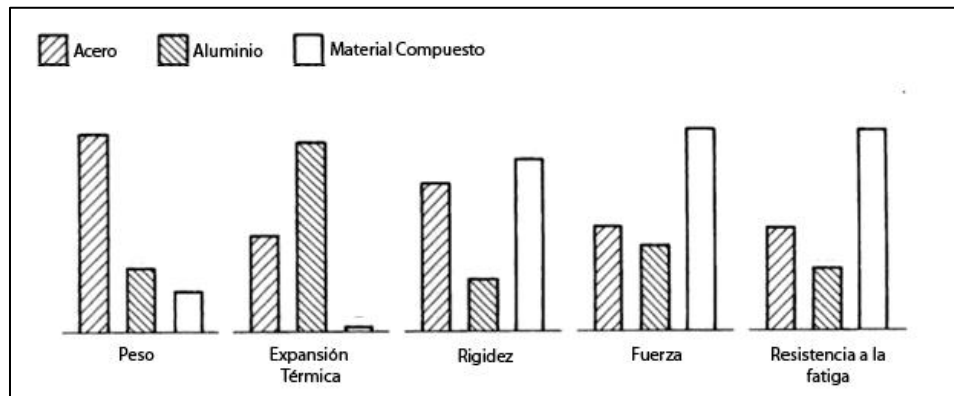


Figura 10 Propiedades de los Materiales Compuestos

Tal y como puede verse en la Figura 11, los materiales compuestos consisten en un material de refuerzo, o fase dispersa, embebido en una matriz (17). A la región de unión entre ambas, se le denomina interfase, y es de vital importancia para alcanzar las propiedades esperadas en este tipo de materiales (18).

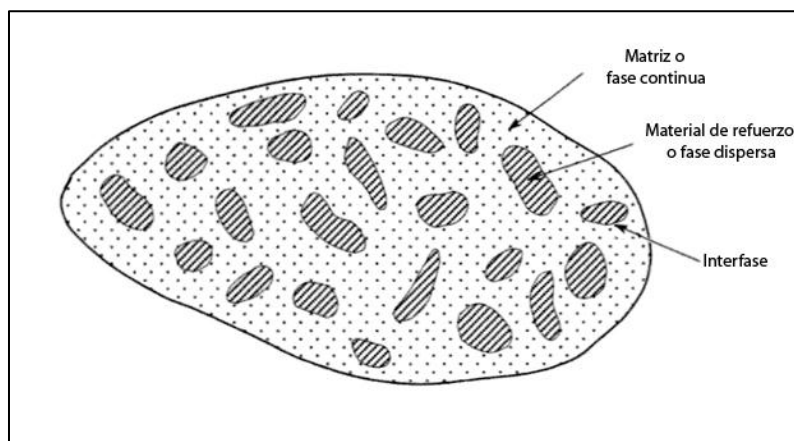


Figura 11 Representación general de un material compuesto

Las propiedades de un material compuesto están en función de las propiedades de las fases que lo constituyen, la cantidad relativa de cada uno de ellos, así como de la geometría de la fase dispersa, tal como su forma y tamaño, así como su distribución y orientación (9, 15-17, 19).

La matriz en un material compuesto comprende entre el 30 y el 40% de su estructura, y tiene numerosas funciones (17):

- Une a los componentes y determina la estabilidad termo-mecánica del material compuesto.
- Protege al material de refuerzo del desgaste y abrasión, así como del medio ambiente.
- Ayuda a distribuir las cargas actuando como un medio de transferencia de tensiones.
- Provee de durabilidad y de resistencia mecánica al sistema en general.

El rol que juega la matriz orgánica dentro las propiedades finales del material compuesto, es mucho más importante que el de la fase dispersa o refuerzo (15). Una de las características que poseen los refuerzos es que tienen un módulo elástico muy alto, y por lo tanto son sólidos muy frágiles que ante la presencia de una carga se fracturan con facilidad; la combinación con una matriz de diferente naturaleza y características resultará en un material con la capacidad de soportar mayores cargas sin presentar fractura inmediata (17).

La matriz de un material compuesto puede componerse de materiales cerámicos, metales o polímeros, de ésta forma tenemos materiales compuestos de matriz cerámica, matriz metálica o matriz polimérica (15).

La fase dispersa de los materiales compuestos, está constituida por un material de refuerzo, éste puede ser discontinuo (partículas, escamas, fibras cortas) o continuo (fibras u hojas largas) (17, 19). Usualmente, los materiales de refuerzo en forma de fibra son más fuertes y duros que cualquier otro tipo de relleno, y ésta es la razón principal por la cual la mayoría de los materiales compuestos contiene rellenos con esta geometría (15, 16).

El material de refuerzo es también más fuerte, más duro y más rígido que la matriz y su tamaño, forma, concentración y distribución dentro del material compuesto, representa uno de los mayores parámetros para determinar su efectividad (18, 20).

El tamaño de las partículas de relleno puede variar en el orden de las micras hasta los nanómetros, su forma puede variar y presentarse en forma de fibras o partículas cúbicas o esféricas, de igual forma, el arreglo puede ir desde ser totalmente aleatorio, hasta tener una determinada orientación, y las propiedades mecánicas del material compuesto van a variar de acuerdo a estas características (15, 17, 19).

Tal es el caso de las resinas acrílicas, en las que la incorporación de rellenos inorgánicos vítreos, afecta a propiedades como el coeficiente de expansión térmica, la contracción por polimerización y la dureza, de manera casi lineal con respecto al porcentaje de relleno incluido (11). Dicha relación, puede observarse claramente en la Figura 12.

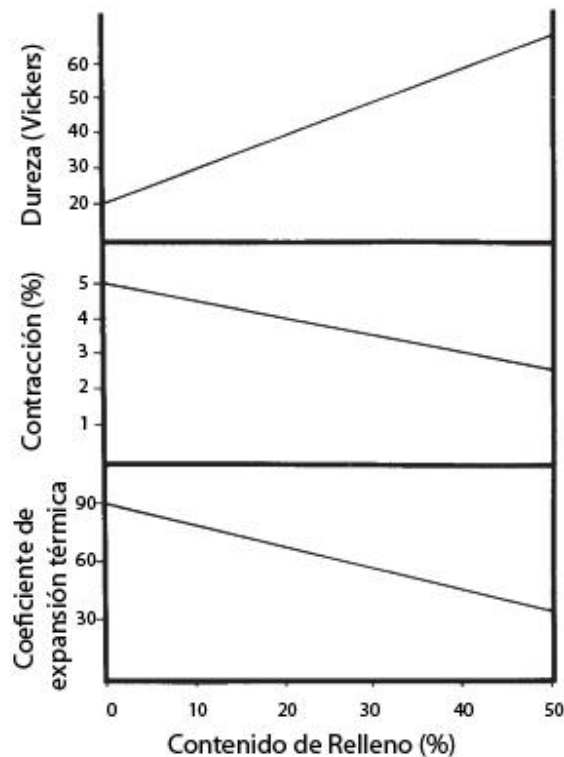


Figura 12 Variación de la dureza, contracción y coeficiente de expansión térmica dependiendo del contenido de relleno en resinas acrílicas

1.4.2 Clasificación

En general, los materiales compuestos son clasificados de acuerdo al tipo de material que este conformando a la matriz (15, 17).

En los materiales compuestos de matriz *metálica* (MCM), el uso de metales para conformar la matriz, se debe principalmente a las siguientes razones: tienen aplicaciones en un amplio rango de temperaturas, en general poseen mayores valores de dureza, el efecto de la humedad y el peligro de flamabilidad están ausentes, tienen alta conductividad térmica y eléctrica y además, comparado con metales puros o aleaciones, tienen mayor resistencia a la fatiga y a la abrasión, así como menor coeficiente de expansión térmica (9, 16, 17).

De igual forma, el uso de metales dentro de un material compuesto representa ciertas desventajas (19). Entre éstas, podemos citar a que los materiales resultan ser muy pesados y son susceptibles a la corrosión (17).

Los materiales compuestos con matriz *cerámica* (MCC) están constituidos por elementos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos, al poseer una densidad muy baja y un módulo de elasticidad muy alto, son muy útiles para elaborar materiales compuestos (15, 17, 19). La mayor desventaja de este tipo de materiales es su fragilidad, lo que los hace ser muy susceptibles a poseer defectos estructurales (17).

Los materiales de matriz *polimérica* (MCP) pueden considerarse como los materiales compuestos más desarrollados, además de que encuentran una gran variedad de aplicaciones (19). Aunado a ello, los MCP, pueden ser fabricados de manera muy sencilla (17).

Los MCP resultan de una combinación sinérgica entre un relleno de alto desempeño y una matriz orgánica polimérica. En este tipo de sistemas, el refuerzo provee de mejores propiedades mecánicas al material, mientras que la matriz orgánica distribuye las cargas y aumenta la resistencia al desgaste y a la corrosión. De tal manera que, en los MCP, las propiedades mecánicas son directamente proporcionales a las propiedades del material de refuerzo (9, 15, 16, 19).

Las limitaciones de éste tipo de materiales también vienen de la mano del tipo de matriz polimérica que se esté empleando (15, 17, 19). Por citar un ejemplo, si se utilizan polímeros termoplásticos, entonces el material compuesto tendría un rango de temperatura de aplicación muy limitado (17).

1.5 Resinas Compuestas para uso dental.

1.5.1 Generalidades y aplicaciones clínicas

Estructuralmente hablando, una resina compuesta para uso dental es un material polimérico entrecruzado reforzado con partículas dispersas de relleno unidas a la matriz polimérica mediante agentes de acoplamiento del tipo silano (7).

Según la clasificación abordada anteriormente, los materiales de este tipo corresponden a un material compuesto de matriz polimérica con un refuerzo particulado. En Odontología, el término de *resina compuesta* hace referencia a un sistema polimérico reforzado utilizado para la restauración de tejidos dentales duros, tales como esmalte y dentina (6).

Las resinas compuestas son utilizadas para sustituir estructuras dentales perdidas, y una de las ventajas de éste material es la versatilidad para su aplicación, ya sea en zonas donde la estética se ha visto comprometida, como en zonas sometidas a muchas fuerzas, éste tipo de materiales pueden ser ocupados con buenos resultados (21). Además de estas, las resinas compuestas son usadas en otra gran variedad de aplicaciones, tales como selladores de foseas y fisuras, cementado de restauraciones cerámicas y de otro tipo de restauraciones fijas (7).

Las resinas compuestas para uso dental fueron desarrolladas a principios de los años sesenta (21-24). Los primeros materiales restauradores de éste tipo eran autocurables; para la siguiente generación, eran materiales fotoactivados con luz ultravioleta. Éstos fueron luego reemplazados por materiales activados mediante luz visible. Las siguientes mejoras hechas, han contribuido para conseguir una resina compuesta con una excelente

durabilidad, resistencia a la abrasión y estética que permite mimetizar perfectamente a los dientes naturales (7, 11, 12).

1.5.2 Composición

Una resina compuesta está formada por cuatro componentes principales: matriz polimérica o matriz orgánica, partículas de relleno inorgánico, agente de acoplamiento y un sistema iniciador-acelerador (6, 7, 22). Todas las propiedades y el rendimiento de éste tipo de materiales dependen de la naturaleza de éstos componentes; algunas se relacionan ampliamente con el relleno y el agente de unión, mientras que otras dependen únicamente de la matriz orgánica (25).

Uno de los principales beneficios de la utilización de la matriz polimérica es la habilidad de que el material pueda ser moldeado a temperatura ambiente, junto con la posibilidad de hacerlo en un tiempo considerablemente corto. Los beneficios proporcionados por el relleno inorgánico son aumento de la rigidez, dureza y fuerza, además de un valor bajo de coeficiente de expansión térmica (11).

1.5.2.1 Matriz Orgánica

La mayoría de resinas compuestas para uso dental disponibles comercialmente hoy en día, utilizan una mezcla de monómeros aromáticos y alifáticos como componentes de su matriz orgánica (5, 7, 11, 21, 22, 26).

Dos de los monómeros más utilizados para este fin son el bisfenol A-metacrilato de glicidilo (Bis-GMA) y el uretano dimetacrilato (UDMA). Ambos monómeros, cuya estructura se encuentra ilustrada en la Figura 13, poseen dobles enlaces carbono-carbono en cada uno de los extremos de la molécula y pueden polimerizar fácilmente mediante radicales libres (6, 7). En éstas moléculas, cada uno de los enlaces dobles forman parte de la polimerización por adición, originando redes entrecruzadas (11).

La viscosidad de éstos monómeros, en especial del Bis-GMA, es muy elevada, por lo que formular una resina con una consistencia clínica adecuada así como para poder incorporar la mayor cantidad de relleno inorgánico, se utilizan otros monómeros

bifuncionales de bajo peso molecular, tales como el trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA) o el Bis-EMA6 (12).

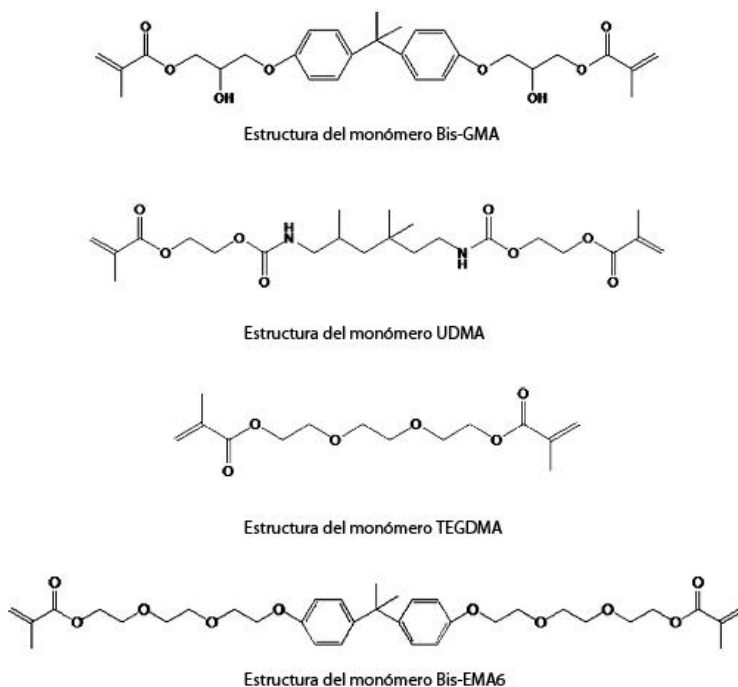


Figura 13 Monómeros que componen la matriz orgánica de resinas compuestas para uso dental

El uso de monómeros bimetacrílicos tiene la ventaja de producir cadenas de polímeros con un alto grado de entrecruzamiento. El resultado es una matriz rígida altamente resistente al ablandamiento y/o degradación por calor o solventes como el agua o el alcohol (7).

1.5.2.2 Relleno Inorgánico.

El relleno inorgánico forma la mayor parte en volumen o peso de un material compuesto. La incorporación de las partículas de relleno dentro de una matriz orgánica mejora significativamente las propiedades del material (5, 11).

Entre las propiedades de una resina compuesta, que el relleno inorgánico puede mejorar, están (7):

- Aumento de la dureza y la resistencia.
- Reducción de la abrasión.
- Reducción de la contracción por polimerización y la expansión térmica.
- Facilidad del manejo al aumentar la viscosidad.
- Reducción de la solubilidad y sorción acuosa.
- Incremento de la radiopacidad.

Las partículas de relleno son comúnmente producidas por la molienda, trituración o pulverizado de minerales como el cuarzo o vidrio, lo que produce partículas con un tamaño en el rango de 0.1 a 100 μm (7, 11). Recientemente, partículas de tamaño nanométrico de sílica han sido incorporadas a materiales de éste tipo (11, 22).

Muchos de los vidrios utilizados como relleno inorgánico poseen óxidos de metales pesados como bario o zinc, lo que provee de radio-opacidad para poder ser visualizados cuando son expuestos a rayos-X (6).

1.5.2.3 Agente de acoplamiento

Durante el desarrollo inicial de las resinas compuestas, Bowen demostró que las propiedades óptimas del material, dependían de la formación de una unión fuerte entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica, si esto no ocurría, las partículas de relleno no actúan como refuerzo, sino como debilitadores del material (7).

La unión de la fase inorgánica con la fase orgánica se logra recubriendo las partículas de relleno con un agente de acoplamiento que tiene características tanto de relleno como de matriz. El agente responsable de esta unión es una molécula bifuncional denominada silano (22).

Los silanos, son un grupo de compuestos orgánicos que tienen la particularidad de reaccionar con sustratos orgánicos e inorgánicos, así como consigo mismos y con otros silanos, esto lo logran a través de complejas reacciones de hidrólisis y condensación para formar una gran variedad de estructuras híbridas orgánicas e inorgánicas (27).

En las resinas a base de metacrilatos, el agente de unión entre la matriz orgánica y las partículas de relleno es el 3-metacril-oxipropil trimetoxi-silano (MPTMS), la cual es

una molécula bifuncional capaz de reaccionar consigo misma, con el agente de relleno y con los grupos metacrilato. La cantidad de reacciones que se produzcan entre éstos grupos determinará la eficacia del agente acoplante (6). La estructura del MPTMS es ilustrada en la Figura 14.

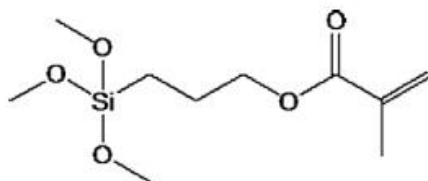


Figura 14 Molécula de Silano

La silanización de un material de relleno puede observarse en la Figura 15. En presencia de agua, los grupos metoxi (-O-CH₃) son hidrolizados y convertidos a grupos silanol (-O-OH), los cuales pueden unirse a otros grupos silanol localizados en la superficie de las partículas de relleno y formar enlaces covalentes denominados siloxanos (-Si-O-Si-). (7).

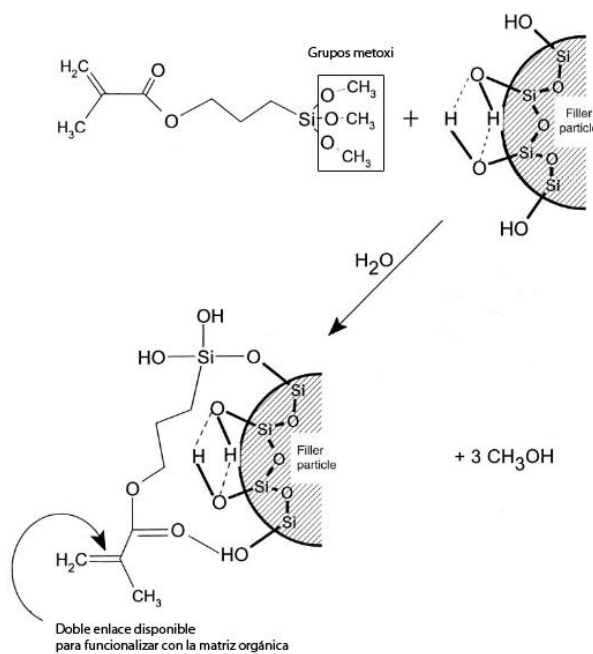


Figura 15 Silanización del material de relleno

De acuerdo a la imagen anterior, es posible observar que el grupo metacrilato de la molécula del silano, queda libre para formar enlaces covalentes, una vez que polimeriza, con otros metacrilatos provenientes de la matriz orgánica, completando así el proceso de acoplamiento (22).

El silano mejora las propiedades físicas y mecánicas de la resina compuesta, pues establece una transferencia de tensiones de la fase que se deforma fácilmente (matriz orgánica), para la fase más rígida (partículas de relleno). Además, estos agentes de acoplamiento previenen la penetración de agua en la interfase BisGMA / partículas de relleno, promoviendo una estabilidad hidrolítica en el interior de la resina. Se han experimentado otros agentes tales como el 4-META, varios titanatos y zirconatos, sin embargo, ninguno de estos agentes demostró ser superior al MPS (22).

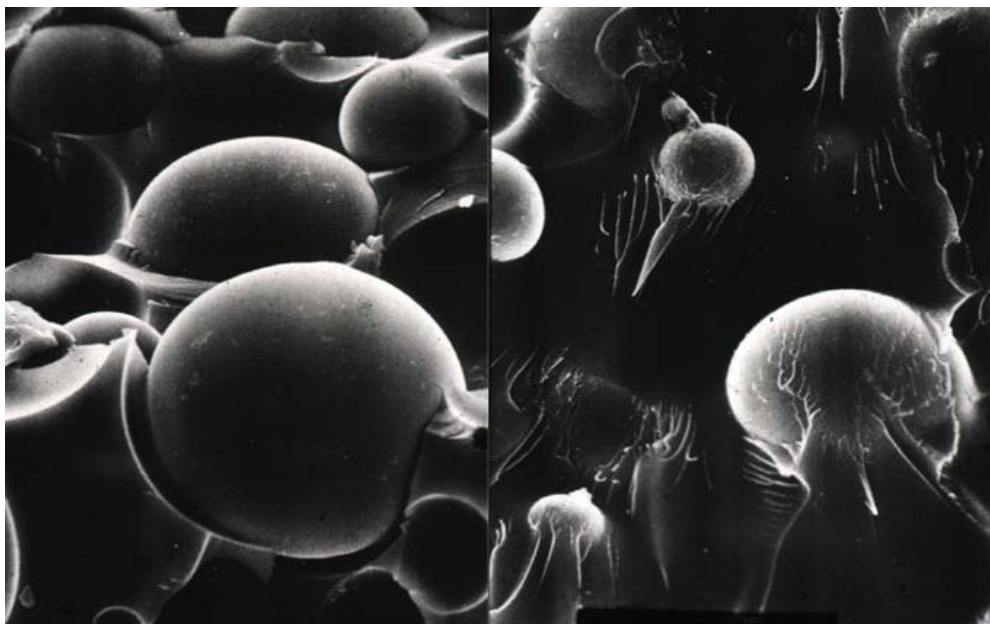


Figura 16 Imágenes de SEM de partículas de relleno sin silanizar (izquierda) y unas partículas de relleno silanizadas adheridas correctamente a la matriz orgánica (derecha).

1.5.2.4 Sistema iniciador-acelerador

El endurecimiento de los materiales de éste tipo, se lleva a cabo mediante la polimerización por adición iniciada por radicales libres. Éstos radicales libres pueden ser generados a través de una reacción química o con energía externa en forma de luz (6, 7, 11).

La activación mediante luz es llevada a cabo al exponer el material a la luz azul con longitud de onda de 465 nm, dicha luz es absorbida por una molécula fotosensible, como lo es la canforquinona, la cual genera los radicales libres que inician el proceso de polimerización. Ésta reacción es acelerada por la presencia de una amina, la cual puede ser aromática o alifática (7).

Por su parte, la activación química se lleva a cabo cuando una amina reacciona con un peróxido para formar radicales libres, los cuales a su vez atacan a los dobles enlaces carbono-carbono y provocan el proceso de polimerización (5). En este tipo de materiales, la presentación comercial siempre viene bajo dos componentes separados, uno de ellos contiene la amina mientras que el otro posee al grupo peróxido, una vez que son mezclados, el proceso de polimerización ocurre inmediatamente (6, 11).

Algunas resinas compuestas de reciente introducción, son de curado dual, es decir, polimerizan mediante una reacción química así como por la exposición a la luz visible. La formulación en éste tipo de productos contienen iniciadores y aceleradores que permiten la generación de radicales libres por las dos vías descritas anteriormente (6).

1.5.3 Clasificación

Las resinas compuestas para uso dental son clasificadas usando como principal criterio el promedio del tamaño de partículas que se encuentran formando a la parte inorgánica del mismo (28-30). De acuerdo a la Tabla 1, se pueden distinguir varios grupos de resinas compuestas dentales, cada una con diferentes aplicaciones clínicas (6, 7).

Tabla 1 Clasificación de las Resinas Compuestas

Tipo de Material	Tamaño de Partícula	Usos Clínicos
Tradicional	1-50 μm	Áreas de alto estrés
Híbridas	(1) 1-10 μm (2) 0.04-0.2 μm	Áreas de alto estrés a donde se requiere buen pulido.
Microhíbridas	(1) 0.1-2 μm (2) 0.04-0.1 μm	Áreas de alto estrés a donde se requiere buen pulido.
Nanorelleno	1-100 nm	Áreas de alto estrés a donde se requiere buen pulido.
Nanohíbridas	(1) 0.4 μm (2) 1-100 nm	Áreas de alto estrés a donde se requiere buen pulido.

Resinas Tradicionales: Éste tipo de resinas corresponde a uno de los productos de este tipo más antiguos, razón por la cual reciben ese nombre. Utilizan partículas de cuarzo o cristales de estroncio o bario cuyo tamaño varía entre los 10 y 50 micrómetros (31).

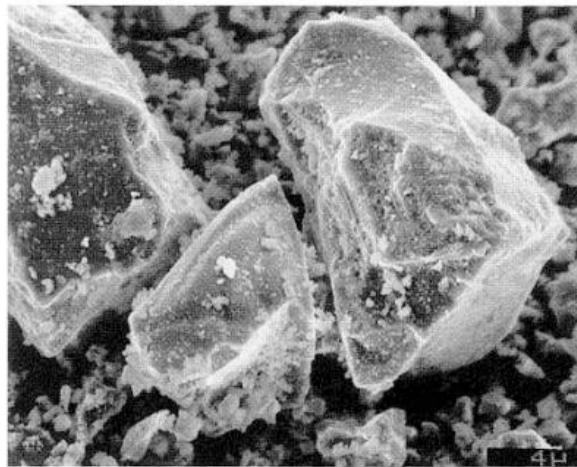


Figura 17 Partícula de macrorelleno

Si bien este tipo de resinas presentan propiedades mecánicas aceptables, su uso clínico ha caído en el desuso. Debido a las grandes dimensiones de las partículas de carga, éste tipo de resinas son difíciles de pulir, además de que el desprendimiento de alguna

partícula de relleno ocasiona la formación de pequeños cráteres. Esto da como resultado la posibilidad de atrapar diversos compuestos, ocasionando una importante pigmentación del material (7).



Figura 18 Cráter formado por el desprendimiento de una partícula de macrorrelleno

Resinas compuestas híbridas y microhíbridas; Ésta clasificación incluye a materiales en cuya composición existen dos tamaños diferentes de partículas de relleno inorgánico. Ésta combinación de tamaños confiere propiedades únicas a los materiales, ya que mejora la transferencia de tensiones entre las partículas en el composite, aumentando con esto la resistencia de la resina (7).

Los aspectos que caracterizan a estos materiales son: disponer de gran variedad de colores y capacidad de mimetización con la estructura dental, menor contracción de polimerización, baja sorción acuosa, excelentes características de pulido y texturización; abrasión, desgaste y coeficiente de expansión térmica muy similar al de las estructuras dentarias, fórmulas de uso universal tanto en el sector anterior como en el posterior y diferentes grados de opacidad y translucidez en diferentes matices y fluorescencia (30).

Resinas de nanorelleno: Éstas contienen partículas de relleno de entre 1 y 100 nm de tamaño a lo largo de la matriz orgánica (29, 30).

Una de las principales razones por las cuales se incorporan partículas de tan pequeña escala es debido a que su tamaño se encuentra por debajo de la escala de la luz visible (400-800 nm), lo que hace posible crear materiales con alta translucidez (6). En la Figura 19 es posible observar ésta característica de las resinas con nanorelleno.

	Híbrido	Microrelleno	Nanorelleno
0	11.7	22.3	11.9
100	88.3	77.7	88.1
2 (0.1)	87.4 (0.1)	93.3 (0.1)	94.6 (0.2)
			22.6
			100
			77.4
			0
			94.5 (0.3)
			96.8 (0.1)

Figura 19 Translucidez de una resina de nanorelleno comparada con una híbrida y una de microrelleno

Existen dos tipos diferentes de nanopartículas que son agregadas a resinas compuestas dentales. El primero de ellos se basa en partículas monodispersas no agregadas de sílica o zirconia, mientras que un segundo tipo, consiste en un agregado de tamaño controlado de estas nanopartículas conocido como nanocluster (24).

En los nanoclusters, las partículas mantienen su forma y tamaño original, y estas se aglomeran de tal forma que permiten hacer partículas más grandes de 0.6 micras de tamaño (24). La disposición y formación de un nanocluster puede observarse en la Figura 20.

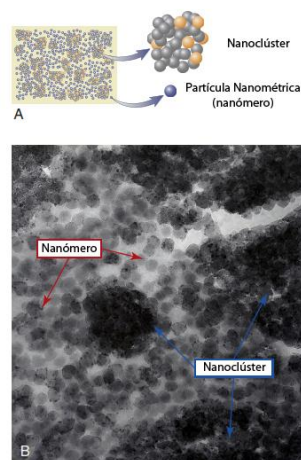


Figura 20 Formación de Nanoclusters

Los materiales de nanorelleno pueden considerarse únicos, ya que tienen propiedades mecánicas bastante aceptables, al mismo tiempo que presenta propiedades ópticas excelentes y que con el paso del tiempo se conservan (6).

Como se mencionó previamente, las partículas nanométricas ofrecen a este tipo de materiales la posibilidad de mostrar translucidez; esta característica permite crear resinas con una amplia variedad de colores y opacidades que permiten restauraciones que logran igualar la apariencia de los tejidos dentales (11).

1.5.4 Propiedades

1.5.4.1 Tiempos de trabajo y polimerización.

Para los materiales que se activan químicamente, la polimerización comienza inmediatamente después del mezclado de los dos componentes del material. El grado de polimerización es uniforme a lo largo de todo el material, causando un incremento gradual de su viscosidad (5, 11). Ésta razón hace que el tiempo de trabajo para éste grupo de materiales sea limitado, de 3 a 5 minutos (6).

Para el caso de los materiales activados por luz, la polimerización inicia únicamente cuando el material es expuesto a la luz y endurece segundos después de que esto ocurre. Aunque el material tenga una apariencia dura y completamente polimerizado, es importante mencionar que la reacción continua por un periodo de 24 horas(7). Lo que ocurre es que no todos los dobles enlaces disponibles polimerizan, de hecho, un 25% de éstos permanecen sin reaccionar dentro de la restauración(24), además, una pequeña capa de material inhibida por el oxígeno, permanece sin polimerizar en la superficie de la resina, lo cual es beneficioso para poder aplicar la técnica de colocación incremental en estos sistemas restauradores (7).

El tiempo y profundidad de polimerización de los materiales activados por luz, dependen en mayor medida de la intensidad de la lámpara así como de la cantidad de penetración del haz dentro del material (5). También es importante considerar que la exposición a la luz ambiental por entre 60 y 90 segundos, hacen que la superficie del

material compuesto pierda su capacidad de fluir y por lo tanto, se vuelva difícil su manipulación (6).

1.5.4.2 Contracción por polimerización y estrés asociado a ésta.

La contracción de polimerización es el mayor inconveniente de estos materiales de restauración y, hasta el día de hoy, todas las resinas sufren de contracción con valores diferentes según el tipo a la que pertenecen (32-34). Dichos valores oscilan entre el 0.5% y el 5.07% (21, 24, 32, 35-38).

Cuando la resina todavía no ha activado sus sistemas iniciadores, las moléculas de la matriz de una resina compuesta se encuentran separadas por una distancia promedio de 0.340 nm, esta distancia está dada por la fuerzas de Van der Waals ejercidas por los elementos que conforman a cada monómero; al polimerizar y establecer uniones covalentes entre sí, esa distancia se reduce a 0.154 nm. Al final y en conjunto, el material polimerizado es más compacto y con volumen menor respecto al mismo material cuando no ha polimerizado (22, 39).

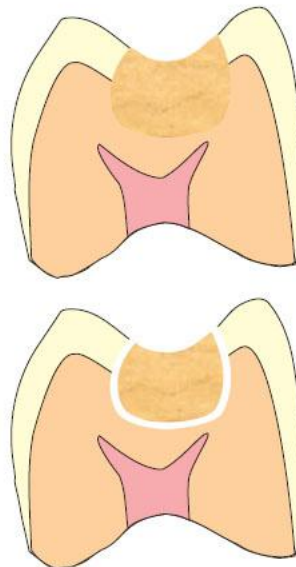


Figura 21 Representación de la disminución de volumen de una resina compuesta al polimerizar.

Si nos ubicamos dentro de una restauración con resina compuesta, la contracción por polimerización origina estrés de tipo residual, es decir, que las resinas al polimerizar producen y acumulan estrés que permanece dentro de la restauración sin poder disiparse por completo (40, 41). A esto debemos sumarle que si la adhesión de la resina a las paredes cavitarias restringe los cambios volumétricos, el estrés es entonces transferido directamente al diente. En los bimetacrilatos, alrededor del 80% de ésta contracción por polimerización resulta en la formación de estrés dentro de la estructura del diente (23).

La contracción volumétrica produce un estrés por contracción de alrededor de 13 MPa, lo suficiente como para deformar severamente la interfase resina-diente, originando brechas que puedan provocar la aparición de caries marginal, así mismo, el estrés puede superar la resistencia tensil del esmalte y provocar fracturas(37). Estas complicaciones resultantes de la contracción volumétrica del material, son ilustradas en la Figura 22.

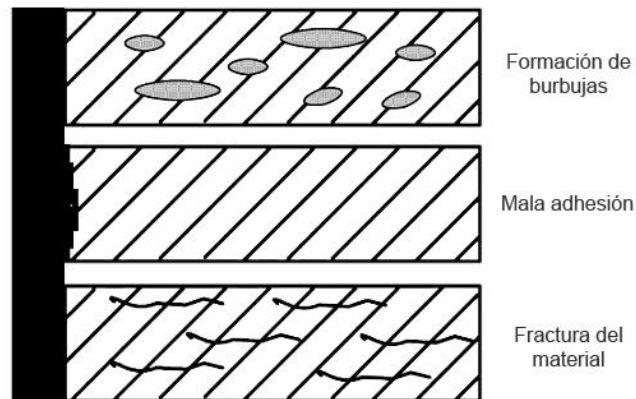


Figura 22 Problemas asociados a la contracción por polimerización

1.5.4.3 Propiedades Térmicas

El coeficiente de expansión térmica es la velocidad de cambio dimensional por unidad de cambio de temperatura. Cuanto más se aproxime el coeficiente de expansión térmica de la resina al coeficiente de expansión térmica de los tejidos dentarios, habrá menos probabilidades de formación de brechas marginales entre el diente y la restauración, al cambiar la temperatura (22).

El coeficiente de expansión térmica lineal para las resinas compuestas varía de entre 25 a $68 \times 10^{-6} \text{ m/}^\circ\text{C}$. Dicho valor es superior a los valores establecidos para el esmalte ($11.4 \times 10^{-6} \text{ m/}^\circ\text{C}$) y para la dentina $8.3 \times 10^{-6} \text{ m/}^\circ\text{C}$) (11).

Esta diferencia en los valores para ésta propiedad, puede llevar a formar estrés adicional en la interfase resina-diente, lo cual puede llevar a la aparición de brechas en la restauración y permitir la percolación de fluidos orales (6).

1.5.4.4 Sorción acuosa y solubilidad.

La matriz polimérica de una resina compuesta para uso dental es capaz de absorber agua, fenómeno relacionado con la reducción de la dureza en la superficie y de la resistencia al desgaste del material(11).

La incorporación de agua en la resina, puede causar solubilidad de la matriz afectando negativamente las propiedades de la resina, este fenómeno es conocido como degradación hidrolítica. La calidad y estabilidad del agente de acoplamiento es muy importante para minimizar el deterioro de la unión entre el relleno y la matriz orgánica y, por lo tanto, la cantidad de agua que puede absorber (27).

La sorción acuosa es una propiedad atribuida a la fase orgánica, por lo que a mayor porcentaje de relleno incorporado al material, menor será ésta. En el caso de las resinas compuestas híbridas, este valor oscila entre los 5 y $17 \text{ } \mu\text{m}/\text{mm}^3$, y para las resinas de microrrelleno se eleva hasta los $30 \text{ } \mu\text{m}/\text{mm}^3$ (6).

La expansión provocada por la absorción de agua por parte del material, puede aliviar parcialmente el estrés provocado por la contracción por polimerización(42, 43); sin embargo, el fenómeno de la sorción acuosa es un proceso lento, y muchas de las resinas requieren de cuatro días para mostrar la mayor expansión posible (6).

1.5.4.5 Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de éste tipo de materiales reflejan la cantidad de relleno inorgánico del que se componen, el tipo de relleno, la eficiencia del proceso de

acoplamiento matriz-relleno así como de la porosidad del material polimerizado (5, 11). La Tabla 2 presenta las principales propiedades mecánicas de diversas resinas compuestas.

Tabla 2 Principales propiedades mecánicas de las resinas compuestas

Propiedad	Resina compuesta de microrrelleno	Resina compuesta híbrida	Esmalte	Dentina
Resistencia a la compresión (MPa)	260	300	384	297
Módulo de Young (GPa)	6	14	84	18
Resistencia tensil (MPa)	40	50	10	51
Resistencia Flexural (MPa)	80	150	-	-
Dureza (VHN)	30	90	408	60

El módulo de Young, o módulo elástico, es una medida que nos determina la rigidez de un material. Un material con un módulo elástico bajo se deforma ante la presencia de una carga. Comparado con el esmalte, las resinas compuestas presentan solo una fracción muy pequeña de éste valor. Esto representa un problema, ya que durante las cargas masticatorias, la deformación de la restauración genera estrés en la interfase resina-diente (7, 10).

La resistencia a la compresión es un valor importante en éste grupo de materiales ya que durante el proceso de masticación, el principal tipo de fuerza al que están sometidas resulta de la compresión que ejerce el diente antagonista sobre la restauración (6).

La dureza, es una propiedad directamente relacionada con la cantidad de relleno inorgánico y el grado de polimerización (5). El valor de dureza en la escala de Vickers para una resina sin relleno inorgánico es de 18, mientras que para una resina de tipo microhíbrida, éste valor se eleva hasta casi 100 (11).

II ANTECEDENTES

2.1 Modificación de la matriz orgánica en resinas compuestas para uso dental.

Desde su aparición, éste tipo de sistemas restauradores ha sido objeto de numerosos cambios en su composición, siendo las mejoras en el relleno inorgánico y en los mecanismos de iniciación los principales avances que se han logrado (24).

Con algunas excepciones como Filtek Silorane® (3M ESPE), Kalore® (GC América), Venus Diamond® (Kulzer) y N'Durance® (Septodont), el resto de los sistemas restauradores a base de resina compuesta que podemos encontrar comercialmente tienen como componentes principales al par Bis-GMA/TEGDMA (21, 25, 26).

En los últimos años, el desarrollo de nuevos monómeros se ha convertido en un foco de investigación en los materiales de éste tipo. Recientes investigaciones permiten demostrar que el uso de alternativas diferentes al Bis-GMA/TEGDMA como matriz polimérica, logra mejorar algunas de las propiedades de las resinas compuestas para uso dental, tales como la resistencia flexural y el módulo de flexión, así como también, reducir significativamente los niveles de contracción por polimerización (44-52).

La gran mayoría de la evidencia científica que se tiene, conduce a pensar que la mejor manera de mejorar este tipo de materiales se encuentra en la síntesis de nuevos monómeros que por su estructura química, puedan mejorar las propiedades de los materiales de los que se dispone actualmente. Los nuevos monómeros que se diseñan para este fin, se diseñan con la finalidad de que puedan poseer algunas de las siguientes características: reducción de la contracción por polimerización, liberación de fluoruro o algunas otras sustancias cariostáticas, mejorar las propiedades mecánicas y mejorar la biocompatibilidad al reducir el número de componentes que se liberan al medio oral (14, 23).

De acuerdo a éstas características, numerosos investigadores han diseñado, sintetizado y aplicado diversos monómeros que cumplan con las características arriba mencionadas. Dichos monómeros, según Vasudeva, pueden clasificarse en 4 tipos (26):

1. Sistemas de monómeros con baja contracción por polimerización.

2. Sistemas de monómeros anticariogénicos.
3. Sistemas de monómeros de alta resistencia y alto grado de conversión.

2.1.1 Sistemas de monómeros con baja contracción por polimerización.

La reducción de la contracción por polimerización de los sistemas restauradores actuales es uno de los principales retos a vencer a la hora de sintetizar nuevos monómeros, ya que, por las razones que se expondrán en otro apartado de éste trabajo, ésta característica de los sistemas restauradores actuales es uno de los principales factores que determinan la longevidad de una restauración hecha con éste tipo de material (32, 38, 53, 54).

El primer acercamiento hecho para conseguir esto, fue el uso de compuestos bíciclicos que polimerizaban por un mecanismo llamada apertura de anillos. Dichos compuestos fueron reportados por Baileys e incluían una gran variedad de monómeros que incluían ortoespirocarbonatos, bicicloacetalactonas, trioxabicicloctanos y acetales insaturados de benzoquinona (23, 55).

El interés por la aplicación de éste tipo de compuestos en resinas dentales se deriva por que presentan de 30 o 40% menos contracción que los metacrilatos que actualmente se ocupan (39).

