



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**“Polímeros entrecruzados con potenciales aplicaciones en resinas
compuestas”**

Tesis para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

Presenta

JOSÉ ABRAHAM GONZÁLEZ LÓPEZ

Directores de Tesis

DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ

DR. JESÚS GARCÍA SERRANO

Mineral de la Reforma, Hidalgo junio de 2016.



M. en A. Julio César Leines Medécigo

Director de Administración Escolar

PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **José Abraham González López**, con número de cuenta 145785, quien presenta el trabajo de tesis titulado **“Polímeros entrecruzados con pontenciales aplicaciones en resinas compuestas”**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

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

- PRESIDENTE: Dr. Jesús García Serrano
 SECRETARIA: Dra. Marissa Vargas Ramírez
 VOCAL: Dra. Ana María Herrera González
 SUPLENTE: Dra. María Isabel Reyes Valderrama

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

ATENTAMENTE

“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hgo., a 23 de junio del 2016

Dr. Orlando Ávila Pozos
 Director del ICBI



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

www.uaeh.edu.mx

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de los doctores Ana María Herrera González y Jesús García Serrano.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por la guía y fortaleza para seguir cumpliendo con mis objetivos personales y profesionales.

A mi familia por siempre estar presente, en especial a mis padres Abraham y María del Carmen, en los que encuentro el más grande ejemplo de dedicación, esfuerzo y pasión por el trabajo. A mis hermanos Miguel y Choche por mantenernos unidos a pesar de la diferencia de ideas y objetivos.

Agradezco a la Doctora Ana María Herrera González por la oportunidad de trabajar nuevamente bajo su dirección, por su confianza y paciencia, por compartir su conocimiento incondicionalmente, y por alentar y dirigir al grupo de trabajo de modo que todos encontremos nuestro lugar en él.

Al Doctor Juan Coreño Alonso que, desde la licenciatura, así como en el posgrado, demostró ser uno de los mejores profesores que he tenido. Gracias por su amistad y sus consejos. Se le extraña en el laboratorio doc.

Al Dr. Jesús García Serrano por su ayuda para la conclusión de este proyecto.

A Carlos Cuevas Suárez, por su amistad, por toda la ayuda y los consejos para la conclusión de este trabajo.

A Alma y a Martín por su amistad, por la convivencia y también por compartir sus conocimientos especialmente cuando me falla la Química.

A mis compañeros del laboratorio Elizabeth, Mary Carmen, Jovani y Vincent por hacer más amenos los días de laboratorio, por su amistad y por esas salidas tan divertidas, ¡Cancún nos espera!

Al CONACyT por el proyecto financiado CB168071 y por la beca otorgada, con número de CVU 623158.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	4
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	9
ABREVIATURAS.....	10
RESUMEN	11
INTRODUCCIÓN	13
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	15
I.1 Resinas compuestas de restauración dental	15
I.1.1 Matriz orgánica	15
I.1.2 Relleno inorgánico	16
I.1.3 Agente de acoplamiento	17
I.1.4 Sistema iniciador-acelerador	18
I.2 Clasificación de las resinas.....	19
I.2.1 Clasificación de las resinas con respecto al relleno inorgánico:	19
I.2.2 Clasificación de las resinas con respecto a su activación.....	21
<i>I.2.2.1 Activación química</i>	21
I.3 Propiedades de las resinas dentales	22
I.3.1 Grado de conversión de dobles enlaces.....	22
I.3.2 Grado de entrecruzamiento	23
I.3.3 Propiedades mecánicas.....	23
I.3.4 Sorción acuosa y solubilidad	24
I.3.5 Contracción debido a la polimerización y el estrés asociado.....	24
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	26
II.1 Síntesis de monómeros con aplicaciones dentales.....	26

II.1.1 Resinas derivadas del metil metacrilato.....	26
II.1.2 Resinas epóxicas.....	27
II.1.3 Resinas base Bis-GMA.....	28
II.1.4 Resinas a base de metacrilato de uretano.....	29
II.1.5 Resinas de baja contracción por polimerización.....	31
II.1.6 Resinas hidrofóbicas.....	34
II.1.7 Resinas con propiedades antibacterianas.....	35
II.1.8 Resinas de alta resistencia o de alta conversión.....	35
OBJETIVOS.....	37
General.....	37
Específicos.....	37
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	38
III.1 Equipo.....	38
III.2 Reactivos y disolventes.....	39
III.3 Síntesis de los monómeros.....	41
III.3.1 Síntesis del compuesto precursor 3,5-dihidroxibenzoato de alilo (35DHBA).....	41
III.3.2 Síntesis de los monómeros 3ALIL, 2ACRIL, 2META.....	42
III.4 Silanización del relleno inorgánico.....	46
III.5 Preparación de los materiales compuestos.....	46
III.6 Valoración de propiedades.....	47
III.6.1 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión.....	47
III.6.2 Valoración del grado de conversión.....	49
III.6.3 Valoración de la contracción.....	50
III.6.4 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad.....	51

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
IV.1 Síntesis del 3,5-dihidroxibenzoato de alilo 35DHBzA	53
IV.1.1 Caracterización del 3,5-dihidroxibenzoato de alilo	53
IV.2 Caracterización de los monómeros	57
IV.2.1 Caracterización del monómero 3ALIL	58
IV.2.2 Caracterización del monómero 2ACRIL	64
IV.2.3 Caracterización del monómero 2META.....	69
IV.2.4.1 Propiedades flexurales	72
IV.2.4.2 Sorción y solubilidad.....	73
IV.2.4.3 Conversión de dobles enlaces.....	74
IV.2.4.4 Contracción de la matriz polimérica.....	76
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	79
BIBLIOGRAFÍA	80
ANEXOS	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los polímeros con respecto a su estructura. (a) Lineales, (b) ramificados, (c) entrecruzados y d) redes tridimensionales.	13
Figura 2. Representación de un material compuesto.	14
Figura 3. Estructura del Bis-GMA (a) y del TEGDMA (b).	16
Figura 4 Dióxido de silicio en polvo, actualmente uno de los rellenos más usados en las resinas compuestas.	17
Figura 5 Estructura química de la molécula de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.	18
Figura 6. Representación gráfica de la unión química entre la resina orgánica y el relleno inorgánico a través de un compuesto órgano-silano.	18
Figura 7 Estructura química de la canforquinona (a) y del etil-1,4-(dimetilamino)benzoato (b).....	19
Figura 8. Tipos de resinas según el tamaño de relleno inorgánico.	21
Figura 9. Representación de las primeras resinas compuestas a base de una matriz epóxica.	27
Figura 10. Reacción de polimerización por etapas de las primeras resinas epóxicas llevadas a cabo por el Dr. Bowen.[50].....	28
Figura 11. Ruptura homolítica del enlace C=C terminal del BisGMA el cual permite la polimerización y formación de una red polimérica.	29
Figura 12. Estructura química del monómero UDMA.	30
Figura 13. Estructura química de monómero uretano dimetacrílicos sintetizados a partir de la modificación del Bis-GMA.	31
Figura 14. Ejemplos de las estructuras de los monómeros que se han sintetizado para contrarrestar la contracción.....	33
Figura 15. Monómeros fluorados para aplicación en resinas dentales.....	34
Figura 16. Esquema de reacción para la obtención del precursor, el compuesto alil-3,5-dihidroxibenzoato.	41
Figura 17. Esquema de reacción para la síntesis de los monómeros 3ALIL(a), 2META(b) y 2ACRIL(c).	45
Figura 18. Ensayo de flexión de tres puntos.	48
Figura 19. Espectro FTIR del compuesto 35DHBzA.	54

Figura 20. Espectro de RMN ¹ H del compuesto 35DHBzA. 400 MHz, Acetona-d ₆ .	56
Figura 21. Espectro de RMN ¹³ C para el compuesto 35DHBzA. 100MHz Acetona-d ₆ .	57
Figura 22. Espectro FTIR del monómero 3ALIL.	59
Figura 23. Espectro de RMN ¹ H del monómero 3ALIL. 400 MHz, CDCl ₃ .	62
Figura 24. Espectro de RMN ¹³ C del compuesto 3ALIL. 100 MHz, CDCl ₃ .	63
Figura 25. Espectro FTIR del monómero 2ACRIL.	65
Figura 26. Espectro de RMN ¹ H del monómero 2ACRIL. 400 MHz, CDCl ₃ .	67
Figura 27. Espectro de RMN ¹³ C del monómero 2ACRIL. 100 MHz, CDCl ₃ .	68
Figura 28. Espectro de FTIR del monómero 2META.	70
Figura 29. Espectro de RMN ¹ H del monómero 2META. 400 MHz, CDCl ₃ .	71
Figura 30. Espectro de FTIR de la formulación de control, antes y después de polimerizar.	75
Figura 31. Ampliación del espectro de RMN ¹ H del compuesto 35DHBzA.	89
Figura 32. Ampliación del espectro RMN ¹ H del compuesto 35DHBzA.	90
Figura 33. Ampliación del espectro de RMN ¹ H del compuesto 35DHBzA.	91
Figura 34. Ampliación del espectro de RMN ¹ H del monómero 3ALIL.	92
Figura 35. Ampliación del espectro de RMN ¹ H del monómero 2ACRIL.	93
Figura 36. Ampliación del espectro de RMN ¹ H del monómero 2META.	94
Figura 37. Ampliación del espectro de RMN ¹ H del monómero 2META.	95
Figura 38. Espectro HMBC del monómero 3ALIL.	96
Figura 39. Espectro COSY del monómero 3ALIL.	97
Figura 40. Espectro HSQC del compuesto 3ALIL.	98
Figura 41. Espectro COSY del monómero 2ACRIL.	99
Figura 42. Espectro HMBC del monómero 2ACRIL.	100
Figura 43. Espectro HSQC del monómero 2ACRIL.	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos y disolventes utilizados en la parte experimental.	39
Tabla 2. Cantidades utilizadas para la síntesis de los monómeros.	43
Tabla 3. Cantidad de dobles enlaces en un gramo de monómero.	75
Tabla 4. Resultados de la medición de la contracción de las formulaciones evaluadas.	76
Tabla 5. Resumen de las propiedades evaluadas de las resinas compuestas.	78

ABREVIATURAS

Ar	Aromático
BisGMA	Bisfenol A Glicidil Metacrilato
°C	Grados Celsius
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CQ	Canforquinona
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
dt	Señal doble de triples
ddt	Señal de doble de dobles de triples
dc	Señal doble de cuádruples
q	Señal quíntuple
E4DMAB	etil-1,4-(dimetilamino)benzoato
δ	Desplazamiento químico de RMN; vibración de torsión de IR
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier
g	Gramos
Hz	Hertz
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LED	Diodo emisor de luz
m	Señal múltiple
mL	Mililitros
MPa	Megapascales
nm	Nanómetros
ppm	Partes por millón
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno-1
s	Señal simple
t	Señal triple
TEGDMA	Trietilenglicoldimetacrilato
v	Vibración de estiramiento de IR

RESUMEN

En la odontología moderna, el uso a nivel mundial de las resinas compuestas para la restauración de órganos dentarios va en aumento, de hecho, en algunos países ha sustituido por completo la utilización de amalgamas de mercurio. Esto se debe a algunas ventajas que presentan sobre ellas, como son, calidad estética, fácil manipulación, buenas propiedades físico-mecánicas y una alta afinidad química con la estructura dentaria.[1]

Actualmente los monómeros más utilizados en la fabricación de resinas son el Bisfenol A Glicidil Metacrilato (Bis-GMA) y el Trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA). El monómero Bis-GMA tiene una alta viscosidad debido a su elevado peso molecular y fuerzas intermoleculares, tipo puente de hidrógeno. El TEGDMA al ser menos viscoso es utilizado como eluyente del Bis-GMA, permitiendo una mayor cantidad de relleno inorgánico y mejorar las propiedades mecánicas de la resina. Sin embargo, la utilización del TEGDMA aumenta la contracción por polimerización, generando esfuerzos entre la pieza dental y la restauración.[2]

Por lo descrito anteriormente, es necesario la formulación de nuevos monómeros eluyentes del Bis-GMA que permitan una mayor incorporación de relleno inorgánico, y por lo tanto presenten menor contracción. Una alternativa es el diseño y la síntesis de monómeros multifuncionales líquidos, de bajo peso molecular, que no formen puentes de hidrógeno intermoleculares y sean capaces de copolimerizar con el Bis-GMA. [3, 4]

En el presente trabajo se reporta la síntesis, caracterización y formulación de resinas compuestas con tres nuevos monómeros 3,5-bis(((aliloxi)carbonil)oxi)benzoato de alilo (3ALIL), 5-((aliloxi)carbonil)-1,3-fenilen diacrilato (2ACRIL) y Sintetizar el monómero 5-((aliloxi)carbonil)-1,3-fenilen bis (2META). Cada monómero fue capaz de homopolimerizar o copolimerizar con el Bis-GMA o el MMA. Las pruebas mecánicas llevadas a cabo sobre las nuevas resinas demuestran que estas cumplen con los requisitos de resistencia flexural, absorción y solubilidad acuosa establecidos en la norma ISO 4049. Las resinas formuladas con los nuevos monómeros presentan una contracción volumétrica

menor, así como un mayor grado de conversión de dobles enlaces, con respecto a resinas compuestas formuladas con Bis-GMA/TEGDMA utilizadas como control. Estas características las hace potencialmente útiles en la fabricación de resinas de restauración dental.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los polímeros son materiales que encontramos en muchas de las cosas que utilizamos. Una forma de clasificarlos es debido a su estructura (Figura 1), pueden ser lineales, ramificados, entrecruzados o, redes tridimensionales cuando provienen de monómeros que presentan más de dos funcionalidades. Algunos ejemplos de polímeros que presentan una estructura de tipo red tridimensional, son las resinas epóxicas, fenólicas, algunos policarbonatos y poliésteres, etc. Si el grado de entrecruzamiento es bajo, las redes poliméricas, presentan propiedades elásticas, pero si es alto presentan estabilidad dimensional, poca o nula solubilidad, alta rigidez y resistencia mecánica. Las redes poliméricas altamente entrecruzadas se clasifican a su vez en polímeros termofijos ya que no reblandecen al ser calentados. [5, 6]

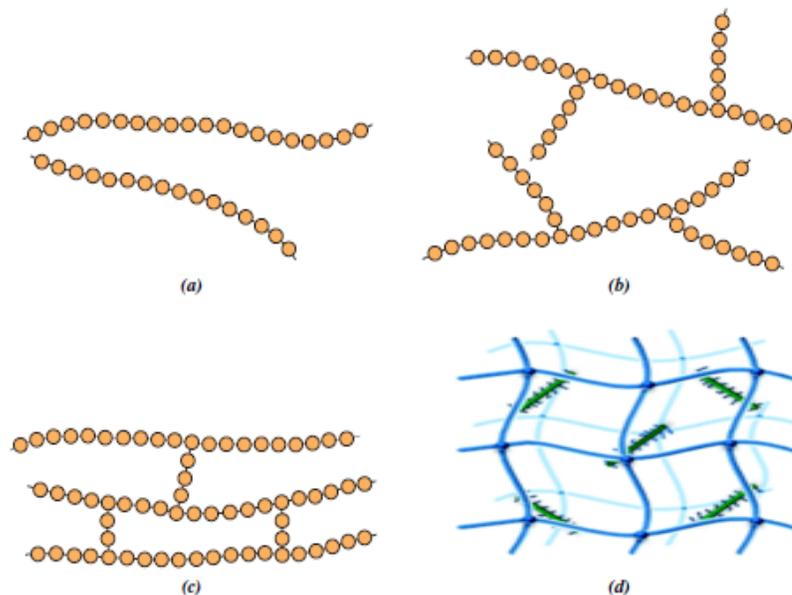


Figura 1. Clasificación de los polímeros con respecto a su estructura. (a) Lineales, (b) ramificados, (c) entrecruzados y (d) redes tridimensionales.

Este tipo de polímeros tienen varias aplicaciones, como la fabricación de discos compactos, reparación de grietas, fabricación de piezas automotrices, impresión en 3D, fabricación de materiales compuestos, entre otras.

Un material compuesto (Figura 2) está formado por dos o más materiales diferentes, que están combinados en una sola unidad estructural. [7] Los materiales compuestos generalmente se conforman de una matriz suave y una fase dispersa que actúa como refuerzo o relleno. [8] Un ejemplo de los materiales compuestos, que hoy en día ha tomado mucha relevancia, son las resinas compuestas para uso en restauración dental directa o indirecta.

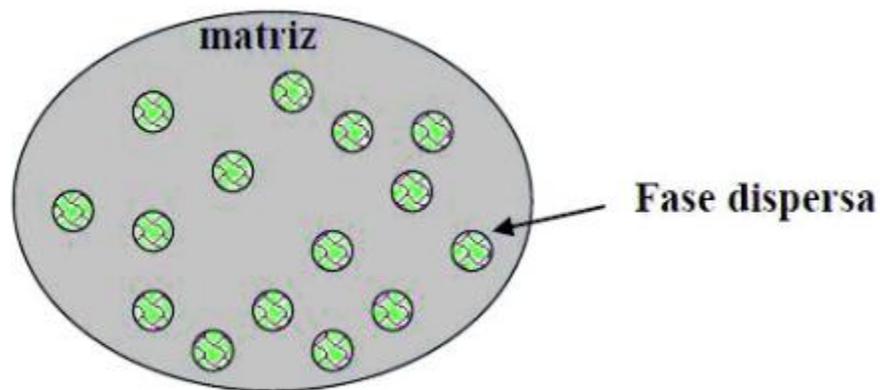


Figura 2. Representación de un material compuesto.

Las resinas de restauración dental son materiales compuestos que fueron introducidos comercialmente a mediados de los años 60 para restauraciones en dientes posteriores. A pesar de avances significativos en su mejoramiento, las resinas dentales presentan hoy en día distintos problemas que limitan su aplicación, siendo algunos de los principales los siguientes: [9]

- La contracción por polimerización y el estrés asociado a ésta.
- La baja resistencia al desgaste.
- El bajo grado de conversión de dobles enlaces del sistema monomérico.
- Sorción acuosa y solubilidad.
- Acumulación de bacterias.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

I.1 Resinas compuestas de restauración dental

A partir de la síntesis del Bis-GMA llevada a cabo por el Dr. Bowen, las resinas compuestas para uso dental están constituidas por: una matriz orgánica “suave” conformada por uno o más monómeros, un sistema iniciador, un relleno inorgánico y un agente de acoplamiento. Actualmente se han añadido otros componentes como algunos pigmentos para obtener un color parecido a los dientes y uno o varios inhibidores de la polimerización para alargar el tiempo de almacenamiento del producto y aumentar su tiempo de trabajo. [1, 10–12]

I.1.1 Matriz orgánica

La mayoría de resinas compuestas para uso dental disponibles comercialmente utilizan una mezcla de monómeros aromáticos y alifáticos como componentes de su matriz orgánica.[13]

La mezcla de monómeros Bis-GMA/TEGDMA es la más usada en el mercado de la restauración dental. El Bis-GMA (Figura 3), al tener un alto peso molecular y contar en su estructura con dos grupos hidroxilo, es un monómero sumamente viscoso, lo que dificulta su manipulación y la incorporación de relleno inorgánico. Debido a esto, se suele mezclar con otro monómero de menor viscosidad como el TEGDMA (Figura 3), que por su estructura química y carencia de grupos funcionales que formen puentes de hidrógeno consigo mismo, es menos viscoso. Las pruebas clínicas son satisfactorias para resinas formuladas con estos monómeros, pero presenta algunos problemas como la baja resistencia a la abrasión, alto nivel de contracción y bajo grado de conversión de dobles enlaces. Este tipo de desventajas conllevan a problemas más graves como la formación de microfiltraciones entre la resina y el diente, lo que también puede provocar la formación de caries secundaria. El monómero TEGDMA, al tener una estructura de menor rigidez, es más propenso a sufrir contracción durante la polimerización. También se ha reportado que la conversión de dobles enlaces es

apenas superior al 50%, por lo que existe la posibilidad de que haya migración de los componentes de la resina compuesta a la cavidad bucal. Por lo tanto, el diseño de nuevos monómeros que sean capaces de sustituir al TEGDMA, eluyente del Bis-GMA, en la formulación de resinas de restauración dental, sigue siendo una línea activa en el área de materiales poliméricos con aplicaciones en la odontología.

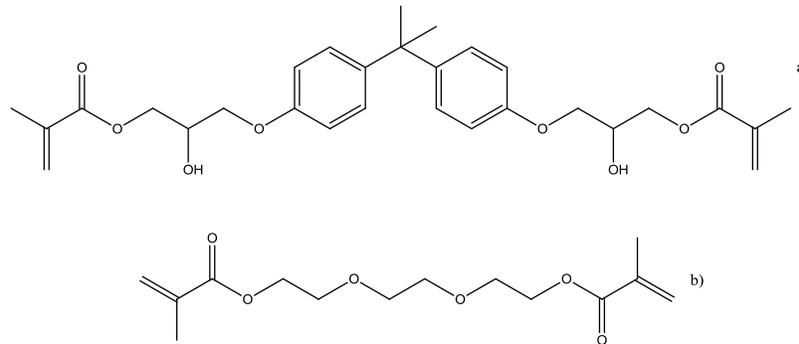


Figura 3. Estructura del Bis-GMA (a) y del TEGDMA (b).

I.1.2 Relleno inorgánico

El relleno inorgánico es el encargado de proporcionar estabilidad dimensional y mejorar significativamente las propiedades mecánicas de la matriz orgánica, aumentando la resistencia a la tracción, compresión, abrasión y rigidez. También contribuye a disminuir la contracción por polimerización de los monómeros que forman la matriz orgánica, la sorción acuosa y el coeficiente de expansión térmica. Actualmente se utilizan muchos tipos de rellenos inorgánicos, variando su forma, tamaño y composición. El más usado actualmente es el dióxido de silicio, el cual es previamente silanizado con la finalidad de hacerlo compatible con la matriz orgánica polimérica. El relleno inorgánico es el componente que representa el mayor volumen y peso de una resina compuesta. [1, 11]

El relleno inorgánico normalmente se produce por molienda, triturando cuarzo o vidrio, produciendo partículas que tienen un rango de tamaño de 0.1 a 100 μm (Figura 4). Actualmente se están incorporando rellenos de tamaño

nanométrico y combinaciones de los mismos, evaluando además si tiene alguna influencia la forma de las partículas de relleno.[11, 14–17]



Figura 4 Dióxido de silicio en polvo, actualmente uno de los rellenos más usados en las resinas compuestas.

También se reportan trabajos que utilizan óxidos metálicos como el de bario, zinc o zirconio. La incorporación de dichos compuestos aporta radiopacidad a las resinas dentales, permitiendo que sean vistas al ser expuestas a los rayos X. [10, 18]

I.1.3 Agente de acoplamiento

Las propiedades mecánicas de las resinas dependen principalmente, de la buena distribución de los esfuerzos masticatorios a través de la matriz polimérica y el relleno inorgánico, es por eso que se necesita que esta unión sea fuerte y homogénea.[1] Esto se logra al hacer reaccionar las partículas de relleno con un agente de acoplamiento, normalmente se utiliza el compuesto 3-metacril-oxipropiltrimetoxisilano (MPS) del cual se observa su estructura en la Figura 5.

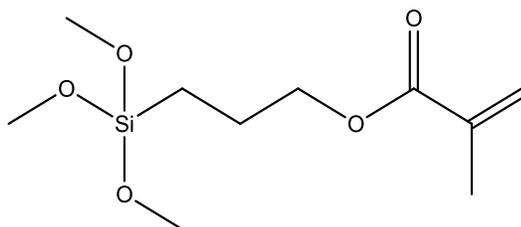


Figura 5 Estructura química de la molécula de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

El agente de acoplamiento también ayuda a disminuir la sorción de agua en la resina. Un ejemplo de un relleno silanizado puede observarse en la Figura 6, en donde la molécula de silano está enlazada al relleno inorgánico de forma covalente formando un grupo siloxano y con la matriz orgánica a través de las insaturaciones polimerizables que presentan ambos componentes. Se han hecho pruebas con algunos otros agentes de acoplamiento y hasta la fecha ninguno ha sido superior al MPS.[12, 19]



Figura 6. Representación gráfica de la unión química entre la resina orgánica y el relleno inorgánico a través de un compuesto órgano-silano.

