

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

T E S I S

**“SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS A BASE DE MONÓMEROS
ALILCARBONATOS CON RADIACIÓN TÉRMICA Y LUZ
VISIBLE”**

**Que para obtener el título de
Ingeniero en Ciencia de Materiales**

P R E S E N T A

NUBIA MORGADO DURÁN

ASESORES

Dra. Ana María Herrera González

Dr. J. Eliezer Zamarripa Calderón

Mineral de la Reforma, Hgo., 2011

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Ana María Herrera González y el Dr. J. Eliezer Zamarripa Calderón; con apoyo financiero del proyecto PROMEP 2010-2011.

Índice

Índice	i
Lista de Figuras	iv
Lista de Tablas	vii
Símbolos y Abreviaturas	viii
Resumen	1
Introducción	2
Justificación	3
Objetivos	4
Capítulo I. Antecedentes	5
Capítulo II. Marco Teórico	10
2.1 Resinas compuestas	10
2.1.1 Relleno inorgánico	11
2.1.2 Agente de acoplamiento	12
2.1.3 Matriz orgánica	13
2.2 Los policarbonatos y sus aplicaciones	14
2.3 Obtención de policarbonatos	15
2.3.1 Polimerización por condensación	16
2.3.2 Polimerización vía radicales libres	18

	Índice
2.4 Monómeros alilcarbonatos	19
Capítulo III. Desarrollo Experimental	26
3.1 Equipo	26
3.2 Reactivos y disolventes	27
3.3 Síntesis de 1,4-fenilen-bisalilcarbonato	27
3.4 Síntesis de <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo	30
3.5 Síntesis del poli(1,4-fenilenbisalilcarbonato-co- <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo).	32
3.5.1 Polimerización con iniciador BPO	34
3.5.2 Polimerización con iniciador AIBN	35
3.5.3 Polimerización con radiación luz visible	35
Capítulo IV. Resultados y discusiones	37
4.1 Caracterización de 1,4-fenilen-bisalilcarbonato	37
4.1.1 Propiedades físicas	37
4.1.2 Análisis Elemental	38
4.1.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja	38
4.1.4 Análisis por RMN de ^1H y ^{13}C	40
4.2 Caracterización de <i>p</i> -hidroxibenzoato de alilo	42
4.2.1 Propiedades físicas	42
4.2.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja	43

4.2.3 Análisis por RMN de ^1H	44
4.3 Caracterización de <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo	46
4.3.1 Propiedades físicas	46
4.3.2 Análisis Elemental	46
4.3.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja	47
4.3.4 Análisis por RMN de ^1H y ^{13}C	48
4.4 Caracterización de poli(1,4-fenilen-bisalilcarbonato-co- <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo).	51
4.4.1 Análisis Elemental	51
4.4.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja	51
4.4.3 Propiedades térmicas de poli(1,4FBAC-co- <i>p</i> -ACBzA)	55
Capítulo V. Conclusiones	57
Referencias	58

Lista de Figuras

Figura 1. Molécula del monómero Bisfenol Glicidil Metacrilato (Bis-GMA)	7
Figura 2. Molécula del monómero Uretano Dimetil Metacrilato (UDMA)	8
Figura 3. Molécula del monómero Trietilenglicol Dimetacrilato (TEGMA)	8
Figura 4. Componentes fundamentales de las resinas compuestas	11
Figura 5. Diferentes tipos de rellenos inorgánicos	12
Figura 6. Molécula del agente de acoplamiento silano	13
Figura 7. Estructura general de los policarbonatos	14
Figura 8. Reacción de Schotten – Baumann para la obtención de PCs de alto peso molecular	16
Figura 9. Formación de PCs a partir de un glicol con biscloroformiato	17
Figura 10. Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi	18
Figura 11. Monómero vinílico divinilcarbonato	18
Figura 12. Monómero dialílico dialilcarbonato de Trietilenglicol	19
Figura 13. Reacción de un glicol y fosgeno en presencia de un álcali para obtener el monómero CR-39®	20
Figura 14. Síntesis del monómero CR-39® a partir de alícloroformiato y un glicol	20
Figura 15. Crecimiento del monómero monoalílico vía radicales libres	21
Figura 16. Crecimiento del monómero dialílico vía radicales libres	21

Figura 17. Iniciación de la polimerización: (1) Ruptura homolítica del iniciador. (2) Reacción entre radical primario y monómero alílico.	22
Figura 18. Etapa de propagación.	23
Figura 19. Terminación de cadena por combinación de dos macrorradicales.	24
Figura 20. Terminación de cadena por desproporción.	24
Figura 21. Terminación de cadena por transferencia de hidrógeno.	25
Figura 22. Ruta de síntesis del monómero 1,4-fenilen-bisalilcarbonato.	28
Figura 23. Purificación del 1,4FBAC mediante cromatografía en columna.	29
Figura 24. Ruta de síntesis del monómero <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo.	30
Figura 25. Reacción de copolimerización de 1,4FBAC y <i>p</i> -ACBzA.	33
Figura 26. Espectro infrarrojo del compuesto 1,4-fenilenbisalilcarbonato	39
Figura 27. Espectro de RMN ^1H del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato en CDCl_3 , 400 MHz.	40
Figura 28. Espectro de RMN ^{13}C del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato en CDCl_3 , 400 MHz.	42
Figura 29. Espectro infrarrojo del compuesto <i>p</i> -hidroxibenzoato de alilo	43
Figura 30. Espectro de RMN ^1H del <i>p</i> -hidroxibenzoato de alilo en CDCl_3 , 400 MHz.	45
Figura 31. Espectro infrarrojo del compuesto <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo.	47
Figura 32. Espectro de RMN ^1H del <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo en CDCl_3 , 400 MHz.	49
Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C del <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo en CDCl_3 , 400 MHz.	50

Figura 34. Espectro infrarrojo de poli(1,4-fenilen-bisalilcarbonato-co- <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo).	52
Figura 35. Porcentaje de gel extraído del polímero en función de tiempo de polimerización y formas de polimerización.	54
Figura 36. Espectro Infrarrojo de la extracción de SOL del poli(1,4FBAC-co- <i>p</i> -ACBzA).	55
Figura 37. Termograma de la estabilidad térmica del copolímero obtenido.	56

Lista de Tablas

Tabla 1. Reactivos utilizados en las diferentes síntesis.	27
Tabla 2. Condiciones de reacción del 1,4FBAC	28
Tabla 3. Condiciones de polimerización con BPO.	34
Tabla 4. Condiciones de polimerización con AIBN	35
Tabla 5. Condiciones de fotopolimerización con luz visible	36
Tabla 6. Análisis elemental del compuesto 1,4FBAC.	38
Tabla 7. Principales bandas de absorción IR del compuesto 1,4FBAC	39
Tabla 8. Asignación de las señales del espectro de RMN ^1H del 1,4FBAC.	41
Tabla 9. Principales bandas de absorción IR del compuesto <i>p</i> HOBzA.	44
Tabla 10. Asignación de las señales del espectro de RMN ^1H del <i>p</i> HOBzA	45
Tabla 11. Análisis elemental del compuesto <i>p</i> ACBzA.	46
Tabla 12. Principales bandas de absorción IR del compuesto <i>p</i> ACBzA.	48
Tabla 13. Asignación de las señales del espectro de RMN ^1H del <i>p</i> ACBzA	49
Tabla 14. Análisis elemental de poli(1,4FBAC-co- <i>p</i> ACBzA).	51
Tabla 15. Principales bandas de absorción IR del compuesto poli(1,4FBAC-co- <i>p</i> ACBzA).	53

Símbolos y Abreviaturas

°C	Grados Celsius
1,4FBAC	1,4-fenilen-bisalilcarbonato
AIBN	Azobisisobutironitrilo
BPO	Peróxido de benzoilo
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CQ	Canforquinona
d	Señal doble
E4DMAB	Etil 4-dimetilaminobenzoato
g	Gramos
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HQ	Hidroquinona
Hz	Hertz
IR	Espectroscopia Infrarroja
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LED	Light Emission Diode
LV	Luz Visible
m	Señal múltiple
mL	Mililitros
nm	Nanómetros
<i>p</i> ACBzA	<i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo
PC	Policarbonato
<i>p</i> HOBzA	<i>p</i> -hidroxibenzoato de alilo
ppm	Partes por millón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética de Carbono-13
RMN ¹ H	Resonancia Magnética de Hidrógeno-1
s	Señal simple
t	Señal triple
TGA	Análisis Termogravimétrico
δ	Desplazamiento químico de RMN; vibración de flexión de IR
υ	Vibración de tensión de IR

Resumen

Las resinas compuestas con aplicación en la odontología han tenido un notable incremento en su popularidad en los últimos 30 años. Estos materiales generalmente están constituidos de monómeros, rellenos inorgánicos y un sistema fotoiniciador, los cuales son polimerizados por radiación de luz visible. La investigación ha llevado al desarrollo de nuevos sistemas de monómeros, como los son los monómeros alilcarbonatos, con el objetivo de que las restauraciones elaboradas con estos materiales cuenten con mejores propiedades.

En el presente trabajo se reporta la síntesis del **poli(1,4FBAC-co-*p*-ACBzA)**, con posible aplicación en resinas dentales, a partir de los monómeros 1,4-fenileno-bisalilcarbonato (1,4FBAC) y *p*-alilcarbonato benzoato de alilo (*p*-ACBzA). Tales monómeros fueron copolimerizados en masa, con activación térmica de los iniciadores BPO y AIBN y activación fotoquímica de canforquinona con radiación de luz visible, a diferentes tiempos de reacción.

Las técnicas espectroscópicas utilizadas para la caracterización, tanto de los monómeros como del copolímero obtenido, fueron IR, RMN ¹H y RMN ¹³C, además se caracterizaron por análisis elemental, TGA y propiedades físicas como puntos de fusión y pruebas de solubilidad.

Introducción

Por definición, un monómero es una molécula de relativamente pequeña masa molecular capaz de polimerizar, con estructura definida y específica. Estas moléculas unidas a otras, forman macromoléculas denominadas polímeros. Los polímeros obtenidos de monómeros bifuncionales, puede ser considerado la columna vertebral de las resinas compuestas. Las resinas compuestas tienen diferentes aplicaciones y una de ellas es como materiales de restauración en la odontología.

Las resinas compuestas constituyen, en la actualidad, uno de los materiales de restauración de mayor uso y desarrollo en el ámbito odontológico a nivel mundial. Esto se debe principalmente a sus cualidades estéticas y a su cómoda manipulación directa sobre las cavidades dentales [1].

El desarrollo de los nuevos sistemas de resinas compuestas ha disminuido la aparición de *microcracks* en la zona de interfase entre el tejido dental y la resina compuesta [43]. Sin embargo, a pesar de los adelantos y a los elevados índices de éxito clínico reportado por varias investigaciones en el campo, es necesario modificar las fórmulas químicas de los sistemas de resinas compuestas convencionales, con el objetivo de mejorar la versatilidad del producto y las propiedades bio-físico-químicas [44,45].

Así mismo, el futuro de las resinas compuestas está marcado por cambios en la formulación química de los sistemas convencionales, mediante el desarrollo de nuevos monómeros y por lo tanto de nuevos polímeros y/o copolímeros; siendo la síntesis, una posible solución a los inconvenientes que presentan hoy en día dichos materiales, entre estos: la contracción por polimerización, el stress por contracción, la estabilidad del color, el grado de conversión, sus propiedades mecánicas, estéticas y biocompatibilidad [2].

Justificación

Históricamente, para la restauración dental se han utilizado diferentes materiales: metálicos, cerámicos y con mayor frecuencia en la actualidad resinas compuestas. Desde el descubrimiento del Bis-GMA y su utilización en la odontología, se han generado diferentes líneas de investigación, tanto para el diseño de nuevos materiales de restauración, así como el estudio de sus propiedades físicas y químicas.

Las resinas compuestas, tienen como componente principal un monómero bifuncional y/o polímero. Dichas resinas han tenido una espectacular aceptación por sus propiedades mecánicas semejantes a los metales, pero con mayor estética y manipulación. Es por eso de gran importancia, el diseño de nuevos monómeros y materiales poliméricos con posibles aplicaciones en la restauración dental. En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de dos monómeros alilcarbonatos, precursores de resinas compuestas para uso dental.

Objetivos

Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar un copolímero a base de monómeros dialilcarbonatos, con posibles aplicaciones en la formulación de resinas compuestas para uso dental.

Objetivos Específicos

- Sintetizar los monómeros 1,4-fenilen-bisalilcarbonato y *p*-alilcarbonatobenzoato de alilo y caracterizarlos mediante las técnicas de IR, RMN ¹H y ¹³C, análisis elemental, pruebas de solubilidad y puntos de fusión.
- Copolimerizar el monómero 1,4-fenilen-bisalilcarbonato con el monómero *p*-alilcarbonatobenzoato de alilo térmicamente usando los iniciadores BPO y AIBN, a diferentes tiempos de reacción.
- Copolimerizar el monómero 1,4-fenilen-bisalilcarbonato con el monómero *p*-alilcarbonatobenzoato de alilo fotoquímicamente con luz visible usando el fotoiniciador canforquinona, a diferentes tiempos de reacción.
- Caracterizar el copolímero obtenido mediante las técnicas de IR, TGA y análisis elemental.



Capítulo I. Antecedentes

Se cree que la odontología como especialidad tuvo su origen aproximadamente en el año 3000 a. C. Los fenicios utilizaban oro para sustituir parcial o totalmente piezas dentales, los etruscos tallaban marfil o hueso para construir prótesis parciales de dientes que se ajustaban a los dientes naturales por medio de bandas o alambres de oro, los egipcios trasplantaban dientes humanos o dientes tallados en marfil, los mayas utilizaban incrustaciones de conchas marinas y los aztecas empleaban oro repujado en incrustaciones.

Desde la antigüedad hasta el siglo XVIII las cavidades dentales han sido restituidas o reemplazadas por diversos materiales, se ha utilizado desde trozos de piedras, marfil, dientes humanos, resina de trementina, corcho goma y láminas de metal (plomo y estaño). La odontología moderna comenzó en 1728, cuando Fauchard publicó un tratado sobre los distintos tipos de restauraciones dentales, que incluía un método para la construcción de prótesis artificiales hechas de marfil.

En 1816, Taveau desarrolló en Francia la que probablemente sea la primera amalgama dental, utilizando monedas de plata mezcladas con mercurio. En 1883, los hermanos Crawcut, introdujeron las obturaciones de amalgama de Taveau, en Estados Unidos. Sin embargo los alumnos de la Universidad de Odontología de Baltimore optaron por no utilizar amalgamas en las prácticas, ya que muchos dentistas criticaron la baja calidad de las primeras restauraciones de amalgama. Lo que dio lugar a la “guerra de la amalgama”, que tuvo lugar entre 1840 y 1850. Las investigaciones llevadas a cabo entre 1860 y 1890 sobre la fabricación de la amalgama, sirvieron para dar lugar a un notable mejoramiento en las propiedades de manipulación y de aplicación clínica, que hasta ahora se siguen utilizando [3].



En 1878, el cemento de silicato o “cemento translúcido” fue el primer material restaurador translúcido, creado por Tomas Fletcher. Este cemento consistía en una mezcla de polvo con líquido. El polvo estaba constituido por partículas de vidrio (dióxido de sílice) y el líquido contenía ácido fosfórico del 35 – 50%. Poseían como características un aspecto estético inicial bueno, elevado contenido de flúor que protegía contra las caries dentales y un coeficiente de expansión térmica similar a la estructura dentaria. Pero distaba mucho de ser el material ideal de restauración dental. El polvo y el líquido al reaccionar formaban una matriz tipo gel, que al fraguar en un cemento duro incorporaba y agrupaba todas las partículas de vidrio. Entre sus desventajas presentaba una alta solubilidad, sufrían desgaste al poco tiempo de ser colocados y opacidad, su acidez provocaba lesión pulpar, y además presentaba un ciclo de vida clínica corta.

Las resinas acrílicas desarrolladas en Alemania en los años 30 y usadas tras la segunda guerra mundial, fueron un intento por obtener un material de vida clínica más larga que los silicatos. A finales de los años 40, las resinas acrílicas de polimetilmetacrilato (PMMA) remplazaron a los silicatos. Esta resina se compone de un polímero (polvo) y de un monómero líquido que mezclados dan como resultado un plástico duro y cristalino. El polvo tiene polimetacrilato de metilo y el líquido metacrilato de metilo que mezcladas se produce una reacción química polimerizando a temperatura ambiente (autopolimerizables). Las resinas acrílicas eran insolubles a los fluidos orales, de longevidad menor a la de los silicatos, de fácil manipulación y bajo costo [4]. Sin embargo, la utilización del polimetacrilato de metilo (PMMA) como material restaurador dental tuvo poco éxito, ya que tiene una alta contracción durante la polimerización (7%), un elevado coeficiente de expansión térmica, y baja resistencia al desgaste, en consecuencia, generaba caries secundarias, baja resistencia a la abrasión y absorción de agua, la cual provocaba una debilitación del material con mala estabilidad de color, por lo que los cementos de silicato, con todo y su alta acidez, seguían siendo el material estético disponible de aquella época [4,5].



El comienzo real de la Odontología Adhesiva, tuvo lugar en 1955 con Michael Buonocore, que fue el primero en describir el efecto sobre el esmalte por la aplicación de una solución ácida, el cual actuaba disolviendo selectivamente los extremos finales de los prismas de esmalte, donde se conseguía una superficie porosa e irregular capaz de ser penetrada por una resina fluida de baja viscosidad [6].

En 1962, el Dr. Ray Bowen, mediante el desarrollo del monómero Bis-GMA, introdujo la resina compuesta como material restaurativo en la práctica odontológica, el cual debido a su gran utilización ha sido un material en constante investigación, en busca de mejorar sus propiedades [7]. La molécula Bis-GMA (Figura 1) presenta grupos fenilo que le otorgan rigidez al producto final y grupos metacrilatos terminales que posibilitan la polimerización [8]. Dispersa en el monómero se encuentran partículas de cerámica inorgánica como cuarzo y un agente de acoplamiento llamado silano, denominando a todo este conjunto, resinas compuestas o composites.

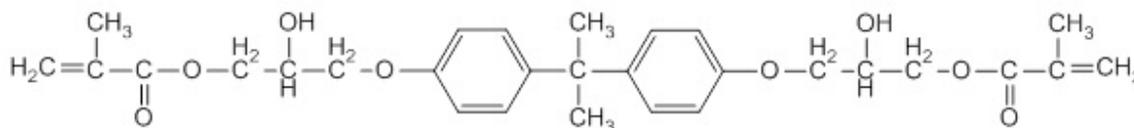


Figura 1. Molécula del monómero Bisfenol Glicidil Metacrilato (Bis-GMA).