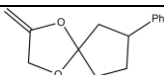
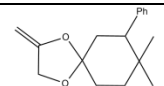
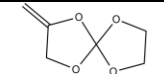
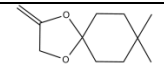
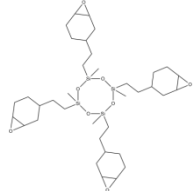
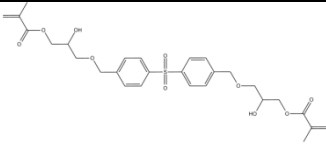
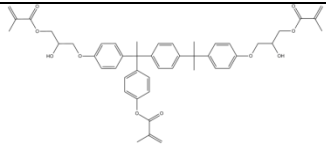
Una de las resinas compuestas para uso dental que encontramos en el mercado es Filtek Silorane® (3M ESPE). Dicha resina usa, dentro de su composición una matriz orgánica basada en unos monómeros que polimerizan por la vía de la apertura de anillos conocidos como siloranos (56).

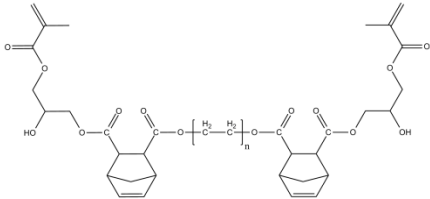
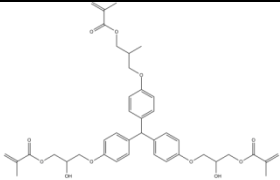
La principal ventaja de este nuevo tipo de compuestos, es la baja contracción por polimerización. Las resinas compuestas basadas en siloranos poseen una contracción volumétrica que va del 0.94% al 0.99% según el método empleado (48, 57, 58).

Los siloranos revelan propiedades físicas comparables a las resinas compuestas que están basadas en metacrilatos(59); también, estudios toxicológicos revelan que los composites basados en siloranos son totalmente biocompatibles (58, 60).

La Tabla 3 describe otros monómeros de éstas características que han sido sintetizados y aplicados de forma experimental por diversos autores. Algunos de éstos monómeros poseen un alto peso molecular, y otros dentro de su estructura, presentan compuestos cíclicos que se abren a la hora de polimerizar. Los resultados de pruebas mecánicas hechos con materiales compuestos basados en estos nuevos monómeros, revelan que su porcentaje de contracción, es significativamente menor que el del par BisGMA/TEGDMA, mientras que el comportamiento en cuanto a su módulo de flexión y resistencia flexural no se ven afectados significativamente al compararlos con un grupo control. (50, 61-73).

Tabla 3 Monómeros experimentales con baja contracción de polimerización

Nombre del Monómero	Estructura	Contracción %
SOC-a		-3.4
SOC-b		-4.0
SOC-c		-2.7
SOC-d		-3.1
Silorano		1.9
BisS-GMA		2.9
THMPEIB		4.4

NA-EG n=1 NA-BG n=2 NA-HG n=3		5.1 4.9 3.9
TTEMA		2.09

2.1.2 Sistemas de monómeros anticariogénicos.

Una de las diferentes ideas que surgieron para compensar el efecto adverso de la contracción por polimerización que presentan éstos sistemas restauradores es la de incluir sustancias anticariogénicas que pudieran ser liberadas y así prevenir la acumulación de placa bacteriana en los alrededores de una interfase resina-diente deteriorada (26, 39).

Para éste fin, diferentes compuestos como la clorhexidina han sido incluidos en materiales experimentales, observando cierta actividad antibacterial provocada por la liberación de ésta sustancia; sin embargo, ésta actividad se va reduciendo con el paso del tiempo así como de la misma forma, al incrementar la sorción acuosa de éstos materiales, sus propiedades mecánicas van reduciéndose con el paso del tiempo (74, 75).

En la Figura 23 se pueden apreciar diferentes monómeros que incluyen en su estructura elementos anticariogénicos que han sido sintetizados para evaluar sus propiedades bactericidas. Éstos nuevos monómeros presentan en su mayoría al elemento Flúor dentro de su estructura, lo que les da la capacidad de ser utilizados como agentes cariostáticos. En éstos nuevos sistemas monoméricos estudiados, su capacidad de liberar fluoruro al medio bucal resulta suficiente para poder establecer un beneficio potencial, al mismo tiempo que las propiedades mecánicas obtenidas con ellos son equiparables con las del par BisGMA/TEGDMA (76-78).

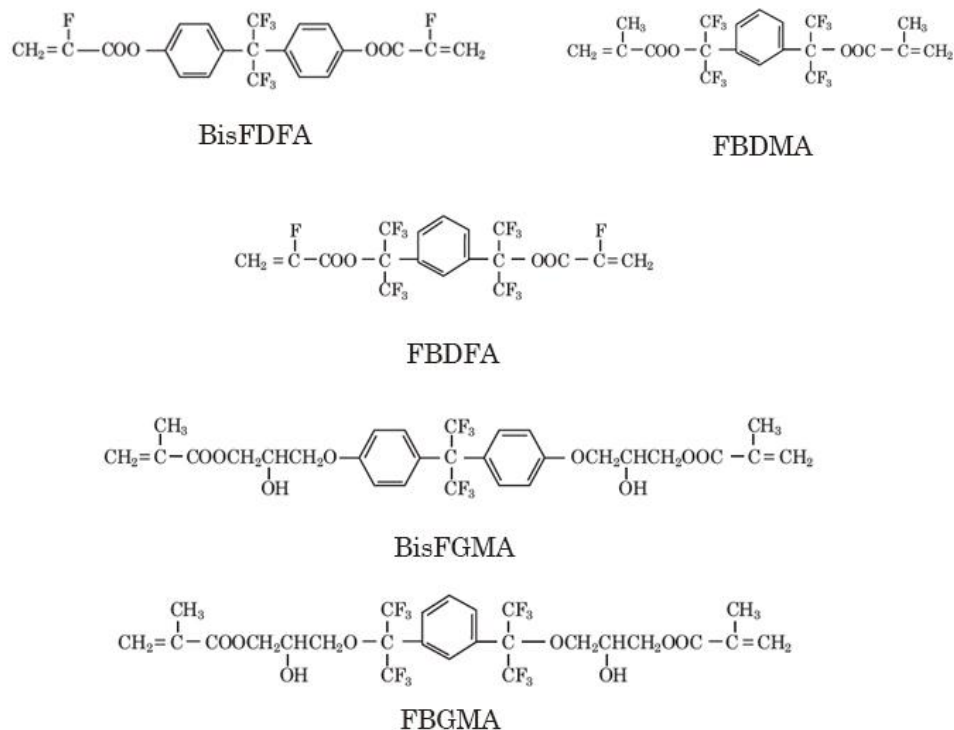


Figura 23 Análogos del Bis-GMA con capacidad liberadora de Flúor

2.1.3 Sistemas de monómeros hidrofóbicos.

La sorción acuosa es un fenómeno relacionado con la reducción de la dureza en la superficie y de la resistencia al desgaste del material(11), razón por la cual, uno de los intentos que se hacen para reducir ésta característica en los materiales compuestos de matriz polimérica es la de conseguir sistemas monoméricos que no tengan la capacidad de formar uniones secundarias con el agua (39).

Las modificaciones en éste sentido, se han reducido en cambiar algunas de las estructuras del monómero BisGMA. Muchas de éstas modificaciones se centran en sustituir los grupos hidroxilos pendientes y los grupos metilo presentes en el centro de la cadena de ésta molécula por otros átomos de diferente naturaleza(14).

Un ejemplo de ello es el estudio realizado por Sankaparandian, quien estudió la sorción acuosa y la dureza de varios monómeros análogos al BisGMA, en donde los grupos

metilo centrales fueron substituidos por flúor y anillos aromáticos. Dicho estudio permitió demostrar que aquellos monómeros fluorados resultaron tener un 10% menos de sorción acuosa con respecto al BisGMA (51).

2.1.4 Sistemas de monómeros de alta resistencia y alto grado de conversión.

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen en gran medida de su grado de polimerización y peso molecular, así como del número de ramificaciones y el grado de entrecruzamiento que presente (2).

Actualmente, el grado de conversión para el sistema BisGMA/TEGDMA oscila entre el 42 y el 85% dependiendo del tipo de estudio(33, 41, 79-81). Se ha demostrado que la presencia de monómero residual perjudica las propiedades químicas, físicas y mecánicas de éstos materiales, por lo que se han propuesto nuevos monómeros con un mejor grado de conversión (26).

Se sabe que el incremento del monómero TEGDMA en la formulación de una resina compuesta, mejora el grado de conversión de los materiales, sin embargo, al aumentar la concentración de éste monómero lineal, disminuyen las propiedades mecánicas (82, 83).

Basándose en esto, varias investigaciones se centran en la sustitución del monómero TEGDMA como diluyente del BisGMA, por otros cuya estructura permita aumentar el grado de conversión, a su vez que no perjudica en las propiedades mecánicas de los materiales resultantes(63, 82, 84, 85).

III JUSTIFICACIÓN

Las resinas compuestas son materiales con características similares al diente en cuanto color, estructura y dureza, estas propiedades lo hacen ser un material ampliamente utilizado en la reparación de defectos dentarios producidos por caries, erosiones, resorciones o fracturas (21, 24).

La composición de estos materiales ha ido evolucionando significativamente desde su aparición (86). Los cambios mas importantes se han centrado en el desarrollo de nuevos y mejores sistemas de relleno inorgánico, con la finalidad de producir materiales con mejor resistencia y una mejor apariencia estética (21).

Las resinas compuestas se encuentran formadas por la combinación tridimensional de materiales químicamente diferentes entre sí, entre ellos se encuentra una matriz orgánica formulada con una combinación de varios monómeros bimetacrílicos y una matriz inorgánica formada por partículas de óxido de silicio (21). De estos, es posible considerar a la matriz orgánica como la columna vertebral de este tipo de sistema restaurador (22), y por lo tanto, atribuirle a ésta, algunos de los inconvenientes que estos materiales presentan.

En la gran mayoría de los sistemas restauradores a base de resina compuesta que se pueden encontrar comercialmente, la matriz orgánica se encuentra conformada por el par Bis-GMA/TEGDMA (24, 26). El empleo de éstos monómeros representa ciertas desventajas, una de ellas es su grado de conversión incompleto, que deriva en la formación de polímeros menos resistentes que pueden fracturarse con el paso del tiempo (83, 87-89), además, su alta viscosidad impide la adición de mayor porcentaje de relleno inorgánico, disminuyendo la resistencia del material (50, 88, 90-92). La fractura de las resinas compuestas, es una de las principales razones para el remplazo de éste tipo de restauraciones (93).

La contracción por polimerización, es otro de los problemas derivados de la matriz orgánica; factores como el peso molecular y el grado de entrecruzamiento de los monómeros, así como la cantidad de relleno inorgánico contenida en el material compuesto, determinan el porcentaje de contracción del material (23, 24, 32). Problemas como la

decoloración marginal y la caries secundaria representan la principal causa del remplazo de restauraciones hechas con resina compuesta (94-96), mismos que son originados por la formación de brechas entre la interfase resina-diente que tienen su origen en la reducción final del volumen en el material compuesto cuando polimeriza (97).

En los últimos años, este tipo de materiales ha sido objeto de numerosas modificaciones experimentales, y una de las alternativas que se ha presentado para contrarrestar éste tipo de problemas, se centra en la sustitución de la matriz orgánica, por una que contenga nuevos monómeros que por sus características químicas, puedan resultar en materiales con mejores propiedades(23).

A pesar de la evolución y mejoras de éste tipo de materiales, muchos reportes indican que aproximadamente la mitad de éstas restauraciones fracasan en un periodo de 10 años, siendo el remplazo de las mismas una actividad que consume alrededor del 60% del tiempo que emplea un Cirujano Dentista en su práctica diaria (93, 98). Tan sólo en Estados Unidos, el costo que se genera por el remplazo de restauraciones es de cinco billones de dólares anualmente (99).

Con la creciente demanda de restauraciones cada vez más funcionales y estéticas, los investigadores y fabricantes se han enfocado al desarrollo de nuevas tecnologías que permitan hacer a la resina compuesta, un material de restauración idóneo. El desarrollo de nuevos monómeros es considerada como una de las alternativas que podrían mejorar las características y propiedades de los materiales de éste tipo.

Al sintetizar nuevos monómeros y evaluar el desempeño mecánico de materiales basados en ellos, se buscan realizar mejoras en las propiedades de los materiales compuestos a base de resina, dando un paso adelante en la búsqueda de nuevos y mejores materiales que permitan ser usados en una mayor cantidad de aplicaciones clínicas con buenos resultados a largo plazo.

IV HIPOTESIS

Se sintetizarán cinco nuevos monómeros líquidos de tipo bimetacrílico a partir de cinco diferentes dioles utilizando rutas sintéticas de uno y dos pasos. Los nuevos monómeros tendrán la característica de polimerizar en condiciones atmosféricas formando redes tridimensionales con un alto porcentaje de entrecruzamiento. Los monómeros sintetizados, al poseer un estado líquido, podrán ser mezclados con un relleno inorgánico a base de óxido de silicio para formular resinas compuestas de fácil manipulación. Los materiales compuestos formulados presentarán propiedades mecánicas mayores a las presentadas por resinas compuestas formuladas con BIS-GMA/TEGDMA.

V OBJETIVOS

5.1 *Objetivo general:*

Valoración de las propiedades físicas y mecánicas de resinas compuestas para uso dental formuladas con una matriz orgánica basada en nuevos monómeros bimetacrílicos.

5.2 *Objetivos específicos:*

1. Sintetizar cinco monómeros bimetacrílicos a partir de cinco diferentes dioles para la formulación de nuevas resinas con aplicación dental.
2. Caracterizar los monómeros sintetizados a través de RMN-¹H y ¹³C, IR-FT y Análisis Elemental.
3. Formular resinas compuestas utilizando como matriz orgánica a los nuevos monómeros sintetizados.
4. Determinar la resistencia flexural y el módulo de flexión de los materiales compuestos.

VI MATERIAL Y MÉTODO

6.1 Equipo

- Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se realizaron en un espectrómetro JEOL Eclipse +400, utilizando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) a 400 MHz para ^1H y a 100 MHz para ^{13}C , usando al compuesto tetrametilsilano (TMS) como referencia. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm. Las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hz. La multiplicidad de las señales en los espectros de RMN- ^1H , se abrevia como s: singulete, d: doblete, t: triplete y m: multiplete.
- Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT) Perkin Elmer FT-IR System 2000. preparando pastillas de KBr.
- Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron obtenidas de un equipo JEOL modelo JSM6300.
- Las imágenes de las nanopartículas del relleno inorgánico silanizado y sin silanizar fueron obtenidas de un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) marca JEOL modelo JEM 21-00. Las muestras fueron preparadas colocando una gota de solución coloidal sobre una rejilla de cobre cubierta con una capa de carbón amorfo y secando a vacío.
- Todas las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina utilizando como fase estacionaria cromatoplasmas de sílica gel y alúmina con espesor de capa de 0.22mm; como fase móvil se usaron diversas mezclas de disolventes. Como revelador se utilizó una solución Blue-Stain y una lámpara de luz UV.
- Las polimerizaciones fueron hechas con una unidad de fotopolimerización Bluephase ® (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^2 a 460 mW/cm^2 .
- 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 de pruebas universales Instron (Instron modelo 1100 Mas USA).

6.2 Reactivos y disolventes.

Los diferentes reactivos y disolventes utilizados para la síntesis de los compuestos reportados en el presente trabajo se encuentran descritos en las Tablas 4 y 5. Los disolventes se purificaron y secaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura(100, 101); el resto de los reactivos fueron utilizados tal y como se recibieron.

Tabla 4 Disolventes utilizados

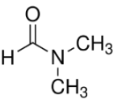

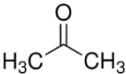

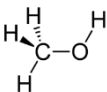
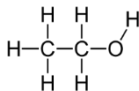
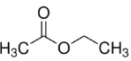

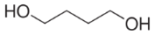

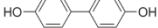
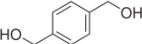
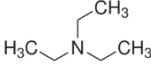

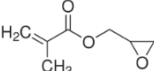
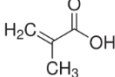
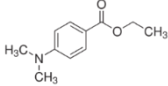
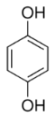
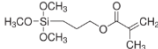

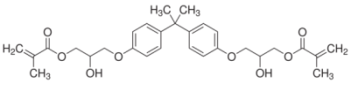
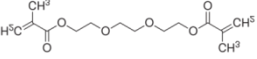
<p>N,N'-dimetilformamida $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 73,09 g/mol Densidad: 0,944 g/cm³ Punto de Ebullición: 153 °C</p> 	<p>Ciclohexano C_6H_{12} Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 84,16 g/mol Densidad: 0,779 g/cm³ Punto de Ebullición: 80 °C</p> 
<p>Acetona CH_3COCH_3 Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 58,08 g/mol Densidad: 0,791 g/cm³ Punto de Ebullición: 56 °C</p> 	<p>Diclorometano CH_2Cl_2 Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 84,93 g/mol Densidad: 1,33 g/cm³ Punto de Ebullición: 39 °C</p> 
<p>Metanol CH_3OH Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 32,04 g/mol Densidad: 0,791 g/cm³ Punto de Ebullición: 65 °C</p> 	<p>Etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 46,07 g/mol Densidad: 0,789 g/cm³ Punto de Ebullición: 78 °C</p> 
<p>Acetato de Etilo $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 88.11 g/mol Densidad: 0,897 g/cm³ Punto de Ebullición: 77 °C</p> 	

Tabla 5 Lista de Reactivos utilizados

<p>Cis-2-butano-1,4-diol Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 88,11 g/mol Densidad: 1,072 g/cm³ Punto de Ebullición: 235 °C</p>		<p>1,4-butanodiol Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 90,12 g/mol Densidad: 1,017 g/cm³ Punto de Ebullición: 235 °C</p>	
<p>1,7-heptanodiol Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 132,20 g/mol Densidad: 0,951 g/cm³ Punto de Ebullición: 259 °C</p>		<p>4,4-bifenol Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 186,21 g/mol Punto de fusión: 280 °C</p>	
<p>1,4-benzenodimetanol Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 138,16 g/mol Punto de Fusión: 114 °C</p>		<p>Hidruro de Sodio Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 24 g/mol Punto de fusión: 800 °C</p>	<p>NaH</p>
<p>Trietilamina Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 101,19 g/mol Densidad: 0,7255 g/cm³ Punto de Ebullición: 90 °C</p>		<p>Epiclorhidrina Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 92,52 g/mol Densidad: 1,1812 g/cm³ Punto de Ebullición: 117,9 °C</p>	
<p>Glicidilmetacrilato Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 142,15 g/mol Densidad: 1,042 g/cm³ Punto de Ebullición: 189 °C</p>		<p>Ácido Metacrílico Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 86,09 g/mol Densidad: 1,015 g/cm³ Punto de Ebullición: 163 °C</p>	
<p>Etil-4-dimetilaminobenzoato Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 193,24 g/mol Punto de Fusión: 63 °C</p>		<p>Hidroquinona Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 110,11 g/mol Punto de Fusión: 172 °C</p>	
<p>3-(Trimetoxisilil)propil metacrilato Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 248,35 g/mol Densidad: 1,045 g/mL Punto de Fusión: 190 °C</p>		<p>Canforquinona Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 166,22 g/mol Punto de Fusión: 197 °C</p>	
<p>Bisfenol A Glicerol Dimetacrilato Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 512,59 g/mol Densidad: 1,161 g/mL</p>		<p>Trietilenglicol dimetacrilato Marca: Sigma Aldrich Peso Molecular: 286,32 g/mol Densidad: 1,092 g/mL</p>	

6.3 Síntesis de los Monómeros.

6.3.1 Síntesis del monómero ([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(oxi))bis(2-hidroxiopropano-3,1-diil) bis(2-metacrilato) [MB-4,4-OH].

La síntesis del monómero *MB-4,4-OH* se llevó a cabo en dos diferentes rutas sintéticas. La primera ruta de síntesis es ilustrada en la Figura 24 y consiste en una reacción de dos etapas. La primera etapa de ésta reacción consiste en la síntesis del intermediario *BE-4,4-OH* mediante una reacción de eterificación entre el 4,4'-bifenol y la epiclorhidrina.

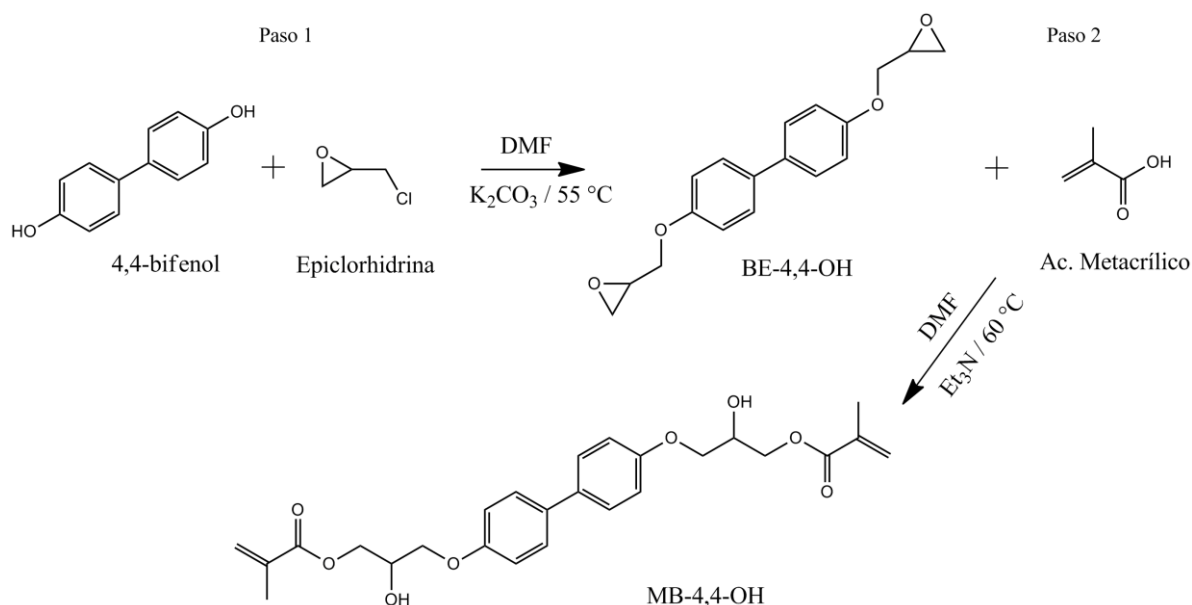


Figura 24 Ruta Sintética de dos pasos para el monómero MB-4,4-OH

En un matraz de dos bocas equipado con agitador magnético, se agregaron: 1 g (5 mmoles) de 4,4-bifenol y 6 g (21 mmoles) de K_2CO_3 y 10 mL de DMF como disolvente. El matraz fue colocado en un baño de agua donde la temperatura de reacción fue llevada a 55°C . Una vez alcanzada dicha temperatura, se adicionaron lentamente 1,18 g (12 mmoles) de epiclorhidrina disueltos en 5 mL de DMF. La reacción se mantuvo bajo una atmósfera de argón y agitación constante durante 12 horas a 55°C y continuó a temperatura ambiente

durante 48 horas más. Transcurrido éste tiempo, se adicionaron 40 mL de acetona al medio de reacción y se mantuvo en agitación por un periodo de 1 hora. Al finalizar este lapso de tiempo, el medio de reacción fue filtrado al vacío utilizando un embudo buchner y un papel filtro Whatman® del número 5. La acetona filtrada fue evaporada obteniéndose un sólido de color blanco. El compuesto final, fue purificado mediante la técnica de recristalización con etanol, presentándose como un sólido de color blanco.

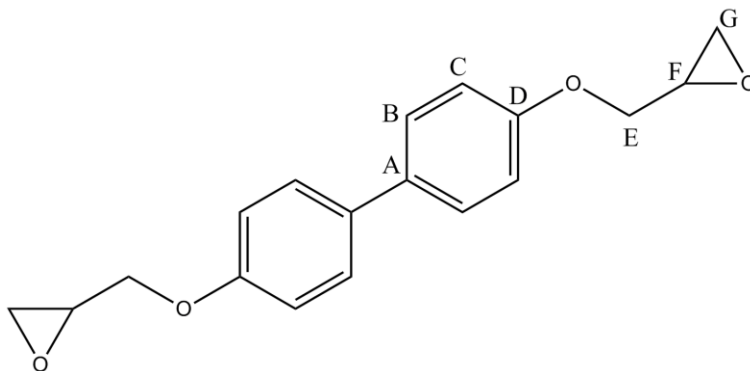


Figura 25 Carbonos y Protones del compuesto BE-4,4-OH

El compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{13}C , FTIR y Análisis elemental. **RMN ^1H (CdCl_3 , 400 MHz) δ (ppm):** 7,46 (d, 4H, $J_{B,C}$ 8,7 Hz, H-B), 6,97 (d, 4H, $J_{C,B}$ 8,7 Hz, H-C), 4,25 (dd, 2H, $J_{Ea,Eb}$ 11,0 Hz, $J_{Ea,F}$ 3,1 Hz, H-Ea), 3,99 (dd, 2H, $J_{Ea,Eb}$ 11,0 Hz, $J_{Ea,F}$ 5,7 Hz, H-Eb), 3,38 (m, 2H, H-F), 2,92 (t, 1H, $J_{Ga,Gb} \cong J_{Ga,F}$ 4,5 Hz, H-Ga), 2,92 (dd, 2H, $J_{Gb,Ga}$ 4,9 Hz, $J_{Gb,F}$ 2,7 Hz, H-Gb). **RMN ^{13}C (CdCl_3 , 100 MHz) δ (ppm):** 157,61 (C-A), 133,82 (C-D), 127,75 (C-B), 114,86 (C-C), 68,80 (C-E), 50,16 (C-F), 44,73 (C-G). **IR (KBr, cm $^{-1}$):** 2909 (ν_{sim} -C-H) 1606, 1500 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Ar), 1247 y 1037 (ν_{asim} C-O-C), 1133 (ν_{sim} C-O-C), 910, 863 y 762 (grupo epóxido). **Análisis Elemental:** $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (calculado) experimental: %C (72,47) 71,67, %H (6,08) 5,96, %O (21,45) 22,37.

En una segunda etapa, se llevó a cabo la formación de un grupo éster unido al grupo vinílico al hacer reaccionar el compuesto intermedio *BE-4,4-OH* con el ácido metacrílico en una relación estequiométrica de 1:2,5, utilizando trietilamina como catalizador, en una concentración de 2% y DMF como solvente. En un matraz de dos bocas cubierto de la luz con papel aluminio, y equipado con agitador magnético y termómetro,

fueron agregados 0,5 g (16 mmoles) del compuesto intermediario *BE-4,4-OH*, 0,3 g (41 mmoles) de ácido metacrílico, 0,16 g (16 mmoles) de trietilamina y 2,5 ml de DMF como solvente. La temperatura del medio de reacción fue elevada a 60°C bajo una atmósfera de Argón y agitación constante durante 12 horas. Una vez transcurrido ese lapso de tiempo, se dejó en agitación constante a temperatura ambiente por 48 horas más. Al finalizar la reacción, fueron agregados 20 mL de agua destilada, formándose un precipitado blanco. Dicho sólido fue filtrado con un embudo coors y papel filtro Whatman del número 5. Después de haber sido filtrado y secado, el monómero bifuncional fue obtenido como un sólido blanco.

Una segunda ruta para obtener el monómero *MBF-4,4-OH* es descrita en la Figura 26 y consiste en una reacción de un paso en la cual, se hizo reaccionar el 4,4-bifenol con el glicidimetacrilato, en una relación estequiométrica de 1:2.5, utilizando trietilamina al 2% en peso como catalizador e hidroquinona al 2% en peso como inhibidor.

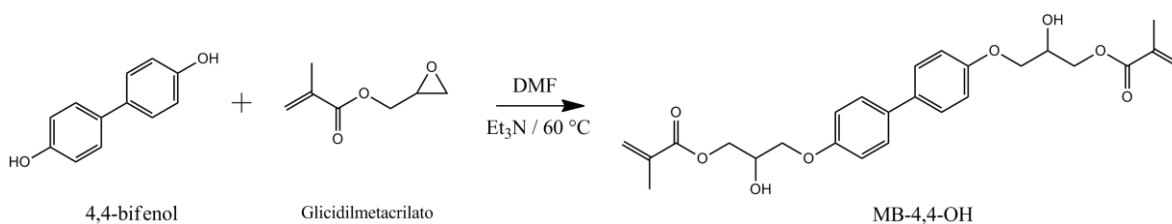


Figura 26 Ruta Sintética alternativa para el compuesto MB-4,4-OH

En un matraz de dos bocas, equipado con agitador magnético y termómetro, fueron agregados 1 g (5 mmoles) de 4,4-bifenol, 1,9 g (13 mmoles) de glicidimetacrilato, 0,05 g de hidroquinona, 0,05 g de trietilamina y 2 mL de DMF como solvente. El matraz fue cubierto de la luz y colocado en una manta de calentamiento a una temperatura de 60 °C. La reacción fue mantenida bajo una atmósfera de argón y agitación constante durante 18 horas. Transcurrido ese tiempo fueron adicionados 40 mL de agua destilada, observándose la precipitación de un sólido café claro. Dicho sólido, una vez seco, fue lavado sucesivamente con etanol. El sólido resultante fue filtrado utilizando un matraz kitazato y

un embudo coors equipado con un papel Whatman del número 5; una vez seco, se obtuvo al monómero bifuncional como un sólido blanco.

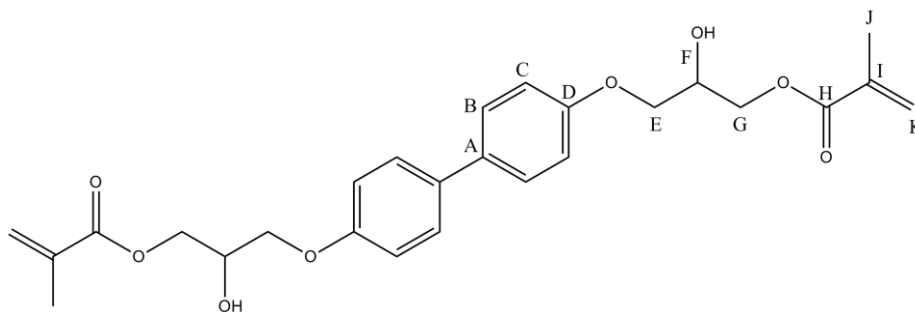


Figura 27 Carbonos y Protones del compuesto MB-4,4-OH

Por espectroscopía de IR y RMN se comprobó la obtención del monómero. **RMN ^1H (CdCl₃, 400 MHz) δ (ppm):** 7,46 (d, 4H, $J_{B,C}$ 8,7 Hz, H-B), 6,97 (d, 4H, $J_{C,B}$ 8,7 Hz, H-C), 4,41 (dd, 2H, $J_{Ea,Eb}$ 11,5 Hz, $J_{Ea,F}$ 4,9 Hz, H-Ea), 4,37 (dd, 2H, $J_{Eb,Ea}$ 11,5 Hz, $J_{Eb,F}$ 5,2 Hz, H-Eb), 4,31 (m, 2H, H-F), 4,11 (dd, 2H, $J_{Ga,Gb}$ 9,6 Hz, $J_{Ga,F}$ 4,6 Hz, H-Ga), 4,09 (dd, 2H, $J_{Gb,Ga}$ 9,5 Hz, $J_{Gb,F}$ 5,8 Hz, H-Gb), 6,16 (s, 2H, H-Ka), 5,62 (t, 2H, $J_{K,I}$ 1,4 Hz, H-Kb), 1,97 (s, 6H, H-J). **RMN ^{13}C (CdCl₃, 100 MHz) δ (ppm):** 133,6 (C-A), 127,8 (C-B), 114,5 (C-C), 157,5 (C-D), 65,5 (C-E, C-G), 68,6 (C-F), 167,2 (C-H), 135,9 (C-I), 18,2 (C-J), 126,2 (C-K). **IR (KBr, cm⁻¹):** 3471(ν O-H), 2926(ν -C-H), 1697 (ν -C=O), 1638(ν C=C), 1600, 1500 (ν C=C Ar), 1456 (δ -C-H), 811 (δ C=C). **Análisis Elemental:** C₂₆H₃₀O₈ (calculado) experimental: %C (66,37) 65,89, %H (6,43) 6,16, %O (27,20) 27,95.

6.3.2 Síntesis del monómero ((1,4-fenilbis(metileno))bis(oxi))bis(2-hidroxipropano-3,1-diilo)bis(2-metacrilato) [MB-Fen-OH]

La Figura 28 describe la ruta de síntesis utilizada para obtener al monómero MB-Fen-OH. La ruta sintética consistió en una reacción de dos etapas. La primera etapa consiste en sintetizar al compuesto intermediario BE-Fen-OH a partir de la reacción de

eterificación entre el 1,4-benzenodimetanol y la epiclorhidrina, usando como catalizador el hidruro de sodio y DMF como solvente.

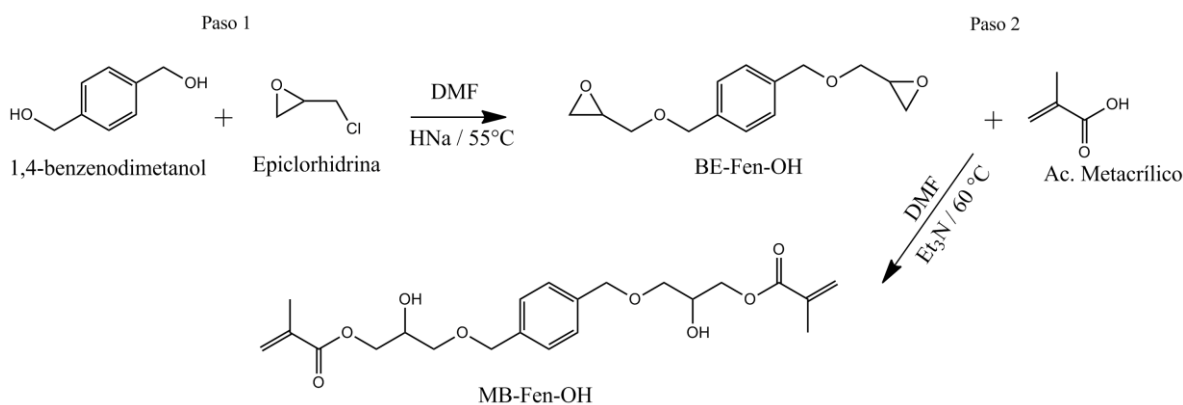


Figura 28 Ruta de síntesis para el Monómero MB-Fen-OH

En un matraz de dos bocas equipado con agitador magnético y bajo una atmósfera de argón, fueron adicionados 1 g (7 mmoles) de 1,4-benzenodimetanol junto con 0,43 g (18 mmoles) de hidruro de sodio disueltos en 10 mL de DMF. El sistema fue colocado dentro de un baño de agua a una temperatura de 60 °C. Posteriormente, la reacción fue llevada a temperatura ambiente y fueron adicionados 1,6 g (18 mmoles) de epiclorhidrina. La reacción continuó a temperatura ambiente durante 24 horas. Al concluir éste tiempo, fueron adicionados 30 mL de agua destilada y posteriormente se realizaron extracciones (3 veces) con éter etílico. La fracción orgánica fue separada y se adicionaron 5 gramos de sulfato de calcio para eliminar la mayor cantidad de agua. Una vez secada el agua, la fracción orgánica fue concentrada con ayuda de un rotovapor, resultando en un líquido viscoso de color ámbar.

Para la purificación del compuesto se utilizó la técnica de cromatografía por columna, utilizando como fase estacionaria alúmina y una mezcla de ciclohexano:acetona (9:1) como fase móvil. La identificación de las porciones en las que se presenta el compuesto puro fue hecha mediante la elaboración de cromatoplasmas. Una vez colectadas

las fracciones que contenían al compuesto esperado, estas fueron rotoevaporadas y el BE-Fen-OH fue obtenido como un líquido viscoso amarillo.

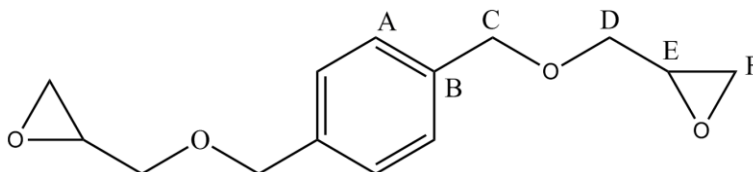


Figura 29 Carbonos y Protones del compuesto BE-Fen-OH

El compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{13}C , FTIR y Análisis elemental. **RMN ^1H (CdCl_3 , 400 MHz) δ (ppm):** 7,34 (s, 4H, H-A), 4,62 (d, 2H, $J_{\text{Ca,Cb}}$ 11,9 Hz, H-Ca), 4,54 (d, 2H, $J_{\text{Cb,Ca}}$ 11,9 Hz, H-Cb), 3,77 (dd, 2H, $J_{\text{Da,Db}}$ 11,4 Hz, $J_{\text{Da,E}}$ 2,9 Hz, H-Da), 3,43 (dd, 2H, $J_{\text{Db,Da}}$ 11,9 Hz, $J_{\text{Db,E5}}$ 5,9 Hz, H-Db), 3,19 (m, 2H, H-5), 2,81 (dd, 2H, J_{FaFb} 4,9 Hz, $J_{\text{Ca-E5}}$ 4,2 Hz, H-Fa), 2,62 (dd, 2H, $J_{\text{Fb,Fa}}$ 5,0 Hz, $J_{\text{Fb,E}}$ 2,6 Hz, H-Fb). **RMN ^{13}C (CdCl_3 , 100 MHz) δ (ppm):** 128,00 (C-A), 137,57 (C-B), 73,17 (C-C), 70,90 (C-D), 50,88 (C-E), 44,30 (C-F). **IR (KBr, cm^{-1}):** 1701 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1364 ($\nu_{\text{asim C-O-C}}$), 914 ($\nu_{\text{sim C-O-C}}$), 751 (grupo epóxido). **Análisis Elemental:** $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (calculado) experimental: %C (67,18) 64,21, %H (7,25) 9,01, %O (25,57) 26,78.

En una segunda etapa, el compuesto intermediario sintetizado previamente se hizo reaccionar con el ácido metacrílico, en presencia de trietilamina, para formar un éster bimetacrílico. En un matraz de dos bocas cubierto de la luz con papel aluminio, y equipado con agitador magnético y termómetro, fueron agregados 0,5 g (19 mmoles) del compuesto intermediario BE-Fen-OH, junto con 0,42 g (49 mmoles) de ácido metacrílico y 0,02 mL de trietilamina. La reacción se mantuvo con agitación y atmósfera de argón a una temperatura de 60 °C durante 18 horas. Al término de la reacción, se agregaron 30 mL de acetato de etilo y se dejó en agitación y a temperatura ambiente durante 1 hora. La purificación se realizó mediante extracciones ácido-base, con una solución 2M de ácido clorhídrico y una solución saturada de bicarbonato de sodio. Una vez hechas las extracciones, el acetato de etilo fue evaporado, obteniéndose un líquido viscoso de color café claro.

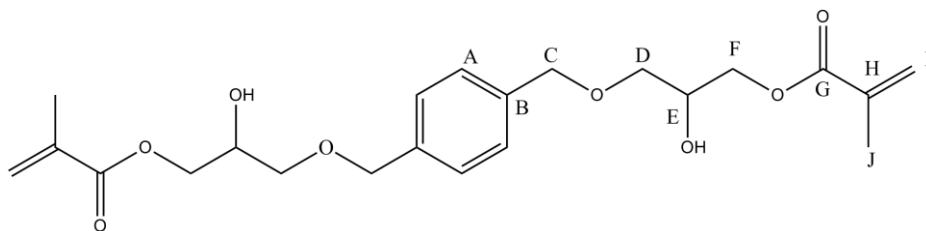


Figura 30 Carbonos y Protones del compuesto MB-Fen-OH

El compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{13}C , FTIR y Análisis elemental. **RMN ^1H (CdCl_3 , 400 MHz) δ (ppm):** δ : 7,24 (s, 4H, H-A), 4,49 (s, 4H, H-C), 3,52 (dd, 2H, $J_{\text{Da,Db}}$ 9,5 Hz, $J_{\text{Da,E}}$ 4,4 Hz, H-Da), 3,45 (dd, 2H, $J_{\text{Db,Da}}$ 9,5 Hz, $J_{\text{Db,E}}$ 5,9 Hz, H-Db), 4,01 (m, 1H, H-E), 4,20 (dd, 2H, $J_{\text{Fa,Fb}}$ 11,5 Hz, $J_{\text{Fa,E}}$ 5,3 Hz, H-Fa), 4,14 (dd, 2H, $J_{\text{Fb,Fa}}$ 11,7 Hz, J_{Fb} , 5,1 Hz, H-Fb), 6,04 (s, 2H, H-Ib), 5,52 (t, 2H, $J_{\text{H,I}}$ 1,5 Hz, H-Ia), 1,87 (s, 6H, H-J). **RMN ^{13}C (CdCl_3 , 100 MHz) δ (ppm):** 127,87 (C-A), 137,34 (C-B), 73,18 (C-C), 70,89 (C-D), 68,90 (C-E), 65,71 (C-F), 167,39 (C-G), 135,9 (C-H), 126,03 (C-I), 18,27 (C-J). **IR (KBr, cm^{-1}):** 3464 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2865 ($\nu_{\text{asim C-H}}$), 1716 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1636 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1455 ($\delta_{\text{-CH}_2\text{-}}$), 813 ($\delta_{\text{C=C}}$). **Análisis Elemental:** $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (calculado) experimental: %C (62,55) 63,34, %H (7,16) 7,47, %O (30,30) 29,19.