1.1.4 Sistema iniciador-acelerador

La transformación de la resina de un estado líquido a sólido rígido, se lleva a cabo mediante la polimerización por adición vía radicales libres de los monómeros contenidos en la matriz orgánica. Los radicales libres pueden ser formados por varias formas como, por ejemplo, a través de una reacción química o con la ayuda de una energía externa como la luz visible o ultravioleta. [20–23]

Actualmente existen muchos tipos de iniciadores de polimerización disponibles en el mercado. En el ámbito de las resinas dentales fotopolimerizables, uno de los sistemas más usados es la combinación de la canforquinona (CQ) y una amina terciaria (etil-1,4-(dimetilamino)benzoato). En este caso, la luz visible al incidir sobre la CQ provoca la formación de radicales

libres, esta reacción es acelerada por la presencia de una amina que interactúa con la CQ para iniciar el proceso de polimerización.[11]

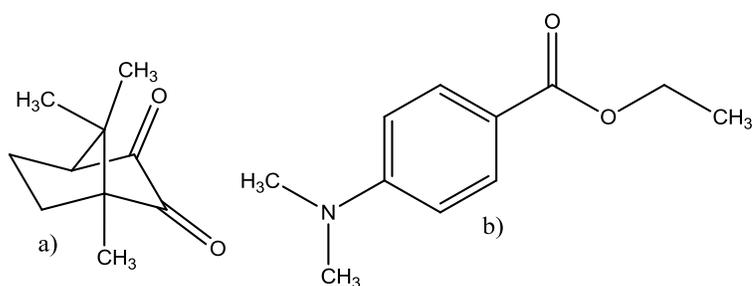


Figura 7 Estructura química de la canforquinona (a) y del etil-1,4-(dimetilamino)benzoato (b)

I.2 Clasificación de las resinas

Existen varias formas de clasificar a las resinas dentales, pudiendo ser por el tamaño de las partículas del relleno o por el tipo de activación que presentan.[24]

I.2.1 Clasificación de las resinas con respecto al relleno inorgánico:

Resinas con macrorelleno

Este tipo de resinas fueron las primeras en ser desarrolladas (Figura 8). El tamaño de las partículas de relleno inorgánico ronda entre los 1 y los 80 μm , aunque se tiene reportes de algunas resinas con relleno hasta de 100 μm . La incorporación de este relleno en porcentaje de peso oscilaba entre el 70 y el 80% mientras que en volumen representaba un 60 o 70%. Estas resinas presentaban propiedades mecánicas adecuadas, pero estéticamente eran deficientes, hoy en día ya no se usan.[25, 26]

Resinas de microrelleno

Las resinas de microrelleno contienen partículas de sílice de entre 0.1 y 0.05 μm , con un porcentaje de relleno en peso de hasta un 50%, razón por la cual se ven afectadas las propiedades mecánicas de la resina. Para lograr obtener un mayor porcentaje de relleno, se cambió la forma de agregar estas partículas,

incorporándolas en forma de complejos que pueden ser aglomerados, prepolimerizados o tratados con calor, obteniendo así hasta un 60 % de relleno y excelentes propiedades estéticas.[25]

Resinas con relleno híbrido

Estas resinas se comenzaron a producir en los años 80 como una mezcla de partículas entre macrorelleno y microrelleno, esto se hizo con la intención de mezclar las ventajas de los dos rellenos, las buenas propiedades mecánicas de las resinas de macrorelleno y las grandes cualidades estéticas de las de microrelleno. Las resinas híbridas siguieron evolucionando durante esa década hasta que alcanzaron un tamaño medio de partículas de 0.7 μm . El porcentaje en peso soportado por la matriz orgánica era de un 80%, por lo que las buenas propiedades mecánicas de las resinas les permitían ser usadas en dientes posteriores, en los que se necesita de una mayor resistencia flexural.[9]

Microhíbridas

Al igual que las resinas con relleno híbrido contienen 2 tamaños de partículas; las de mayor tamaño que son de 1 a 0.4 μm y las de menor tamaño de 0.04 μm , con un promedio inferior al micrón. Presenta una alta capacidad de pulido y una buena resistencia al desgaste y fractura. [25]

Nanorelleno

Contiene partículas de tamaño promedio de 25 nm, las que se pueden presentar en forma libre o aglomeradas entre sí. Debido a la reducción del tamaño de las partículas, se reduce la contracción de polimerización y mejora las propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión, a la tracción y a la fractura. Por otra parte, presenta un mejor pulido que los otros tipos de resina compuesta mencionados.[26]

Nanohíbridas

Corresponden a la presentación actual de la mayoría de las resinas compuestas y son una evolución de las microhíbridas. Contiene partículas con una amplia distribución de tamaño entre los 5 y 100 nm. La compresión y la resistencia a la fractura de estas resinas son equivalente o superiores a los otros

tipos de relleno. Estas resinas presentan buenas propiedades físicas, mecánicas y estéticas.[23]

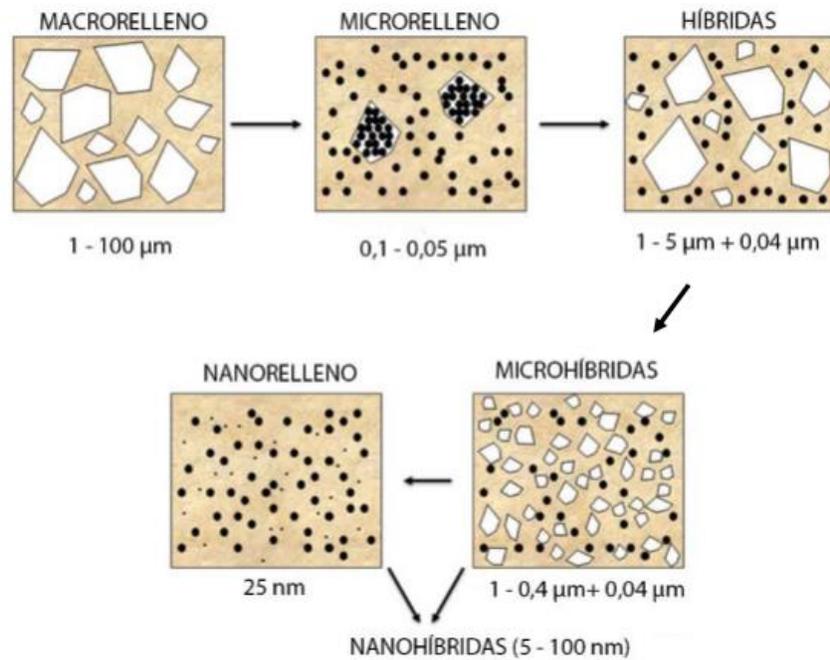


Figura 8. Tipos de resinas según el tamaño de relleno inorgánico.

1.2.2 Clasificación de las resinas con respecto a su activación

1.2.2.1 Activación química

La activación química en las resinas compuestas, se realiza cuando se mezclan dos pastas en la cual una contiene un iniciador orgánico de tipo peróxido y la otra un activador de amina terciaria aromática. Esto presenta el inconveniente que, al ser obtenido a través de mezcla, se incorpora aire que entra en los poros que atrapan el oxígeno, el que es un inhibidor de la reacción de polimerización. Otros inconvenientes son, la incapacidad de poder controlar el tiempo de trabajo por parte del operador y la falta de estabilidad de color con el paso del tiempo.[11, 25]

1.2.2.2 Activación fotoquímica

La activación por luz utiliza un sistema iniciador fotosensible y una fuente lumínica de activación. El haz de luz con longitud de onda entre 400 nm y 500 nm incide sobre un fotoiniciador como la canforquinona que, en presencia de un una amina alifática terciaria, inicia la reacción de polimerización por adición.[11, 25]

1.2.2.3 Duales

Corresponden a una combinación de activación química y fotoquímica en una misma resina.[11, 25]

1.3 Propiedades de las resinas dentales

Las propiedades y, por ende, el desempeño de las resinas dentales compuestas depende de los componentes principales, los cuales son la matriz orgánica, el relleno inorgánico y el agente de acoplamiento. Algunas de las propiedades están principalmente relacionadas con el relleno y el agente de acoplamiento, como lo son, la resistencia a la tracción, la rigidez, la resistencia a la abrasión, y el coeficiente de expansión térmica, mientras que la estabilidad del color y la tendencia a reblandecer se atribuyen a la matriz orgánica. También hay propiedades que dependen de todos los componentes como es la sorción acuosa y la solubilidad.[1, 9]

A continuación, se describen algunas propiedades que caracterizan a las resinas dentales, las cuales fueron evaluadas en las resinas experimentales formuladas en el presente trabajo.

1.3.1 Grado de conversión de dobles enlaces

Una propiedad de suma importancia en las resinas de restauración dental es el grado de conversión de dobles enlaces, ya que está directamente relacionado con las propiedades mecánicas, la contracción volumétrica y la resistencia al desgaste. Además, el grado de conversión se utiliza normalmente para medir la eficiencia de la polimerización, al cuantificar la cantidad de dobles enlaces remanentes. Existen varias técnicas para medir estos dobles enlaces que formaron parte de la reacción de polimerización, las más utilizadas son la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y la espectroscopia de

Raman, las cuales comparan la altura del pico correspondiente a la vibración del enlace -CH=CH_2 antes y después de la polimerización, usando otro pico de referencia en 1608 cm^{-1} correspondiente a los anillos aromáticos, el cual no cambia durante la polimerización. Trabajos recientes reportan la cinética de polimerización en tiempo real por medio de un espectrómetro FTIR capaz de realizar un experimento por segundo o mediante el análisis térmico diferencial (DTA) y del cercano infrarrojo. [1, 26–29]

I.3.2 Grado de entrecruzamiento

El grado de entrecruzamiento, es otra propiedad que permite determinar las propiedades mecánicas de una resina compuesta, así como su estabilidad dimensional, ya que entre menos entrecruzado se encuentre el polímero, más se hincha y/o degrada en solventes. Actualmente no existe un método para medir directamente el grado de entrecruzamiento, pero indirectamente podría medirse determinando la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero o el grado de hinchamiento de la superficie en contacto con un solvente.[1, 30–32]

I.3.3 Propiedades mecánicas

Desde un punto de vista general, las propiedades mecánicas de una resina compuesta están fuertemente influenciadas por el relleno inorgánico y el agente de acoplamiento, sin embargo, es importante mencionar que la matriz orgánica también juega un papel significativo en algunas propiedades como la resistencia flexural, la rigidez y la resistencia a la abrasión.[9]

Módulo de elasticidad y resistencia flexural

Idealmente, una resina compuesta debe tener una resistencia flexural elevada y un módulo elástico parecido a los tejidos que está sustituyendo, esto con el fin de promover una adecuada distribución de esfuerzos entre la resina y la pieza dentaria. El módulo elástico, la resistencia flexural, así como la resistencia a la fractura de una resina compuesta se mide comúnmente con una prueba de flexión en tres puntos, sobre probetas con las siguientes medidas: 25 mm X 25 mm X 2 mm, como lo especifica la norma ISO 4049.

Otra alternativa para medir estas propiedades, es mediante la evaluación local de probetas curadas bajo un protocolo de polimerización de un solo disparo. Tales métodos han comprobado ser útiles en la caracterización de las resinas compuestas. El análisis mecánico nano dinámico, nanoindentaciones, así como el uso de un microscopio de fuerza atómica permiten llevar a cabo dichas evaluaciones.[33–36]

I.3.4 Sorción acuosa y solubilidad

La matriz orgánica de una resina compuesta puede absorber agua, fenómeno que provoca reducción en la dureza de la superficie y de la resistencia al desgaste del material.[25]

La sorción acuosa en redes poliméricas está descrita generalmente por una teoría dual, en la que se asume que la cantidad de moléculas absorbidas consiste de dos poblaciones. Una debida a la disolución ordinaria de la matriz polimérica de acuerdo con la ley de Henry y la segunda debido a las moléculas atrapadas en los micro-huecos del polímero a partir de la isoterma de Langmuir.[38–40]

La sorción acuosa es una propiedad atribuida a la fase orgánica, por lo tanto, entre más relleno inorgánico sea incorporado a la resina ésta disminuye. La absorción de agua provoca una expansión en el material que pudiera aliviar parcialmente un poco el estrés generado por la contracción al polimerizar, sin embargo, el proceso es sumamente lento, normalmente la máxima expansión posible se registra hasta después de cuatro días.[37, 41]

I.3.5 Contracción debido a la polimerización y el estrés asociado

La contracción por polimerización es el mayor problema que presentan las resinas de restauración dental. La contracción durante la reacción de polimerización se debe a que las moléculas en los monómeros se encuentran interactuando entre sí por enlaces secundarios de tipo puente de hidrógeno u otras fuerzas dipolo-dipolo y al ser polimerizados los monómeros forman redes poliméricas con mucha menor distancia debido a la formación de enlaces

covalente o enlaces primarios y por ende genera una disminución en su volumen, esta disminución es llamada contracción volumétrica. En términos de distancias los enlaces secundarios miden 0.340 nm, y al formarse enlaces covalentes entre las moléculas de monómero esta distancia disminuye a 0.154 nm. Al final y en conjunto, el material polimerizado es más compacto y con un menor volumen con respecto al mismo material cuando no está polimerizado.[37, 42–47]

La contracción debida a la reacción de polimerización genera estrés residual, es decir, se producen y acumulan esfuerzos que permanecen dentro de la restauración sin poder disiparse de manera completa. La generación del estrés no es una propiedad intrínseca del material sino de un complejo proceso multifactorial que involucra a la contracción, el módulo elástico, la velocidad de polimerización, la vitrificación, el contenido de relleno y la naturaleza de los monómeros.[1, 25]

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

Desde que fueron introducidas a la odontología hace más de 50 años, las resinas compuestas han tenido una evolución considerable. Hasta hace no muchos años, los avances habían estado enfocados sólo en el relleno inorgánico, llevando al desarrollo de materiales que contenían partículas cada vez más pequeñas o materiales que mezclaban diferentes tamaños de partícula, obteniendo materiales que se pulen de forma más fácil y efectiva, lo que mejora considerablemente la estética y algunas propiedades mecánicas.[26]

Actualmente, ha surgido una línea de investigación enfocada en la modificación de la matriz polimérica, centrándose en el diseño de monómeros que reduzcan la contracción por polimerización, monómeros con mayor conversión de dobles enlace y monómeros autoadhesivos a los tejidos dentarios. También se reportan monómeros con actividad antimicrobiana, remineralizantes e hidrofóbicos.[48, 49]

II.1 Síntesis de monómeros con aplicaciones dentales

II.1.1 Resinas derivadas del metil metacrilato

Las resinas de este tipo tuvieron sus inicios antes de 1900 cuando fueron sintetizados varios ésteres y polímeros derivados del ácido metacrílico. El metil metacrilato polimeriza por medio del mecanismo de radicales libres, a través de la ruptura homolítica del doble enlace carbono-carbono, para formar al poli(metil metacrilato). Más tarde en los años 30, este polímero fue introducido en la odontología para la fabricación de restauraciones indirectas. La utilización de aminas terciarias para permitir la descomposición del peróxido de benzoilo a temperatura ambiente, permitió la utilización del metilmetacrilato en restauraciones directas.[9]

El uso de resinas a base de metilmetacrilato para restauración directa, presentó problemas serios como:

- Alta contracción por polimerización

- Alto coeficiente de expansión térmica
- Daño severo a la pulpa
- Alta incidencia de caries secundaria

II.1.2 Resinas epóxicas

Debido a los problemas que presentaban las resinas a base de metilmetacrilato, el Dr. Bowen, empleado de la Oficina Nacional de Normalización (USA), desarrolló otras resinas para usarlas en la restauración directa de dientes. Estas resinas a base de monómeros con grupos epóxidos tenían la propiedad de polimerizar a temperatura ambiente con una baja contracción.[9]



Figura 9. Representación de las primeras resinas compuestas a base de una matriz epóxica.

La polimerización ocurre a través de los grupos epoxi, en la que el anillo se abre para reaccionar con algún compuesto nucleofílico siguiendo un mecanismo por pasos o etapas (Figura 10). Las resinas a base de estos monómeros presentaban mejoras en el coeficiente expansión térmica, estabilidad de color y adhesión a la estructura dentaria, los cuales eran resultados prometedores. La composición de la resina compuesta era una mezcla de una resina epóxica con agregados de cuarzo fundido y partículas de porcelana (Figura 9). La adición de un relleno mineral se introdujo hasta 1951, como un material de refuerzo. [9, 50]

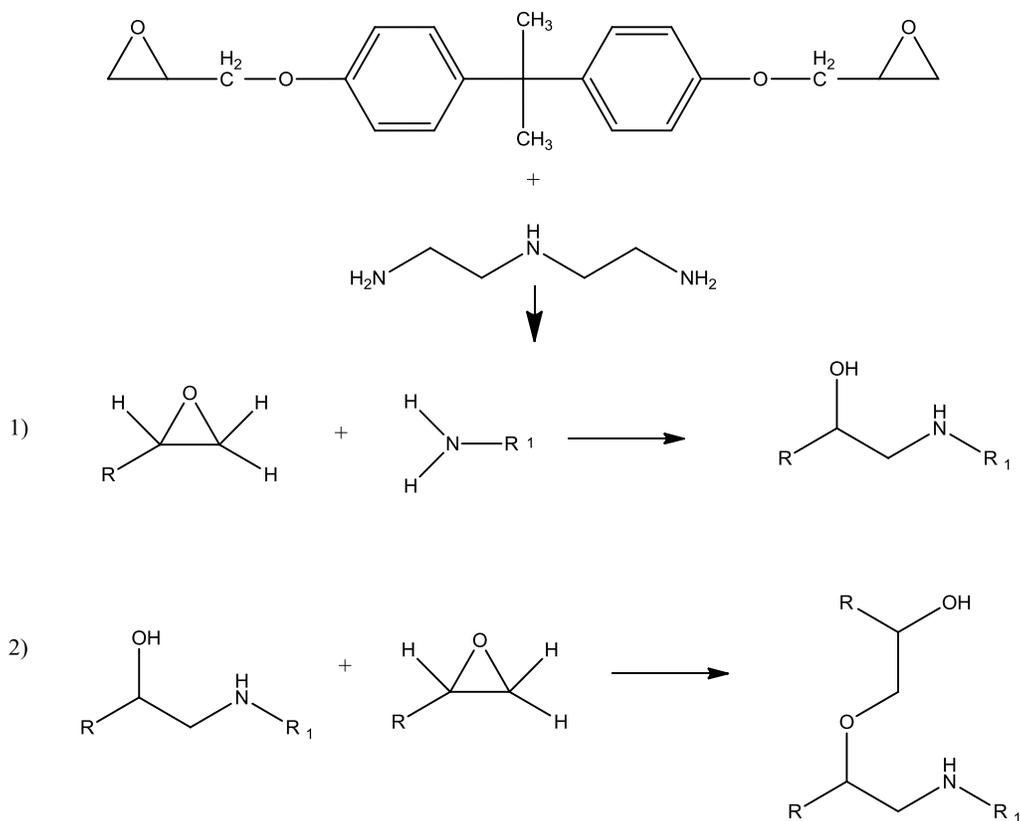


Figura 10. Reacción de polimerización por etapas de las primeras resinas epóxicas llevadas a cabo por el Dr. Bowen.[50]

II.1.3 Resinas base Bis-GMA

Las resinas epóxicas tenían las desventajas de que los rendimientos de las síntesis fueron bajos (30-40%) y en cuanto a propiedades mecánicas su dureza también fue baja, lo que las hacía inadecuadas para las restauraciones directas. El mismo Dr. Bowen siguió con sus investigaciones y a partir de la reacción entre el bisfenol A y el glicidil metacrilato, sintetizó el monómero que revolucionó la restauración dental.

El monómero de nombre ((propano-2,2-diilbis(4,1fenilen))bis(oxi))bis(2-hidroxiopropano-3,1-diil)bis(2-metacrilato), conocido como BisGMA, polimeriza a través de la ruptura homolítica de los dobles enlaces terminales de los grupos metacrílicos presentes en su estructura (Figura 11) [9, 51].

Gracias a que el Bis-GMA es una molécula de peso molecular elevado y una estructura química que contiene componentes aromáticos y alifáticos, los materiales elaborados con esta molécula presentan propiedades superiores a los elaborados con el metilmetacrilato, entre las cuales se encuentran una velocidad de polimerización superior, menor contracción volumétrica y una mayor resistencia.

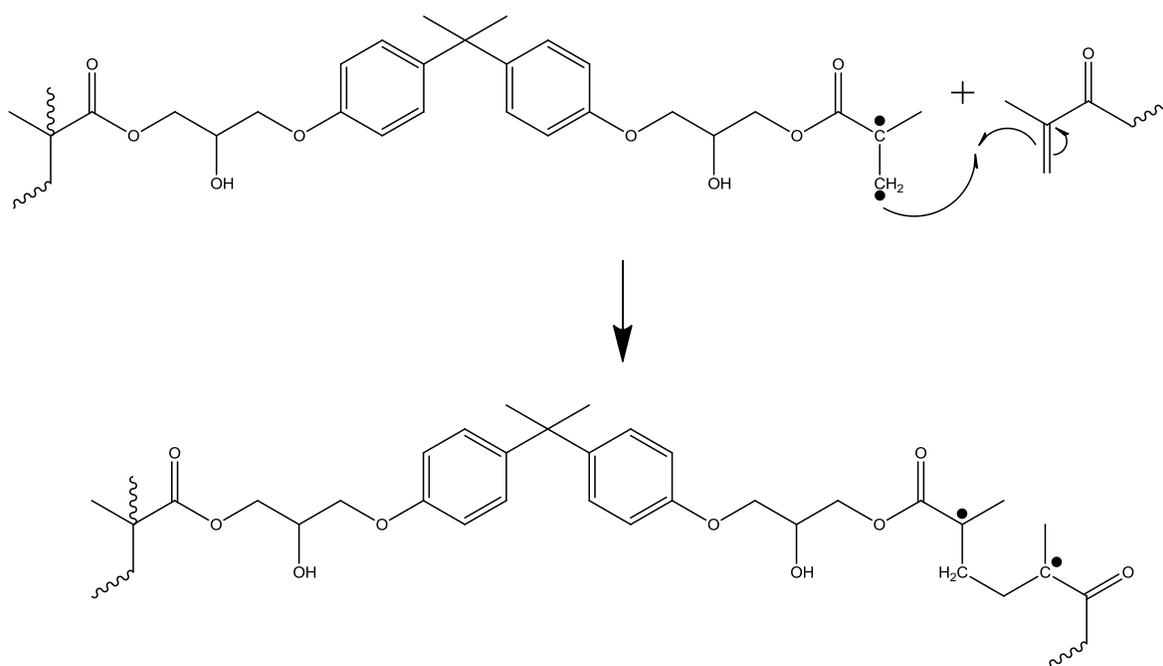


Figura 11. Ruptura homolítica del enlace C=C terminal del BisGMA el cual permite la polimerización y formación de una red polimérica.

II.1.4 Resinas a base de metacrilato de uretano

Un grupo de resinas que tienen un uso comercial son las resinas a base de uretanos con dos grupos metacrilatos terminales. Las primeras resinas de este tipo fueron sintetizadas a partir de hidroxialquil metacrilatos y algunos diisocianatos. Estos monómeros tienen un peso molecular parecido al BisGMA, pero son menos viscosos. El monómero más común (Figura 12) de este tipo es el 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano (UDMA), producido a partir de la reacción entre el 2-hidroxietilmetacrilato y el 2,4,4-

trimetilhexametilenediisocianato. Este monómero (UDMA) se ha utilizado solo o en combinación con otros como el Bis-GMA o el TEGDMA [52].

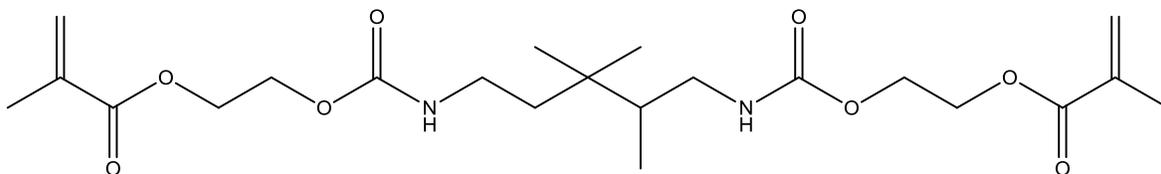


Figura 12. Estructura química del monómero UDMA.

Los uretanos también pueden ser obtenidos a partir de reacciones entre los grupos hidroxilo secundarios del Bis-GMA con isocianatos para crear sistemas monoméricos de menor carácter hidrofílico.[53]

Los monómeros dimetacrílicos con anillos aromáticos en su estructura, producen redes poliméricas rígidas, mientras que los monómero con cadenas alifáticas producen polímeros flexibles, por lo que, un monómero con grupos aromáticos y grupos alifáticos en su estructura, produciría un polímero que combina las propiedades de los polímeros aromáticos y alifáticos, es decir un polímero con alta tenacidad. El monómero 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) se hizo reaccionar con un uretano diisocianato para sinterizar un monómero dimetacrílico (PUDMA), el cual presenta en su estructura dos grupos metilo y fenilo, como la parte rígida, y cadenas alifáticas de 2, 4, 6 y 8 carbonos de longitud como el segmento suave. El monómero es capaz de homopolimerizar, exhibiendo menos sorción acuosa, menos contracción por polimerización y una resistencia a la flexión mayor comparada con los controles de Bis-GMA/TEGDMA, mientras que la resistencia flexural y el módulo elástico se mantienen dentro de los límites permitidos por la norma correspondiente.[9, 10, 54]

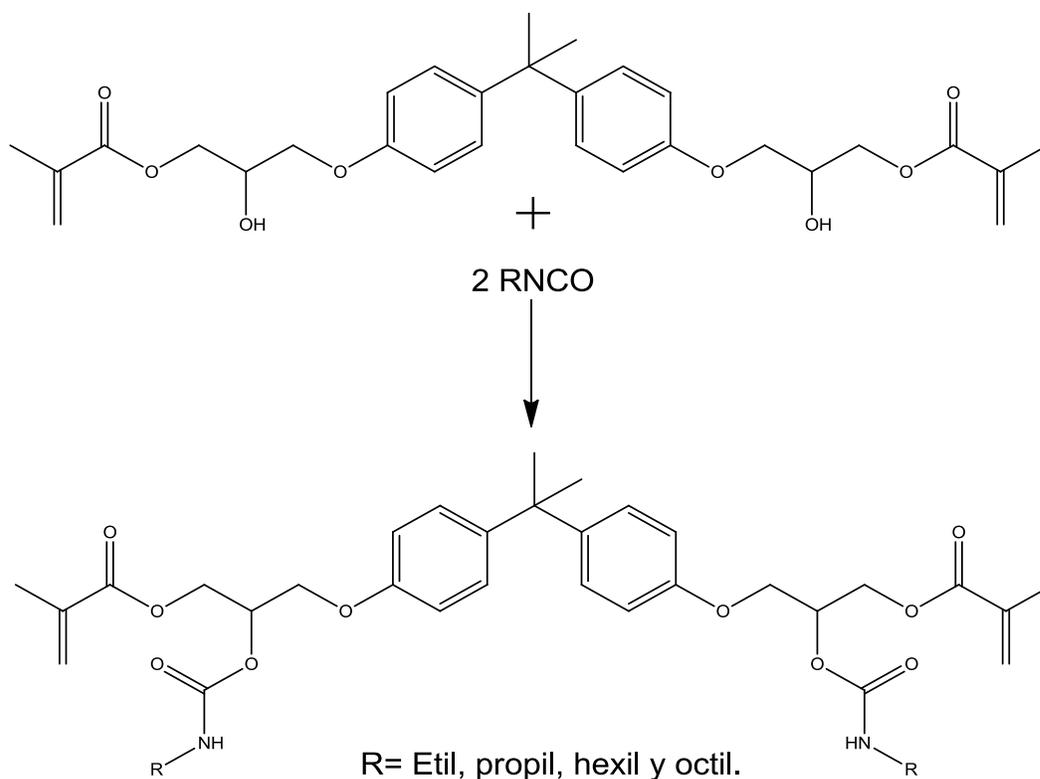


Figura 13. Estructura química de monómero uretano dimetacrílicos sintetizados a partir de la modificación del Bis-GMA.

En los últimos años, la investigación se ha enfocado a la modificación de la matriz orgánica. Como resultado de estas investigaciones se han desarrollado sistemas de monómeros avanzados, en los que se encuentran los sistemas antiencogimiento, sistemas hidrofóbicos, sistemas anticariogénicos y sistemas de alta resistencia o de alta conversión de dobles enlaces.[9, 37]

II.1.5 Resinas de baja contracción por polimerización

Como ya se ha mencionado en varias ocasiones la matriz orgánica tiende a encogerse debido a la polimerización. Recientemente, tanto los centros de investigación como los fabricantes, han hecho muchos intentos para reducir el encogimiento de la matriz orgánica. En 1970, los esfuerzos iniciales se enfocaron en obtener monómeros que pudieran expandirse durante la polimerización. Uno de

los primeros avances en este campo fue el uso de cristales líquidos capaces de polimerizar y formular una resina que potencialmente se contrae menos (Figura 14a). Otro intento fue el uso de derivados del vinil ciclopropano (Figura 14b), como un monómero de bajo encogimiento debido a la polimerización por apertura de anillos. [55–57].