En 1974, Foster y Walter desarrollan un monómero bifuncional, llamado uretano dimetil metacrilato, conocido con las siglas UDMA (Figura 2), el cual presenta en su estructura una amina secundaria (NH), que le confiere a la resina una clara ventaja sobre el Bis-GMA, una reducción en su viscosidad. Sin embargo, se reduce la rigidez y aumenta la contracción de polimerización con respecto al Bis-GMA [46], lo que disminuye el éxito de la restauración final.

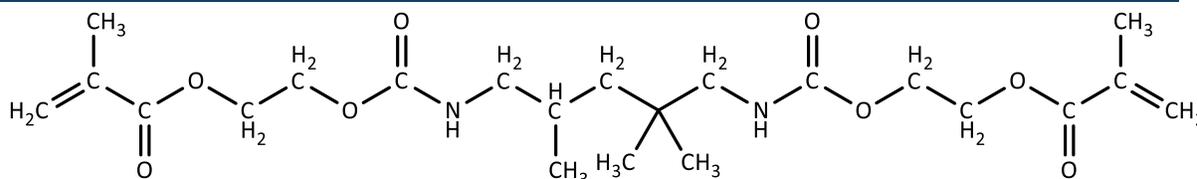


Figura 2. Molécula del monómero Uretano Dimetil Metacrilato (UDMA).

Otro monómero actual y comúnmente utilizado, es el trietilenglicol dimetacrilato (TEGMA) (Figura 3). Este monómero es diluyente del Bis-GMA, por la baja viscosidad que presenta. Las propiedades obtenidas en los sistemas Bis-GMA/TEGDMA son superiores a las presentadas por las resinas que solo se componen por Bis-GMA, mostrando menos contracción de polimerización y mayor facilidad para su manipulación. [47].

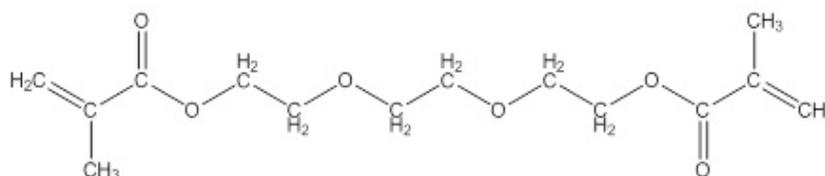


Figura 3. Molécula del monómero Trietilenglicol Dimetacrilato (TEGMA).

Las resinas compuestas son los materiales más usados en reconstrucciones estéticas actuales, desde su aparición con el Dr. Ray Bowen a finales de la década del cincuenta, han tenido transformaciones grandes y mejoradas sus propiedades físicas y mecánicas. Un ejemplo es la combinación de la molécula de Bis-GMA con resinas epóxicas y acrilatos [9].

La causa principal del fracaso de las restauraciones con resinas compuestas son las caries secundarias por microfiltraciones. Este fenómeno según Feilzer guarda relación directa con la contracción que sufre el composite (1.35 al 7%) durante el proceso de fotopolimerización.



En la actualidad, las resinas compuestas han tomado un protagonismo indudable entre los materiales de obturación. Las posibilidades estéticas le dan variadas indicaciones terapéuticas, que se incrementan gracias a la gran versatilidad de presentaciones que ofrecen. A pesar de todo lo antes descrito, no se debe olvidar que son materiales muy sensibles a la técnica de aplicación y manejo, por lo que la necesidad de controlar aspectos como, una correcta indicación, aislamiento absoluto, la selección de la resina adecuada a cada situación clínica, el uso de un buen procedimiento de adhesión a los tejidos dentales y una correcta polimerización, van a ser esenciales para obtener resultados clínicos satisfactorios. [10]. Lo que hace que el cirujano dentista deba tener conocimientos claros sobre el material y la técnica de aplicación.

Desde el punto de vista de la ciencia de los materiales, es importante conocer las propiedades que un material debe tener, de acuerdo con la utilización del mismo. Por esta razón el trabajo colaborativo entre Área Académica de Ciencia de Materiales y el Área Académica de Odontología, sea necesaria para el desarrollo de esta tesis.



Capítulo II. Marco Teórico

2.1 Resinas compuestas

La introducción de la tecnología de las resinas compuestas dentro de la odontología restauradora ha sido una de las contribuciones más significativas para la odontología en los últimos cincuenta años. Las ventajas de las restauraciones adheridas a la estructura dental, incluyen conservación de tejido dental sano, reducción de la microfiltración, prevención de la sensibilidad postoperatoria, refuerzo de la estructura dental y la transmisión / distribución de las fuerzas masticatorias a través de la interfase adhesiva del diente [10].

Las resinas compuestas o composites son materiales sintéticos compuestos por elementos variados. Se definen como “combinaciones tridimensionales de por lo menos dos materiales químicamente diferentes, con una interfase distinta, obteniéndose propiedades superiores a las que presentan sus constituyentes de manera individual” (Figura 4) [11].

Las resinas compuestas se modifican para obtener color, translucidez y opacidad, para, de esa forma, imitar el color de los dientes naturales, haciendo de ellas el material más estético de restauración. Entre los avances de las resinas compuestas se reconocen mejoras en sus propiedades tales como la resistencia al desgaste, manipulación y estética [12].

Además, las restauraciones de resina por ser adhesivas a la estructura dental permiten preparaciones cavitarias más conservadoras, preservando la valiosa estructura dental. Sin embargo, la colocación de las resinas compuestas es una técnica sensible, ya que se deben controlar factores como la humedad del campo operatorio y la contracción por polimerización [13].



Las resinas compuestas dentales, son una mezcla compleja de monómeros polimerizables mezclados con partículas de rellenos inorgánicos. Para unir las partículas de relleno a la matriz plástica de resina, el relleno es recubierto con silano, un agente de conexión o acoplamiento [10].

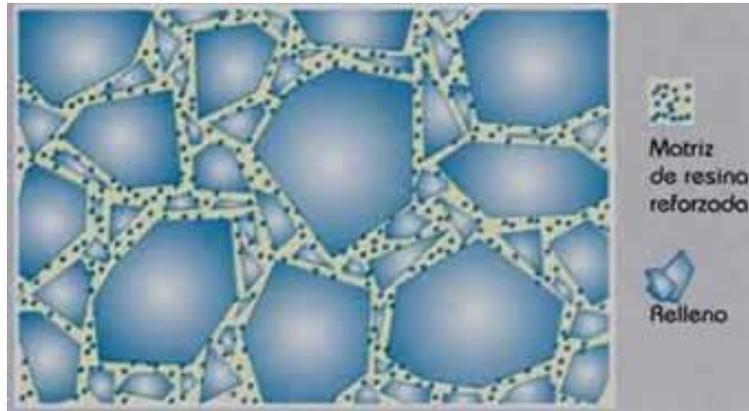


Figura 4. Componentes fundamentales de las resinas compuestas.

2.1.1 Relleno inorgánico

Éste componente de la resina compuesta lo conforma lo que se denomina partículas de carga ya que ofrecen estabilidad dimensional a la inestable matriz orgánica [10]. La naturaleza del relleno, su modo de obtención y la cantidad incorporada determinarán en gran medida las propiedades mecánicas del material restaurador.

Las partículas de relleno son incorporadas a la fase orgánica para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz orgánica, de ahí que la incorporación del mayor porcentaje de relleno posible, sea un objetivo fundamental [14].

Existe una gran variedad de partículas de relleno (Figura 5) empleadas en función de su composición química, morfología y dimensiones, destacando de forma mayoritaria el dióxido de silicio, así como los borosilicatos y aluminosilicatos de litio [15].

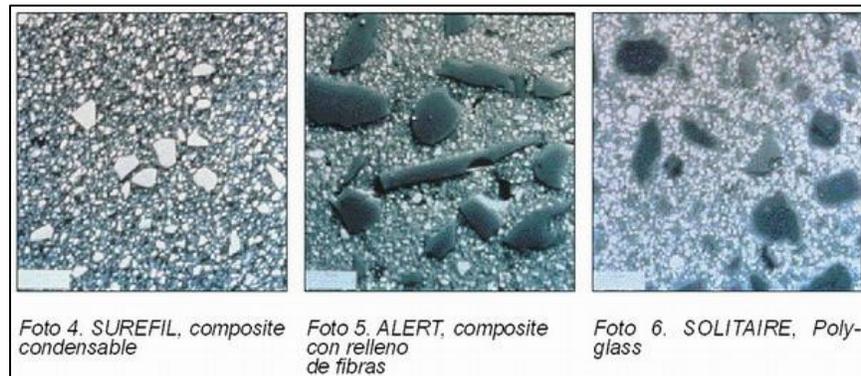


Figura 5. Diferentes tipos de rellenos inorgánicos.

La nanotecnología ha conducido al desarrollo de un nuevo material a base de resina compuesta, que se caracteriza por tener en su composición la presencia de nanopartículas que presentan una dimensión de aproximadamente 25 nm y nanoagregados de aproximadamente 75 nm, estos están formados por partículas de zirconio/sílice o nanosílice, ofreciendo un alto contenido de carga de hasta el 79.5% [16].

2.1.2 Agente de acoplamiento

Durante el desarrollo inicial de las resinas compuestas, Bowen demostró que las propiedades óptimas del material, dependían de la formación de una unión fuerte entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica, si esto no ocurría, las partículas de relleno no actúan como refuerzo, sino como debilitadores del material. [3]

La unión de la fase inorgánica con la fase orgánica se logra recubriendo las partículas de relleno con un agente de acoplamiento que tiene características tanto de relleno como de matriz. El agente responsable de esta unión es una molécula bifuncional denominada silano (Figura 6) [10].

Los silanos son grupos de compuestos organometálicos que tienen la particularidad de reaccionar con sustratos orgánicos e inorgánicos, así como consigo mismos y con otros silanos [17].



Así mismo, los silanos mejoran las propiedades físicas y mecánicas de la resina compuesta, pues establece una transferencia de tensiones de la fase que se deforma fácilmente (matriz resinosa), hacia la fase más rígida (partículas de relleno) [10].

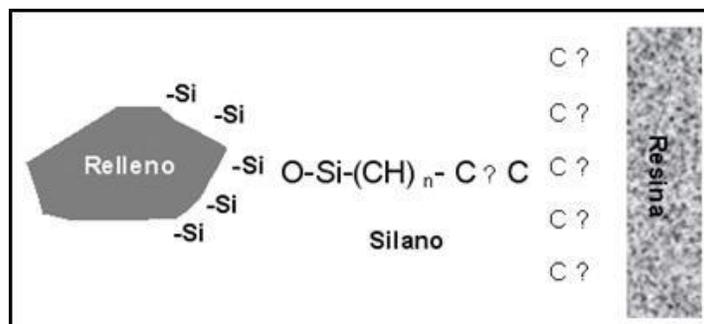


Figura 6. Molécula del agente de acoplamiento silano

2.1.3 Matriz orgánica

La matriz orgánica de las resinas compuestas está constituida principalmente por un sistema de monómeros que se unen entre sí por medio de grupos funcionales con el fin de formar cadenas largas de polímeros [18]. Este sistema puede ser considerado como la columna de la resina compuesta [19] y los monómeros pueden ser dimetacrilatos alifáticos o aromáticos [20]. Sin embargo, el Bis-GMA, sigue siendo el monómero más utilizado en la fabricación de los composites actuales y puede estar asociado al dimetacrilato de uretano (con la finalidad de disminuir su viscosidad) e integrar la composición estándar de las resinas compuestas [19]. Del tipo de monómero empleado, dependen en gran medida la velocidad de polimerización, viscosidad y contracción por polimerización de la resina compuesta [21].

La matriz orgánica tiene un iniciador de radicales libres. Los iniciadores más comúnmente utilizados, son los fotoiniciadores, es decir, iniciadores que presentan en su estructura grupos funcionales capaces de formar radicales libres con la absorción de luz visible [22,23]. En las resinas compuestas fotopolimerizables, el iniciador más usado es la canforquinona para la restauración dental directa y en las resinas polimerizables térmicamente se utiliza el peróxido de benzoilo para la restauración indirecta.



Los fotoiniciadores se utilizan con un acelerador para permitir una mayor velocidad de polimerización en un intervalo de tiempo clínicamente aceptable formando un sistema iniciador, por ejemplo, el sistema canforquinona/etil-4-dimetilaminobenzoato. La matriz orgánica también incluye muchas veces estabilizadores o inhibidores, para maximizar la durabilidad del producto durante el almacenamiento antes de la polimerización y su estabilidad química tras la misma y por último, los absorbentes de la luz ultravioleta por debajo de los 350 nm, para proveer estabilidad del color y eliminar sus efectos sobre los compuestos amínicos del activador capaces de generar decoloraciones a medio o largo plazo [24].

Actualmente, la mejora o cambios en las formulaciones, han hecho a la restauración por resina compuesta más confiable y predecible [10]. Estas nuevas formulaciones han generado diferentes líneas de investigación, por ejemplo, el diseño de nuevos monómeros con propiedades similares y/o mejores a las reportadas. Una alternativa es el diseño de nuevos monómeros a base de alilcarbonatos que puedan polimerizar con fotoiniciadores en tiempos clínicamente aceptables.

2.2 Los policarbonatos y sus aplicaciones

Los policarbonatos (PC) son un tipo especial de poliésteres que pueden ser termoplásticos o termofijos y su característica principal es la presencia del grupo carbonato (-O-R-O-CO-) en su unidad monomérica (Figura 7) [16].

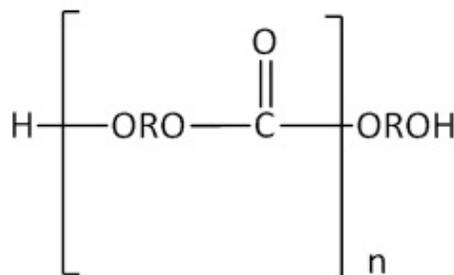


Figura 7. Estructura general de los policarbonatos.



Los policarbonatos se caracterizan por presentar propiedades importantes como: **dureza, rigidez, resistencia a la abrasión, elevada resistencia al impacto, resistencia a elevadas temperaturas, índice de refracción** (igual al del vidrio “crown”) y **transparencia**. Es por ello que su múltiple combinación de características y propiedades se usan para aportar una alta calidad y excelentes presentaciones a miles de productos [25].

Estas propiedades hacen que los policarbonatos puedan ser empleados en medios ópticos (CD, CD-ROMs, DVDs), en electrónica (carcasas para teléfonos, computadoras, cámaras fotográficas, televisores, etc.), en la construcción (domos, paredes de reducción de ruido, escudos de seguridad, etc.), en la industria automotriz (ventanillas laterales, faros, parabrisas frontales, etc.), como envases para almacenar comida o bebidas, en el mercado médico (inhaladores para enfermos de asma, equipos de diálisis, etc.), en equipos de seguridad para atletas y trabajadores, por mencionar algunos [26]. Por las excelentes propiedades mecánicas que los policarbonatos presentan, como dureza y tenacidad, actualmente se pretende que los policarbonatos puedan ser aplicados en el campo de la restauración dental mediante resinas compuestas.

2.3 Obtención de policarbonatos

Los policarbonatos pueden ser sintetizados mediante una gran variedad de métodos de polimerización, sin embargo solo dos son usados en la producción comercial: [27,28]

- Polimerización por condensación
 - Schotten – Baumann
 - Transesterificación
- Polimerización vía radicales libres



2.3.1 Polimerización por condensación

En la polimerización por condensación se sigue un mecanismo por etapas, donde los monómeros reaccionan químicamente entre sí o con las cadenas en crecimiento de cualquier tamaño (dímero, trímeros, tetrámeros, etc.). En las reacciones de polimerización de condensación se producen moléculas pequeñas como subproducto, por ejemplo, agua, monóxido de carbono o ácido clorhídrico, entre otros. Esto hace que las unidades repetitivas del polímero no posean el mismo número de átomos que los monómeros [29]. Dentro de las reacciones de condensación más comunes para obtener policarbonatos están las reacciones de Schotten-Baumann y la Transesterificación.

La reacción de Schotten-Baumann consiste en la esterificación de un glicol (alquílico o aromático) con fosgeno o un glicol (alquílico o aromático) con biscloroformiato [30]. Los compuestos dihidroxi reaccionan con fosgeno para formar PCs de alto peso molecular (Figura 8), la conversión toma lugar rápidamente con rendimientos altos, tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas. Sin embargo es una ruta peligrosa, debido a que es necesario utilizar fosgeno. La piridina es importante en esta ruta sintética, debido a que forma clorhidrato de piridina, neutralizando así el ácido clorhídrico formado en la reacción [27].

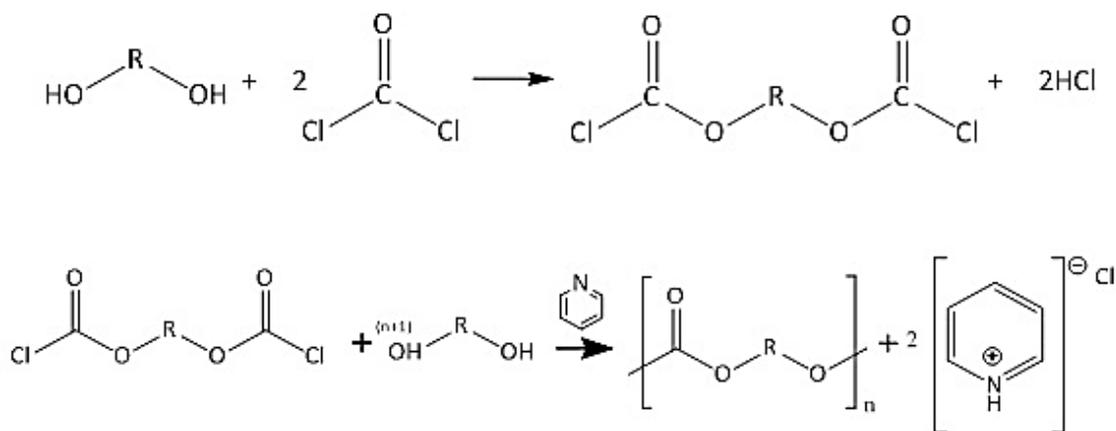


Figura 8. Reacción de Schotten – Baumann para la obtención de PCs de alto peso molecular.



La formación de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato es relativamente más lenta y se da a temperaturas arriba de los 50°C (Figura 9).