6.3.3 Síntesis del monómero (1,4-butanodiilbis(oxi))bis(2-hdroxiopropano-3,1-diil) bis(2-metacrilato) [MB-1,4-OH].

La Figura 31 describe la ruta de síntesis para la obtención del monómero *MB-1,4-OH*. Dicha ruta sintética consistió en una reacción de dos etapas. En la primera etapa, se sintetizó el compuesto intermediario *BE-1,4-OH* a partir de una reacción de eterificación entre el 1,4-butanodiol y la epiclohidrina, en presencia de hidruro de sodio como catalizador y DMF como solvente.

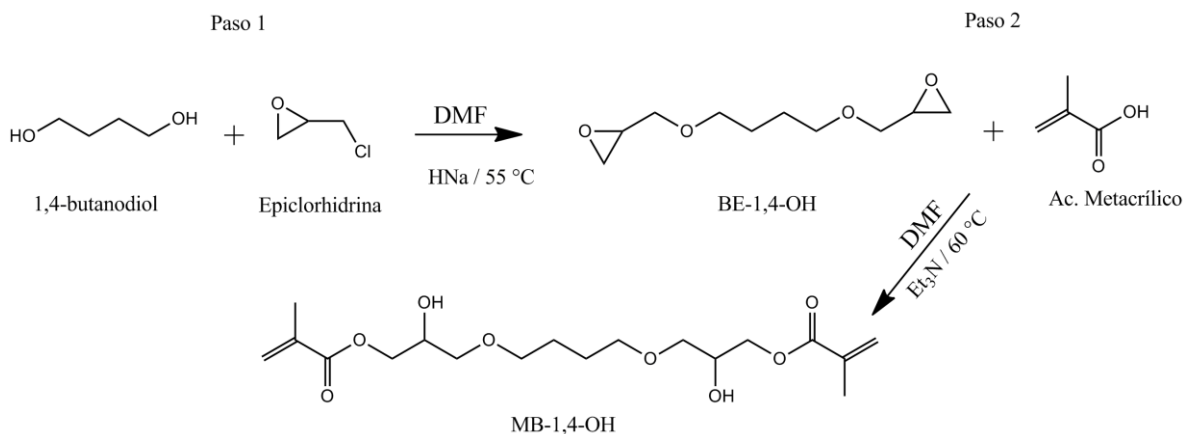


Figura 31 Ruta de síntesis para el Monómero MB-1,4-OH

En un matraz de dos bocas equipado con agitador magnético, bajo una atmósfera de argón, fueron adicionados 1 g (11 mmoles) de 1,4-butanodiol junto con 0,66 g (27 mmoles) de hidruro de sodio disueltos en 5 mL de DMF. El sistema fue colocado dentro de un baño de agua a una temperatura de 55 °C. Posteriormente, se adicionaron a la mezcla de reacción 2,5 g (27 moles) de epiclorhidrina previamente disueltos en 5 mL de DMF. La adición de los componentes al medio de reacción se hizo lentamente. La temperatura fue mantenida en un rango de 50-55 °C durante dos horas y posterior a ello, se mantuvo a temperatura ambiente por 24 horas más. Al finalizar la reacción, se adicionaron 30 mL de agua destilada. Posteriormente se realizaron extracciones (3 veces) con acetato de etilo y éter. La fracción orgánica fue separada y se adicionaron 5 gramos de sulfato de calcio con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de agua. Posteriormente, la fracción orgánica fue concentrada con ayuda de un rotovapor, observando un líquido amarillo.

La purificación del compuesto se logró mediante la cromatografía por columna, utilizando como fase estacionaria alúmina y una mezcla de ciclohexano:acetona (9:1) como fase móvil. Mediante cromatoplasmas de alúmina fueron identificadas las porciones en las que se presenta el compuesto aislado y una vez colectados y rotoevaporados, el compuesto [BE-1,4-OH] fue obtenido como un líquido amarillo.

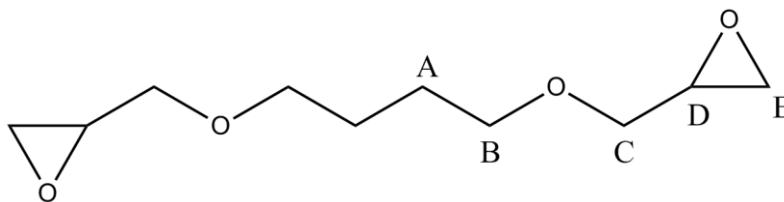


Figura 32 Carbonos y Protones del compuesto BE-1,4-OH

El compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{13}C , FTIR y Análisis elemental. **RMN ^1H (CdCl_3 , 400 MHz) δ (ppm):** 3,73 (m, 2H, H-Ca), 3,52 (m, 4H, H-B), 3,39 (m, 2H, H-Cb), 3,15 (m, 2H, H-D), 2,81 (m, 2H, H-Ea), 2,62 (m, 2H, H-Eb), 1,67 (m, 4H, H-A). **RMN ^{13}C (CdCl_3 , 100 MHz) δ (ppm):** 26.27 (C-A), 71.18 (C-B), 71.38 (C-C), 50.85 (C-D), 44.24 (C-E). **IR (KBr, cm^{-1}):** 1254, 1204 (ν_{sim} C-O-C), 1107 (ν_{sim} C-O-C), 856 (grupo epóxido). **Análisis Elemental:** $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (calculado) experimental: %C (59,37) 57,78, %H (8,98) 8,13, %O (31,65) 34,09.

En la segunda etapa, se formó un monómero dimetacrílico a partir del compuesto intermediario [BE-1,4-OH] y el ácido metacrílico, la reacción se realizó en una relación estequiométrica de 1 a 2.5. Se utilizó un 2% en peso de trietilamina como catalizador.

En un matraz de dos bocas equipado con agitador magnético, termómetro y cubierto de la luz, fueron agregados 0.3 g (14 mmoles) del compuesto intermediario, 0.38 g (44 mmoles) y 0.03 mL de trietilamina. La temperatura de reacción fue llevada hasta los 60 °C y fue mantenida bajo una atmosfera de argón durante 18 horas. Transcurrido éste tiempo, se agregaron 30mL de acetato de etilo y el medio se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante otra hora. La purificación de éste monómero se hizo realizando extracciones ácido-base. Comenzó con la extracción con una solución 2M de ácido clorhídrico, seguida de una extracción con una solución saturada de bicarbonato de sodio. Al finalizar, el acetato de etilo fue evaporado al alto vacío con la ayuda de un rotovapor y el compuesto esperado se presentó como un líquido viscoso de color café claro.

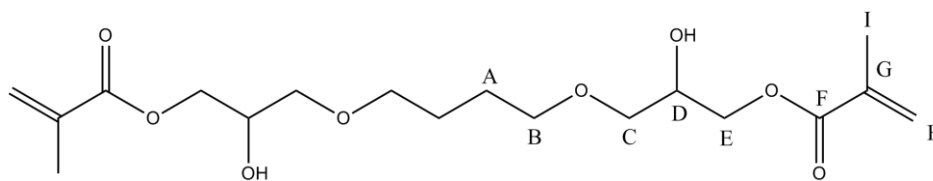


Figura 33 Carbonos y Protones del compuesto MB-1,4-OH

El compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{13}C , FTIR y Análisis elemental. **RMN ^1H (CdCl_3 , 400 MHz) δ (ppm):** 1,66 (t, 1H, $J_{\text{A,B}}$ 3,7; H-A), 3,50 (m, 2H; H-Ca, H-Cb), 4,04 (m, 3H; H-B, H-D), 4,23 (d, 2H; H-Ea, H-Eb), 6,14 (s, 1H; H-Ha), 5,60 (t, 1H, $J_{\text{Hb,I}}$ 1,4 Hz; H-Hb), 1,95 (s, 3H; H-I). **RMN ^{13}C (CdCl_3 , 100 MHz) δ (ppm):** 26,17 (C-A), 71,54, 71,20 (C-B y C-C), 68,69 (C-D), 65,65 (C-E), 167,32 (C-F), 135,86 (C-G), 125,91 (C-H), 18,20 (C-I). **IR (KBr, cm^{-1}):** 3444 ($\nu\text{O-H}$), 2928 ($\nu\text{C-H}$), 1718 ($\nu\text{C=O}$), 1637($\nu\text{C=C}$), 815($\delta\text{C=C}$). **Análisis Elemental:** $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (calculado) experimental: %C (57,74) 56,81, %H (8,08) 8,28, %O (34,18) 34,91.

6.3.4 Síntesis del monómero (E)-(2-buteno-1,4-diilbis(oxi))bis(2-hidroxipropano-3,1-diil) bis(2-metacrilato) [MB-Cis-OH].

Tal y como puede observarse en la Figura 34, el método de síntesis para éste monómero consiste en una reacción de dos etapas. En la primera etapa, se sintetizó un éter a partir de la reacción entre el cis-1,2-butano-4-diol y la epiclorhidrina en una relación molar de 2,5 a 1, utilizando al hidruro de sodio como agente reductor y DMF como solvente.

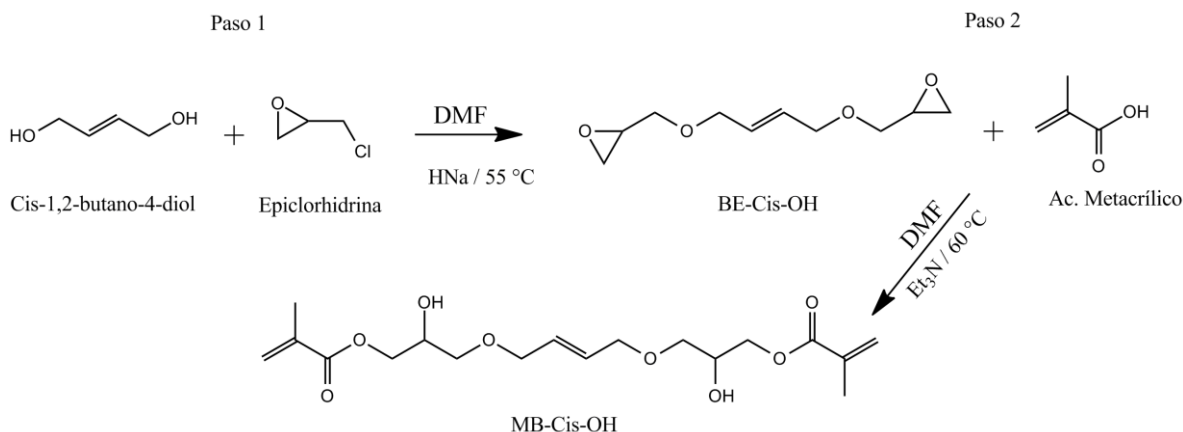


Figura 34 Ruta Sintética del Monómero MB-Cis-OH

En un matraz de dos bocas equipado con agitador magnético, fueron agregados 1 g (11 mmoles) de cis-2-butano-1,4-diol junto con 0,68 g (28 mmoles) de HNa disueltos en 5 mL de DMF. El matraz fue colocado dentro de un baño de agua y la temperatura de reacción se llevó a 55°C. A esta temperatura, fueron adicionados, 2,62 g (28 mmoles) de epiclorhidrina disueltos en 5 mL de DMF. La reacción se mantuvo bajo una atmósfera de argón y agitación constante durante 2 horas a 55 °C y después a temperatura ambiente por 24 horas más. Una vez transcurrido este tiempo, se adicionaron 30 mL de agua destilada para neutralizar las sales y se realizaron extracciones con acetato de etilo (3 veces) y éter (3 veces). Se colectó la parte orgánica y una vez evaporado el solvente, la mezcla obtenida se dejó reposando por 2 horas a temperatura ambiente en presencia de sulfato de calcio como agente desecante.

La purificación del compuesto fue llevada a cabo mediante la técnica de cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria alúmina y una mezcla ciclohexano:acetona (9:1) como fase móvil. Una vez identificados los tubos que contenían al compuesto biepóxido, fueron colectados en un matraz de bola y el solvente fue evaporado en rotavapor. El compuesto esperado se obtuvo como un líquido amarillo.

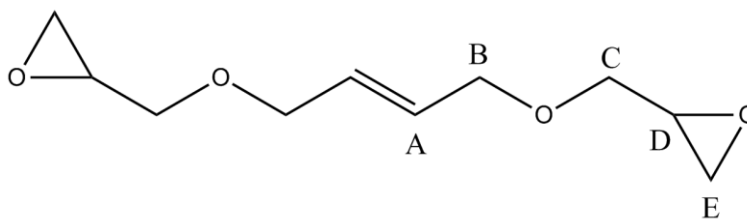


Figura 35 Carbonos y Protones del compuesto BE-Cis-OH

El compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{13}C , FTIR y Análisis Elemental. **RMN ^1H (CdCl₂, 400 MHz) δ (ppm):** 5,74 (m, 2H, $J_{A,B}$ 4,8 Hz, H-A), 4,13 (d, 4H, $J_{B,A}$ 4,8 Hz, H-B), 3,75 (dd, 2H, $J_{Ca,Cb}$ 11,5 Hz, $J_{Ca,D}$ 2,9 Hz, H-Ca), 3,38 (dd, 2H, $J_{Cb,Ca}$ 11,4 Hz, $J_{Cb,D}$ 5,9 Hz, H-Cb), 3,16 (m, 1H, H-D), 2,81 (dd, 1H, $J_{Ea,Eb}$ 4,9 Hz, $J_{Ea,D}$ 4,2 Hz, H-Ea), 2,61 (dd, 1H, $J_{Eab,Ea}$ 5,0 Hz, $J_{Eb,D}$ 2,6 Hz, H-Eb). **RMN ^{13}C (CdCl₂, 100 MHz) δ (ppm):** 129,37 (C-1), 66,97 (C-2), 71,00 (C-3), 50,88 (C-4) 44,30 (C-5). **IR (KBr, cm⁻¹):** 1254, 1095 ($\nu_{\text{sim}}\text{C-O-C}$), 1011 ($\nu_{\text{sim}}\text{C-O-C}$), 761 (grupo epóxido). **Análisis Elemental:** C₁₀H₁₆O₄ (calculado) experimental: %C (59,98) 55,02, %H (8,05) 11,32, %O (31,97) 33,66.

Para la segunda etapa, se formó el monómero bismetacrílico a partir del *BE-Cis-OH* y el ácido metacrílico en una relación estequiométrica de 1 a 2,5, utilizando como catalizador trietilamina al 2% en peso con respecto de los reactivos anteriores.

En un matraz de dos bocas equipado con agitador mecánico y termómetro, fueron agregados 0,5 g (2,4 mmoles) del *BE-Cis-OH*, 0.5 mL (6 mmoles) de ácido metacrílico y 0.02 mL de trietilamina. El matraz fue colocado en una manta de calentamiento y la temperatura fue llevada hasta los 60°C. La reacción se mantuvo bajo agitación, con atmósfera de argón y cubierta de la luz durante 18 horas. Para la purificación del compuesto, se utilizó la técnica de extracciones ácido base. Se adicionaron, a la mezcla de reacción, 30 mL de acetato de etilo; se realizaron dos extracciones con una solución 2M de ácido clorhídrico seguidas de dos extracciones con una solución saturada de bicarbonato de sodio. Una vez hecho, el acetato de etilo fue evaporado al alto vacío, y el compuesto esperado se obtuvo como un líquido viscoso de color café.

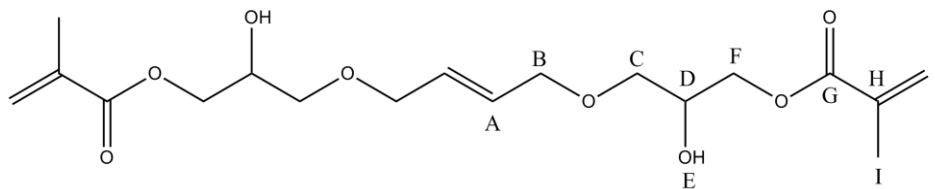


Figura 36 Carbonos y Protones del compuesto MB-Cis-OH

El compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{13}C , FTIR y Análisis Elemental. **RMN ^1H (CdCl_3 , 400 MHz) δ (ppm):** 6,14 (s, 2H; H-Ja), 5,75 (t, 2H, H-A), 5,60 (t, 2H, H-Jb), 4,22 (m, 4H; H-F), 4,11 (m, 4H; H-B), 4,05 (m, 2H; H-D), 3,52 (dd, 4H, H-C), 1,92 (s, 6H; H-I). **RMN ^{13}C (CdCl_3 , 100 MHz) δ (ppm):** 167,39 (C-G), 135,93 (C-H), 129,34 (C-A), 125,96 (C-J), 71,17 (C-B), 68,82 (C-D), 66,94 (C-F), 65,71 (C-C), 18,26 (C-I). **IR (KBr, cm^{-1}):** 3441 ($\nu\text{O-H}$), 2928 ($\nu\text{C-H}$), 1718 ($\nu\text{C=O}$), 1637($\nu\text{C=C}$), 815($\delta\text{C=C}$). **Análisis Elemental:** $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (calculado) experimental: %C (58,05) 56,80, %H (7,58) 7,77, %O (34,37) 35,43.

6.3.5 Síntesis del monómero (1,7-heptanodiilbis(oxi))bis(2-hidroxypropano-3,1-diil) bis(2-metacrilato) [MB-1,7-OH].

La ruta de síntesis para éste monómero se ilustra en la Figura 37. Ésta consiste en una reacción de dos etapas. Durante la primera etapa tiene lugar la síntesis del intermediario *BE-1,7-OH* mediante una reacción de eterificación entre el 1,7-heptanodiol y la epíclorhidrina.

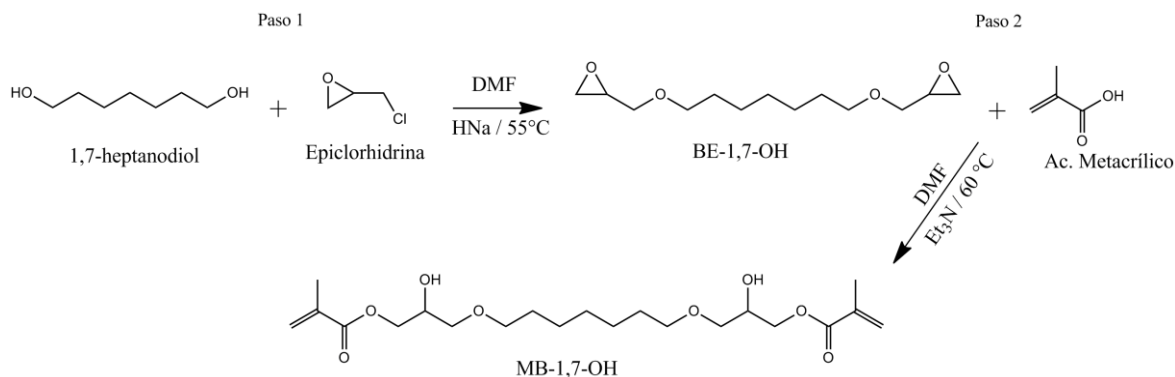


Figura 37 Ruta de síntesis para el Monómero MB-1,7-OH

En un matraz de dos bocas equipado con agitador magnético, fueron agregados 0,90 g (28 mmoles) de hidruro de sodio disueltos en 10 mL de DMF. Comenzada la agitación, fueron añadidos lentamente 2 g (15 mmoles) de 1,7-heptanodiol y 3,4 g (37 moles) de epiclorhidrina. El matraz fue colocado en un baño de agua y la reacción fue mantenida bajo una atmósfera de argón y agitación constante durante 12 horas a 55 °C. Al término de la reacción, fueron añadidos 50 mL de acetona, la cual fue filtrada y evaporada, obteniéndose un líquido de color amarillo claro. Con la finalidad de eliminar la DMF y facilitar el proceso de purificación, se realizaron 4 extracciones con ciclohexano, que al evaporar, condujo a un líquido de color café oscuro.

La purificación fue realizada mediante el proceso de cromatografía por columna, utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla de diclorometano-acetato de etilo (8:2) como fase móvil. Una vez identificados los tubos que contenían al biepóxido del 1,7-heptanodiol, fueron recolectados en un matraz y al evaporarse el solvente, se obtuvo el compuesto esperado como un líquido de color café claro.

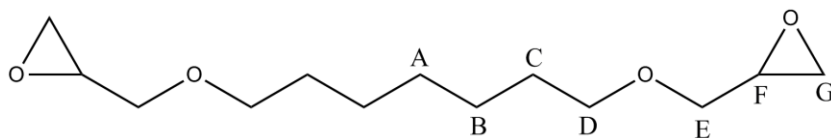


Figura 38 Carbonos y Protones del compuesto BE-1,7-OH

El compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{13}C y FTIR. **RMN ^1H (CdCl_2 , 400 MHz) δ (ppm):** 3,71 (m, 2H, H-Ea), 3,49 (m, 4H, H-D), 3,37 (m, 2H, H-Eb), 3,14 (m, 2H, H-F), 2,79 (m, 2H, H-Ga), 2,61 (m, 2H, H-Gb), 1,59 (m, 4H, H-C), 1,33 (m, 6H, H-A, H-B). **RMN ^{13}C (CdCl_2 , 100 MHz) δ (ppm):** 25,96 (C-A), 29,21 (C-B), 29,56 (C-C), 71,57 y 71,41 (C-D y C-E), 50,85 (C-F), 44,28 (C-G). **IR (KBr, cm^{-1}):** 1254, 1095 ($\nu_{\text{sim}}\text{C-O-C}$), 1011 ($\nu_{\text{sim}}\text{C-O-C}$), 761 (grupo epóxido). **Análisis Elemental:** $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (calculado) experimental: %C (63,91) 61,71, %H (9,90) 10,34, %O (26,19) 27,95.

En una segunda etapa, la formación del monómero vinílico se consiguió a partir de la reacción entre el compuesto BE-1,7-OH y el ácido metacrílico en una relación estequiométrica de 1:2,5, utilizando trietilamina al 2% en peso como catalizador y acetona como solvente.

En un matraz de dos bocas cubierto de la luz con papel aluminio, y equipado con agitador magnético y termómetro, fueron agregados 0,4 g (1,6 mmoles) del compuesto BE-1,7-OH, 0,3 g (4 mmoles) de ácido metacrílico, 0,15 g (1,6 mmoles) de trietilamina y 5 ml de acetona como solvente. La reacción se mantuvo en agitación durante 24 horas a 55 °C y a temperatura ambiente por otras 48 horas.

La purificación del compuesto se consiguió mediante la técnica de cromatografía por columna utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla de hexano:acetona (1:1) como fase móvil. El compuesto esperado queda retenido en la columna, por lo que una vez identificados los tubos que contenían al ácido metacrílico y al BE-1,7-OH sin reaccionar, la fase móvil es cambiada por etanol. Una vez recolectado, se concentró en el rotovapor y el monómero es obtenido como un líquido café.

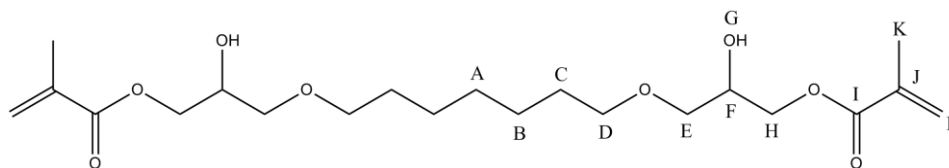


Figura 39 Carbonos y Protones del compuesto MB-1,7-OH

El compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{13}C y FTIR. **RMN ^1H (CdCl_2 , 400 MHz) δ (ppm):** 6,14 (s, 2H, H-La) 5,59 (t, 2H, H-Lb), 4,22 (m, 4H, H-E), 4,05 (m, 2H, H-F), 3,87 (m, 2H, H-G), 3,68 (m, 4H, H-H), 1,96 (s, 6H, H-K), 1,56 (m, 4H, H-C), 1,32 (m, 4H, H-B), 1,25 (m, 2H, H-A). **RMN ^{13}C (CdCl_2 , 100 MHz) δ (ppm):** 167,91 (C-H), 135,8 (C-I), 125,8 (C-J), 71,8 (H-D), 71,4 (C-E), 68,5 (C-F), 65,8 (C-G), 29,2 (C-B,C), 25,9 (C-A), 17,9 (C-K). **IR (cm^{-1}):** 3458 ($\nu\text{O-H}$), 2858 ($\nu\text{C-H}$), 1711 ($\nu\text{C=O}$), 1634($\nu\text{C=C}$), 814($\delta\text{C=C}$). **Análisis Elemental:** $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_8$ (calculado) experimental: %C (60,56) 58,34, %H (8,71) 11,36, %O (30,73) 30,3.

6.4 Síntesis de los polímeros.

Una vez purificados y caracterizados los monómeros, se realizó la copolimerización entre el MB-4,4-OH y el MB-Cis-OH, así como las homopolimerizaciones de los compuestos MB-1,7-OH y MB-1,4-OH mediante poliadición vía radicales libres, utilizando la técnica de polimerización en masa utilizando como fuente de energía luz visible. El sistema fotoiniciador para las polimerizaciones fue el par CQ/E4DMAB.

6.4.1 Síntesis del poli(MB-Cis-OH-co-MB-4,4-OH), poli(MB-1,7-OH) y poli(MB-1,4-OH).

En un matraz de bola, cubierto de la luz, fueron adicionados los monómeros MB-Cis-OH y MB-4,4-OH en una relación de peso de 9:1, el MB-1,7-OH y el MB-1,4-OH respectivamente. El sistema fotoiniciador fue agregado en una relación de peso de 0.5%/0.5%, homogenizando manualmente la mezcla.

Posteriormente, porciones aproximadas de 40 mg de la mezcla fueron colocadas en tubos de ensayo, y cada una de ellas fue expuesta a la fuente de energía de radiación visible por periodos de 5, 10, 20 y 40 s.

Para determinar el grado de conversión de cada uno de los polímeros obtenidos, se realizaron extracciones sol-gel de cada uno de ellos. Para éste procedimiento, cada una de las muestras fue pesada y triturada y se colocó en agitación con acetona por 2 horas. Una

vez transcurrido ese periodo de tiempo, la parte insoluble fue filtrada y secada; una vez hecho esto se pesó, para, mediante diferencia de peso, obtener el porcentaje de gel formado.

6.5 Preparación y valoración de los materiales compuestos.

6.5.1 Silanización del material de relleno.

Las nanopartículas de óxido de silicio fueron silanizadas de acuerdo a un procedimiento descrito previamente en la literatura (102).

La cantidad de silano que se necesita para cubrir, de manera uniforme a las partículas de tamaño nanométrico de óxido de silicio está dada por la siguiente ecuación (103, 104):

$$X = \frac{A}{\omega} f$$

donde:

X = cantidad de silano que se requiere para cubrir las nanopartículas de óxido de silicio

A = superficie de área de las partículas de óxido de silicio

ω = superficie de área cubierta por gramo de silano

f = cantidad de óxido de silicio a procesar

De acuerdo a ésta ecuación, se requieren 0.44 g de agente silano para cubrir de manera uniforme 5 g de las partículas de óxido de silicio usadas en éste estudio, cuya superficie de área es de 200 m²/g.

En un matraz de bola de una boca fueron pesados 5 g de sílica de tamaño nanométrico (0,2-0,3 μ m). Seguido a esto, se agregaron 100 mL de ciclohexano, 0.1 g de n-propilamina y 0.44 g de 3-(Trimetoxisililpropilmetacrilato). La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante treinta minutos y luego fue calentada a 60 °C por treinta minutos más. Al transcurrir éste tiempo, la mezcla de reacción fue llevada a un rotovapor

para la evaporación al vacío del solvente y algunos de los subproductos más volátiles a una temperatura de 65 °C durante 15 minutos, y luego, a una temperatura de 95°C durante 1 hora. Finalmente, el polvo fue secado en una estufa de vacío por 18 horas a una temperatura de 80 °C.

6.5.2 Preparación de los materiales compuestos.

Los materiales compuestos fueron preparados según un procedimiento descrito en la literatura (103).

En un matraz de bola se agregaron 500 mg del material de relleno silanizado junto con una solución que comprende la matriz orgánica, la cual consistió en una mezcla de monómeros más un activador (0.5%) y un acelerador (0.5%), disueltos en etanol en una fracción del 90%. El sistema fue cubierto de la luz y se mantuvo en agitación por un periodo de dos horas. Al finalizar éste tiempo, el sistema fue llevado a un rotovapor a una temperatura de 60 °C y mediante evaporación al alto vacío fue eliminado el solvente. Posterior a esto, se agregaron incrementos de matriz orgánica hasta obtener una pasta moldeable. El porcentaje de matriz orgánica e inorgánica fue determinada al restar el peso final del material compuesto de la cantidad inicial de relleno inorgánico utilizado.



Figura 40 Fabricación de los Materiales Compuestos

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

La resistencia flexural de los materiales compuestos preparados fue evaluada en base a lo establecido en el punto 7.11 de la Norma Internacional ISO-4049 Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials (105), mientras que el módulo de flexión se evaluó de acuerdo a lo establecido en la especificación no. 27 ANSI/ADA (106).

Fueron preparadas probetas de cada material compuesto de 2 x 2 x 25 mm en un conformador de acero inoxidable sobre una tira de celuloide y un portaobjetos de 1 mm de espesor. Sobre el material sin polimerizar, se colocó otra tira de celuloide junto con otro portaobjetos ejerciendo presión digital para la eliminación de excedentes. Tanto como la tira de celuloide como el portaobjetos fueron mantenidas durante la polimerización de las probetas.

Las probetas fueron irradiadas con una intensidad de 460 mW/mm^2 tres veces por lado para dar un tiempo total de 90 segundos por cada una. La polimerización se inició en el centro de la probeta y alternadamente a cada lado, sobreponiendo zonas ya irradiadas para un total de 3 por cada lado hasta completar la longitud total por ambos lados de la probeta. 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 fueron mantenidas en agua destilada a 37°C hasta el momento de realizarse la prueba.

Las probetas fueron colocadas sobre dos soportes cilíndricos de 2 mm de diámetro, paralelos entre sí y a una distancia entre sus centros de 20 mm para el ensayo de flexión de tres puntos en una máquina de pruebas universales, utilizando una celda de carga de 1 kN, con una velocidad del cabezal de 1 mm por minuto, utilizando para la captura de datos el programa Series IX.

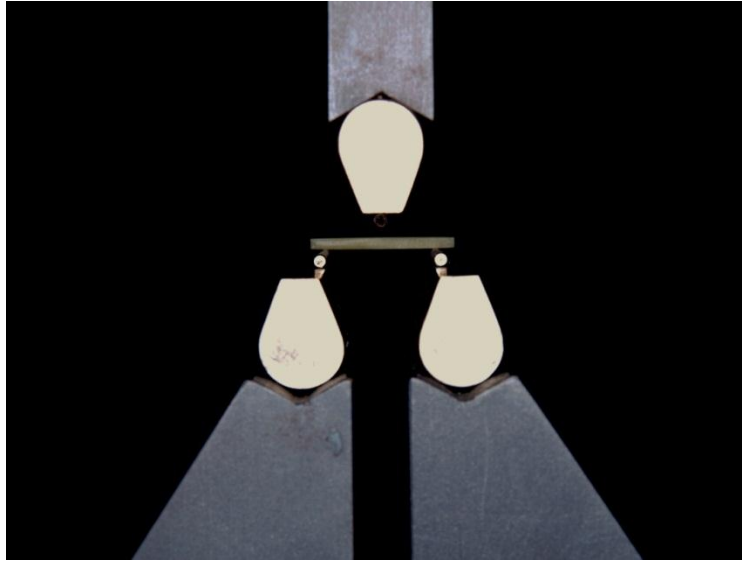


Figura 41 Ensayo de Flexión de tres puntos

La resistencia flexural fue calculada mediante la siguiente fórmula:

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

Donde:

σ = Resistencia flexural [MPa]

F = Fuerza al momento de la fractura [N]

l = distancia entre los soportes [mm]

b = ancho de las probetas [mm]

h = altura de las probetas [mm]

El módulo de flexión fue calculado con la siguiente fórmula:

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

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 del a probeta (mm)

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

6.5.4 Valoración del grado de conversión

La valoración del grado de conversión de los materiales compuestos preparados, se realizó de acuerdo a procedimientos establecidos en trabajos publicados anteriormente (107-109). Se utilizó un Espectrómetro Infrarrojo con Trasformada de Fourier Perkin Elmer FT-IR System 2000. Se obtuvo un espectro de infrarrojo a partir de los materiales formulados, antes y después de polimerizar. Cada uno de los procedimientos establecidos fue realizado por triplicado. Únicamente se valoró el grado de conversión de los materiales M5, M6, M7 y M8.

Para registrar el espectro de FT-IR de los materiales antes de polimerizar, se colocaron 15 mg de la resina compuesta en 150 mg de KBr, posteriormente, con el empleo de una prensa manual fue realizada una pastilla, la cual fue colocada dentro del equipo. Los espectros fueron obtenidos sin suavizado, para poder hacer un análisis cuantitativo.

Para el espectro de FT-IR de los materiales polimerizados, las mismas probetas utilizadas en la valoración de las propiedades mecánicas fueron finamente pulverizadas en un mortero de ágata. Posterior a la pulverización, se mezclaron 15 mg del material con 150 mg de KBr, y se realizó una pastilla con la ayuda de la prensa. El espectro de FT-IR se registró de la misma manera que en el procedimiento anterior.

Los gráficos en transmitancia obtenidos fueron convertidos a absorbancia utilizando el software de análisis Origin® v8.0724.

En cada uno de los espectros obtenidos, se determinó la altura de la banda de absorción del enlace C=C alifático en 1638 cm^{-1} , y la banda de absorción del enlace C=C aromático ubicado en 1609 cm^{-1} , ésta última señal fue usada como referencia interna. El porcentaje de conversión del monómero se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación(107):

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

Donde:

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

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

Polímero: material compuesto polimerizado

Monómero: material compuesto sin polimerizar

VII RESULTADOS

7.1 Síntesis de los monómeros.

Las estructuras químicas de los nuevos monómeros sintetizados, se presenta en la Figura 42. Todas fueron confirmadas mediante el empleo de la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier y Análisis elemental.

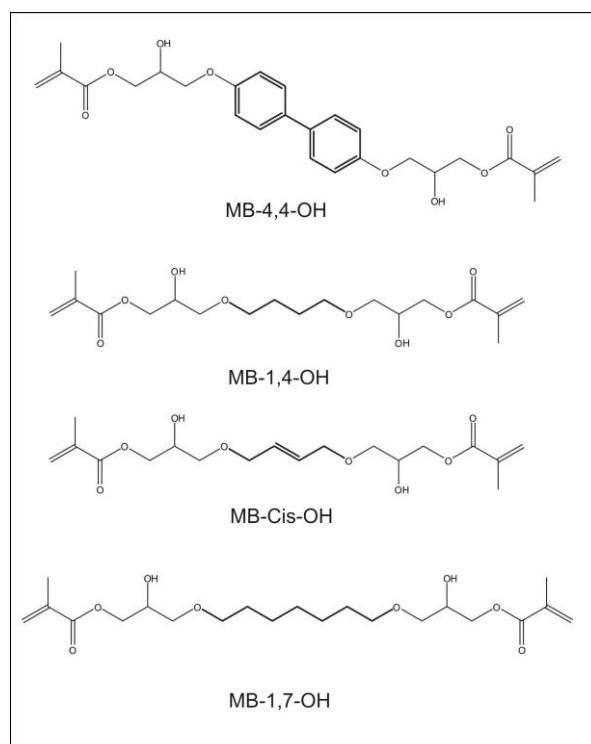


Figura 42 Estructura de los monómeros bimetacrílicos sintetizados

7.1.1 Caracterización del compuesto 4,4'-bis(oxirano-2-ilmetoxi)bifenil [BE-4,4-OH]

Como se describió en la sección experimental, el monómero *MB-4,4-OH* fue obtenido en una reacción de dos pasos, donde el compuesto *BE-4,4-OH* es utilizado como precursor.

7.1.1.1 Propiedades Físicas

El compuesto intermediario *BE-4,4-OH* es un polvo blanco soluble en etanol, metanol y parcialmente soluble en acetona. Su punto de fusión es de 160 °C y su peso molecular de 298,33 g/mol. Éste compuesto fue obtenido con un rendimiento del 37.23%.

7.1.1.2 Análisis Elemental.

La composición y pureza del compuesto *BE-4,4-OH* se obtuvo a través de la técnica de análisis elemental. En la Tabla 6 se observan los valores experimentales que se obtuvieron, los cuales, coinciden con los calculados para el compuesto esperado. También, de acuerdo a esto valores, la pureza con la que se obtuvo éste compuesto fue de 98,89%.

Tabla 6 Análisis Elemental para el compuesto BE-4,4-OH

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	72,47	71,67
O	21,45	22,37*
H	6,08	5,96

7.1.1.3 Análisis por Espectroscopía Infrarroja

El espectro de IR-FT del compuesto *BE-4,4-OH* se presenta en la Figura 43. Las principales bandas que dan evidencia de la formación de éste compuesto son: las bandas de elongación simétrica y asimétrica en 1133, 1247 y 1037 cm^{-1} correspondientes al grupo $\nu\text{C-O-C}$, así como la banda en 910 cm^{-1} que corresponde a la vibración del esqueleto del anillo epóxido. De igual forma, la ausencia de la banda entre 3200 y 3600 correspondiente al estiramiento del enlace $\nu\text{O-H}$ presente en la materia prima, el 4,4-bifenol, confirma la estructura del compuesto esperado.

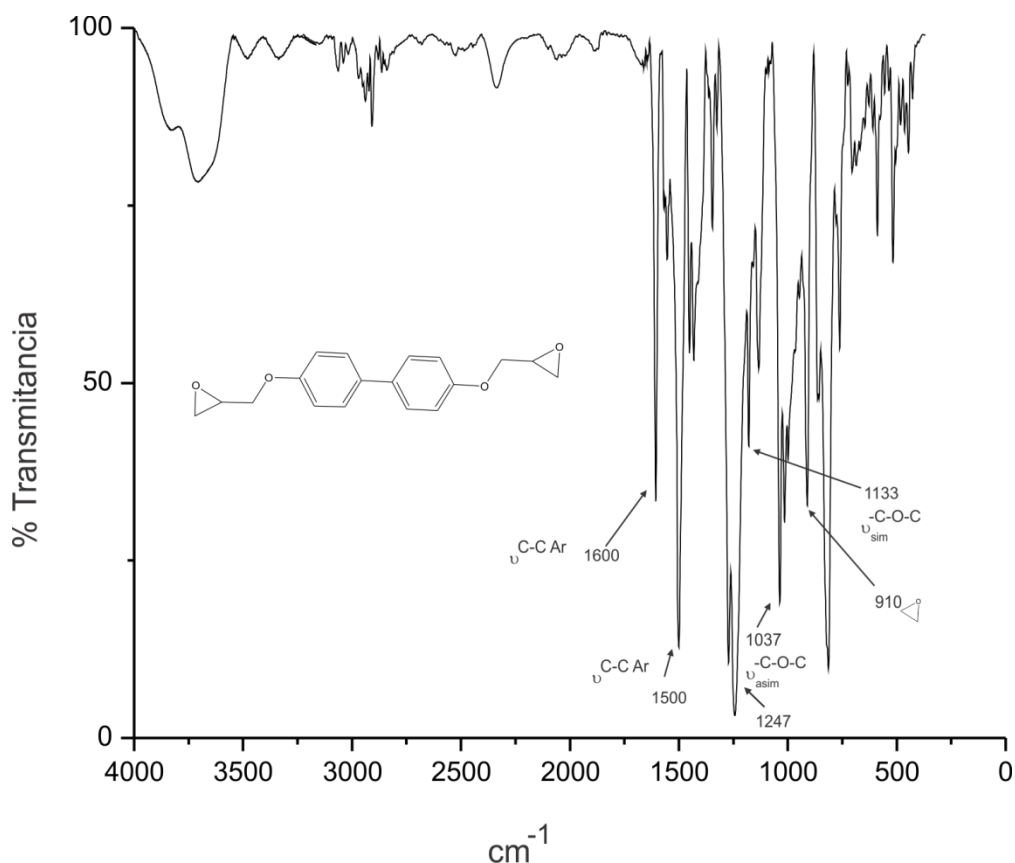


Figura 43 Espectro infrarrojo del compuesto *BE-4,4-OH*

7.1.1.4 por Espectroscopia RMN de ^1H y ^{13}C

El espectro de RMN ^1H del compuesto *BE-4,4-OH* se muestra en la Figura 44, en éste se presentan siete señales con una integración total de dieciocho protones que corresponden al compuesto esperado. Las señales se presentan en el rango de 7,46 a 2,77 ppm. Las señales dobles en 7,46 y 6,97 ppm corresponden a los protones de los anillos aromáticos, ambas señales integran para un total de ocho. Las señales múltiples en 4,25 y 3,99 ppm corresponden al metileno saturado $-\text{CH}_2-$ unido al oxígeno, ambas señales tienen una integración de dos protones. La señal múltiple en 3,38 ppm integra para dos protones y corresponde al protón del metino presente en el esqueleto del epóxido. Finalmente, en 2,92 y 2,77 ppm se encuentran dos señales múltiples que integran para un total de cuatro protones y corresponden a los grupos metilenos ubicados dentro del esqueleto del epóxido.

