



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA SALUD  
AADO

---

---

**SÍNTESIS DE MONÓMEROS ALILCARBONATO PARA  
SU POSIBLE APLICACIÓN EN ODONTOLOGÍA**

Tesis que para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS BIOMÉDICAS Y DE LA  
SALUD**

Presenta

**C.D. MARCO ANTONIO RAMÍREZ MÉNDEZ**

Director de Tesis

**Dr. JUAN ELIEZER ZAMARRIPA CALDERÓN**

Codirectora

**Dra. ANA MARÍA HERRERA GONZALEZ**

San Agustín Tlaxiaca Hgo. Julio de 2012



**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, en el Laboratorio de Polímeros de Área Académica de Materiales.**

**Durante el desarrollo de esta tesis se contó con el apoyo económico de una beca para estudios de posgrado otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), número de beca 241608.**

**El presente trabajo obtuvo parte del financiamiento en el proyecto PROMEP UAEH-080 “Síntesis caracterización y valoración de una nueva molécula utilizada para la formulación de una resina compuesta para uso dental”**

## **Dedicatoria**

Quisiera dedicar este espacio para reconocer el entusiasmo y el amor de mi familia que son mi apoyo y mi razón de ser en cada proyecto, mi más grande reconocimiento y toda mi gratitud por hacer de esta vida lo mejor.

Para ustedes:

Mi esposa, Hanna Teresa

Mi hija, Ludwika Izabela

**G r a c i a s**

## Agradecimientos

A mi Director de tesis Dr. Juan Eliezer Zamarripa Calderón por brindarme la oportunidad de compartir sus conocimientos y experiencias y sobre todo su buen humor ante las adversidades sin olvidar mencionar también su gran paciencia, muchas gracias.

A mi Codirectora Dra. Ana María Herrera González que con su capacidad y paciencia pudo crear el inicio de un gran camino de ida y vuelta entre dos disciplinas tan lejanas en apariencia pero tan cercanas en la realidad, a usted mi sincero reconocimiento.

A mis compañeros por la orientación que me brindaron en el andar de un laboratorio tan desconocido para mí pero tan agradable gracias a ustedes.

A CONACyT numero de beca 241608 por hacer posible este proyecto.

Al Proyecto Bilateral de cooperación Internacional J010.195 CONACyT “Síntesis, Caracterización y valoración de nuevos monómeros a base de aminoalcoholes y dioles para la formulación de resinas compuestas para uso dental.”

# Índice

Índice	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xi
Símbolos y Abreviaturas	xii
Resumen	1
Introducción	3
Capítulo I. Antecedentes	5
Capítulo II. Marco Teórico	13
Los policarbonatos y sus aplicaciones	23
2.3 Obtención de policarbonatos	24
2.3.1 Polimerización por condensación	24
2.3.2 Polimerización vía radicales libres	26
2.4 Monómeros alilcarbonatos	27
Justificación	34
Objetivos	35
Capítulo III. Desarrollo Experimental	36
3.1 Equipo	36
3.2 Reactivos y disolventes	37
3.3 Síntesis de 1,4-fenilen-bisalilcarbonato	37
3.4 Síntesis de <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo	40

3.5 Síntesis del poli(1,4-fenilenbisalilcarbonato-co- <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo)	42
3.5.1 Polimerización con iniciador BPO	44
3.5.2 Polimerización con iniciador AIBN	44
3.5.3 Polimerización con radiación luz visible	45
Capítulo IV. Resultados y discusiones	47
4.1 Caracterización del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato	47
4.1.1 Propiedades físicas	47
4.1.2 Análisis Elemental	48
4.1.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja	48
4.1.4 Análisis por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$	50
4.2 Caracterización de <i>p</i> -hidroxibenzoato de alilo	52
4.2.1 Propiedades físicas	52
4.2.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja	53
4.2.3 Análisis por RMN de $^1\text{H}$	54
4.3 Caracterización de <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo	56
4.3.1 Propiedades físicas	56
4.3.2 Análisis Elemental	56
4.3.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja	56
4.3.4 Análisis por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$	58
4.4 Caracterización de poli(1,4-fenilen-bisalilcarbonato-co- <i>p</i> -alilcarbonato benzoato de alilo)	61
4.4.1 Análisis Elemental	61

4.4.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja	61
4.4.3 Propiedades térmicas de poli(1,4FBAC-co- <i>p</i> -ACBzA)	65
Capítulo V. Conclusiones	67
Referencias	68

## Lista de Figuras

Figura 1 Desarrollo y evolución de las resinas.....	5
Figura 2 Estructura del monómero de Bisfenol Glicidil Metacrilato (Bis-GMA) .....	6
Figura 3 Estructura del monómero Uretano Dimetil Metacrilato (UDMA).....	7
Figura 4 Estructura del monómero Trietilenglicol Dimetacrilato (TEGDMA) .....	8
Figura 5 Estructura de la formación del polietileno .....	10
Figura 6 Diferencias entre el PVC, estireno y metacrilato de metilo.....	11
Figura 7 Diferencias entre acrilato y metacrilato .....	13
Figura 8 Diferencias entre poliacrilato de metilo y polimetacrilato de metilo.....	14
Figura 9 El UDMA se utiliza como resina base junto con el Bis-GMA, mientras que el TEGDMA se utiliza como diluyente.....	15
Figura 10 Estructura del $\gamma$ -metacriloxipropil-trimetoxi silano y la producción de grupos silanol a partir de su hidrólisis .....	17
Figura 11 Estructura general de los policarbonatos .....	23
Figura 12 Reacción de Schotten – Baumann para la obtención de PCs de alto peso molecular .....	25
Figura 13 Formación de PCs a partir de un glicol con biscloroformiato .....	25
Figura 14 Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi.....	26
Figura 15 Monómero vinílico divinilcarbonato .....	27
Figura 16 Monómero dialílico dialilcarbonato de Trietilenglicol .....	27
Figura 17 . Reacción de un glicol y fosgeno en presencia de un álcali para obtener el monómero CR-39® .....	28
Figura 18 Síntesis del monómero CR-39® a partir de alícloroformiato y un glicol.....	28

Figura 19 Crecimiento del monómero monoalílico vía radicales libres.....	29
Figura 20 Crecimiento del monómero dialílico vía radicales libres.....	29
Figura 21 Iniciación de la polimerización: (1) Ruptura homolítica del iniciador. (2) Reacción entre radical primario y monómero alílico .....	30
Figura 22 Etapa de propagación.....	31
Figura 23 Terminación de cadena por combinación de dos macrorradicales .....	32
Figura 24 Terminación de cadena por desproporción .....	32
Figura 25 Terminación de cadena por transferencia de hidrógeno .....	33
Figura 26 Ruta de síntesis del monómero 1,4-fenilen-bisalilcarbonato .....	38
Figura 27 Purificación del 1,4FBAC mediante cromatografía en columna .....	39
Figura 28 Ruta de síntesis del monómero p-alilcarbonato benzoato de alilo.....	40
Figura 29 Reacción de copolimerización de 1,4FBAC y p-ACBzA.....	43
Figura 30 Espectro infrarrojo del compuesto 1,4-fenilenbisalilcarbonato y materia prima HQ .....	49
Figura 31 Espectro de RMN <sup>1</sup> H del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato en CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz .....	50
Figura 32 Espectro de RMN <sup>13</sup> C del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato en CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz.....	52
Figura 33 Espectro infrarrojo del compuesto p-hidroxibenzoato de alilo .....	53
Figura 34 Espectro de RMN <sup>1</sup> H del p-hidroxibenzoato de alilo en CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz.....	55
Figura 35 Espectro infrarrojo del compuesto p-alilcarbonato benzoato de alilo.....	57
Figura 36 Espectro de RMN <sup>1</sup> H del p-alilcarbonato benzoato de alilo en CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz .....	59
Figura 37 Espectro de RMN <sup>13</sup> C del p-alilcarbonato benzoato de alilo en CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz .....	60
Figura 38 Espectro infrarrojo de poli(1,4-fenilen-bisalilcarbonato-co-p-alilcarbonato benzoato de alilo) .....	62

Figura 39 Porcentaje de gel extraído del polímero en función de tiempo de polimerización y formas de polimerización .....	64
Figura 40 Espectro Infrarrojo de la extracción de SOL del poli(1,4FBAC-co-p-ACBzA).....	65
Figura 41 Termograma de la estabilidad térmica del copolímero obtenido.....	66

# Lista de Tablas

Tabla 1. Reactivos utilizados en las diferentes síntesis.....	37
Tabla 2. Condiciones de reacción del 1,4FBAC.....	38
Tabla 3. Condiciones de polimerización con BPO.....	44
Tabla 4. Condiciones de polimerización con AIBN.....	45
Tabla 5. Condiciones de fotopolimerización con luz visible.....	46
Tabla 6. Análisis elemental del compuesto 1,4FBAC.....	48
Tabla 7. Principales bandas de absorción IR del compuesto 1,4FBAC.....	49
Tabla 8. Asignación de las señales del espectro de RMN <sup>1</sup> H del 1,4FBAC.....	51
Tabla 9. Principales bandas de absorción IR del compuesto <i>p</i> HOBzA.....	54
Tabla 10. Asignación de las señales del espectro de RMN <sup>1</sup> H del <i>p</i> HOBzA.....	55
Tabla 11. Análisis elemental del compuesto <i>p</i> ACBzA.....	56
Tabla 12. Principales bandas de absorción IR del compuesto <i>p</i> ACBzA.....	58
Tabla 13. Asignación de las señales del espectro de RMN <sup>1</sup> H del <i>p</i> ACBzA.....	59
Tabla 14. Análisis elemental de poli-1,4FBAC-co- <i>p</i> ACBzA.....	61
Tabla 15. Principales bandas de absorción IR del compuesto poli(1,4FBAC-co- <i>p</i> ACBzA).....	63

## Símbolos y Abreviaturas

°C	Grados Celsius
1,4FBAC	1,4-fenilen-bisalilcarbonato
AIBN	Azobisisobutironitrilo
BPO	Peróxido de benzoilo
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
CQ	Canforquinona
D	Señal doble
E4DMAB	Etil 4-dimetilaminobenzoato
G	Gramos
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HQ	Hidroquinona
Hz	Hertz
IR	Espectroscopia Infrarroja
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LED	Luz Emitida por Diodo
LV	Luz Visible
M	Señal múltiple
mL	Mililitros
MMA	Metil Meta Acrilato
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 <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética de Carbono-13
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética de Hidrógeno-1
S	Señal simple
T	Señal triple
TGA	Análisis Termogravimétrico
δ	Desplazamiento químico de RMN; vibración de torsión de IR
ν	Vibración de elongación de IR

## Resumen

Actualmente el avance en la tecnología y, la investigación en los materiales en odontología, tienen una contribución significativa, ya que se han obtenido resultados en el desarrollo de materiales durables y predictibles en el área de la restauración dental, como puede ser el caso de las resinas compuestas. Este trabajo, pretende sintetizar monómeros alilcarbonato para buscar posteriormente la aplicación de estos, en la elaboración de un material de uso dental; considerando que los polímeros a base de monómeros alilcarbonato, dan como resultado materiales tenaces que pueden superar las propiedades mecánicas de las resinas compuestas actualmente utilizadas. La mayoría de las resinas compuestas dentales se basan en el bis-GMA (bisfenol-A-glicidil metacrilato) que presenta algunos inconvenientes como pudiera ser la inestabilidad volumétrica al momento de polimerizar. Se reporta la síntesis del **poli(1,4FBAC-co-*p*-ACBzA)**, para su posible aplicación en restauraciones dentales, a partir de los monómeros 1,4-fenilen-bisalilcarbonato (1,4FBAC) y *p*-alilcarbonato benzoato de alilo (*p*-ACBzA). La parte experimental arroja datos importantes que indican que el grado de reticulación y la estabilidad térmica del copolímero dependen del iniciador de radicales libres, tiempo de reacción y fuente de radiación.

**Palabras clave:** resina compuesta, monómeros alilcarbonatos, grado de reticulación.

## Abstract

Today the introduction of research and technology in dental restorative materials have a significant contribution due to the obtained results because they have proved to be predictable, long lasting and excellent in the dental restorative area such as dental resins. The aim of the present work is to synthesis allyl carbonate monomers for its possible use in dental restorations, considering that allyl carbonate monomers are very tenacious materials that can overcome the mechanical properties of the dental resins used at present. Most dental restorations, are based on the bis-metacrylate matrix, that has certain disadvantages such as volumetric contraction. The work suggests the poly(1,4FBAC-co-p-ACBzA) for its possible use in a dental composite, developed from monomers (1,4FBAC) and (*p*-ACBzA). The experimental shows important data like the fact that the reticulating levels and the thermal stability of the copolymer depends on the free radicals initiator, time of reaction and the radiation source.

**Key words: dental composite, allylcarbonate monomer, reticulating levels.**

## Introducción

Las resinas compuestas usadas como materiales de restauración dental pueden ser divididas en: directas (colocados directamente dentro de la cavidad oral y polimerizarlos), e indirectas (fabricados externamente y polimerizados por medio de luz y o calor). A las resinas compuestas indirectas también se les conoce como resinas protésicas o de laboratorio (1). En un esfuerzo por compensar los problemas de integridad en el sellado marginal asociado a las resinas compuestas directas, se creó la primera generación de resinas compuestas indirectas a principios de 1980 (2). Estos materiales presentaban propiedades mecánicas bajas debido al bajo porcentaje de partículas de relleno inorgánicas y un alto porcentaje de resina. Ya en 1990, aparecieron en el mercado una gran variedad de resinas compuestas para su aplicación de forma indirecta, estos materiales contenían un alto porcentaje en volumen de rellenos inorgánicos (aproximadamente 66%) y mostraban mejores propiedades mecánicas. A estos materiales se les conoce como la segunda generación de resinas compuestas indirectas, las cuales están indicadas en diversas aplicaciones clínicas como en restauraciones tipo inlays y onlays, carillas y coronas, e incluyendo restauraciones implanto-soportadas para carga progresiva de una prótesis (3).

Las restauraciones directas pudieran presentar algunos inconvenientes frente a las restauraciones elaboradas de manera indirecta, estas últimas ofrecen un mejor potencial para generar formas anatómicas apropiadas, así como contornos y contactos proximales, además de una excelente morfología oclusal y un adecuado sellado marginal (4).