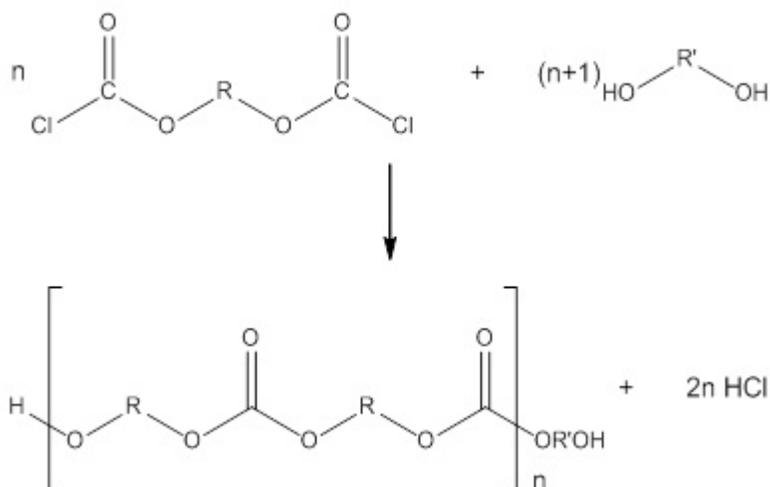


Figura 9. Formación de PCs a partir de un glicol con biscloroformiato.

La transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi es otro método muy apropiado para la obtención de policarbonatos. Esta síntesis se lleva a cabo en presencia de catalizadores alcalinos a temperaturas entre 120 y 220 °C [27]. Éste es un método muy útil para la preparación de policarbonatos alifáticos de alto peso molecular y tiene la ventaja de no formar sales como subproducto. En el caso de los policarbonatos aromáticos, la transesterificación de compuestos dihidroxi aromáticos con dialquil carbonatos es relativamente lenta aún a temperaturas cercanas a 200 °C y en presencia de fuertes catalizadores alcalinos (Figura 10).

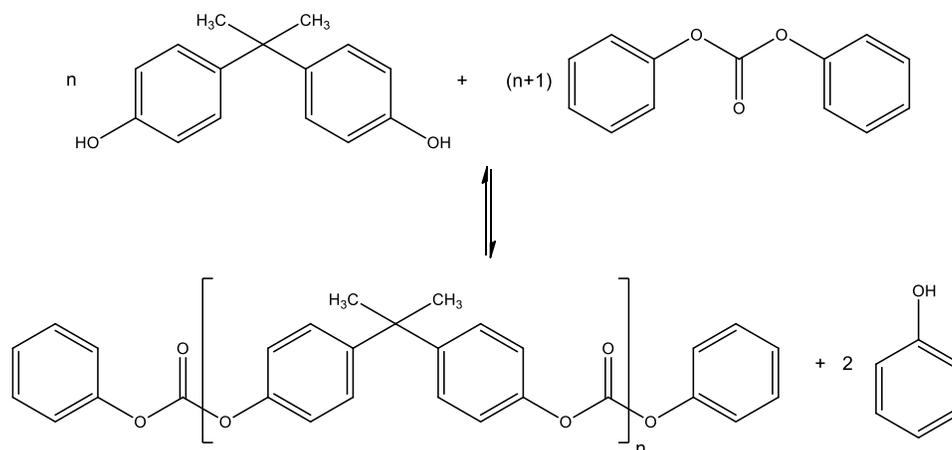


Figura 10. Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi.

2.3.2 Polimerización vía radicales libres

La polimerización por radicales libres es una reacción rápida que consta de las etapas de reacción en cadena características: iniciación, propagación y terminación [31].

Los policarbonatos obtenidos mediante esta polimerización se puede realizar partiendo de diferentes tipos de monómeros conteniendo uno o más dobles enlaces, además del grupo carbonato [32-35]. Los monómeros pueden ser vinílicos, como el divinilcarbonato (Figura 11) o también dialílicos como el dialilcarbonato de trietilenglicol (Figura 12).

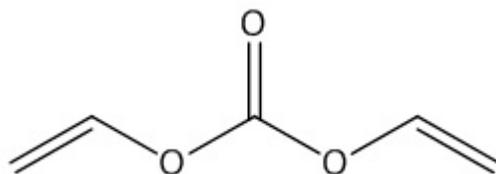


Figura 11. Monómero vinílico divinilcarbonato.

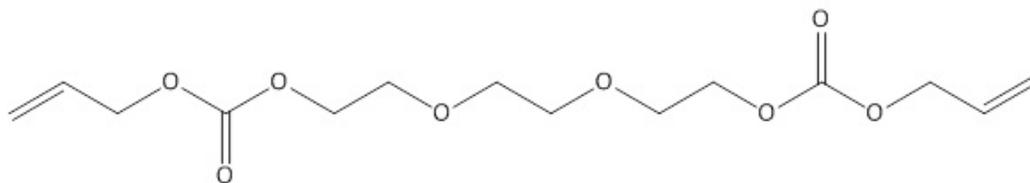


Figura 12. Monómero dialílico dialilcarbonato de Trietilenglicol.

2.4 Monómeros alilcarbonatos

Los monómeros alilcarbonatos son de gran interés en la síntesis de policarbonatos ya que a partir de ellos se obtienen polímeros de ingeniería del tipo tridimensional o lineal, que se utilizan con fines específicos. Los compuestos alil o 2-propenil comprenden un gran número de compuestos orgánicos con insaturaciones terminales. Algunos de ellos son de suma importancia industrial, por ejemplo el dialil carbonato CR-39® [36] forma policarbonatos con aplicaciones en óptica, los dialilftalatos se utilizan en moldes resistentes al calor, el trialilcianurato a bajas concentraciones se utiliza como agente entrecruzante en una amplia variedad de plásticos [37].

Existen varios métodos para la preparación de monómeros dialilcarbonatos. La ruta más estudiada para obtener monómeros dialilcarbonatos [38] es la reacción de un glicol y fosgeno en presencia hidróxido de sodio (Figura 13).

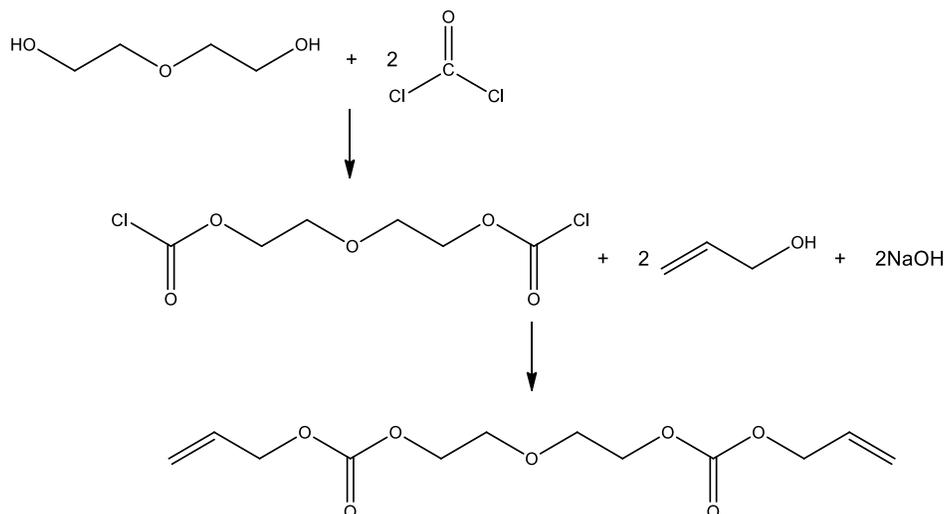


Figura 13. Reacción de un glicol y fosgeno en presencia de un álcali para obtener el monómero CR-39®

Sin embargo este método para la producción del monómero CR-39® forma, además del monómero deseado, oligómeros de dos o tres unidades etoxietilcarbonato [39].

Otro método para preparar monómeros dialílc carbonatos es usando alílc cloroformiato y un glicol (Figura 14), en presencia de una base. Esta ruta sintética no genera oligómeros.

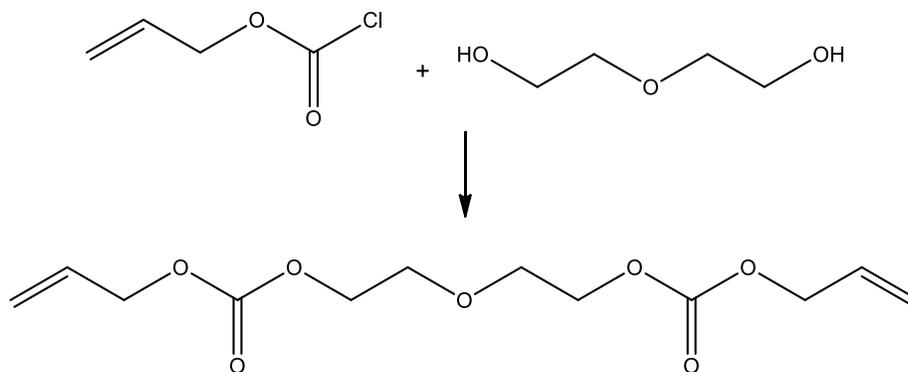


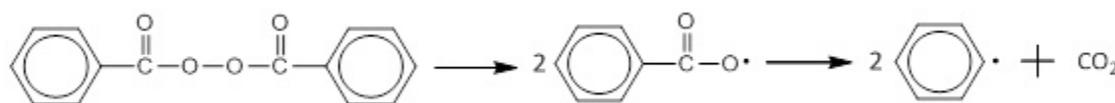
Figura 14. Síntesis del monómero CR-39® a partir de alílc cloroformiato y un glicol.



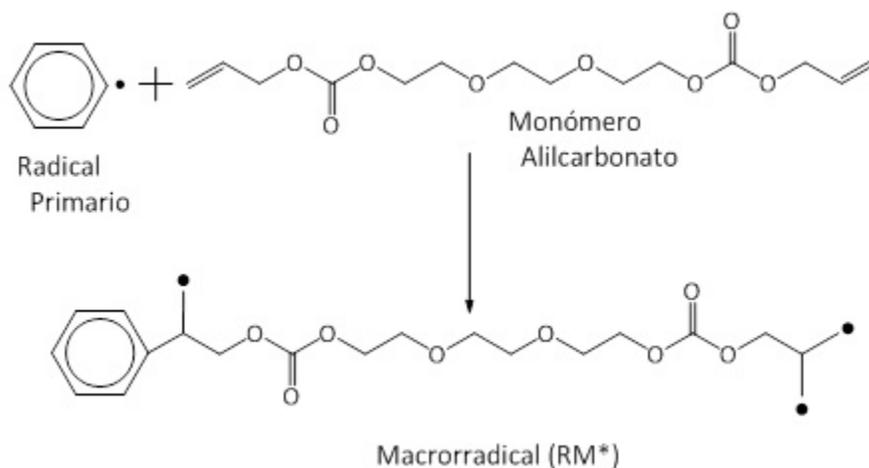
La reactividad de los monómeros alilcarbonato aumenta con el incremento de los grupos alilo dentro de su estructura, es decir los trialilcarbonatos son más reactivos que los dialilcarbonatos y éstos a su vez más reactivos que los monoalilcarbonatos.

Como ya se mencionó, la polimerización vía radicales libres de monómeros alilcarbonato sigue los pasos de iniciación, propagación y terminación.

La reacción de iniciación consta de dos reacciones, la primera es una ruptura homolítica de un iniciador generando radicales primarios (Figura 17.1). La segunda reacción es entre el radical primario y el monómero alílico para formar el macrorradical (Figura 17.2). La concentración de iniciador y su velocidad de descomposición en función de la temperatura, controlan la velocidad global de la polimerización y afectan inversamente a la longitud promedio de la cadena [31]



(1)



(2)

Figura 17. Iniciación de la polimerización: (1) Ruptura homolítica del iniciador. (2) Reacción entre radical primario y monómero alílico.



La reacción de propagación es muy rápida y consiste en la reacción biomolecular que se produce mediante la adición de una molécula de monómero (M) al macrorradical (RM*) y la repetición sucesiva de esta reacción hasta consumir el monómero o detener la reacción (Figura 18) [31].

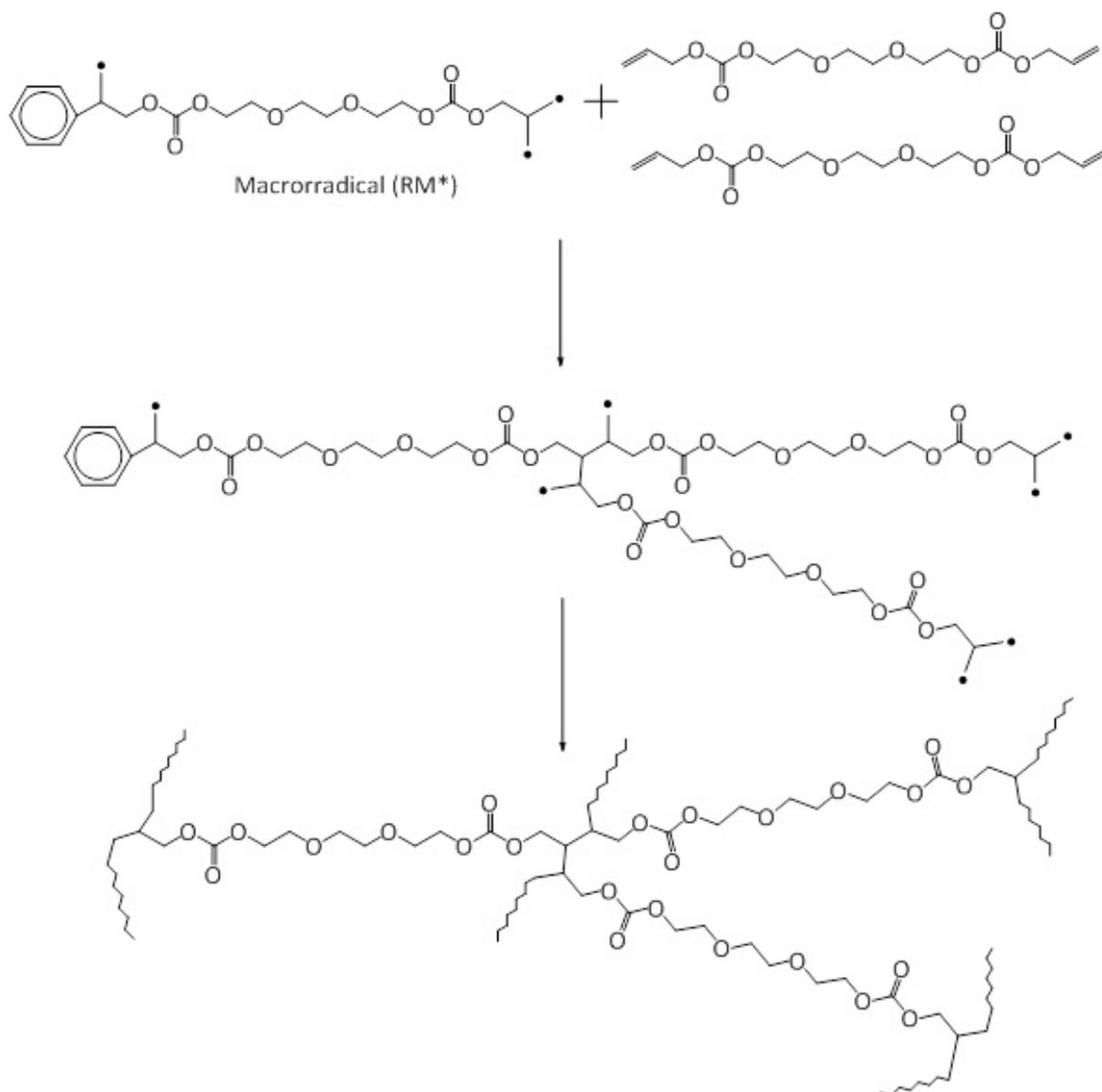


Figura 18. Etapa de propagación.



Por último, la reacción de terminación de las cadenas de radicales libres puede ocurrir: por la combinación de cadenas en crecimiento, por desproporción o por transferencia de cadena [31]. La Figura 19 indica la terminación por combinación de cadena en crecimiento.

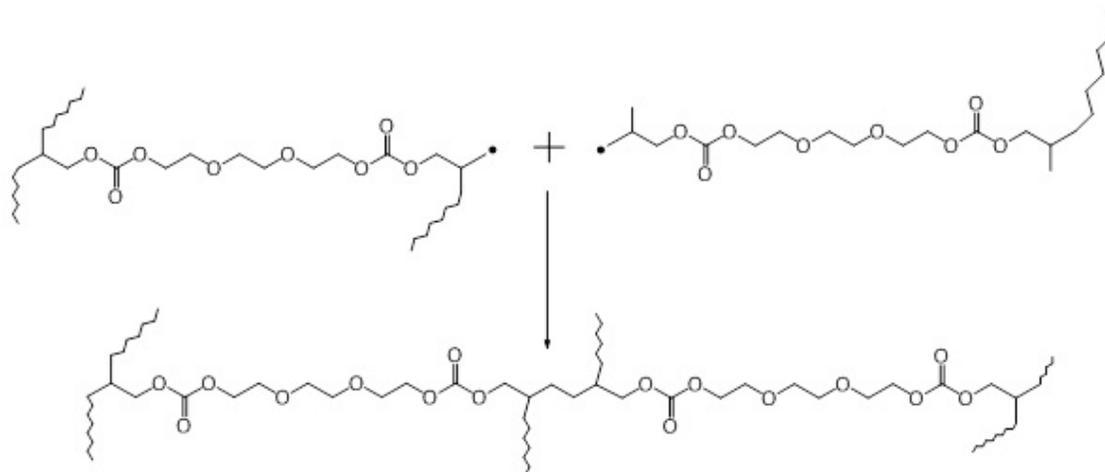


Figura 19. Terminación de cadena por combinación de dos macrorradicales

La terminación por desproporción ocurre cuando una cadena en formación le da un protón a otra cadena en formación y se forma un doble enlace (Figura 20).