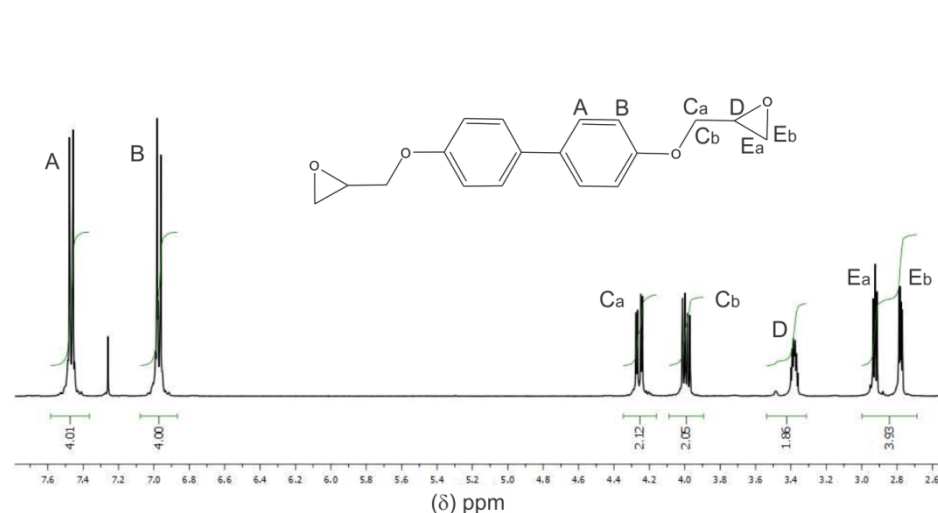


Figura 44 Espectro de RMN ^1H del compuesto *BE-4,4-OH*

La Figura 45 muestra el espectro de RMN ^{13}C del compuesto biepóxido sintetizado a partir del 4,4-bifenol. En él, se encuentran presentes siete señales en un rango de 157,6 a 44,7 ppm. La señal en 157,6 ppm corresponde al carbono cuaternario del anillo aromático situado a un lado del grupo funcional éter (aromático). La señal en 133,9 ppm, proviene de la señal que emiten los carbonos cuaternarios de los anillos aromáticos en el centro de la molécula (aromático). Las señales en 122,7 y 114,9 ppm provienen del resto de los carbonos que conforman al anillo aromático. La señal en 68,8 ppm corresponde al carbono del metileno situado al lado del grupo funcional éter. La señal en 50,2 ppm, corresponde al carbono del metino presente en el esqueleto del epóxido (epóxido). Finalmente, la señal que se presenta en 44.7 ppm, es proveniente del carbono del metileno ubicado dentro del esqueleto del epóxido.

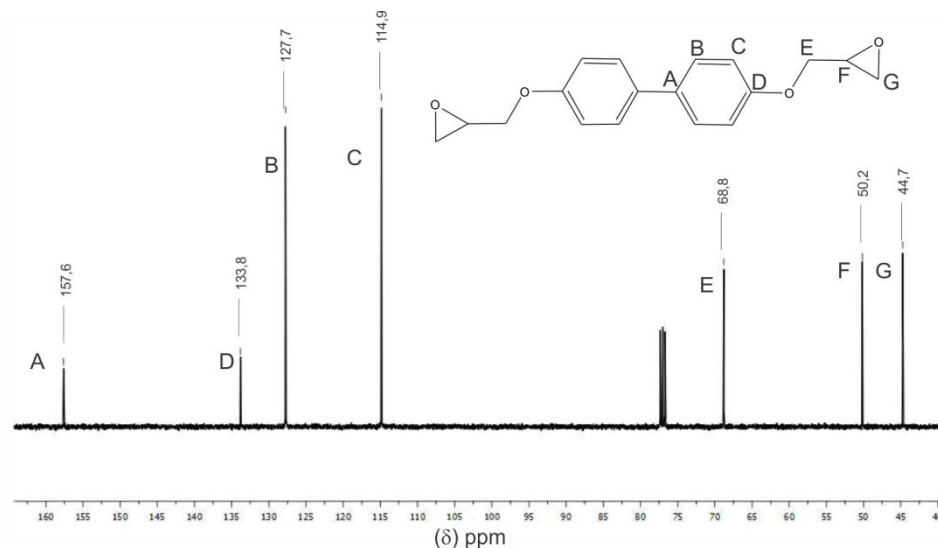


Figura 45 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto *BE-4,4-OH*

7.1.2 Caracterización del compuesto *([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(oxi))bis(2-hidroxiopropano-3,1-diil) bis(2-metacrilato) [MB-4,4-OH]*.

El monómero *MB-4,4-OH* fue obtenido a partir de dos rutas sintéticas; la primera de ellas fue una reacción de dos pasos, en donde se requería la síntesis y purificación del compuesto intermediario descrito en la sección anterior. En una segunda ruta sintética, el monómero fue obtenido a partir de una reacción de un solo paso. En ambas rutas sintéticas se obtuvo el monómero bifuncional.

7.1.2.1 Propiedades Físicas

El compuesto *MB-4,4-OH* es un polvo blanco con punto de fusión entre 134 y 138 $^{\circ}\text{C}$, con un peso molecular de 470,19 g/mol. Es soluble en THF, parcialmente soluble en acetona e insoluble en hexano, ciclohexano, diclorometano, etanol y metanol. El rendimiento para la obtención de éste monómero fue del 67% para la ruta sintética de dos pasos, mientras que para la ruta de un solo paso, el rendimiento fue de 45%.

7.1.2.2 Análisis Elemental

La composición y pureza del compuesto *MB-4,4-OH* fue obtenida mediante la técnica de análisis elemental. Los valores obtenidos por ésta técnica son observados en la Tabla 7. Dichos valores coinciden con los valores calculados para el compuesto esperado.

Tabla 7 Análisis Elemental para el compuesto *MB-4,4-OH*

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	66,37	65,89
O	27,20	27,95*
H	6,43	6,16

De éstos resultados, se puede establecer que la pureza del compuesto es de 99,2 %.

7.1.2.3 Análisis por Espectroscopía Infrarroja

El espectro de infrarrojo para el compuesto *MB-4,4-OH* es mostrado en la Figura 46. Las bandas presentes en éste espectro que dan evidencia de la formación de éste compuesto son: la presencia de la señal en 3471 cm^{-1} , la cual corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{O-H}$, que se forma en ésta molécula, además de las bandas localizadas en 1638 y 811 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento y torsión del enlace C=C respectivamente. Así mismo, la presencia de la señal en 1697 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{C=O}$ proveniente del ácido metacrílico, confirma la correcta introducción de ésta molécula a la estructura del monómero. Finalmente, una evidencia más es la ausencia de la señal en 910 cm^{-1} , que corresponde a la vibración del esqueleto del anillo epóxido presente en el compuesto intermediario y que no se presenta en el monómero bifuncional.

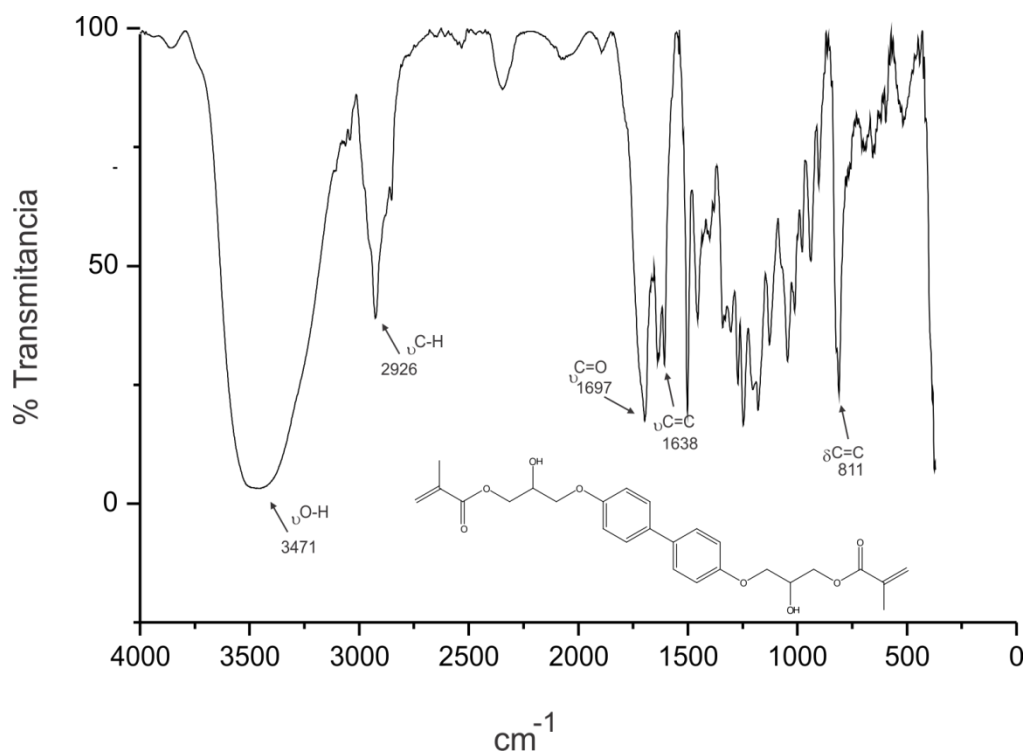


Figura 46 Espectro infrarrojo del compuesto *MB-4,4-OH*

7.1.2.4 Análisis por Espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C

En el espectro de RMN ¹H del monómero *MB-4,4-OH* se presentan nueve señales con una integración total de treinta protones que corresponden al compuesto esperado. Las señales se presentan en el rango de 7,46 a 1,97 ppm. Las señales dobles que aparecen en 7,46 y 6,97 ppm, integran para un total de ocho protones y son asignadas a los protones de los dos anillos aromáticos presentes en la molécula. Las señales simples que aparecen en 6,16 y 5,62 ppm representan a los dos diferente protones provenientes del metileno insaturado ($\text{CH}_2=\text{C}$) en cada uno de los extremos de la molécula, dicha señal integra para cuatro protones. Las señales múltiples presentes en 4,41 y 4,37 ppm integran para un total de cuatro protones, y provienen de los protones que se encuentran en el grupo metileno unido al oxígeno proveniente del alcohol ($\text{Ar-O-CH}_2\text{-}$). En un desplazamiento de 4,31 ppm se distingue una señal múltiple que integra para dos protones, dicha señal corresponde al protón del grupo metino ($-\text{CH}-$) que presenta el monómero). En 4,11 y 4,09 ppm se encuentran dos señales múltiples que integran para un total de cuatro protones, los cuales

corresponden a los protones del grupo metileno unido al oxígeno proveniente del ácido metacrílico ($-\underline{\text{CH}}_2\text{-O-C}$). Finalmente, una señal simple en 1,97 ppm es asignada a los protones del grupo metilo que se encuentran en los extremos de la molécula ($-\underline{\text{CH}}_3$), dicha señal da una integración total para seis protones. El espectro correspondiente es presentado en la Figura 47.

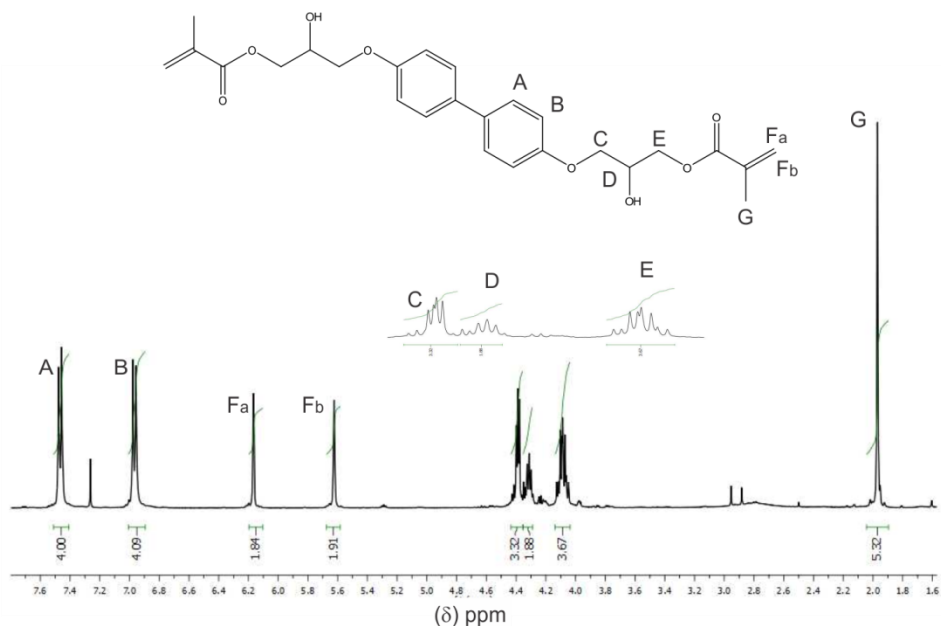


Figura 47 Espectro de RMN ^1H del compuesto *MB-4,4-OH*

El espectro de RMN ^{13}C para éste compuesto es presentado en la Figura 48. En él pueden observarse un total de diez señales en un rango de 167,2 a 18,3 ppm, las cuales corresponden a las señales esperadas para el compuesto sintetizado. En campos bajos, la primera señal, en 167,2 ppm, proviene del carbono del grupo carbonilo perteneciente al ácido metacrílico ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$). La señal a un desplazamiento de 157,5 ppm, corresponde al carbono del anillo aromático que se encuentra unido al oxígeno (Ar). La señal que se localiza en 135,9 ppm es asignada al carbono cuaternario del enlace vinílico proveniente del ácido metacrílico ($\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$). A un desplazamiento químico de 133,6 ppm, se localiza la señal que proviene de los carbonos de los anillos aromáticos que están unidos entre sí (Ar-Ar). En un desplazamiento químico de 127,8 ppm aparece una señal que proviene de uno

de los carbonos centrales del anillo aromático (B). En 126,2 ppm se localiza la señal proveniente del carbono del grupo metileno insaturado en los extremos de la molécula ($C=\underline{C}H_2$). A un desplazamiento de 114,5 ppm, se puede observar una señal, la cual corresponde a uno de los carbonos del anillo aromático (Ar-C). Hacia campos altos, la señal que se presenta en un desplazamiento químico de 68,6 ppm pertenece al grupo metino presente en el monómero ($-\underline{C}H-$). La señal que aparece en 65,5 ppm corresponde a los carbonos de los grupos metilenos que se encuentran unidos al oxígeno ($O-\underline{C}H_2-\underline{C}H-\underline{C}H_2-O$). Por último, a un desplazamiento de 18,3 ppm, se encuentra una señal que representa al carbono del grupo metilo terminal ($-CH_3$).

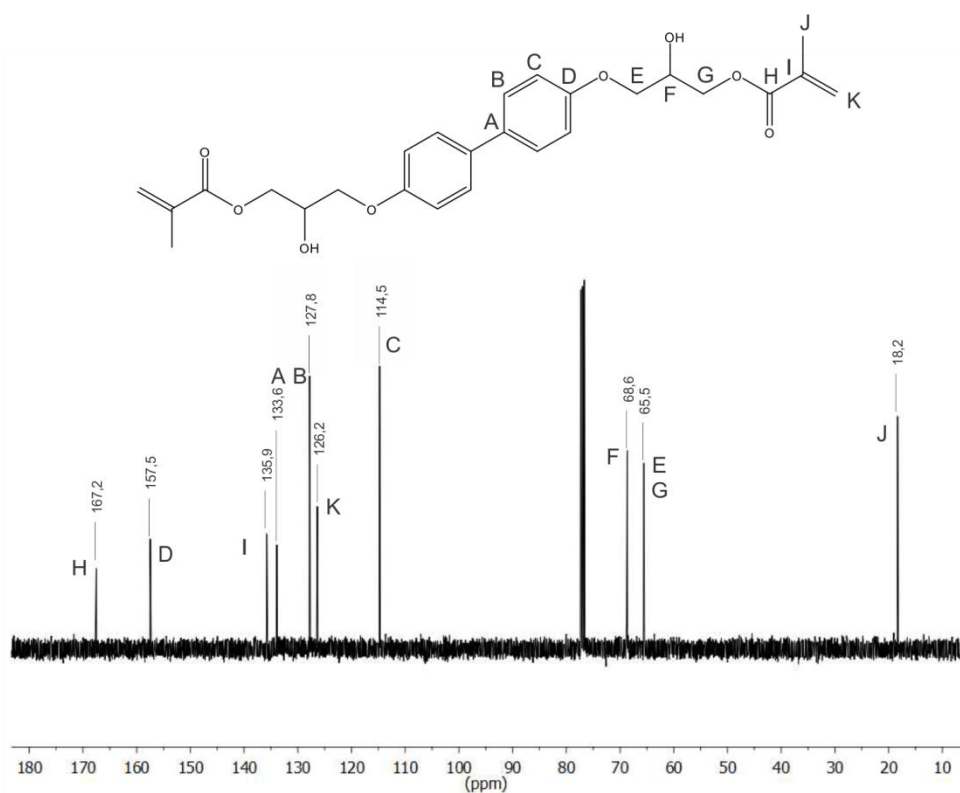


Figura 48 Espectro de RMN ¹³C del compuesto *MB-4,4-OH*

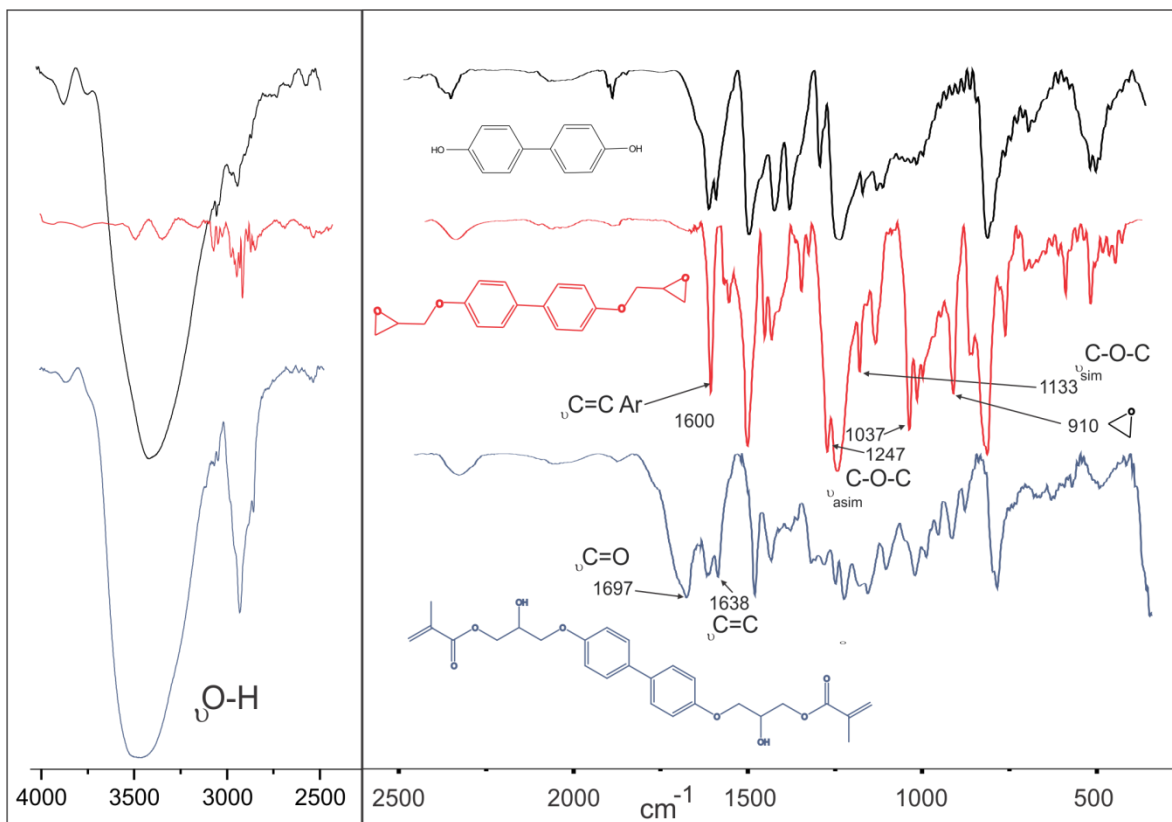


Figura 49 Comparación de los espectros de IR para la materia prima, compuesto intermediario y monómero bifuncional a partir del 4,4-bifenol

7.1.3 Caracterización del compuesto 1,4-bis(oxirano-2-ilmetoxi)benceno [BE-Fen-OH]

7.1.3.1 Propiedades Físicas

El compuesto *BE-Fen-OH* es un líquido amarillo que posee un peso molecular de 250,29 g/mol. Éste es soluble en diclorometano, acetona y DMF e insoluble en hexano y acetato de etilo. El rendimiento para ésta reacción, resultó de 27%.

7.1.3.2 Análisis Elemental

La composición y pureza del compuesto *BE-Fen-OH* fue obtenida mediante la técnica de análisis elemental. Los resultados de ésta pueden observarse en la Tabla 8. Los valores obtenidos coinciden con los calculados para éste compuesto, demostrando que éste se obtuvo con una pureza del 95.5%.

Tabla 8 Análisis Elemental para el compuesto *BE-Fen-OH*

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	67,18	64,21
O	25,57	26,78
H	7,25	9,01

7.1.3.3 Análisis por Espectroscopía Infrarroja

El compuesto *BE-Fen-OH* fue caracterizado mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier. El espectro obtenido de ésta técnica se presenta en la Figura 50. En dicho espectro pueden observarse algunas bandas importantes que permiten demostrar la formación del compuesto esperado, entre éstas están: la elongación del enlace $\nu\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático de éste compuesto se ve representada por una señal muy grande localizada en una longitud de onda de 1701 cm^{-1} , las bandas de elongación simétrica y asimétrica en 914 y 1364 cm^{-1} correspondientes al grupo $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Así mismo, la presencia de la banda que se localiza en una longitud de onda de 751 cm^{-1} que corresponde a la vibración del esqueleto del anillo epóxido presente en ésta molécula. Finalmente, una evidencia de la doble sustitución que presenta ésta molécula es la ausencia de la banda entre 3200 y 3600 correspondiente al estiramiento del enlace O-H que se presenta en la materia prima.

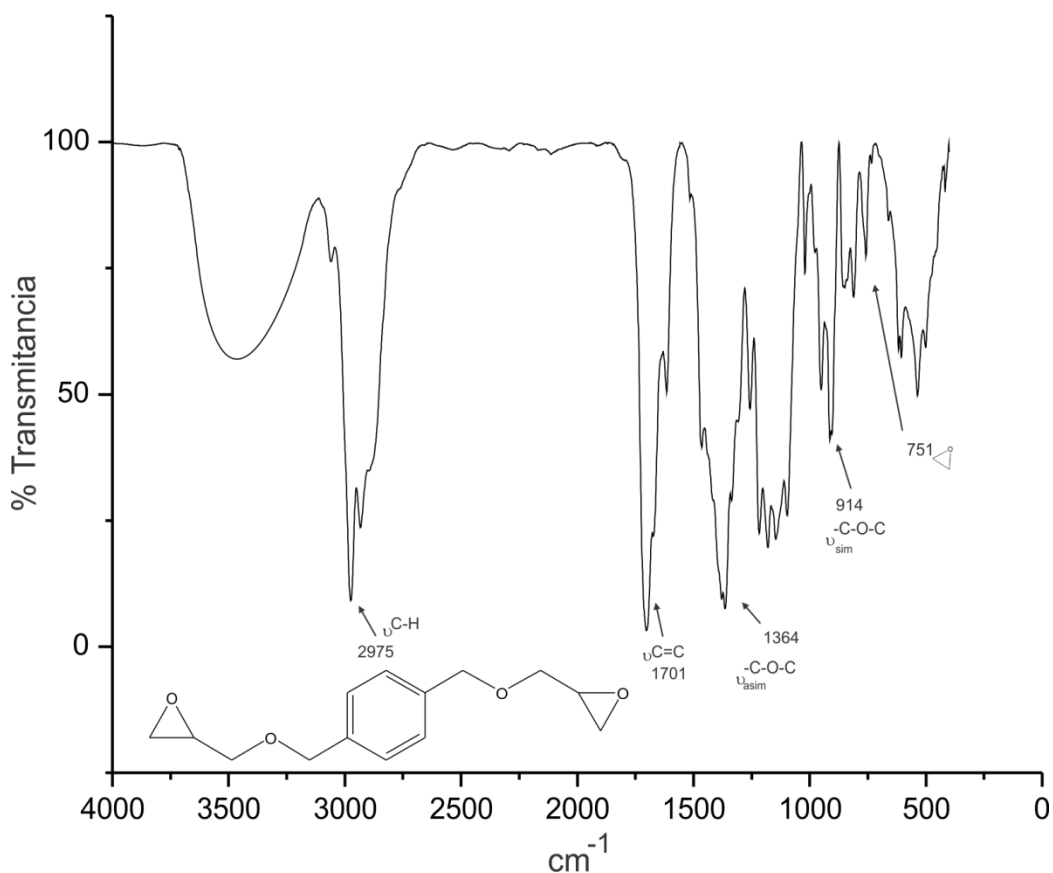


Figura 50 Espectro infrarrojo del compuesto *BE-Fen-OH*

7.1.3.4 Análisis por Espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C

La Figura 51 muestra el espectro de RMN ¹H que corresponde al compuesto *BE-Fen-OH*. En el espectro pueden observarse siete señales distintas que integran para dieciocho protones, mismos que corresponden al compuesto esperado. Las señales aparecen en un rango de 7,34 a 2,62 ppm. En campos bajos, la señal simple que se presenta en 7,34 ppm, y que se encuentra integrada por cuatro protones, corresponde a los protones presentes dentro del anillo aromático (Ar). La señal doble que aparece en 4,62 ppm está integrada por cuatro protones y corresponden a los protones del grupo metileno ubicados entre el oxígeno y el anillo aromático (Ar-CH₂-O-). Las señales múltiples en 3,77 y 3,43 ppm corresponden a los protones de los grupos metilenos que se encuentran entre el oxígeno y el anillo epóxido (-O-CH₂-), ambas señales integran para un total de cuatro protones. La señal múltiple localizada en 3,19 ppm la encuentran integrando dos protones,

los cuales corresponden a los grupos metino ubicados en el esqueleto del anillo epóxido (D). Finalmente, las dos señales múltiples en 2,81 y 2,62 ppm, están integradas por dos protones cada una y corresponden a los protones del grupo metileno que se encuentra en el anillo del esqueleto del epóxido (E).

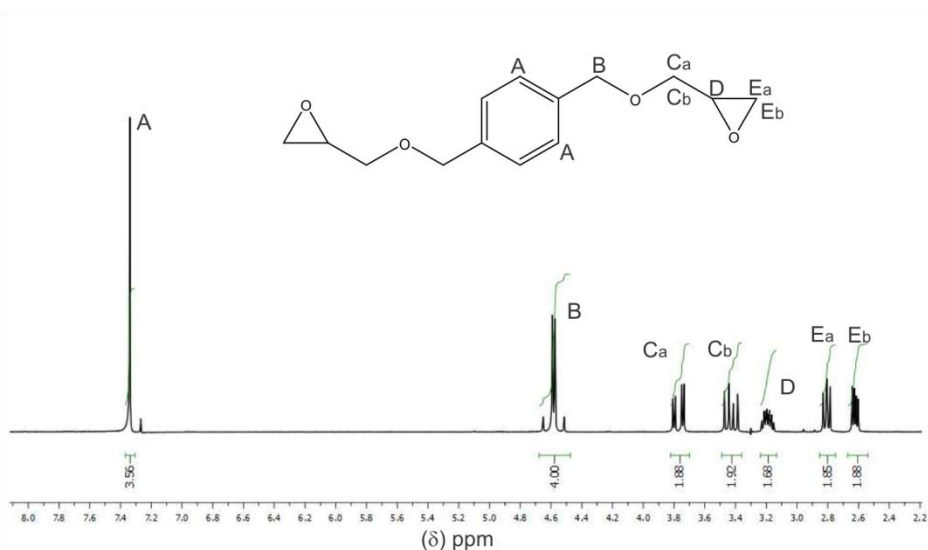


Figura 51 Espectro de RMN ^1H del compuesto *BE-Fen-OH*

El espectro de RMN ^{13}C para éste mismo compuesto se puede observar en la Figura 52. En éste espectro aparecen seis señales diferentes que corresponden a las esperadas para el compuesto sintetizado. Las señales aparecen en un rango que va de 137,6 ppm a 44,3 ppm. La señal que se presenta en 137,6 ppm corresponde al carbono del anillo aromático que está ubicado junto al grupo metileno (B). En 128,0 ppm, se presenta una señal que proviene de los carbonos centrales del anillo aromático (A). La señal que se presenta en 73,7 ppm corresponde al carbono del grupo metileno que se encuentra entre el oxígeno y el anillo aromático ($\text{Ar}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-$). En 70,9 ppm, aparece una señal que proviene del carbono del grupo metileno ubicado entre el oxígeno y el anillo epóxido ($-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$). La señal que se presenta en 50,9 ppm pertenece al carbono del metino localizado dentro del anillo epóxido, mientras que la señal en 44,3 ppm la origina el carbono del grupo metileno del esqueleto del epóxido.

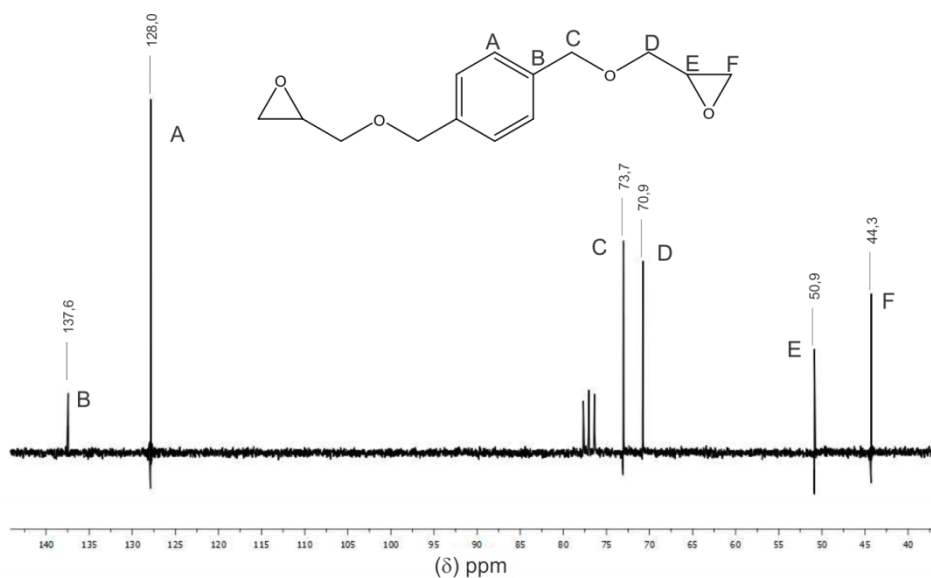


Figura 52 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto *BE-Fen-OH*

7.1.4 Caracterización del compuesto *((1,4-fenilbis(metileno))bis(oxi))bis(2-hidroxiopropano-3,1-diilo)bis(2-metacrilato)* [*MB-Fen-OH*]

7.1.4.1 Propiedades Físicas

El monómero *MB-Fen-OH* es un líquido viscoso color café claro que posee un peso molecular de 394,50 g/mol. Éste compuesto presenta solubilidad en acetona, diclorometano y cloroformo. El rendimiento para la segunda etapa de síntesis es del 75,9%. El rendimiento final para la síntesis de éste monómero es del 51.45%.

7.1.4.2 Análisis Elemental

El compuesto *MB-Fen-OH* fue caracterizado mediante la técnica de análisis elemental con la finalidad de conocer su composición y determinar la pureza con la que se obtuvo. La Tabla 9 muestra los resultados de éste análisis; según estos, la pureza del monómero sintetizado fue de 94.28%.

Tabla 9 Análisis Elemental para el compuesto *MB-Fen-OH*

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	67,18	63,34
O	25,57	29,19
H	7,25	7,47

7.1.4.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

La Figura 53 muestra el espectro de IR-FT obtenido a partir del compuesto *MB-Fen-OH*. Éste espectro muestra evidencia de la formación de éste monómero al presentarse las siguiente bandas de absorción: en primer lugar, la señal que se presenta a una longitud de onda de 3464 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{O-H}$ que se encuentra como grupo pendiente en la estructura del monómero; de igual forma, la banda de absorción que se localiza en 2865 cm^{-1} es asignada al estiramiento asimétrico del enlace $\nu_{\text{asim}}\text{C-H}$, a una longitud de onda de 1636 y 813 cm^{-1} , se encuentran presentes las bandas que corresponden al estiramiento y torsión del enlace $\nu-\delta\text{C}=\text{C}$ respectivamente. En una longitud de onda de 1716 cm^{-1} , se presenta una señal que es asignada al estiramiento del enlace $\nu\text{C}=\text{O}$. Finalmente, a una longitud de onda de 1455 cm^{-1} se presenta una banda que corresponde a la torsión simétrica dentro del plano del enlace $\delta\text{-CH}_2$. Una evidencia más que se tiene de la formación de éste compuesto es la ausencia de la señal en una longitud de onda de 910 cm^{-1} , que corresponde a la vibración del esqueleto del anillo epóxido, confirmando la correcta conversión del anillo epóxido en éster bimetacrílico.

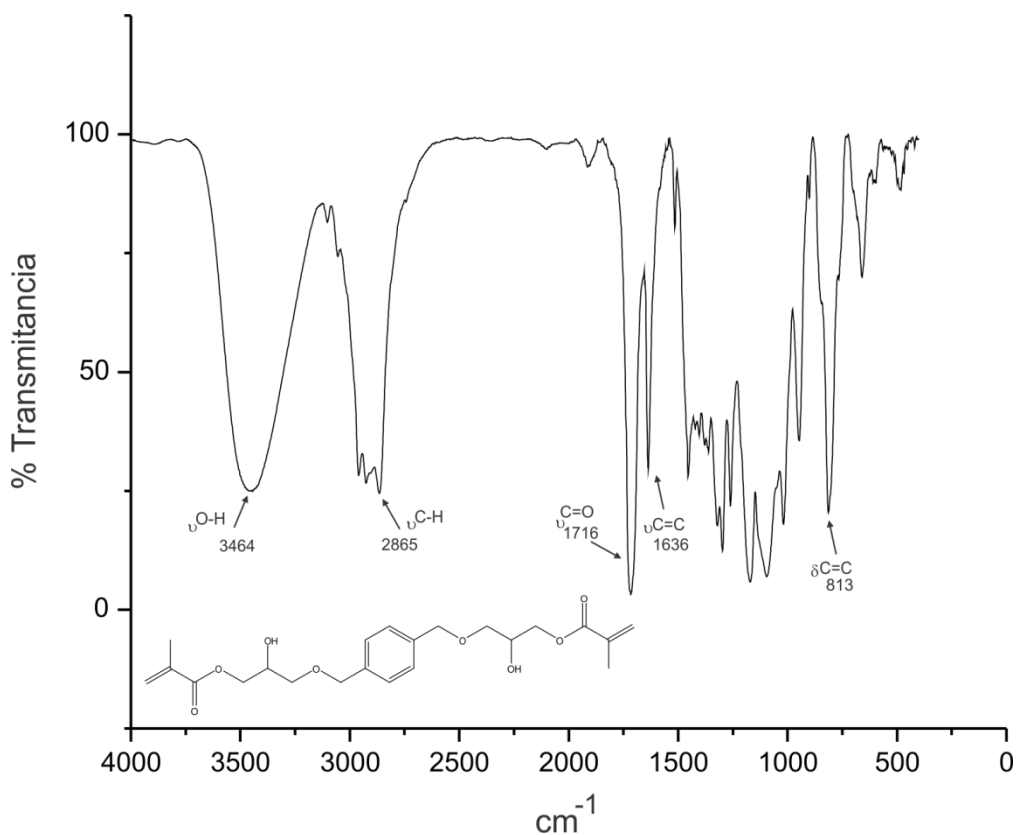


Figura 53 Espectro infrarrojo del compuesto *MB-Fen-OH*

7.1.4.4 Análisis por Espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C

Las Figuras 54 y 55 muestran los espectros de RMN de ¹H y ¹³C del compuesto *MB-Fen-OH*. En el espectro de RMN ¹H pueden distinguirse ocho señales que integran para treinta protones, mismas que se esperaban para el compuesto sintetizado. Las señales aparecen en un rango de 7,24 a 1,87 ppm. En campos bajos, la primera señal que aparece se encuentra en 7,24 ppm con una integración de cuatro protones, éstos corresponden a los protones del anillo aromático (Ar). Las señales en 6,04 y 5,52 ppm, provienen de los protones del grupo metileno insaturado que se localiza en cada uno de los extremos de la molécula, dichas señales tienen, en total, una integración para cuatro protones. En 4,49 ppm, aparece una señal múltiple que se encuentra integrando para cuatro protones, dicha señal proviene de los protones del grupo metileno ubicado entre el oxígeno y el anillo aromático (Ar-CH₂-O-). En 4,20 ppm se localiza una señal múltiple que se encuentra integrando para cuatro protones, ésta señal proviene de los protones del grupo metileno que

se localiza al lado del oxígeno proveniente del ácido metacrílico ($\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$). La señal múltiple que se localiza en 4,01 ppm, con una integración de dos protones, pertenece al protón del grupo metino que contiene ésta molécula ($-\text{CH}-$). La señal en 3,52 ppm representa a los protones del grupo metileno que se encuentran entre el oxígeno y el grupo metino de ésta molécula ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$), dicha señal se encuentra integrada por cuatro protones. Por último, la señal que se observa en un desplazamiento químico de 1,87 ppm, está integrada por seis protones y representa a los protones del grupo metilo ($-\text{CH}_3$).