Al comparar las resinas compuestas indirectas con las cerámicas dentales, las primeras muestran propiedades mecánicas inferiores, sin embargo, las resinas compuestas indirectas son más adecuadas para ciertas situaciones clínicas, como pudieran ser, restauraciones coroneles sobre implantes dentales, como las cerámicas presentan un alto modulo de elasticidad, absorben alguna cantidad de la fuerza masticatoria, la cual es transmitida al implante y a las estructuras adyacentes como el hueso, reduciendo su longevidad. En estos casos los polímeros se convierten en el material de elección porque presentan un relativo bajo modulo de elasticidad absorbiendo el stress oclusal, así mismo para aquellos pacientes

con estructuras periodontales pobres o comprometidas, y que requieran protección oclusal, están indicados materiales que absorban el stress oclusal como lo hacen las resinas compuestas indirectas (4).

Las resinas compuestas se han introducido en el campo de la Odontología conservadora sustituyendo a las resinas acrílicas que hacia los años 40 habían remplazado a los cementos de silicato, hasta entonces los únicos materiales estéticos disponibles. En 1955 Buonocore utilizó el ácido ortofosfórico para incrementar la adhesión de las resinas acrílicas en la superficie adamantina. Las resinas acrílicas son polímeros a base de polimetacrilato de metilo, aunque no son óptimas, se continúan usando para otros propósitos en odontología, por ejemplo como base de prótesis totales. En 1962 Bowen desarrolló el monómero del Bis-GMA, tratando de mejorar las propiedades físicas de las resinas acrílicas, cuyos polímeros son de cadenas lineales (5). Las primeras resinas compuestas de curado químico, exigían mezclar la pasta base con el catalizador trayendo consigo problemas derivados de la proporción y el mezclado como pudiera ser la estabilidad de color (6). A partir de 1970 aparecieron los materiales compuestos polimerizados mediante radiaciones electromagnéticas eliminando la mezcla y sus inconvenientes; utilizándose en los primeros momentos la energía luminosa de una fuente de luz ultravioleta (365 nm), pero ante sus efectos secundarios en el operador y su poca profundidad de polimerización, fue sustituida por la luz visible (427-491 nm), actualmente en uso (7).

El desarrollo de las resinas compuestas ha sido incesante, lo que obliga a una continua actualización. En un procedimiento restaurativo usando resinas compuestas, la fase de reacción de polimerización de la matriz de la resina puede comprometer la estabilidad dimensional de la restauración.

# Capítulo I. Antecedentes

## GENERALIDADES

La historia ligada al desarrollo y evolución de las resinas compuestas tuvo sus inicios durante la primera mitad del siglo veinte (Figura 1). En aquel tiempo, los únicos materiales que tenían un color semejante al de un diente y que podían ser utilizados como materiales de restauración estética por así llamarlos eran los silicatos. Estos materiales tenían una gran desventaja, el desgaste al poco tiempo de ser colocados. A fines de los años cuarenta, las resinas acrílicas de polimetilmetacrilato remplazaron a los silicatos. Estas resinas tenían un color mucho más semejante al de los dientes, eran insolubles a los fluidos orales, de fácil manipulación y bajo costo, aunque también presentaban algunas desventajas como su alta contracción de polimerización (8).

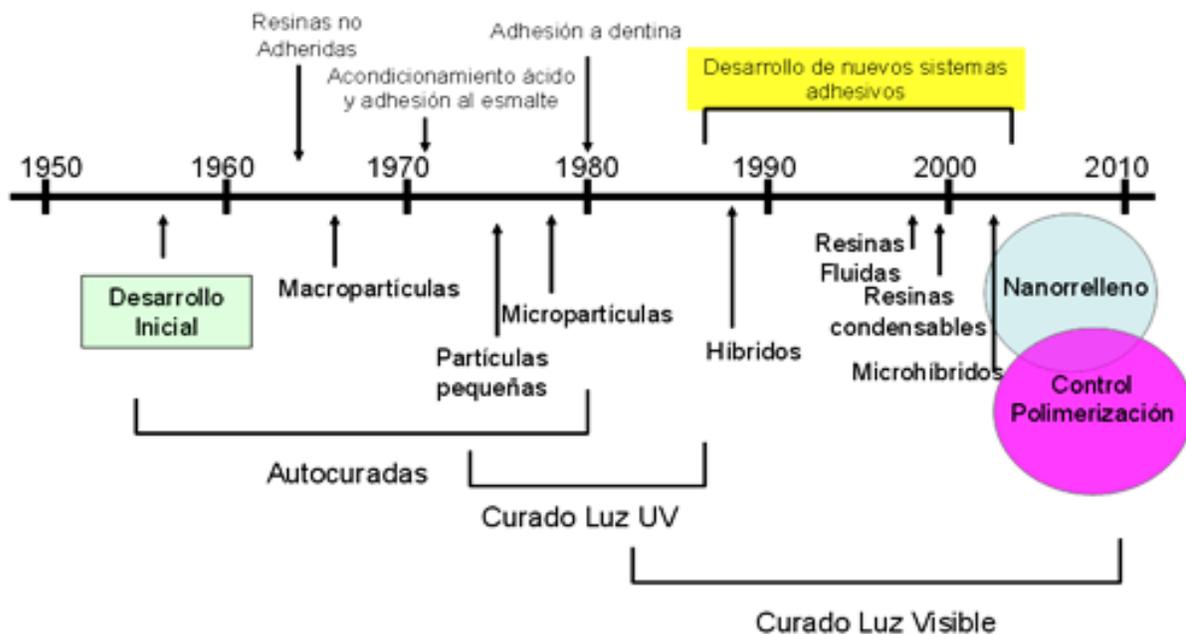


Figura 1 Desarrollo y evolución de las resinas de uso dental.

Las propiedades físicas, mecánicas, estéticas y el comportamiento clínico de las resinas compuestas actuales dependen de la estructura del material. Básicamente, las resinas compuestas dentales están compuestas por tres materiales químicamente diferentes: la matriz orgánica o fase orgánica; la matriz inorgánica, material de relleno o fase dispersa; y un órgano-silano o agente de unión entre la resina orgánica y el relleno cuya molécula posee grupos silánicos en un extremo, y grupos metacrilatos en el otro extremo.

La matriz orgánica de las resinas compuestas, está constituida básicamente por: un sistema de monómeros mono, di- o tri-funcionales; un sistema iniciador de la polimerización de los radicales libres, que en las resinas compuestas fotopolimerizables es una alfa-dicetona (canforoquinona), usada en combinación con una agente reductor, que es una amina alifática terciaria (*4-n,n*-dimetilaminofetil alcohol, DMAPE), y en las quimiopolimerizables es un pre-compuesto, el peróxido de benzoilo, usado en combinación con una amina terciaria aromática (*n,n*-dihidroxietil-*p*-toluidina); un sistema acelerador que actúa sobre el iniciador y permite la polimerización en un intervalo clínicamente aceptable (el dimetilamino etilmetacrilato DMAEM, el etil-4-dimetilaminobenzoato EDMAB o el *N,N*-cianoetil-metilnilina CEMA); un sistema de estabilizadores o inhibidores, como el éter monometílico de hidroquinona, para maximizar la durabilidad del producto durante el almacenamiento antes de la polimerización y su estabilidad química tras la misma (9).

En 1962, el Dr. Ray Bowen, desarrolló un monómero al que llamó Bis-GMA (Bisfenol Glicidil Metacrilato), y así se introdujo la resina compuesta como material de restauración en la odontología, el cual ha estado en constante investigación para tratar de encontrar la solución a los inconvenientes relativos a este material tales como la contracción de polimerización (10) (Figura 2).

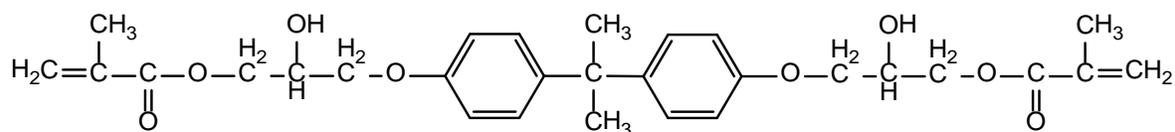


Figura 2 Estructura del monómero de Bisfenol Glicidil Metacrilato (Bis-GMA)

El Bis-GMA, sigue siendo el monómero más utilizado en la fabricación de las resinas compuestas actuales, solo o asociado a otros monómeros integra la composición estándar de las resinas compuestas en una proporción cercana al 20% (v/v). Como regla general, se admite que, cuanto más bajo sea el peso molecular promedio del monómero o de su mezcla, mayor será el porcentaje de contracción volumétrica, que representa una de las principales desventajas de las resinas compuestas de aplicación directa.

Esta resina es altamente viscosa, por lo que para facilitar el proceso de fabricación y su manipulación clínica, se diluye con otros monómeros de baja viscosidad (bajo peso molecular), considerados como controladores de esta viscosidad, como el dimetacrilato de bisfenol A (Bis-MA), el etilenglicol-dimetacrilato (EGDMA), el trietilenglicol-dimetacrilato (TEGDMA), el metilmetacrilato (MMA) o el dimetacrilato de uretano (UDMA); Este último (Figura 3) presenta en su estructura una amina secundaria (NH), que le confiere a la resina una clara ventaja sobre el Bis-GMA, que es la reducción de la viscosidad, sin embargo aumenta la contracción de polimerización con respecto al Bis-GMA(11), lo que disminuye el éxito de la restauración final.

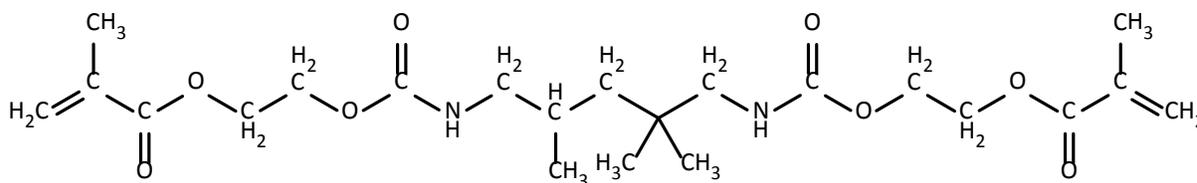


Figura 3 Estructura del monómero Uretano Dimetil Metacrilato (UDMA)

El trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA) (Figura 4) 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 (12).

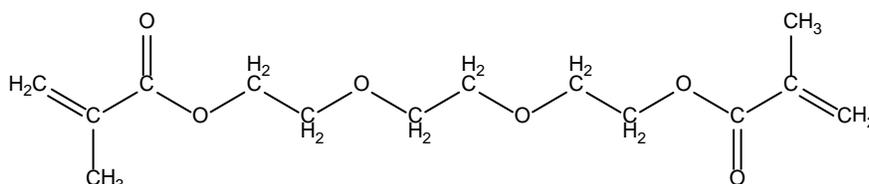


Figura 4 Estructura del monómero Trietilenglicol Dimetacrilato (TEGDMA)

## Polímeros

El término de polímero, se le da a todo aquel compuesto o material, ya sea natural o sintético, formado por moléculas de relativo bajo peso molecular conocido como monómero, capaz de unirse entre sí a través de una reacción química llamada polimerización (13).

El desarrollo tecnológico en materiales poliméricos, ha dado como resultado una gran variabilidad en sus aplicaciones y se han empleado con diferentes propósitos, desde la industria textil hasta la industria espacial, así mismo la odontología no ha quedado rezagada en la utilización de este tipo de materiales.

Varios han sido los autores que han propuesto alguna clasificación para los polímeros. En 1929 Carothers utilizó las diferencias en la síntesis y la estructura del polímero para diferenciarlos entre polímeros de condensación y polímeros de adición. Flory en 1959 basó su clasificación en la forma en la cual crece el polímero, diferenciándolos en polímeros por pasos y polímeros en cadena (13).

Sin embargo, una de las primeras clasificaciones para estos materiales y que continúa vigente, es la que se basa en la reacción del material a los cambios de temperatura (14).

**Termoplásticos:** materiales poliméricos que a temperatura ambiente son rígidos, y al ser calentados por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), se reblandecen y pueden ser moldeados; una vez que regresan a temperatura ambiente mantienen esa forma, lo que les proporciona buenas propiedades a la flexión y al impacto. Sin embargo, muchos de ellos son solubles.

**Termoestables ó termofraguados:** son aquellos materiales que al ser calentados por encima de su temperatura crítica no reblandecen y se degradan; por lo general, son insolubles y tienen mayor resistencia a la abrasión y estabilidad dimensional que los termoplásticos.

**Elastómeros:** la característica de estos materiales es que a temperatura ambiente son materiales elásticos, por lo que tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) muy baja, y esa propiedad favorece a que estos puedan sufrir deformaciones reversibles con poca tensión aplicada.

Los primeros investigadores de la química en polímeros, pronto determinaron que estos materiales se producían por dos tipos de reacciones de polimerización.

### **Polimerización por condensación**

Este tipo de polimerización se produce haciendo reaccionar dos moléculas generalmente distintas, y como resultado, no solo se forma la unión entre ellas sino también subproductos de bajo peso molecular que son eliminados del producto final (15).

Es importante reconocer que la unidad repetitiva es la que distingue a un polímero de otro

Como ejemplos de materiales dentales de polimerización por condensación se encuentran los polisulfuros y las siliconas utilizadas en la toma de impresiones, así como poliésteres para la toma de registros intermaxilares.

### Polimerización por adición

En la práctica odontológica se utilizan muchos materiales que polimerizan por adición y de ahí la importancia de reconocer este proceso. Esta reacción, tiene dos características distintivas: (I) la reacción no produce ningún subproducto, por lo que las unidades repetitivas del polímero formado, tienen la misma composición química que la del monómero y (II) este tipo de polimerización involucra la apertura de dobles enlaces entre átomos de carbono.(15)

El ejemplo más simple para describir la polimerización por adición es la del etileno (Figura 5) que bajo condiciones de presión y temperatura, la acción de un radical libre abre la doble ligadura entre los átomos de carbono, se une a uno de los extremos de la molécula mientras que en el otro extremo se ha formado otro radical capaz de abrir otra doble ligadura y adicionar más etileno hasta formar polietileno.

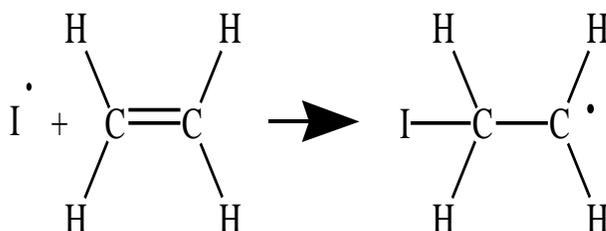


Figura 5 Estructura de la formación del polietileno.