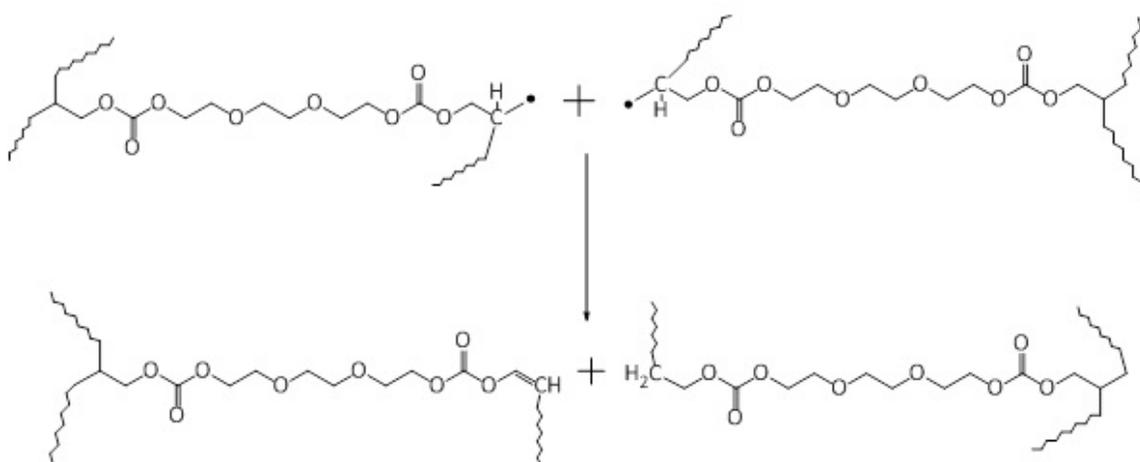


Figura 20. Terminación de cadena por desproporción.



La Figura 21 muestra la terminación por transferencia de un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena al radical libre del extremo de otra cadena en crecimiento, quedando uno de los polímeros “muerto” con un extremo de la cadena insaturado [31].

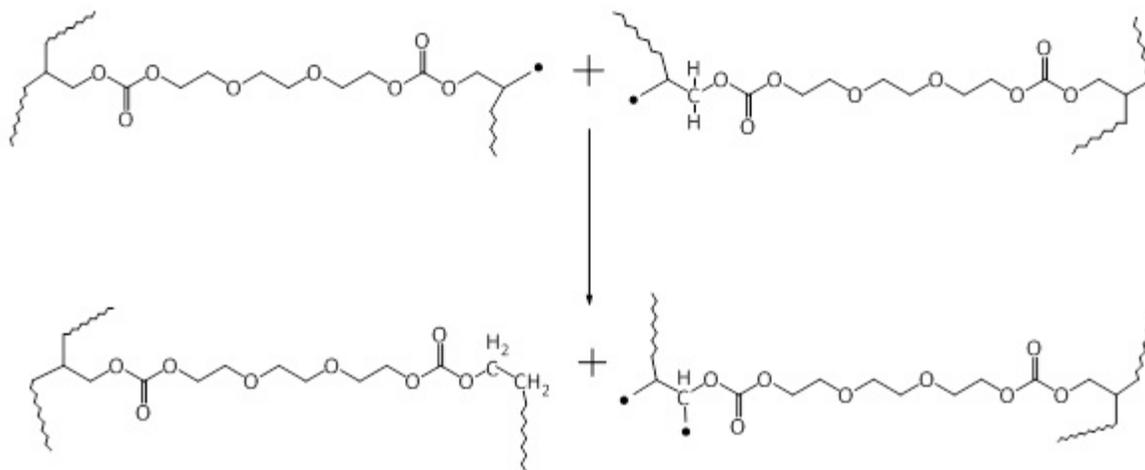


Figura 21. Terminación de cadena por transferencia de hidrógeno.

Por tratarse de un proceso aleatorio no todas las cadenas tiene la misma longitud final, tampoco es controlable el modo de unión del polímero, lo que afecta a la regularidad estructural y a sus propiedades.

Además de la ruptura homolítica del iniciador, la polimerización vía radicales libres se puede realizar por una o varias de las siguientes formas de descomposición: térmica, por radiación gamma (con o sin iniciador) o radiación fotoquímica.

Los monómeros alilcarbonato son precursores de policarbonatos, y son los compuestos de interés en este trabajo. Es importante resaltar que son pocos los monómeros alilcarbonato y vinilcarbonato comerciales, esto se debe principalmente a que la síntesis de estos monómeros requiere compuestos intermediarios estratégicos como el fosgeno [40,50].



Capítulo III. Desarrollo Experimental

Para la caracterización de los compuestos obtenidos, se utilizaron los siguientes equipos.

3.1 Equipo

1. Los espectros de Infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT – IR Magna System 2000, en pastillas de KBr.
2. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se realizaron en un equipo NMR multinuclear VARIAN Mercury de 400 MHz, utilizando como disolvente: cloroformo deuterado (CDCl_3), y como referencia interna para protón tetrametilsilano (TMS). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hertz (Hz). La multiplicidad de las señales en los diferentes espectros se abrevia como s (señal simple), d (señal doble), t (señal triple) y m (señal múltiple).
3. Los estudios de análisis elemental se realizaron en un aparato Perkin Elmer 2400 C, H, N Serie II, usando como estándar la acetanilida.
4. El comportamiento térmico se determinó mediante un analizador Termogravimétrico (TGA) Mettler-Toledo (Mod. 851) Las medidas fueron realizadas de 25 a 700 °C a una razón de calentamiento de 10 °C por minuto, usando una atmósfera de nitrógeno, además de un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler-Toledo (Mod. 822). Las medidas fueron realizadas de 25 a 200 °C a una razón de calentamiento de 10 °C por minuto usando una atmósfera de nitrógeno.
5. Para realizar las fotopolimerizaciones se utilizó la lámpara LED Invoclar Vivadent bluephase 16i con longitud de onda de 430 a 490 nm.



3.2 Reactivos y disolventes

Los compuestos utilizados para las reacciones descritas en el presente trabajo se muestran en la Tabla 1. Los disolventes se purificaron y secaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura. [41,42].

Tabla 1. Reactivos utilizados en las diferentes síntesis.

Reactivo	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Pureza (%)	Marca
Hidroquinona (HQ)	-	172-174	99	Aldrich
Alilcloroformiato	-	109-110	97	Aldrich
Piridina (Py)	-	115	99	Aldrich
Alcohol Alílico	-	97	99	Aldrich
2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN)	103 - 105	-	98	Aldrich
Peróxido de benzoilo (BPO)	104 - 106	-	97	Aldrich
Gel de sílice 60, 0.25mm	-	-	-	Merck
(±)Canforquinona (CQ)	197	-	97	Aldrich
Etil-4-dimetilaminobenzoato (E4DMAB)	62 – 65	-	99	Aldrich
Diclorometano	-	45	98	Aldrich
Acetato de Etilo	-	77	98	Aldrich

3.3 Síntesis de 1,4-fenilen-bisalilcarbonato

La síntesis del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato (1,4FBAC) se llevó a cabo mediante una reacción de Schotten-Baumann. Se hizo reaccionar hidroquinona con alilcloroformiato en una relación estequiométrica 1:2 en presencia de piridina (en relación estequiométrica 1:1



con respecto al alilcloroformiato) y usando acetato de etilo como disolvente (Figura 22). Las condiciones de la reacción son mostradas en la Tabla 2.

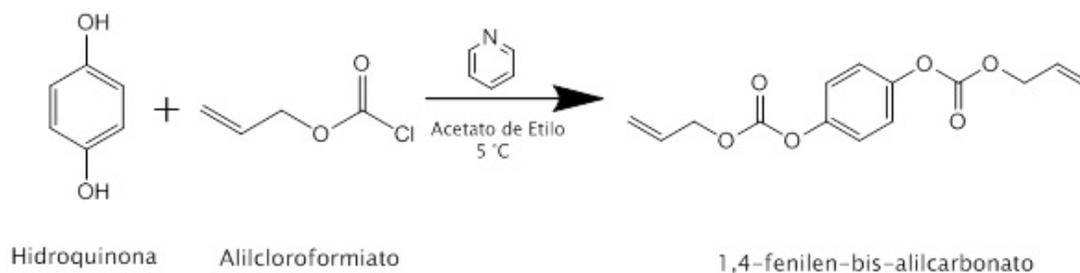


Figura 22. Ruta de síntesis del monómero 1,4-fenilen-bisalilcarbonato.

En un matraz se colocaron 20 mL de acetato de etilo, en el cual se disolvieron 5 g (0.045 moles) de hidroquinona. Después se adicionaron 3.7 mL (0.045 moles) de piridina lentamente y se colocó el matraz en un baño de hielo para bajar la temperatura hasta aproximadamente 4 °C. A esta temperatura se adicionaron 10.6 mL (0.1 moles) de alilcloroformiato muy lentamente. La reacción se mantuvo en una atmósfera de argón y con agitación constante durante 22 horas.

Tabla 2. Condiciones de reacción del 1,4FBAC

Síntesis	Hidroquinona		Alilcloroformiato			Piridina		
	moles	g	moles	g	mL	moles	g	mL
1	0.04545	5	0.1	12.053	10.6	0.04545	3.6	3.7
2	0.0909	10	0.2	24.106	21.2	0.0909	7.2	7.4

Tiempo de reacción 22 hrs, a 4 °C y con agitación constante.

Al término de la reacción se obtuvieron dos fases, una fase amarilla sólida (clorhidrato de piridina) que fue desechada y una fase líquida naranja. A la fase líquida se le realizaron extracciones con agua para quitar restos de alilcloroformiato.

Después se rotovaporó el disolvente y se formó un sólido color crema que fue lavado con agua.



El producto se purificó mediante la técnica de cromatografía en columna (Figura 23), utilizando como fase estacionaria gel de sílice 60 y como fase móvil diclorometano (CH_2Cl_2).



Figura 23. Purificación del 1,4FBAC mediante cromatografía en columna.

Una vez identificados los tubos que contenían el 1,4FBAC, se concentraron las muestras y se rotavaporó el disolvente quedando un sólido blanco cristalino. Este compuesto y todos los sintetizados se caracterizaron por propiedades físicas (pruebas de solubilidad y punto de fusión); técnicas espectroscópicas de IR y RMN ^1H , ^{13}C ; análisis elemental; y térmicamente por TGA.

Caracterización del 1,4FBAC ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$)

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 4.75 (t,t, $J=1.2$ Hz, 1.6, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 5.45 (d,d, $J=1.2, 1.6$ Hz, 4H, CH=CH_2), 5.32 (d,d, $J=1.2$ Hz, 4H, CH=CH_2) 6.00 (m, 2H, CH=CH_2), 7.20 (s, 4H, aromático).

IR (cm^{-1}): 940.7 ($\delta\text{C-H}$ metilenos terminales), 1760.6 ($\nu\text{C=O}$ carbonato), 1253.5 ($\nu\text{C-O-C}$), 1649.1 ($\nu\text{C=C}$ alilo).

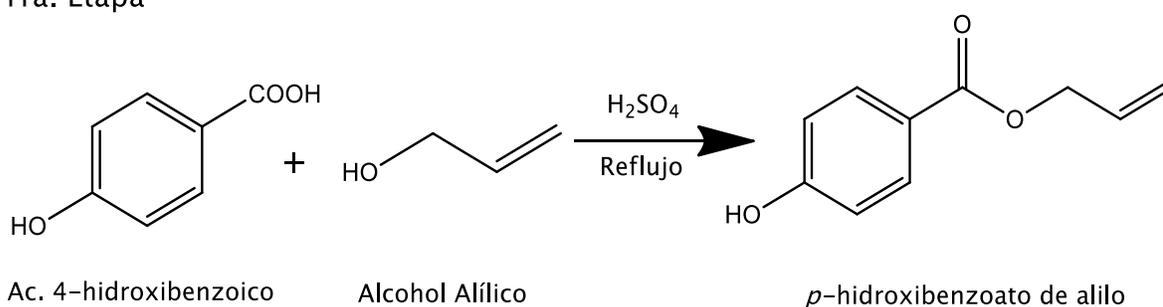
Análisis Elemental $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (Calculado) Experimental: %C (60.43) 60.05, %H (5.04) 4.68, %O (34.53).



3.4 Síntesis de *p*-alilcarbonato benzoato de alilo

La síntesis de *p*-alilcarbonato benzoato de alilo (*p*ACBzA) se realizó en dos etapas (Figura 24). La primera consistió en la síntesis del intermediario *p*-hidroxibenzoato de alilo (*p*HOBzA), mediante una reacción de esterificación del ácido 4-hidroxibenzoico con alcohol alílico.

1ra. Etapa



2da. Etapa

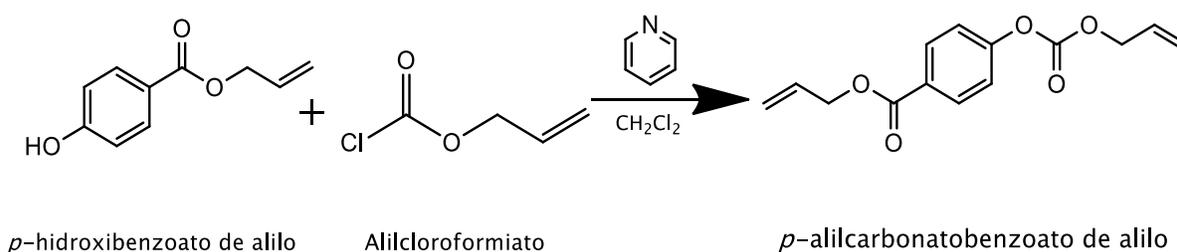


Figura 24. Ruta de síntesis del monómero *p*-alilcarbonato benzoato de alilo.

En un matraz se disolvieron 10 g (0.07 moles) de ácido 4-hidroxibenzoico en 50 mL (0.735 moles) de alcohol alílico y se agregaron 8 gotas de H_2SO_4 como catalizador. La reacción se mantuvo a reflujo durante 24 horas con agitación constante.

Una vez transcurrido el tiempo, la reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se destiló a vacío el alcohol alílico hasta quedar un sólido color beige.



La purificación de este compuesto fue por cristalización utilizando una mezcla etanol-agua (40:60) donde se formó un polvo color blanco.

Caracterización del *p*HOBzA (C₁₀H₁₀O₃)

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 4.82 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 5.27 y 5.42 (d, *J*=1.6 Hz, 2H, CH=CH₂), 6.00 (m, 1H, CH=CH₂), 6.91 (d, *J*=6.8 Hz, 2H, OH-CH₂ aromático), 7.96 (d, *J*=7.2 Hz, 2H, aromático CH- éster), 7.26 (s, 1H, OH).

IR (cm⁻¹): 965.3 (δC-H metileno terminal), 1675.6 (νC=O éster), 3407.5 (νO-H), 1607.6 (νC=C aromático), 1281.1 (νC-O-C).

La síntesis del *p*-alilcarbonato benzoato de alilo se efectuó mediante una reacción de Shotten-Baumann entre el *p*-hidroxibenzoato de alilo con alilcloroformiato con relación estequiométrica 1:1.2, utilizando piridina como catalizador (en relación estequiométrica 1.2:1.2 con respecto al alilcloroformiato).

En un matraz se colocó diclorometano y se disolvieron 3 g (0.017 moles) de *p*HOBzA. Se adicionaron 1.62 mL (0.02 moles) de piridina lentamente y se colocó el matraz en un baño de hielo hasta aproximadamente 4 °C. A esta temperatura se adicionaron 2.12 mL (0.02 moles) de alilcloroformiato muy lentamente y se mantuvo así durante 4 horas. Se retira el baño de hielo y la reacción se dejó 14 horas a temperatura ambiente. La reacción se mantuvo en una atmósfera de argón y con agitación constante.

Caracterización del *p*ACBzA (C₁₄H₁₄O₅)

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 8.02 (d, *J*=6.4 Hz, 2H, CH₂ aromático- éster), 7.28 (d, *J*=6 Hz, 2H, CH₂ aromático- carbonato), 6.00 (m, 2H, CH=CH₂), 5.42 y 5.28 (m, 4H, CH=CH₂), 4.83 (m, 2H, CH₂-CH éster), 4.74 (m, 2H, CH₂-CH carbonato).



IR (cm^{-1}): 1765.9 ($\nu\text{C}=\text{O}$ carbonato), 1721.7 ($\nu\text{C}=\text{O}$ éster), 944.1 ($\delta\text{C-H}$ metilenos terminales), ausencia de la banda $\nu\text{O-H}$.

Análisis Elemental $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (Calculado) Experimental: %C (64.12) 64.21, %H (5.34) 5.51, O% (30.54).

3.5 Síntesis del poli(1,4-fenilenbisalilcarbonato-co-*p*-alilcarbonato benzoato de alilo).

Una vez obtenidos los monómero 1,4FBAC y *p*ACBzA, se realizó la copolimerización de ambos monómeros mediante poliadición vía radicales libres (Figura 25). Se utilizó la técnica de polimerización en masa, con diferentes fuentes de energía. Térmicamente con los iniciadores peróxido de benzoilo (BPO) y 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) y fotoquímicamente con radiación de energía luz visible, usando el sistema fotoiniciador de canforquinona (CQ)/etil-4-dimetilaminobenzoato (E4DMAB).