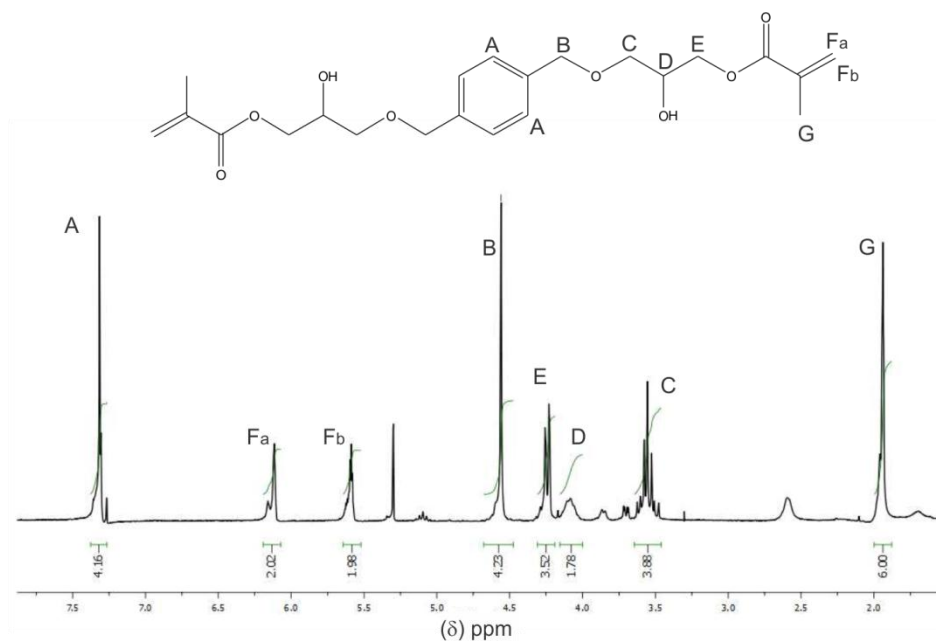


Figura 54 Espectro de RMN ^1H del compuesto *MB-Fen-OH*

En el espectro de RMN ^{13}C para éste mismo compuesto, se pueden observar diez señales en el rango de 167,4 a 18,3 ppm, mismas que corresponden a las esperadas para el compuesto sintetizado. En campos altos, la primera señal que se observa en 167,4 ppm corresponde al carbono del grupo carbonilo proveniente del ácido metacrílico ($-\text{C}=\text{O}$). La señal que se localiza en 137,3 ppm corresponde al carbono del grupo aromático que se localiza a un lado del grupo metileno (B). La señal ubicada en 135,9 ppm es asignada al carbono cuaternario del enlace vinílico ($\text{C}=\text{CH}_2$). En un desplazamiento químico de 127,9 ppm aparece una señal que proviene de los carbonos centrales del anillo aromático (A). En 126,0 ppm se encuentra la señal que corresponde al carbono del grupo metileno insaturado

de la molécula ($C=C\text{H}_2$). La señal que se presenta en 73,2 ppm es asignada al carbono del grupo metileno ubicado entre el anillo aromático y el oxígeno ($Ar-\text{C}\text{H}_2-\text{O}$). La señal que se encuentra en 70,9 ppm es asignada al carbono del grupo metileno que se localiza entre el oxígeno y el grupo metino de ésta molécula ($\text{O}-\text{C}\text{H}_2-\text{CH}-$). En un desplazamiento químico de 68,9 ppm, se localiza la señal proveniente del grupo metino que posee éste monómero ($-\text{C}\text{H}-$). La señal que se localiza en 65,7 ppm es asignada al carbono del grupo metileno que se encuentra junto al oxígeno que proviene del ácido metacrílico ($-\text{C}\text{H}_2-\text{O}-$). Finalmente, la señal que se encuentra en un desplazamiento químico de 18,3 ppm, representa al carbono del grupo metilo ($-\text{C}\text{H}_3$) que posee éste monómero.

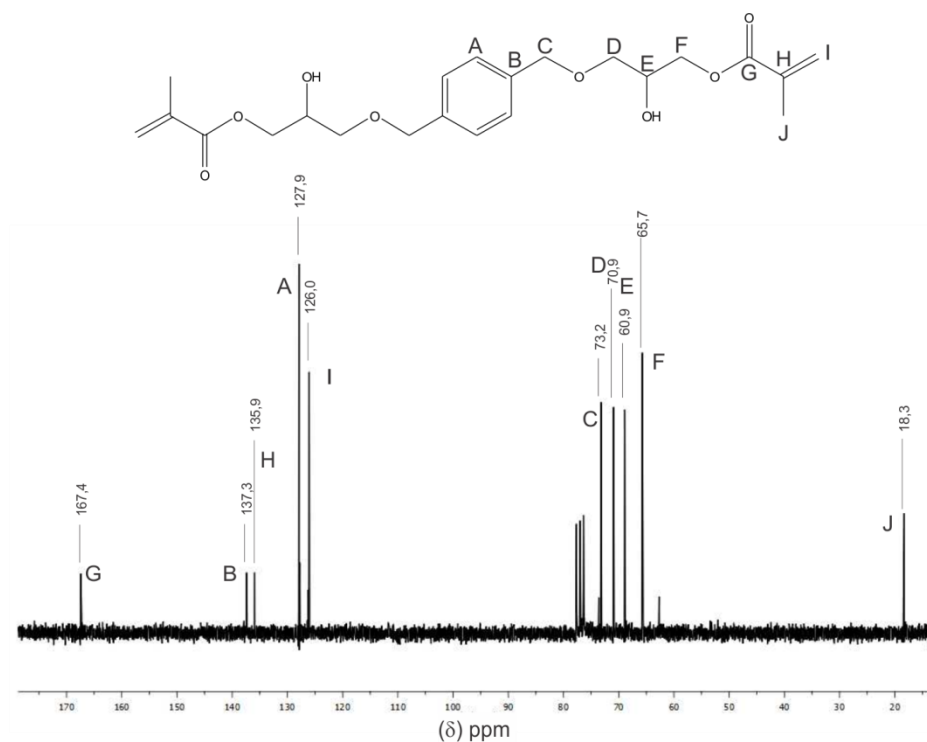


Figura 55 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto *MB-Fen-OH*

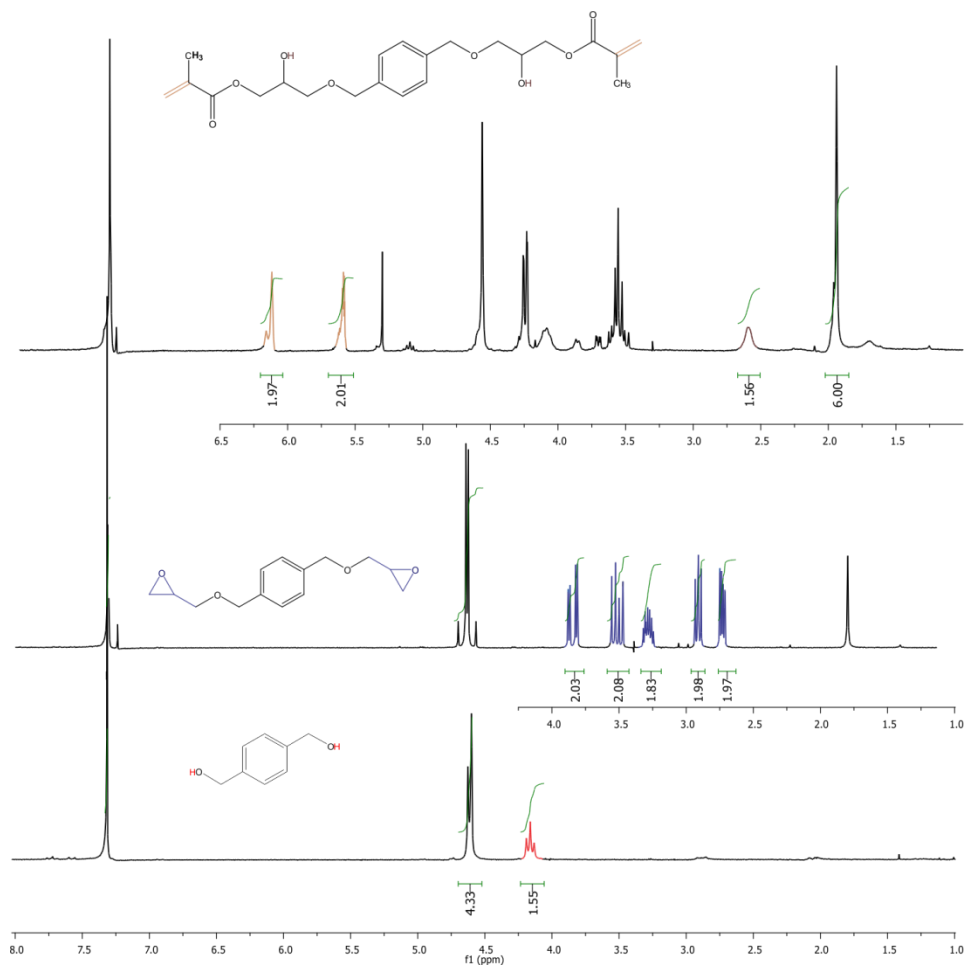


Figura 56 Comparación de los espectros de RMN ¹H para la materia prima, compuesto intermedio y monómero bifuncional a partir del 1,4-benzenodimetanol.

7.1.5 Caracterización del compuesto 1,4-bis(oxirano-2-ilmetoxi)butano [BE-1,4-OH].

El monómero bifuncional a partir del 1,4-butanodiol es obtenido en una ruta sintética que consiste en 2 pasos. El primero de ellos consiste en obtener al compuesto intermedio 1,4-bis(oxiran-2-ilmetoxi)butano [BE-1,4-OH].

7.1.5.1 Propiedades Físicas.

El BE-1,4-OH es un líquido de color amarillo claro con un peso molecular de 202,25 g/mol, soluble en acetona, cloroformo y diclorometano. El rendimiento obtenido para éste compuesto fue de 54%.

7.1.5.2 Análisis Elemental.

La composición y pureza del compuesto *BE-1,4-OH* fue obtenida mediante la técnica de análisis elemental. Los valores obtenidos a través de ésta técnica son observados en la Tabla 10. Los valores coinciden con los valores calculados para el compuesto esperado. De éstos resultados, se puede establecer que la pureza del compuesto es de 97,3 %.

Tabla 10 Análisis Elemental para el compuesto *BE-1,4-OH*

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	59,37	57,78
O	31,65	34,09*
H	8,98	8,13

7.1.5.3 Análisis por Espectroscopía Infrarroja

El espectro de IR-FT del compuesto *BE-1,4-OH* se muestra en la Figura 57. En éste espectro, es posible observar algunas bandas que dan evidencia de la formación del compuesto, dichas bandas de absorción son: en 1254, 1204 y 1107 cm^{-1} se localizan unas bandas de absorción que corresponden a los modos de elongación simétrica ν_{sim} y asimétrica ν_{asim} del enlace C-O-C. Así mismo, la vibración del esqueleto del anillo epóxido se ve representada por la banda que aparece en 856 cm^{-1} . Por otro lado, una evidencia más se tiene con la ausencia de la banda que corresponde al estiramiento del enlace ν_{O-H} presente en la materia prima, y que normalmente aparece entre 3200 y 3600 cm^{-1} .

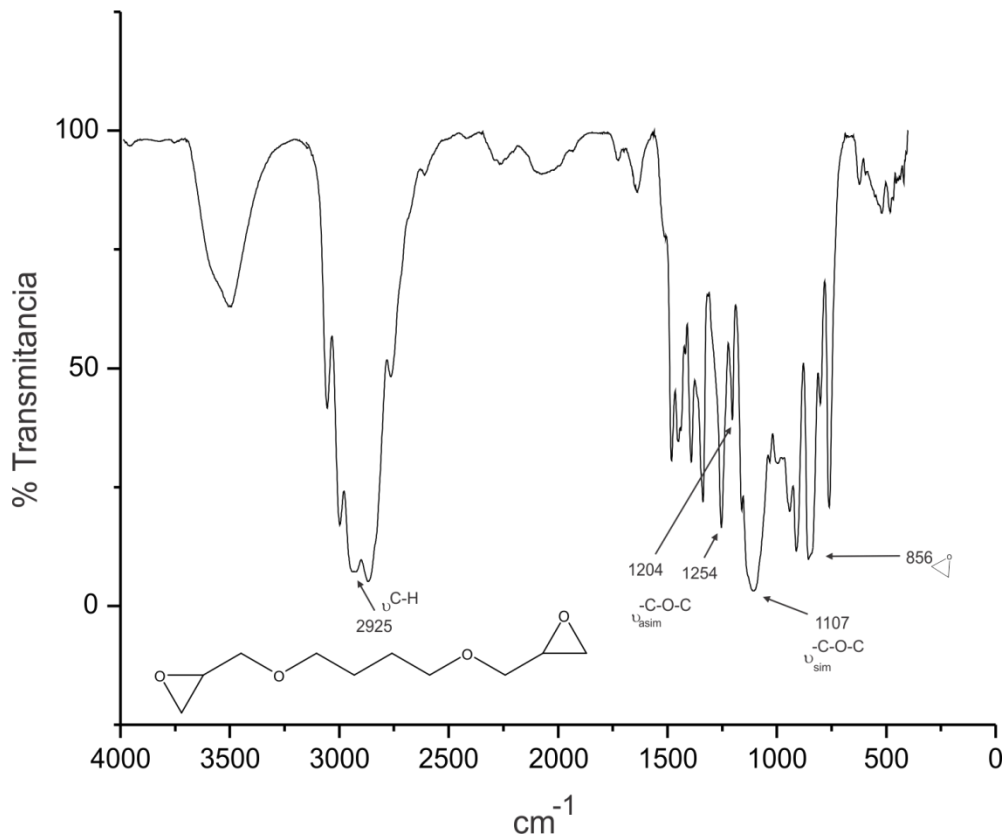


Figura 57 Espectro infrarrojo del compuesto *BE-1,4-OH*

7.1.5.4 Espectroscopia por RMN de ^1H y ^{13}C

El espectro de RMN ^1H del compuesto intermediario *BE-1,4-OH* se presenta en la Figura 58. En él, se pueden observar un total de siete señales que integran para dieciocho protones, que corresponden al compuesto esperado. Las señales van de un rango entre 3,7 y 1,6 ppm. Las señales en 3,72 y 3,38 ppm que integran para dos protones cada una, están asignadas a los protones del metileno situados entre el oxígeno y el anillo epóxido ($-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-$). La señal múltiple ubicada en 3,52 ppm, que integra para cuatro protones, corresponde a los protones del metileno ubicados a un lado del oxígeno en el centro de la molécula ($-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-$). La señal que se encuentra en 3,16 ppm, integra para dos protones y corresponde al protón del metino en el anillo del epóxido. Las señales que se encuentran en 2,81 y 2,62 ppm, integran para un total de cuatro protones y corresponden a los protones

del metileno ubicado en el anillo del epóxido. Finalmente, en campos más altos, se encuentra una señal múltiple en 1,6 ppm, la cual da una integración de cuatro protones, ésta es asignada a los protones de los metilenos que se encuentran en el centro de la cadena hidrocarbonada (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O).

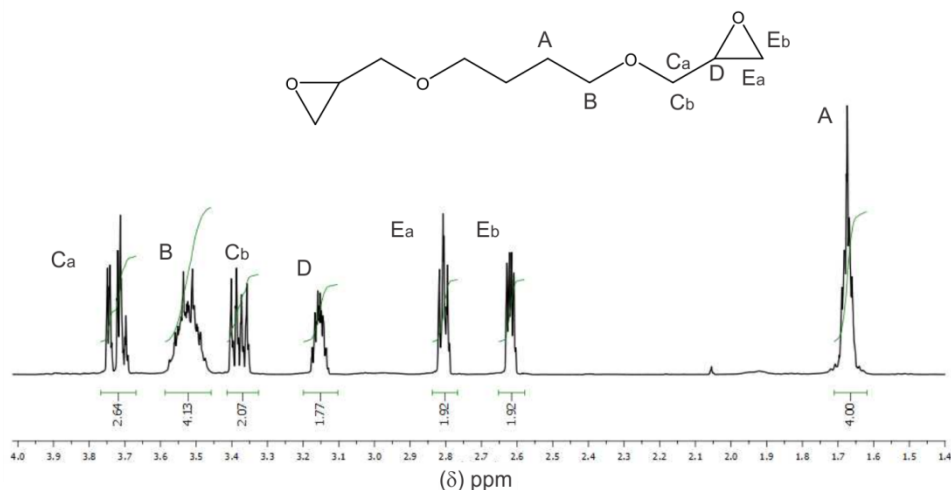


Figura 58 Espectro de RMN ¹H del compuesto *BE-1,4-OH*

La Figura 59 muestra el espectro de RMN ¹³C del compuesto intermediario *BE-1,4-OH*, en dicho espectro, se presentan solo cinco señales distintas debido a la simetría de la molécula; mismas que corresponden a las señales esperadas para éste compuesto. El rango en el que aparecen va desde 71,4 hasta 26,3 ppm. En campos bajos, las señales que aparecen en 71,4 y 71,2 ppm son asignadas a los carbonos de los metilenos unidos al oxígeno del grupo funcional éter (-CH₂-O-CH₂-). La señal en 50,8 ppm, es asignada al carbono del metino del anillo del epóxido. La señal que se encuentra en 44,2 ppm es asignada al carbono del metileno del anillo epóxido. Finalmente, en campos altos, aparece una señal en 26,3 ppm, la cual es asignada a los carbonos de los metilenos que se encuentran en el centro de la molécula (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-).

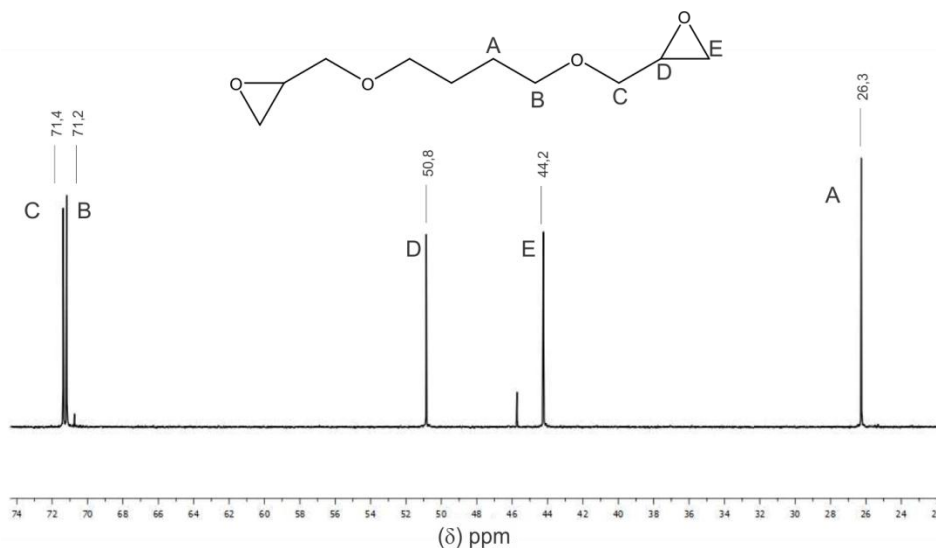


Figura 59 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto *BE-1,4-OH*

7.1.6 Caracterización del compuesto (1.4-butanodilbis(oxi))bis(2-hdroxipropano-3,1-diil) bis(2-metacrilato) [*MB-1,4-OH*]

7.1.6.1 Propiedades Físicas.

El compuesto *MB-1,4-OH* es un líquido amarillo claro, con un peso molecular de 374,43 g/mol. Es soluble en acetona, cloroformo y diclorometano. El rendimiento para la segunda etapa de síntesis es del 67%. El monómero, finalmente, fue obtenido con un rendimiento total del 60,5%.

7.1.6.2 Análisis Elemental.

La composición y pureza del compuesto *MB-1,4-OH* fue obtenida a través de la técnica de análisis elemental. La Tabla 11 muestra los valores obtenidos.

Tabla 11 Análisis Elemental para el compuesto *MB-1,4-OH*

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	57,74	56,81
O	34,18*	34,91*
H	8,08	8,28

De los resultados obtenidos, se puede establecer que la pureza del compuesto es de 98,3 %.

7.1.6.3 Análisis por Espectroscopía Infrarroja

La Figura 60 muestra el espectro de IR-FT para el compuesto *MB-1,4-OH*. Las bandas presentes en éste espectro que dan evidencia de la formación de éste compuesto son: la señal que se puede observar en 3444 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{O-H}$ que aparece en ésta molécula, la banda que se localiza en 2928 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{C-H}$, las bandas localizadas en 1637 y 815 cm^{-1} , las cuales corresponden al estiramiento y torsión del enlace C=C respectivamente. Así mismo, aparece, en 1718 cm^{-1} , una señal que corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{C=O}$. Finalmente, la ausencia de la señal en 910 cm^{-1} , que corresponde a la vibración del esqueleto del anillo epóxido presente en el compuesto intermediario, confirma la formación del compuesto esperado.

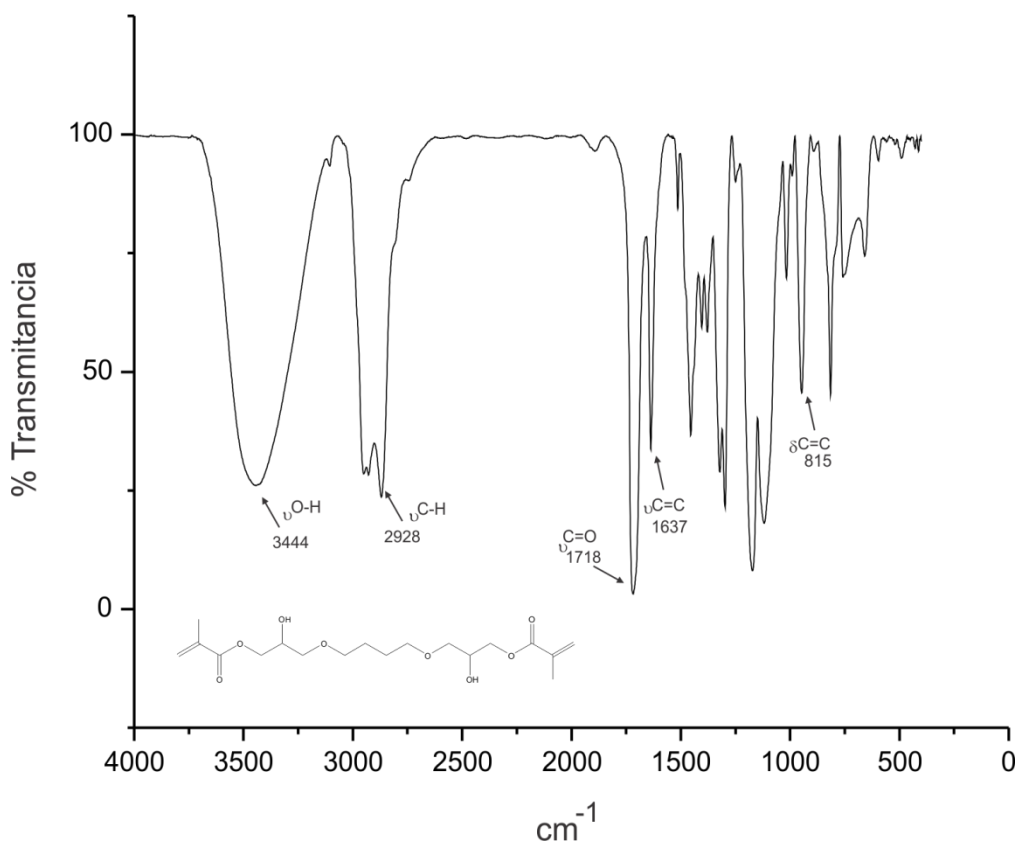


Figura 60 Espectro infrarrojo del compuesto *MB-1,4-OH*

7.1.6.4 Análisis por Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C

La Figura 61 muestra el espectro de RMN ^1H del monómero *MB-1,4-OH*. En él pueden observarse ocho diferentes señales que integran para un total de treinta protones, correspondientes al compuesto esperado. Las señales van en un rango de 6,14 a 1,66 ppm. En campos bajos, las señales que se presentan en 6,14 y 5,60 ppm, integrando para dos protones cada una de ellas, son asignadas a los dos diferentes protones olefínicos en el extremo terminal de la molécula $\text{CH}_2=\text{C}$. La señal múltiple que está en 4,22 ppm, integra para un total de cuatro protones, y corresponde a los protones del grupo metileno unido al oxígeno derivado del ácido metacrílico ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-$). La señal múltiple observada en 4,04 ppm y que integra para dos protones, es asignada al protón del grupo metino que se presenta en ésta molécula ($\text{OH}-\text{CH}-$). La señal múltiple observada en 3,51 ppm integra para ocho protones, y es asignada a los protones de los grupos metilenos ubicados a cada lado del grupo funcional éter ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). La señal múltiple en 2,84 ppm integra para dos

protones y corresponde al protón del grupo hidroxilo (-OH). Hacia campos altos, la señal simple que se presenta en 1,95 ppm que integra para seis protones corresponde a los protones del grupo metilo (-CH₃). Finalmente, la señal que se presenta en 1,66 ppm se encuentra integrada por cuatro protones, mismos que corresponden a los protones de los metilenos ubicados en el centro de la cadena alquílica (-CH₂-CH₂-).

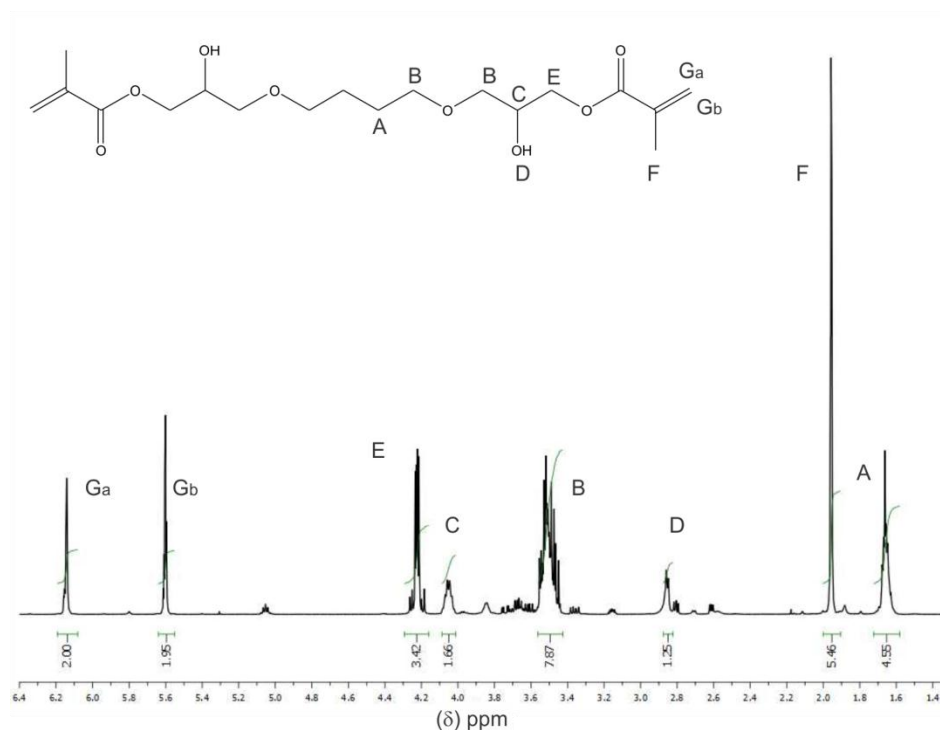


Figura 61 Espectro de RMN ¹H del compuesto *MB-1,4-OH*

El espectro de RMN ¹³C para el compuesto *MB-1,4-OH* se puede observar en la Figura 62. En él se presentan nueve señales que corresponden al compuesto esperado. El desplazamiento de las señales se localiza en el rango de 167,3 a 18,3 ppm. La señal observada en 167,3 ppm corresponde al carbono del grupo carbonilo proveniente del ácido metacrílico (-C=O). La señal que se presenta en 135,9 ppm representa al carbono al carbonio cuaternario del grupo metacrilato (CH₂=C). La señal en 125,9 ppm es asignada al carbono metílico en los extremos terminales de la cadena (CH₂=C-). Las señales que pueden observarse en 71,5 y 71,2 ppm corresponden a los dos carbonos unidos al grupo funcional éter (-CH₂-O-CH₂-). La señal en 68,7 ppm corresponde al carbono metínico que se encuentra unido al grupo funcional alcohol (-CH-OH). La señal en 65,6 ppm es asignada

al carbono del grupo metileno unido al oxígeno proveniente del ácido metacrílico (O-CH₂-CH). La señal que aparece en 26,2 ppm es asignada a los carbonos de los grupos metilenos que se encuentran en el centro de la cadena alquílica (-CH₂-CH₂). Finalmente, la señal que se observa en 18,3 ppm, corresponde al carbono del grupo metilo en el extremos de la cadena (-CH₃).

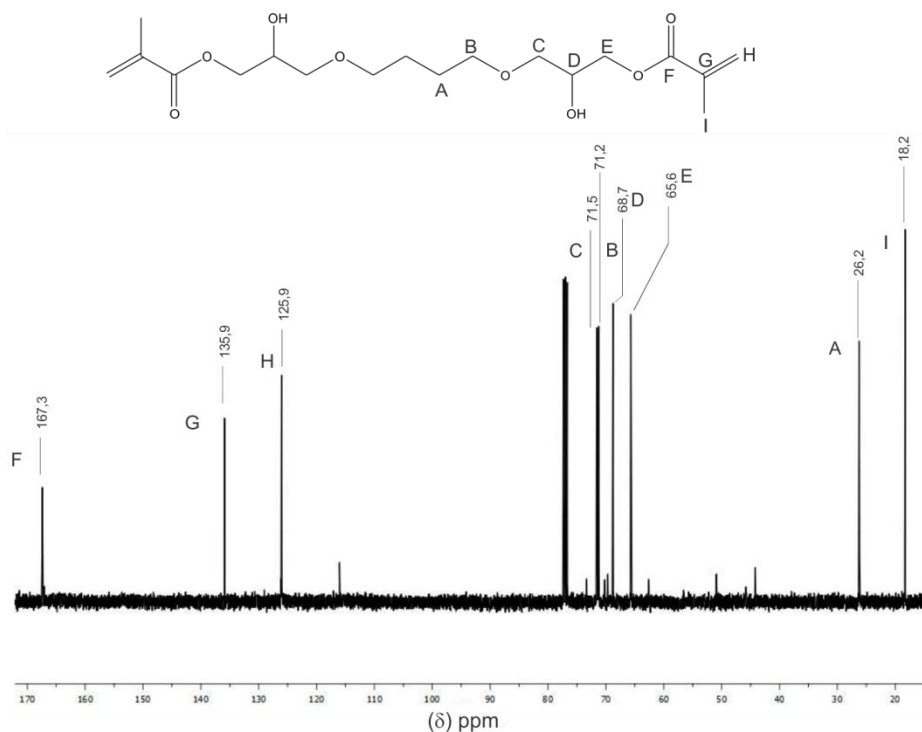


Figura 62 Espectro de RMN ¹³C del compuesto MB-1,4-OH

7.1.7 Caracterización del compuesto (E)-1,4-bis(oxirano-2-ilmetoxi)but-2-eno [BE-Cis-OH].

Como ya fue descrito previamente, para la síntesis de este monómero fue necesaria la elaboración de un compuesto intermediario (E)-1,4-bis(oxiran-2-ilmetoxi) 2-buteno, denominado de ahora en adelante como BE-Cis-OH.

7.1.7.1 Propiedades Físicas

El compuesto *BE-Cis-OH*, resultó un líquido amarillo claro con un peso molecular de 200,23 g/mol. Es soluble en acetona, coloroformo, diclorometano, etanol, metanol y agua. El rendimiento con el que se obtuvo éste compuesto fue de 47%.

7.1.7.2 Análisis Elemental

La composición y pureza del compuesto *BE-Cis-OH* fue obtenida mediante la técnica de análisis elemental. La Tabla 12 muestra los valores obtenidos mediante ésta técnica. Dichos valores coinciden con los del compuesto esperado.

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	59,98	55,02
O	31,97*	33,66*
H	8,05	11,32

Tabla 12 Análisis Elemental para el compuesto *BE-Cis-OH*

De los resultados obtenidos, se puede establecer que la pureza del compuesto es del 92 %.

7.1.7.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

El compuesto *Be-Cis-OH* fue caracterizado por la técnica de espectroscopía por infrarrojo con transformada de Fourier, el espectro obtenido por ésta técnica de caracterización se muestra en la Figura 63. Dicho espectro nos permite confirmar la formación del compuesto debido a la presencia de las siguientes bandas: en primer lugar, las bandas de absorción en 1254, 1095 y 1011 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de elongación simétrica ν_{sim} y asimétrica ν_{asim} del enlace C-O-C que se forma en el compuesto epóxido al eterificar el alcohol presente en el reactivo de partida. De igual forma, la vibración del esqueleto del anillo epóxido representado por la banda que aparece en 761 cm^{-1} nos confirma la presencia de éste grupo funcional en la molécula. Por otro lado, es necesario hacer notar que la ausencia de la banda que corresponde al estiramiento

del enlace ν O-H presente en la materia prima, permite confirmar la doble sustitución del alcohol de partida.

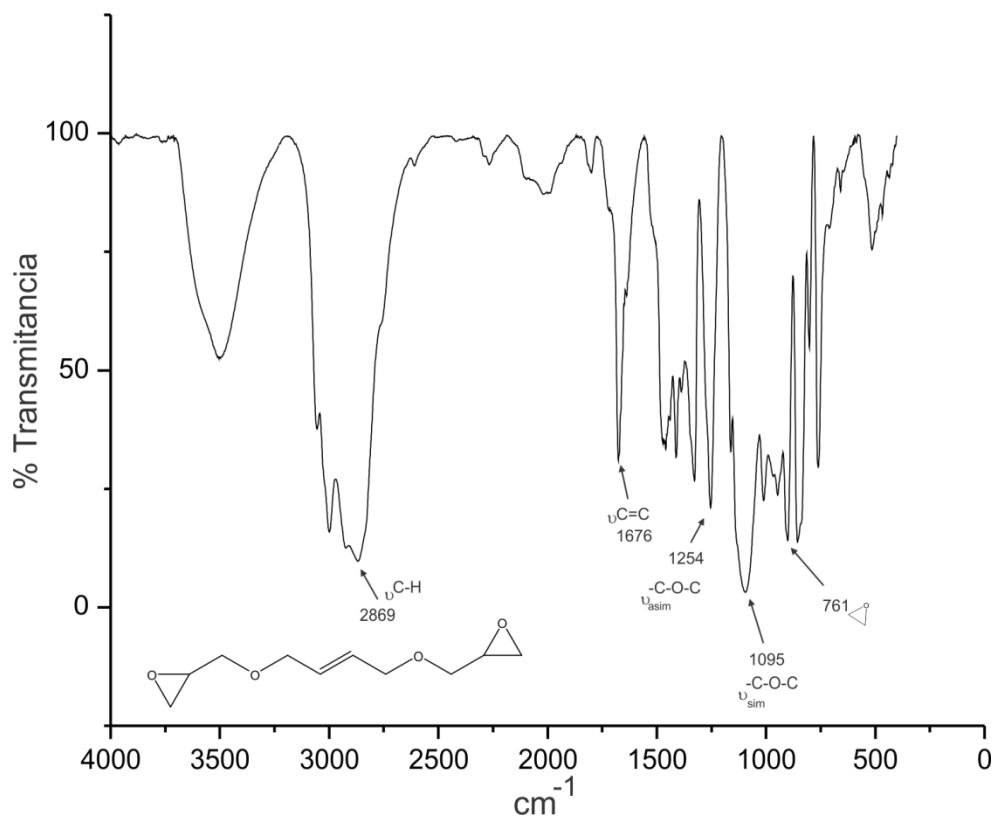


Figura 63 Espectro infrarrojo del compuesto *BE-Cis-OH*

7.1.7.4 Análisis por Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C

En el espectro de RMN ^1H del compuesto intermedio *BE-Cis-OH*, mostrado en la Figura 64 se presentan siete señales que integran para dieciséis protones, número que corresponde al compuesto esperado. Las señales se encuentran en el rango de 5,74 a 2,61 ppm. La señal múltiple en 5,74 ppm, que integra para dos protones, es asignada a los protones olefínicos que se encuentran en el centro de la molécula ($-\text{CH}=\text{CH}-$). La señal doble en 4,1 ppm, está integrada por cuatro protones y corresponde a los protones de los metilenos saturados unidos a los metinos del centro de la molécula ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$). Las señales múltiples en 3,3 y 3,7 ppm, que integran para dos protones cada una, corresponden al metileno saturado ubicado entre el oxígeno y el

esqueleto del epóxido. La señal en 3,1 ppm se encuentra integrando para un total de dos protones, y es asignada a los protones metínicos ubicados dentro del anillo del epóxido. Por último, las señales múltiples en 2,81 y 2,61 ppm, que integran para 2 protones a cada una, son asignadas a los protones metilénicos dentro del anillo del epóxido.

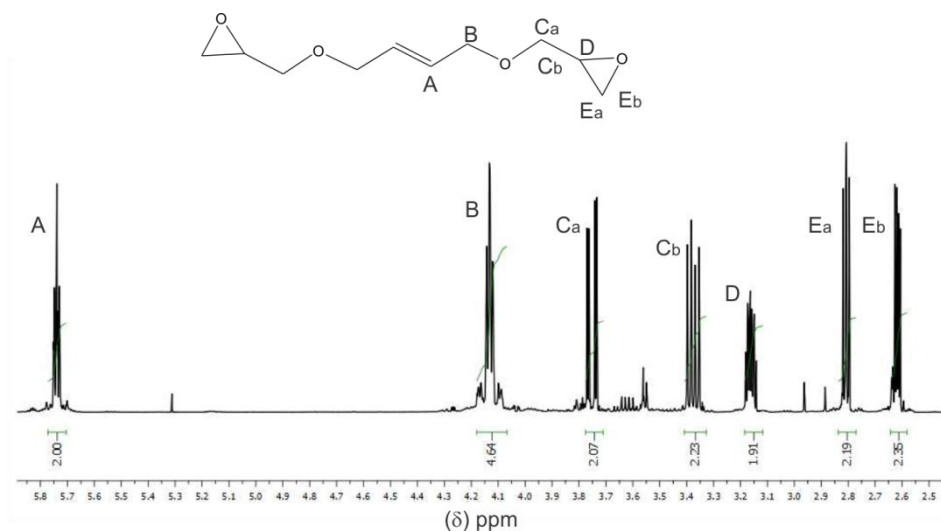


Figura 64 Espectro de RMN ^1H del compuesto *BE-Cis-OH*

El espectro de RMN ^{13}C correspondiente a éste compuesto es mostrado en la Figura 65. En él se pueden observar cinco señales que se encuentran dentro del rango de 129,4 a 44,3 ppm. La señal que se presenta en 129,4 ppm corresponde al carbono del grupo metino insaturado del centro de la molécula ($-\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}-$). La señal ubicada en 67,0 ppm pertenece al carbono del grupo metileno ubicado entre el oxígeno y el anillo epóxido. La señal en 71,0 ppm es asignada al grupo metileno que localiza entre el oxígeno y el metino insaturado del centro de la molécula ($=\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-$). Hacia campos altos, la señal que se presenta en 50,9 ppm pertenece al carbono del grupo metino que se localiza dentro del esqueleto del epóxido, mientras que la señal en 44,3 ppm lo hace para el grupo metileno del mismo epóxido.

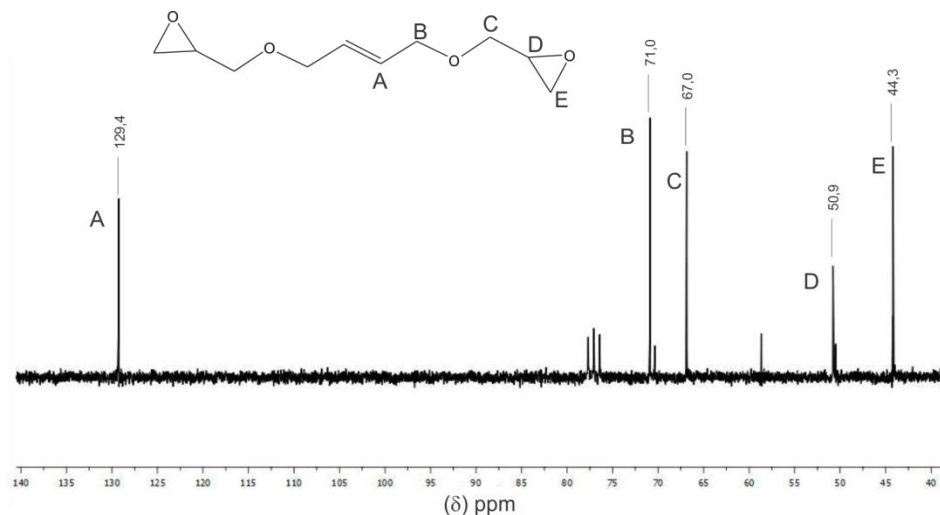


Figura 65 Espectro de RMN ¹³C del compuesto *BE-Cis-OH*

7.1.8 Caracterización del compuesto *(E)-(2-buteno-1,4-diilbis(oxi))bis(2-hidroxipropano-3,1-diil) bis(2-metacrilato) [MB-Cis-OH]*.

7.1.8.1 Propiedades Físicas

El compuesto *MB-Cis-OH* se presenta como un líquido amarillo claro con un peso molecular de 372,41 g/mol soluble en etanol, acetona, DMF, cloroformo y diclorometano. El rendimiento para la segunda etapa de síntesis es de 66 %, lo que nos da un rendimiento final de 56,5 %.

7.1.8.2 Análisis Elemental

A través de la técnica de caracterización de Análisis Elemental fue determinada la composición y pureza del compuesto *MB-Cis-OH*. De acuerdo a los resultados obtenidos, los cuales se muestran en la Tabla 13, la pureza con el que se obtuvo el compuesto fue de 97,8%.

Tabla 13 Análisis Elemental para el compuesto *MB-Cis-OH*

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	58,05	56,80
O	34,37	35,43*
H	7,58	7,77

7.1.8.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

La Figura 66 muestra el espectro de IR-FT para el compuesto *MB-Cis-OH*. En dicho espectro, pueden observarse algunas bandas de importancia que dan evidencia de la formación del compuesto esperado: la señal que se presenta a una longitud de onda de 3441 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{O-H}$ presente en ésta molécula; la banda de absorción que se localiza en 2928 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico del enlace $\nu\text{C-H}$, a una longitud de onda de 1637 y 815 cm^{-1} , se localizan unas bandas que corresponden al estiramiento y torsión del enlace $\nu-\delta\text{C}=\text{C}$ respectivamente. De igual forma, en 1718 cm^{-1} , se localiza una señal que corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{C}=\text{O}$. A una longitud de onda de 1455 cm^{-1} puede observarse una banda, la cual corresponde a la torsión simétrica dentro del plano del enlace δCH_2 -. La ausencia de la señal en una longitud de onda de 910 cm^{-1} , que corresponde a la vibración del esqueleto del anillo epóxido, puede también confirmar la formación del compuesto esperado.