En la Figura 14b se observa un monómero derivado del vinil ciclopropano, las características que presenta este monómero son que tiene menos contracción y su polimerización sigue un mecanismo de pasos o etapas a través de la apertura de anillos. Aunque presentaba mayor estabilidad frente a la humedad (menor sorción acuosa y solubilidad) y menor citotoxicidad, su reactividad era menor a la de los monómero metacrílicos. Otra alternativa para alcanzar menos o nula contracción fue lograda con el uso de resinas modificadas como los espiro ortocarbonatos (SOC), dioxiranos, y epóxidos. Se observan ejemplos de estos monómeros en la Figura 14c-e. El concepto de la polimerización de monómeros bicíclicos por apertura de anillos fue patentado, y la idea es generar la expansión suficiente para contrarrestar la contracción debida a la polimerización vía radicales libres.[55, 58]

También se ha reportado la síntesis de SOCs polimerizados con resinas epóxicas vía fotoiniciación catiónica. Estos compuestos alicíclicos, contienen cuatro anillos unidos a un espiro carbono central, y la expansión es alcanzada por medio de una polimerización por apertura de anillo (Figura 14f). Otro método involucra el uso de una resina polimerizable de forma catiónica, compuesta por dioxiranos y comonomeros con la capacidad de expandirse durante la polimerización (Figura 14g). [55, 59]

Erick y colaboradores presentaron otra propuesta de materiales con baja contracción por polimerización utilizando un mecanismo de apertura catiónica de anillos, principalmente combinando monómeros epóxicos con SOCs. En los años recientes, se diseñó un sistema con el objetivo de presentar una baja contracción, alta reactividad, buena biocompatibilidad y que sea capaz de soportar el ambiente bucal. Para alcanzar estos objetivos, se sintetizaron los siloranos, derivados de

II.1.6 Resinas hidrofóbicas

Sankarapadian y colaboradores [61], llevaron a cabo estudios de sorción acuosa, dureza, y determinación de la temperatura de transición vítrea de algunas moléculas análogas al Bis-GMA. Al agregar flúor al grupo metilo central, demostraron que se reduce la sorción acuosa a menos del 10%, y los polímeros fluorados fueron más estables en agua mostrando una muy leve disminución en la dureza. También se reporta un incremento a la flexibilidad relacionada a un grado de conversión de dobles enlaces más alto.

Otros monómeros dimetacrílicos fluorados basados en el Bis-GMA y el UDMA que presentan menos sorción acuosa fueron sintetizados por Stansbury y Antuccini. Las resinas obtenidas demostraron tener resistencia adecuada para aplicaciones como materiales para la restauración dental, en la Figura 15 se observa el esquema general de síntesis de los monómeros.[9, 61, 62]

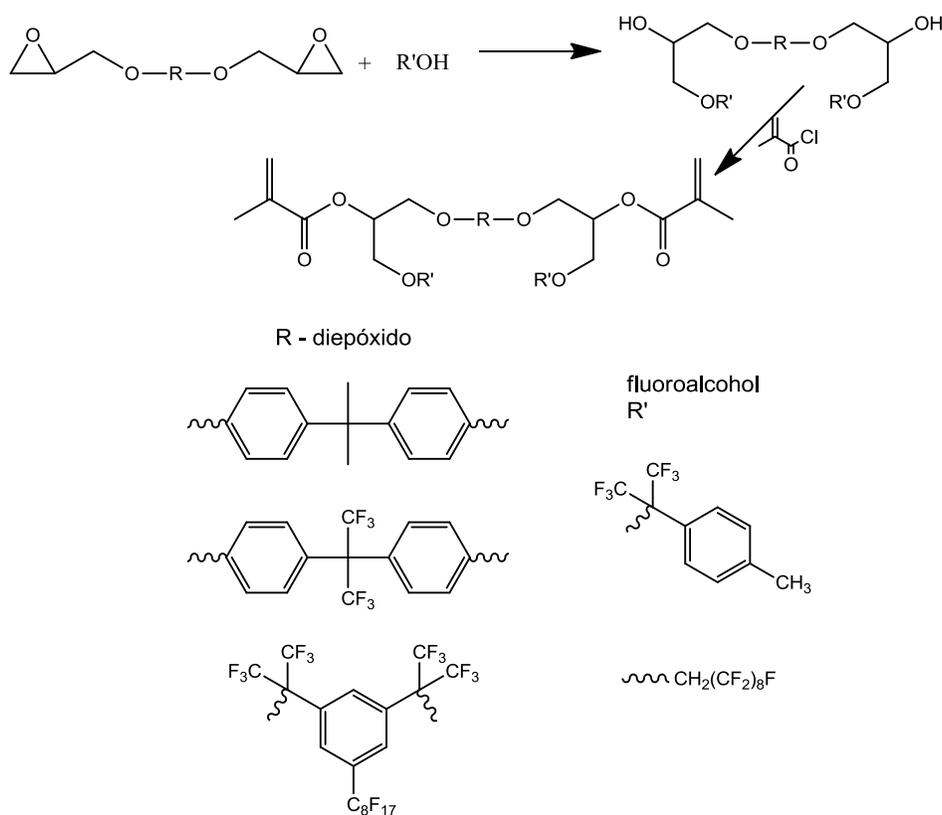


Figura 15. Monómeros fluorados para aplicación en resinas dentales.

II.1.7 Resinas con propiedades antibacterianas

La contracción debida a la reacción de polimerización, al formar espacios entre la resina compuesta y el diente, puede favorecer a la colonización de bacterias y posterior formación de caries, por lo tanto, otra idea para contrarrestar dichos efectos es la síntesis de monómeros con actividad anticariogénica. Un avance ha sido la prevención de la acumulación de placa alrededor y sobre la resina. Esto se logra con la incorporación de un agente antibacterial a la resina. El uso de diferentes compuestos de clorhexidina han sido agregados a monómeros experimentales, resultando en la presencia de actividad anticariogénica debido a la liberación de clorhexidina. Este tipo de resinas no han alcanzado la comercialización ya que presentan como desventaja bajas propiedades mecánicas.[9]

Imazato y colaboradores, sintetizaron un monómero que no libera ningún tipo de compuesto, y que también presenta actividad antibacterial. El monómero que presentó mejor resultado es el bromuro de 12-metacrilóiloxidodecílpiridina (MDPB). Este monómero es capaz de copolimerizar con el Bis-GMA y la resina compuesta que se obtiene presenta la propiedad de frenar el crecimiento superficial de la bacteria *Streptococcus mutans*, con la ventaja de que no desprende ningún compuesto hacia la cavidad bucal. Las propiedades mecánicas parecen no verse afectadas con la incorporación del MDPB en la formulación.[63–65]

II.1.8 Resinas de alta resistencia o de alta conversión

En las resinas a base de monómeros metacrílicos, una gran cantidad de dobles enlaces quedan sin reaccionar atrapados dentro de la red polimérica. Debido a que dichos enlaces perjudican las propiedades mecánicas, físicas y químicas del polímero, se han desarrollado nuevos sistemas monoméricos que presentan una mejor conversión de dobles enlaces.[9]

Como tal, aumentar el grado de conversión de dobles enlaces no es el objetivo final ya que, por ejemplo, si aumentamos la cantidad de TEGDMA en una

resina Bis-GMA/TEGDMA, ésta presentará mayor grado de conversión, dejando a la dureza sin cambios, pero haciendo el material muy frágil y fácil de fracturar. También, el grado de conversión de los monómeros dimetacrílicos puede ser mayor si la distancia entre ellos es muy grande. Aunque si el monómero no presenta zonas rígidas, las propiedades mecánicas serán pobres.

En un intento de desarrollar una resina compuesta con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia al desgaste, Peutzfeld y colaboradores propusieron que el grado de entrecruzamiento del polímero puede verse aumentado con la adición de anhídrido carboxílico a la mezcla monomérica. Realizaron pruebas mezclando los monómeros UDMA y HEMA, comparadas con las resinas control (Bis-GMA/TEGDMA) las probetas experimentales con anhídrido mostraron 20% más resistencia y rigidez. [66]

OBJETIVOS

General

- Sintetizar y evaluar tres monómeros multifuncionales para su potencial aplicación en la formulación de resinas de restauración dental directa.

Específicos

- Sintetizar el monómero 3,5-bis(((aliloxi)carbonil)oxi)benzoato de alilo (3ALIL).
- Sintetizar el monómero 5-((aliloxi)carbonil)-1,3-fenilen diacrilato (2ACRIL).
- Sintetizar el monómero 5-((aliloxi)carbonil)-1,3-fenilen bis(2-metilacrilato) (2META).
- Caracterizar los monómeros por RMN¹H, RMN¹³C, RMN de dos dimensiones y FTIR.
- Formular resinas compuestas con los tres monómeros.
- Evaluar mecánicamente las resinas compuestas para obtener la resistencia flexural y el módulo elástico.
- Evaluar el grado de conversión de las resinas.
- Evaluar la contracción por polimerización de las resinas.
- Evaluar la sorción acuosa y solubilidad de las resinas.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Equipo

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se realizaron en un espectrómetro de resonancia magnética multinuclear Varian Mercury de 400 MHz, utilizando como disolventes cloroformo (CDCl_3) o acetona ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. 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: señal simple, d: señal doble, t: señal triple, dt: doble de triples, dc, doble de cuádruples, ddt, doble de doble de triples.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer modelo Frontier, usando el método de reflectancia totalmente atenuada (ATR).

Las fotopolimerizaciones 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 .

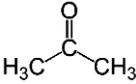
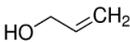
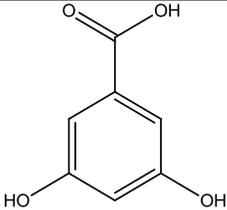
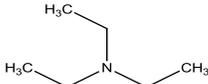
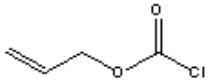
Las dimensiones de las probetas fueron medidas utilizando un calibrador digital Mitutoyo (Mod. CD-6C Mitutoyo corp. Japan).

El ensayo de flexión de 3 puntos fue realizado en una máquina universal de pruebas mecánicas (Instron modelo 4465 Mas USA).

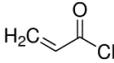
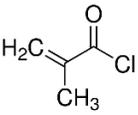
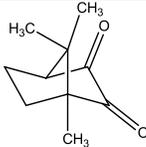
III.2 Reactivos y disolventes

En la Tabla 1 se muestra los disolventes y reactivos ocupados para la síntesis. Los disolventes se purificaron y secaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura.[67, 68] La trietilamina fue destilada y secada sobre KOH bajo atmósfera inerte, antes de su uso. El alilcloroformiato fue purificado por destilación antes de su uso. El cloruro de acrililo y el cloruro de metacrililo fueron tomados directamente del envase.

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

Nombre	Marca	PM (g/mol)	ρ (g/mL)	Tb (°C)	Estructura molecular
Acetona	ALVI	58.08	0.791	56.0	
Diclorometano	ALVI	84.93	1.33	39.0	
Ciclohexano	ALVI	84.16	0.779	80.0	
Alcohol alílico	Aldrich	58.08	0.854	96-98	
Ácido 3,5 (dihidroxi) benzoico	Aldrich	154.12			
Trietilamina	Aldrich	101.19	0.726	88.8	
Alilcloroformiato	Aldrich	120.53	1.134	110.0	

Continuación de Tabla 1

Cloruro de acrilato	Aldrich	90.51	1.114	72-76	
Cloruro de metacrilato	Aldrich	104.53	1.07	95-96	
Canforquinona (CQ)	Aldrich	166.22			
Bisfenol glicidil metacrilato (BisGMA)	Aldrich	512.59	1.161	Figura 3	
Trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA)	Aldrich	286.32	1.092	Figura 3	

III.3 Síntesis de los monómeros

La síntesis de los monómeros se llevó a cabo en dos pasos, primero fue necesario sintetizar el compuesto alil-3,5-dihidroxi benzoato (35DHBzA) y posteriormente con una reacción de sustitución nucleofílica acílica se sintetizaron los tres monómeros:

- 3,5-bis(((aliloxi)carbonil)oxi)benzoato de alilo (3ALIL)
- 5-((aliloxi)carbonil)-1,3-fenilen diacrilato (2ACRIL)
- 5-((aliloxi)carbonil)-1,3-fenilen bis(2-metilacrilato) (2METACRIL)

III.3.1 Síntesis del compuesto precursor 3,5-dihidroxi benzoato de alilo (35DHBA)

El compuesto 35DHBzA se sintetizó a partir de la reacción de esterificación entre el alcohol alílico y el ácido 3,5-dihidroxi benzoico.

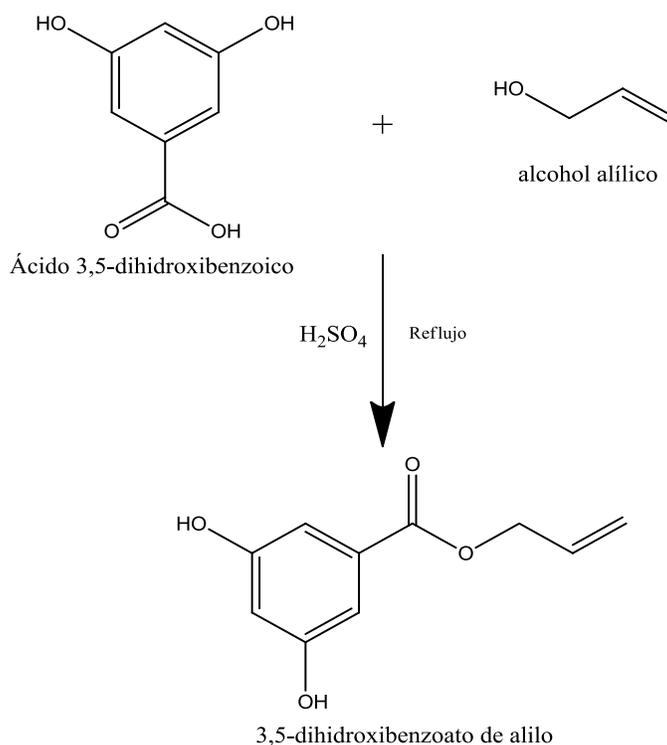


Figura 16. Esquema de reacción para la obtención del precursor, el compuesto 3,5-dihidroxi benzoato de alilo.

En un matraz de dos bocas se colocaron 55 mL (1.1 mol) de alcohol alílico destilado, un agitador magnético y 10 g (0.0648 mol) de ácido 3,5-dihidroxibenzoico. Una vez disuelto el ácido 3,5-dihidroxibenzoico, se colocó en baño de hielo durante 15 minutos y posteriormente se agregaron 0.36 g de H₂SO₄ al 98% como catalizador. La reacción se mantuvo 6 horas a reflujo, posteriormente la mezcla de reacción se colocó en baño de hielo se añadió 0.5 g más de H₂SO₄, la mezcla de reacción se dejó 15 min en agitación y posteriormente se elevó la temperatura a reflujo por un periodo de 18 horas. Al término de la reacción el exceso de alcohol alílico fue destilado, obteniendo un líquido viscoso marrón el cual fue diluido en 35 mL de acetato de etilo, posteriormente se le hicieron 3 extracciones, cada una con 30 mL de agua destilada para eliminar los restos de alcohol alílico. La fase orgánica fue secada sobre sulfato de sodio anhidro y posteriormente se evaporó el solvente. El producto fue purificado por cromatografía de columna usando sílica como fase estacionaria y una mezcla de diclorometano/acetona 8:2. Después de la purificación se obtuvo un líquido color amarillo (11.9 g) que corresponde a un rendimiento del 95%.

Rendimiento: 11.9 g (95%). Líquido. **FTIR/ATR (cm⁻¹):** 3358 (OH), 1693 (C=O) 1648 (C=C), 1599 (C=C Ar), 1231 (-C-O). **RMN ¹H** (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 8.66 (2H, s, -OH), 7.03 (2H, d, J=2.3 Hz, H5), 6.59 (1H, t, J=2.3 Hz, H6), 6.05 (1H, ddt, J=17.2, 10.5 y 5.4 Hz, H3), 5.39 (1H, dc, J=17.2 y 1.6 Hz, H2), 5.25 (1H, dc, J= 10.5 y 1.6 Hz, H1), 4.76 (2H, dt, J=5.4 y 1.6 Hz, H4). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165.5 (C=O), 158 (C-OH aromático), 133 (CH₂C=CH₂), 132 (C-COOCH₂-), 117 (CH₂CH=C₂), 108 (aromático), 107 (aromático), 64.93 (CH₂CH=CH₂).

III.3.2 Síntesis de los monómeros 3ALIL, 2ACRIL, 2META

En la Figura 17 se muestra el esquema general de reacción para la síntesis de los 3 monómeros reportados en este trabajo. El monómero 3ALIL se sintetizó a partir de una reacción entre el compuesto 35DHBZA y el alilcloroformiato. El segundo monómero el 2ACRIL, a partir del compuesto 35DHBZA y el cloruro de

acrililo y el tercer monómero 2META, una reacción a partir del compuesto 35DHBzA y el cloruro de metacrililo.

Para las tres síntesis se llevó a cabo el siguiente procedimiento, en un matraz de 3 bocas de 100 mL provisto con un agitador magnético, se colocaron 2 g (1.02×10^{-2} mol) del compuesto 35DHBzA y se vertieron 40 mL de acetona destilada como disolvente. Una vez disuelto el compuesto 35DHBzA, se colocó el matraz en hielo por 15 minutos, posteriormente, se adicionó simultáneamente y mediante goteo lento el cloruro ácido para cada monómero y trietilamina en una estequiometría de 2.2 moles por cada mol del compuesto 35DHBzA. En la Tabla 2 se observa un resumen de las cantidades utilizados en cada una de las síntesis.

Tabla 2. Cantidades utilizadas para la síntesis de los monómeros.

	3ALIL	2ACRIL	2META
35DHBzA	2 g	2g	2g
Cloruro ácido	2.4 mL	1.84 mL	2.21 mL
Trietilamina	3.15 mL	3.15 mL	3.15 mL

Las tres reacciones se mantuvieron 24 horas en agitación, las reacciones del monómero 2 y 3 se cubrieron de la luz durante todo el tiempo de reacción. En las 3 reacciones se formó un precipitado blanco, al momento de adicionar el cloruro ácido y la trietilamina. Después de las 24 horas, se detuvo la agitación y se filtró el medio de reacción para separar el precipitado blanco que se formó. La acetona fue evaporada en un rotavapor y en las tres reacciones se obtuvo un líquido amarillo 3.67 g para el monómero 3ALIL, 3.07 g del monómero 2ACRIL y finalmente 3.29 g para el monómero 2META. Posteriormente el líquido amarillo fue diluyó en 20 mL de cloruro de metileno y se le realizaron 3 extracciones con 20 mL de agua destilada, al término de la última extracción, la fase orgánica fue colocada con sulfato de sodio anhidro. Posteriormente se filtró la mezcla para separar el sulfato. Finalmente, el cloruro de metileno fue evaporado a baja temperatura, para prevenir reacciones de polimerización, obteniendo un líquido amarillo.

La purificación de los monómeros se llevó a cabo en una columna de sílica como fase estacionaria y una mezcla de cloruro de metileno y hexano (8:2) como fase móvil. Una vez purificados los monómeros fueron secados en un rotavapor y posteriormente caracterizados.

3ALIL:

FTIR/ATR (cm⁻¹): 1760 (νC=O), 1725 (νC=O), 1650 (νC=C) 1599 (νC=C aromático), 1214 (ν-C-O-). **RMN¹H** (400MHz, CDCl₃): 7.79 (2H, d, *J*=2.3 Hz, H5); 7.33 (1H, t, *J*= 2.3 Hz, H6), 6.01 (1H, ddt, *J*=17.2 Hz, 10.4, 5.7, Hz, H3); 5.99 (2H, ddt, *J*= 17.5, 10.4, 5.9 Hz, H9); 5.44 (2H, dc, *J*= 17.5, 1.4 Hz, H7); 5.4 (1H, dc, *J*= 17.2, 1.4 Hz, H2); 5.35 (2H, dc, *J*= 10.4, 1.4 Hz, H8); 5.30 (1H, dc, *J*= 10.4, 1.4 Hz, H1); 4.82 (2H, dt, *J*=5.7, 1.4 Hz, H4) 4.75 (4H, dt, *J*=5.8 y 1.2 Hz, H10). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164.21 (C=O), 152.72 (C=O), 151.29 (aromático), 132.44 (aromático), 131.68 (CH₂CH=CH₂ éster), 130.74 (CH₂CH=CH₂ carbonato), 119.99 (aromático), 119.92 (CH₂CH=CH₂), 119.06 (aromático), 118.84 (CH₂CH=CH₂), 69.53 (CH₂CH=CH₂ carbonato), 66.16 (CH₂CH=CH₂ éster).

2ACRIL:

FTIR/ATR (cm⁻¹): 1745 (νC=O), 1723 (νC=O), 1630 (νC=C), 1594 (νC=C aromático), 1215 (ν-C-O-). **RMN¹H (400MHz, CDCl₃):** 7.79 (2H, d, *J*=2.3 Hz, H5); 7.33 (1H, t, *J*=2.3 Hz, H6); 6.01 (1H, ddt, *J*=17.2, 10.4 y 5.7 Hz, H3); 5.99 (2H, ddt, *J*=17.5, 10.4 y 5.9 Hz, H9); 5.44 (2H, dc, *J*=17.5 y 1.4 Hz, H7); 5.40 (1H, dc, *J*=17.2 y 1.4 Hz, H2); 5.35 (2H, dc, *J*=10.4 y 1.4 Hz, H8); 5.30 (1H, dc, *J*=10.4 y 1.4 Hz, H1); 4.52 (2H, dt, *J*=5.7 y 1.4 Hz, H4); 4.75 (4H, dt, *J*=5.9 y 1.4 Hz, H10) **RMN¹³C (100Mhz, CDCl₃):** 164.44 (C=O), 163.80 (C=O), 150.96 (aromático), 133.44 (CH₂=CH), 132.28 (CH₂CH=CH₂), 131.76 (aromático), 127.30 (CH₂=CH), 120.32 (aromático), 120.15 (aromático), 118.77 (CH₂CH=CH₂), 66.07 (CH₂CH=CH₂).

3META:

FTIR/ATR (cm⁻¹): 1740 (νC=O), 1723 (νC=O), 1638 (νC=C), 1594 (νC=C aromático), 1220 (νC-O-). **RMN¹H (400MHz, CDCl₃):** 7.71 (2H, d, *J*=2.2 Hz, H5); 7.22 (1H, t, *J*=2.2 Hz, H6); 6.35 (2H, q, *J*=1 Hz, H7); 6.01 (1H, ddt, *J*= 17.2, 10.4 y 5.8 Hz, H3); 5.78 (2H, q, *J*=1.4 Hz, H8); 5.36 (1H, dc, *J*=17.2 y 1.4 Hz, H2); 5.28 (1H, dc, *J*=10.4 y 1.4 Hz, H1); 4.81 (2H, dt, *J*=5.8 y 1.4, H4); 2.05 (6H, dd, *J*=1.4 y 1 Hz, -CH₃)

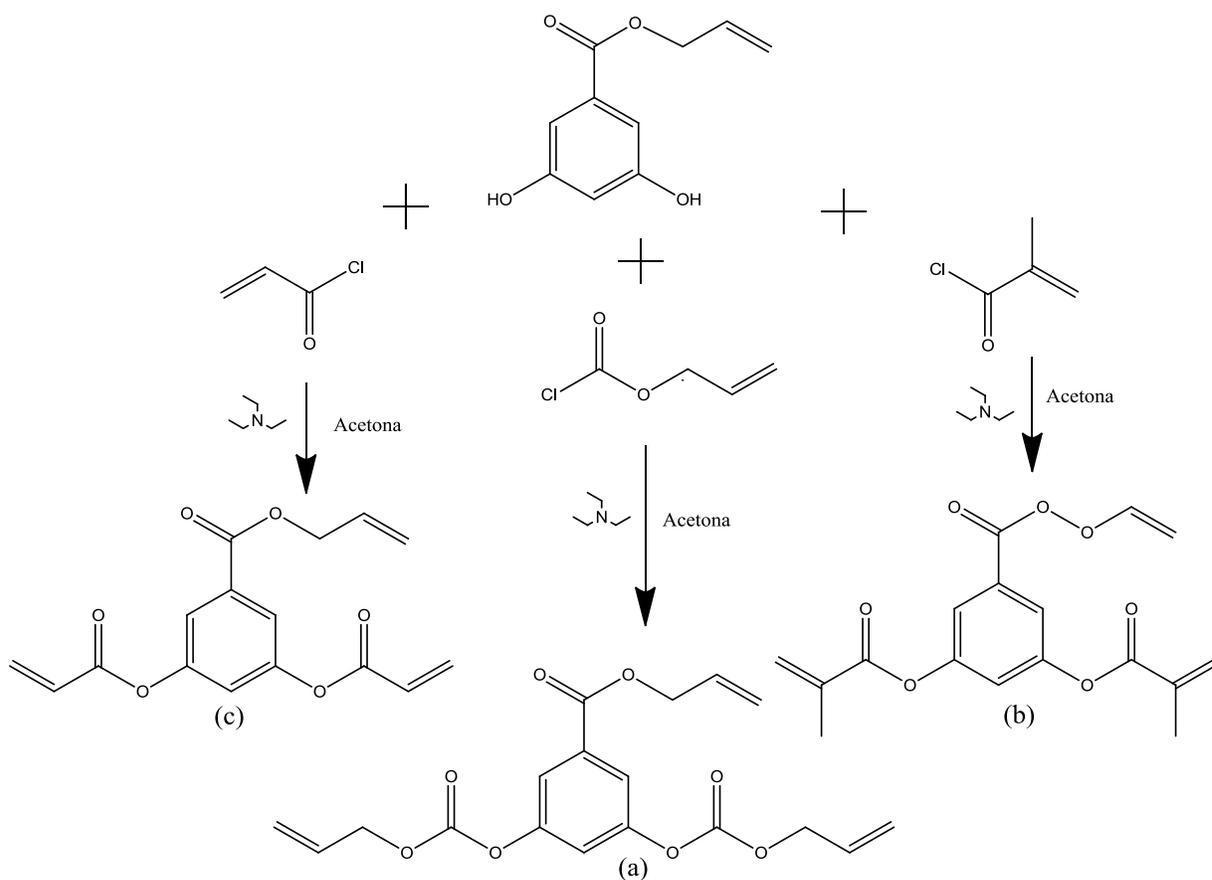


Figura 17. Esquema de reacción para la síntesis de los monómeros 3ALIL(a), 2META(b) y 2ACRIL(c).

III.4 Silanización del relleno inorgánico

El óxido de silicio fue silanizado de acuerdo a un procedimiento descrito previamente en la literatura.[25]

En un matraz de bola de una boca fueron pesados 20 g de óxido de silicio, posteriormente se agregaron 100 mL de ciclohexano, 0.4 g de n-propilamina y 2 g de 3-(trimetoxisililpropilmetacrilato). La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 30 minutos y a 60 °C por una hora. Después, la mezcla de reacción fue llevada a un rotavapor para la evaporación del solvente a una temperatura de 65 °C durante 15 minutos y una hora a una temperatura de 90 °C. Finalmente, el óxido de silicio silanizado fue secado en una estufa de vacío por 18 horas a una temperatura de 80 °C.

III.5 Preparación de los materiales compuestos

En un vidrio de reloj se colocó el relleno silanizado junto con la matriz orgánica, la cual consistió en una mezcla de monómeros, en este caso se utilizó BisGMA y cada uno de los tres monómeros sintetizados, en una proporción 7:3 en peso respectivamente. El sistema iniciador/acelerador utilizado fue el par CQ/E4DMAB, en una concentración de 2 y 4% en peso. El material fue mezclado manualmente hasta obtener una pasta moldeable y homogénea. Se realizó un grupo control con la preparación del material compuesto utilizando los monómeros BisGMA y TEGDMA en las mismas condiciones. Todos los materiales preparados se mantuvieron en oscuridad hasta su reacción de polimerización.

III.6 Valoración de propiedades

III.6.1 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 (Materiales de uso odontológico de base polimérica para la cementación y restauración), mientras que el módulo de flexión se evaluó de acuerdo a lo establecido en la especificación no. 27 ANSI/ADA.