Los monómeros etilénicos, son factibles de polimerizar por adición y comúnmente son conocidos como monómeros vinílicos (13). Dependiendo de las características mecánicas y físicas que queremos del producto final se pueden sustituir los hidrógenos (Figura 6) por otros átomos, radicales o grupos funcionales para obtener materiales con distintas propiedades.

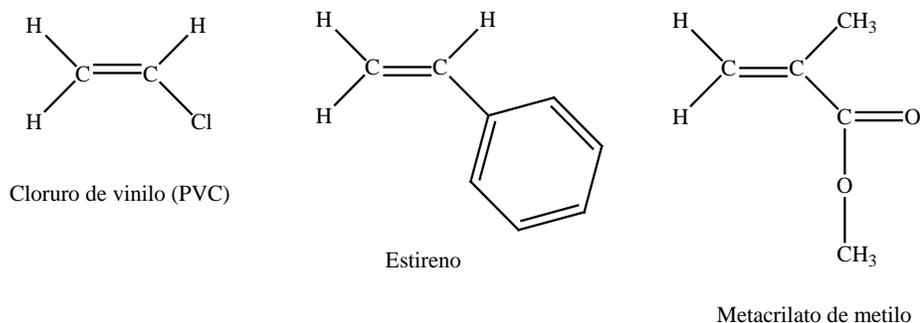


Figura 6 Diferencias entre el PVC, estireno y metacrilato de metilo

## ANTECEDENTES DEL PROBLEMA

La causa principal del fracaso de las restauraciones con resinas compuestas son las caries secundarias por micro filtraciones. Este fenómeno según Feilzer guarda relación directa con la contracción que sufre la resina compuesta (1.35 al 7%) durante el proceso de fotopolimerización. La polimerización de la resina compuesta, siempre conlleva una contracción, dependiente de la matriz orgánica; por ello, y para disminuir este efecto negativo, la industria de los materiales dentales ha ensayando una gran variedad de monómeros.

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; Las obturaciones estéticas indirectas son aquellas restauraciones que son realizadas fuera de la boca, en modelos de trabajo, y son confeccionadas en el laboratorio para luego ser colocadas en el paciente, lo que hace que el cirujano dentista deba tener conocimientos claros sobre el material y la técnica de aplicación tanto para la técnica directa como para la indirecta.

## Capítulo II. Marco Teórico

El empleo de las resinas acrílicas conocidas desde 1880, podría ser señalada alrededor de 1901, cuando el Dr. Otto Röhm fabricó un material sólido y transparente a partir de un acrilato. Desde entonces, este tipo de polímeros han seguido evolucionando y son conocidos comúnmente como acrílicos (16).

Los acrílicos son una familia que pertenece a los polímeros vinílicos, porque sus monómeros son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del éster. Si el carbono  $\alpha$  tiene incorporado un grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) se le llama **metacrilato** (Figura 7) material que posee características físicas distintas al primero.

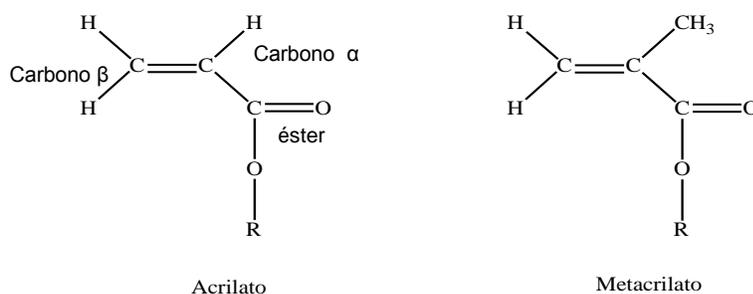


Figura 7 Diferencias entre acrilato y metacrilato



bautizó como Bis-GMA(5), tiene mayor peso molecular que el MMA y, por lo tanto, menor contracción en la polimerización(15); La molécula presenta grupos fenilo que le otorgan rigidez al producto final y, grupos metacrilatos terminales que posibilitan la polimerización (18).

La viscosidad de la molécula creada por Bowen, hace necesario que se incorporen dimetacrilatos de bajo peso molecular como diluyentes como el metacrilato de trietilenglicol (TEGDMA) (19).

Con la misma finalidad se integraron dimetacrilatos alifáticos a base de uretanos (UDMA) con menor peso molecular que el Bis-GMA y una contracción de polimerización similar (Figura 9), con el fin de mejorar la manipulación del material. Sin embargo, se comprobó que al disminuir la viscosidad aumenta la contracción en la polimerización(20) (Tabla 1).

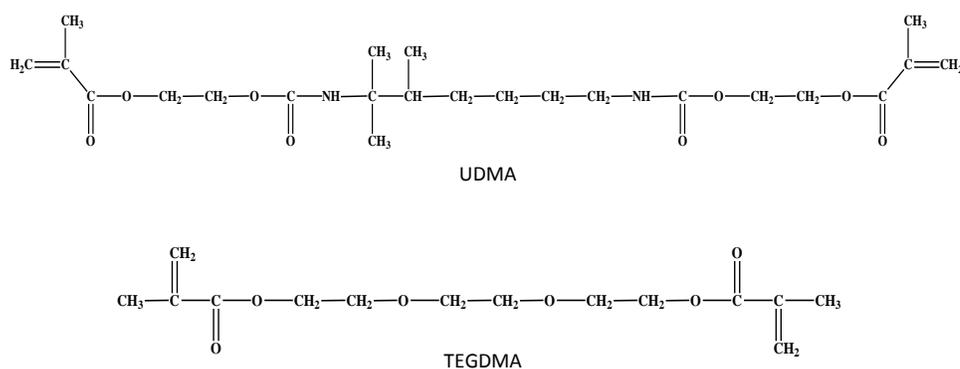


Figura 9 El UDMA se utiliza como resina base junto con el Bis-GMA, mientras que el TEGDMA se utiliza como diluyente.

Tabla 1 Relación entre peso molecular, viscosidad y contracción de polimerización.

Monómero	Peso molecular (g/mol)	Viscosidad (mPa*s)	$\Delta V_p$ (%)
TEGDMA	286	100	- 14.3
UDMA	470	5,000-10,000	- 6.7
BIS-GMA	512	500,000-800,000	- 6.1

Si bien, la problemática que ofrecía la contracción por polimerización y la alta viscosidad del producto estaba resuelto, no lo estaban otros aspectos no menos importantes, como el coeficiente de expansión térmica y las pobres propiedades mecánicas del polímero en sí, características esenciales que deberían ser mejoradas para utilizarlo como material restaurador.

La incorporación de una nueva fase (relleno inorgánico) a las resinas dentales, dio como resultado que se utilicen nombres como resina compuesta o resina reforzada, estos materiales tienen mejores propiedades mecánicas y menor coeficiente de expansión térmica que las resinas sin relleno, sin perder todas las ventajas de estas últimas (21).

El adobe, formado por arcilla y paja, es el material compuesto más antiguo que conocemos y aún hoy se sigue utilizando en la construcción de viviendas. Macroscópicamente la arcilla (matriz) se distingue de la paja (refuerzo), pero la mezcla heterogénea tiene unas propiedades mecánicas mejores que las de sus respectivos componentes individuales. Otro ejemplo claro lo podemos encontrar en los cimientos de los edificios: hormigón reforzado con una matriz de acero corrugado, los innovadores cimientos de goma y muelles de Japón para amortiguar los terremotos (aislamiento sísmico).

Las resinas compuestas están formadas por un componente orgánico polimérico llamado matriz, y un componente inorgánico mineral de relleno.

Es importante mencionar que el relleno inorgánico debe estar unido a la matriz orgánica, para que la mejora en las propiedades se vean reflejadas en la restauración final; dicho de otro modo, si no existiese una unión química entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica, solo se lograría debilitar la estructura del material con el consecuente fracaso de la restauración. Por esta razón, Bowen, además de sintetizar el Bis-GMA, logró generar la unión química entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica por medio de un silano en

1963; el silano más frecuentemente utilizado en las resinas compuestas dentales es el  $\gamma$ -metacriloxipropil-trimetoxi silano (Figura 10).

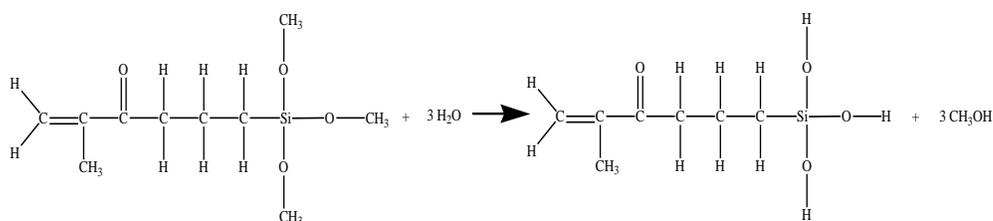


Figura 10 Estructura del  $\gamma$ -metacriloxipropil-trimetoxi silano y la producción de grupos silanol a partir de su hidrólisis.

Se presenta en la fórmula la doble función de esta molécula: por el lado del doble enlace, un grupo metacrilato, que puede reaccionar con otros acrilatos, mientras que por el otro lado de la molécula, produce un enlace covalente con la superficie del relleno inorgánico por medio de una reacción de condensación (14, 15).

Desarrollados los compuestos fundamentales para la elaboración de la resina compuesta, se han incorporado algunos otros elementos para aumentar el tiempo de trabajo del material y eliminar en la mayoría de las resinas compuestas restauradoras la mezcla para que se inicie la polimerización, inhibidores de la polimerización espontánea, aditivos y pigmentos. Así, también se han modificado algunos otros componentes, como por ejemplo el tamaño de la partícula inorgánica que empezó con un rango de entre 8 – 30  $\mu\text{m}$  y hoy en día se utiliza un rango de entre 5 y 75 nm para las resinas compuestas llamados de nanorelleno (22).

La odontología restauradora ha sido revolucionada con la introducción de las resinas compuestas, y estas han sido usadas ampliamente como un material de restauración directo tanto para restauraciones de dientes anteriores así como para posteriores, sin embargo, el empleo de este material ha estado limitado a pequeñas lesiones incipientes debido a su

inadecuada resistencia al desgaste, baja fortaleza y falta de integridad marginal, también son más sensibles en cuanto a la técnica si se les compara con las amalgamas y requieren de gran atención al momento de detallar durante la fase de colocación. Incrementar el contenido de relleno mejoró la fuerza y redujo la contracción por polimerización, gracias a esto incrementó la eficiencia del material para ser usado en la zona posterior aun así enfrenta dificultades para reconstruir las áreas proximales de contacto y los contornos directamente en la cavidad oral (23).

La técnica de restauración indirecta con resinas compuestas fue introducida por Mormann (24) en Alemania y posteriormente Touati y Pissis(3) en Francia publican trabajos sobre el tema. La técnica brindaba facilidad de fabricación, reducción en la contracción a nivel marginal y eficiencia en la reconstrucción de las áreas de contacto interproximales y contornos.

Fruits et. al. en un trabajo publicado en el 2006 (25), mostraron que las restauraciones indirectas con resina presentaban menor micro filtración que las del grupo de restauraciones directas.

En 1998 el JDR publica un artículo en donde las restauraciones indirectas (26) mostraron mejoras en la resistencia al desgaste en una formula polimerizada con calor que con las polimerizadas con luz y químicamente.

Wendt (27) reportó, incremento en la fuerza tensil y dureza en las probetas estudiadas, sin una disminución en la fuerza de compresión, sometiendo a tratamiento térmico por 10 minutos a una temperatura de 100 a 200 °C en comparación con las resinas compuestas fotopolimerizadas.

Ferrecane y Condon (28) estudiaron la dureza a la fractura, modulo elástico y dureza de superficie de las resinas compuestas después de 3 diferentes tratamientos de post-curado con luz. Reportaron un incremento en la dureza de fractura y modulo de elasticidad pero los

cambios en la dureza de superficie eran no significativos. También correlacionaron el incremento en el grado de conversión con las propiedades mecánicas.

Varios estudios clínicos se llevaron a cabo para validar la eficacia y la longevidad de los materiales de restauración indirectos con resinas compuestas. Wendt (29) dirige un grupo de investigación y en 1990 publica datos sobre el rendimiento clínico de restauraciones tipo inlay de resina compuesta tratada térmicamente, utilizando ambos métodos tanto directo como indirecto en la evaluación clínica. Sin embargo no se encontraron diferencias significativas en la medición al desgaste.

En 2003 Pallesen and Qvist (30) realizaron un estudio durante un periodo de 11 años para evaluar el rendimiento clínico de las restauraciones tipo inlays indirectas; La imperfección más común en estas fueron; el desgaste del material cementante, decoloración marginal y la falta de armonía en el color. El estudio concluyó que un tratamiento térmico adicional al foto curado tenía solamente una influencia menor sobre la resistencia a la fractura pero no mejoraba la resistencia al desgaste de las restauraciones estudiadas sobre restauraciones directas convencionales.

En un estudio publicado en el BDJ, se reportó que las restauraciones indirectas no mostraban las desventajas que presentaban las restauraciones total cerámicas relacionadas con el fracaso clínico debido a las fracturas y a los largos procedimientos de laboratorio, las restauraciones tipo inlay de resina compuesta de aplicación indirecta mostraban mejoras en ambos casos (31).

Bilsen Kaytan et. al. en el 2005 (32) realizaron una evaluación clínica sobre restauraciones indirectas de resina y restauraciones cerámicas durante un periodo de 24 meses, el estudio mostró mejor armonía de color en las restauraciones cerámicas que en las restauraciones de resina. Sin embargo ambas restauraciones mostraron deterioro marginal después de 24 meses.

Quintessence International en 2006 publica un trabajo de Thordrup y col. (33) donde llevaron a cabo un estudio clínico prospectivo de 10 años de restauraciones de resinas compuestas tipo inlay directas, indirectas así como cerámicas. El estudio arrojó que las inlays cerámicas mostraron mayor tasa de supervivencia que las restauraciones de resina indirectas. La tasa de supervivencia de todos los materiales usados se consideró clínicamente aceptable; Se debe recalcar que la tasa de supervivencia se comparó también con el rango de las resinas directas. La principal causa de fracaso fue la fractura y caries secundaria.

### **Sorción acuosa y solubilidad**

La humedad juega un gran papel en la erosión y degradación en los materiales a base de resina compuesta. El proceso de sorción acuosa (retención de una sustancia por otra cuando están en contacto) es un proceso de difusión controlada que ocurre ampliamente en la matriz de las resinas (34). El entorno bucal es húmedo y esto afecta a los materiales de resina compuesta resultando en el deterioro de las propiedades mecánicas (35, 36).