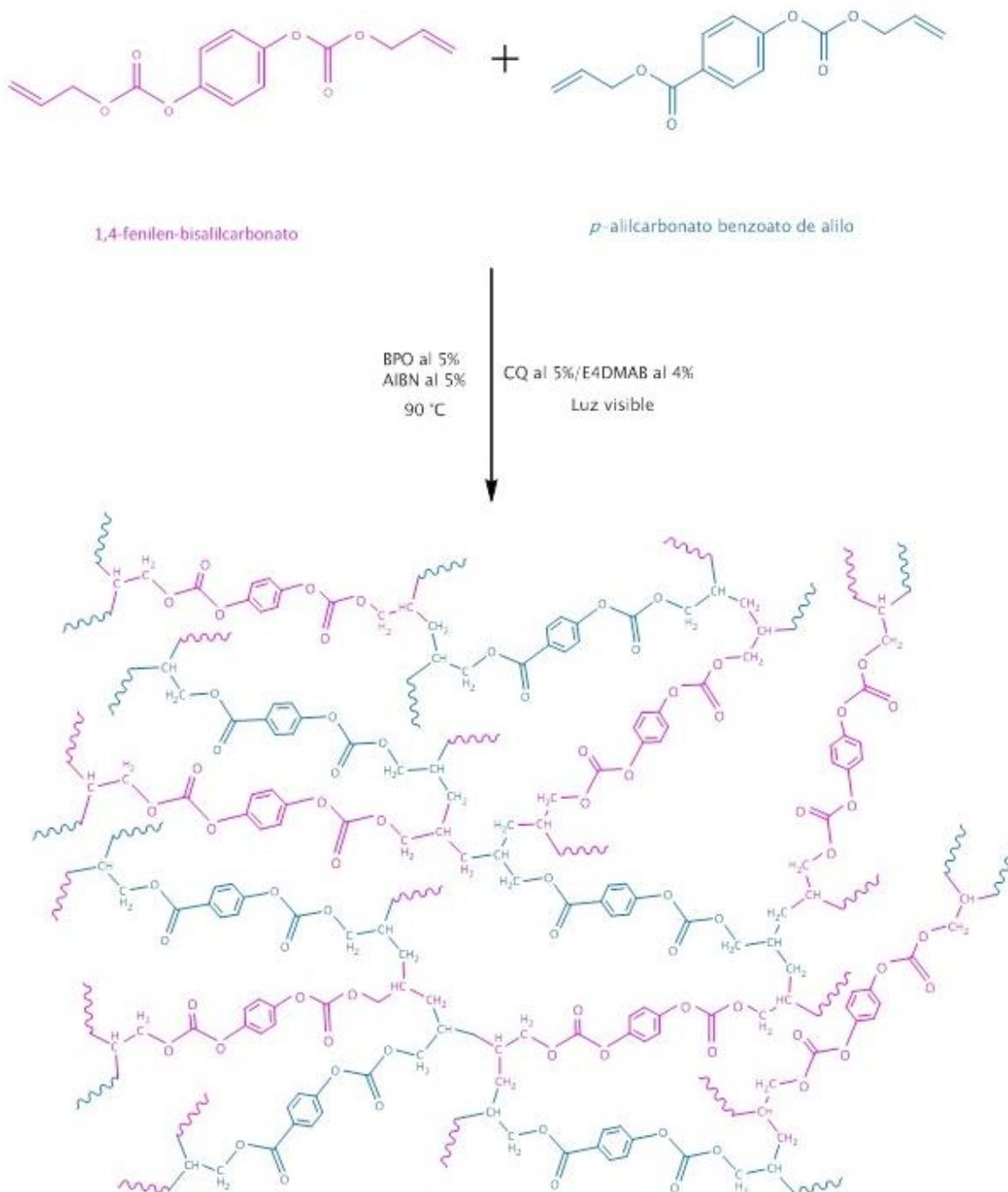


Figura 25. Reacción de copolimerización de 1,4FBAC y *p*-ACBzA.



3.5.1 Polimerización con iniciador BPO

En ampolletas se prepararon mezclas de monómeros *p*ACBzA y 1,4FBAC a diferentes concentraciones m_1 y m_2 respectivamente. A cada mezcla se le agregó peróxido de benzoilo al 5% en peso, con respecto a la concentración en peso de monómeros. Después, cada mezcla fue desgasificada y burbujeada con argón durante 10 minutos para eliminar el oxígeno presente que pudiera inhibir la polimerización. Por último, cada ampollita fue sellada e introducida a una estufa con temperatura constante de 90°C.

Se realizaron seis polimerizaciones a diferentes tiempos de reacción para optimizar las condiciones de reacción y obtener el mejor tiempo de reticulación. La Tabla 3 muestra las concentraciones de monómeros utilizadas (m_1 , m_2) y los tiempos de reacción.

Tabla 3. Condiciones de polimerización con BPO.

Muestra	m_1 (g)	m_2 (g)	m_{total} (g)	Tiempo de reacción (min)
1	0.0978	0.1141	0.2119	38
2	0.1249	0.1458	0.2707	76
3	0.1242	0.0748	0.1990	120
4	0.1501	0.1752	0.3253	152
5	0.1107	0.668	0.1775	240
6	0.1674	0.1009	0.2683	480

A 90 °C constante, BPO al 5%.

m_1 = Concentración de monómero *p*ACBzA.

m_2 = Concentración de monómero 1,4FBAC



3.5.2 Polimerización con iniciador AIBN

En ampolletas se prepararon mezclas de monómeros *p*ACBzA y 1,4FBAC a diferentes concentraciones m_1 y m_2 respectivamente. A cada mezcla se le agregó AIBN al 5% en peso, con respecto a la concentración en peso de monómeros. Después, cada mezcla fue desgasificada con burbujeo de argón durante 10 minutos; cada ampolleta fue sellada e introducida a una estufa con temperatura constante de 90°C.

Se realizaron seis polimerizaciones a diferentes tiempos de reacción para optimizar las condiciones de reacción y obtener el mejor tiempo de reticulación. La Tabla 4 muestra las concentraciones de monómeros utilizadas (m_1 , m_2) y los tiempos de reacción.

Tabla 4. Condiciones de polimerización con AIBN

Muestra	m_1 (g)	m_2 (g)	Peso de la muestra (g)	Tiempo (min)
1	0.0411	0.0576	0.0987	30
2	0.0389	0.0543	0.0932	60
3	0.0387	0.0542	0.0929	90
4	0.0561	0.0785	0.1346	120
5	0.0824	0.1152	0.1976	240
6	0.0895	0.1251	0.2146	360

A 90 °C constante, BPO al 5%.

m_1 = Concentración de monómero *p*ACBzA.

m_2 = Concentración de monómero 1,4FBAC.

3.5.3 Polimerización con radiación luz visible

En ampolletas se prepararon mezclas de monómeros *p*ACBzA y 1,4FBAC a diferentes concentraciones m_1 y m_2 respectivamente. A cada mezcla se le agregó CQ al 5% y E4DMAB al 4% en peso, con respecto a la concentración en peso de monómeros.



Después, cada mezcla fue desgasificada mediante burbujeo de argón durante 10 minutos y puesta a radiación con una lámpara de rango de longitud de onda de 430 a 490 nm.

Se realizaron tres pruebas de polimerización a diferentes tiempos de exposición. La

Tabla 5 muestra las condiciones de polimerización.

Tabla 5. Condiciones de fotopolimerización con luz visible

Muestra	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Peso de la muestra (g)	Tiempo (seg)
1	0.1362	0.0389	0.1751	500
2	0.1204	0.0343	0.1547	600
3	0.1488	0.0424	0.1912	800

Exposición a luz visible, CQ al 5%/E4DMAB al 4%.

m₁= Concentración de monómero pACBzA.

m₂= Concentración de monómero 1,4FBAC.

Caracterización del copolímero (C₂₈H₂₈O₁₁)

IR (cm⁻¹): 1721.5 (νC=O éster), 1764.0 (νC=O carbonato), 1605.7 (νC=C aromático), 2921.3 (νC-H₂), 1246.9 (νC-O-C).

Análisis Elemental C₂₈H₂₈O₁₁ (Calculado) Experimental: %C (62.22) 62.07, %H (5.19) 5.07, %O (32.59).

Para precisar el porcentaje de monómeros polimerizados en cada una de las técnicas de polimerización utilizadas, se realizaron extracciones sol-gel de cada polímero. Para realizar las extracciones cada muestra se pesó, trituroó y se colocó en agitación con diclorometano durante 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo, la parte insoluble se filtró y se secó para determinar el porcentaje de gel. La parte soluble se caracterizó por espectroscopia infrarroja.



Capítulo IV. Resultados y discusiones

La discusión de resultados se abordará de acuerdo al desarrollo experimental, es decir, primero se discutirá la síntesis de dos compuestos de bajo peso molecular y posteriormente su copolimerización.

La obtención de los compuestos fue corroborada por las técnicas espectroscópicas de absorción infrarroja (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H). La técnica de IR permite identificar los grupos funcionales de las moléculas orgánicas mediante sus bandas de absorción características, mientras que la técnica RMN muestra las señales que reflejan las diferencias en el entorno químico de los átomos de protón y su análisis nos permite obtener información detallada de la estructura de la molécula. Por lo que dichas técnicas son excelentes para la verificación de la formación de los compuestos de interés.

Otra técnica de caracterización utilizada es el análisis elemental, el cual permite obtener información acerca de los porcentajes de los elementos que existen en el compuesto y su pureza. El análisis termogravimétrico permite obtener información sobre la estabilidad térmica de los compuestos sintetizados.

4.1 Caracterización del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato

4.1.1 Propiedades físicas

El compuesto 1,4-fenilen-bisalilcarbonato, es un polvo blanco cristalino, soluble en etanol, metanol, acetona, DMF, cloroformo, diclorometano e insoluble en agua; con punto de fusión de 62 – 63 °C y se obtuvo con un rendimiento de 81.38%.



4.1.2 Análisis Elemental

La composición del 1,4FBAC se obtuvo mediante análisis elemental. En la Tabla 6 se observa que los porcentajes de los elementos determinados por el análisis elemental corresponden a los del compuesto esperado.

Tabla 6. Análisis elemental del compuesto 1,4FBAC.

Elemento	1,4-fenilen-bisalilcarbonato	
	Calculado	Experimental
%C	60.43	60.05
%O	34.53	34.53*
%H	5.04	4.68

*Calculado por la suma y diferencia de %C y %H obtenido.

De los resultados obtenidos por análisis elemental, la pureza del compuesto 1,4FBAC fue del 99.4%.

4.1.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

En la Figura 26 se observa el espectro IR del compuesto 1,4FBAC, y en la Tabla 7 se muestran los valores de sus principales bandas de absorción de IR. Las principales bandas que dieron evidencia de la formación del compuesto fueron: la presencia de la banda en 998.9 y 960.9 cm^{-1} asignadas a la vibración de torsión fuera del plano $\delta\text{C-H}$ del grupo metileno terminal, la banda de elongación en 1649.1 cm^{-1} asignada a $\nu\text{C=C}$ del grupo alilo, así como la banda de elongación localizada en 1760.6 cm^{-1} asignada a la $\nu\text{C=O}$ del grupo carbonato y las bandas de elongación simétrica y asimétrica en 1253.5 y 1294.7 cm^{-1} correspondientes al grupo $\nu\text{C-O-C}$. Además de la ausencia de la banda de elongación del νOH que contiene la materia prima HQ en 3259.1 cm^{-1} .

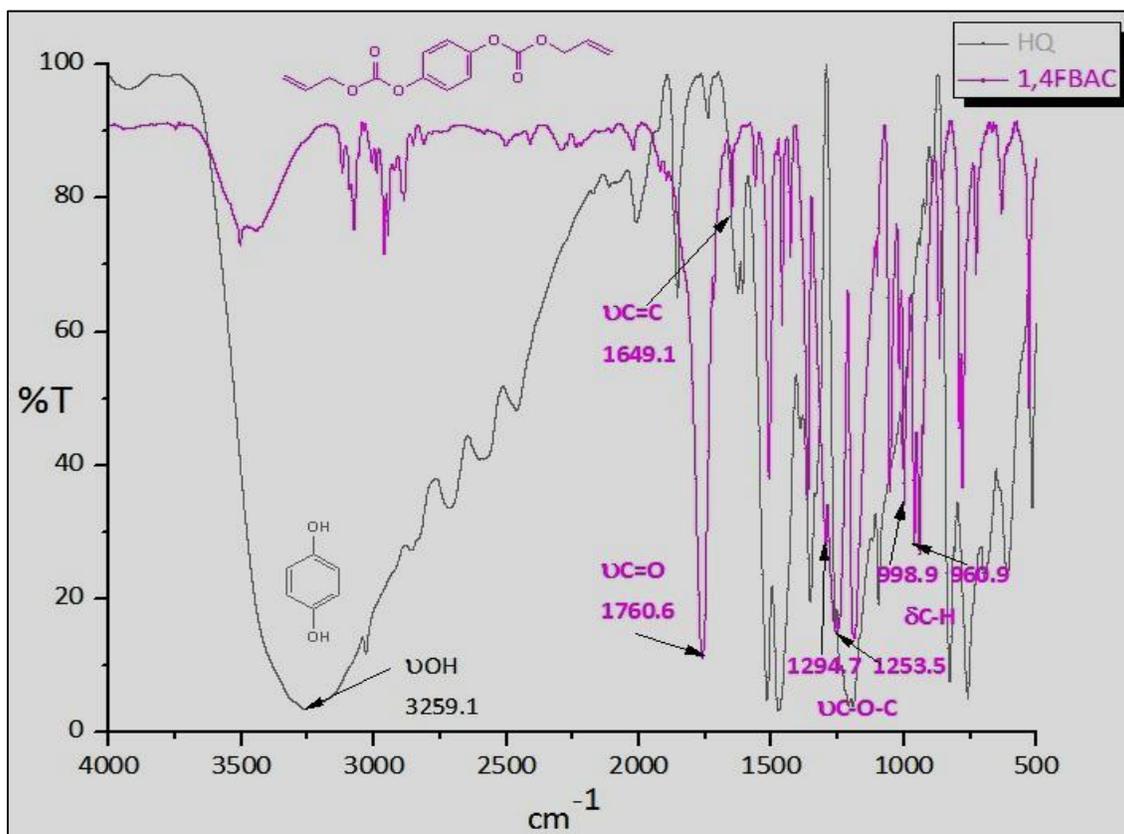


Figura 26. Espectro infrarrojo del compuesto 1,4-fenilenbislalcarbonato y materia prima HQ.

Tabla 7. Principales bandas de absorción IR del compuesto 1,4FBAC

Modo de Vibración/Grupo Funcional	Frecuencia de Vibración (cm ⁻¹)
$\nu_{C=O}$ del carbonato	1760
ν_{C-O-C}	1294 y 1253
$\nu_{C=C}$ del alilo	1649
δ_{C-H} del metileno terminal	998 y 960

*Notación: ν = vibración de elongación, δ = vibración de torsión



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

La Figura 27 muestra el espectro de RMN ^1H del compuesto 1,4FBAC, en el rango de 2 a 7.5 ppm. La Tabla 8 muestra las asignaciones del espectro RMN ^1H del compuesto 1,4FBAC. El espectro presenta cuatro señales con una integración total de 14 protones que corresponden al compuesto esperado. La señal en 4.75 ppm se asignó a los protones del metileno saturado $\text{CH}_2\text{-CH}$ con una integración de 4 protones, las señales en 5.32 y 5.45 ppm se asignaron al metileno insaturado CH=CH_2 con una integración de 4 protones; el multiplete que se observó en 6.00 ppm se asignó a los protones del CH del grupo alilo, con una integración de 2 protones. La señal simple en 7.20 ppm, que integra para 4 protones, se asignó a los cuatro protones equivalentes del anillo aromático que posee la molécula.

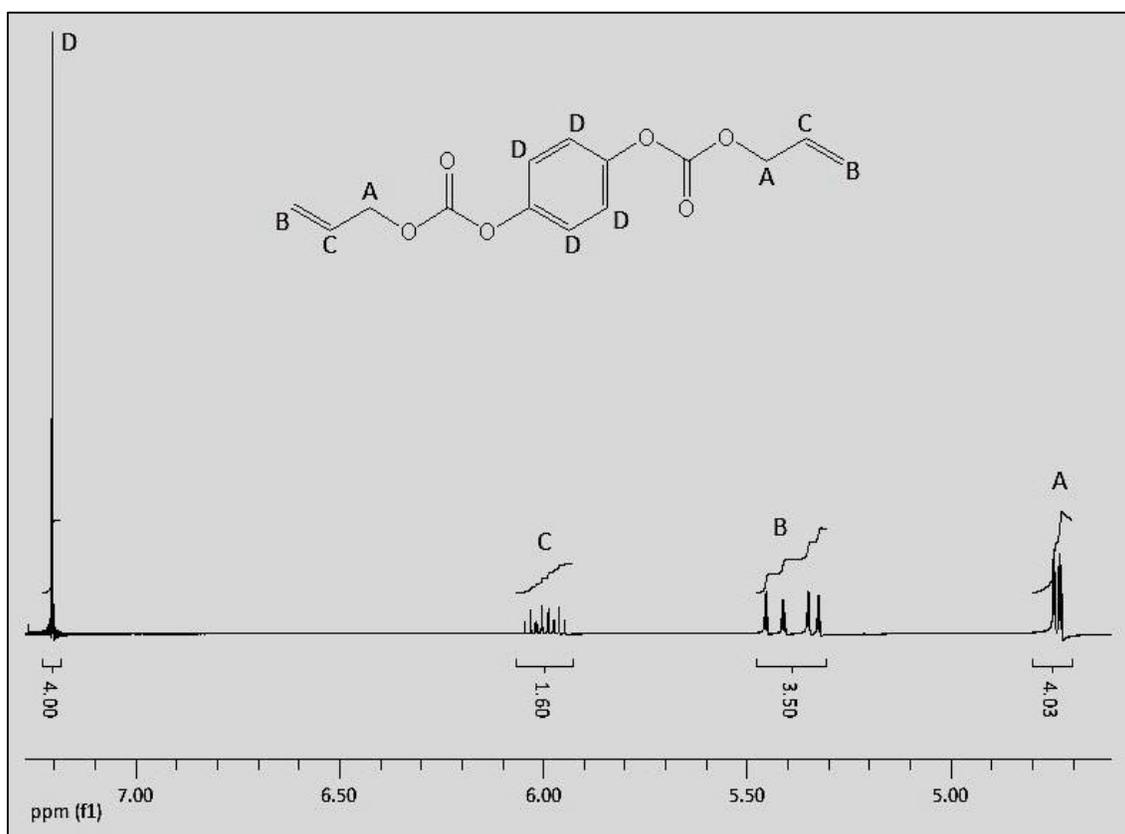


Figura 27. Espectro de RMN ^1H del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato en CDCl_3 , 400 MHz.



Tabla 8. Asignación de las señales del espectro de RMN ¹H del 1,4FBAC.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Constante de acoplamiento J (Hz)	Multiplicidad	Asignación
4.75	4H	1.2, 1.6	t,t	Metileno saturado CH-CH ₂ (HA)
5.45	4H	1.2, 1.6	d,d	Metileno insaturado (HB)
5.32		1.2	d,d	CH=CH ₂
6.00	2H	-	m	Grupo alilo CH=CH ₂ (HC)
7.20	4H	-	s	Aromático (HD)

*Notación: s = señal simple, d= señal doble, d,d= señal doble de dobles, t,t= triple de triples, t= señal triple y m=señal múltiple.

La Figura 28 muestra el espectro RMN ¹³C del compuesto 1,4FBAC; la molécula insertada en el espectro indica la asignación para cada átomo de carbono. En el espectro se observan 6 señales, correspondientes a los diferentes tipos de carbono presentes en la molécula, las cuales están asignadas de la siguiente manera: a campos altos solo se observa una señal en 69.27 ppm y fue asignada al metileno saturado del grupo alilo (CH₂-CH). A campos bajos se aprecian 5 señales, en 153.25 ppm se asignó al carbono del grupo carbonato C=O, las señales en 148.56 y 130.95 ppm corresponden a los dos tipos de carbonos aromáticos, la señal en 121.99 ppm se asignó al carbono del grupo alilo CH, la señal en 119.65 ppm al metileno insaturado CH=CH₂ y por último en 69.27 al metileno saturado CH₂-CH del grupo alilo.