Con el material compuesto fotopolimerizable de cada monómero previamente formulado, se prepararon probetas de 25 x 2 x 2 mm en un conformador de acero inoxidable, colocando en la parte inferior y superior del material fotopolimerizable una tira de celuloide y un portaobjetos de vidrio. Las probetas fueron irradiadas 10 segundos, con una intensidad de 460 mW/mm², tres veces por cada lado para dar un tiempo total de 60 segundos. La polimerización se inició en el centro de la probeta y alternadamente a cada lado. Después de sacar la probeta del conformador, los excedentes se retiraron con papel abrasivo grano 600 y 1200. Posteriormente, 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.

Para el ensayo de flexión de tres puntos, las probetas fueron colocadas en una Máquina Universal de pruebas mecánicas sobre dos soportes cilíndricos de 2 mm de diámetro, paralelos entre sí y a una distancia entre sus centros de 20 mm, como se muestra en la Figura 18. La prueba mecánica se realizó utilizando una celda de carga de 1 kN, con una velocidad del cabezal de 1 mm por minuto. Para la captura de los datos se utilizó el programa Series IX.



Figura 18. Ensayo de flexión de tres puntos.

La resistencia flexural fue calculada mediante la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \dots\dots\dots(1)$$

Donde:

σ = Resistencia flexural [MPa]

F = Fuerza al momento de la fractura [N]

l = distancia entre los soportes [mm]

b = ancho de la probeta [mm]

h = altura de la probeta [mm]

El módulo de flexión fue calculado con la siguiente fórmula:

$$E = \frac{F_1 l^3}{4bh^3 d} \dots\dots\dots(2)$$

Donde:

E = Módulo de flexión (MPa)

F_1 = Fuerza registrada donde la deformación deja de ser directamente proporcional a la fuerza registrada en el gráfico (N)

l = Distancia entre los dos soportes

b = Ancho de la probeta (mm)

h = Altura de la probeta (mm)

d = Flexión de la probeta (mm)

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

III.6.2 Valoración del grado de conversión

El estudio se llevó cabo siguiendo el método de la literatura [69]. Para medir el grado de conversión de dobles enlaces se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer modelo Frontier. Sobre la ventana de celda de diamante del equipo se colocó una pequeña muestra de resina compuesta, posteriormente se colocó una lámina de celuloide y un portaobjetos para reducir la inhibición de la polimerización por el oxígeno del aire. Antes de la reacción de polimerización se tomó un espectro el cual fue guardado en el equipo y posteriormente la muestra fue polimerizada con la lámpara de luz led. El tiempo de radiación fue de 10 segundos. Al término de la reacción de polimerización (10 segundos), se procedió a tomar otro espectro. El experimento se repitió 3 veces para cada uno de los nuevos monómeros, así como para la resina control.

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

En cada uno de los espectros obtenido se determinó la altura de la banda de absorción (% de absorbancia) del enlace $\nu_{C=C}$ alifático en 1638 cm^{-1} , y la altura (% de absorbancia) de la banda de absorción del enlace $\nu_{C=C}$ aromático ubicado en 1609 cm^{-1} , ésta última señal fue usada como referencia interna, debido

a que durante la reacción de polimerización no cambia su concentración y por lo tanto la absorbancia es igual antes y después de la reacción de polimerización. El porcentaje de conversión del monómero se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Grado de conversión (\%)} = 100 \left[1 - \frac{\left(\frac{A_{1638}}{A_{1609}}\right)_{\text{polímero}}}{\left(\frac{A_{1638}}{A_{1609}}\right)_{\text{monómero}}} \right] \dots\dots\dots(3)$$

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

III.6.3 Valoración de la contracción

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

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

$$\rho = \frac{m_{agua}}{m_{aire} - m_{agua}} (\rho_{agua} - \rho_{aire}) + \rho_{aire} \dots\dots\dots(4)$$

Donde:

- ρ es la densidad del material
- m_{agua} es el peso en gramos de la muestra en agua
- m_{aire} es el peso en gramos de la muestra en aire
- ρ_{agua} es la densidad del agua a la temperatura de la medición (tabla)
- ρ_{aire} es la densidad del aire (0.0012g/cm)

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

$$\Delta V = \left(\frac{1}{\rho_{15\ min}} - \frac{1}{\rho_{sp}} \right) \frac{1}{\rho_{sp}} 100\% \dots\dots\dots(5)$$

Donde:

- ΔV es el porcentaje de cambio del volumen (contracción)
- $\rho_{15\ min}$ es la densidad de las muestras polimerizadas
- ρ_{sp} es la densidad de las muestras sin polimerizar

III.6.4 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad

La sorción acuosa y solubilidad de los materiales compuestos elaborados fueron evaluadas con base a lo establecido en el punto 7.12 de la Norma Internacional ISO-4049 Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials. Siguiendo el mismo procedimiento descrito para la elaboración de las probetas utilizadas en las pruebas flexurales, se prepararon formulaciones para ser polimerizadas en un conformador de acero inoxidable con 15 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Una vez polimerizadas, las probetas fueron puestas en un soporte vertical separadas unas de otras dentro de un desecador para eliminar la humedad. Fueron pesadas y monitoreadas diariamente hasta que su masa fuera

constante (± 0.01), esta masa fue registrada como m_1 . Después de obtener la masa, se midió el espesor y el diámetro de las probetas para obtener el volumen de cada una de ellas (V). Posteriormente, todas las probetas fueron sumergidas en agua destilada a $37\text{ }^\circ\text{C}$ por una semana. Concluida la semana, las probetas fueron retiradas del agua, se pesaron y la masa obtenida se registró como m_2 . Para finalizar el proceso, las probetas fueron nuevamente introducidas en un desecador para lograr la eliminación del agua y se pesaron diariamente hasta que su masa se mantuviera constante. Esta masa se registró como m_3 .

La sorción acuosa fue calculada con la siguiente ecuación:

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V} \dots\dots\dots(6)$$

Donde:

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

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

m_3 = masa del espécimen reacondicionado en microgramos

V = volumen del espécimen en mm^3

La solubilidad en agua se midió empleando la siguiente ecuación:

$$W_{si} = \frac{m_1 - m_3}{V} \dots\dots\dots(7)$$

Donde:

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

m_1 = masa del espécimen en microgramos previo a la inmersión

m_2 = masa del espécimen reacondicionado en microgramos

V = volumen del espécimen en mm^3

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados serán abordados conforme al desarrollo de la parte experimental. En primer lugar, se abordarán los resultados de la síntesis del precursor y de los monómeros, posteriormente la formulación de las resinas y finalmente, la evaluación de sus propiedades.

IV.1 Síntesis del 3,5-dihidroxibenzoato de alilo 35DHBzA

IV.1.1 Caracterización del 3,5-dihidroxibenzoato de alilo

El producto 35DHBzA se sintetizó sin el uso de disolventes con un rendimiento del 95%, su estado físico es líquido a condiciones ambientales de color café traslúcido. Es miscible en acetona, etanol, metanol, acetato de etilo, diclorometano, cloroformo e inmiscible en agua, hexano, ciclohexano, entre otros.

Análisis por espectroscopía IR

En la Figura 19, se muestra el espectro de FT-IR del compuesto 35DHBzA. El espectro obtenido, confirma su obtención debido a la presencia de bandas de absorción características de los grupos funcionales contenidos en su estructura. Las bandas de absorción que dan evidencia de la formación de 35DHBzA son las del grupo éster y al grupo alílico. Las bandas de absorción asociadas al grupo éster están localizadas en 1693 y 1231 cm^{-1} debidas a la elongación del enlace $\nu\text{C}=\text{O}$ y a la elongación del enlace $\nu\text{C}-\text{O}$, respectivamente. Las bandas del grupo alílico asignadas fueron cinco; una en 1648 cm^{-1} asociada al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{C}=\text{C}$, la segunda en 2934 cm^{-1} fue asignada al modo de vibración elongación asimétrico del enlace C-H saturado, la tercera banda en 3092 cm^{-1} debida al modo de vibración elongación simétrico del $\nu\text{C}-\text{H}$ insaturado y por último las señales en 985 y 926 cm^{-1} asociadas al modo de vibración simétrica $\delta\text{C}-\text{H}$, fuera del plano del alqueno. Además, se conservan las bandas en 1599 cm^{-1}

del enlace $\nu\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático y la banda de absorción en 3358 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de elongación $\nu\text{O}-\text{H}$ de los grupos hidroxilo.

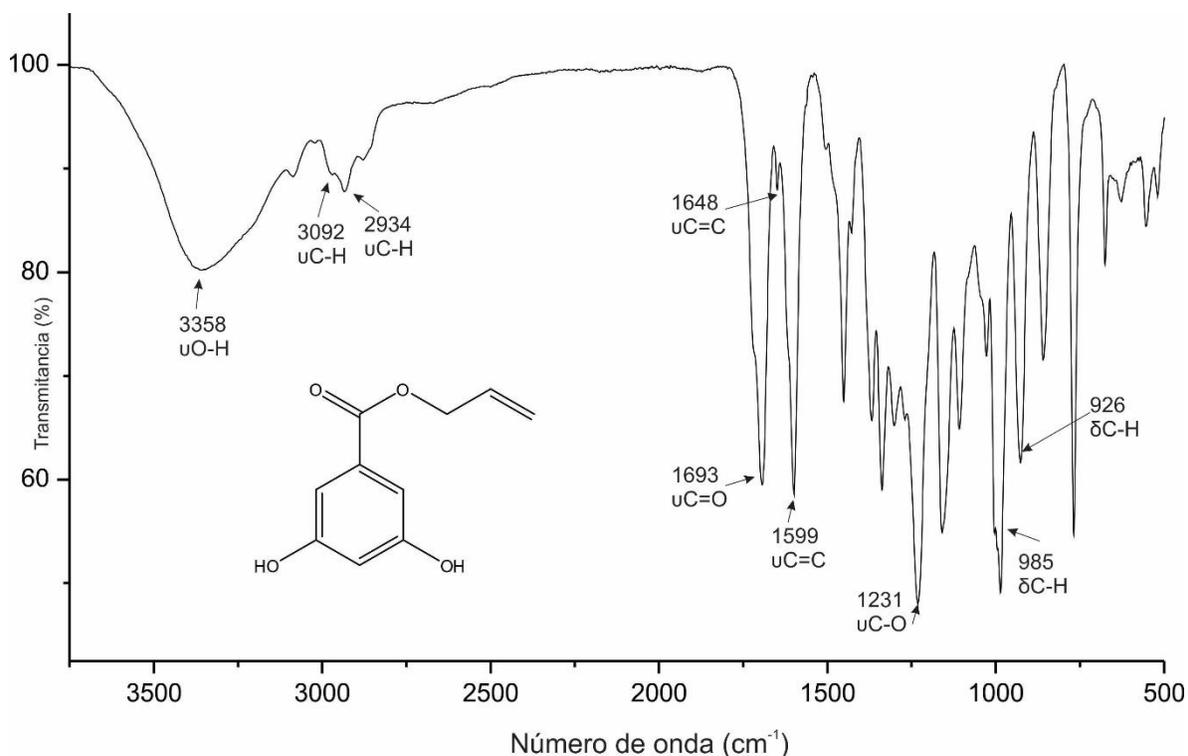


Figura 19. Espectro FTIR del compuesto 35DHBzA.

Análisis por RMN ^1H y ^{13}C del 35DHBzA

Otra evidencia de la formación del compuesto intermediario es su espectro de RMN ^1H , que se muestra en la Figura 20. En el espectro se observan 7 señales localizadas en el rango de 9 a 4.5 ppm y que integran para un total 10 protones. La primera señal ancha a frecuencias altas corresponde a los dos protones de los grupos hidroxilo. La señal doble en 7.03 ppm que integra para 2 protones H5 y la señal triple en 6.59 ppm que integra para 1 protón H6 y corresponden a los protones aromáticos. La señal doble de doble de triples en 6.05 ppm corresponde al hidrógeno del grupo metino del grupo alílico (H3). Las señales dobles de cuádruples en 5.39 y 5.25 ppm corresponden a los dos protones del metileno insaturado (H2 y H1). De acuerdo a los valores de las constantes de acoplamiento, se deduce que las señales pertenecen al protón terminal en posición *trans* ($J=$

17.2 Hz) respecto a H3, y al protón en posición *cis* ($J = 10.5$ Hz) respecto a H3. Es importante mencionar que, para H1 y H2 la multiplicidad esperada sería una señal doble de triples. Sin embargo, debido a que las constantes de acoplamiento para H_{geminal} y $H_{\text{alílico}}$ tienen valores similares ($J_{\text{gem}} = 1.6$ Hz, $J_{\text{alílica}} = 1.5$ Hz) presentan interacción por coincidencia, y por lo tanto una multiplicidad doble de cuádruples. Finalmente, en 4.76 ppm se encuentra una señal doble de triples ($J = 5.4$ Hz) que integra para un total de dos protones y corresponden al metileno saturado del grupo alílico (H4).

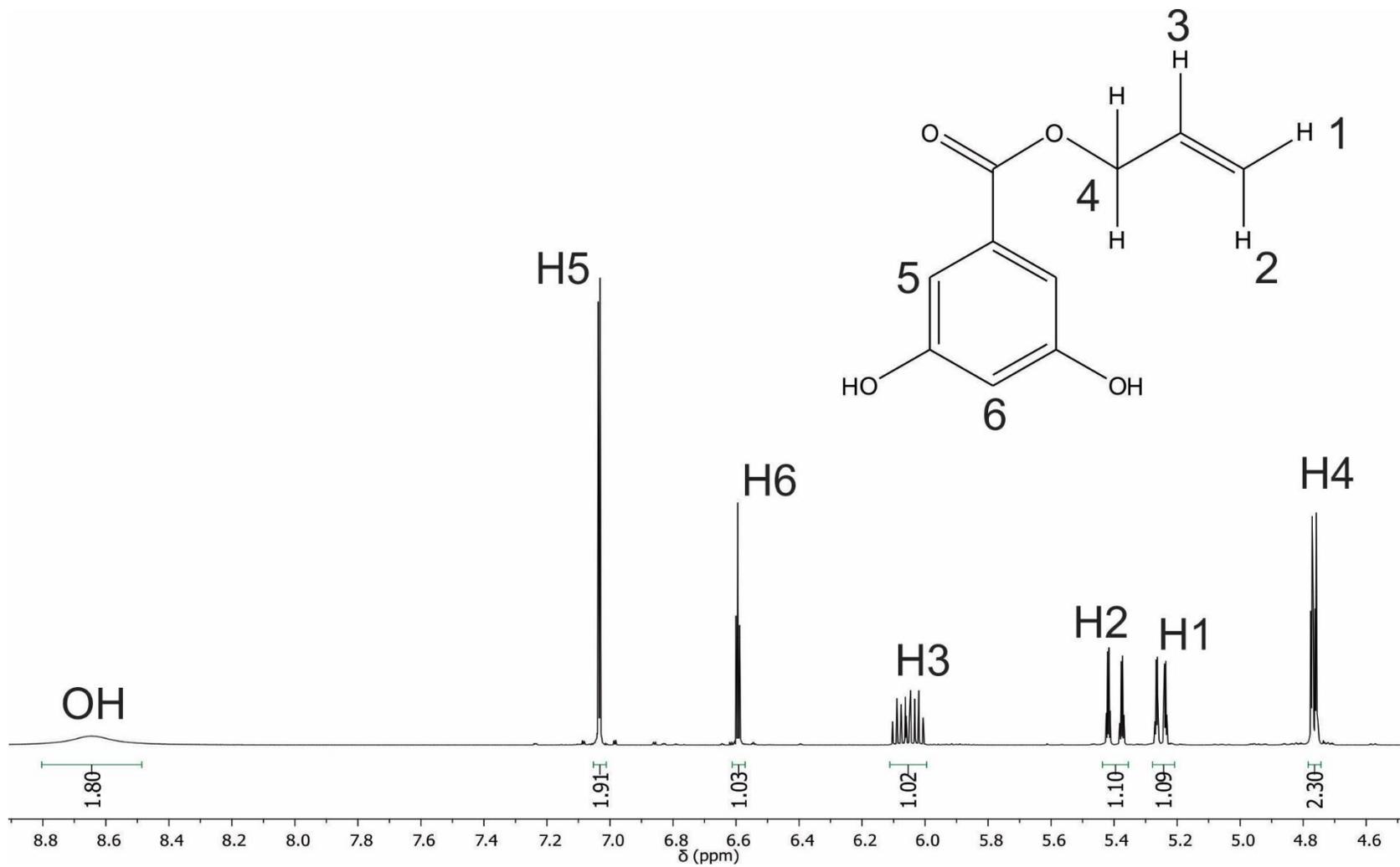


Figura 20. Espectro de RMN^1H del compuesto 35DHBzA, 400 MHz, Acetona- d_6 .

El espectro de ^{13}C de la Figura 21, muestra un total de 8 señales que corresponden a los tipos de carbono que se encuentran en la molécula del 35DHBzA. Las principales señales que demuestran la obtención del compuesto son las correspondientes a los carbonos del grupo aliléster. La señal en 165.5 ppm corresponde al carbono del carbonilo, las señales en 132.15, 117.06 y 64.93 ppm pertenecen a los carbonos del grupo alílico. Finalmente, se conservan las señales que corresponden a los carbonos del anillo aromático, ubicadas en 158.6, 132.77, 107.74 y 107.14 ppm.

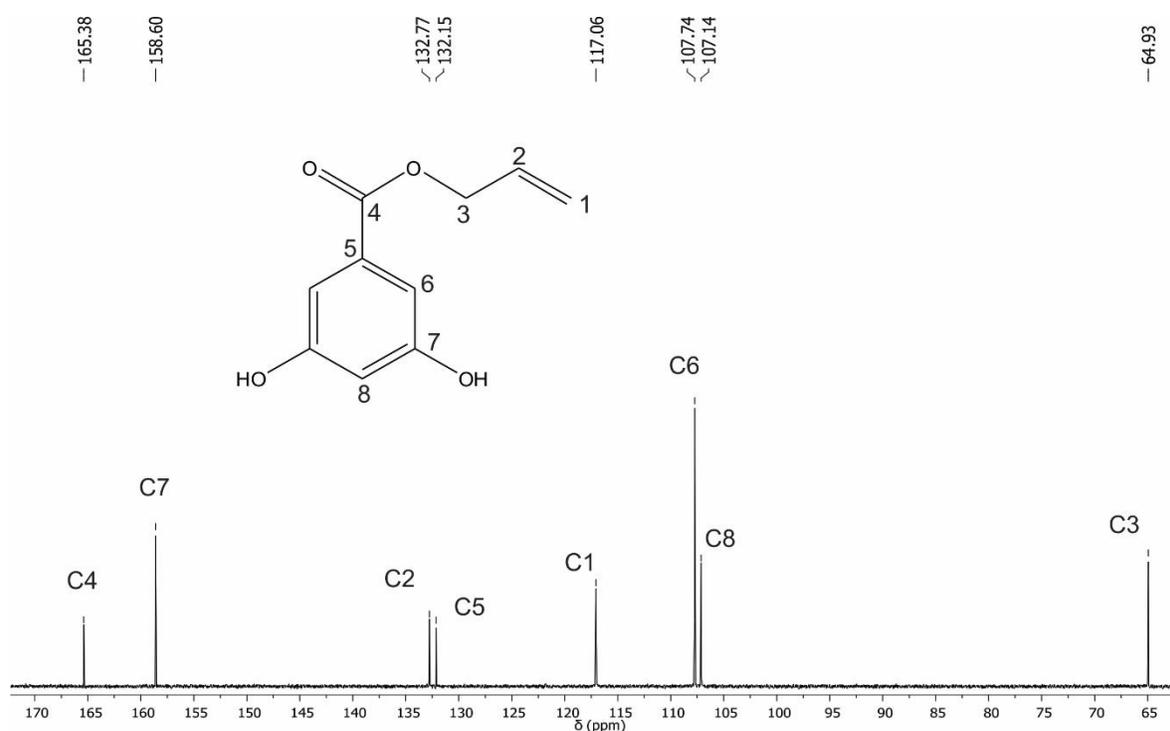


Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 35DHBzA, 100MHz Acetona- d_6 .

IV.2 Caracterización de los monómeros

Los 3 monómeros 3ALIL, 2ACRIL y 2META fueron sintetizados a temperatura ambiente, todos son líquidos a condiciones ambientales. Son inmiscibles en hexano, ciclohexano y agua y son miscibles en acetona, etanol, metanol, cloroformo y diclorometano. Además, también son miscibles en

monómeros comerciales como el TEGDMA, Bis-GMA y MMA lo que los hace monómeros potencialmente útiles en la formulación de resinas con aplicaciones en restauración dental. De los 3 monómeros, 2 de ellos (2ACRIL Y 2META) son capaces de homopolimerizar usando luz visible con el sistema CQ/EDB. El monómero 3ALIL no es capaz de homopolimerizar usando luz visible y el sistema CQ/EDB debido a su alta estabilidad. Se ha reportado que para homopolimerizar este tipo de monómeros se necesita de una radiación de alta energía como la radiación gamma o la UV. La estabilidad del doble enlace alílico, se debe a la resonancia que se genera en el radical alílico, ocasionado su autoinhibición y baja reactividad. [21, 70]

Para la caracterización de los tres monómeros 3ALIL, 2ACRIL Y 2META, se utilizaron las técnicas espectroscópicas de FTIR, RMN- ^1H y ^{13}C . La asignación de las señales de los espectros de ^1H y ^{13}C se realizó con ayuda de RMN-2D (COSY, HSQC, HMBC). Los espectros se discuten a continuación.

IV.2.1 Caracterización del monómero 3ALIL

Análisis por espectroscopía IR

Las evidencias de la obtención del monómero 3ALIL por FTIR son las siguientes; la ausencia de la banda de absorción en el número de onda de 3358 cm^{-1} correspondiente a la vibración de elongación de los grupos hidroxilo del compuesto 35DHBzA. Debido a que la reacción de sustitución nucleofílica acíclica es llevada a cabo por la adición del nucleófilo (en este caso -OH de alcoholes) al grupo carbonilo del cloroformiato de alilo, seguido por la eliminación del ion cloruro, dando como resultado el monómero 3ALIL. Otra evidencia importante es la presencia de dos bandas de absorción correspondientes a los dos grupos carbonilo una en 1760 cm^{-1} que pertenece a la vibración $\nu\text{C=O}$ del grupo carbonato y otra en 1725 cm^{-1} que pertenece a la vibración $\nu\text{C=O}$ del grupo éster. Las dos bandas de los grupos carbonilos del grupo carbonato y éster, se encuentran a diferente número de onda (la diferencia de número de onda es de 35 cm^{-1}). Esto se debe a que en el grupo carbonato existe un mayor cambio en el

momento dipolar que en el grupo éster, por la presencia de los tres átomos de oxígeno en el grupo carbonato.

En 1650 cm^{-1} se observa una sola banda de absorción que corresponde al estiramiento del enlace $\nu\text{C}=\text{C}$ debida al grupo alqueno. En 1599 cm^{-1} se observa la banda de absorción correspondiente a la vibración $\nu\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. La señal en 1214 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C-O del grupo éster. Finalmente, en 958 y 926 cm^{-1} se observan las bandas de absorción que son atribuidas a las vibraciones de torsión fuera del plano del enlace $\delta\text{C-H}$ del alqueno.

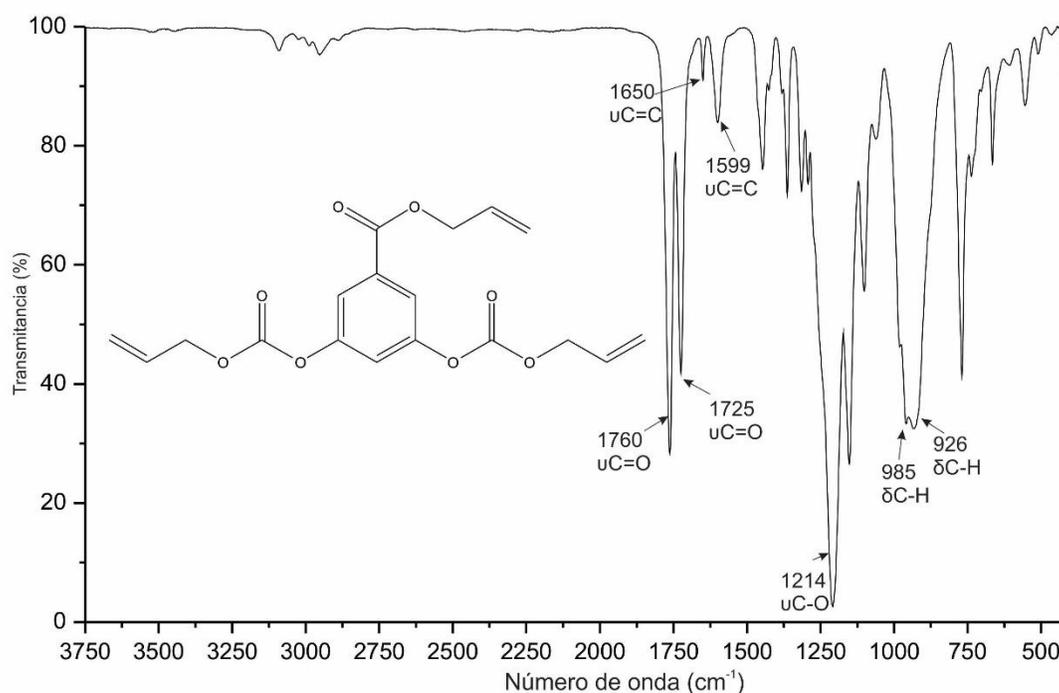


Figura 22. Espectro FTIR del monómero 3ALIL.

Análisis por resonancia magnética de ^1H y ^{13}C

Por la técnica de espectroscopía de RMN ^1H , se corroboró la formación del monómero 3ALIL, Figura 23. El espectro muestra un total de 10 señales en el rango de 7.9 a 4.7 ppm, que integran para un total de 18 protones. Las señales más importantes que dan evidencia de la obtención del monómero 3ALIL se encuentran a frecuencias bajas y corresponden a los protones de los grupos

alilcarbonato. En 5.99 ppm se observa una señal doble de doble de triples que integra para 2 protones y que fue asignada a los metinos de los grupos alilcarbonato (H9). En 6.01 ppm se observa una señal doble de doble de triples que integra para 1 protón y fue asignada al metino del grupo aliléster (H3). El conjunto de señales en la región entre 5.5 y 5.25, se interpretó de la siguiente manera. Son 4 señales dobles de cuádruples, que integra para seis protones y corresponden a los protones de los metilenos insaturados. La primera señal doble de cuádruples en 5.44 ppm fue asignada al protón H7 en posición *trans* con respecto a H9. La señal doble de cuádruples ubicada en 5.35 ppm fue asignada al protón H8 en posición *cis* con respecto a H9. Las señales de los dos protones del metileno insaturado del grupo aliléster son de la mitad de intensidad que las del grupo alilcarbonato, esto se aprecia en la ampliación del espectro que se encuentra en el Anexo 1. La señal doble de cuádruples en 5.40 ppm se asignó al protón H2 en posición *trans* con respecto a H3 y la señal en 5.30 ppm corresponde al protón H1 en posición *cis* con respecto a H3. En 4.82 y 4.75 ppm se observan dos señales dobles de triples que fueron asignadas a los protones de los metilenos saturados H4 y H5, respectivamente. La ausencia de la señal ancha a frecuencias altas, que corresponde a los protones de los grupos OH, es también una evidencia importante de la obtención del monómero 3ALIL, ya que como se mencionó anteriormente, a través de dichos grupos funcionales se lleva a cabo la reacción de sustitución nucleofílica acílica. En el espectro también se observó que se conservan las señales para los protones aromáticos en 7.79 (H5) y 7.33 (H6) ppm.