La Sorción acuosa puede causar el desprendimiento del relleno de la matriz y la degradación de los componentes orgánicos de la resina compuesta(37). Algunos de los rellenos que se conoce se liberan por medio de la sorción acuosa son: silicio, boro, bario, sodio, litio y estroncio(38). Los valores de sorción son mas indicativos cuando la solubilidad o filtración son tomadas en consideración (39). El TEGDMA ha demostrado ser un liberador significativo de monómero(40). Otros monómeros constituyentes de las resinas como (BISGMA), (UEDDMA), (MMA), (HDDMA), y productos como el formaldehído también se sabe que son liberados (41, 42).

Es conocido que varios factores producen el efecto de sorción acuosa y aumentan la velocidad de solubilidad del material. La disminución del entrecruzamiento entre cadenas promueve el incremento de la sorción acuosa desde las regiones de alto entrecruzamiento, aglomeraciones de micro gel, se incrementan lo que podría dar como resultado un aumento en la difusión de moléculas de agua(43, 44). El agua disminuye la temperatura de transición

vítrea ( $T_g$ ) lo que resulta en una reducción en la estabilidad térmica y la plastificación polimérica (45).

Oysaed and Ruyter en 1988 (38) mencionaron que altas concentraciones de bario, estroncio y zinc los cuales se incorporaron a las resinas compuestas para darles radioopacidad, daban como resultado una alta solubilidad. El estudio demostró que el tamaño de las partículas de relleno también jugaba un papel importante, determinando el nivel de sorción acuosa y solubilidad.

En 2001 Ulf Örtengren et al (46) estudiaron el efecto del pH y el tiempo de almacenamiento en el comportamiento de sorción y solubilidad de las resinas compuestas. Se observó que una solubilidad a largo plazo incrementaba en un pH de 8 y disminuía a un pH de entre 4 y 6. La sensibilidad a la sorción y solubilidad frente al tiempo y pH estaba relacionada a la hidrofiliidad de la matriz resinosa y a la composición química del material empleado.

Sin embargo, algunos autores (47) han sugerido que un periodo corto de tiempo no es suficiente para determinar un verdadero comportamiento higroscópico de los materiales de resina contemporáneos.

El modo de curado y la intensidad de luz también afectan a la velocidad de Sorción acuosa y solubilidad (48). El curado en hornos de luz, bajo una intensidad luminosa muy alta produce altos grados de reticulación y reduce las dobles ligaduras carbono-carbono sin reaccionar reduciendo así la sorción acuosa.

### **Brillo y aspereza de Superficie**

El brillo es un atributo de la apariencia visual de las resinas compuestas que se origina a partir de la distribución geométrica de la luz reflejada por la superficie (49). Los estándares de la American Society for testing and materials (ASTM) definen al brillo como a “ la selectividad angular de reflexión que involucra a la luz de la superficie reflejada,

responsable por el grado en que pueda reflejar luces o imágenes de un objeto que pueda ser visto como una superposición en la superficie” (50) . El brillo de la superficie afecta la apariencia estética de las restauraciones (51), este puede estar influenciado por una variedad de factores como la distribución del tamaño de partículas, las propiedades mecánicas, el índice de refracción de los materiales de relleno presentes en la plasticidad y la viscosidad de los componentes de la matriz resinosa (52).

En el 2007 Da Costa et al (53) estudiaron el efecto de los diferentes sistemas de pulido sobre superficies ásperas y brillosas de varias resinas compuestas. El tamaño de partícula y el tipo de abrasivo usado en los sistemas de pulido así como el tiempo empleado para el procedimiento tienen influencia sobre el brillo y la aspereza de superficie (53, 54).

Lee et al en el 2005 (55) observaron cambios significativos en el brillo después de un desgaste generalizado simulado en resinas compuestas.

## **Desgaste**

El desgaste es la consecuencia de muchos procesos fundamentales. Puede ser definido como la pérdida progresiva de la substancia de la superficie de un cuerpo como resultado de una acción mecánica (56). El desgaste dental es una de las características que se debe minimizar en un material dental para ser aceptado por pacientes y dentistas. La resistencia al desgaste de un material, está determinado por su composición, la cantidad y el tamaño de sus partículas de relleno y el grado de conversión de la matriz polimérica (57, 58).

En el 2005 Teixeira et al (59) evaluaron el desgaste in-vitro y la aspereza de superficie de dos resinas compuestas de restauración directa a diferentes ciclos de cepillado. El desgaste abrasivo y la aspereza de superficie incrementaron con cada intervalo de ciclo en ambos materiales.

Gohring et al (60) en el 2002 condujo un estudio de laboratorio para probar el comportamiento al desgaste de las resinas compuestas comparándolas con el desgaste humano. Se emplearon resinas compuestas directas e indirectas y se usó el esmalte dental

natural como control. La resistencia al desgaste de las resinas indirectas fue comparable al del esmalte natural.

### Los policarbonatos y sus aplicaciones

Los policarbonatos (PC) son un tipo especial de poliésteres que pueden ser termoplásticos o termo fijos y su característica principal es la presencia del grupo carbonato (-O-R-O-CO-) en su unidad monomérica (Figura11) (61).

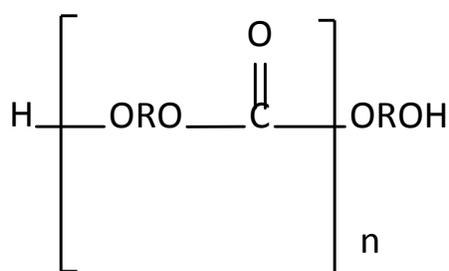


Figura 11 Estructura general de los policarbonatos

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 (62).

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 (63). 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: (64, 65)

- Polimerización por condensación
  - o Schotten – Baumann
  - o 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 (66). 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 (67). Los compuestos dihidroxi reaccionan con fosgeno para formar PCs de alto peso molecular (figura 12), 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 (64).

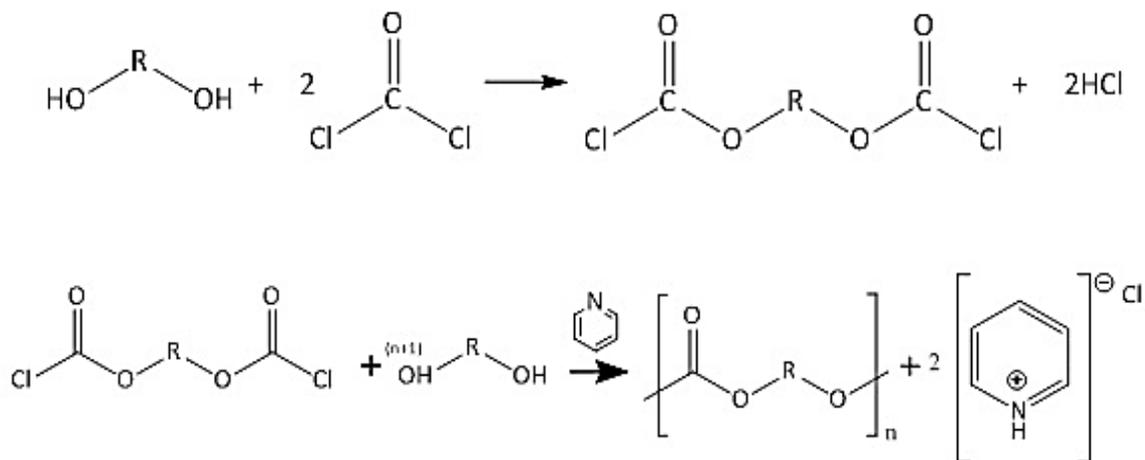


Figura 12 Reacción de Schotten – Baumann para la obtención de PCs de alto peso molecular

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 13).

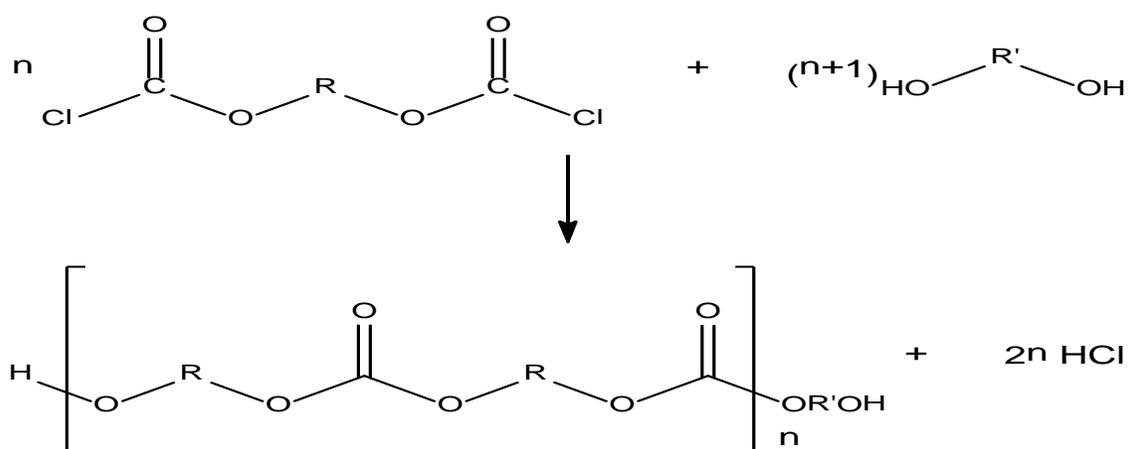


Figura 13 Formación de PCs a partir de un glicol con biscloroformiato

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 (64). 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 14).

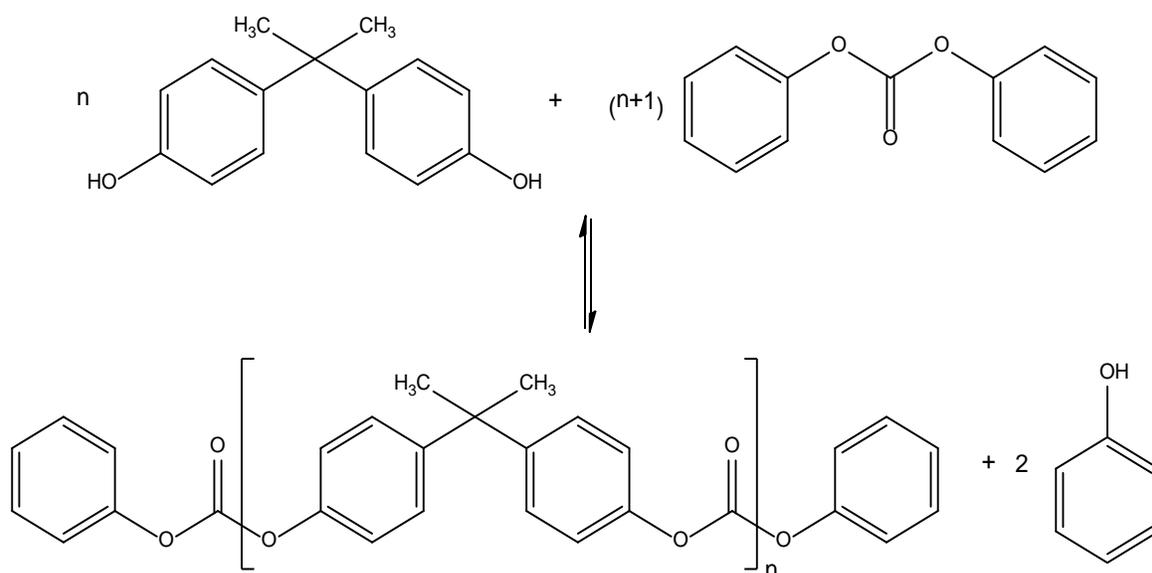


Figura 14 Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi

### 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 (68).

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 (69, 70). Los monómeros pueden ser vinílicos, como el divinilcarbonato (figura 15) o también dialílicos como el dialilcarbonato de trietilenglicol (figura 16).

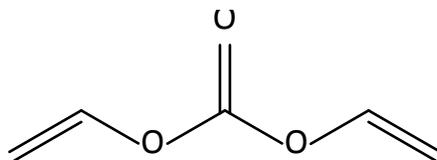


Figura 15 Monómero vinílico divinilcarbonato

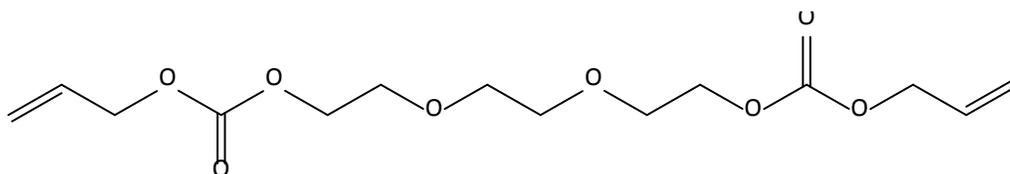


Figura 16 Monómero dialílico dialilcarbonato de Trietilenglicol

## 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® (71) 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 (72).

Existen varios métodos para la preparación de monómeros dialilcarbonatos. La ruta más estudiada para obtener monómeros dialilcarbonatos (73) es la reacción de un glicol y fosgeno en presencia de hidróxido de sodio (figura 17).