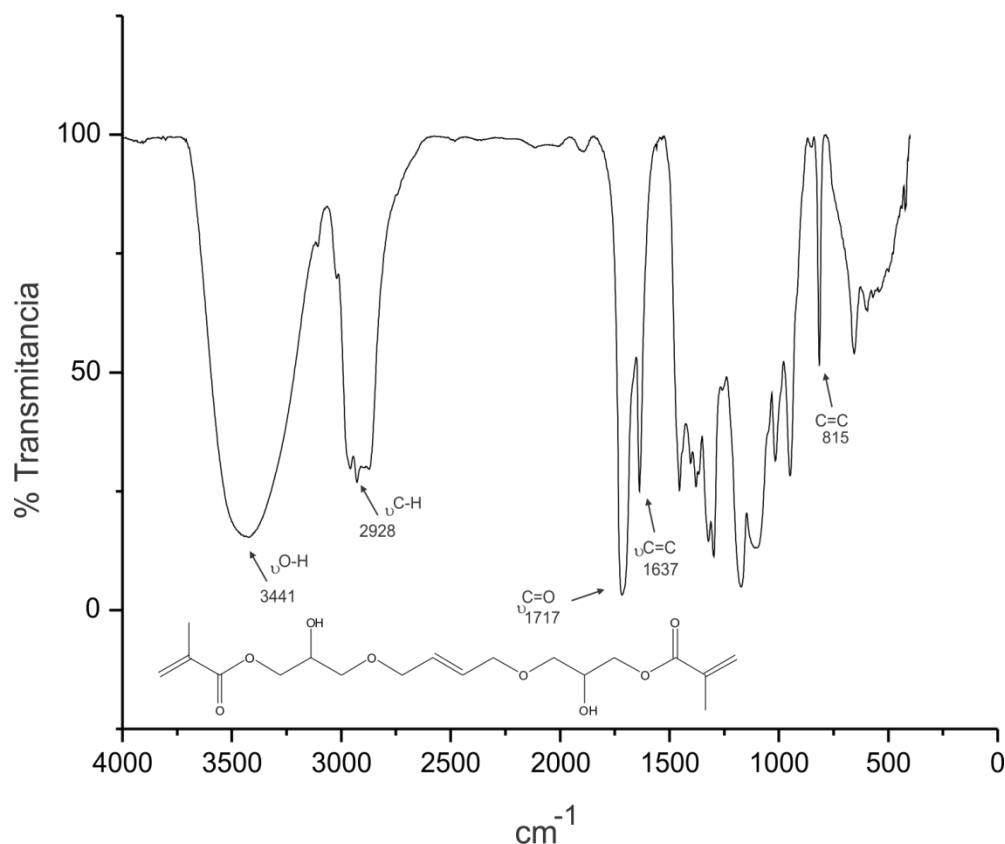


Figura 66 Espectro infrarrojo del compuesto *MB-Cis-OH*

7.1.8.4 Análisis por Espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C

El espectro de RMN ¹H para éste compuesto se presenta en la Figura 67, en él se presentan siete señales que integran para un total de veintiocho protones, los cuales corresponden al compuesto esperado. Las señales se encuentran en el rango de 6,14 a 1,92 ppm. Las señales en 6,14 y 5,71 ppm integran para un total de cuatro protones, éstas corresponden a los dos protones vinílicos del metileno insaturado terminal ($\text{CH}_2=\text{CH}$). La señal en 5,57 ppm que integra para 2 protones, proviene de los dos protones olefínicos que se encuentran en el centro de la cadena ($-\text{CH}=\text{CH}-$). La señal múltiple localizada en un desplazamiento de 4,22 ppm que integra cuatro protones, corresponde a los protones del grupo metileno ubicado a un lado del oxígeno que proviene del ácido metacrílico ($-\text{CH}_2-\text{O}-$). La señal múltiple en 4,11 ppm está integrada por cuatro protones, los cuales provienen de los grupos metilenos ubicados entre el oxígeno y el metino ($=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$). La señal múltiple en 4,05 ppm tiene una integración de dos protones y ésta corresponde al

metino saturado que se presenta en éste monómero. La señal que aparece a un desplazamiento de 3,68 ppm está integrada por dos protones, los cuales corresponden al protón del grupo hidroxilo (-OH). Las señales múltiples en 3,52 y 3,45 ppm que integran para cuatro protones corresponden a los protones del grupo metileno ubicado entre el oxígeno y el metino de ésta molécula (-O-CH₂-CH). Por último, la señal simple ubicada en 1,92 ppm que integra para seis protones, es asignada a los protones del grupo metilo presente en la cadena (-CH₃).

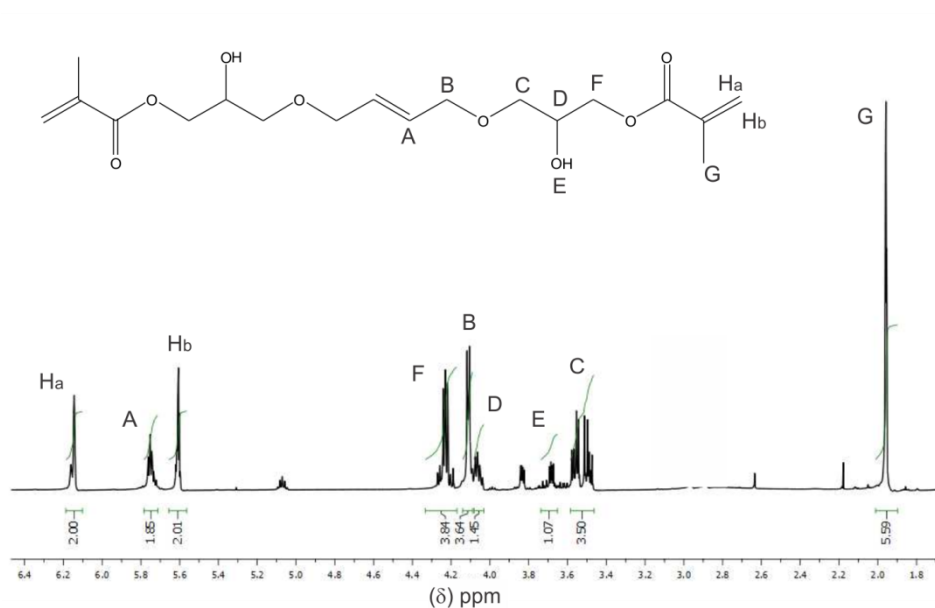


Figura 67 Espectro de RMN ¹H del compuesto *MB-Cis-OH*

El espectro de RMN ¹³C para éste compuesto se puede observar en la Figura 68. En el pueden observarse nueve señales en el rango de 167,4 a 18,3 ppm que corresponden con las esperadas para el compuesto sintetizado. La señal que se presenta en 167,4 ppm corresponde al carbono del grupo carbonilo proveniente del ácido metacrílico (-C=O). La señal en 135,9 ppm es asignada al carbono cuaternario que se encuentra unido al metileno insaturado en el extremo de la molécula (-C=CH₂). La señal que se presenta a un desplazamiento de 129,3 ppm corresponde al carbono del metino insaturado que está en el centro de la cadena (-CH=CH-). En 126,0 ppm se encuentra una señal que corresponde al carbonilo del metileno insaturado ubicado en el extremo de la molécula (-C=CH₂). En un

desplazamiento de 71,2 ppm está un señal que corresponde al carbono del grupo metileno ubicado al lado del grupo metino insaturado en el centro de la cadena ($=\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$). En 68,8 ppm aparece una señal que corresponde al carbono del grupo metino saturado ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$). En un desplazamiento de 66,9 ppm se localiza la señal que proviene del carbono del grupo metileno localizado a un lado del oxígeno proveniente del ácido metacrílico ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$). En 65,7 ppm se encuentra una señal que corresponde al metileno localizado entre el oxígeno y el metino saturado de ésta molécula ($\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}$). Por último, la señal localizada en 18,3 ppm corresponde la carbono del grupo metilo ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

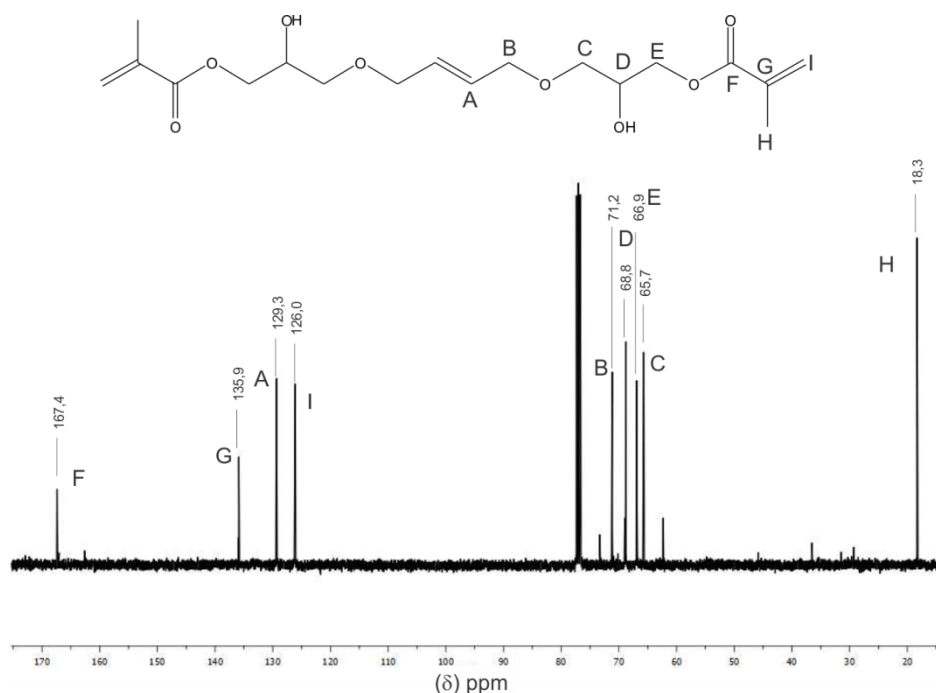


Figura 68 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto *MB-Cis-OH*

7.1.9 Caracterización del compuesto 1,7-bis(oxirano-2-ilmetoxi)heptano [*BE-1,7-OH*].

El monómero *MB-1,7-OH* fue sintetizado en una reacción de dos etapas. En la primera de ellas se sintetizó y purificó al compuesto intermediario *BE-1,7-OH*.

7.1.9.1 Propiedades Físicas.

El compuesto intermediario *BE-1,7-OH* es un líquido de color amarillo claro con un peso molecular de 244,33 g/mol, soluble en DMF, acetato de etilo, diclorometano, cloroformo y etanol. El rendimiento con el que fue obtenido éste compuesto fue de 37,5%.

7.1.9.2 Análisis Elemental

La composición y pureza del compuesto *BE-1,7-OH* fue obtenida a través de la técnica de análisis elemental. En la Tabla 14 se muestran los valores obtenidos mediante ésta técnica. Dichos valores coinciden con los calculados para el compuesto esperado.

Tabla 14 Análisis Elemental para el compuesto *BE-1,7-OH*

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	63,91	61,71
O	26,19*	27,95*
H	9,9	10,34

De los resultados obtenidos, se puede establecer que la pureza del compuesto es de 96,5 %.

7.1.9.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

El espectro de IR-FT del compuesto *BE-1,7-OH* se presenta en la Figura 69. Las bandas que dan evidencia de la formación del compuesto son: las bandas en 1261, 1096 y 1021 cm^{-1} que corresponden al modo de elongación simétrica y asimétrica del enlace $\nu\text{C-O-C}$. Igualmente, la vibración del esqueleto del anillo epóxido se ve representada por la banda que aparece en 808 cm^{-1} . Así mismo, una evidencia más la tenemos con la ausencia de la banda que corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{O-H}$ presente en la materia prima, y que normalmente aparece entre 3200 y 3600 cm^{-1} .

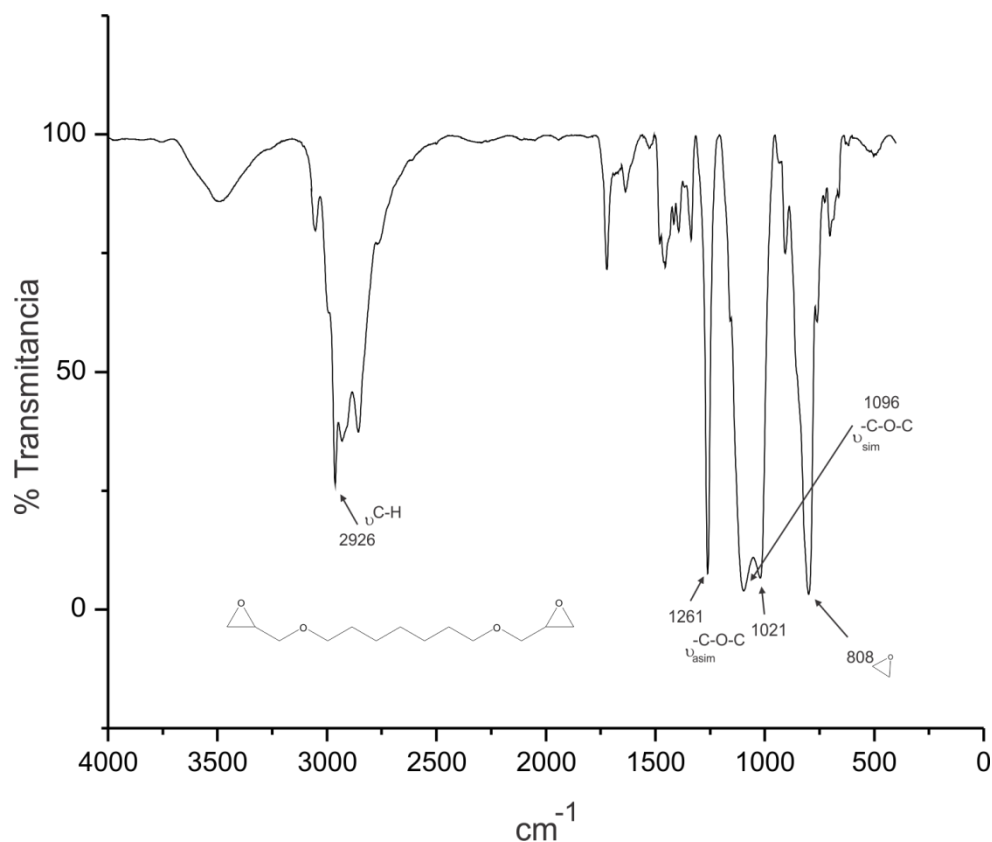


Figura 69 Espectro infrarrojo del compuesto *BE-1,7-OH*

7.1.9.4 Análisis por Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C

La Figura 70 representa al espectro de RMN ^1H de dicho compuesto, en éste se presentan siete señales que integran para veinticuatro protones, correspondientes a la molécula esperada. Las señales se presentan en el rango de 3,71 a 1,33 ppm. Las señales múltiples en doble que se presenta en 3,71 y 3,37 ppm que integran para un total de cuatro protones, son asignadas a los protones del grupo metileno ubicado entre el epóxido y el oxígeno. La señal múltiple presente en 3,49 ppm, y que integra para cuatro protones, corresponde a los protones del metileno del centro de la cadena alquílica ubicado a un lado del oxígeno (-O-CH₂-CH₂-). La señal ubicada en 3,14 ppm, integra para dos protones, y es asignada al protón del metino en el epóxido. Las señales que aparecen en 2,79 y 2,61 ppm integran para un total de cuatro protones y son asignadas a los protones metilénicos ubicados en el epóxido. Hacia campos altos, encontramos dos señales, en 1,59 y 1,33 ppm

que integran para un total de diez protones, siendo asignadas a los protones metilénicos que se encuentran ubicados en el centro de la cadena alquílica (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-).

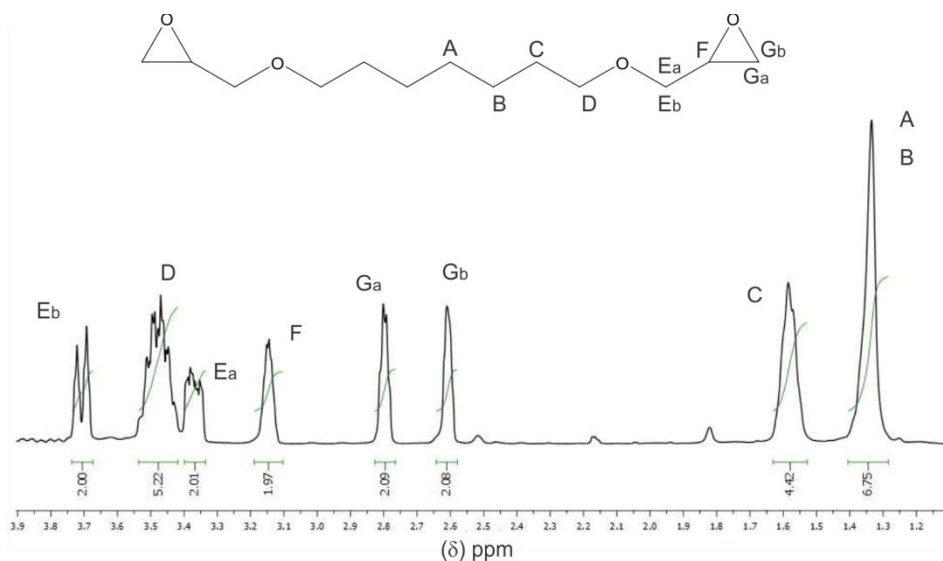


Figura 70 Espectro de RMN ¹H del compuesto BE-1,7-OH

El espectro de RMN ¹³C de éste compuesto intermediario es mostrado en la Figura 71. En él se pueden observar siete señales diferentes en el rango de 71,56 y 26,0 ppm, dichas señales corresponden al compuesto esperado. Las dos señales que se presentan en 71,6 y 71,4 ppm son asignadas a los dos carbonos unidos al oxígeno (-CH₂-O-CH₂-), en éste caso, la señal se desdobra por el efecto que tiene el oxígeno del epóxido en el extremo de la cadena. La señal que se presenta en 50,8 ppm, se le atribuye al carbono del metino que se encuentra en el epóxido. La señal que aparece en 44,3 ppm, corresponde al carbono del metileno del epóxido. Las señales que se encuentran en 29,6 y 29,9 ppm, corresponden a los 4 carbonos de los metilenos localizados en el centro de la cadena (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); en esta ocasión, nuevamente la señal se desdobra debido al efecto de atracción de la densidad electrónica que ejerce el oxígeno sobre estos grupos. Finalmente, la señal que podemos observar en 26,0 ppm corresponde al carbono del metileno localizado exactamente en el centro de la cadena hidrocarbonada de la molécula (-CH₂-CH₂-CH₂-).

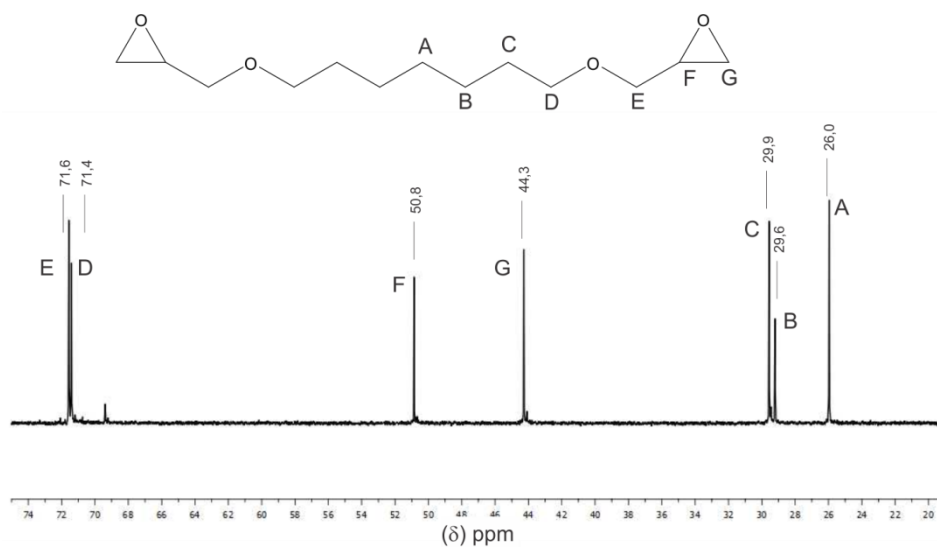


Figura 71 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto *BE-1,7-OH*

7.1.10 Caracterización del compuesto (1,7-heptanodilbis(oxi))bis(2-hidroxiopropano-3,1-diil) bis(2-metacrilato) [*MB-1,7-OH*].

7.1.10.1 Propiedades Físicas

El monómero bifuncional *MF-1,7-OH* es un líquido de color ámbar con un peso molecular de 416,51 g/mol. El rendimiento para esta segunda etapa fue del 87,08 %, dando un rendimiento final para éste monómero de 62,25%.

7.1.10.2 Análisis Elemental

El compuesto *MB-1,7-OH* fue caracterizado mediante la técnica de Análisis Elemental para obtener su composición y pureza. Los resultados de ésta prueba son mostrados en la Tabla 15. De acuerdo a éstos, el monómero bifuncional fue sintetizado con una pureza del 96 %.

Tabla 15 Análisis Elemental para el compuesto *MB-1,7-OH*

Elemento	% Calculado	% Experimental
C	60,56	58,34
O	30,73*	30,3*
H	8,71	11,36

7.1.10.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

El espectro de IR-FT para el monómero *MB-Cis-OH* se muestra en la Figura 72. Dicho espectro, permite observar algunas bandas que dan evidencia de la formación del compuesto esperado: la señal que se presenta a una longitud de onda de 3458 cm^{-1} , se debe al estiramiento del enlace $\nu\text{O-H}$; a una longitud de onda de 2858 cm^{-1} se localiza una señal que corresponde al estiramiento asimétrico del enlace $\nu\text{C-H}$. La presencia de los dobles enlaces terminales se encuentra evidenciada por las bandas que se localizan a una longitud de onda de 1634 y 814 cm^{-1} , las cuales corresponden al estiramiento y torsión del enlace $\nu-\delta\text{C=C}$ respectivamente. Finalmente, en 1711 cm^{-1} , se presenta la señal que corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{C=O}$. La ausencia de la señal a una longitud de onda de 910 cm^{-1} , que corresponde a la vibración del esqueleto del anillo epóxido, puede confirmar la completa funcionalización de éste grupo y la correcta inserción de los grupos metacrilato en el compuesto final.

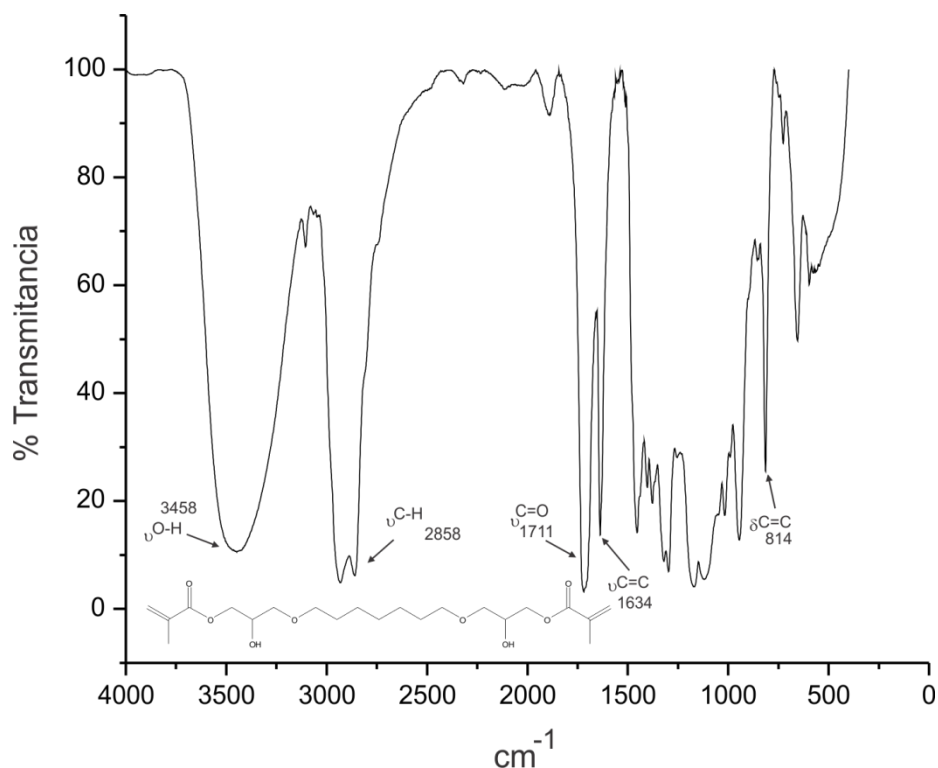


Figura 72 Espectro infrarrojo del compuesto *MB-1,7-OH*

7.1.10.4 Análisis por Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C

El espectro de RMN ^1H para éste compuesto se presenta en la Figura 73. En el podemos observar la presencia de diez señales, cuya integración corresponde a un total de treintaiséis protones, correspondientes al compuesto esperado. La totalidad de las señales se presentan en un rango de 6,14 a 1,2 ppm. En campos bajos, las primeras dos señales en 6,14 y 5,59 ppm corresponden a los dos protones olefínicos en el extremo de la cadena ($\text{CH}_2=\text{C}$). La señales múltiples que aparece en 4,22 y 4,05 ppm, integran para un total de cuatro protones, y son asignadas a los protones del grupo metileno unidos al oxígeno proveniente el ácido ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$). La señal triple que aparece en 3,87 ppm, y que integra para dos protones, corresponde a los protones metínicos unidos el grupo hidroxilo pendiente ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$). Hacia campos altos, existe una señal múltiple en 3,68 ppm que integra para dos protones y que es asignada a los protón del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$). La señal múltiple que aparece en 3,68 ppm, es integrada por un total de ocho protones, los cuales son asignados a los protones metilénicos que están a cada lado del oxígeno ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). La señal simple que se encuentra localizada en 1,96 ppm integra para seis protones, y es asignada a los

protones metílicos provenientes del ácido metacrílico (-CH₃). La señal múltiple en 1,56 ppm se encuentra integrando para cuatro protones, los cuales corresponden a los protones metilénicos del centro de la cadena hidrocarbonada (C). La señal en 1,32 ppm se encuentra integrando para cuatro protones, y éstos provienen de los metilenos ubicados a ambos lados del metileno del centro de la cadena (-CH₂-CH₂-CH₂). Finalmente, la señal que se encuentra en 1,25 ppm está integrada por dos protones, mismos que corresponden al grupo metileno que se encuentra exactamente en el centro de la cadena hidrocarbonada de la molécula (A).

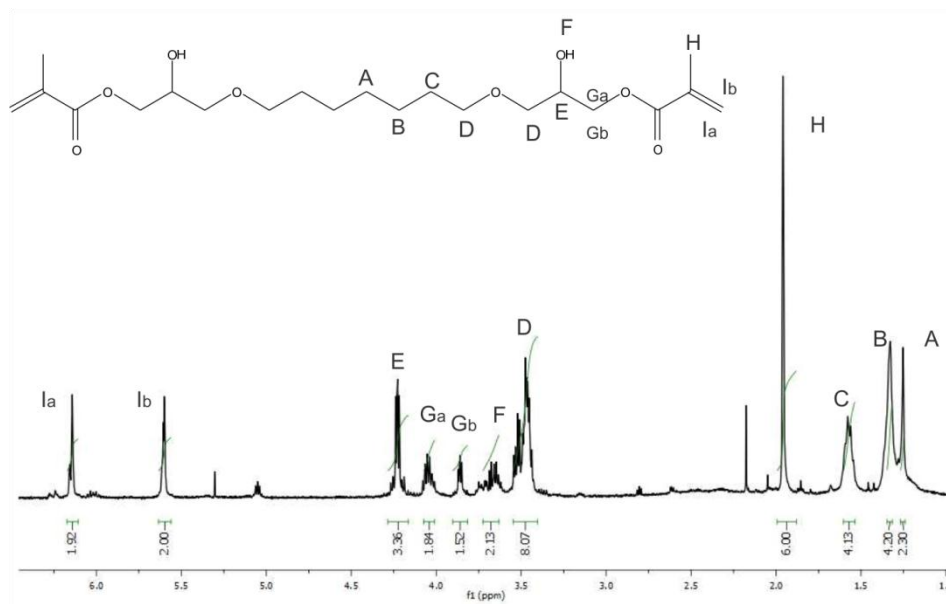


Figura 73 Espectro de RMN ¹H del compuesto *MB-1,7-OH*

El espectro de RMN ¹³C para éste monómero se presenta en la Figura 74. En dicho espectro pueden localizarse un total de once señales en un rango de 167,2 a 17,9 ppm, las cuales corresponden a las esperadas para el compuesto sintetizado. Hacia campos bajos, la señal que se presenta en un desplazamiento químico de 167,1 ppm corresponde al grupo carbonilo proveniente del ácido metacrílico (-C=O). A un desplazamiento químico de 135,8 ppm se localiza la señal que proviene del carbono cuaternario del enlace vinílico terminal del monómero (C=CH₂). La señal que se localiza a un desplazamiento de 125,8 ppm corresponde al carbono del grupo metileno insaturado que se localiza en el extremo terminal del monómero (C=CH₂). Hacia campos altos, las señales que se localizan en 71,6

y 71,4 ppm pertenecen a los metilenos unidos al grupo funcional éter ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$). La señal que se localiza en un desplazamiento de 68,5 ppm pertenece al carbono del grupo metino presente en el monómero bifuncional ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$). A un desplazamiento químico de 65,8 ppm, se presenta una señal que corresponde al grupo metileno unido al oxígeno proveniente del ácido metacrílico ($-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$). La señal en 29,2 ppm, corresponde a los grupos metilenos saturados localizados en el centro de la molécula (carbonos B y C). A un desplazamiento químico de 25,9, se presenta una señal que proviene del metileno saturado que se localiza exactamente en el centro del compuesto bifuncional (carbono A). Finalmente, la señal que se presenta en 17,9 ppm, corresponde al carbono del grupo metilo ubicado en los extremos terminales de éste compuesto ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-$).

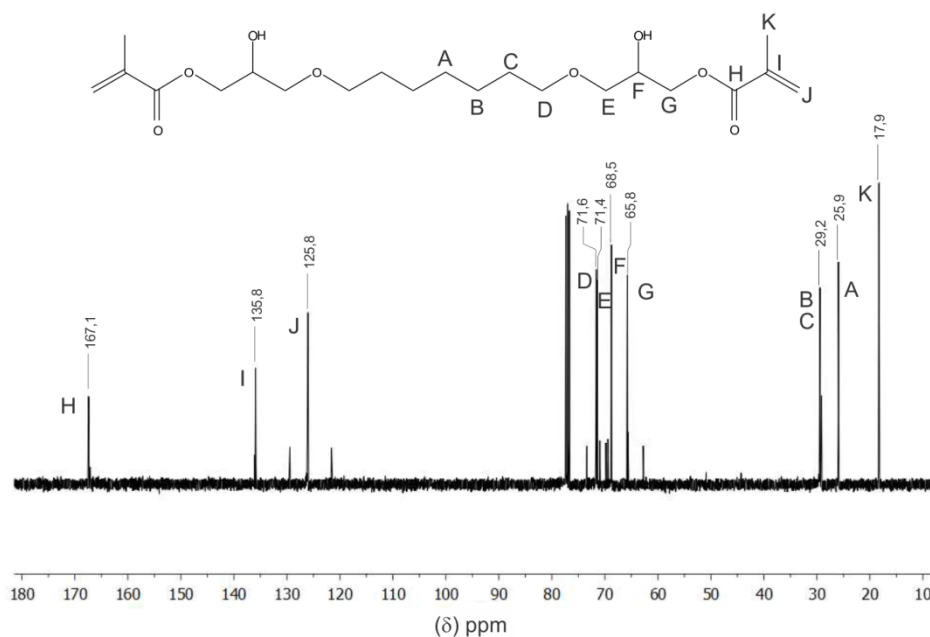


Figura 74 Espectro de RMN 13C del compuesto MB-1,7-OH

7.2 Síntesis de los polímeros.

La Tabla 16 muestra los valores de entrecruzamiento de los polímeros, obtenidos mediante la técnica de extracciones sol-gel.

Tabla 16 Porcentaje de gel formado por los polímero sintetizados

Tiempo (s) irradiación	% gel	%gel	%gel
	p(MB-Cis-OH-co- MB-4,4-OH)	P(MB-1,4-OH)	p(MB-1,7-OH)
5	72,94	72,94	65,01
10	73,08	73,08	65,57
20	73,24	73,24	66,45
40	73,58	73,58	66,35

La Figura 75 muestra el porcentaje de gel con respecto al tiempo de irradiación, de los polímeros obtenidos en el presente trabajo.

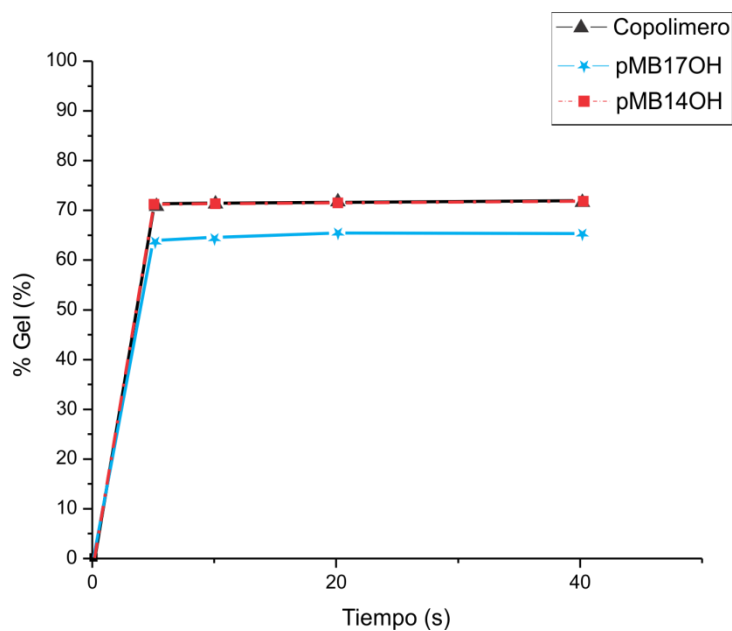


Figura 75 Porcentaje de gel formado por los polímeros

7.3 Caracterización del material de relleno.

7.3.1 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja.

En la Figura 76 se puede observar el espectro de infrarrojo del óxido de silicio antes y después de ser sometido al proceso de silanización.

El espectro que corresponde al óxido de silicio sin silanizar presenta cinco bandas de absorción localizadas en 3451, 1697, 1111, 815 y 472 cm^{-1} . La banda de absorción en 3451 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{O-H}$. La banda presente en 1697 cm^{-1} se asigna al modo de vibración de torsión entre los átomos del enlace $\delta\text{Si-O-H}$ (107). A una frecuencia de 1111 cm^{-1} , es posible apreciar la banda que corresponde al modo de vibración de elongación del grupo $\nu\text{O-Si-O}$. El modo de torsión simétrica dentro del plano para éste mismo grupo $\delta_{\text{sim}}\text{O-Si-O}$ se encuentra en una frecuencia de 815 cm^{-1} , mientras que la banda de absorción que se localiza en una frecuencia de 472 cm^{-1} se asigna al modo de vibración de torsión asimétrica fuera del plano entre éste mismo grupo de átomos.

Dentro de la misma Figura, se puede observar el espectro correspondiente al óxido de silicio silanizado. En él pueden observarse ocho bandas diferentes en las frecuencias 3384, 2945, 2893, 1702, 1639, 1111, 815 y 472 cm^{-1} . En una frecuencia de 3384 cm^{-1} , es posible localizar una banda que corresponde al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{O-H}$. Las bandas de absorción presentes en 2945 y 2943 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de elongación asimétrica y simétrica del enlaces $\nu_{\text{asim-sim}}\text{H-C-H}$ de los grupos metileno y metilo presentes en el agente silano. La banda en 1702 cm^{-1} que corresponde a la modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{C=O}$ y la banda en 1638 cm^{-1} originada por el estiramiento del enlace $\nu\text{C=C}$. Las bandas que se presentan en una frecuencia de 1111, 815 y 472 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de elongación y torsión simétrica (ν) y asimétrica dentro del plano del enlace $\nu-\delta_{\text{sim-asim}}\text{Si-O-Si}$.

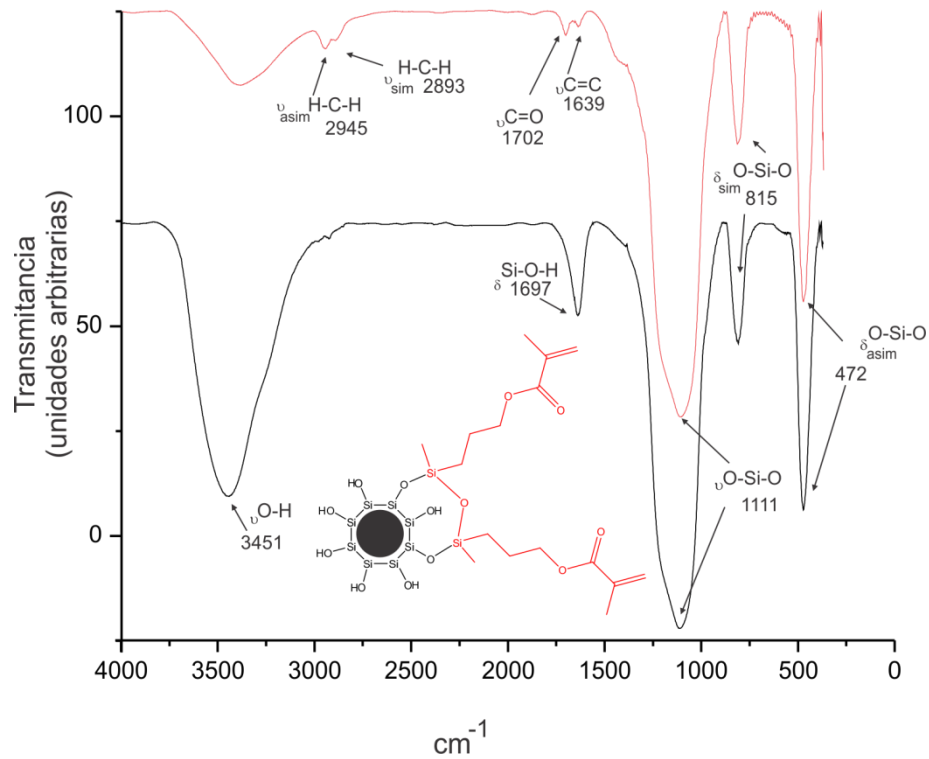


Figura 76 Espectro de IR-FT de las partículas nanométricas de óxido de silicio antes y después del procedimiento de silanización.

7.3.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión.

La Figura 77 muestra imágenes a 100 y 10 μm de amplificación del polvo de óxido de silicio antes de ser sometido al proceso de silanización; mientras que en la Figura 78 se presentan imágenes con la misma resolución, del polvo de óxido de silicio ya silanizado.