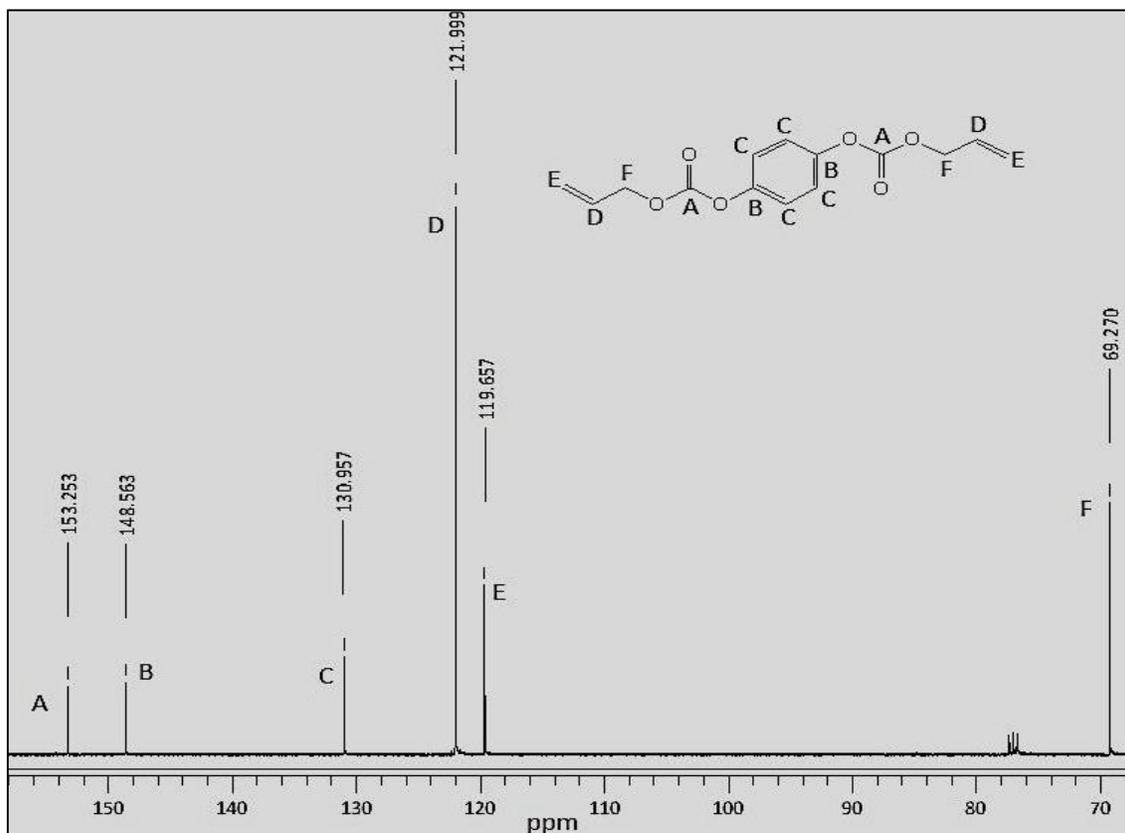


Figura 28. Espectro de RMN ^{13}C del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato en CDCl_3 , 400 MHz.

4.2 Caracterización de *p*-hidroxibenzoato de alilo

Como ya se describió en la sección experimental, el compuesto *p*HOBzA es precursor para la síntesis del monómero *p*-alilcarbonato benzoato de alilo. La caracterización de dicho compuesto se describe a continuación.

4.2.1 Propiedades físicas

El *p*HOBzA es un polvo blanco, soluble en etanol, metanol, acetona, hexano, cloroformo, diclorometano y parcialmente soluble en agua; con punto de fusión de 100 °C. El rendimiento obtenido del compuesto fue del 96.95%.



4.2.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

En la Figura 29 se observa el espectro IR del compuesto *p*HOBzA y la Tabla 9 muestra las asignaciones de las principales bandas de absorción IR. Las bandas que dieron evidencia de la formación del compuesto fueron: la presencia de la banda en 965.3 cm^{-1} , asignada a la vibración de torsión fuera del plano $\delta\text{C-H}$ del metileno terminal, la banda en 1607.6 cm^{-1} , asignada a la vibración de elongación del $\nu\text{C=C}$ aromático, la banda localizada en 1675.6 cm^{-1} , asignada a la vibración de elongación del grupo $\nu\text{C=O}$ del éster, y las bandas en 1314.7 y 1281.1 cm^{-1} , asignadas al grupo $\nu\text{C-O-C}$. Además de la presencia de la banda $\nu\text{O-H}$ a 3225.0 cm^{-1} .

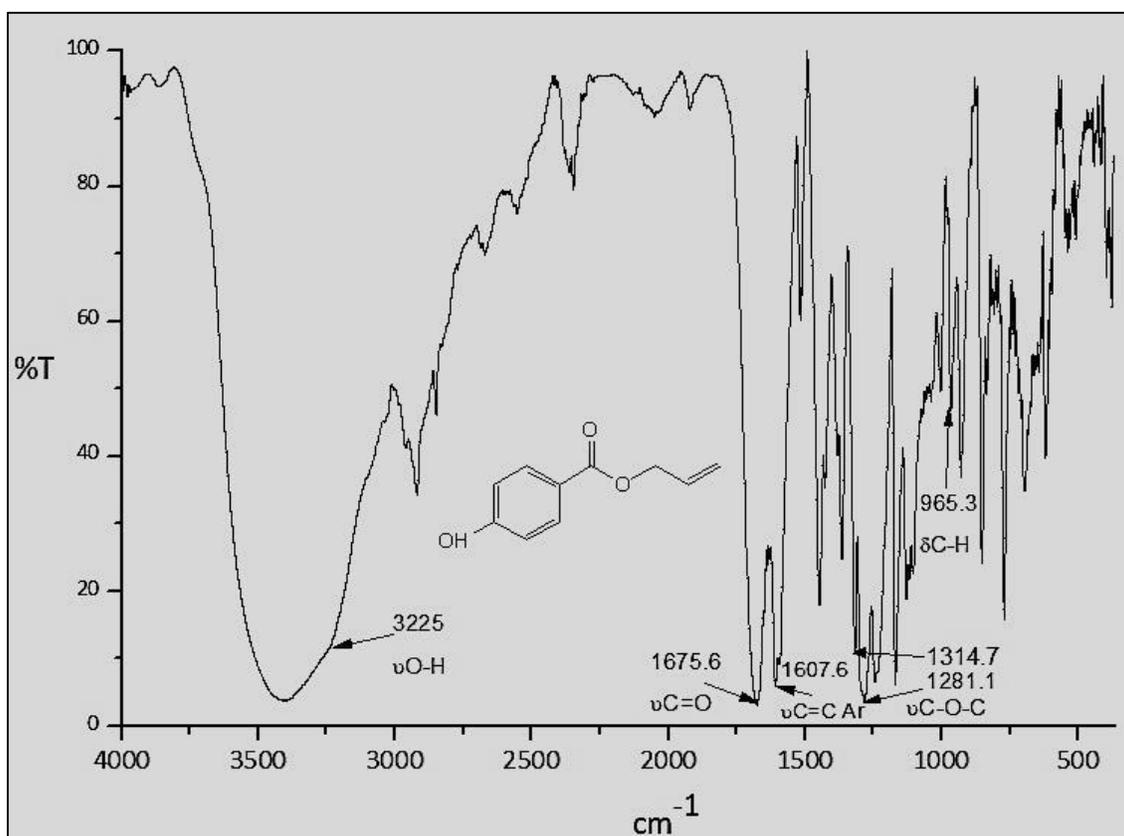


Figura 29. Espectro infrarrojo del compuesto *p*-hidroxibenzoato de alilo.



Tabla 9. Principales bandas de absorción IR del compuesto *p*HOBzA.

Modo de Vibración/Grupo Funcional	Frecuencia de Vibración (cm ⁻¹)
νC=O del éster	1675
νC-O-C	1281
νC=C Ar	1607
νO-H	3225
δC-H del metileno terminal	965

*Notación: ν= vibración de elongación, δ= vibración de torsión

4.2.3 Análisis por RMN de ¹H

La Figura 30 muestra el espectro de RMN ¹H del compuesto *p*HOBzA. La Tabla 10 muestra las asignaciones del espectro RMN ¹H del compuesto *p*HOBzA. El espectro presenta seis señales con una integración total de 10 protones que corresponden al compuesto esperado. Las señales que dieron evidencia de la formación de dicho compuesto son las señales del grupo alil éster. La señal en 4.82 ppm corresponde al metileno saturado CH₂-CH que integra a 2 protones, las señales en 5.27 y 5.42 ppm pertenecen al metileno insaturado CH=CH₂, las cuales integran para 2 protones, el multiplete en 6.00 ppm es asignado al CH del grupo alilo integrando para 1 protón. Las señales en 6.91 y 7.96 ppm son asignadas a los protones del anillo aromático, que integran para 4 protones y la señal en 7.26 ppm es asignada al protón del grupo OH.

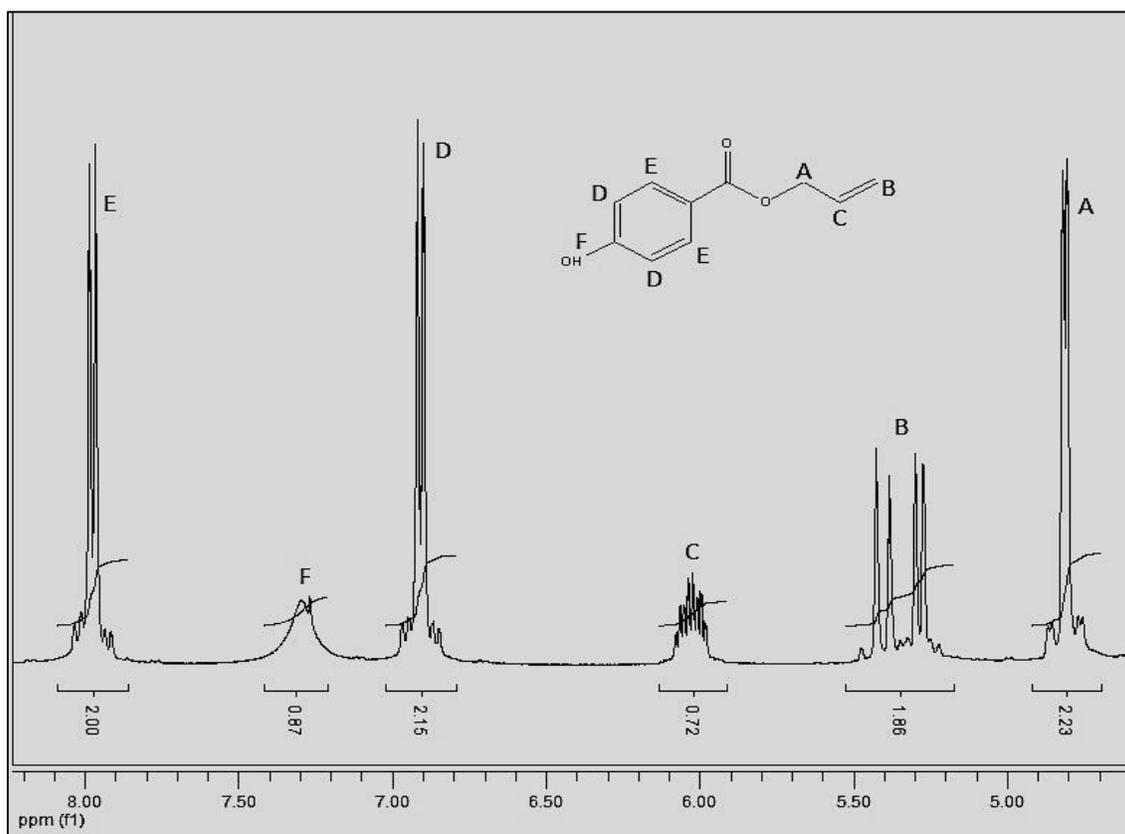


Figura 30. Espectro de RMN ^1H del *p*-hidroxibenzoato de aliilo en CDCl_3 , 400 MHz.

Tabla 10. Asignación de las señales del espectro de RMN ^1H del *p*HOBzA

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Constante de acoplamiento J (Hz)	Multiplicidad	Asignación
4.82	2H	-	m	Metileno saturado (HA) $\text{CH}-\text{CH}_2$
5.27	2H	1.6	m	Metileno insaturado (HB) $\text{CH}=\text{CH}_2$
5.42	2H	1.6	m	Metileno insaturado (HB) $\text{CH}=\text{CH}_2$
6.00	1H	-	m	Grupo aliilo (HC) $\text{CH}=\text{CH}_2$
6.91	4H	6.8	d	Aromático (HD,E)
7.96	4H	7.2	d	Aromático (HD,E)
7.26	1H	-	s	OH (HF)

*Notación: s= señal simple, d= señal doble, t= señal triple y m=señal múltiple.



4.3 Caracterización de *p*-alilcarbonato benzoato de alilo

A partir del precursor *p*HOBzA se sintetizó el compuesto *p*ACBzA, a continuación se describe su caracterización y comparación con respecto a sus materias primas.

4.3.1 Propiedades físicas

El *p*ACBzA es un líquido incoloro, con un punto de ebullición de 113 °C a 5.2×10^{-5} Torr. Soluble en etanol, metanol, diclorometano, cloroformo, acetona e insoluble en agua, THF y hexano. A diferencia del *p*HOBzA, el compuesto *p*ACBzA es soluble en hexano. El rendimiento obtenido del compuesto fue del 85.64%.

4.3.2 Análisis Elemental

La composición del *p*ACBzA se obtuvo mediante análisis elemental. En la Tabla 11 se observa que los porcentajes de los elementos determinados por el análisis elemental corresponden a los del compuesto esperado.

Tabla 11. Análisis elemental del compuesto *p*ACBzA.

Elemento	<i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo	
	Calculado	Experimental
%C	64.12	64.21
%O	30.53	30.28*
%H	5.34	5.51

*Calculado por la suma y diferencia de %C y %H obtenido.

De los resultados obtenidos por análisis elemental, la pureza del compuesto *p*ACBzA fue del 99.85%.



4.3.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

En la Figura 31 se puede observar el espectro IR del compuesto *p*ACBzA y la Tabla 12 muestra las asignaciones de las principales bandas de absorción IR. Las principales bandas que dieron muestra de la formación del compuesto: la presencia de las bandas en 995.2 y 944.1 cm^{-1} , asignadas a la vibración de torsión fuera del plano $\delta\text{C-H}$ del metileno terminal, en 1649.4 cm^{-1} se asignó a la vibración de elongación del grupo alilo $\nu\text{C}=\text{C}$, así como la banda localizada en 1765.9 cm^{-1} , asignada a la vibración de elongación del grupo $\nu\text{C}=\text{O}$ del carbonato; la banda en 1721.7 cm^{-1} , asignada a la vibración de elongación del grupo $\nu\text{C}=\text{O}$ del éster y en 1218.2 cm^{-1} la banda es asignada a la vibración de elongación del grupo $\nu\text{C-O-C}$. Además la ausencia de la banda νOH que contiene el precursor *p*HOBzA fue una evidencia más de la formación del compuesto *p*ACBzA.

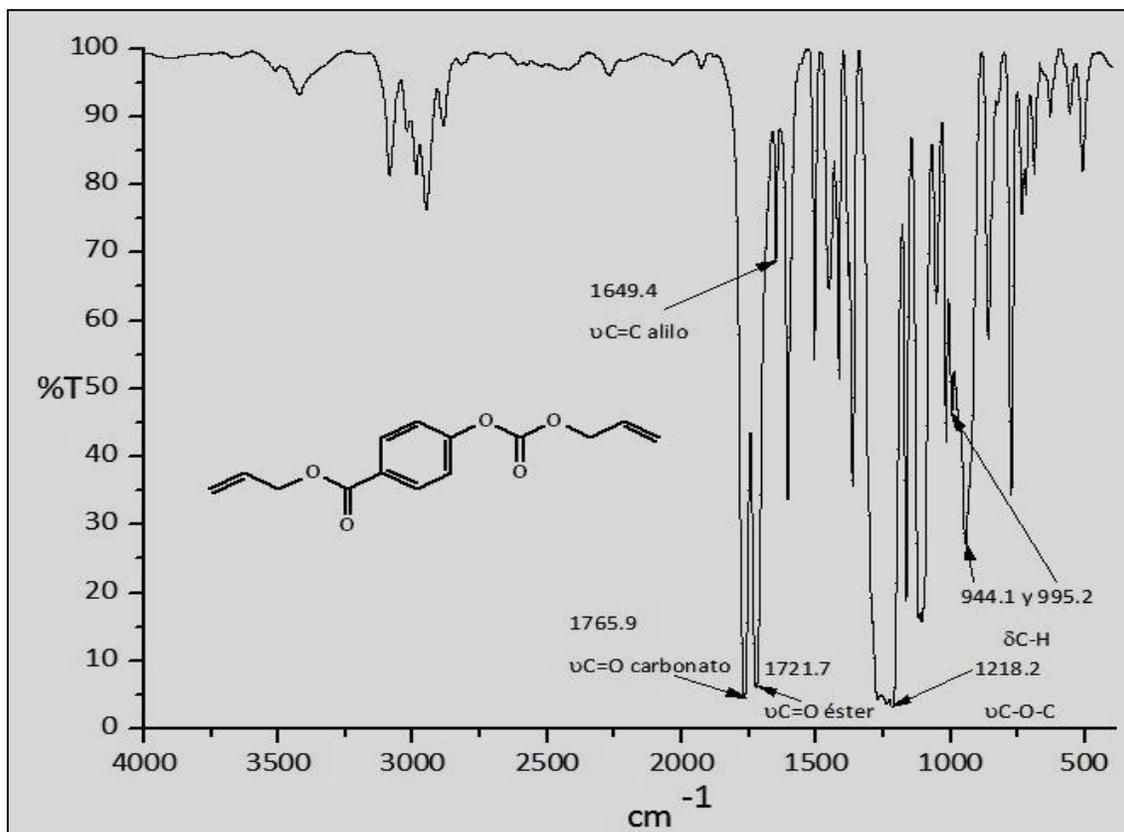


Figura 31. Espectro infrarrojo del compuesto *p*-alilcarbonato benzoato de alilo.


 Tabla 12. Principales bandas de absorción IR del compuesto *p*ACBzA.

Modo de Vibración/Grupo Funcional	Frecuencia de Vibración (cm ⁻¹)
ν C=O del éster	1721
ν C=O del carbonato	1765
ν C=C alilo	1649
ν C-O-C	1218
δ C-H del metileno terminal	995 y 944

*Notación: ν = vibración de elongación, δ = vibración de torsión.