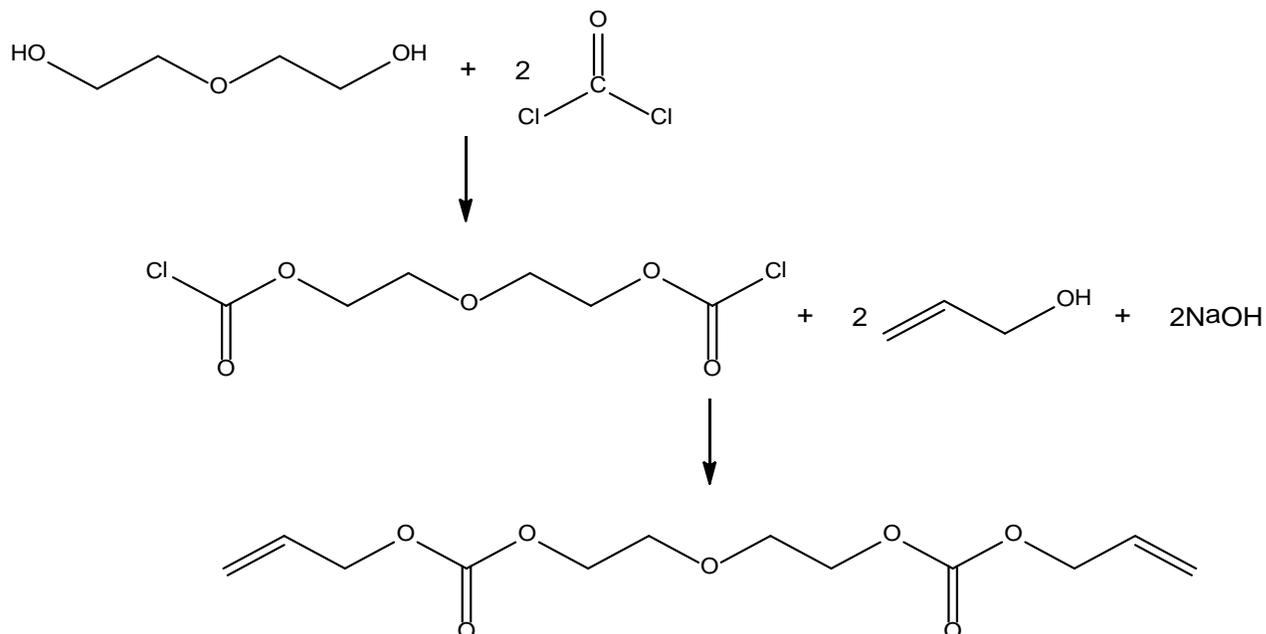


Figura 17 Reacción de un glicol y fosgeno en presencia de un álcali para obtener el monómero CR-39®

Sin embargo este método para la producción del monómero CR-39® forma, además del monómero deseado, oligómeros de dos o tres unidades etoxietilcarbonato (74).

Otro método para preparar monómeros dialilcarbonatos es usando alilcloroformiato y un glicol (figura 18), en presencia de una base. Esta ruta sintética no genera oligómeros.

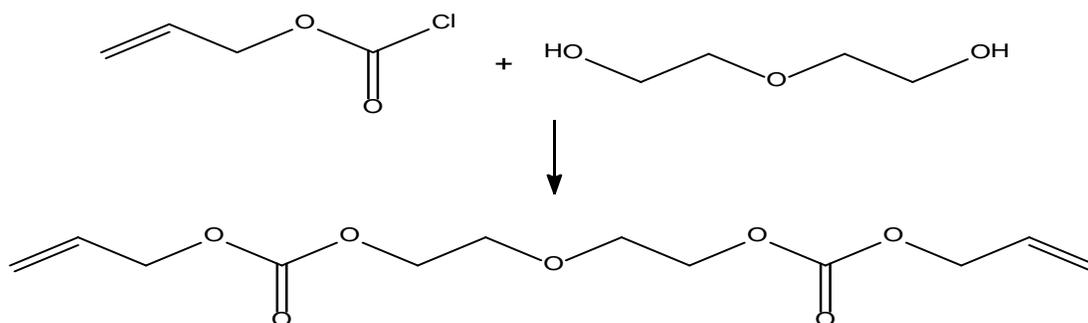


Figura 18 Síntesis del monómero CR-39® a partir de alilcloroformiato y un glicol



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 21.1). La segunda reacción es entre el radical primario y el monómero alílico para formar el macrorradical (figura 21.2). 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 (68).

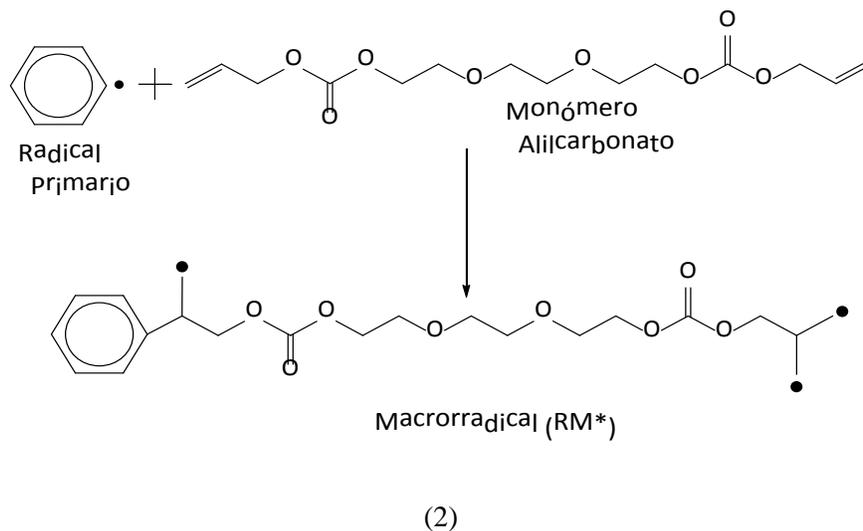
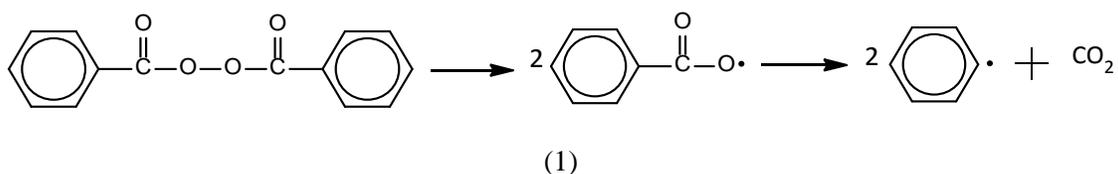


Figura 21 Iniciación de la polimerización: (1) Ruptura homolítica del iniciador. (2) Reacción entre radical primario y monómero alílico

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 22) (68).

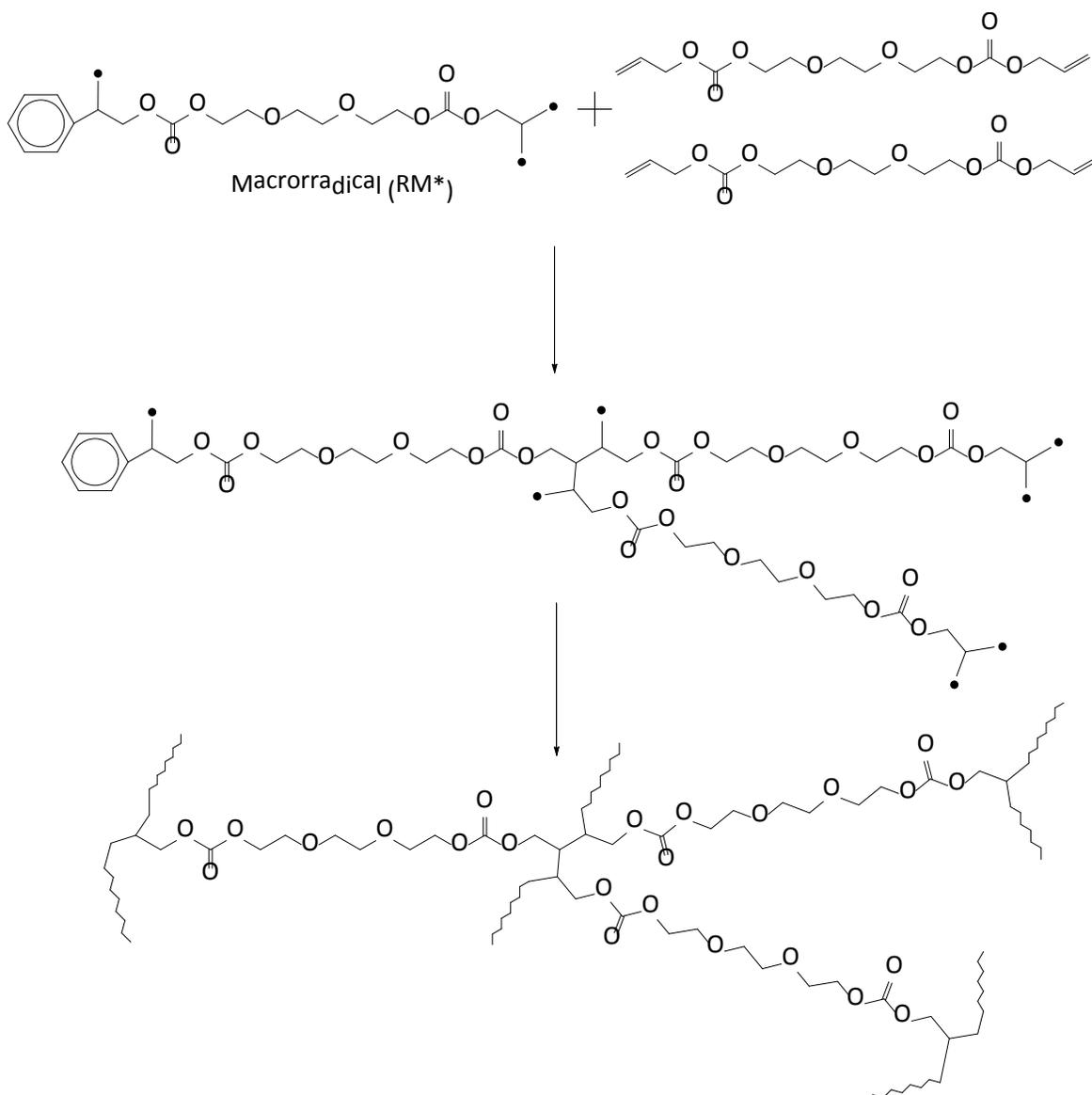


Figura 22 Etapa de propagación

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 (68). La figura 23 indica la terminación por combinación de cadena en crecimiento.

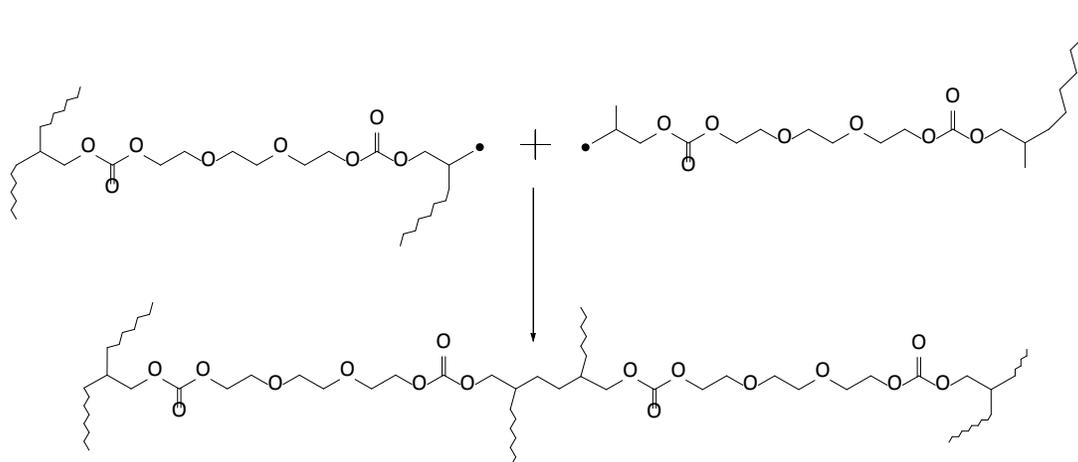


Figura 23 Terminación de cadena por combinación de dos macrorradicales

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 24).

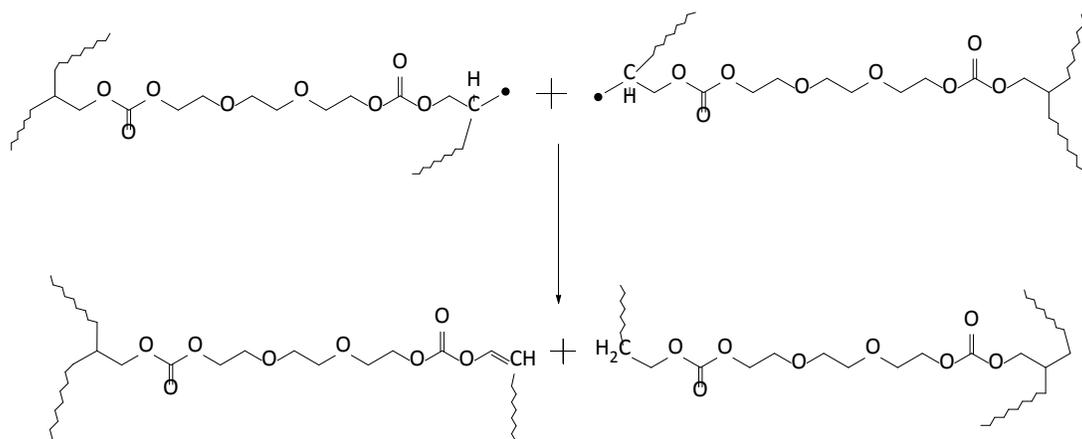


Figura 24 Terminación de cadena por desproporción

La figura 25 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 (68).

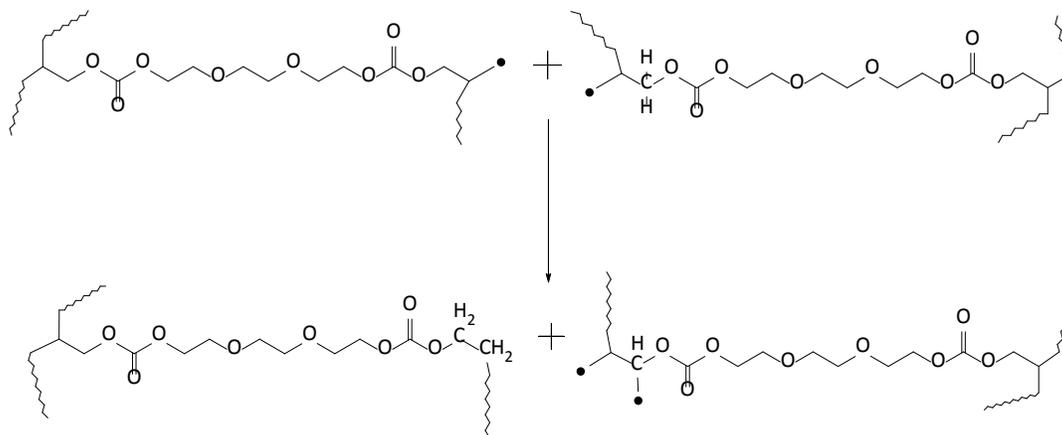


Figura 25 Terminación de cadena por transferencia de hidrógeno

Por tratarse de un proceso aleatorio no todas las cadenas tienen 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 (75).