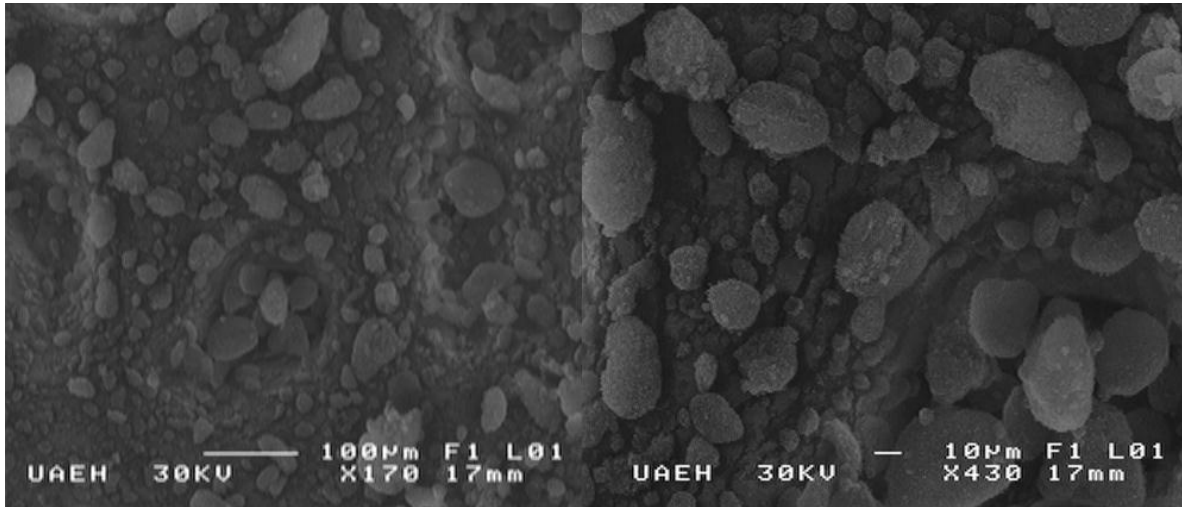


Figura 77 Imágenes de SEM del óxido de silicio sin silanizar a 100µm (izquierda) y 10 µm (derecha)

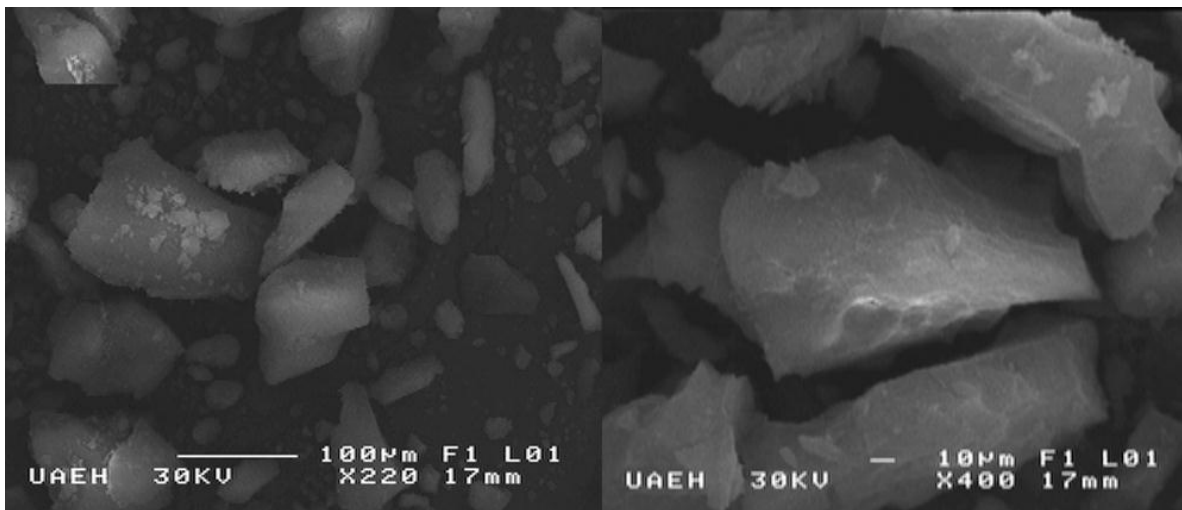


Figura 78 Imágenes de SEM del óxido de silicio después del proceso de silanización a 100µm (izquierda) y 10 µm (derecha)

La Figura 79, muestra las imágenes de TEM obtenidas a partir del óxido de silicio antes (izquierda) y después (derecha) de ser sometidas al proceso de silanización.

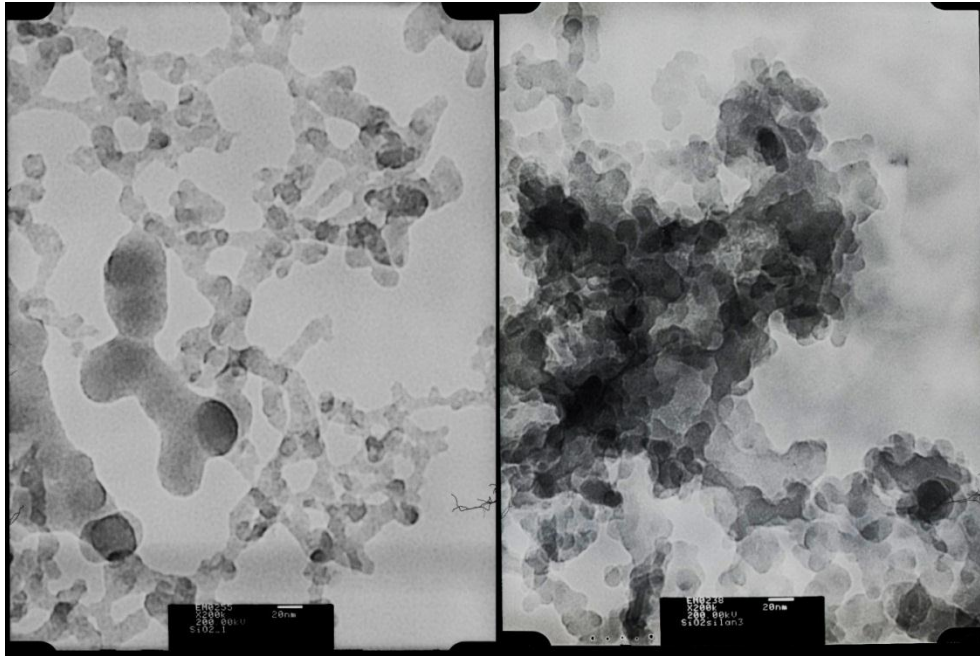


Figura 79 Imágenes de TEM del óxido de silicio antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de silanización

A partir de la imagen obtenida del Microscopio Electrónico de Transmisión del óxido de silicio antes del proceso de silanización, puede observarse que las nanopartículas no se presentan de manera aislada, sino que se encuentran formando agregados amorfos constituidos por un número variable de nanopartículas. A pesar de esto, la diferencia de contrastes en la imagen nos permite identificar algunas de las características de las nanopartículas; así, se puede determinar que las nanopartículas poseen una forma esférica y presentan una dispersidad baja de tamaño, predominando aquellas que poseen un diámetro aproximado de ~10nm.

En la imagen de TEM obtenida después de la silanización de las nanopartículas, se puede observar que tanto la dispersidad en el tamaño, como la forma de las nanopartículas, prevalecen. A pesar de que estas características se mantienen, es posible observar en la figura, que los agregados nanométricos cambian en cuanto a la forma, disposición y tamaño. Las partículas nanométricas se encuentran una más cercana de la otra, dando la

apariencia de que el material se ha compactado. Y si bien los agregados siguen siendo de forma irregular, éstos son de mayor tamaño y están formados por una mayor cantidad de nanopartículas de lo que lo hacían antes de estar en contacto con el agente silano.

7.4 Preparación de los materiales compuestos.

Se prepararon de forma manual siete materiales compuestos fotopolimerizables utilizando diferentes matrices orgánicas utilizando para ello a los monómeros MB-Fen-OH, MB-Cis-OH, MB-1,4-OH y MB-1,7-OH. El monómero MB-4,4-OH no fue empleado como componente de alguno de los materiales a evaluar debido a que presenta un estado físico sólido, y no es posible incorporarle relleno inorgánico. El sistema fotoiniciador empleado estuvo compuesto por el par Canforquinona/Etil 4-dimetilaminobenzoato; ambos en un porcentaje del 0.5% de peso. Como material de relleno, fueron utilizadas partículas silanizadas de óxido de silicio de tamaño nanométrico en un porcentaje del 40% en peso con respecto al total del material compuesto.

La Tabla 17 muestra la composición de la matriz orgánica de los diferentes materiales compuestos elaborados.

Tabla 17 Composición de los materiales compuestos

Material	Monómero 1 (%)	Monómero 2 (%)	Monómero 3 (%)
M1	MB-Fen-OH (100%)		
M2	MB-Cis-OH (50%)	MB-1,4-OH (50%)	
M3	MB-Fen-OH (50%)	MB-Cis-OH (50%)	
M4	MB-Fen-OH (50%)	MB-1,7-OH (50%)	
M5	Bis-GMA (65%)	TEGDMA (35%)	
M6	Bis-GMA (65%)	TEGDMA (20%)	MB-Fen-OH (15%)
M7	Bis-GMA (65%)	TEGDMA (20%)	MB-Cis-OH (15%)
M8	Bis-GMA (65%)	TEGDMA (20%)	MB-1,7-OH (15%)

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

La media aritmética y desviación estándar para los valores de la Resistencia Flexural de cada uno de los grupos evaluados es mostrada en la Tabla 18, mientras que la Tabla 19 presenta los valores obtenidos para el Módulo de Flexión.

Tabla 18 Media aritmética y desviación estándar para los valores de resistencia flexural de los materiales compuestos

Grupo	Media	Desviación típica	N
M1	31,76	7,87	3
M2	37,13	11,28	3
M3	55,92	12,95	3
M4	15,18	4,72	3
M5	52,33	5,39	3
M6	65,30	6,30	3
M7	51,96	2,76	3
M8	49,44	4,31	3
Total	44,88	15,94	24

Tabla 19 Media aritmética y desviación estándar para los valores de módulo de flexión de los materiales compuestos

Grupo	Media	Desviación típica	N
M1	3573,95	329,81	3
M2	3480,10	646,09	3
M3	1639,37	297,14	3
M4	1024,28	49,03	3
M5	4949,72	274,85	3
M6	5717,81	172,07	3
M7	4969,53	147,94	3
M8	4390,46	231,94	3
Total	3718,61	1655,68	24

El análisis estadístico univariado fue realizado en dos partes. La primera parte consistió en analizar las propiedades mecánicas de las resinas compuestas elaboradas a partir de los monómeros sintetizados en éste trabajo, y consistió en la evaluación de los materiales M1, M2, M3 y M4 comparándolos con el grupo control M5. Los resultados de la prueba estadística ANOVA, para la resistencia flexural se muestran en la Tabla 20, mientras que los resultados para la propiedad mecánica de módulo de flexión se muestran en la Tabla 21. Para ambos casos, la significancia obtenida fue menor a 0.05, lo que nos indica que si existen diferencias significativas entre los distintos materiales.

Tabla 20 Análisis de varianza para la resistencia flexural de los materiales M1, M2, M3, M4 y M5

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	3256,701 ^a	4	814,18	9,974	.002
Intersección	22193,02	1	22193,02	271,86	.000
Material	3256,70	4	814,18	9,97	.002
Error	816,32	10	81,63		
Total	26266,04	15			
Total corregida	4073,03	14			

Tabla 21 Análisis de varianza para el módulo de flexión de los materiales M1, M2, M3, M4 y M5

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	30281987,87	4	7570496,97	54,67	.000
Intersección	1,291E8	1	1,291E8	932,05	.000
Material	30281987,87	4	7570496,97	54,66	.000
Error	1384901,03	10	138490,10		
Total	1,607E8	15			
Total corregida	31666888,9	14			

Para determinar entre que grupos existen las diferencias estadísticamente significativas, se realizó una prueba de Tukey de comparaciones múltiples. Dicha prueba puede resumirse en el cuadro de subconjuntos homogéneos, presentado en la Tabla 22 para la Resistencia Flexural y en la Tabla 23 para el Módulo de Flexión.

Tabla 22 Cuadro de subconjuntos homogéneos para la resistencia flexural de los materiales M1, M2, M3, M4 y M5.

Material	N	Subconjunto	
		1	2
M4	3	15,18	
M1	3	31,76	31,76
M2	3	37,12	37,12
M5	3		52,33
M3	3		55,92
Sig.		0.82	0.51

Tabla 23 Cuadro de subconjuntos homogéneos para el módulo de flexión de los materiales M1, M2, M3, M4 y M5

Material	N	Subconjunto		
		1	2	3
M4	3	1024,28		
M3	3	1639,37		
M2	3		3480,10	
M1	3		3573,95	
M5	3			4949,72
Sig.		0,3	0,998	1,0

La segunda parte del análisis estadístico, consistió en la realización de un análisis de varianza para la Resistencia Flexural y Módulo Elástico de los materiales M6, M7 y M8, comparándolos con M5, quien representa a la resina compuesta usada como grupo control. Los resultados de la prueba ANOVA, presentados en las Tablas 24 y 25, nos indican que si existen diferencias significativas entre los materiales evaluados.

Tabla 24 Análisis de Varianza para la resistencia flexural de los materiales M5, M6, M7 y M8

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	459,65 ^a	3	153,22	6,45	.016
Intersección	35977,45	1	35977,45	1514,19	.000
Material	459,65	3	153,22	6,45	.016
Error	190,08	8	23,76		
Total	36627,19	12			
Total corregida	649,73	11			

Tabla 25 Análisis de Varianza para el módulo de flexión de los materiales M5, M6, M7 y M8

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	2670156,28	3	890052,09	19,69	.000
Intersección	3,008E8	1	3,008E8	6654,29	.000
Material	2670156,28	3	890052,09	19,68	.000
Error	361662,57	8	45207,82		
Total	3,039E8	12			
Total corregida	30318118,85	11			

Al encontrarse diferencias significativas entre los grupos, se realizó una prueba de Tukey de comparaciones múltiples, esto con el objetivo de determinar entre cuales materiales existen éstas diferencias. Para la Resistencia Flexural, los resultados de ésta prueba se resumen en la Tabla 26, mientras que para el Módulo de Flexión se presentan en la Tabla 27.

Tabla 26 Cuadro de subconjuntos homogéneos para la resistencia flexural de los materiales M5, M6, M7 y M8

Material	N	Subconjunto	
		1	2
M8	3	49,44	
M7	3	51,96	
M5	3	52,33	
M6	3		65,30
Sig.		0.884	1.000

Tabla 27 Cuadro de subconjuntos homogéneos para el módulo de flexión de los materiales M5, M6, M7 y M8

Material	N	Subconjunto		
		1	2	3
M8	3	4390,46		
M5	3		4949,72	
M7	3		4969,52	
M6	3			5717,80
Sig.		1,00	0,999	1,000

7.6 Valoración del grado de conversión.

Las Figuras 80, 81, 82 y 83, muestra el análisis realizado en los espectros de FT-IR, en el rango de 1660 a 1580 cm^{-1} , obtenidos a partir de los materiales compuestos M5, M6, M7 y M8 antes y después de polimerizar.

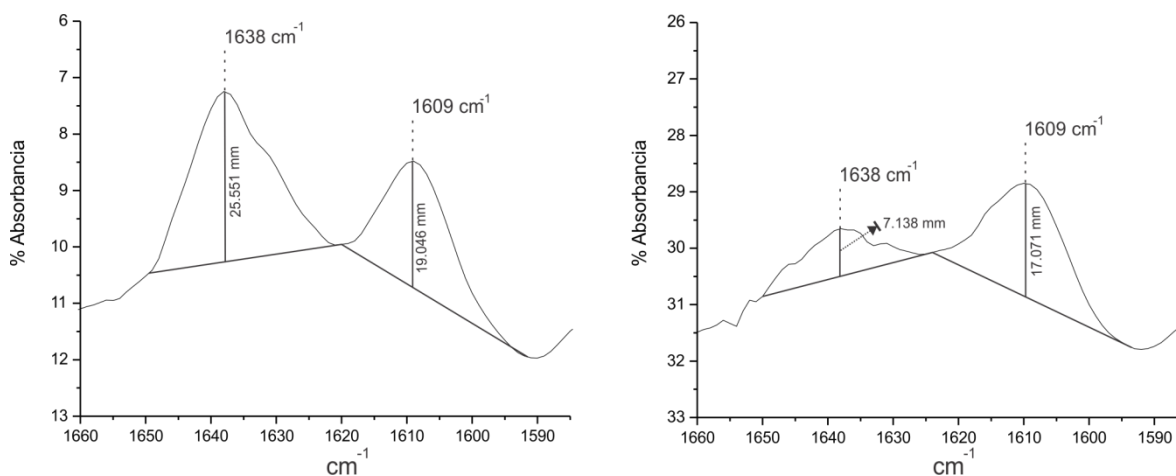


Figura 80 Espectro de FTIR del material M5 antes y después de polimerizar

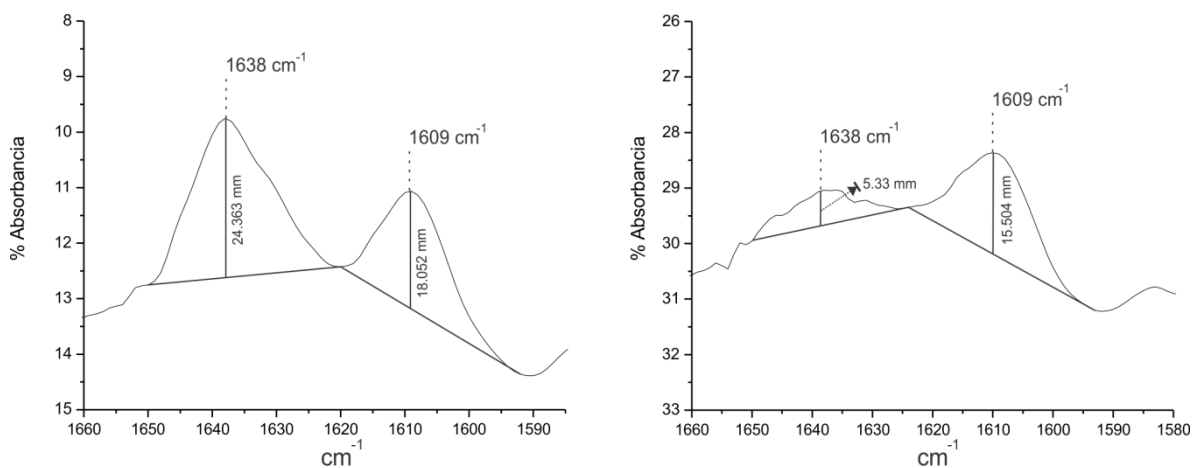


Figura 81 Espectro de FTIR del material M6 antes y después de polimerizar

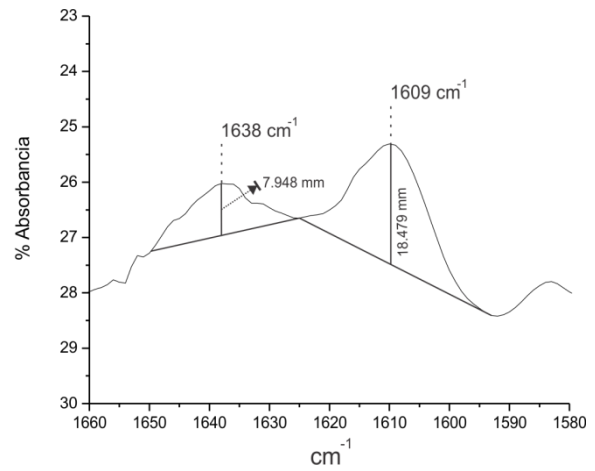
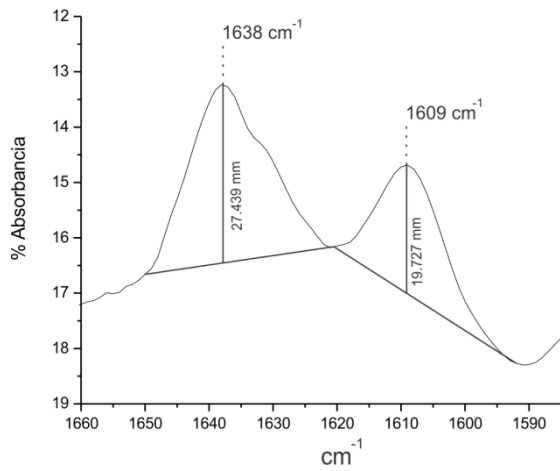


Figura 82 Espectro de FTIR del material M7 antes y después de polimerizar

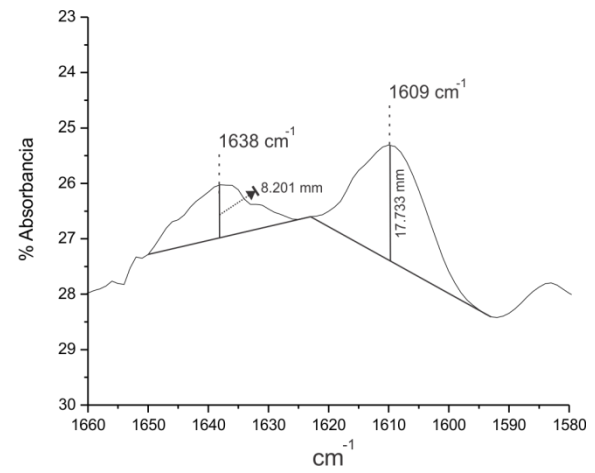
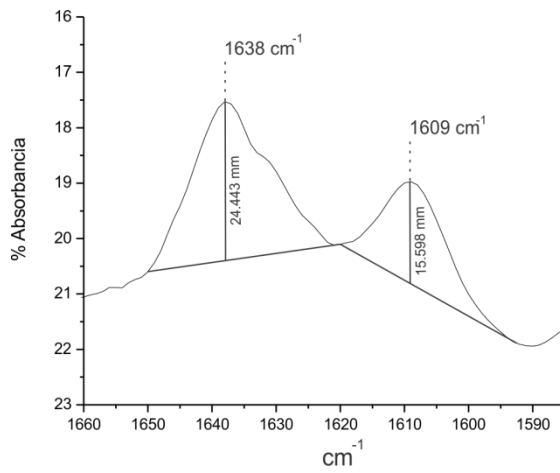


Figura 83 Espectro de FTIR del material M8 antes y después de polimerizar

La Tabla 28 muestra las medias aritméticas y las desviaciones estándar de los valores de grado de conversión de cada uno de los materiales evaluados.

Tabla 28 Media aritmética y desviación estándar de los valores de grado de conversión de los materiales compuestos

Grupo	Media	Desviación típica	N
M5	70,26	0,17	3
M6	74,19	0,03	3
M7	69,36	2,47	3
M8	67,92	0,87	3
Total	70,43	2,67	12

El promedio del grado de conversión de los materiales fue evaluado mediante un análisis de varianza ANOVA. El resultado de dicha prueba estadística, mostrado en la Tabla 29, muestra que existen diferencias significativas entre los materiales formulados. Para determinar que materiales compuestos presentan diferencias significativas entre sí, se realizó una prueba de comparaciones múltiples. El cuadro de subconjuntos homogéneos, presentado en la Tabla 30, resume dicha comparación.

Tabla 29 Análisis de varianza para el grado de conversión de los materiales M5, M6, M7 y M8.

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	64,731 ^a	3	21,58	12,468	.002
Intersección	59537,38	1	59537,39	34403,704	.000
Material	64,73	3	21,58	12,468	.002
Error	13,84	8	1,73		
Total	59615,97	12			
Total corregida	78,58	11			

Tabla 30 Cuadro de subconjuntos homogéneos para el grado de conversión de los materiales M5, M6, M7 y M8.

Material	N	Subconjunto	
		1	2
M8	3	67,92	
M7	3	69,36	
M5	3	70,26	
M6	3		74,19
Sig.		0.884	1.000

VIII DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 Síntesis de los monómeros.

En el presente trabajo, se sintetizaron cinco diferentes monómeros, todos ellos a partir de cinco diferentes dioles. La síntesis de los monómeros aquí reportados, requirió reacciones de dos pasos. El primer paso consiste en la formación de biepóxido; el segundo paso consiste en la formación de ésteres vinílicos a partir de los biepóxido.

El rendimiento total obtenido por ésta ruta sintética varió entre el 62,25% para el compuesto MB-1,7-OH y 51,35% para el compuesto MB-1,7-OH, de acuerdo con Vogel, los rendimientos oscilan entre regulares y buenos(110). Estudios previos reportan rendimientos muy variados para la síntesis de monómeros metacrílicos y bimetacrílicos mediante el empleo de ésta ruta de síntesis (70, 76, 111-115). Los valores de rendimientos obtenidos en éste trabajo, se encuentran dentro del rango reportado previamente para éste tipo de compuestos.

Adicionalmente, el monómero MB-4,4-OH fue también obtenido por una ruta alternativa; en la cual el 4,4-bifenol se hizo reaccionar con el glicidilmetacrilato para la formación del monómero bimetacrílico en una reacción de un solo paso. Ésta ruta de síntesis es utilizada también por otros autores para la formación de monómeros bimetacrílicos (71, 116), sin embargo, en éstos trabajos publicados no se reporta el rendimiento obtenido.

Para el monómero MB-4,4-OH, la síntesis realizada con el glicidilmetacrilato en una reacción de un solo paso produce rendimientos del 45%, los cuales son menores a los obtenidos utilizando la ruta sintética de dos pasos, cuyo rendimiento fue del 65%; ésto puede ser atribuido a que durante la reacción, el monómero MB-4,4-OH polimeriza en el medio de reacción, de tal manera que la cantidad de monómero que se puede aislar disminuye considerablemente.

Asimismo, el resto de los monómeros no pudieron ser aislados por esta ruta sintética, lo cual puede ser atribuido a la velocidad de reacción de los monómeros resultantes. Concluida la reacción de cada uno de los dioles (1,4-benzenodimetanol, 1,4-butanodiol, Cis-1,2-butano-4-diol y 1,7-heptanodiol) con el glicidilmetacrilato se obtenían

sólidos insolubles, que correspondían a las redes entrecruzadas formadas por la polimerización de los monómeros recién formados.

Cabe destacar que, el monómero MB-4,4-OH si pudo ser obtenido por ésta vía, ya que presenta una menor reactividad, la cual es posiblemente atribuida al impedimento estérico provocado por la presencia de los dos anillos aromáticos en el centro de la cadena. Además, debido a su naturaleza, el monómero MB-4,4-OH precipita durante su obtención, quedando libre de polimerizar en solución dentro del medio de reacción. Se puede sugerir que el monómero MB-4,4-OH tiene menor reactividad con respecto a los monómeros lineales y la polimerización *in situ* ocurrida dentro del medio de reacción tiene menor grado de conversión y por lo tanto, aislar el monómero en rendimientos adecuados pudo ser posible.

De los cinco monómeros sintetizados, cuatro, MB-Fen-OH, MB-1,4-OH, MB-Cis-OH y MB-1,7-OH son líquidos, cumpliendo una de las características necesarias para poder ser utilizados como componentes de la matriz orgánica de materiales compuestos para uso dental, mientras que el monómero restante, el MB-4,4-OH es un sólido, el cual, por su estado físico, no es posible utilizarlo, ya que resulta imposible, la incorporación de relleno inorgánico para la formulación de materiales compuestos.

8.2 Síntesis de los polímeros.

En el presente trabajo fueron sintetizados y caracterizados tres polímeros hechos a partir de los monómeros cuya síntesis es descrita en la sección experimental. Los homopolímeros de los compuestos MB-1,7-OH y MB-1,4-OH, así como el copolímero de los compuestos MB-4,4-OH y MB-Cis-OH, fueron obtenidos mediante la técnica de polimerización en masa vía radicales libres con radiación visible.

La fuente generadora de radicales libres empleada fue constituida por el par canforquinona/etil-4-dimetilaminobenzoato, el cual es el mismo comúnmente empleado en los sistemas restauradores dentales actuales a base de resina compuesta. La canforquinona

es una molécula que, al absorber la luz visible de una determinada longitud de onda (410-470 nm), se excita y es capaz de formar radicales libres e iniciar con la polimerización.

El oxígeno es conocido por ser un fuerte inhibidor de las polimerizaciones vía radicales libres debido a su alta reactividad con los radicales libres, que al reaccionar con ellos, reduce la velocidad de polimerización (2). Ésta es la razón por la cual, las polimerizaciones de algunos monómeros requiere condiciones atmosféricas inertes, para obtener un grado de conversión elevado. La polimerización de los monómeros sintetizados en éste trabajo debe ocurrir bajo condiciones atmosféricas, ya que la aplicación que se pretende dar es como constituyentes de nuevas matrices orgánicas que formen materiales compuestos para la restauración *in situ* en el diente. Por lo anterior, los monómeros fueron polimerizados en masa en condiciones ambientales.

La homopolimerización de los monómeros líquidos *MB-1,4-OH* y *MB-1,7-OH*, formaron películas sólidas insolubles en agua y solventes orgánicos, lo que nos confirma la formación de redes entrecruzadas de polímeros. De igual forma, la copolimerización entre el monómero líquido *MB-Cis-OH*, y el monómero sólido *MB-4,4-OH*, formó películas sólidas insolubles en agua y solventes orgánicos, confirmando la formación de un polímero. El cambio de estado físico es uno de los cambios que sufren los monómeros líquidos o gaseosos al polimerizar (5, 11), éste cambio se debe al aumento del peso molecular y la formación de redes entrecruzadas, disminuye la movilidad a nivel molecular de los átomos, lo que, como es de esperarse provoque un cambio de estado físico del material resultante.

Para determinar el grado de entrecruzamiento de los monómeros, se utilizó la técnica de extracciones sol-gel; ésta técnica permite, mediante la diferencia de pesos, determinar la cantidad total de polímero reticulado, eliminando de éste, el monómero libres sin polimerizar. De acuerdo a los resultados obtenidos con ésta técnica, el grado de reticulación obtenido para los nuevos polímeros fue de entre el 63% y el 75%, para el sistema BisGMA/TEGDMA, éste porcentaje se encuentra entre el 63% y el 85% (70, 83, 85, 107, 117).

Si consideramos que los monómeros sintetizados en éste trabajo, son análogos estructurales al Bis-GMA y al TEGDMA, es decir, monómeros bimetacrílicos con estructuras centrales rígidas y flexibles, no es de extrañar que su grado de entrecruzamiento sea comparable. Es muy importante resaltar el hecho de que el alto porcentaje de entrecruzamiento permite mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros resultantes, así como, disminuir su solubilidad en agua, factor importante si se desean emplear en condiciones donde la humedad es un factor muy importante que está presente, tal y como es el caso de la cavidad oral.

Por otro lado, se midió el porcentaje de entrecruzamiento de los polímeros puros con respecto al tiempo de irradiación. De los resultados obtenidos se puede afirmar que el porcentaje de entrecruzamiento máximo que se obtiene, superior al 65%, no es dependiente al tiempo de exposición, y éste se alcanza desde periodos muy cortos de irradiación. Éste fenómeno es observado también en las resinas compuestas basadas en el par BisGMA/TEGDMA(34, 52, 68, 82, 108, 118, 119). La razón de éste comportamiento la encontramos en que al formarse una red entrecruzada, el polímero va a adquiriendo cada vez menos movimiento a nivel molecular, por lo tanto, nuevos radicales libres que se van formando no encuentran mas dobles enlaces con los cuales puedan reaccionar. Al llegar a éste estado, aunque el periodo de irradiación se prolongue por más tiempo, el polímero formado no podrá formar nuevos enlaces covalentes entre los radicales libres formados y otros centros reactivos presentes.

8.3 Caracterización del material de relleno.

La silanización del material de relleno mejora la unión de éste con la matriz orgánica y su dispersión dentro de la misma, reduciendo de manera significativa la presencia de burbujas de aire que puedan debilitar el material (120, 121). Los materiales compuestos que contienen un relleno silanizado poseen mejores propiedades mecánicas, resistencia a la abrasión y menor sorción acuosa que aquellos que presentan rellenos sin silanizar, por lo que una correcta integración entre las dos fases en éste tipo de materiales, resulta indispensable (11, 27, 87, 102, 104, 120).

Según algunos estudios (92, 107), la silanización del relleno inorgánico en un material compuesto puede ser estudiada mediante el empleo de la técnica de Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier. Ésta técnica también fue utilizada en el presente estudio. El espectro de infrarrojo del óxido de silicio antes y después del proceso de silanización se presenta en la Figura 76, y en el pueden observarse algunas bandas características que permiten confirmar la correcta silanización del material utilizado como relleno. Para describir estas características, se hace necesario observar la Figura 84, donde se hace una representación a nivel molecular del mecanismo de silanización.

El proceso de silanización de una nanopartícula de óxido de silicio ocurre mediante una reacción de condensación entre el grupo alcoxi del agente silano y el grupo hidroxilo del óxido de silicio. La aparición de los grupos hidroxilo en la superficie de las nanopartículas tiene su explicación en la energía superficial tan alta que poseen ($200\text{m}^2/\text{g}$), dicha característica permite que, al entrar en contacto con el aire, la superficie de las mismas se oxidada con facilidad y rápidamente se cubra por grupos hidroxilo. En el espectro de IR para el óxido de silicio sin recibir tratamiento alguno, la banda de absorción en 3451 cm^{-1} , corresponde al modo de vibración de elongación del enlace O-H que se forma una vez que las nanopartículas son expuestas al medio ambiente. Siguiendo con la reacción de silanización, en un principio, el grupo alcoxi es hidrolizado para formar grupos muy reactivos e hidrofílicos llamados silanoles -Si-OH. Éstos grupos pueden reaccionar entre sí y formar cadenas de oligómeros mediante enlaces siloxanos Si-O-Si, o bien, reaccionar con la matriz inorgánica que contiene un grupo hidroxilo y quedar unida covalentemente a ella, para éste caso, al tratarse de SiO_2 , se formaría de nuevo un enlace siloxano Si-O-Si. Ésta es la razón por la cual, las bandas características de la deformación simétrica y asimétrica, así como la banda característica de torsión para el enlace Si-O-Si, aparece en ambos espectros. De acuerdo con algunas teorías (102, 122), al ocurrir esto, deberá haber una película de polisiloxano alrededor de la nanopartícula, dicha película de polisiloxano puede contener enlaces silanol sin reaccionar -Si-OH. La presencia de la banda en 3384 cm^{-1} indica la existencia de grupos Si-OH que no reaccionaron. Otro aspecto a considerar es que en el espectro de IR de las partículas de relleno ya silanizadas, pueden observarse las bandas de absorción que corresponden a los enlaces C=O, C-H y C=C

presentes en el agente silano utilizado; es importante destacar que ninguna de éstas bandas se presentan en el material de partida.

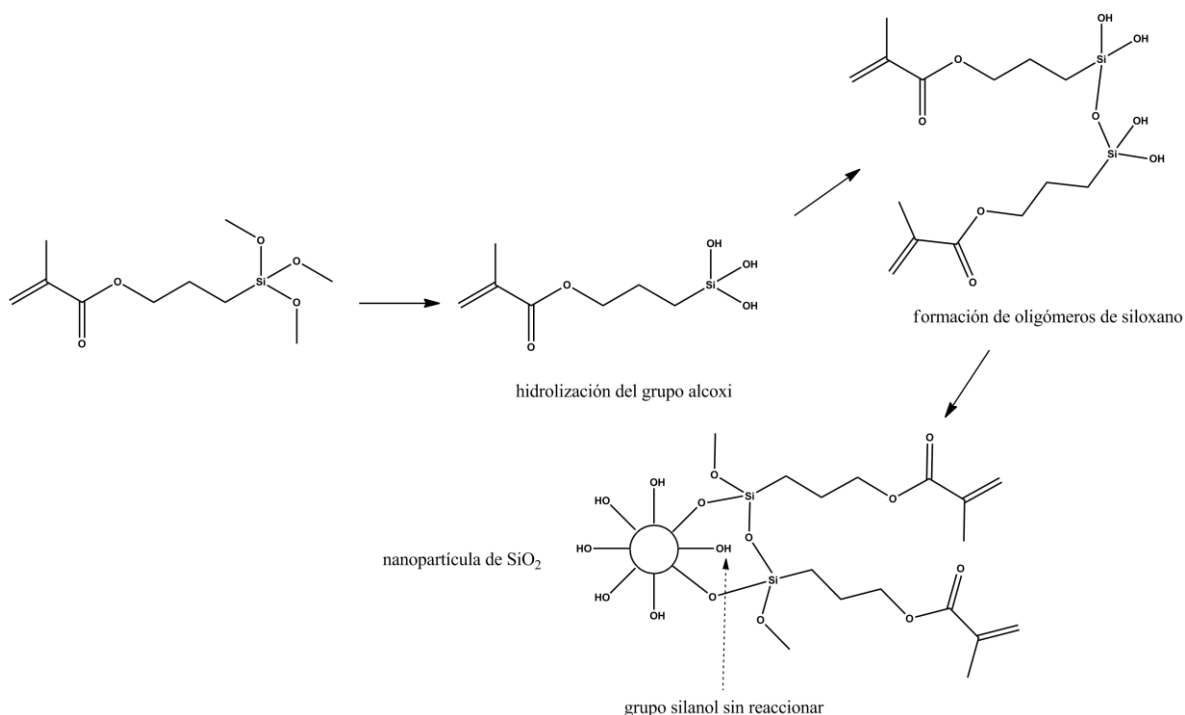


Figura 84 Representación de la silanización de una nanopartícula de óxido de silicio

De igual forma, la silanización del relleno inorgánico se demostró mediante el uso de la Microscopía Electrónica de Transmisión y la Microscopía Electrónica de Barrido. Una serie de microfotografías de SEM y TEM fueron obtenidas a partir del óxido de silicio antes y después del proceso de silanización.

Las imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Transmisión permiten observar el tamaño y la forma de las partículas nanométricas antes y después del proceso de silanización. Según estas imágenes la forma de las nanopartículas es esférica y poseen un tamaño aproximado de ~10 nm. Es de importancia destacar que no fue posible identificar ninguna nanopartícula de manera aislada, la razón de ello radica en que éstas poseen una superficie de área muy grande, y por lo tanto, tienden a agregarse cuando no están en

presencia de algún solvente, esto ocurre gracias a la formación de puentes de hidrógeno entre los diferentes grupos hidroxilo presentes en la superficie de las nanopartículas (92).

Tal y como se esperaba, las imágenes de TEM obtenidas del óxido de silicio silanizado demuestran que el proceso de silanización no altera la morfología ni el tamaño de las nanopartículas, las cuales permanecen con una forma esférica y un tamaño aproximado de ~10 nm. El único cambio perceptible es en cuanto a la forma y tamaño de los agregados que forman entre sí, notándose de mayor tamaño y de manera irregular. Éstos resultados sugieren que la presencia de la molécula de silano unida covalentemente con el óxido de silicio, implica nuevas interacciones entre las nanopartículas, y por lo tanto, una nueva disposición de los agregados que forman. Una forma de explicar éste cambio, se da en el hecho de que la modificación apropiada de la superficie de una nanopartícula por parte de un agente silano involucra la eliminación de los grupos hidroxilo presentes en su superficie junto con la formación de nuevos enlaces siloxano -Si-O-Si entre ellos. Ésta nueva interacción es la que provoca la alteración en los aglomerados de las nanopartículas antes y después del proceso de silanización. Además, durante el desarrollo de éste proceso, la primera reacción que ocurre es la hidrolización de los grupos alcoxi de la molécula de silano que se convierten en grupos silanol -Si-OH, al ocurrir esto, las moléculas de los silanos pueden reaccionar entre sí y formar dímeros u oligómeros. Dichos oligómeros pueden formar enlaces con otras moléculas de silano y formar cadenas ramificadas de enlaces -Si-O-Si-, o bien, reaccionar con el relleno inorgánico y formar un enlace covalente con el silicio de las nanopartículas. En éste caso, es posible que el nuevo arreglo sea provocado por la formación de oligómeros de silano alrededor de los cuales se ordenan las nanopartículas de óxido de silicio.

8.4 Preparación de los materiales compuestos.

Las resinas formuladas, son pastas de apariencia homogénea, viscosidad intermedia y fácil manipulación. La coloración de los diferentes materiales preparados es muy variada y está dada principalmente por la coloración que presentan los monómeros.

Los materiales compuestos elaborados y evaluados se encuentran formados por una matriz orgánica conformada por los monómeros que se sintetizaron en el presente trabajo mas un sistema iniciador que incluye a la canforquinona y al Etil 4-dimetilaminobenzoato; mientras que la matriz inorgánica se compone de un material de relleno a base de óxido de silicio silanizado que fue agregado en un porcentaje del 40% del total del peso del material compuesto.

El proceso de elaboración de las resinas se hizo de acuerdo a los descrito por Wilson y Colaboradores (103), en la que la incorporación del relleno inorgánico a la matriz orgánica se hace a través de un proceso de mezclado manual. Éste procedimiento es el mismo que utilizan otros autores para la elaboración y valoración de materiales compuestos de éste tipo (52, 68, 87, 92, 107, 108, 123-126).

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

Los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas de los materiales serán discutidos en base a las pruebas estadísticas realizadas. En primer lugar, para las resinas compuestas elaboradas con una matriz orgánica formada exclusivamente por combinaciones de monómeros sintetizados en éste trabajo.

Para la prueba de Resistencia Flexural, los materiales presentan, de manera decreciente, el siguiente orden: $M5=M3=M2=M1>M4$. La prueba de comparaciones múltiples nos permite determinar que existen diferencias significativas únicamente entre los grupos M5 y M3, siendo éste último el que mejor resistencia flexural ofrece.

En la prueba del módulo de flexión, los resultados del análisis elaborado permite determinar que los materiales presentan, de manera decreciente, el siguiente orden para el módulo de flexión: $M5>M1=M2>M3=M4$.

En los materiales evaluados, el contenido de carga inorgánica no fue una variable, por lo que las diferencias significativas que existen entre ellos, son atribuidas a las características de la matriz orgánica, quien tiene un efecto importante sobre el módulo de flexión y resistencia flexural en los materiales compuestos de matriz polimérica. La

variación de las propiedades flexurales con respecto a las características de la matriz orgánica se encuentra sustentado en la bibliografía (83, 127).