En la Figura 24 se observa el espectro de RMN ^{13}C del 3ALIL, el cual presenta un total de 12 señales. Las asignaciones de ^{13}C se corroboraron con ayuda de la técnica de RMN 2D, COSY, HMBC y HSQC. Las señales que dan evidencia de la obtención del monómero con 3 grupos alílicos son las que se observan en 164.21 y 152.72 ppm, asignadas a los dos tipos de carbonos de los carbonilos, la primera para el carbono del carbonilo de éster y la segunda para los carbonos de los carbonilos de los grupos carbonato. Otra evidencia importante son las señales que pertenecen al grupo alilcarbonato. Esas señales se encuentran en 130.74, 119.92

y 69.53 ppm. Por último, es importante mencionar que se conservan las señales de los protones aromáticos en 151.29, 132.44, 119.99 y 119.06 ppm.

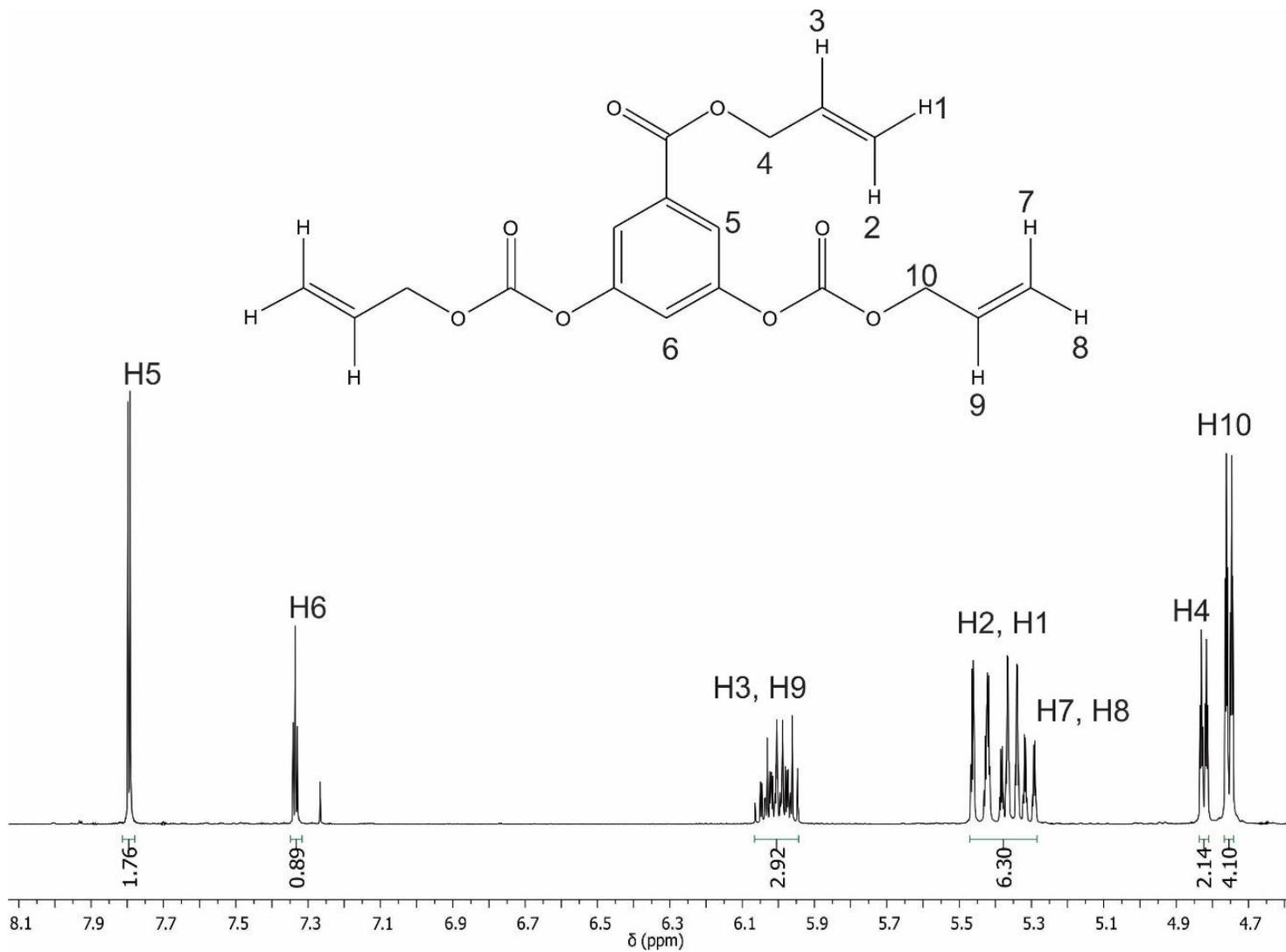


Figura 23. Espectro de RMN ¹H del monómero 3ALIL, 400 MHz, CDCl₃.

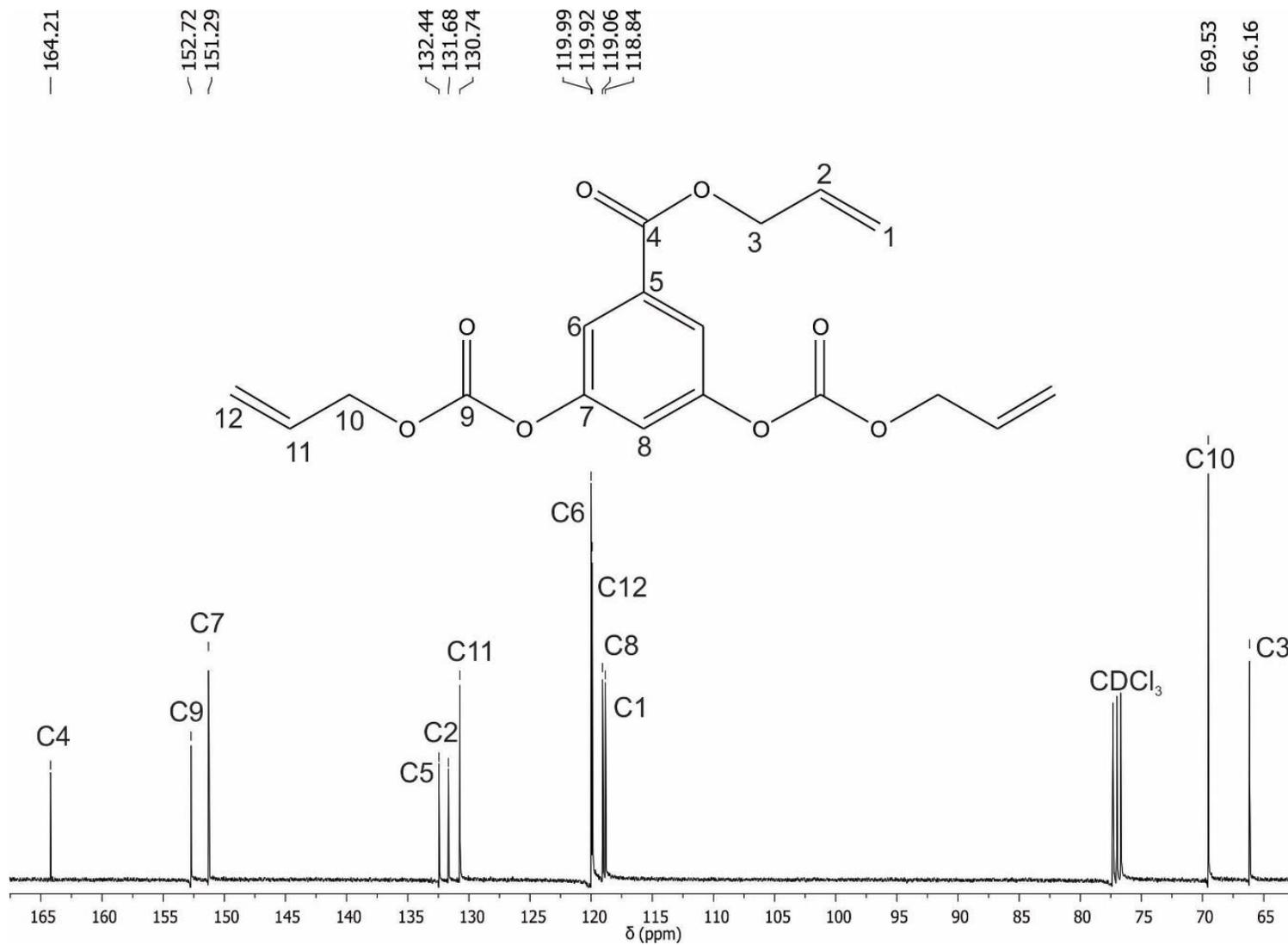


Figura 24. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 3ALIL, 100 MHz, CDCl_3 .

IV.2.2 Caracterización del monómero 2ACRIL

Análisis por espectroscopía IR

Una de las principales evidencias de la formación del monómero 2ACRIL es la ausencia de la banda de absorción en 3358 cm^{-1} correspondiente a los grupos hidroxilo del compuesto precursor.

En el espectro IR del 2ACRIL, mostrado en la Figura 25, se observa una banda de absorción en 1745 cm^{-1} corresponde a la vibración de $\nu\text{C=O}$ del grupo acrilato y otra banda en 1723 cm^{-1} que pertenece al modo de vibración $\nu\text{C=O}$ del grupo éster. En el monómero 2ACRIL la diferencia en número de onda en estas dos señales es de 22 cm^{-1} , menor que en el monómero 3ALIL (35 cm^{-1}). En este caso ambos son ésteres, y por lo tanto, la diferencia en el cambio del momento dipolar de los dos carbonilos se atribuye al grupo alílico y vinílico respectivamente. Esta pequeña diferencia en número onda también se debe a que el grupo vinílico está conjugado con el grupo carbonilo del éster.

En el número de onda de 1650 cm^{-1} se observa una banda correspondiente al modo de vibración $\nu\text{C=C}$ del alqueno del grupo alilo y en 1630 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a la vibración $\nu\text{C=C}$ del grupo acrílico. Lo cual corrobora la conjugación del grupo vinílico con el grupo carbonilo desplazando la banda de absorción $\nu\text{C=C}$ acrílica a menores frecuencias. Mientras que en el monómero 3ALIL sólo se presenta una banda de absorción.

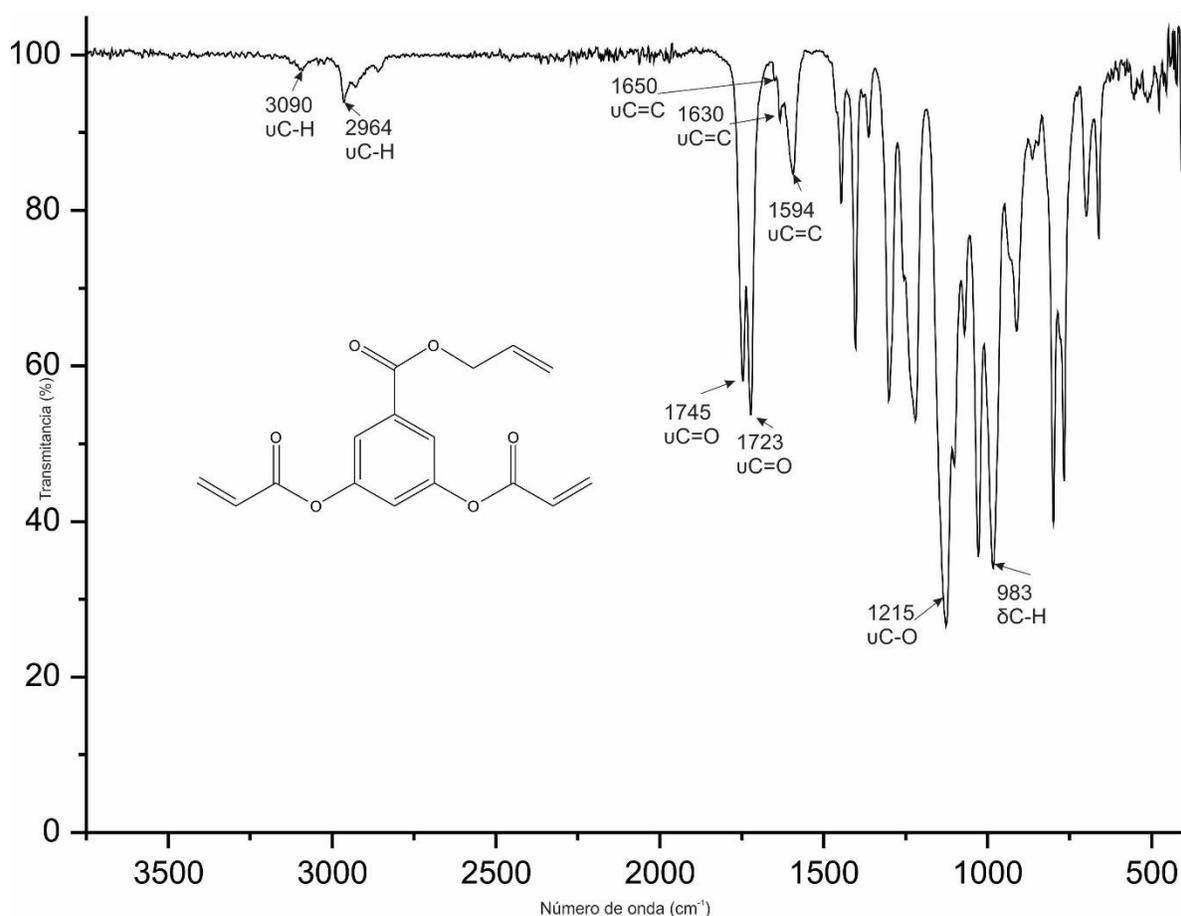


Figura 25. Espectro FTIR del monómero 2ACRIL

Análisis por resonancia magnética de ¹H, ¹³C.

En la Figura 26 se observa el espectro de RMN-¹H del monómero 2ACRIL. En el espectro se muestran 9 señales en un rango 7.75 a 4.65 ppm, que integran para un total de 14 protones. Las señales por RMN-¹H que dan evidencia de la obtención del monómero 2ACRIL, son las señales de los protones de los grupos acrilato. Las tres señales de los protones del grupo acrilato se observan en el rango de 6.55 a 5.97 ppm. La primera señal doble de dobles ($J= 17.2, 10.2$ Hz) en 6.23 ppm asignada al protón H9 del metino insaturado. La segunda es una señal doble de dobles ($J= 17.2, 1.2$ Hz) en 6.54 ppm que corresponde al protón H7 en posición *trans* con respecto a H9.

La tercera es una señal doble de dobles ($J= 10.8, 1.2$ Hz) en 5.97 ppm asignada al protón H8 en posición *cis* con respecto a H9. Las señales de los protones del grupo alílico son 4 y se observan a frecuencias más bajas. La señal doble de dobles de triples en 5.93 ppm ($J= 17.2, 10.2, 5.8$ Hz), que integra para un protón fue asignada al protón H3 del metino del grupo aliléster. Las señales dobles de cuádruples ($J= 17.2, 10.2, 1.2$ Hz) en 5.31 y 5.21 ppm se asignaron a los protones H2 y H1 en posición *trans* y *cis* con respecto H3, respectivamente. En 4.73 ppm se observa la señal doble de triples ($J= 5.8, 1.2$ Hz) que integra para dos protones H4, y que corresponde al metileno saturado del grupo alílico. Por último, las señales de los protones aromáticos se conservan en 7.66 y 7.17 ppm.

La obtención del monómero 2ACRIL, se corroboró también mediante RMN ^{13}C . En la Figura 27 se muestra el espectro con un total de 11 señales correspondientes a los diferentes tipos de carbono dentro de la molécula. Las señales en 164.44 y 163.8 ppm corresponden a los carbonos de los carbonilos del monómero, la primera para el carbonilo del grupo éster unido al grupo alilo y la segunda a los carbonilos unidos al grupo acrilato. La señal ubicada en 150.86 ppm corresponde a los carbonos del anillo aromático en las posiciones 3 y 5. Las señales de los carbonos del doble enlace C=C acrílico, se encuentran en 133.44 ppm asignada al carbono del metileno insaturado y en 127.3 ppm asignada al carbono del metino. Las señales presentes en 132.28, 118.77 y 66.07 ppm son de los carbonos del grupo alílico.

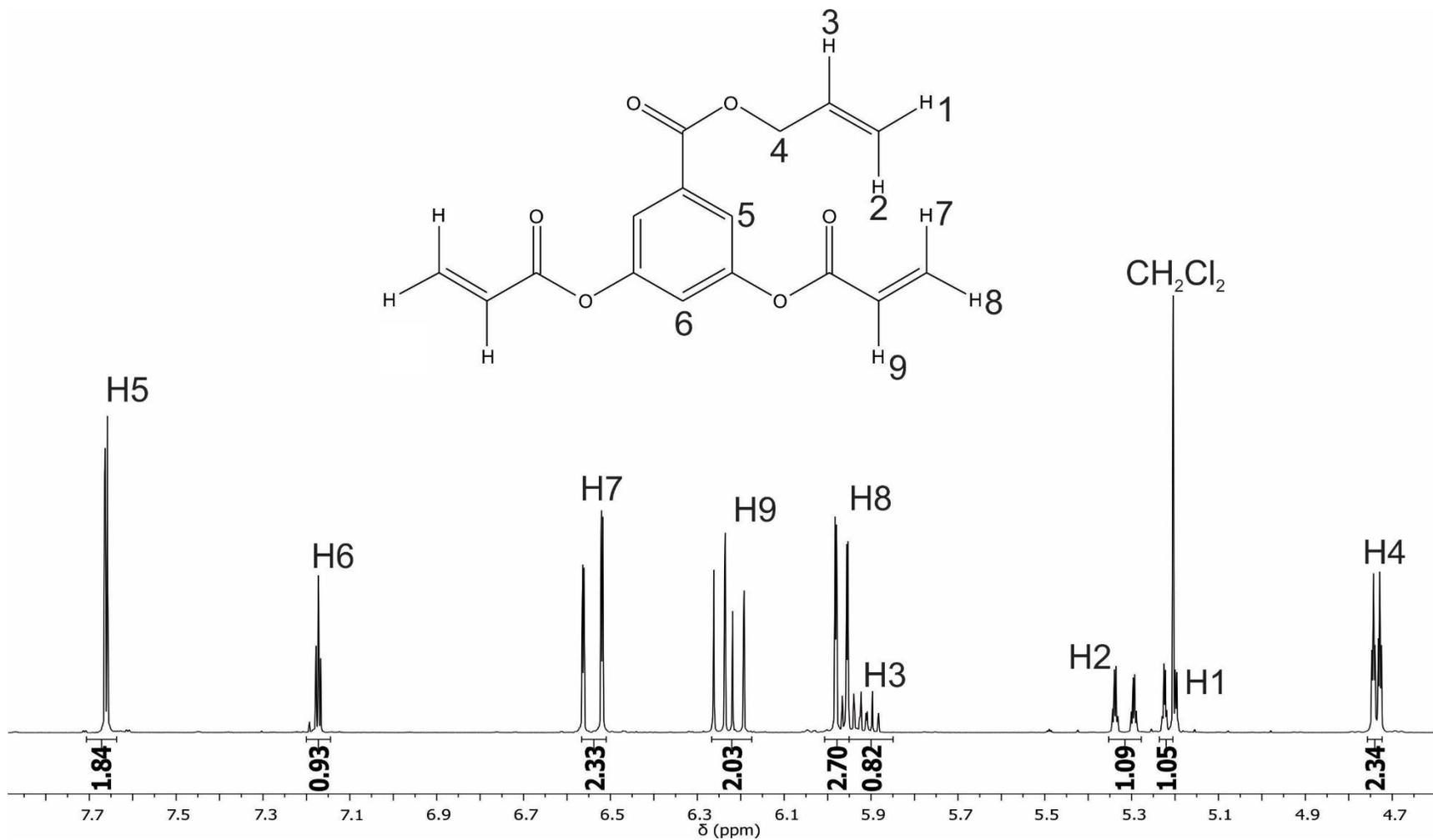


Figura 26. Espectro de RMN ^1H del monómero 2ACRIL, 400 MHz, CDCl_3 .

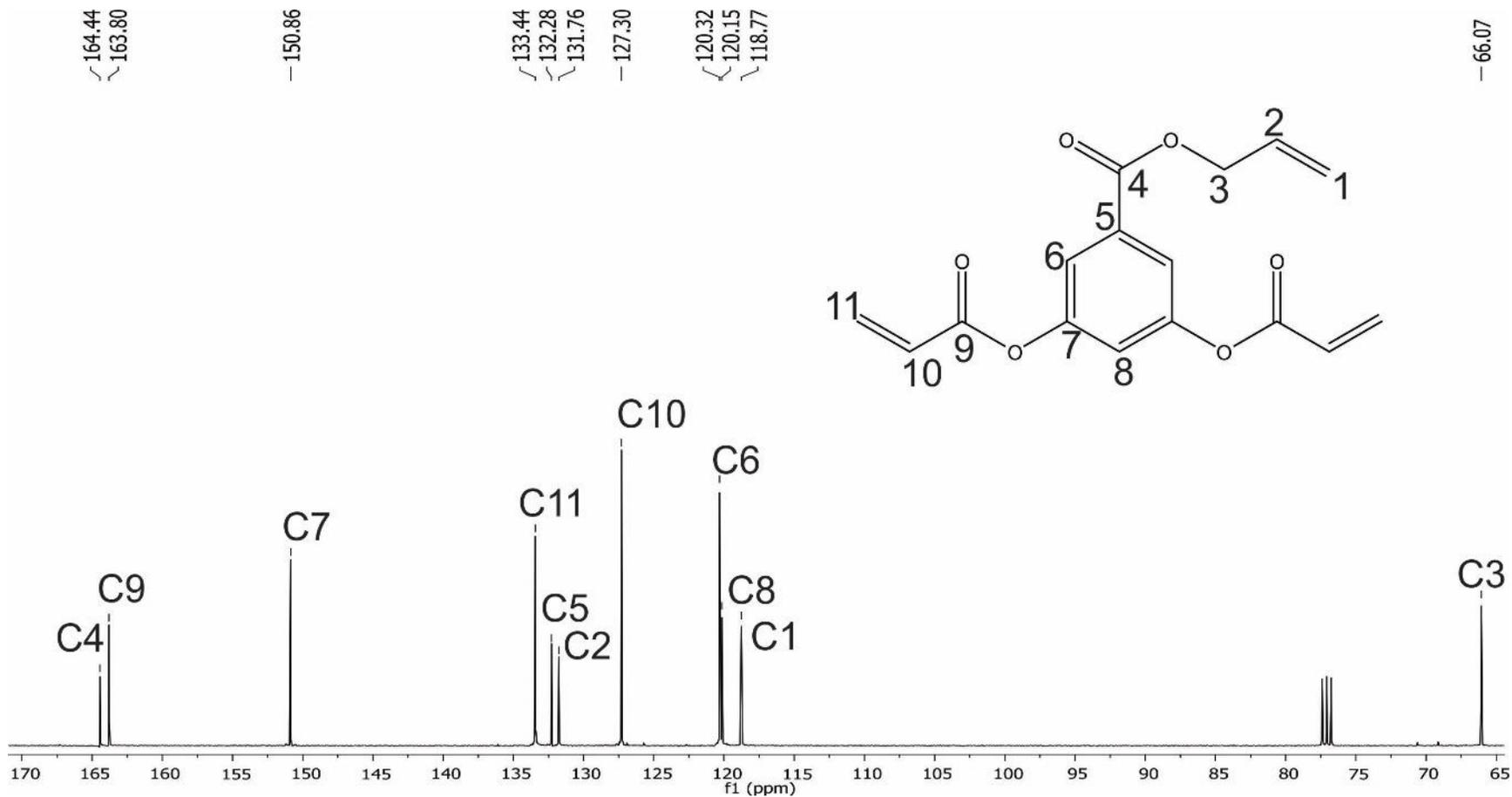


Figura 27. Espectro de RMN^{13}C del monómero 2ACRIL, 100 MHz, CDCl_3

IV.2.3 Caracterización del monómero 2META

Análisis por espectroscopía IR

El espectro IR del monómero 2META se muestra en la Figura 28. Al igual que los monómeros anteriores una de las principales evidencias en FTIR es la ausencia de la banda de absorción correspondiente a los grupos hidroxilo (3358 cm^{-1}) que están presentes en el compuesto precursor. En 1740 y 1723 cm^{-1} se observa la presencia de dos bandas de absorción correspondiente a los dos grupos carbonilo. Es importante mencionar, que la diferencia en número de onda entre ambos carbonilos es de 17 cm^{-1} , lo cual es un valor menor que en los monómeros 3ALIL y 2ACRIL. Esto se explica debido a que el cambio del momento dipolar de los dos grupos carbonilo presentes en el monómero 2META es menor que en los monómeros 3ALIL y 2ACRIL. Se observan también bandas de absorción correspondientes al anillo aromático en 1594 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$) y 3087 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{H}$). En 1650 y 1638 cm^{-1} se observan las bandas de absorción correspondientes a $\nu\text{C}=\text{C}$ de los alquenos alílico y metacrílico, respectivamente. Por último, en 983 y 944 cm^{-1} se observan las señales que corresponden a las vibraciones simétricas del $\delta\text{C}-\text{H}$ del alqueno.

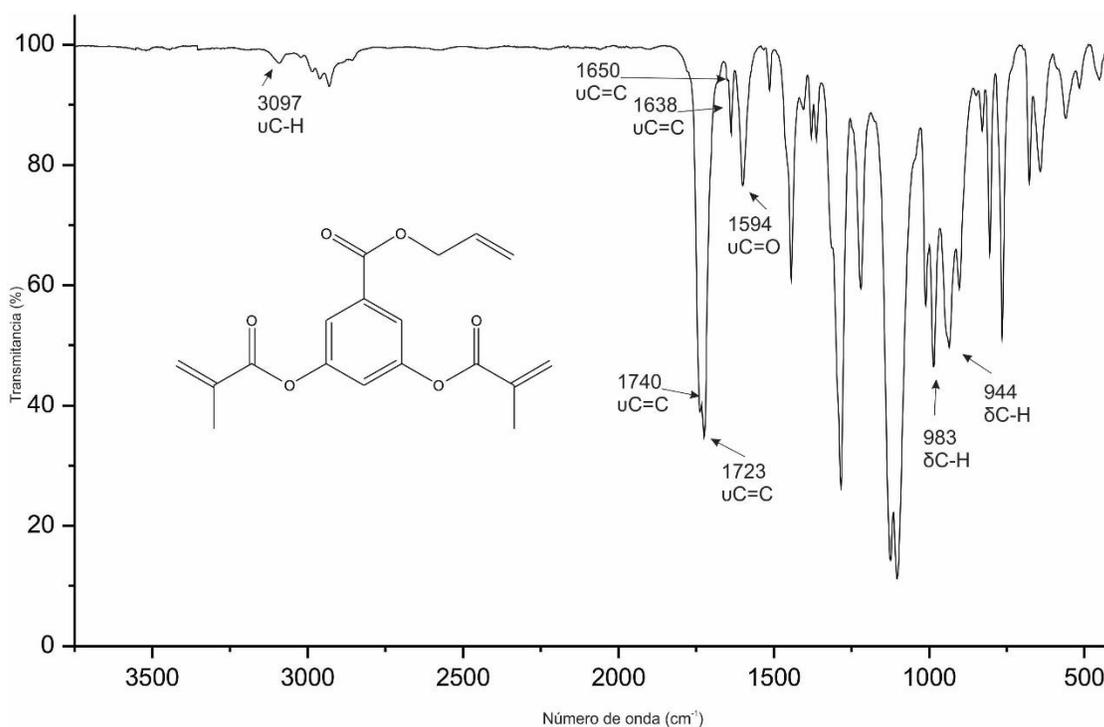


Figura 28. Espectro de FTIR del monómero 2META.