## Justificación

Los materiales de restauración más utilizados en odontología en los últimos años son las resinas compuestas, debido a su gran aceptación por presentar características que recrean y restituyen las estructuras dentales con precisión y cosmética que permiten devolver a los pacientes el estado de salud con propiedades mecánicas y estructurales que son similares a las naturales, sin embargo aunque han presentado mejoras para resolver las principales desventajas de estos materiales, todavía existen inconvenientes que son objeto de gran cantidad de estudios de investigación. Ante la actual demanda de restauraciones, con altos valores estéticos y la exigencia de durabilidad del tratamiento, la generación de nuevos conocimientos acerca de estos materiales sigue en aumento. La síntesis de nuevos monómeros, el tamaño de partícula inorgánica, la mejora de las características ópticas, el desarrollo de novedosos sistemas para la activación de la polimerización del material, son algunos de los campos de investigación que este tipo de material restaurador genera.

Existen diversos factores que pueden afectar al material de restauración tales como la degradación del mismo por sustancias y condiciones adversas en el ambiente bucal, y que sufren el efecto de diferentes variables que son inherentes a cada persona. Es por esto, que debido a que las resinas dentales empleadas actualmente fabricadas a partir de una matriz orgánica a base de bis-GMA (bisfenilglidicilmetacrilato) presentan limitaciones y desventajas es importante buscar alternativas que nos permitan resolver favorablemente estos inconvenientes. Por lo tanto considerando que los polímeros a base de monómeros alilcarbonato, son materiales tenaces que pueden superar las propiedades mecánicas de las resinas compuestas actualmente utilizadas se propone la síntesis del **poli(1,4FBAC-co-p-ACBzA)**, a partir de los monómeros 1,4-fenilen-bisalilcarbonato (1,4FBAC) y *p*-alilcarbonato benzoato de alilo (*p*-ACBzA) para su posible aplicación en restauraciones dentales indirectas.

# Objetivos

## Objetivo General

- Desarrollar un copolímero alternativo de origen alilcarbonato capaz de ser utilizado en la elaboración de diversos materiales dentales para restauración.

## Objetivos Específicos

- 1.- Copolimerizar el monómero p-alilcarbonatobenzoato de alilo con el monómero 1,4-fenilen-bisalilcarbonato térmicamente usando iniciadores como BPO (peróxido de benzoilo) y AIBN (azo-bis-isobutirilnitrilo).
- 2.-Copolimerizar el monómero p-alilcarbonatobenzoato de alilo con el monómero 1,4-fenilen-bisalilcarbonato fotoquímicamente usando el sistema de fotoiniciación canforquinona (CQ)/etil-4-dimetilaminobenzoato (E4DMAB).
- 3. Evaluar el grado de reticulación del poli(1,4-fenilen-bisalilcarbonato-co-p-alilcarbonatobenzoato de alilo) en función del iniciador y tiempo.
- Caracterizar el copolímero obtenido mediante las técnicas de IR, TGA y análisis elemental.

## 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 ( $\text{CDCl}_3$ ), y como referencia interna para protón tetrametilsilano (TMS). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) 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. 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 VIvudent 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. (76, 77).

**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 (Figura26). Las condiciones de la reacción son mostradas en la Tabla 2.

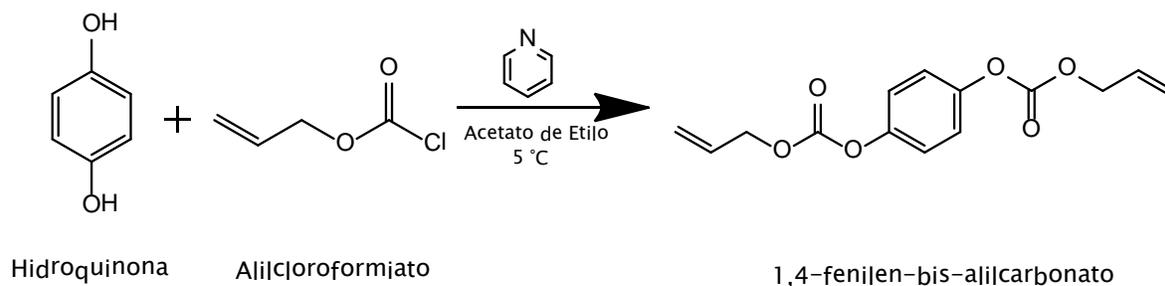


Figura 26 Ruta de síntesis del monómero 1,4-fenilen-bisalilcarbonato

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 empleó un roto evaporador para eliminar 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 27), utilizando como fase estacionaria gel de sílice 60 y como fase móvil diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



Figura 27 Purificación del 1,4FBAC mediante cromatografía en columna

Una vez identificados los tubos que contenían el 1,4FBAC, se concentraron las muestras y se empleó el roto evaporador para eliminar 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  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; análisis elemental; y térmicamente por TGA.

### Caracterización del 1,4FBAC (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>)

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 4.75 (t,t, *J*=1.2 Hz,1.6, 4H, CH<sub>2</sub>-CH), 5.45 (d,d, *J*=1.2,1.6 Hz, 4H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.32 (d,d, *J*=1.2 Hz, 4H, CH=CH<sub>2</sub>) 6.00 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 7.20 (s, 4H, aromático).

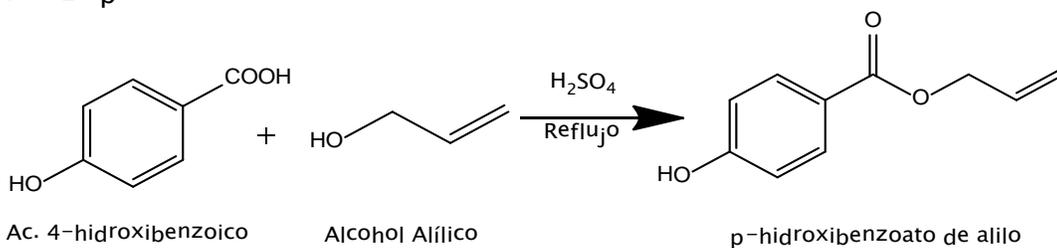
**IR** (cm<sup>-1</sup>): 940.7 (δ C-H metilenos terminales), 1760.6 (νC=O carbonato), 1253.5 (νC-O-C), 1649.1 (νC=C alilo).

**Análisis Elemental** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (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 28). 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

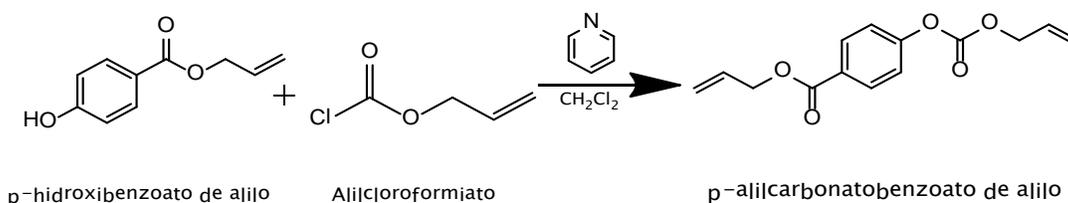


Figura 28 Ruta de síntesis del monómero *p*-alilcarbonato benzoato de alilo

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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 4.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 5.27 y 5.42 (d, *J*=1.6 Hz, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.00 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.91 (d, *J*=6.8 Hz, 2H, OH-CH aromático), 7.96 (d, *J*=7.2 Hz, 2H, aromático CH- éster), 7.26 (s, 1H, OH).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 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 Schotten-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 (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>)**

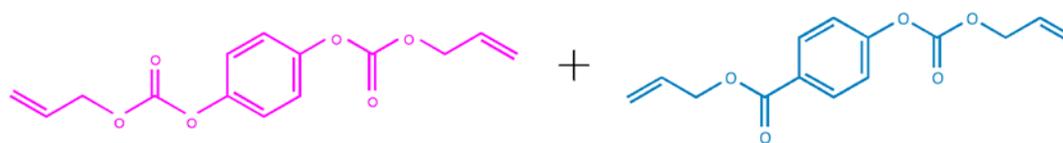
**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.02 (d, *J*=6.4 Hz, 2H, CH aromático- éster), 7.28 (d, *J*=6 Hz, 2H, CH aromático- carbonato), 6.00 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.42 y 5.28 (m, 4H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH éster), 4.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH carbonato).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 1765.9 (νC=O carbonato), 1721.7 (νC=O éster), 944.1 (δC-H metilenos terminales), ausencia de la banda νO-H.

**Análisis Elemental** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (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 29). 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).



1,4-fenilén-bisalilcarbonato

*p*-alilcarbonato benzoato de alilo

BPO al 5%  
AIBN al 5%  
90 °C

CQ al 5%/E4DMAB al 4%  
Luz visible

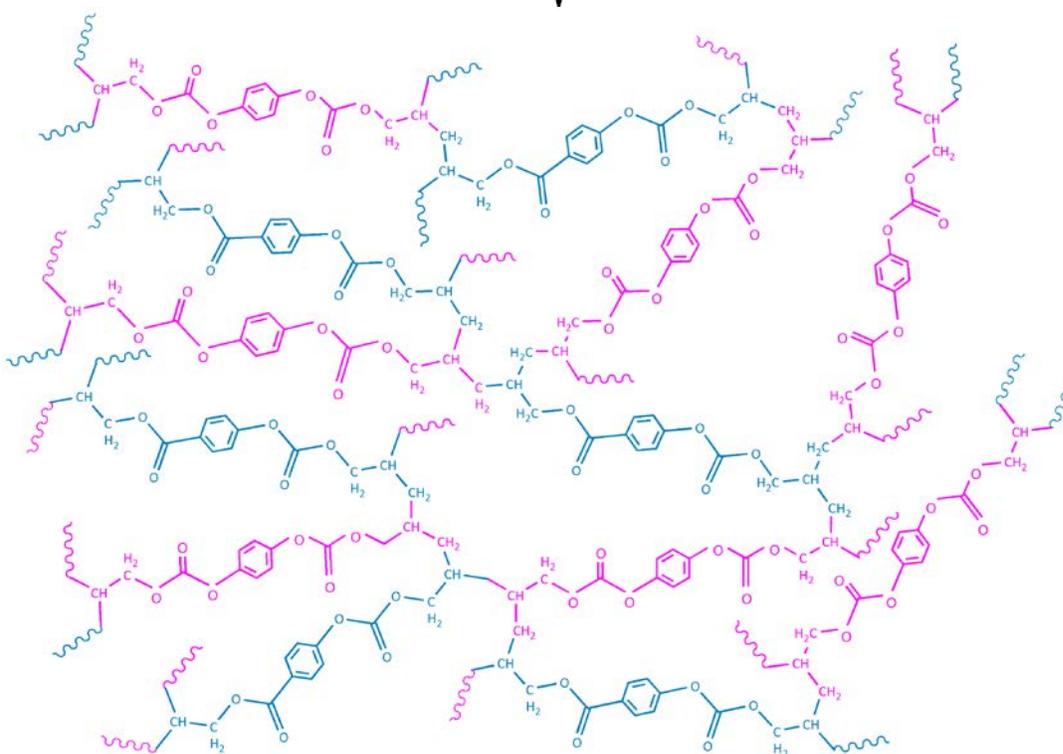


Figura 29 Reacción de copolimerización de 1,4FBAC y *p*-ACBzA

### 3.5.1 Polimerización con iniciador BPO

En ampollitas 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 ampollitas 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 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 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 ampollitas 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 <sub>1</sub> (g)	m <sub>2</sub> (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%.

m<sub>1</sub>= Concentración de monómero *p*ACBzA.

m<sub>2</sub>= Concentración de monómero 1,4FBAC.

### Caracterización del copolímero (C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>)

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 1721.5 (νC=O éster), 1764.0 (νC=O carbonato), 1605.7 (νC=C aromático), 2921.3 (νC-H<sub>2</sub>), 1246.9 (νC-O-C).

**Análisis Elemental** C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub> (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, 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  $^1\text{H}$ ). 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 30 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  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a la vibración de torsión fuera del plano  $\delta\text{C-H}$  del grupo metileno terminal, la banda de elongación en 1649.1  $\text{cm}^{-1}$  asignada a  $\nu\text{C=C}$  del grupo alilo, así como la banda de elongación localizada en 1760.6  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la  $\nu\text{C=O}$  del grupo carbonato y las bandas de elongación simétrica y asimétrica en 1253.5 y 1294.7  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al grupo  $\nu\text{C-O-C}$ . Además de la ausencia de la banda de elongación del  $\nu\text{OH}$  que contiene la materia prima HQ en 3259.1  $\text{cm}^{-1}$ .

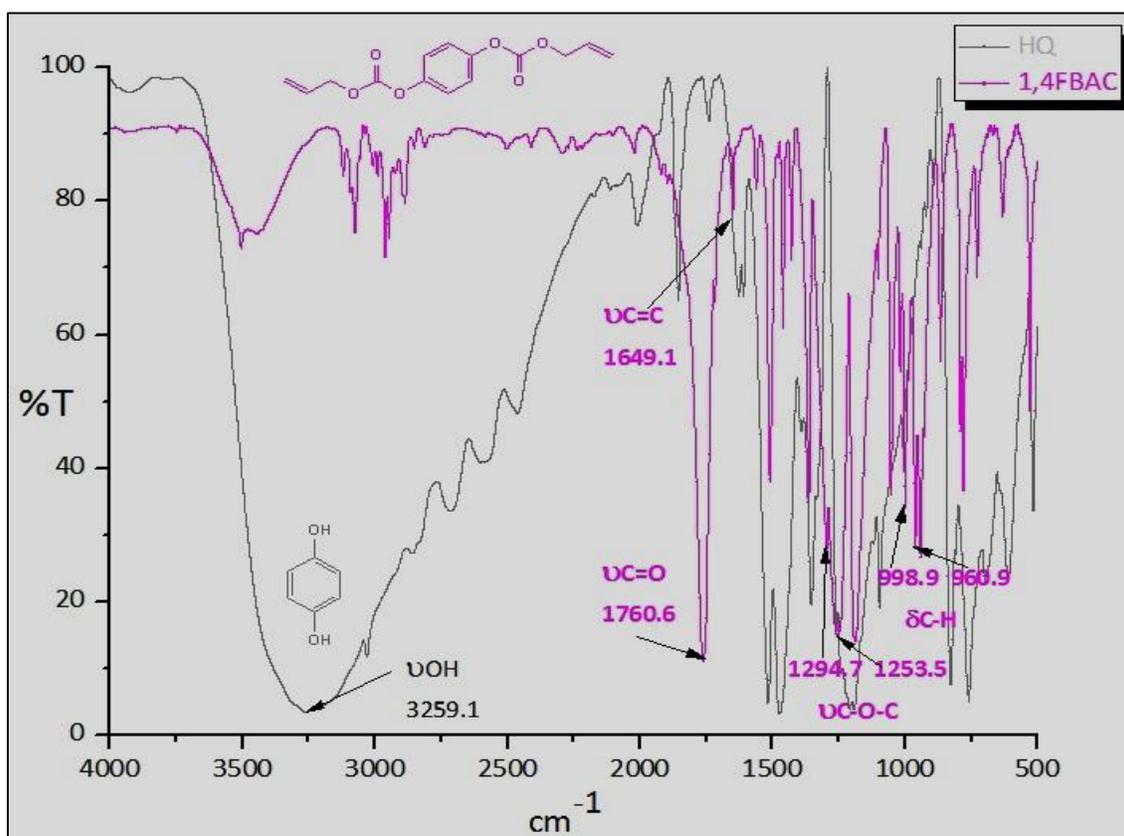


Figura 30 Espectro infrarrojo del compuesto 1,4-fenilenbisalilcarbonato y materia prima HQ

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

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

\*Notación:  $\nu$ = vibración de elongación,  $\delta$  = vibración de torsión

#### 4.1.4 Análisis por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

La figura 31 muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 1,4FBAC, en el rango de 2 a 7.5 ppm. La Tabla 8 muestra las asignaciones del espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 1,4FBAC. El espectro presenta cuatro señales con una integración total de 14 protones que corresponden al compuesto esperado. La señal en el rango 4.75-4.72 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  $\text{CH}=\text{CH}_2$  con una integración de 4 protones; el multiplete que se observó en 6.00 ppm se asignó a los protones del  $\text{CH}$  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.