4.3.4 Análisis por RMN de ¹H y ¹³C

El compuesto *p*ACBzA presenta en su estructura dos grupos alílicos, uno unido a un grupo carbonato y el otro unido a un grupo éster, lo que hace que los protones de los grupos alílicos y fenilo no sean idénticos químicamente. La Figura 32 muestra el espectro de RMN ¹H del compuesto *p*ACBzA. La Tabla 13 muestra las asignaciones del espectro RMN ¹H del compuesto *p*ACBzA. El espectro presenta seis señales con una integración total de 14 protones que corresponden al compuesto esperado. Las señales en 8.02 y 7.28 ppm son asignadas a los dos tipos de protones del anillo aromático, con una integración para 4 protones. El multiplete en el intervalo de 5.95 a 6.10 ppm corresponde a $\underline{\text{C}}\text{H}$ de los grupos alilo integrando para 2 protones; el multiplete en el intervalo de 5.28 a 5.50 ppm es asignado a los metilenos insaturado $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ con una integración para 4 protones; las señales 4.83 y 4.74 ppm corresponden a los metilenos saturado $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}$ de los grupos éster y carbonato respectivamente, con una integración para 4 protones. Otra evidencia principal de la formación del compuesto *p*ACBzA por RMN ¹H, es la ausencia del protón del grupo OH del compuesto precursor *p*HOBzA. En el espectro de RMN ¹H del *p*HOBzA (Figura 30), el protón del grupo OH se observa en 7.26 ppm, mientras que en el espectro de RMN ¹H del *p*ACBzA (Figura 32) no se observa dicha señal.

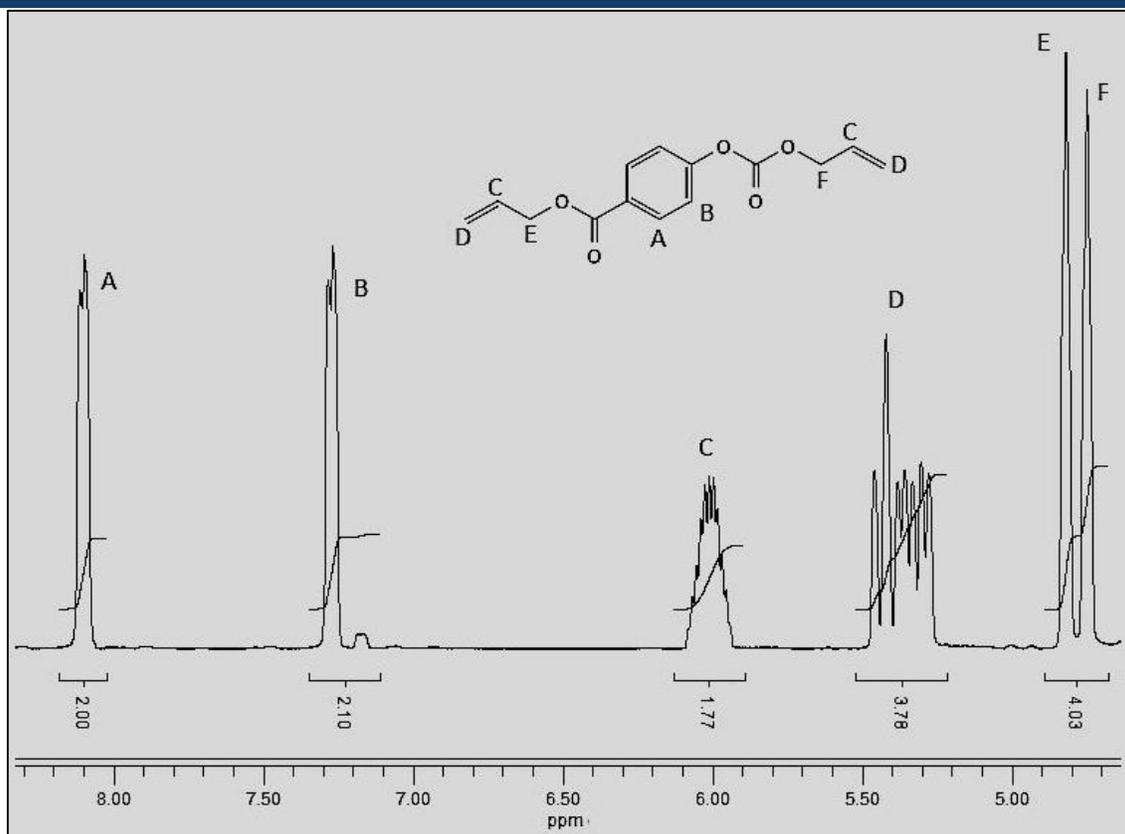


Figura 32. Espectro de RMN ^1H del *p*-alilcarbonato benzoato de alilo en CDCl_3 , 400 MHz.

Tabla 13. Asignación de las señales del espectro de RMN ^1H del *p*ACBzA

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Constante de acoplamiento J (Hz)	Multiplicidad	Asignación
4.83, 4.74	4H	-	m	Metileno saturado (HE,F) $\text{CH}-\text{CH}_2$
5.42-5.28	4H	-	m	Metileno insaturado (HD) $\text{CH}=\text{CH}_2$
6.00	2H	-	m	Grupo alilo (HC) $\text{CH}=\text{CH}_2$
8.02	4H	-	m	Aromático (HA,B)
7.28		6	d	

*Notación: s= señal simple, d= señal doble, t= señal triple y m=señal múltiple.



La Figura 33 muestra el espectro de RMN ^{13}C del compuesto *p*ACBzA. En el espectro se observan 12 señales, las cuales están asignadas de la siguiente manera: en campos bajos se aprecian 10 señales: la señal en 165.27 ppm se asignó al carbono del grupo éster $\text{C}=\text{O}$; las señales en 154.51, 127.85, 131.26 y 120.96 ppm son asignadas a los carbonos aromáticos; la señal en 152.74 ppm es asignada al carbono del grupo carbonato $\text{C}=\text{O}$; las señales 119.78 y 118.33 ppm corresponden a los carbonos de los metilenos insaturados $\text{CH}=\text{CH}_2$ y las señales en 132.03 y 130.82 ppm son asignadas a los carbonos del CH del grupo alilo. En campos altos se aprecian dos señales en 69.37 y 65.65 ppm, que son asignadas a los metilenos saturados $\text{CH}_2\text{-CH}$.

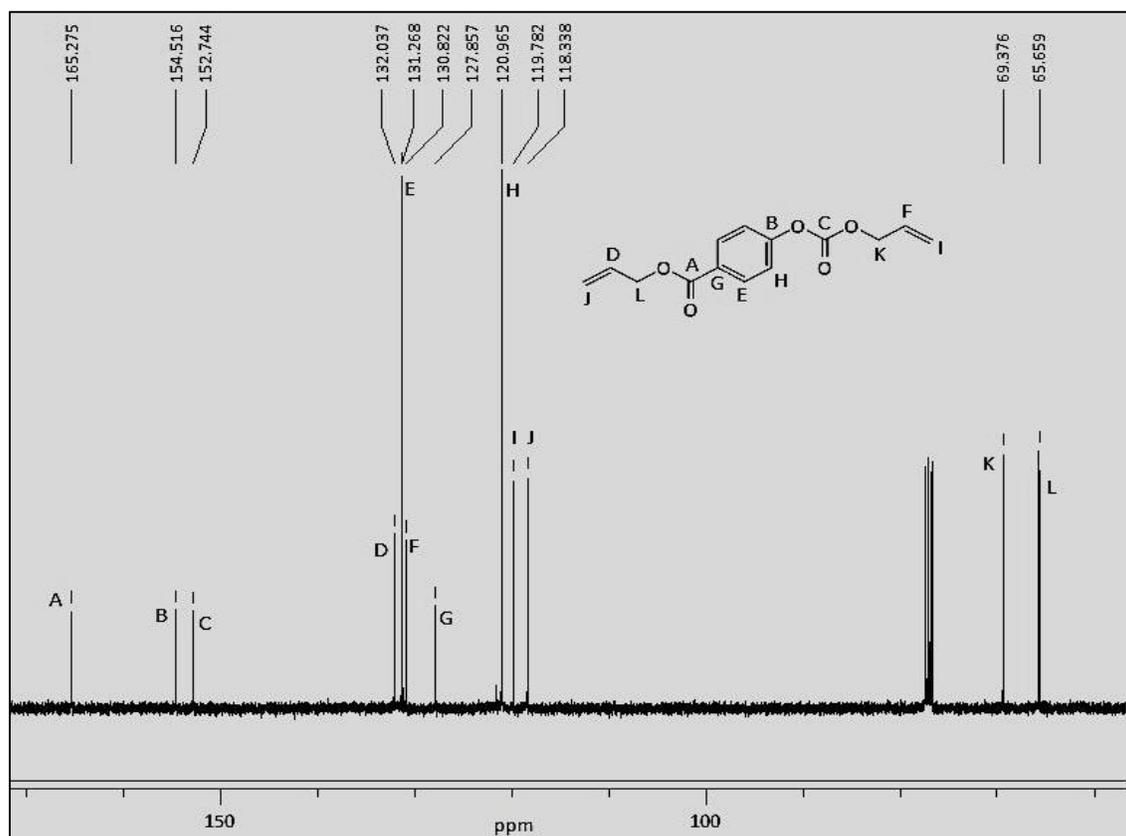


Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C del *p*-alilcarbonato benzoato de alilo en CDCl_3 , 400 MHz.



4.4 Caracterización de poli(1,4-fenilen-bisalilcarbonato-co-*p*-alilcarbonato benzoato de alilo)

4.4.1 Análisis Elemental

La composición del poli(1,4-fenilen-bisalilcarbonato-co-*p*-alilcarbonato benzoato de alilo) [poli(1,4FBAC-co-*p*ACBzA)] se obtuvo mediante análisis elemental. En la Tabla 14 se observa que los porcentajes de los elementos determinados por análisis elemental corresponden al compuesto esperado.

Tabla 14. Análisis elemental de poli-1,4FBAC-co-*p*ACBzA

Elemento	Copolímero	
	Calculado	Experimental
%C	62.22	62.07
%O	32.59	32.86*
%H	5.19	5.07

*Calculado por la suma y diferencia de %C y %H obtenido.

De los resultados obtenidos por análisis elemental, la pureza del compuesto poli-1,4FBAC-co-*p*ACBzA fue del 99.76%.

4.4.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja

En la Figura 34 se pueden observar los espectros IR de los copolímeros sintetizados con las diferentes fuentes de radiación. La Tabla 15 muestra las asignaciones de las principales bandas de absorción IR. Se observa que las fuentes de radiación utilizadas son independientes al producto obtenido, es decir, en ambos casos se obtiene el mismo producto. La evidencia de la formación de los copolímeros por IR, es la ausencia de las señales que corresponden a los metilenos insaturados de los grupos alílicos que se encuentran presentes en los monómeros, en el caso del monómero 1,4FBAC en 1649.1



cm^{-1} y en el monómero *p*ACBzA en 1649.4 cm^{-1} correspondientes a la vibración de elongación $\nu\text{C}=\text{C}$ del grupo alilo, lo cual indica un alto grado de entrecruzamiento. Además pueden observarse las señales en 1721.5 y 1764.0 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de elongación de los grupos $\nu\text{C}=\text{O}$ del éster y carbonato respectivamente; la banda en 1605.7 cm^{-1} es asignada a la vibración de elongación $\nu\text{C}=\text{C}$ del aromático; además de la presencia de la banda en 2921.3 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de elongación $\nu\text{C}-\text{H}_2$ de la cadena y la banda en 1218.2 cm^{-1} correspondiente a la vibración de elongación del grupo $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

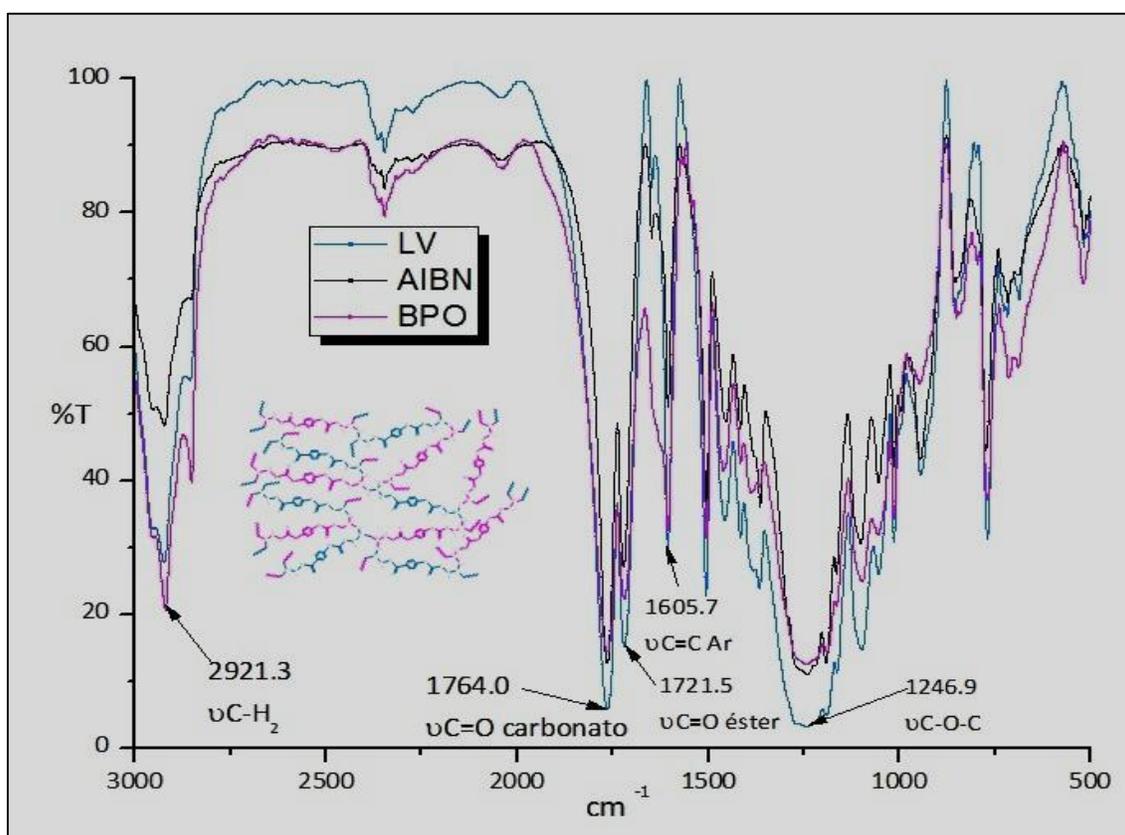


Figura 34. Espectro infrarrojo de poli(1,4-fenilen-bisalilcarbonato-co-*p*-alilcarbonato benzoato de alilo).



Tabla 15. Principales bandas de absorción IR del compuesto poli(1,4FBAC-co-pACBzA).

Modo de Vibración/Grupo Funcional	Frecuencia de Vibración (cm ⁻¹)
νC-H	2921
νC=O del éster	1721
νC=O del carbonato	1764
νC=C Ar	1605
νC-O-C	1246

*Notación: ν= vibración de elongación, δ= vibración de torsión

Con la finalidad de cuantificar el porcentaje de reticulación de los copolímeros obtenidos, se realizaron extracciones sol-gel (Figura 35). Con el iniciador BPO, se obtuvo un porcentaje de gel mayor al 90% en un tiempo de reacción de 8 horas. En las copolimerizaciones con AIBN se obtuvieron porcentajes en gel por arriba del 60%. Por lo tanto, se puede considerar que el BPO es un mejor iniciador para estos tipos de monómeros, lo que concuerda con la literatura para otros monómeros alilcarbonatos [40,50].

El tiempo de polimerización es muy importante para que los monómeros puedan ser utilizados como precursores de resinas dentales. En la bibliografía, solo se encuentra reportada la polimerización de monómeros alilcarbonatos, con radiación UV y radiación gama, con elevados porcentajes en gel, en tiempos muy prolongados (mayores a 1 h) [33]. De las polimerizaciones realizadas con luz visible, se obtuvieron porcentajes de reticulación menores al 50%, pero con un tiempo de polimerización 13.3 min.

Sin embargo, si se compara la polimerización térmica con la polimerización por radiación de luz visible, se observa que la reticulación mediante radiación de luz visible es más efectiva en cuanto a la reducción de tiempos de reacción, ya que como muestra la Figura 35, en un tiempo de 13.3 min de radiación, se logró un porcentaje de reticulación de 43.78%, mientras que para lograr un porcentaje similar mediante la polimerización



térmica, fueron necesarias 1.5 h de tiempo de reacción, utilizando como iniciador AIBN. **Por lo que los monómeros 1,4FBAC y p-ACBzA pueden ser candidatos importantes para la elaboración de resinas compuestas para uso dental**. Además, de acuerdo a la literatura, una de las limitaciones de la fotopolimerización es que la penetración de la luz a través de un material es bajo y que la generación de fotones para la interacción con el fotoiniciador depende de la intensidad de la luz [48,49].