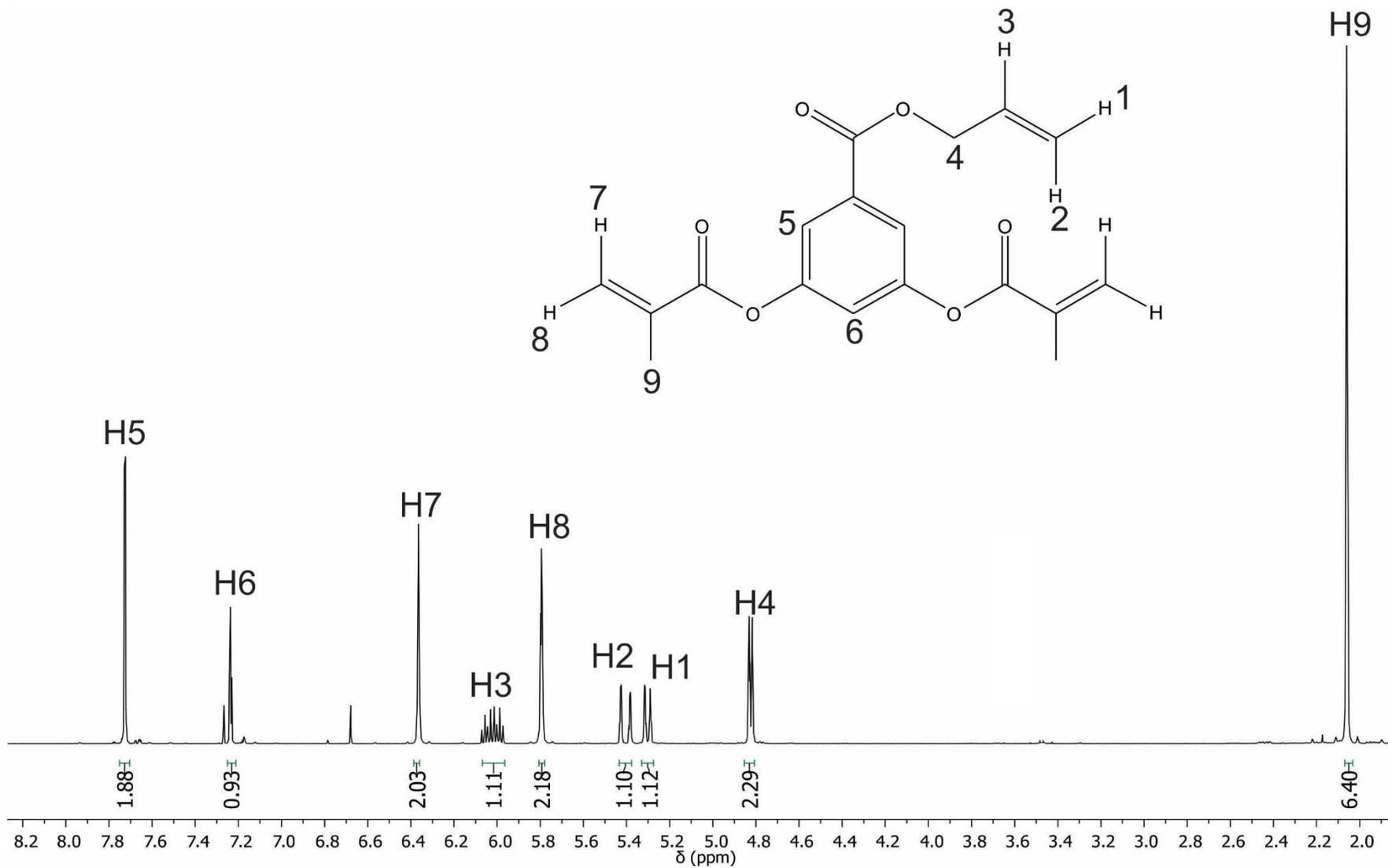


Figura 29. Espectro de RMN ^1H del monómero 2META, 400 MHz, CDCl_3 .

Análisis por resonancia magnética de H, C

En la Figura 29 se muestra el espectro de RMN-¹H del monómero dos 2META. En el espectro se observan 9 señales que integran para un total de 18 protones. La principal evidencia de la obtención del monómero 2META son las señales debidas a los protones del grupo metacrilato. A diferencia de los espectros de los dos monómeros anteriores 2ALI y 3ACRIL, en éste espectro no se encuentran señales traslapadas, lo que permite elucidar fácilmente las señales de los protones de los diferentes dobles enlaces terminales.

La señal debida a los protones de los metilos (H9) se observa en 2.05 ppm. En 6.35 ppm se observa una señal quintuple que fue asignada a los protones H7 en posición *trans* con respecto al grupo metilo. La señal en 5.78 ppm fue asignada a los protones H8 en posición *cis* con respecto al grupo metilo. En 6.01 ppm, se observa una señal doble de dobles de triples ($J= 17.2, 10.4, 1.4$ Hz) asignada al protón H3. En 5.36 ppm se observa la señal asignada al protón H2 en posición *trans* ($J= 17.2, 1.4$ Hz) con respecto a H3 y la señal en 5.28 ppm corresponde al protón H1 en posición *cis* ($J= 10.9, 1.4$ Hz) con respecto a H3. En 4.81 ppm se observa una señal doble de triples que integra para dos protones H4, la cual fue asignada al metileno saturado del grupo alílico (H4).

IV.2.4 Evaluación de los monómeros en la formulación de las resinas dentales

IV.2.4.1 Propiedades flexurales

Como se mencionó en el desarrollo experimental, se formularon 4 resinas compuestas, 3 experimentales donde se utilizó el BisGMA con cada uno de los monómeros sintetizados (3ALIL, 2 ACRIL Y 2META), y una resina compuesta control a partir de BisGMA/TEGDMA. Las medias aritméticas de los valores de resistencia flexural de las resinas formuladas son presentadas en la Tabla 5. Los valores de resistencia flexural de las resinas compuestas formuladas con los monómeros sintetizados, son menores que los obtenidos por la resina control. En el caso de la formulación del monómero 3ALIL, la disminución en la resistencia flexural de la resina puede deberse a la menor reactividad del doble enlace alílico,

que como se discutió anteriormente, presenta un efecto de autoinhibición de la polimerización. La resina formulada con el BisGMA y el monómero 2ACRIL, presenta un ligero incremento en los valores de la resistencia flexural, esto puede deberse a que los grupos acrilatos del monómero son más reactivos que los del monómero 3ALIL, incrementando el entrecruzamiento con el BisGMA en esta formulación. Por último, la formulación con el monómero 2META presenta el valor de resistencia flexural más bajo de las 4 formulaciones, esto se puede explicar por la presencia de los metilos y el impedimento estérico que generan, dificultando la polimerización del monómero, y por lo tanto un polímero menos entrecruzado que el 2ACRIL y menor resistencia flexural. En cuanto a los valores del módulo elástico, las 3 formulaciones experimentales muestran valores menores a la resina control, es decir, las resinas experimentales son menos rígidas que la resina control. Las ventajas de tener un material de restauración dental con menor módulo elástico son varias; al aplicar una fuerza sobre las resinas, la resina con un módulo elástico más grande tiene más posibilidades de deformarse y provocar problemas como filtración de bacterias, hipersensibilidad y formación de caries secundarias. Mientras que, las resinas con un módulo menor, llegarían más fácil al punto de fractura lo que obligaría a una restauración sin llegar a los problemas antes mencionados. Los materiales con un menor módulo elástico permiten una mejor distribución de las fuerzas oclusales y del estrés por contracción de polimerización, permitiendo restauraciones mejor adaptadas y disminución de los problemas de sensibilidad postoperatoria. Es importante mencionar, que las 3 formulaciones experimentales cumplen con los 50 MPa requeridos por la norma ISO 4049 para ser utilizados en restauración directa de dientes posteriores.

IV.2.4.2 Sorción y solubilidad

Los valores para la sorción acuosa y la solubilidad de las resinas evaluadas se muestran en la Tabla 6. Las 3 formulaciones experimentales presentan valores menores en solubilidad con respecto a la resina control. Esto se explica debido al carácter hidrofóbico de los monómeros sintetizados, y a los altos valores de

conversión de dobles enlaces que indican que la cantidad de monómero remanente después de la polimerización es menor en las tres resinas experimentales que en la resina control. En cuando a los valores de la sorción acuosa de las formulaciones con los monómeros 3ALIL y 2ACRIL, éstos son menores que el valor de la sorción de la resina control, mientras que el valor de la sorción para la formulación con el monómero 2META es más alto que el de la resina control. Esto se debe a que los monómeros 3ALIL y 2ACRIL forman copolímeros más entrecruzados con el BisGMA, que el monómero 2META. Esto está sustentado con los valores obtenidos en la conversión de dobles enlaces, siendo menor para el monómero 2META. El fenómeno de la sorción y la solubilidad de las resinas dentales puede dar inicio a una variedad de procesos químicos y físicos que pueden crear complicaciones biológicas y deterioro en la estructura y función del material polimérico. Estos procesos pueden ser, por ejemplo, cambios volumétricos como el hinchamiento, cambios físicos como el reblandecimiento y la plastificación, y cambios químicos como la oxidación y la hidrólisis.[71] Por lo tanto, es importante la obtención de monómeros que puedan ser usados en resinas compuestas con valores bajos de sorción y solubilidad.

IV.2.4.3 Conversión de dobles enlaces

La conversión de dobles enlaces de las tres nuevas resinas formuladas con los monómeros 3ALIL, 2ACRIL Y 2META muestran valores superiores a la resina control. El monómero 3ALIL a pesar de ser más estable que los monómeros 2ACRIL y 2META, presenta mayor conversión de dobles enlaces que la resina control debido a la flexibilidad de su estructura y a la alta miscibilidad de este monómero con el BisGMA, lo que propicia la obtención de copolímeros con mayor entrecruzamiento. Se han reportado conversiones cercanas a 100% con este tipo de monómeros. La formulación con el BisGMA y el monómero 2ACRIL es la que presenta los valores más altos de conversión de dobles enlaces, y es atribuido a la naturaleza del monómero ya que presenta dos grupos acrilatos muy reactivos en su estructura. A pesar que se conoce que los monómeros metacrílicos son

sumamente reactivos, en este trabajo presentan un grado de conversión de dobles enlaces apenas superior que la formulación del monómero 3ALIL, el cual tiene 3 grupo alílicos. Esto también se explica debido al impedimento estérico y menor flexibilidad causado por los grupos metilo en el monómero. En la Tabla 4 se muestra una relación de la cantidad de dobles enlaces que existen en un gramo de cada uno de los tres monómeros sintetizados (3ALIL, 2ACRIL Y 2META) y el TEGDMA. Esto concuerda con los resultados obtenidos y con la literatura que reporta que, a mayor número de dobles enlaces, aumenta el porcentaje de conversión de los mismos. Los monómeros sintetizados, tienen más dobles enlaces en su estructura que el monómero TEGDMA, por lo tanto, las 3 formulaciones experimentales presentan mayor conversión de dobles enlaces.

Tabla 3. Cantidad de dobles enlaces en un gramo de monómero.

Monómero	Peso (g)	No. Moles	No. Moléculas	No. Dobles enlaces
TEGDMA	1	0.00351679	2.11781E+21	4.23563E+21
3ALIL	1	0.00275991	1.66202E+21	4.98606E+21
2ACRIL	1	0.00330819	1.99219E+21	5.97658E+21
2META	1	0.00302728	1.82303E+21	5.46908E+21

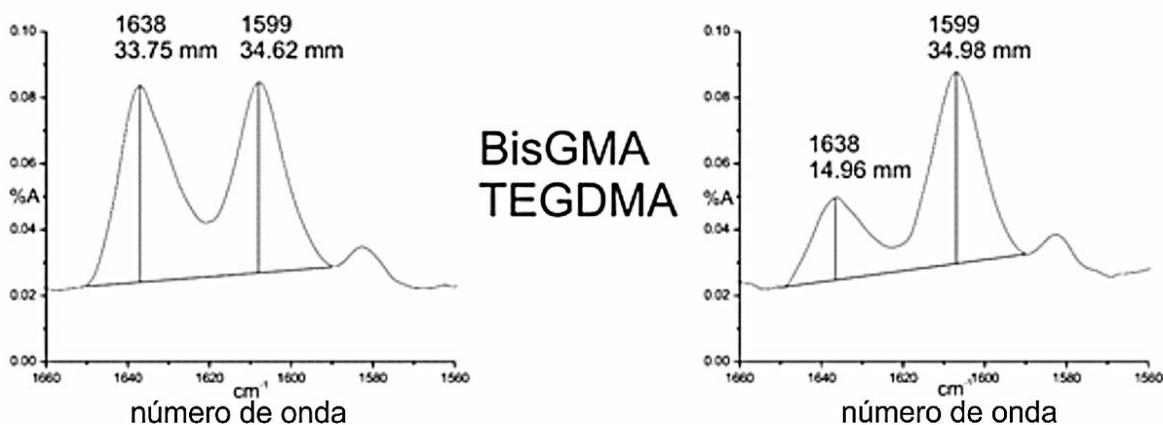


Figura 30. Espectro de FTIR de la formulación de control, antes y después de polimerizar.

IV.2.4.4 Contracción de la matriz polimérica

La contracción volumétrica presentada por los materiales varió desde un 5.12 % hasta un 2.99 %. Siendo la formulación control es la que presentó el mayor porcentaje de contracción y la formulación con el BisGMA y el monómero 3ALIL presentó el menor. Estas diferencias resultaron estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

Tabla 4. Resultados de la medición de la contracción de las formulaciones evaluadas.

FORMULACIÓN	CONTRACCIÓN
CONTROL	5.12
3ALIL	2.99
2ACRIL	3.45
2META	3.22

La contracción por polimerización de los materiales compuestos es una propiedad determinada por varios factores, entre los cuales se incluyen el tipo y cantidad de matriz orgánica utilizada, los tipos y concentración de los iniciadores y la cantidad de relleno utilizado para la formulación del material. [72]

En todos los materiales evaluados en este estudio, tanto el contenido de carga inorgánica como de iniciadores se mantuvieron constantes, por lo que las diferencias significativas que existen entre ellos, pueden ser atribuidas únicamente a las características de la matriz orgánica.

Todos los materiales experimentales evaluados presentaron una disminución de la contracción volumétrica en comparación con el material control. Este fenómeno puede explicarse gracias a que los monómeros sintetizados presentan un peso molecular mayor que el TEGDMA. Anteriormente se ha reportado que la contracción por polimerización de moléculas de bajo peso molecular es mayor

comparada con monómeros de alto peso molecular [73], este fenómeno se debe a que el contenido de dobles enlaces en cierta cantidad de monómero, disminuye cuando aumenta el peso molecular de él.

La contracción por polimerización es el mayor inconveniente de estos materiales de restauración[26], ya que este fenómeno se encuentra asociado a varios problemas, uno de ellos es la producción de tensiones internas, las cuales pueden provocar la formación de microfracturas o microburbujas, debilitando las propiedades del polímero formado.[74]

Tabla 5. Resumen de las propiedades evaluadas de las resinas compuestas.

MONÓMERO	RESISTENCIA FLEXURAL (MPa)	MÓDULO ELÁSTICO (Mpa)	GRADO DE CONVERSIÓN C=C (%)	SORCIÓN ACUOSA (µg)	SOLUBILIDAD (µg)	CONTRACCIÓN (%)
CONTROL	62.8	6550	57.69	32	12	5.12
3ALIL	51.78	5185.7	73.17	17	1.6	2.99
2ACRIL	53.9	5598	90.47	20	2.0	3.45
2META	51.35	6084	73.38	43	3.2	3.22

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

- Los monómeros útiles en resinas compuestas utilizan un proceso de dos reacciones que involucran la síntesis de epóxidos con rendimientos del 30 al 40%. La ruta de síntesis para la obtención de los nuevos monómeros requiere dos reacciones sin involucrar la síntesis de epóxidos, por lo que el rendimiento de reacción es un 50% más alto, que las rutas tradicionales para sintetizar monómeros útiles en la formulación de resinas compuestas.
- Los tres monómeros sintetizados, se reportan espectroscópicamente puros para ser utilizados en la formulación de resinas compuestas.
- Los monómeros alílicos requieren altas energías como la UV-Vis, gamma entre otras para fotopolimerizar. La nueva resina compuesta formulada con el monómero 3ALIL y el BisGMA, es capaz de fotopolimerizar en 10 s con luz visible. Esto se debe a que el BisGMA genera una gran cantidad de radicales libres permitiendo copolimerizar con el 3ALIL.
- Las probetas experimentales formuladas con los nuevos monómeros no tienen diferencias significativas con las probetas control. La resistencia flexural de las probetas experimentales superaron los 50 MPa requeridos por la norma ISO 4049. Por lo anterior, los tres monómeros sintetizados presentan potenciales aplicaciones en resinas compuestas de uso dental.
- Las formulaciones de los monómeros 3ALIL Y 2ACRIL, presentan menor sorción acuosa y solubilidad que la resina control, debido que son menos higroscópicos que el BisGMA, TEGDMA y el 3META.
- Las 3 nuevas formulaciones presentan porcentajes de contracción menores que la resina control, así como un mayor porcentaje de conversión de dobles enlaces. Esto se debe a que tanto el BisGMA como el TEGDMA tienen sólo dos dobles enlaces en su estructura, mientras que los 3 nuevos monómeros sintetizados, presentan 3 dobles enlaces en su estructura.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. G. Leprince, W. M. Palin, M. A. Hadis, J. Devaux, and G. Leloup, “Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency,” *Dental Materials*, vol. 29, no. 2, pp. 139–156, 2013.
- [2] M. A. Gauthier, Z. Zhang, and X. X. Zhu, “New dental composites containing multimethacrylate derivatives of bile acids: A comparative study with commercial monomers,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 1, no. 4, pp. 824–832, 2009.
- [3] A. M. Herrera-González, N. B. D’Accorso, C. E. Cuevas-Suárez, M. L. Fascio, J. García-Serrano, M. M. Alho, and J. E. Zamarripa-Calderónn, “Composite resins based on novel and highly reactive bisglycidyl methacrylate monomers,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 21, 2014.
- [4] J. Nie, L. G. Lovell, and C. N. Bowman, “Synthesis and characterization of N-isopropyl, N-methacryloxyethyl methacrylamide as a possible dental resin,” *Biomaterials*, vol. 22, no. 6, pp. 535–540, 2001.
- [5] W. Callister and D. Rethwisch, “ENGR 260: Engineering Materials Course Contents,” *OSCAR Campus Course Outline Report*, 2012.
- [6] F. W. Billmeyer, *Ciencia de los polímeros*, vol. 9. 1975. 4 Ed, Wiley. UK.
- [7] R. F. Gibson, “Principles of Composite Material Mechanics,” *Isbn0070234515 9780070234512*, no. 205, p. xxvii, 579 p., 1994.
- [8] D. Askeland and P. Phulé, “The science and engineering of materials,” 2003. 4ed. Wriht. UK
- [9] G. Vasudeva, “Monomer systems for dental composites and their future: a review.,” *Journal of the California Dental Association*, vol. 37, no. 6, pp. 389–398, 2009.
- [10] R. L. Sakaguchi and J. M. Powers, *Craig’s restorative dental materials*. 2012.

4 Ed. UK.

- [11] Phillips, "Ciencia de los materiales dentales," *Anusavice Elsevier*, no. 11. p. 34, 2004.
- [12] A. Hervás-García, M. A. Martínez-Lozano, J. Cabanes-Vila, A. Barjau-Escribano, and P. Fos-Galve, "Composite resins. A review of the materials and clinical indications.," *Medicina oral, patología oral y cirugía bucal.*, vol. 11, no. 2. 2006.
- [13] Ana M. Herrera-González, C. E. Cuevas-Suárez, M. Caldera-Villalobos, and A. A. Pérez-Mondragón, "Photopolymerizable bisallylcarbonate and bisacrylic monomers useful in the formulation of dental composite resins and in the crosslinking of methyl methacrylate," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, pp 1-25, 2016.
- [14] Y. Xia, F. Zhang, H. Xie, and N. Gu, "Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites," *Journal of dentistry*, Vol 1, pp 150-165, 2008.
- [15] B. Yu, H. N. Lim, and Y. K. Lee, "Influence of nano- and micro-filler proportions on the optical property stability of experimental dental resin composites," *Materials and Design*, vol. 31, no. 10, pp. 4719–4724, 2010.
- [16] M. Tian, Y. Gao, Y. Liu, Y. Liao, N. Hedin, and H. Fong, "Fabrication and evaluation of Bis-GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate," *Dental Materials*, vol. 24, no. 2, pp. 235–243, 2008.
- [17] C. P. Turssi, J. L. Ferracane, and L. L. Ferracane, "Wear and fatigue behavior of nano-structured dental resin composites," *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, vol. 78, no. 1, pp. 196–203, 2006.
- [18] I. E. Ruytera and I. Julie, "Composition of Dental Resin and Composite Materials," *Acta Odontologica Scandinavica*, vol. 39, no. 3, pp. 133–146, 1981.
- [19] C. G. Dentistry, "Silane coupling agents and surface conditioning in

- dentistry,” *Dental materials*, pp. 1–6, 2015.
- [20] J. a. Salzmann, *Applied dental materials*, vol. 64, no. 2. 9 Ed., Wiley, 1973.
- [21] A. M. Herrera-González, C. E. Cuevas-Suárez, M. Caldera-Villalobos, and A. A. Pérez-Mondragón, “Photopolymerizable bisallylcarbonate and bisacrylic monomers useful in the formulation of dental composite resins and in the crosslinking of methyl methacrylate,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 4, 2016.
- [22] P. P. Ageing, “Contemporary Issues in dental restoration,” *Compendium of continuing education in dentistry*. pp. 556–560, 2014.
- [23] F. Rueggeberg, “State-of-the-art: dental photocuring—a review,” *Dental Materials*, 2011.
- [24] Mauricio Alejandro Campos Pardo, “Análisis comparativo in vitro del sellado marginal de restauraciones clase ii de resina compuesta realizadas con técnica incremental oblicua versus técnica incremental horizontal,” UNIVERSIDAD DE CHILE, 2014.
- [25] C. E. Cuevas-Suárez, “Preparación y valoración de resinas compuestas para uso dental basadas en nuevas matrices orgánicas,” UAEH, 2012.
- [26] J. L. Ferracane, “Resin composite—State of the art,” *Dental Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 29–38, 2011.
- [27] Toledano Pérez Manuel, *Arte y ciencia de los materiales odontológicos*, 10th ed. México DF, 1998.
- [28] S. Imazato, J. F. McCabe, H. Tarumi, A. Ehara, and S. Ebisu, “Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR,” *Dental Materials*, vol. 17, no. 2, pp. 178–183, 2001.
- [29] W. S. Shin, X. F. Li, B. Schwartz, S. L. Wunder, and G. R. Baran, “Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy,” *Dental Materials*, vol. 9, no. 5, pp. 317–324, 1993.

- [30] J. L. Ferracane and E. H. Greener, "Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins--methods comparison.," *Journal of dental research*, vol. 63, no. 8, pp. 1093–1095, 1984.
- [31] J. a Bartoloni, D. F. Murchison, D. T. Wofford, and N. K. Sarkar, "Degree of conversion in denture base materials for varied polymerization techniques.," *Journal of oral rehabilitation*, vol. 27, pp. 488–493, 2000.
- [32] J. L. Ferracane and E. H. Greener, "The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins.," *Journal of biomedical materials research*, vol. 20, no. 1, pp. 121–131, 1986.
- [33] E. M. Da Silva, L. T. Poskus, J. G. A. Guimarães, A. D. A. L. Barcellos, and C. E. Fellows, "Influence of light polymerization modes on degree of conversion and crosslink density of dental composites," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 19, no. 3, pp. 1027–1032, 2008.
- [34] A. Cruz-Aguilar, a M. Herrera-González, R. a Vázquez-García, D. Navarro-Rodríguez, and J. Coreño, "Synthesis of acrylic and allylic bifunctional cross-linking monomers derived from PET waste," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 45, p. 012007, 2013.
- [35] J. G. Leprince, P. Leveque, B. Nysten, B. Gallez, J. Devaux, and G. Leloup, "New insight into the 'depth of cure' of dimethacrylate-based dental composites," *Dental Materials*, vol. 28, no. 5, pp. 512–520, 2012.
- [36] N. Ilie, R. Hickel, and D. C. Watts, "Spatial and cure-time distribution of dynamic-mechanical properties of a dimethacrylate nano-composite," *Dental Materials*, vol. 25, no. 3, pp. 411–418, 2009.
- [37] N. Ilie, E. Jelen, and R. Hickel, "Is the soft-start polymerisation concept still relevant for modern curing units?," *Clinical Oral Investigations*, vol. 15, no. 1, pp. 21–29, 2011.
- [38] F. Goncalves, C. L. N. Azevedo, J. L. Ferracane, and R. R. Braga,

- “BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress,” *Dental Materials*, vol. 27, no. 6, pp. 520–526, 2011.
- [39] U. Ortengren, H. Wellendorf, S. Karlsson, and I. E. Ruyter, “Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment.,” *Journal of oral rehabilitation*, vol. 28, no. 12, pp. 1106–15, 2001.
- [40] M. D. Raucher, D. and Sefcik, “Sorption and Transport in Glassy Polymers,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 223, pp. 111–124, 1983.
- [41] B. G. Wang, T. Yamaguchi, and S. I. Nakao, “Solvent diffusion in amorphous glassy polymers,” *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 38, no. 6, pp. 846–856, 2000.
- [42] K. Asaoka and S. Hirano, “Diffusion coefficient of water through dental composite resin,” *Biomaterials*, vol. 24, no. 6, pp. 975–979, 2003.
- [43] M. Dewaele, D. Truffier-Boutry, J. Devaux, and G. Leloup, “Volume contraction in photocured dental resins: The shrinkage-conversion relationship revisited,” *Dental Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 359–365, 2006.
- [44] M. Atai, D. C. Watts, and Z. Atai, “Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 24, pp. 5015–5020, 2005.
- [45] C. J. Kleverlaan and A. J. Feilzer, “Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites,” *Dental Materials*, vol. 21, no. 12, pp. 1150–1157, 2005.
- [46] C. J. Kleverlaan and A. J. Feilzer, “Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites,” *Dental Materials*, vol. 21, no. 12, pp. 1150–1157, 2005.
- [47] R. R. Braga, R. Y. Ballester, and J. L. Ferracane, “Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review,” *Dental Materials*, vol. 21, no. 10. pp. 962–970, 2005.