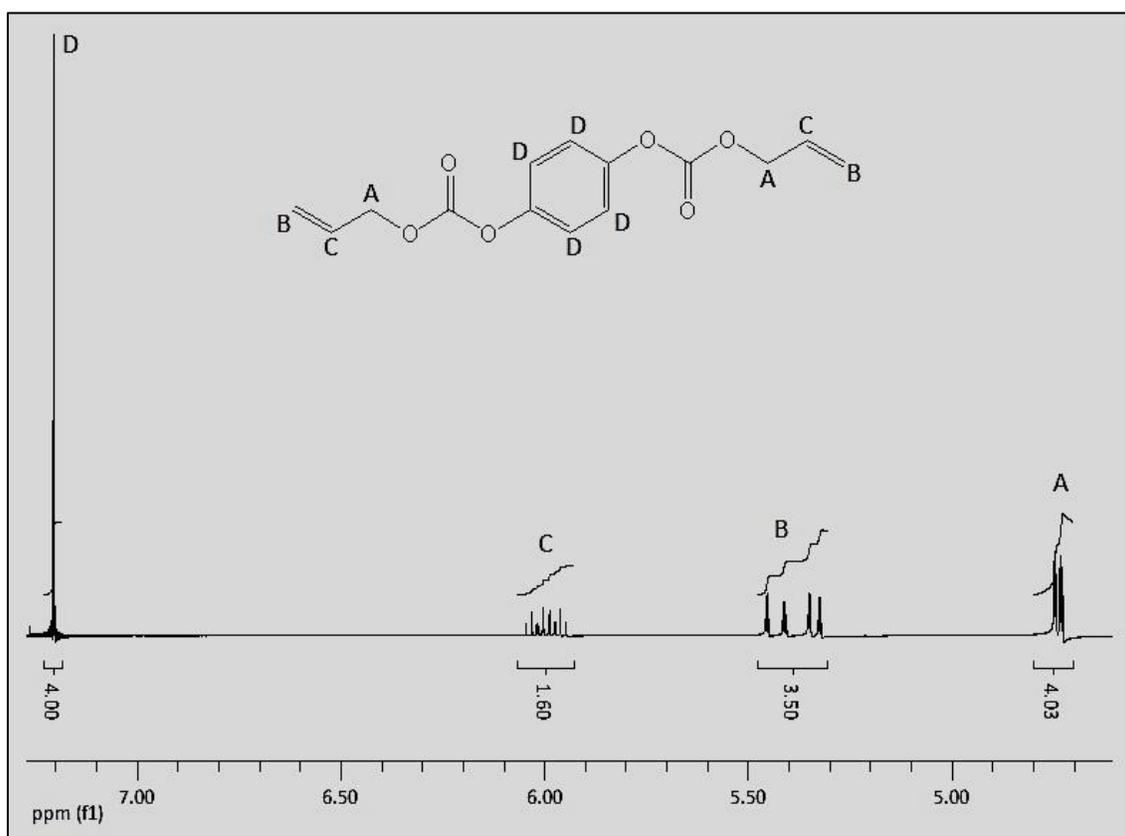


Figura 31 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato en  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz

Tabla 8. Asignación de las señales del espectro de RMN <sup>1</sup>H del 1,4FBAC

Desplazamiento químico	Integración	Constante de acoplamiento <i>J</i> (Hz)	Multiplicidad	Asignación
4.75	2H	1.2, 1.6	t	(HA)
4.72	2H	1.2, 1.6	t	
5.45	2H	15.6	d	(HB) Trans
5.32	2H	11.6	d	(HB) Cis
6.00	2H	-	m	(HC)
7.20	4H	-	s	(HD)

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

La figura 32 muestra el espectro RMN <sup>13</sup>C 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 (CH<sub>2</sub>-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=CH<sub>2</sub> y por último en 69.27 al metileno saturado CH<sub>2</sub>-CH del grupo alilo.

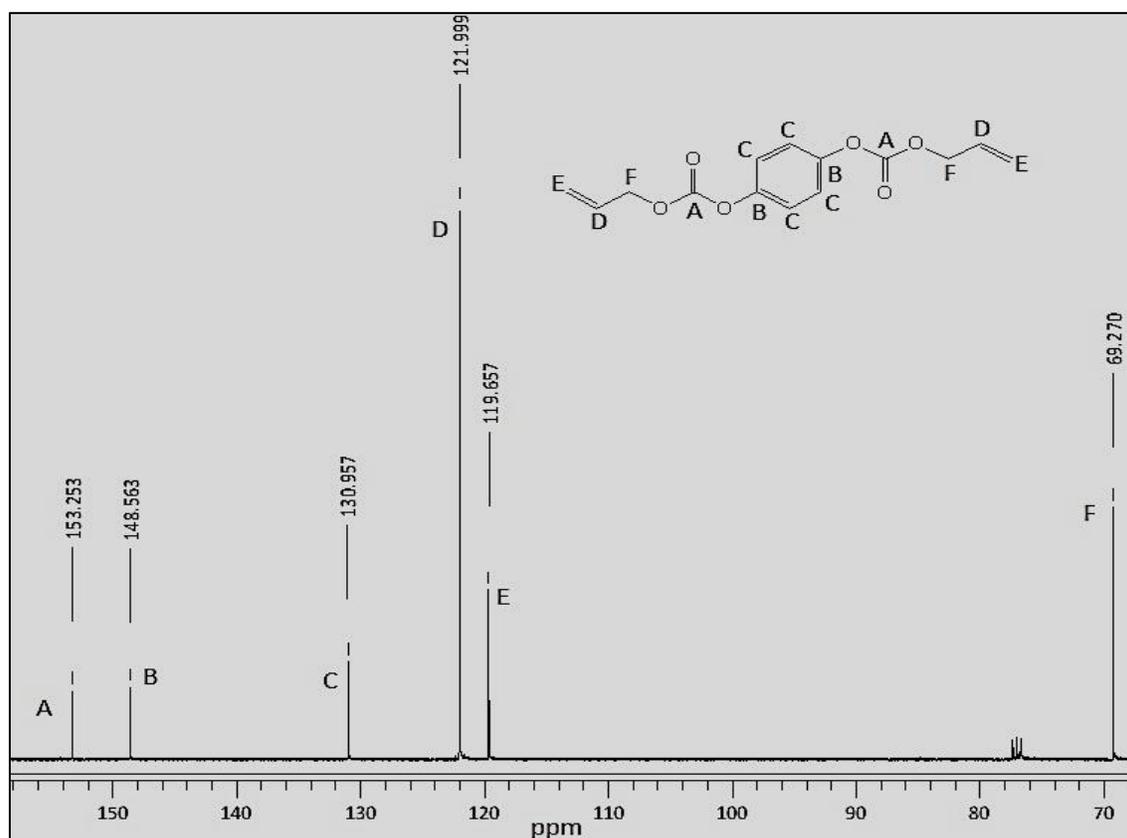


Figura 32 Espectro de RMN <sup>13</sup>C del 1,4-fenilen-bisalilcarbonato en CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz

## 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 33 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  $965.3\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de torsión fuera del plano  $\delta\text{C-H}$  del metileno terminal, la banda en  $1607.6\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de elongación del  $\nu\text{C=C}$  aromático, la banda localizada en  $1675.6\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de elongación del grupo  $\nu\text{C=O}$  del éster, y las bandas en  $1314.7$  y  $1281.1\text{ cm}^{-1}$ , asignadas al grupo  $\nu\text{C-O-C}$ . Además de la presencia de la banda  $\nu\text{O-H}$  a  $3225.0\text{ cm}^{-1}$ .

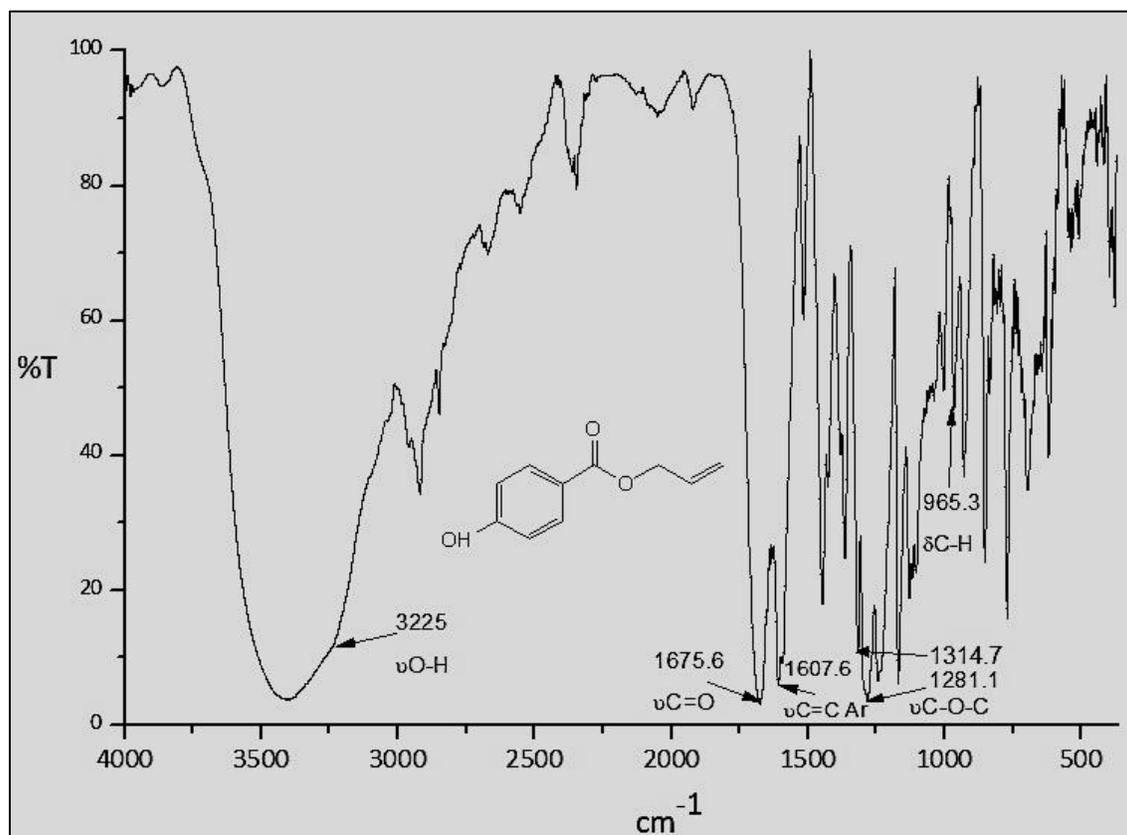


Figura 33 Espectro infrarrojo del compuesto *p*-hidroxibenzoato de alilo

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

Modo de Vibración/Grupo Funcional	Frecuencia de Vibración (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ C=O del éster	1675
$\nu$ C-O-C	1281
$\nu$ C=C Ar	1607
$\nu$ O-H	3225
$\delta$ C-H del metileno terminal	965

\*Notación:  $\nu$ = vibración de elongación,  $\delta$ = vibración de torsión

#### 4.2.3 Análisis por RMN de <sup>1</sup>H

La Figura 34 muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto *p*HOBzA. La Tabla 10 muestra las asignaciones del espectro RMN <sup>1</sup>H 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  $\text{CH}_2\text{-CH}$  que integra a 2 protones, las señales en 5.27 y 5.42 ppm pertenecen al metileno insaturado  $\text{CH=CH}_2$ , las cuales integran para 2 protones, el multiplete en 6.00 ppm es asignado al  $\text{CH}$  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  $\text{OH}$ .