De acuerdo a éste análisis, es importante resaltar que los materiales M1 y M2 no presentaron diferencias estadísticamente significativas. La matriz orgánica del material M1 se encuentra formada por el monómero MB-Fen-OH, mientras que para el material M2, su matriz orgánica se encontraba formada por dos monómeros lineales, al MB-1,4-OH y el monómero MB-Cis-OH. Al observar las estructuras de los monómeros utilizados, el material M2 está hecho con dos monómeros lineales, mientras que el material M1 se encuentra formado por un monómero que presenta un anillo aromático dentro de su estructura, dicho anillo aromático, mejora las propiedades mecánicas de la estructura polimérica final (4, 83). La razón por la cual puede explicarse éste comportamiento la podemos encontrar dentro de la estructura del monómero MB-Cis-OH, en el cual existen tres dobles enlaces, que al funcionalizar, se convierten en seis centros reactivos, con lo que teóricamente hablando, se pueden conseguir grados de reticulación mayores (2, 3, 8). Sumado a esto, la característica de no poseer sustituyentes muy voluminosos, permite una facilidad de movimiento que mejora las posibilidades de lograr polímeros con mayor grado de entrecruzamiento (2). Según autores como Palin (118), grados de conversión muy bajos pueden comprometer las propiedades flexurales de los materiales y hacerlos inadecuados para soportar las cargas masticatorias. Otros autores, por lo contrario, no encuentran una relación entre el grado de conversión y las propiedades flexurales de los materiales compuestos (70, 109, 117). Dentro de las limitaciones de éste estudio, en donde no se efectuó un análisis del grado de conversión de los materiales evaluados, se acepta el hecho de un valor de entrecruzamiento más elevado para los monómeros lineales.

Finalmente, los materiales M3 y M4 presentaron las propiedades mecánicas más bajas. El material M3 contiene como matriz orgánica a los monómeros MB-Fen-OH y al monómero MB-Cis-OH; la razón por la que pueden explicarse unas propiedades mecánicas tan bajas deriva en que la presencia de un monómero lineal, provoca una estructura polimérica menos resistente, esto aunado que la voluminosidad del grupo aromático presente en el monómero MB-Fen-OH, resta movilidad al polímero en formación, por lo que la posibilidad de entrecruzarse se reduce, disminuyendo así las propiedades mecánicas

del material. En el caso de M4, la matriz orgánica contiene al monómero MB-1,7-OH, cuya estructura, con siete carbonos en el centro, le confiere un exceso de flexibilidad al polímero resultante, razón por la cual, se obtienen propiedades mecánicas muy bajas. Además, tal y como puede observarse en la Figura 85, no existe una adecuada unión entre las dos superficies de la probeta polimerizada, lo que puede derivar en una resistencia menor del material. Éste hecho también puede explicarse en la estructura del MB-1,7-OH, quien tiene una flexible y larga cadena en el centro de su estructura, lo que le permite alcanzar, teóricamente hablando, grados de conversión muy cercanos al 100% (71) impidiendo la adición de nuevos enlaces covalentes en la estructura polimérica resultante.



Figura 85 Probeta del Material M4

Por otro lado, un nuevo análisis estadístico fue realizado para materiales compuestos basados en el par Bis-GMA/TEGDMA, a cuya matriz orgánica le fue agregada, en un porcentaje del 15%, cada uno de los monómeros reportados para éste trabajo.

Los resultados de la prueba de comparación múltiple realizada para la resistencia flexural de éstos materiales, permite determinar que ésta propiedad disminuye, de manera decreciente, de la siguiente forma: $M6 > M5 = M7 = M8$. Mientras que para el módulo de flexión, el orden decreciente para los materiales, es el siguiente: $M6 > M5 = M7 > M8$.

Para ambas propiedades flexurales, es importante destacar que el material denominado M6, presenta diferencias estadísticamente significativas al resto, logrando mejores propiedades comparándolo con el grupo control. La composición de la matriz orgánica contiene al monómero MB-Fen-OH en un porcentaje del 15% en peso con respecto a la totalidad del componente orgánico del material compuesto. La razón que puede explicar el aumento significativo de los valores de las propiedades flexurales se debe a la presencia de un anillo aromático en el monómero, el cual viene a reforzar la estructura polimérica del par Bis-GMA/TEGDMA (2, 4).

Tratándose de la Resistencia Flexural, el resto de los materiales M5, M7 y M8 no presentan diferencias significativas entre sí. La composición de los materiales M7 y M8 presenta, además del par Bis-GMA/TEGDMA, a los monómeros MB-Cis-OH y MB-1,7-OH respectivamente; ambos monómeros, al ser lineales, no aportan mayor resistencia a la estructura polimérica al ser comparados con la resina utilizada como grupo control M5 (3, 4, 8).

Finalmente, para el Módulo de Flexión, el material que presentó el valor más bajo estadísticamente hablando fue el denominado M8. Éste material contiene al monómero MB-1,7-OH dentro de su composición. Analizando la estructura de éste compuesto, se puede observar la presencia de una cadena hidrocarbonada de siete carbonos en el centro de la molécula, ésta característica, hace que el polímero resultante tenga mucha flexibilidad, y por lo tanto aporte para obtener un módulo de flexión más bajo al compararlo con la resina utilizada como grupo control (2).

8.6 Valoración del grado de conversión

El análisis estadístico realizado para los valores obtenidos del grado de conversión de los Materiales M5, M6, M7 y M8 muestra que existen diferencias significativas entre ellos; según el estudio de comparación múltiple, sólo el material M6 mostró mayor grado de conversión, en contraste con M5, M7 y M8.

Comparado con la resina utilizada como control, M5, los materiales elaborados con los monómeros MB-Cis-OH y MB-1,7-OH, no muestran diferencias significativas, por

lo que podemos concluir que el empleo de monómeros con una estructura central semirrígida, tal como lo es el MB-Cis-OH, y una estructura central flexible como la que presenta el monómero MB-1,7-OH no representa un aumento o disminución para el grado de conversión.

Por otro lado, el material M6, en cuya composición se encuentra el monómero MB-Fen-OH, logró obtener valores de grado de conversión que si son significativamente mayores, tanto a la resina utilizada como control, como al resto de los materiales evaluados.

Los monómeros sintetizados en éste trabajo, fueron utilizados como diluyentes del Bis-GMA. Se ha reportado previamente que el uso de monómeros diluyentes mejora la difusión de grupos reactivos, como radicales libres o cadenas poliméricas en propagación, durante la polimerización de monómeros de alta viscosidad, como el Bis-GMA, lo que conduce a aumentar el grado de conversión y la densidad de la red polimérica (128). Éste hecho podría explicar el aumento del grado de conversión de nuestra resina experimental.

Para el caso de la resina que contiene el MB-Fen-OH como diluyente, el aumento del grado de conversión se puede explicar debido al peso molecular de éste monómero. Según Anseth y cols, el aumento del peso de molecular de un monómero puede conducir a mayores valores en el grado de conversión (82). MB-Fen-OH presenta un peso molecular de 422,47 g/mol, superior a todos los monómeros utilizados como diluyentes, por tal motivo, la concentración de dobles enlaces en el material compuesto se reduce y el grado de conversión aumenta. Es decir, en la misma cantidad de masa de los diferentes materiales compuestos, el número de dobles enlaces es significativamente menor en aquél material compuesto que contiene el monómero de mayor peso molecular, que es el caso de M6.

Según el análisis previo, el nuevo material dental formulado con el monómero MB-Fen-OH presentó mejores propiedades mecánicas comparándolo con el resto de los materiales evaluados. Éste comportamiento se puede atribuir a que presentó el mayor grado de conversión y a la presencia de un anillo aromático en la estructura del monómero. Dichas características aportan mejores propiedades mecánicas. Éste comportamiento ha sido previamente reportado por algunos autores, mostrando que existe una relación directa

entre el grado de conversión y las propiedades mecánicas presentadas por éste tipo de materiales (84, 118, 129-131).

IX CONCLUSIONES

- Se obtuvieron cinco nuevos monómeros bimetacrílicos en rutas sintéticas de uno y dos pasos; la ruta sintética de dos pasos se considera óptima debido a que permite la obtención de los compuestos finales espectroscópicamente puros con mejores rendimientos.
- El monómero MB-4,4-OH es un polvo de color blanco insoluble en Bis-GMA y TEGDMA; dichas características le impiden ser utilizado como componente de una matriz orgánica para un material compuesto.
- Los monómeros MB-Fen-OH, MB-1,4-OH, MB-Cis-OH y MB-1,7-OH son compuestos líquidos a temperatura ambiente, ésta característica, les permite usarse como componentes de la matriz orgánica para un material compuesto de base polimérica.
- Los monómeros sintetizados en el presente trabajo, son capaces de polimerizar en condiciones ambientales normales, utilizando luz visible como fuente de radiación energética.
- El porcentaje de reticulación alcanzado por los polímeros es superior al 65% en todos los casos; éste porcentaje máximo se alcanza desde una exposición a la luz de 5 segundos y no aumenta con tiempos de exposición a la luz más prolongados; ésta característica permite fundamentar el hecho de que los monómeros, al polimerizar, forman redes entrecruzadas.
- Según las características descritas anteriormente, los monómeros MB-Fen-OH, MB-1,4-OH, MB-Cis-OH y MB-1,7-OH cumplen con los requisitos para poder ser utilizados como nuevos componentes en la formulación de matrices orgánicas para resinas compuestas de uso dental.
- Las mezclas de los monómeros sintetizados con BisGMA y TEGDMA permiten la incorporación de 40% en peso de óxido de silicio de tamaño nanométrico silanizado para elaborar resinas compuestas de fácil manipulación.

- Los materiales elaborados utilizando a los monómeros MB-Cis-OH y MB-1,7-OH presentan propiedades mecánicas similares a las observadas en resinas compuestas que utilizan al BisGMA/TEGDMA como componentes de la matriz orgánica. Es decir, las nuevas resinas compuestas pueden ser utilizadas para la restauración directa de dientes, ya que presentan las mismas propiedades mecánicas que una resina compuesta convencional.

- El material que contiene al monómero MB-Fen-OH presenta propiedades mecánicas significativamente mayores a las presentadas por la resinas compuestas que utilizan BisGMA/TEGDMA como matriz orgánica. Ésta característica, la hace ser una resina comercialmente competitiva con las resinas que actualmente se comercializan.

X RECOMENDACIONES

El monómero MB-4,4-OH, además de ser insoluble en el resto de los diferentes monómeros sintetizados, presenta un estado físico sólido a temperatura ambiente, lo cual le impide ser utilizado como parte de una matriz orgánica de un material compuesto ya que resulta imposible la incorporación de un agente de relleno sólido.

Para aumentar la solubilidad de éste compuesto, se sugiere la adición, a través de la eterificación del grupo hidroxilo, de una cadena hidrocarbonada con [n] número de carbonos, teniendo en uno de los extremos algún grupo saliente que pueda reaccionar con el oxígeno. La ruta sintética que se sugiere para ésta reacción, puede verse ejemplificada en la Figura 86.

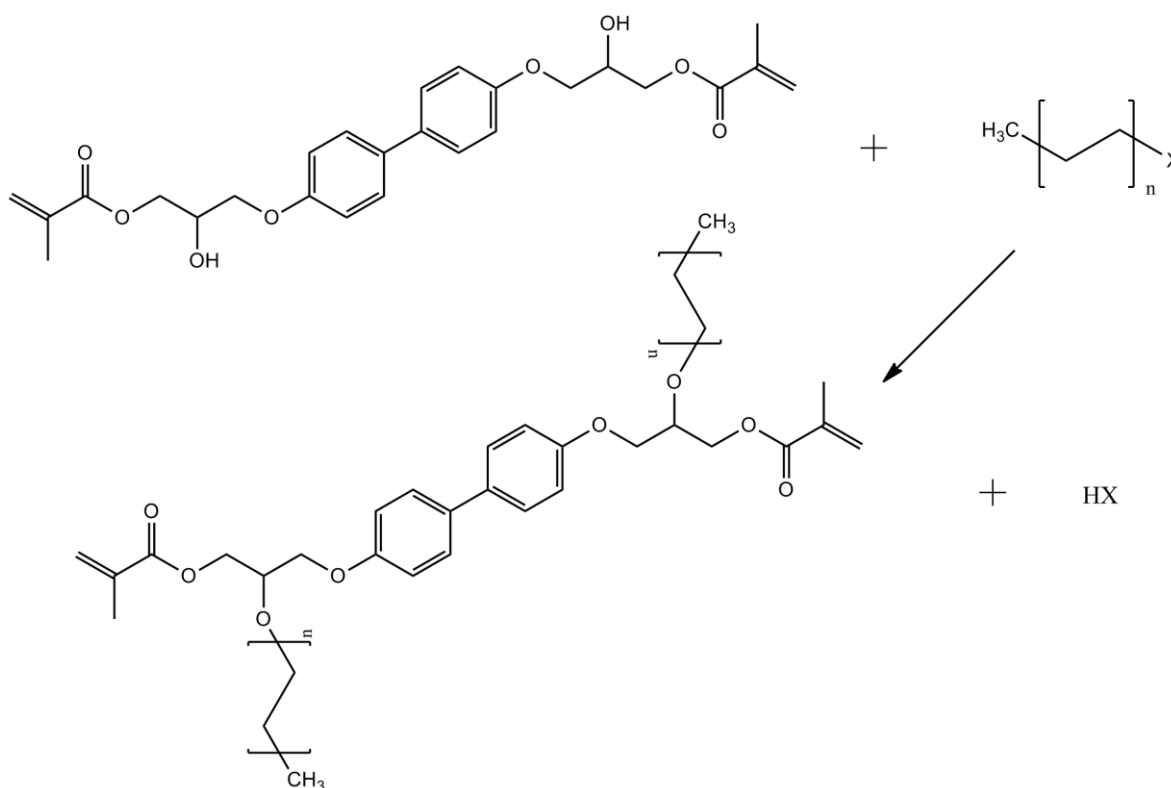


Figura 86 Propuesta de reacción de eterificación para el MB-4,4-OH

Debido a la viscosidad resultante de los monómeros líquidos obtenidos, sólo fue posible la incorporación de un relleno inorgánico en un porcentaje en peso del 40%, según

Wilson y colaboradores, el porcentaje mínimo de relleno que debe poseer un material compuesto que va a ser utilizado en la restauración de dientes posteriores es del 60% (132).

Con la finalidad de reducir la viscosidad y sea posible la incorporación de mayor cantidad de relleno inorgánico, la modificación propuesta para el MB-4,4-OH puede intentarse hacer sobre los monómeros líquidos aquí sintetizados. La eliminación de los grupos hidroxilo impide la formación de interacciones secundarias a través de puentes de hidrógeno entre ellos, posibilitando el incremento de la fluidez en estos monómeros. Ésta nueva característica permitiría aumentar la cantidad de relleno inorgánico del material compuesto, y por ende, mejorar las propiedades mecánicas de los mismos (24, 90, 91, 107, 108, 124, 127, 133-136).

De igual forma, aumentando el peso molecular de los monómeros, teóricamente se reducirían los niveles de contracción por polimerización, consiguiendo con ello, materiales de mejores características en éste aspecto (24, 26, 32, 39, 71).

Otra posibilidad que existe, es la de realizar la esterificación de los diferentes dioles utilizados en éste trabajo, junto con el ácido metacrílico para lograr obtener nuevos monómeros bimetacrílicos, ésta nueva ruta sintética se describe en la Figura 87. Los monómeros que se proponen no se encuentran aún reportados en la literatura y resulta de interés evaluar su comportamiento como eluyentes del Bis-GMA. La razón por la cual se pretende darles éste uso es debido a que poseen un peso molecular y estructura semejantes al del TEGDMA, el cual es el monómero diluyente mas empleado en los sistemas de resinas para uso dental actualmente disponibles (63, 83, 89, 107, 111, 113, 114, 126, 134).

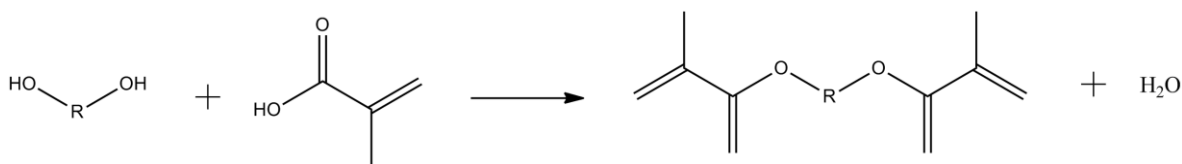


Figura 87 Reacción de esterificación entre el diol y el ácido metacrílico

Una ventaja que pueden presentar estos monómeros con respecto el TEGDMA, es la posibilidad de reducir los niveles de sorción acuosa de los materiales basados en éste

monómero. Tal y como se ve en la Figura 8, dentro de la estructura del TEGDMA se encuentran presentes tres átomos de oxígeno en el centro de la cadena, los cuales pueden participar en la formación de puentes de hidrógeno con el agua e incorporarlas dentro del material compuesto (137). Al reducir la cantidad de oxígenos presentes en los monómeros propuestos, se puede evitar la formación de enlaces de éste tipo y evitar la incorporación de agua al material.

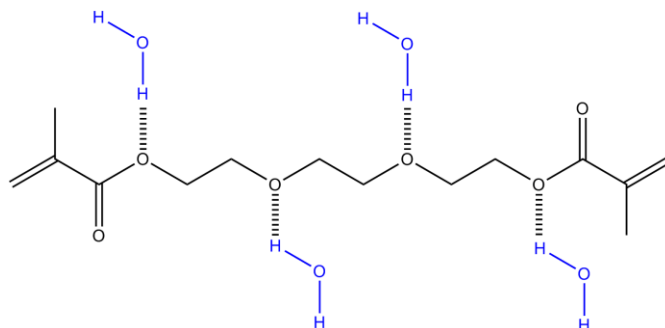


Figura 88 Formación de enlaces entre el agua y TEGDMA

Otra propuesta que puede hacerse es la de valorar las propiedades adhesivas de los monómeros propuestos, ya que su estructura bimetacrílica les permite utilizarse con tal fin.

XI BIBLIOGRAFÍA

1. Jones RG, Kahovec J, Stepto R, Wilks ES, Hess M, Kitayama T, et al. 1: Glossary of Basic Terms in Polymer Science (1996). In: Jones RG, Kahovec J, Stepto R, Wilks ES, Hess M, Kitayama T, et al., editors. Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC RECOMMENDATIONS 2008: The Royal Society of Chemistry; 2009.
2. Odian GG. Principles of polymerization. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience; 2004.
3. Seymour RB, Carraher CE. Introducción a la química de los polímeros: Reverté; 1995.
4. Billmeyer FW. Ciencia de los polímeros: Reverté; 1975.
5. O'Brien WJ. Dental materials and their selection. 4th ed. Hanover Park, IL: Quintessence Pub. Co.; 2008.
6. Craig RG, Powers JM. Restorative dental materials. 13th ed. St. Louis: Mosby; 2011.
7. Anusavice KJ, Phillips RW. Phillips Ciencia de los materiales dentales. 11th ed. Madrid, España.: Saunders; 2004.
8. Vela MCV, Blanco SÁ, Carbonell JLZ. Ciencia y tecnología de polímeros: Editorial UPV; 2006.
9. Callister WD. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales: Reverté; 1996.
10. Park JB, Bronzino JD. Biomaterials: principles and applications: CRC Press; 2003.
11. McCabe JF, Walls A. Applied dental materials. 9th ed. Oxford, UK ; Ames, Iowa: Blackwell Pub.; 2008.
12. Macchi RL. Materiales dentales: Editorial Medica Panamericana Sa de; 2007.
13. Jenkins AD, Kratochvíl P, Stepto RFT, Suter UW. Glossary of basic terms in polymer science. Pure Appl Chem. 1996;68:25.
14. Shalaby SW, Salz U. Polymers for dental and orthopedic applications: CRC Press; 2006.
15. Chung DDL. Composite materials : science and applications. 2nd ed. London ; New York: Springer; 2010.
16. Askeland DR, Phulé PP. Ciencia e ingeniería de los materiales: Thomson; 2004.
17. Akovali G. Handbook of composite fabrication: Rapra Technology; 2001.
18. Matthews FL, Rawlings RD. Composite materials: engineering and science: CRC Press; 1999.
19. Chawla KK. Composite materials: science and engineering: Springer; 1998.
20. Berthelot JM. Composite materials: mechanical behavior and structural analysis: Springer; 1999.
21. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. Dent Mater. 2011 Jan;27(1):29-38.
22. Hervas-Garcia A, Martinez-Lozano MA, Cabanes-Vila J, Barjau-Escribano A, Fos-Galve P. Composite resins. A review of the materials and clinical indications. Med Oral Patol Oral Cir Bucal. 2006 Mar;11(2):E215-20.
23. Shalaby S. Composite for Dental Restoratives. In: Press C, editor. Polymers for dental and orthopedic applications. Boca Raton, FL2007. p. 13-69.
24. Zimmerli B, Strub M, Jeger F, Stadler O, Lussi A. Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review. Schweiz Monatsschr Zahnmed. 2010;120(11):972-86.
25. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. Eur J Oral Sci. 1997 Apr;105(2):97-116.
26. Vasudeva G. Monomer systems for dental composites and their future: a review. J Calif Dent Assoc. 2009 Jun;37(6):389-98.
27. Antonucci JM, Dickens SH, Fowler BO, Xu HHK, McDonough WG. Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites. J Res Natl Inst Stand Technol. 2005;110:541-58.
28. Lang BR, Jaarda M, Wang RF. Filler particle size and composite resin classification systems. J Oral Rehabil. 1992 Nov;19(6):569-84.

29. Willems G, Lambrechts P, Braem M, Celis JP, Vanherle G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent Mater.* 1992 Sep;8(5):310-9.
30. Wei S, Tang E. Composite Resins: A Review of the Types, Properties and Restoration Techniques. University of Malaya Faculty of Dentistry [serial on the Internet]. 1998; 1: Available from: <http://ejum.fsktm.um.edu.my/ArticleInformation.aspx?ArticleID=523>.
31. Chain M, Baratieri L. Restauraciones Estéticas con Resina Compuesta en Dientes Posteriores. Lationamerica AM, editor. Sao Paulo, BR.: Artes Médicas Lationamerica; 2001.
32. Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dent Mater.* 2005 Oct;21(10):962-70.
33. Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res.* 2002 Feb;81(2):114-8.
34. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Influence of irradiant energy on degree of conversion, polymerization rate and shrinkage stress in an experimental resin composite system. *Dent Mater.* 2008 Sep;24(9):1164-8.
35. Amore R, Pagani C, Youssef MN, Anauate Netto C, Lewgoy HR. Polymerization shrinkage evaluation of three packable composite resins using a gas pycnometer. *Pesqui Odontol Bras.* 2003 Jul-Sep;17(3):273-7.
36. Chiang YC, Rosch P, Dabanoglu A, Lin CP, Hickel R, Kunzelmann KH. Polymerization composite shrinkage evaluation with 3D deformation analysis from microCT images. *Dent Mater.* 2010 Mar;26(3):223-31.
37. Pereira RA, Araujo PA, Castaneda-Espinosa JC, Mondelli RF. Comparative analysis of the shrinkage stress of composite resins. *J Appl Oral Sci.* 2008 Jan-Feb;16(1):30-4.
38. Linden LA, Jakubiak J. Contraction (shrinkage) in polymerization - Part II. Dental resin composites. *Polimery.* 2001;46:590-5.
39. Moszner N, Salz U. New development of polymeric dental composites. *Prog Polym Sci.* 2001;26:535-76.
40. Alomari Q, Ajlouni R, Omar R. Managing the polymerization shrinkage of resin composite restorations: a review. *SADJ.* 2007 Feb;62(1):12, 4, 6 passim.
41. Borkowski K, Kotousov A, Kahler B. Effect of material properties of composite restoration on the strength of the restoration-dentine interface due to polymerization shrinkage, thermal and occlusal loading. *Med Eng Phys.* 2007 Jul;29(6):671-6.
42. Sideridou ID, Karabela MM, Bikiaris DN. Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. *Dent Mater.* 2007 Sep;23(9):1142-9.
43. Asaoka K, Hirano S. Diffusion coefficient of water through dental composite resin. *Biomaterials.* 2003 Mar;24(6):975-9.
44. Lien W, Vandewalle KS. Physical properties of a new silorane-based restorative system. *Dent Mater.* 2010 Apr;26(4):337-44.
45. Eick JD, Kotha SP, Chappelow CC, Kilway KV, Giese GJ, Glaros AG, et al. Properties of silorane-based dental resins and composites containing a stress-reducing monomer. *Dent Mater.* 2007 Aug;23(8):1011-7.
46. Burgess J, Cakir D. Comparative properties of low-shrinkage composite resins. *Compend Contin Educ Dent.* 2010 May;31 Spec No 2:10-5.
47. Gao BT, Lin H, Han JM, Zheng G. Polymerization characteristics, flexural modulus and microleakage evaluation of silorane-based and methacrylate-based composites. *Am J Dent.* 2011 Apr;24(2):97-102.
48. Gao BT, Lin H, Zheng G, Xu YX, Yang JL. Comparison between a silorane-based composite and methacrylate-based composites: Shrinkage characteristics, thermal properties, gel point and vitrification point. *Dent Mater J.* 2012 Jan 21.

49. Moszner N, Fischer UK, Angermann J, Rheinberger V. A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative composites. *Dent Mater.* 2008 May;24(5):694-9.
50. Yoo S, Park K, Kim J, Kim C. Characteristics of dental restorative composites fabricated from Bis-GMA alternatives and spiro orthocarbonates. *Macromolecular Research.* 2011;19(1):27-32.
51. Sankarapandian M, Shobha HK, Kalachandra S, McGrath JE, Taylor DF. Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composite applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* 1997;8(8):465-8.
52. Lopez-Suevos F, Dickens SH. Degree of cure and fracture properties of experimental acid-resin modified composites under wet and dry conditions. *Dent Mater.* 2008 Jun;24(6):778-85.
53. Nagem Filho H, Nagem HD, Francisconi PA, Franco EB, Mondelli RF, Coutinho KQ. Volumetric polymerization shrinkage of contemporary composite resins. *J Appl Oral Sci.* 2007 Oct;15(5):448-52.
54. Palin WM, Fleming GJ. Low-shrink monomers for dental restorations. *Dent Update.* 2003 Apr;30(3):118-22.
55. Stansbury JW. Cyclopolymerizable monomers for use in dental resin composites. *J Dent Res.* 1990 Mar;69(3):844-8.
56. Duarte S, Jr., Botta AC, Phark JH, Sadan A. Selected mechanical and physical properties and clinical application of a new low-shrinkage composite restoration. *Quintessence Int.* 2009 Sep;40(8):631-8.
57. Ilie N, Hickel R. Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dent Mater.* 2009 Jun;25(6):810-9.
58. Ilie N, Hickel R. Silorane-based dental composite: behavior and abilities. *Dent Mater J.* 2006 Sep;25(3):445-54.
59. Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R. Siloranes in dental composites. *Dent Mater.* 2005 Jan;21(1):68-74.
60. Rodriguez D, Pereira N. Evolución y tendencias actuales en Resinas Compuestas. *Acta Odontológica Venezolana.* 2008 2008;46:19.
61. Thompson VP, Williams EF, Bailey WJ. Dental resins with reduced shrinkage during hardening. *J Dent Res.* 1979 May;58(5):1522-32.
62. Okamura H, Miyasaka T, Hagiwara T. Development of dental composite resin utilizing low-shrinking and low-viscous monomers. *Dent Mater J.* 2006 Sep;25(3):437-44.
63. Lu H, Stansbury JW, Nie J, Berchtold KA, Bowman CN. Development of highly reactive mono-(meth)acrylates as reactive diluents for dimethacrylate-based dental resin systems. *Biomaterials.* 2005 Apr;26(12):1329-36.
64. Millich F, Jeang L, Eick JD, Chappelow CC, Pinzino CS. Elements of light-cured epoxy-based dental polymer systems. *J Dent Res.* 1998 Apr;77(4):603-8.
65. Davy KWM. Novel aromatic dimethacrylate esters as dental resins. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* 1994;5(6):350-2.
66. Tilbrook DA, Clarke RL, Howle NE, Braden M. Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I. *Biomaterials.* 2000 Sep;21(17):1743-53.
67. Fu J, Jia F, Xu H, Ji B, Liu X. Properties of a new dental photocurable matrix resin with low shrinkage. *Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition.* 2011;26(2):236-41.
68. Hussain LA, Dickens SH, Bowen RL. Properties of eight methacrylated beta-cyclodextrin composite formulations. *Dent Mater.* 2005 Mar;21(3):210-6.
69. Yoo S, Kim C. Synthesis of a novel spiro orthocarbonate containing bisphenol-a unit and its application to the dental composites. *Macromolecular Research.* 2010;18(10):1013-20.

70. He J, Luo Y, Liu F, Jia D. Synthesis and characterization of a new trimethacrylate monomer with low polymerization shrinkage and its application in dental restoration materials. *J Biomater Appl.* 2010 Sep;25(3):235-49.
71. Podgorski M. Synthesis and characterization of novel dimethacrylates of different chain lengths as possible dental resins. *Dent Mater.* 2010 Jun;26(6):e188-94.
72. Stansbury JW. Synthesis and evaluation of new oxaspiro monomers for double ring-opening polymerization. *J Dent Res.* 1992 Jul;71(7):1408-12.
73. Chung CM, Kim JG, Kim MS, Kim KM, Kim KN. Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage. *Dent Mater.* 2002 Mar;18(2):174-8.
74. Leung D, Spratt DA, Pratten J, Gulabivala K, Mordan NJ, Young AM. Chlorhexidine-releasing methacrylate dental composite materials. *Biomaterials.* 2005 Dec;26(34):7145-53.
75. Anusavice KJ, Zhang NZ, Shen C. Controlled release of chlorhexidine from UDMA-TEGDMA resin. *J Dent Res.* 2006 Oct;85(10):950-4.
76. Kurata S, Yamazaki N. Characteristics of novel di-alpha-fluoroacrylate derivatives with polyfluoroalkyl aromatic backbone as a binder resin of direct filling materials. *Dent Mater J.* 2011;30(3):343-9.
77. Ling L, Xu X, Choi GY, Billodeaux D, Guo G, Diwan RM. Novel F-releasing composite with improved mechanical properties. *J Dent Res.* 2009 Jan;88(1):83-8.
78. Li T, Craig RG. Synthesis of fluorinated Bis-GMA and its use with other fluorinated monomers to formulate hydrophobic composites. *J Oral Rehabil.* 1996 Mar;23(3):158-62.
79. Kim LU, Kim JW, Kim CK. Effects of molecular structure of the resins on the volumetric shrinkage and the mechanical strength of dental restorative composites. *Biomacromolecules.* 2006 Sep;7(9):2680-7.
80. Goncalves F, Pfeifer CS, Ferracane JL, Braga RR. Contraction stress determinants in dimethacrylate composites. *J Dent Res.* 2008 Apr;87(4):367-71.
81. Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent Mater.* 2006 Aug;22(8):785-91.
82. Anseth KS, Goodner MD, Reil MA, Kannurpatti AR, Newman SM, Bowman CN. The influence of comonomer composition on dimethacrylate resin properties for dental composites. *J Dent Res.* 1996 Aug;75(8):1607-12.
83. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998 Jan;14(1):51-6.
84. Pereira SG, Osorio R, Toledano M, Nunes TG. Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins. *Dent Mater.* 2005 Sep;21(9):823-30.
85. Kilambi H, Cramer NB, Schneidewind LH, Shah P, Stansbury JW, Bowman CN. Evaluation of highly reactive mono-methacrylates as reactive diluents for BisGMA-based dental composites. *Dent Mater.* 2009 Jan;25(1):33-8.
86. Bowen RL, inventor Method of preparing a monomer having phenoxy and methacrylate groups linked by hydroxy glyceryl groups. United States of America 1965.
87. Karabela MM, Sideridou ID. Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. *Dent Mater.* 2008 Dec;24(12):1631-9.
88. Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials.* 2004 Aug;25(18):4065-71.
89. Tian M, Gao Y, Liu Y, Liao Y, Hedin NE, Fong H. Fabrication and evaluation of Bis-GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate. *Dent Mater.* 2008 Feb;24(2):235-43.
90. Adabo GL, dos Santos Cruz CA, Fonseca RG, Vaz LG. The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth. *J Dent.* 2003 Jul;31(5):353-9.

91. Kim KH, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent.* 2002 Jun;87(6):642-9.
92. Zhang H, Zhang M. Effect of surface treatment of hydroxyapatite whiskers on the mechanical properties of bis-GMA-based composites. *Biomed Mater.* 2010 Oct;5(5):054106.
93. Mjor IA, Moorhead JE, Dahl JE. Reasons for replacement of restorations in permanent teeth in general dental practice. *Int Dent J.* 2000 Dec;50(6):361-6.
94. Braga SR, Vasconcelos BT, Macedo MR, Martins VR, Sobral MA. Reasons for placement and replacement of direct restorative materials in Brazil. *Quintessence Int.* 2007 Apr;38(4):e189-94.
95. Frost PM. An audit on the placement and replacement of restorations in a general dental practice. *Prim Dent Care.* 2002 Jan;9(1):31-6.
96. Tyas MJ. Placement and replacement of restorations by selected practitioners. *Aust Dent J.* 2005 Jun;50(2):81-9; quiz 127.
97. Hannig M, Friedrichs C. Comparative in vivo and in vitro investigation of interfacial bond variability. *Oper Dent.* 2001 Jan-Feb;26(1):3-11.
98. Deligeorgi V, Mjor IA, Wilson NH. An overview of reasons for the placement and replacement of restorations. *Prim Dent Care.* 2001 Jan;8(1):5-11.
99. Jokstad A, Bayne S, Blunck U, Tyas M, Wilson N. Quality of dental restorations. FDI Commission Project 2-95. *Int Dent J.* 2001 Jun;51(3):117-58.
100. Riddick JA, Bunger WB. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry.* 5th ed. New York: Wiley Interscience; 1986.
101. Coetzee JF. *Recommended Methods of the Purification of Solvents and Test of Impurities.* Oxford: Pergamon Press; 1982.
102. Chen TM, Brauer GM. Solvent effects on bonding organo-silane to silica surfaces. *J Dent Res.* 1982 Dec;61(12):1439-43.
103. Wilson KS, Zhang K, Antonucci JM. Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites. *Biomaterials.* 2005 Sep;26(25):5095-103.
104. Liu Q, Ding J, Chambers DE, Debnath S, Wunder SL, Baran GR. Filler-coupling agent-matrix interactions in silica/polymethylmethacrylate composites. *J Biomed Mater Res.* 2001 Dec 5;57(3):384-93.
105. ISO-Standards. ISO 4049 Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials.: Switzerland International Organization for Standardization 2000.
106. ANSI/ADA. *Direct Filling Resins.* American National Standard Institute; 1997. p. 36.
107. Karabela MM, Sideridou ID. Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size. *Dent Mater.* 2011 Aug;27(8):825-35.
108. Atai M, Nekoomanesh M, Hashemi SA, Amani S. Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer. *Dent Mater.* 2004 Sep;20(7):663-8.
109. Souza RO, Ozcan M, Michida SM, de Melo RM, Pavanelli CA, Bottino MA, et al. Conversion degree of indirect resin composites and effect of thermocycling on their physical properties. *J Prosthodont.* 2010 Apr;19(3):218-25.
110. Vogel AI, Furniss BS. *Vogel's textbook of practical organic chemistry:* Longman; 1989.
111. Kim JW, Kim LU, Kim CK, Cho BH, Kim OY. Characteristics of novel dental composites containing 2,2-bis[4-(2-methoxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane as a base resin. *Biomacromolecules.* 2006 Jan;7(1):154-60.
112. Liu F, He JW, Lin ZM, Ling JQ, Jia DM. Synthesis and characterization of dimethacrylate monomer with high molecular weight for root canal filling materials. *Molecules.* 2006;11(12):953-8.
113. He J, Liao L, Liu F, Luo Y, Jia D. Synthesis and characterization of a new dimethacrylate monomer based on 5,50-bis(4-hydroxyphenyl)-hexahydro-4,7-methanoindan for root canal sealer application. *J Mater Sci Mater Med.* 2010 Apr;21(4):1135-42.

114. He J, Luo Y, Liu F, Jia D. Synthesis, characterization and photopolymerization of a new dimethacrylate monomer based on (alpha-methyl-benzylidene)bisphenol used as root canal sealer. *J Biomater Sci Polym Ed.* 2010;21(8-9):1191-205.
115. Kurata S, Yamazaki N. Synthesis of dimethacryloxy ethyl-1,1,6,6-tetrahydro-perfluorohexamethylene-1,6-dicarbamate as dental base monomers and the mechanical properties of the copolymers of the monomer and methyl methacrylate. *Dent Mater J.* 2011;30(1):103-8.
116. Xie D, Chung ID, Wang G, Mays J. Synthesis and evaluation of novel bifunctional oligomer-based composites for dental applications. *J Biomater Appl.* 2006 Jan;20(3):221-36.
117. Kim JG, Chung CM. Trifunctional methacrylate monomers and their photocured composites with reduced curing shrinkage, water sorption, and water solubility. *Biomaterials.* 2003 Sep;24(21):3845-51.
118. Palin WM, Fleming GJ, Burke FJ, Marquis PM, Randall RC. Monomer conversion versus flexure strength of a novel dental composite. *J Dent.* 2003 Jul;31(5):341-51.
119. Stansbury JW, Dickens SH. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dent Mater.* 2001 Jan;17(1):71-9.
120. Debnath S, Wunder SL, McCool JI, Baran GR. Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dent Mater.* 2003 Jul;19(5):441-8.
121. Mohsen NM, Craig RG. Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems. *J Oral Rehabil.* 1995 Mar;22(3):183-9.
122. Baggi L, Boschi M, Caleffi A, Martignoni M, Venanzi L. [Silane coupling agents]. *Attual Dent.* 1990 May 27;6(20):18-21.
123. Karahan O, Aydin K, Edizer S, Odabasi N, Avci D. Development of reactive methacrylates based on glycidyl methacrylate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* 2010;48(17):3787-96.
124. Domingo C, Arcis RW, Lopez-Macipe A, Osorio R, Rodriguez-Clemente R, Murtra J, et al. Dental composites reinforced with hydroxyapatite: mechanical behavior and absorption/elution characteristics. *J Biomed Mater Res.* 2001 Aug;56(2):297-305.
125. Antonucci JM, Fowler BO, Weir MD, Skrtic D, Stansbury JW. Effect of ethyl-alpha-hydroxymethylacrylate on selected properties of copolymers and ACP resin composites. *J Mater Sci Mater Med.* 2008 Oct;19(10):3263-71.
126. Prakki A, Pereira PN, Kalachandra S. Effect of propionaldehyde or 2,3-butanedione additives on the mechanical properties of Bis-GMA analog-based composites. *Dent Mater.* 2009 Jan;25(1):26-32.
127. Taylor DF, Kalachandra S, Sankarapandian M, McGrath JE. Relationship between filler and matrix resin characteristics and the properties of uncured composite pastes. *Biomaterials.* 1998 Jan-Feb;19(1-3):197-204.
128. Taira M, Khan AM, Ohmoto K, Satou N, Shintani H, Wakasa K, et al. Curing performances of four experimental bis-GMA based binary monomer mixtures for dental visible-light-cured composite resin inlays. *Journal of Materials Science Letters.* 1994;13(17):1229-31.
129. Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater.* 2001 Nov;17(6):504-11.
130. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res.* 1986 Jan;20(1):121-31.
131. Santini A, Miletic V, Swift MD, Bradley M. Degree of conversion and microhardness of TPO-containing resin-based composites cured by polywave and monowave LED units. *J Dent.* 2012 Jul;40(7):577-84.
132. Wilson NH, Dunne SM, Gainsford ID. Current materials and techniques for direct restorations in posterior teeth. Part 2: Resin composite systems. *Int Dent J.* 1997 Aug;47(4):185-93.
133. Chung KH, Greener EH. Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J Oral Rehabil.* 1990 Sep;17(5):487-94.

134. Hosseinalipour M, Javadpour J, Rezaie H, Dadras T, Hayati AN. Investigation of mechanical properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles. *J Prosthodont*. 2010 Feb;19(2):112-7.
135. Miyasaka T. Effect of shape and size of silanated fillers on mechanical properties of experimental photo cure composite resins. *Dent Mater J*. 1996 Dec;15(2):98-110.
136. Rodrigues Junior SA, Zanchi CH, Carvalho RV, Demarco FF. Flexural strength and modulus of elasticity of different types of resin-based composites. *Braz Oral Res*. 2007 Jan-Mar;21(1):16-21.
137. Taylor P, Chemistry RSo, University O. Mechanism and synthesis: Royal Society of Chemistry; 2002.