- [48] C. L. Davidson and J. Feilzer, "Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives.," *Journal of dentistry*, vol. 25, no. 6, pp. 435–440, 1997.
- [49] G. Rodríguez, R. Douglas, and S. Pereira, "Evolución y tendencias actuales en resinas compuestas," *Acta odontológica venezolana.*, 2008.
- [50] R. L. Bowen, "Use of epoxy resins in restorative materials," *Journal of Dental Research*, vol. 35, pp. 360–369, 1956.
- [51] R. L. Bowen, "Properties of a silica-inforced polymer for dental restoration," *Journal of the American Dental Association*, vol. 66, no. 1, pp. 57–64, Jan. 1963.
- [52] J. Ferracane, "New polymer resins for dental restoratives," *Operative Dentistry*, Vol 1, pp 552-560, 2001.
- [53] C. A. Khatri, J. W. Stansbury, C. R. Schultheisz, and J. M. Antonucci, "Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA," *Dental Materials*, vol. 19, no. 7, pp. 584–588, 2003.
- [54] M. Atai, M. Ahmadi, S. Babanzadeh, and D. C. Watts, "Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications," *Dental Materials*, vol. 23, no. 8, pp. 1030–1041, 2007.
- [55] H. Marghalani, "Resin-Based Dental Composite Materials", Springer Link, pp 1-38, 2015.
- [56] N. Moszner, T. Vo, U. K. Fischer, V. Rheinberger, I. Ag, and F.- Schaan, "Polymerisation of cyclic monomers , 8 a Synthesis and radical polymerisation of hybrid," vol. 35, no. 1, pp. 33–35, 1999.
- [57] J. W. Stansbury, "Cyclopolymerizable monomers for use in dental resin composites.," *Journal of dental research*, vol. 69, no. 3, pp. 844–848, 1990.
- [58] W. Bailey, "Cationic polymerization with expansion in volume," *Journal of*

Macromolecular Science: Part A-Chemistry, vol 1, pp 100-120, 1975.

- [59] D. A. Tilbrook, R. L. Clarke, N. E. Howle, and M. Braden, "Photocurable epoxy } polyol matrices for use in dental composites I," *Biomaterials*, vol. 21, pp 115-125, 2000.
- [60] J. D. Eick, S. P. Kotha, C. C. Chappelow, K. V. Kilway, G. J. Giese, A. G. Glaros, and C. S. Pinzino, "Properties of silorane-based dental resins and composites containing a stress-reducing monomer," *Dental Materials*, vol. 23, no. 8, pp. 1011–1017, 2007.
- [61] M. Sankarapandian, H. K. Shobha, S. Kalachandra, J. E. Mcgrath, and D. F. Taylor, "Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composite applications," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 8, no. 8, pp. 465–468, 1997.
- [62] J. W. Stansbury and J. M. Antonucci, "Dimethacrylate monomers with varied fluorine contents and distributions.," *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*, vol. 15, pp. 166–173, 1999.
- [63] S. Imazato, Y. Kinomoto, H. Tarumi, S. Ebisu, and F. R. Tay, "Antibacterial activity and bonding characteristics of an adhesive resin containing antibacterial monomer MDPB," *Dental Materials*, vol. 19, no. 4, pp. 313–319, 2003.
- [64] S. Imazato, N. Ebi, H. Tarumi, R. R. B. Russell, T. Kaneko, and S. Ebisu, "Bactericidal activity and cytotoxicity of antibacterial monomer MDPB," *Biomaterials*, vol. 20, no. 9, pp. 899–903, 1999.
- [65] S. Imazato, Y. Kinomoto, H. Tarumi, M. Torii, R. R. Russell, and J. F. McCabe, "Incorporation of antibacterial monomer MDPB into dentin primer.," *Journal of dental research*, vol. 76, no. 3, pp. 768–772, 1997.
- [66] A. Peutzfeldt and E. Asmussen, "Effect of ketone content and monomer composition on selected mechanical properties," *Acta Odontologica Scandinavica*, pp 250-265, 1992.

- [67] J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. K. Sakano, *Organic solvents : physical properties and methods of purification*, vol. 2, pp 550-560 1986.
- [68] A. C. D. C. on E. C. International Union of Pure and Applied Chemistry and J. F. Coetzee, "Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities." p. 59, 1982.
- [69] M. M. Karabela and I. D. Sideridou, "Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size," *Dental Materials*, vol. 27, no. 8, pp. 825–835, 2011.
- [70] G. Odian, *Principles of polymerization*. 2004. 4th Ed, Wiley.
- [71] J. L. Ferracane, "Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks," *Dental Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 211–222, 2006.
- [72] R. Braga and J. Ferracane, "Alternatives in polymerization contraction stress management," *Critical Reviews in Oral Biology &*, pp 350-365 2004.
- [73] N. Moszner and U. Salz, "New developments of polymeric dental composites - Moszner 2001.pdf," *Progress in polymer science*. pp 502-515, 2001.
- [74] M. C. Çehreli and Ş. Canay, "Comparison of post-gel shrinkage strains in light-polymerized composite resins," *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 88, no. 5, pp. 461–466, 2002.

ANEXO 1

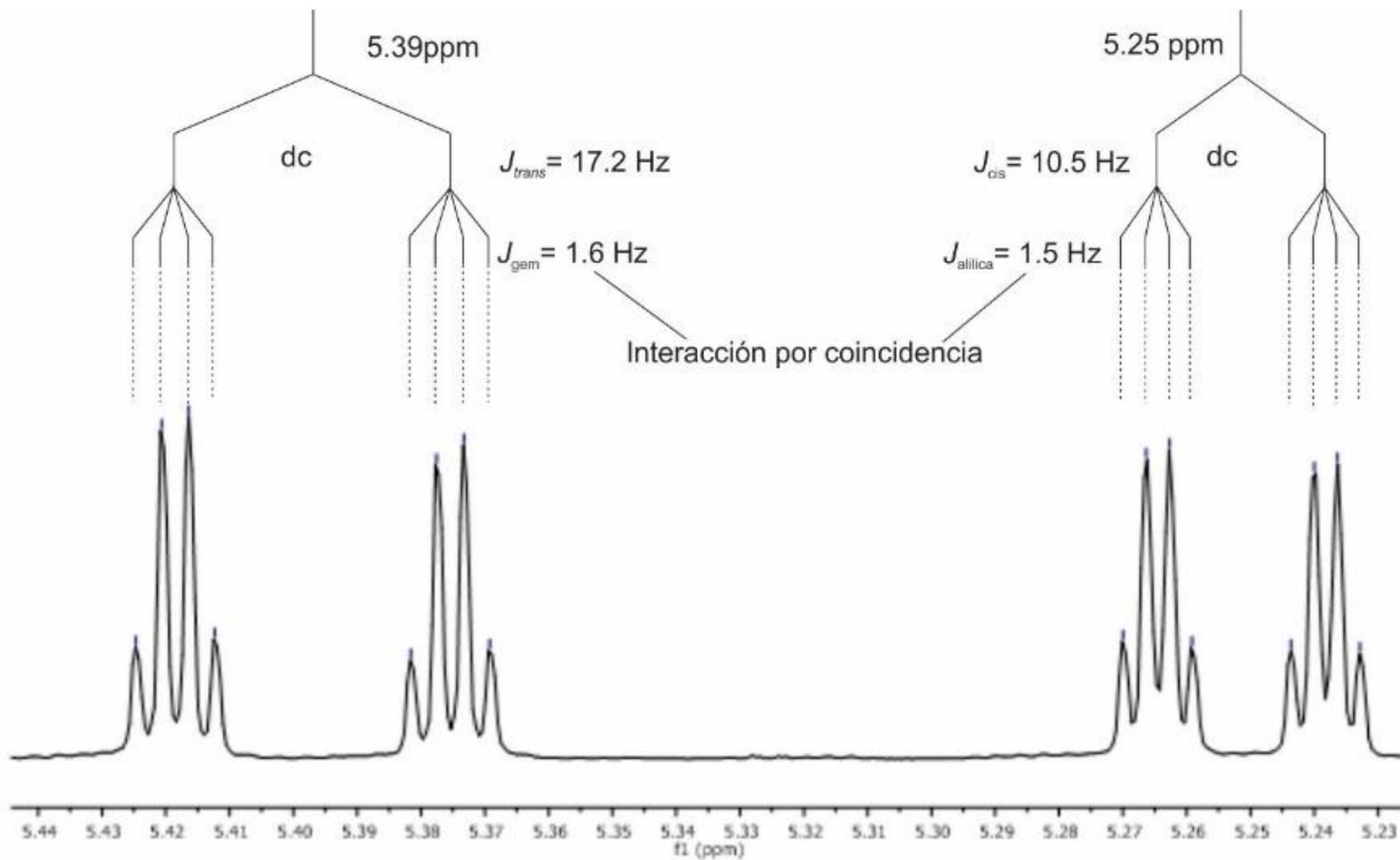


Figura 31. Ampliación del espectro de RMN^1H del compuesto 35DHBzA.

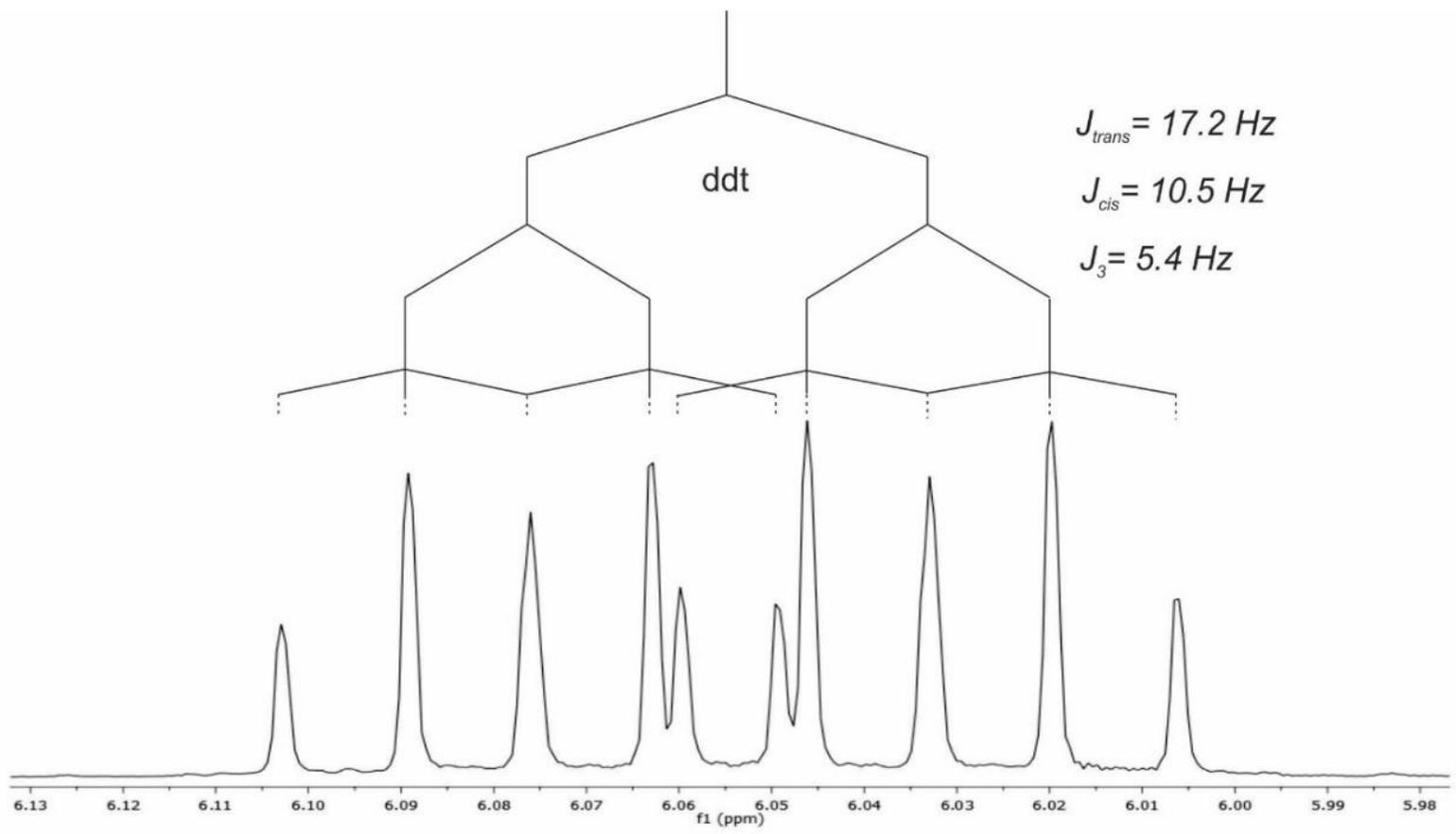


Figura 32. Ampliación del espectro RMN¹H del compuesto 35DHBzA.

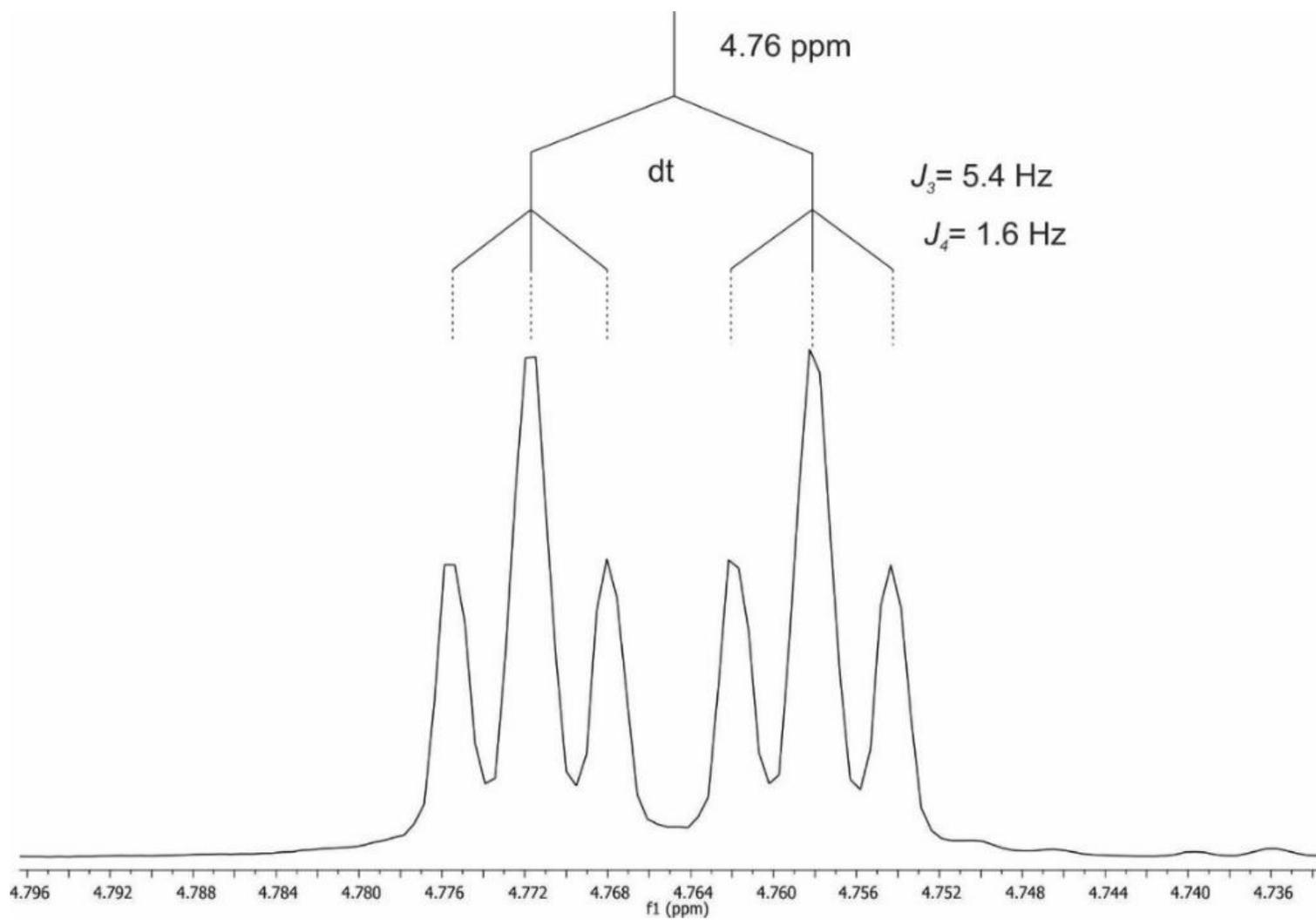


Figura 33. Ampliación del espectro de RMN^1H del compuesto 35DHBzA.

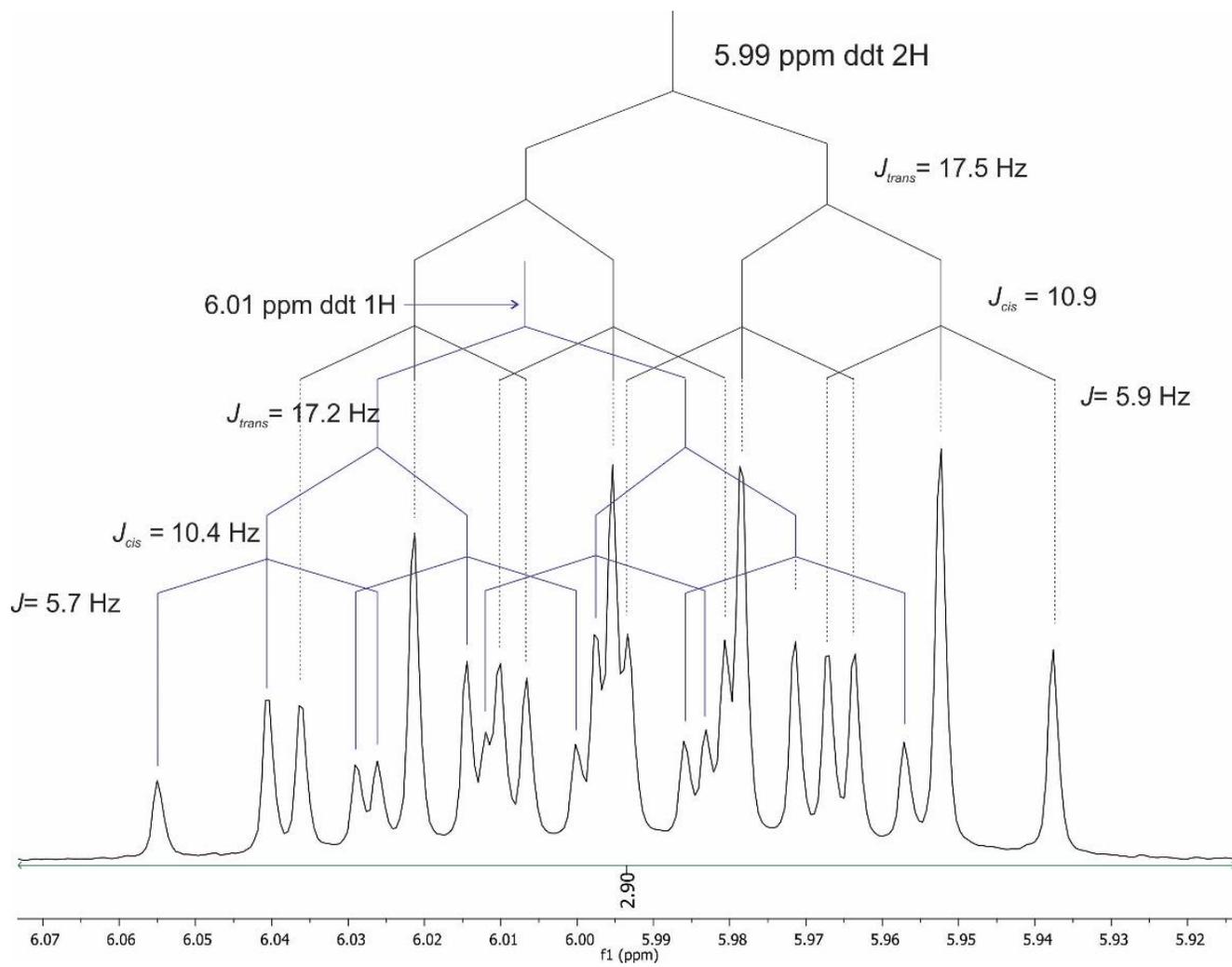


Figura 34. Ampliación del espectro de RMN ^1H del monómero 3ALIL.

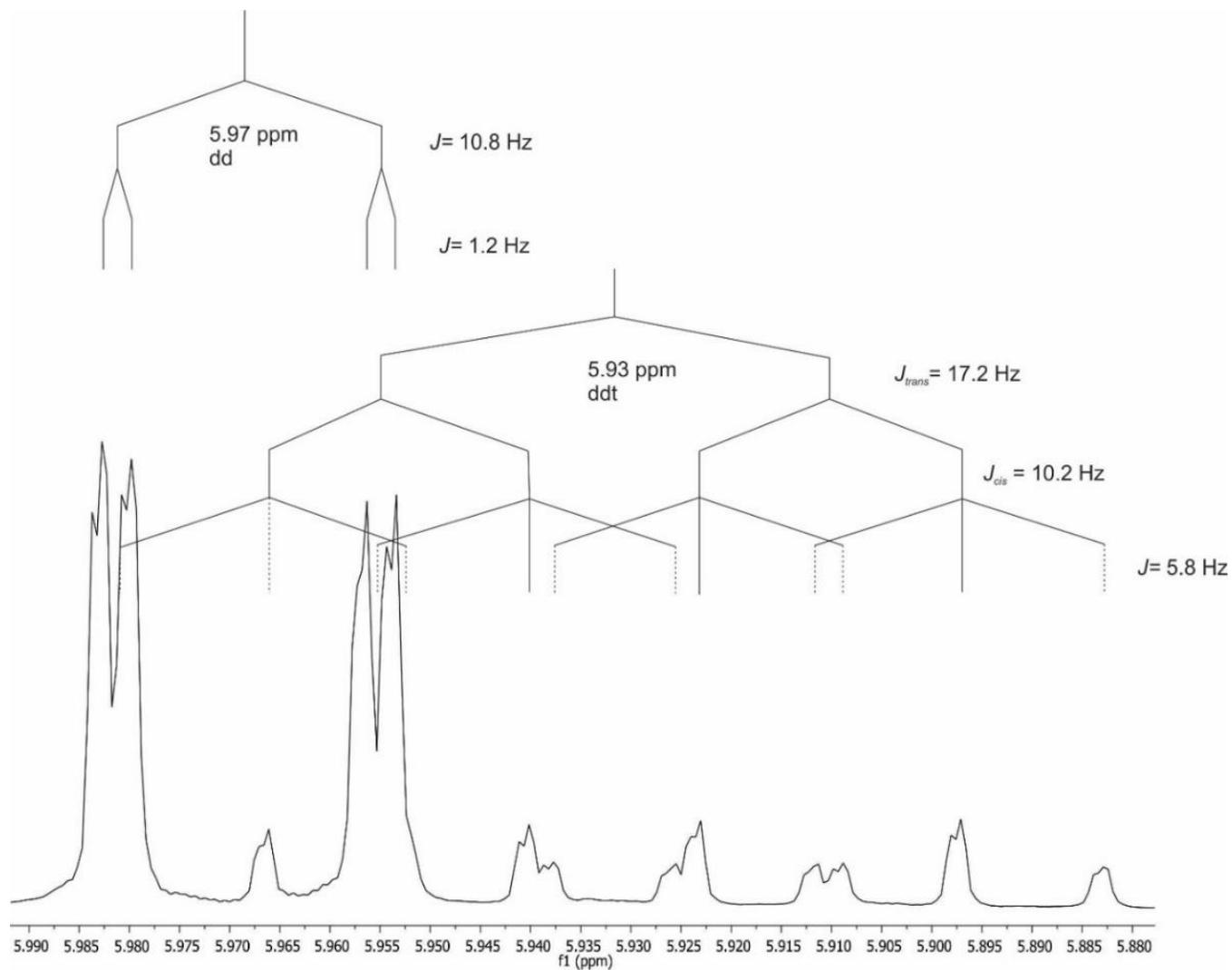


Figura 35. Ampliación del espectro de RMN¹H del monómero 2ACRIL.

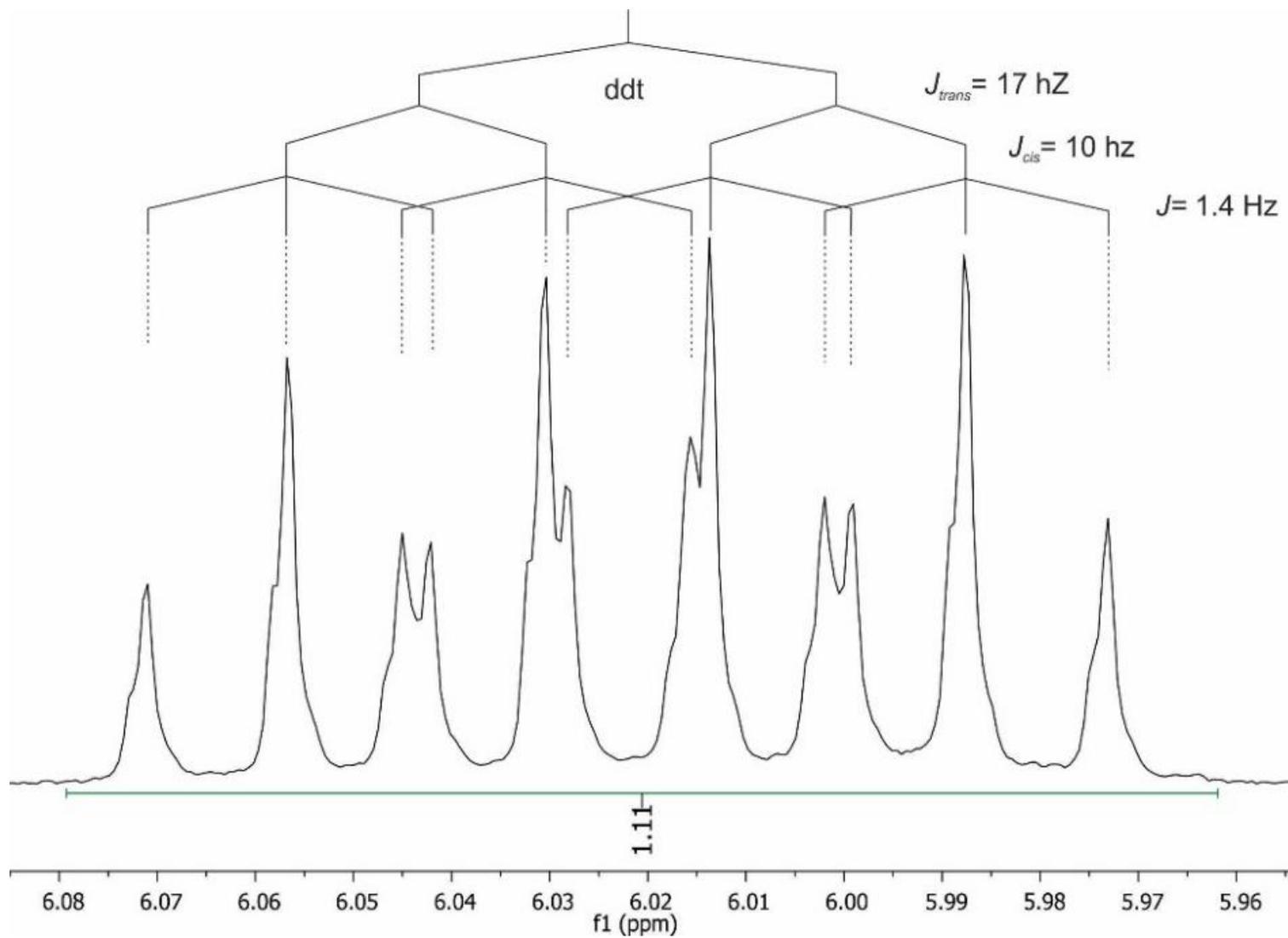


Figura 36. Ampliación del espectro de RMN^1H del monómero 2META.