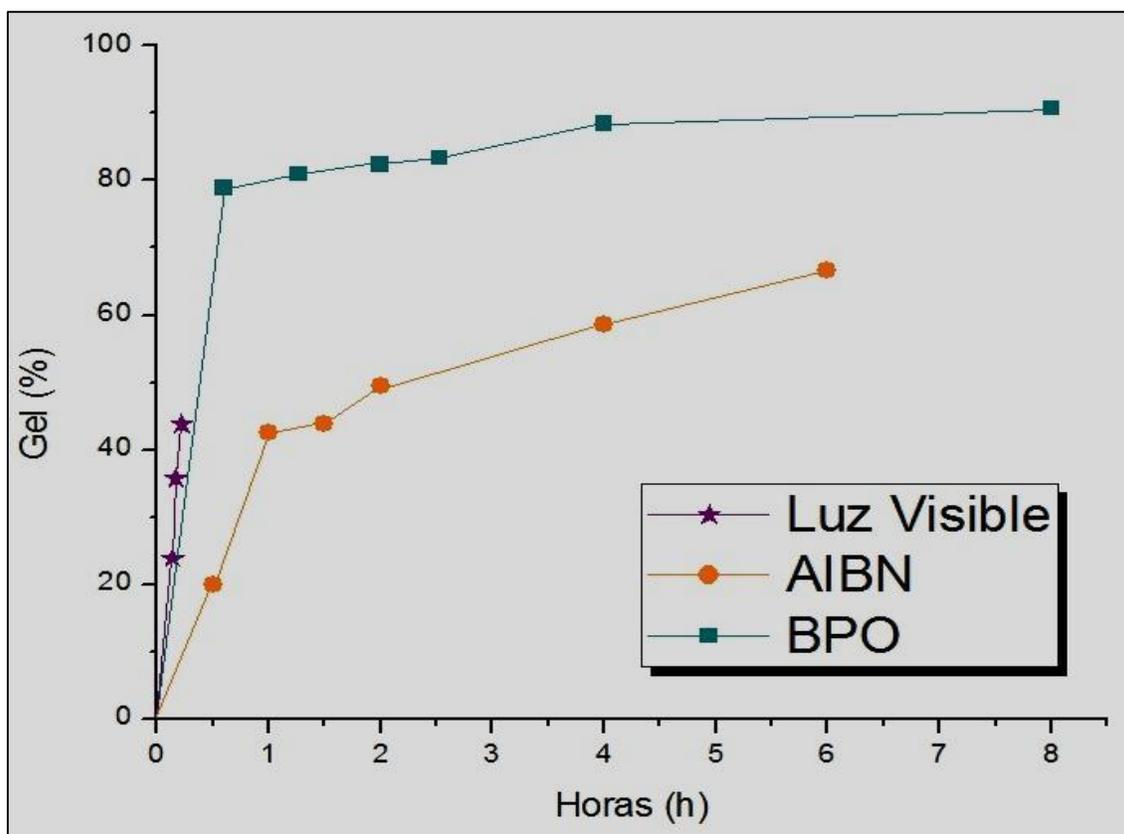


Figura 35. Porcentaje de gel extraído del polímero en función de tiempo de polimerización y formas de polimerización.

Por otra parte, la solución filtrada de las extracciones se caracterizó mediante IR (Figura 36), mostrando que corresponde a una mezcla de monómeros. La banda localizada en 1764.8 cm^{-1} es asignada al grupo $\nu\text{C=O}$ del carbonato, en 1722.6 al grupo $\nu\text{C=O}$ del éster y la banda en 1649.5 cm^{-1} es asignada a la vibración $\nu\text{C=C}$ del grupo alilo. Lo cual indica que los monómeros son estables y no generan subproductos durante las reacciones



de polimerización, además de que pueden recuperarse los monómeros que no reaccionaron.

Se ha reportado que los monómeros a base de alilcarbonatos son muy estables y pueden permanecer mucho tiempo almacenados sin generar subproductos o polimerizaciones no deseadas [40,50].

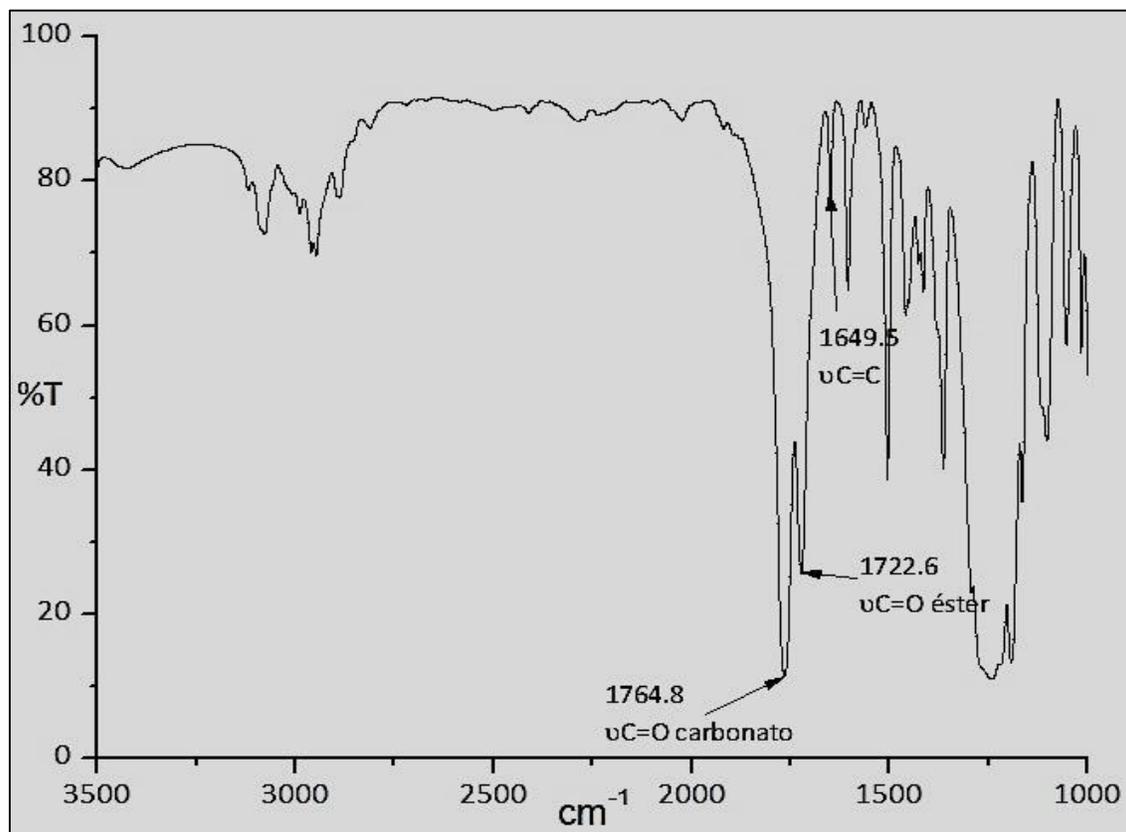


Figura 36. Espectro Infrarrojo de la extracción de SOL del poli(1,4FBAC-co-*p*-ACBzA).

4.4.3 Propiedades térmicas de poli(1,4FBAC-co-*p*-ACBzA).

Como se describió en el desarrollo experimental, la caracterización térmica se realizó por análisis termogravimétrico (TGA). El TGA, se utilizó para obtener información sobre la estabilidad térmica de los copolímeros sintetizados. Se tomaron como muestras representativas a los copolímeros con mayores porcentajes de gel obtenidos con BPO, AIBN y LV, la Figura 37 muestra los resultados obtenidos. Como se observa, el copolímero



obtenido con 91.71% en gel presentó una estabilidad térmica hasta 278 °C. El copolímero obtenido con 66.54% de reticulación, presentó una estabilidad hasta 231 °C y el copolímero con 43.78% en gel, fue estable hasta 218 °C. Lo anterior Indica que la estabilidad térmica depende del grado de polimerización o reticulación, es decir, a mayor porcentaje de conversión de los monómeros a copolímeros, mayor será la estabilidad térmica; y el grado de reticulación depende del iniciador de radicales libre, tiempo y fuente de radiación [48].

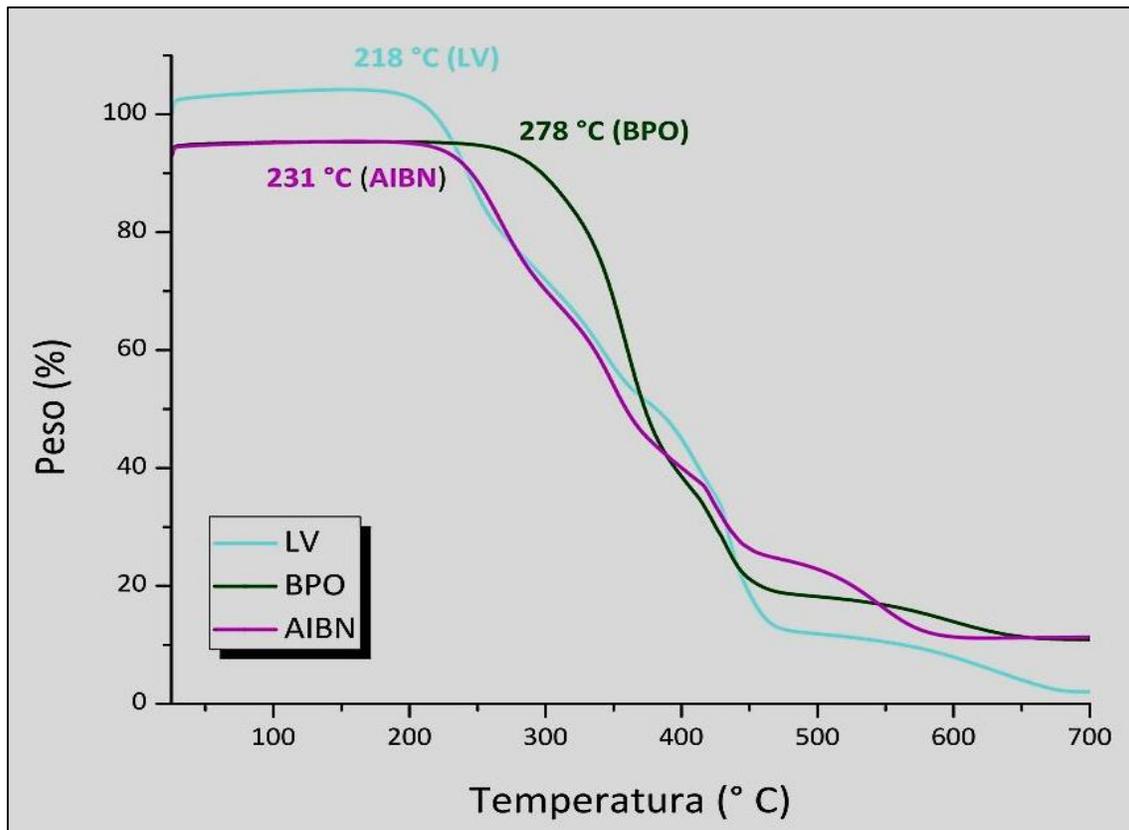


Figura 37. Termograma de la estabilidad térmica del copolímero obtenido.

Capítulo V. Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron los monómeros alilcarbonatos 1,4-fenilen-bisalilcarbonato y *p*-alilcarbonato benzoato de alilo.
- Se copolimerizaron los monómeros 1,4-fenilen-bisalilcarbonato y *p*-alilcarbonato benzoato de alilo, utilizando la polimerización vía radicales libres en masa, térmicamente con los iniciadores BPO y AIBN y fotoquímicamente con radiación de luz visible, formando redes tridimensionales insolubles.
- El grado de reticulación y estabilidad térmica del copolímero dependen del iniciador de radicales libre, tiempo de reacción y fuente de radiación.
- Se logró la reticulación de un copolímero a base de monómeros alilcarbonatos mediante activación fotoquímica en un tiempo de 13.3 min y con grados de reticulación cercanos al 50%.
- Para la aplicación de este copolímero en la restauración dental directa, es necesario seguir investigando el sistema para la activación de los radicales libres mediante fotopolimerización, con el fin de que se pueda seguir reduciendo el tiempo de reacción y obtener mayores grados de reticulación. Lo que podría sugerir cambiar las condiciones de reacción para obtener mayores porcentajes de conversión de monómeros.

Referencias

1. Barrancos, M. "Operatoria dental". 3ra. Edición Editorial Panamericana, 1999. pp 55-60.
2. Chain M., Baratieri L. Restauraciones Estéticas con Resina Compuesta en Dientes Posteriores. Sao Paulo, Brasil: Artes Médicas Latinoamérica; 2001.
3. Anusavice K.J. La ciencia de los materiales dentales de Phillips. México, D.F. Mc Graw – Hill Interamericana. 1998.
4. Crispin B.J. Bases prácticas de la odontología estética. Barcelona, España. Masson. 1998.
5. Macchi RL. Materiales orgánicos en: Macchi RL, editor. Materiales Dentales. 3ra. Ed. Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana; 2000. p. 81-96
6. Camps Alemany I. La evolución de la adhesión a dentina. Av. Odontoestomatol v.20 n.1. Madrid. 2004.
7. Hervás, A. García, M. Cabanes, J. Barjau, A. y Fos, P. (2006). Resinas compuestas: revisión de los materiales e indicaciones clínicas.
8. Rueggeberg FA. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. J. Prosthet Dent 2002; 87(4): 364-79
9. Carvalho M.; Camargo C.; Andriani O.; Editor: Alves R.J.; Nogueira E.A.; Estética Odontológica, nueva generación. Editora Artes Médicas Ltd. 2003.
10. Evolución y tendencias actuales en resinas compuestas. Rodríguez G. Douglas R.; Pereira S. Natalie A.; Acta Odontológica Venezolana. Vol. 46 N° 3. 2008.
11. Chain M., Baratieri L. Restauraciones Estéticas con Resina Compuesta en Dientes Posteriores. Sao Paulo, Brasil: Artes Médicas Latinoamérica; 2001.
12. Ada Council on Scientific Affairs. Direct and indirect restorative materials. JADA, (2003): Vol. 134, 463-472.
13. Deborah S. Katherine M. Marcos A. Gerald E. The physical properties of packable and conventional posterior resin-based composites: a comparison. JADA, (2000): Vol. 131, 1610–1615.

14. Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent Mater* 1999; 15: 128-37.
15. Xu HH Dental Composite resins containing silica – fused ceramic single – crystalline whiskers with various filler levels. *J. Dent Res* 1999; 78: 1304-11.
16. Aguilar S., Guillermo, *“El Hombre y los Materiales”*, 2° Ed., Fondo de Cultura Económica, México, (1997).
17. Antonucci JM, Dickens SH, Fowler BO, Xu HHK, Mc Donough WG. Chemistry of silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2005; 110: 541-58.
18. Méndez M. *Resinas Compuestas*. 2004
19. Holter D, Frey H, Mulhaupt R. Branched Bismethacrylates based on Bis-GMA a systematic route to low shrinkage composites. *Polymer Preprints* 1997; 34: 2405-21.
20. Anseth, K. Goodnerl, M. Reill, M. Kannurpattil, A. Newmans, and Bowmanl, C. The Influence of Comonome Composition on Dimethacrylate Resin Properties for Dental Composites. *J. Dent Res* August, (1996); 75(8): 1607-16212.
21. Moszner N. Salz U. New development of polymeric dental composites. *Prog. Polym. Sci.* 2001; 26: 535-76.
22. Hervas–García A. Martínez-Lozano MA, Cabanes-Vila J, Barajau-Escribano A, FosGalve P. Composite resins. A review of the materials and clinical indications. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* 2006; 11(2): E215-20.
23. Cehreli MC, Canay S. Comparison of post-gel shrinkage strains in light – polymerized composite resins. *J. Prosthet Dent* 2002; 88(5) 461-6.
24. De la Macorra JC. La contracción de polimerización de los materiales restauradores a base de resinas compuestas. *Odontol Cons* 1999; 2:24-35.
25. Herrera G. Ana M. Síntesis y caracterización de policarbonatos con grupos mesógenos. Puebla, Puebla. 2006

26. Bocardo Tovar P.B. Síntesis, caracterización y polimerización del monómero 3,5-dialilcarbonato-benzaldehído, precursor de polímeros de ingeniería. Mineral de la Reforma, Hgo. Noviembre 2010.
27. Brandrup J. and Immergut E. H. "Encyclopedia of Polymer science and Technology", Volume 1, 702-785. Wiley Interscience, New York (1964).
28. M. Howe, "Encyclopedia of Chemical Technology", Volume 19. A Wiley Interscience Publication 4a Ed. 584 (1992).
29. William F. Smith, "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", 3ra. Ed. Editorial Mc-Graw Hill, España, 1998.
30. Vollenberg Peter, Chambers Charles, "Process For Production of Polycarbonate Using An Ester Substituted Diaryl Carbonate", Patent Application Publication Belfadhel et al. Pub No.: US2008/0287640 A1, Pub. Date: Nov.20, 2008.
31. Seymour B. R. Introduction to Polymer Chemistry. USA. McGraw-Hill Inc. 1971: 321-57.
32. V. S. Nikiforenco, N. N. Alekseyev and Y. U. Zaitsev, Polymer Science, 28, 2290 (1986).
33. D. López. P. Plata, G. Burillo and C. Medina, Radiat. Phys. Chem., **50**, 171 (1997).
34. J. A. Bralley and F. B. Pope., B. F. Goodrich Co. Brit. Patent. **611**, 529 (1948).
35. Qi-Feng Zhou, Hu-Min Li and Xin-De Feng, Macromolecules, **20**, 233 (1987)
36. B.G. Cartwright and E.K. Shirk. "A Nuclear Track Recording Polymer of Unique Sensitivity and Resolution", **153**, Nucl. Inst. and Meth. (1978)
37. Kirk - Othmer, "Encyclopedia Chemical Technology", Wiley Interscience, New York, pp 262, (1978).

38. C. Medina Hernández, *“Síntesis y Caracterización del 1,2-Dialilcarbonato -1-Benzoato de Glicerol”*, Tesis: Universidad Autónoma de Puebla. (1997).
39. S. Yonemori, A. Masui, M. Noshiro, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **48**, 523 (1991).
40. A. Matsumoto, Y. Ichiryu, H. Aota, K. Shiraki, and A. Henmi, *“Macromolecular Rapid Communications”*, **21**, pp. 1248, (2000).
41. J. A. Riddick, W. B. Bunger, *“Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry”*. Vol. II, 5^o Ed. Wiley Interscience. New York, (1986).
42. J. F. Coetzee, *“Recommended Methods of the Purification of Solvents and Test of Impurities”*, Pergamon Press, Oxford, (1982).
43. Ferrari, R. Davidson, C. Sealing performance of scotchbond multipurpose Z100 in class II restorations. *American Journal of Dentistry*. (1996); 9(4):145 - 149.
44. Sankarapandian, K. Kalachandra H. Influence of resin molecular structure on the processibility and physical behavior of a dental composite matrix. *Journal of Advanced Materials*. (1997); 28:59-63.
45. Hilton, D. Ferracane, J. Cavity preparation factors and Microleakage of class II resin composite insertion techniques at intraoral temperature. *American Journal of Dentistry* (1999); 12(3):123 - 130.
46. Tanove N, Mikami A, Atsuta M, Matsumura H. Effect of monomer composition and original filler content on filler loading in the resulting centrifuged composites. *Dent Mater J* 2007; 26(4): 501-5.
47. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry the monomer systems. *Eur. J Oral Sci* 1997; 105(2): 97-116.
48. Odian George. *Principles of polymerization*. 4th Ed. Wiley-Interscience. New York 2004.
49. Villarroel, M. *Fotopolimerización de resinas compuestas y conceptos afines*. 2003.

50. A. Matsumoto, Y. Kusumoto, T. Ohashi, Chuo-Ku and. A. Henmi. Macromolecular Rapid Communications, 20, 467 (2000).