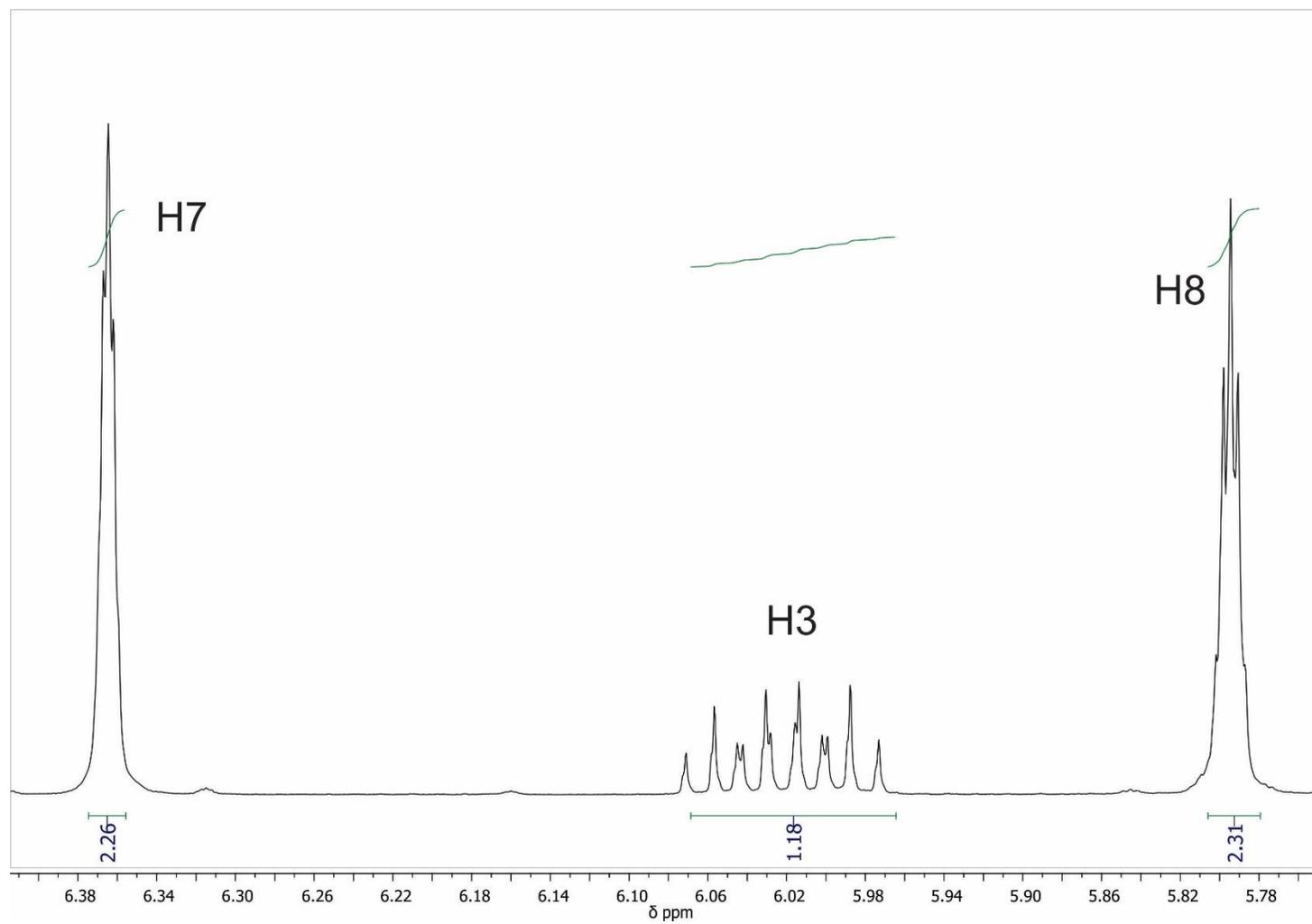


Figura 37. Ampliación del espectro de RMN^1H del monómero 2META.

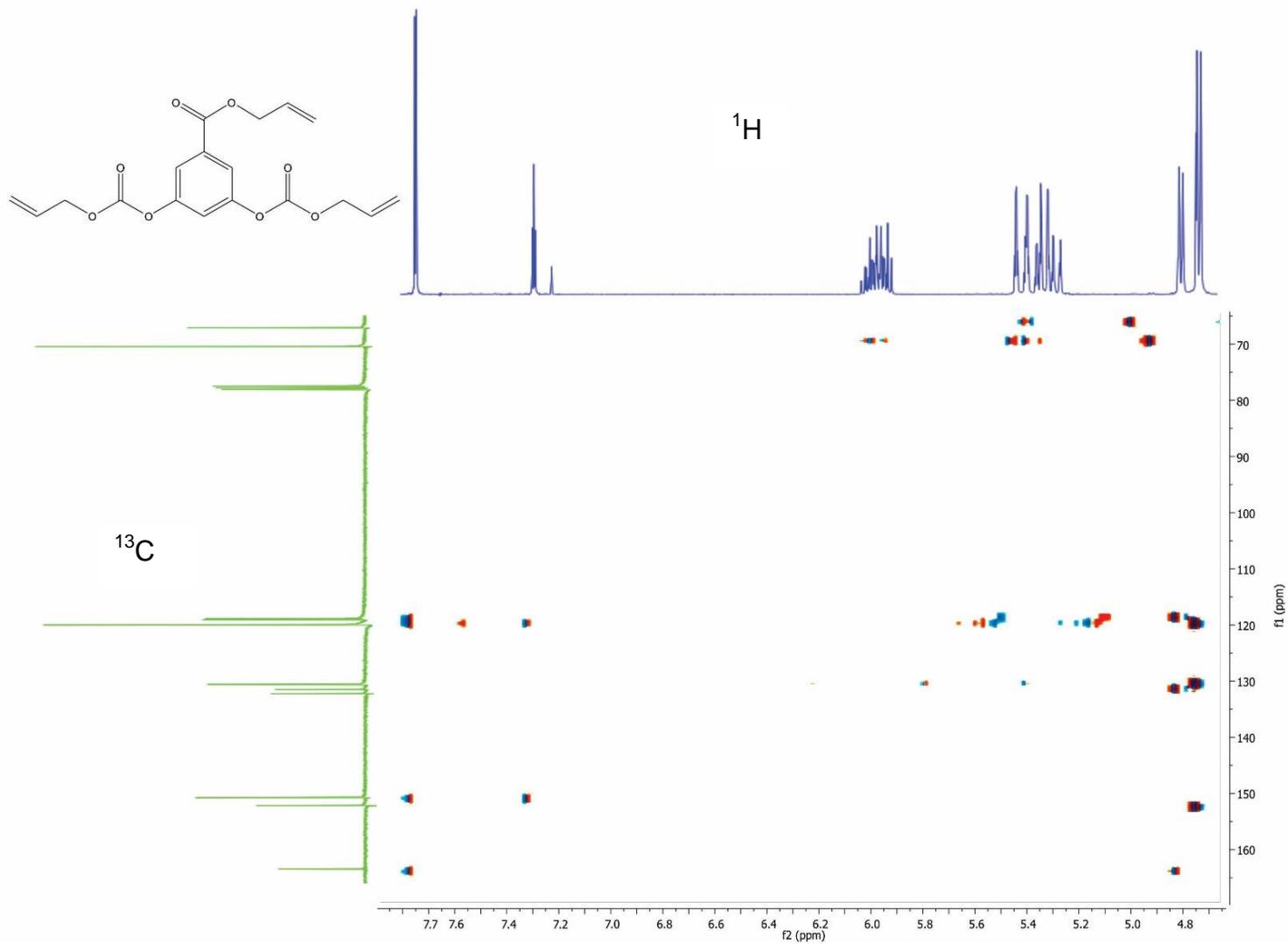


Figura 38. Espectro HMBC del monómero 3ALIL.

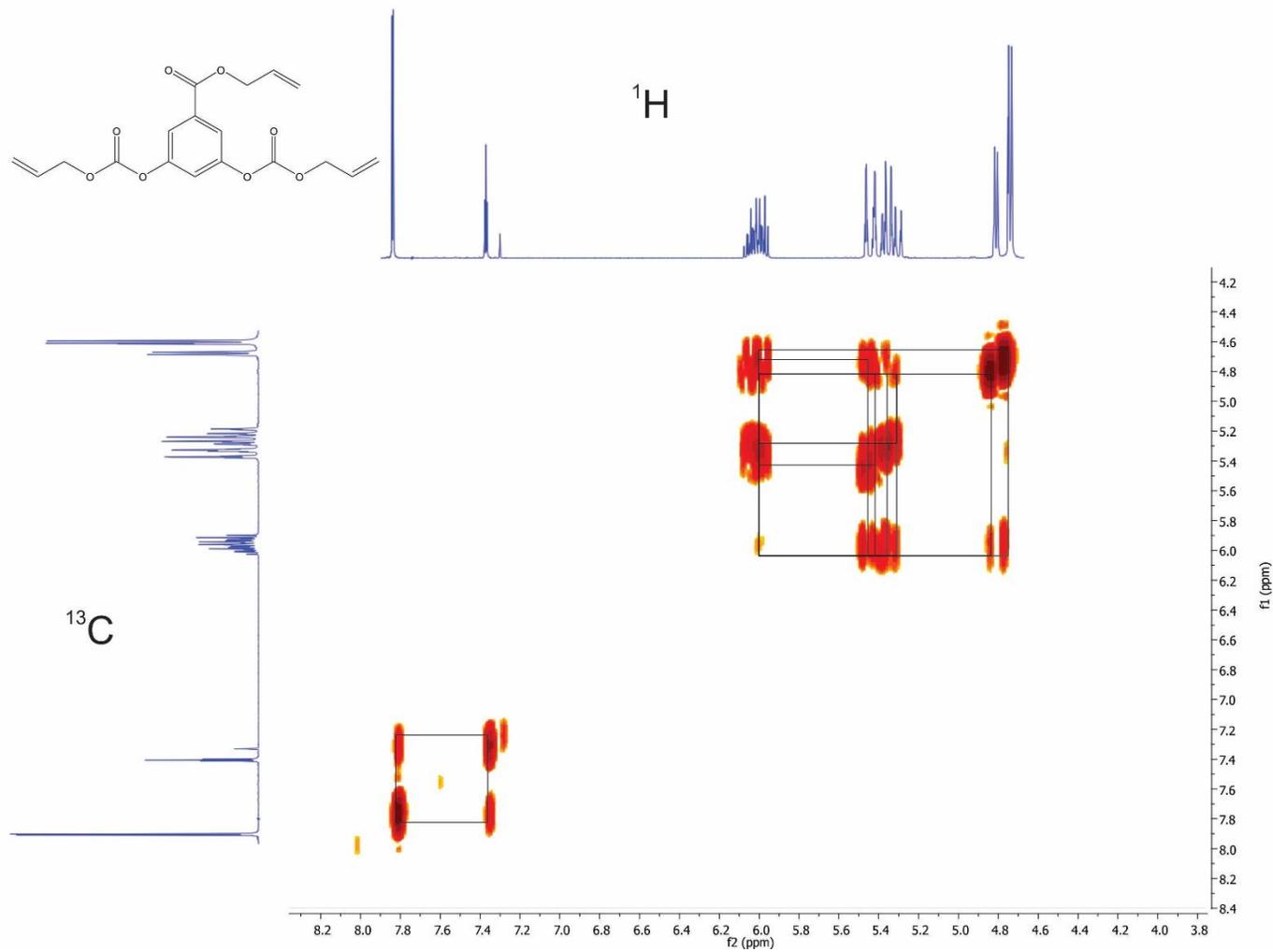


Figura 39. Espectro COSY del monómero 3ALIL.

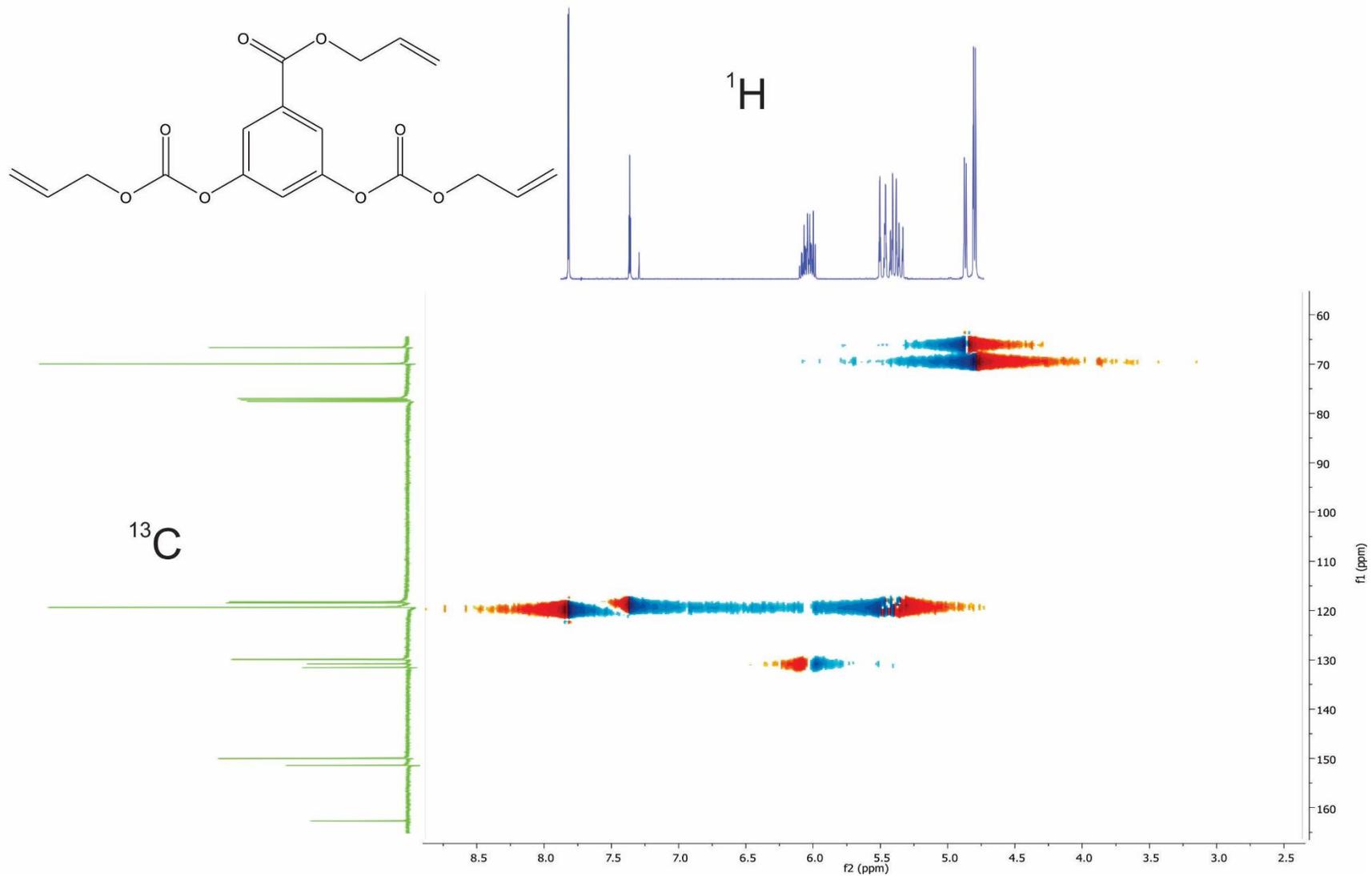


Figura 40. Espectro HSQC del compuesto 3ALIL.

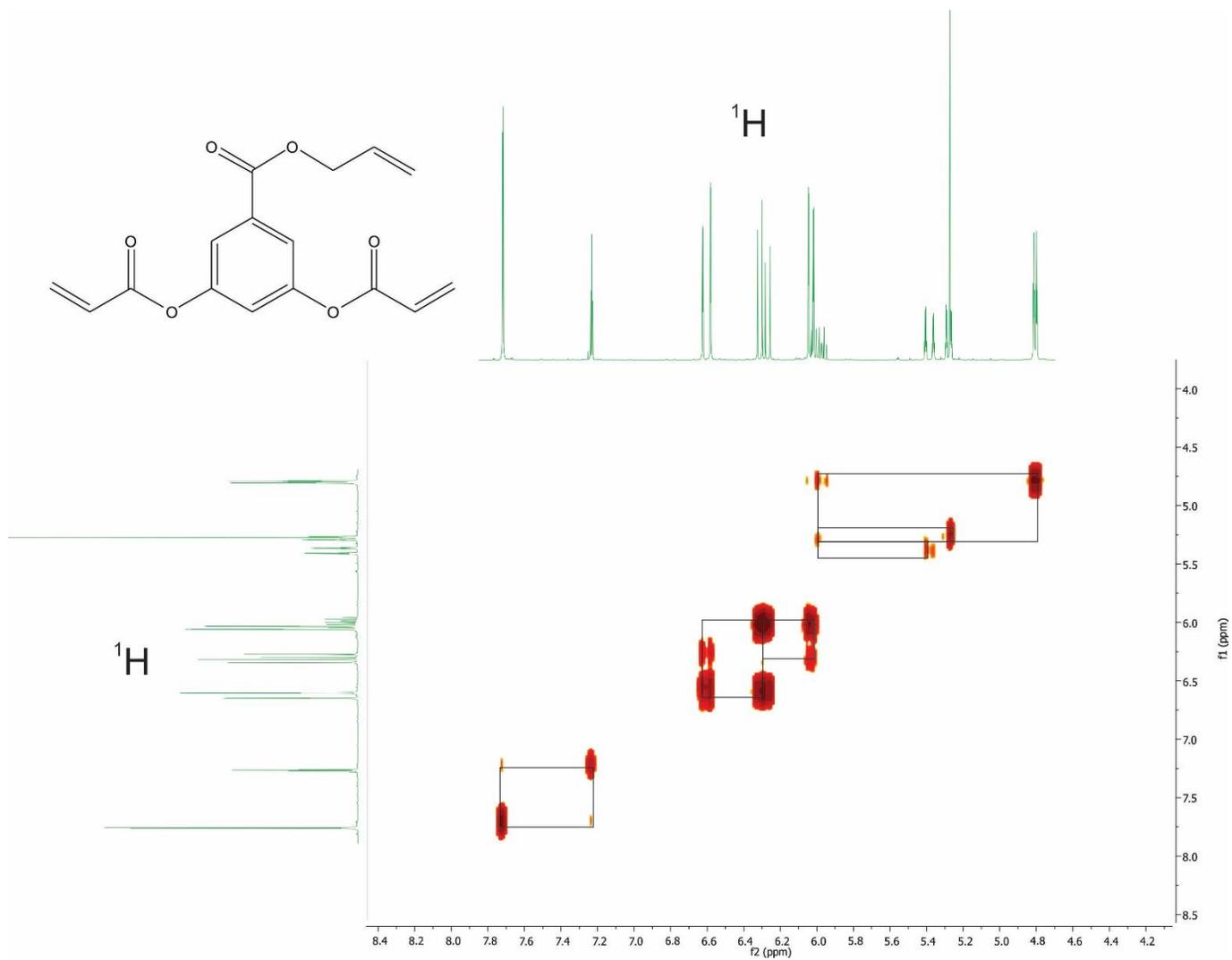


Figura 41. Espectro COSY del monómero 2ACRIL.

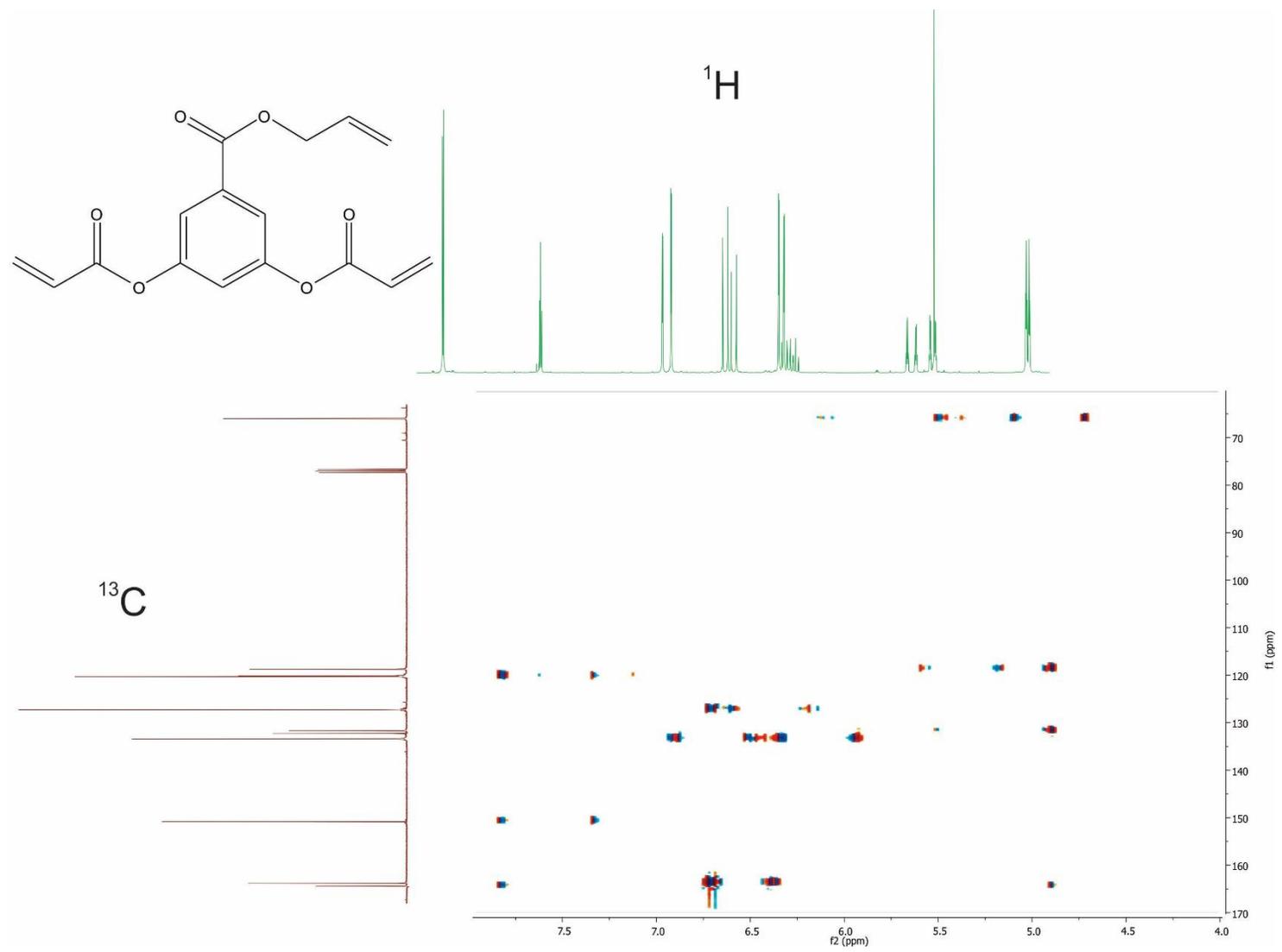


Figura 42. Espectro HMBC del monómero 2ACRIL.

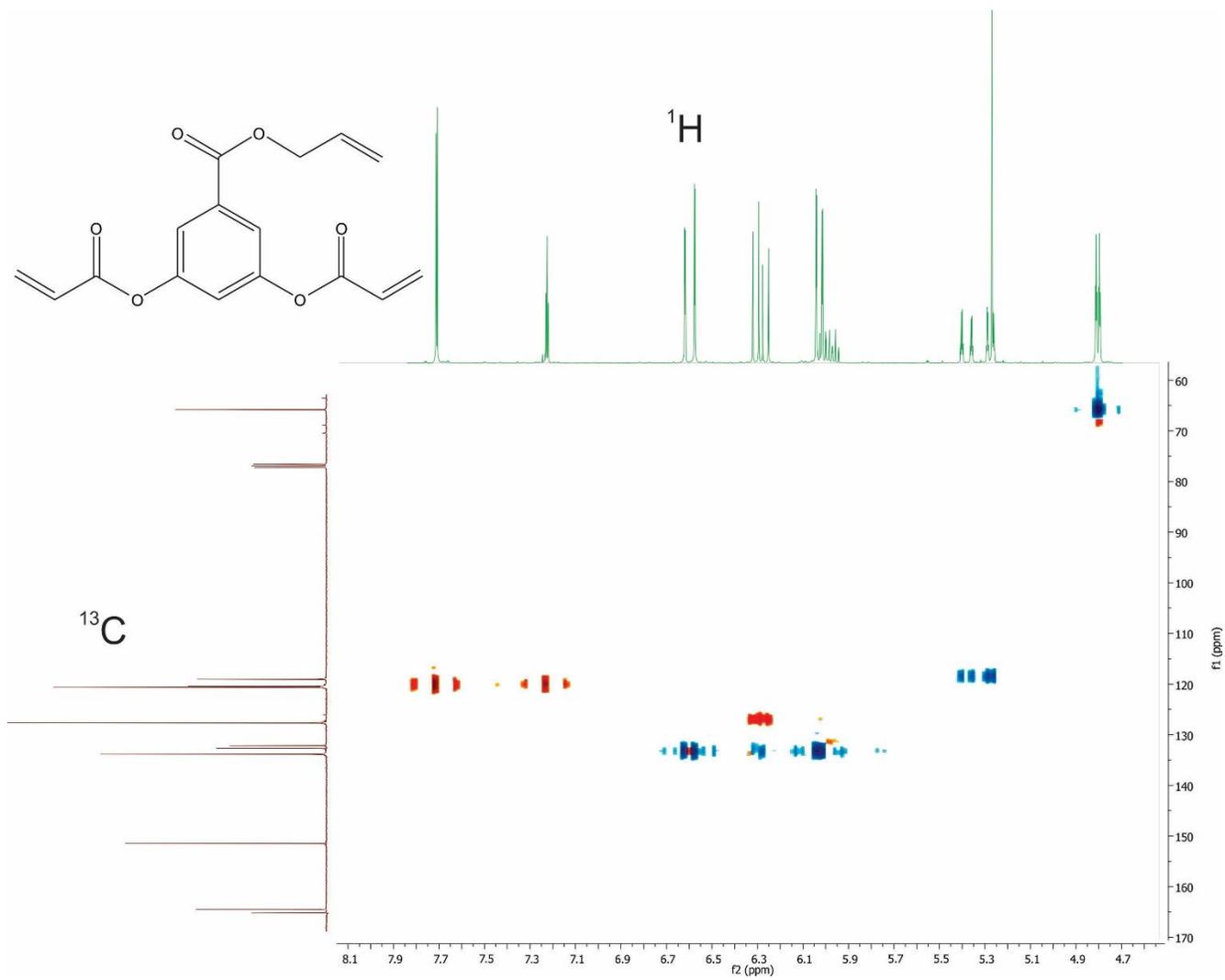


Figura 43. Espectro HSQC del monómero 2ACRIL