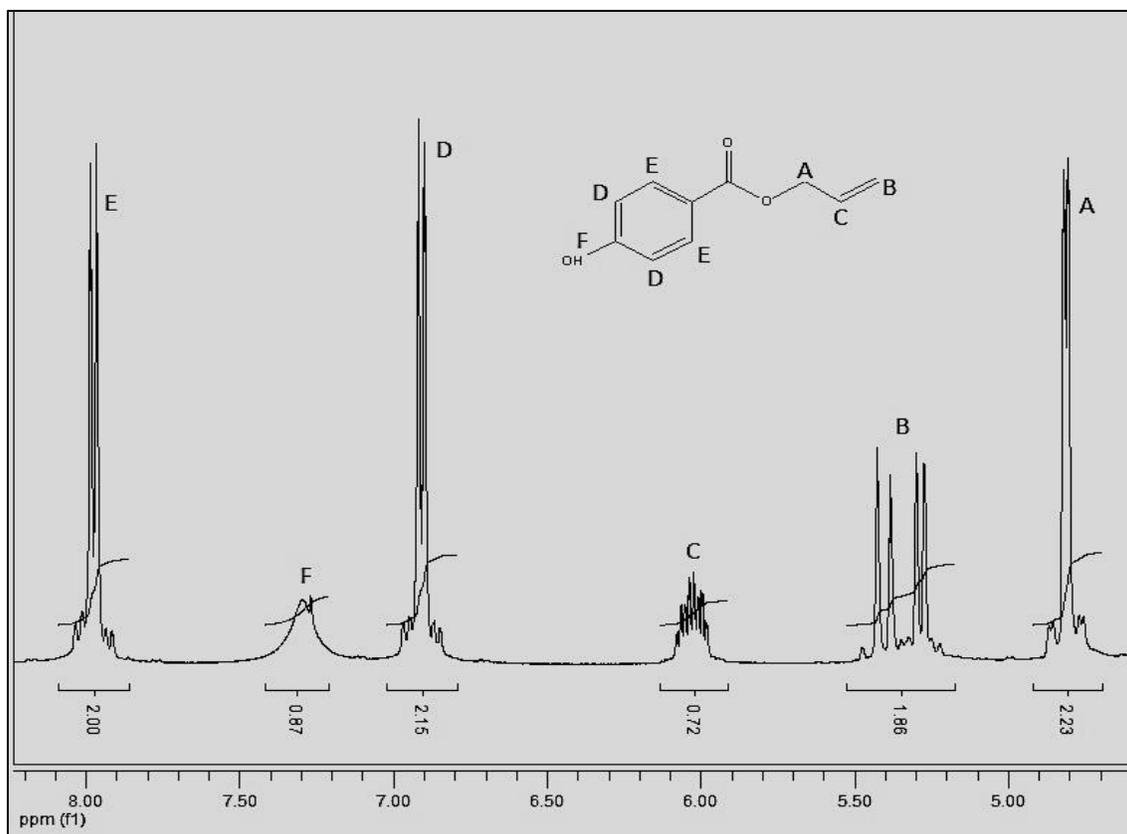


Figura 34 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del p-hidroxibenzoato de alilo en  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz

Tabla 10. Asignación de las señales del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del pHOBzA

Desplazamiento químico	Integración	Constante de acoplamiento $J$ (Hz)	Multiplicidad	Asignación
4.82	2H	-	m	(HA)
5.27	1H	10.4	d	(HB) Cis
5.42	1H	18.8	d	(HB) Trans
6.00	1H	-	m	(HC)
6.91	2H	6.8	d	(HD)
7.96	2H	7.2	d	(HE)
7.26	1H	-	S	(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  $5.2 \times 10^{-5}$  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 insoluble 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 35 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  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a la vibración de torsión fuera del plano  $\delta\text{C-H}$  del metileno terminal, en 1649.4  $\text{cm}^{-1}$  se asignó a la vibración de elongación del grupo alilo  $\nu\text{C}=\text{C}$ , así como la banda localizada en 1765.9  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de elongación del grupo  $\nu\text{C}=\text{O}$  del carbonato; la banda en 1721.7  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de elongación del grupo  $\nu\text{C}=\text{O}$  del éster y en 1218.2  $\text{cm}^{-1}$  la banda es asignada a la vibración de elongación del grupo  $\nu\text{C-O-C}$ . Además la ausencia de la banda  $\nu\text{OH}$  que contiene el precursor *p*HOBzA fue una evidencia más de la formación del compuesto *p*ACBzA.

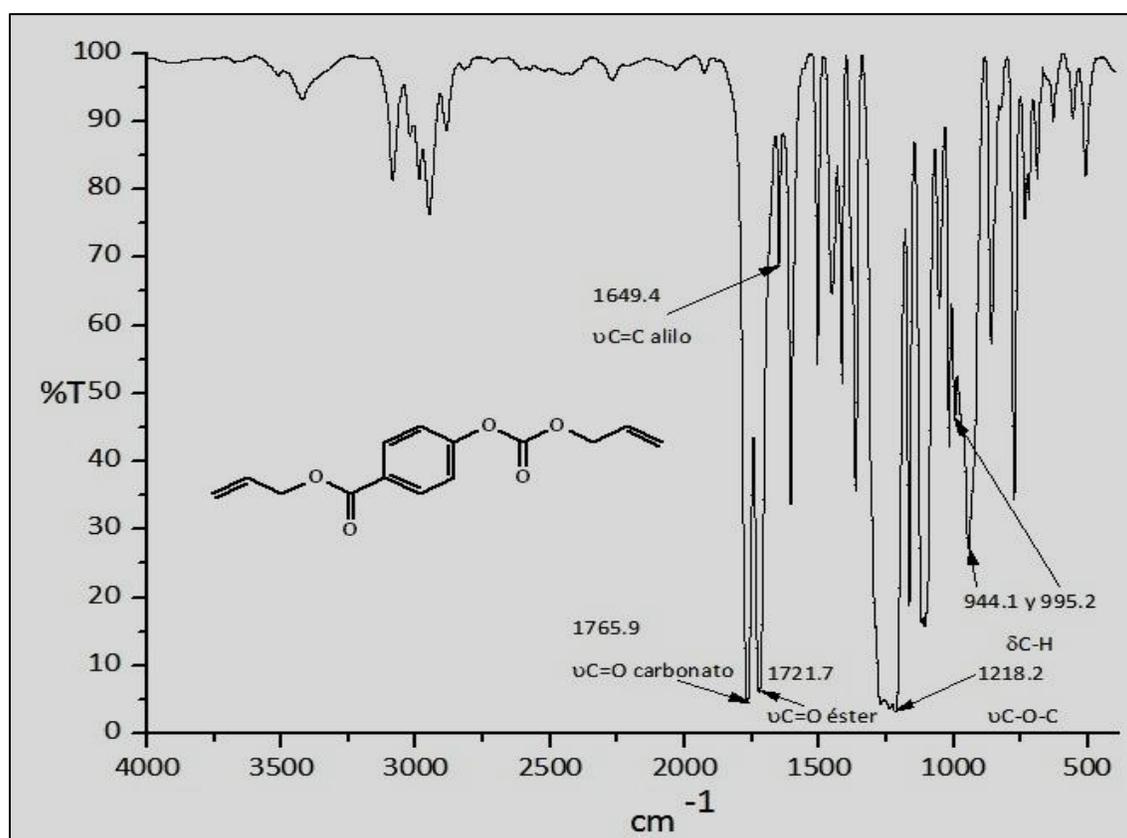


Figura 35 Espectro infrarrojo del compuesto *p*-alilcarbonato benzoato de alilo

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

Modo de Vibración/Grupo Funcional	Frecuencia de Vibración (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ C=O del éster	1721
$\nu$ C=O del carbonato	1765
$\nu$ C=C alilo	1649
$\nu$ C-O-C	1218
$\delta$ C-H del metileno terminal	995 y 944

\*Notación:  $\nu$ = vibración de elongación,  $\delta$ = vibración de torsión.

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

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 36 muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto *p*ACBzA. La Tabla 13 muestra las asignaciones del espectro RMN <sup>1</sup>H 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 CH de los grupos alilo integrando para 2 protones; el multiplete en el intervalo de 5.28 a 5.42 ppm es asignado a los metilenos insaturado CH=CH<sub>2</sub> con una integración para 4 protones; las señales 4.83 y 4.74 ppm corresponden a los metilenos saturado CH<sub>2</sub>-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 <sup>1</sup>H, es la ausencia del protón del grupo OH del compuesto precursor *p*HOBzA. En el espectro de RMN <sup>1</sup>H del *p*HOBzA (Figura 30), el protón del grupo OH se observa en 7.26 ppm, mientras que en el espectro de RMN <sup>1</sup>H del *p*ACBzA (Figura 30) no se observa dicha señal.

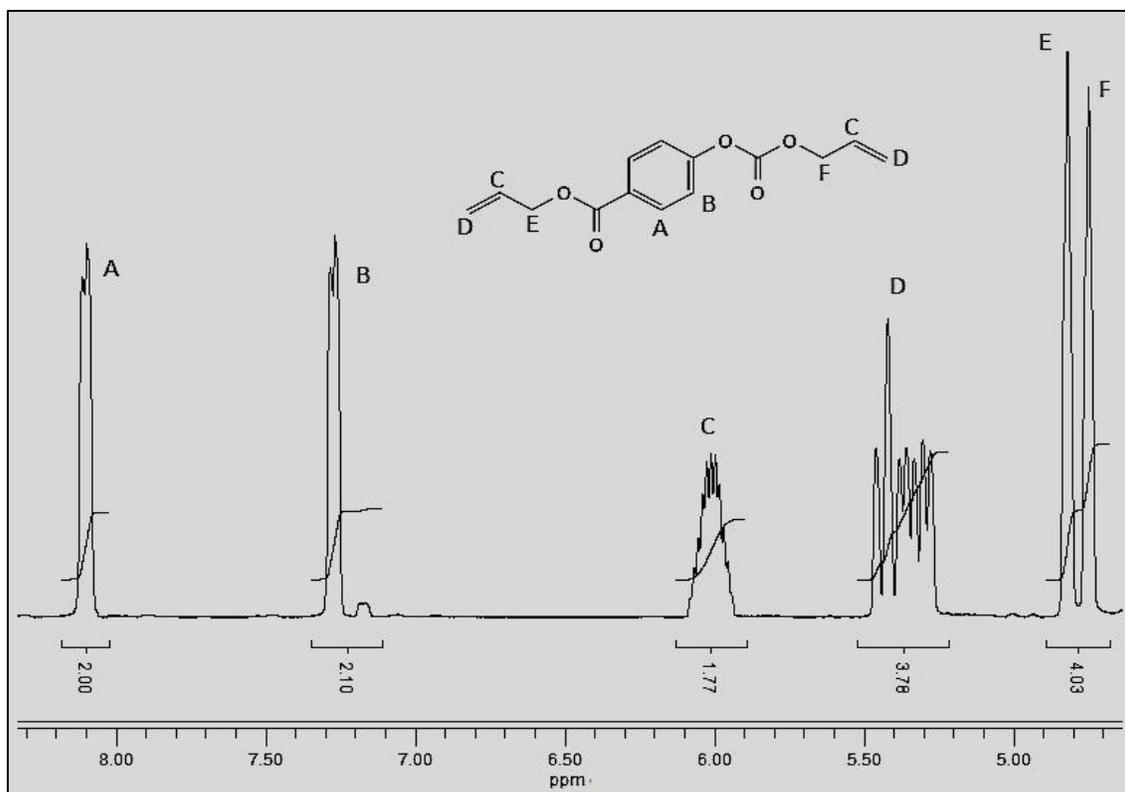


Figura 36 Espectro de RMN 1H del p-alilcarbonato benzoato de alilo en CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz

Tabla 13. Asignación de las señales del espectro de RMN <sup>1</sup>H del pACBzA

Desplazamiento químico <input type="checkbox"/>	Integración	Constante de acoplamiento J (Hz)	Multiplicidad	Asignación
4.83	2H	-	m	(HE) éster
4.74	2H	-	m	(HF) carbonato
5.42	2H	-	m	(HD)
5.28	2H	-	m	
6.00	2H	-	m	(HC)
8.02	2H	-	m	(HA)
7.28	2H	6	d	(HB)

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

La figura 37 muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  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  $\text{CH}$  del grupo alilo. En campos altos se aprecian dos señales en 69.37 y 65.65 ppm, que son asignadas a los metilenos saturados  $\text{CH}_2\text{-CH}$ .

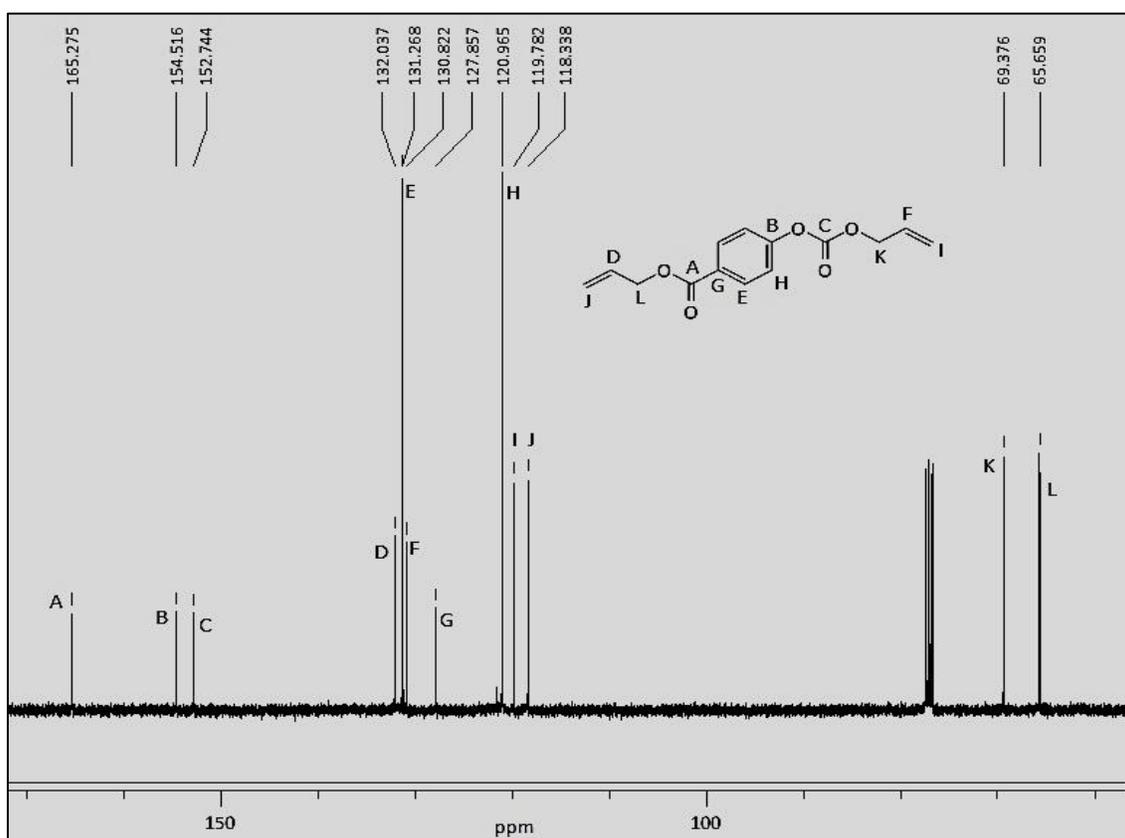


Figura 37 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del *p*-alilcarbonato benzoato de alilo en  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz

#### 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 38 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  $1649.1\text{ cm}^{-1}$  y en el monómero *p*ACBzA en  $1649.4\text{ cm}^{-1}$  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  $1764.0\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de elongación de los grupos  $\nu\text{C}=\text{O}$  del éster y carbonato respectivamente; la banda en  $1605.7\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración de elongación  $\nu\text{C}=\text{C}$  del aromático; además de la presencia de la banda en  $2921.3\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de elongación  $\nu\text{C}-\text{H}_2$  de la cadena y la banda en  $1218.2\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de elongación del grupo  $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ .

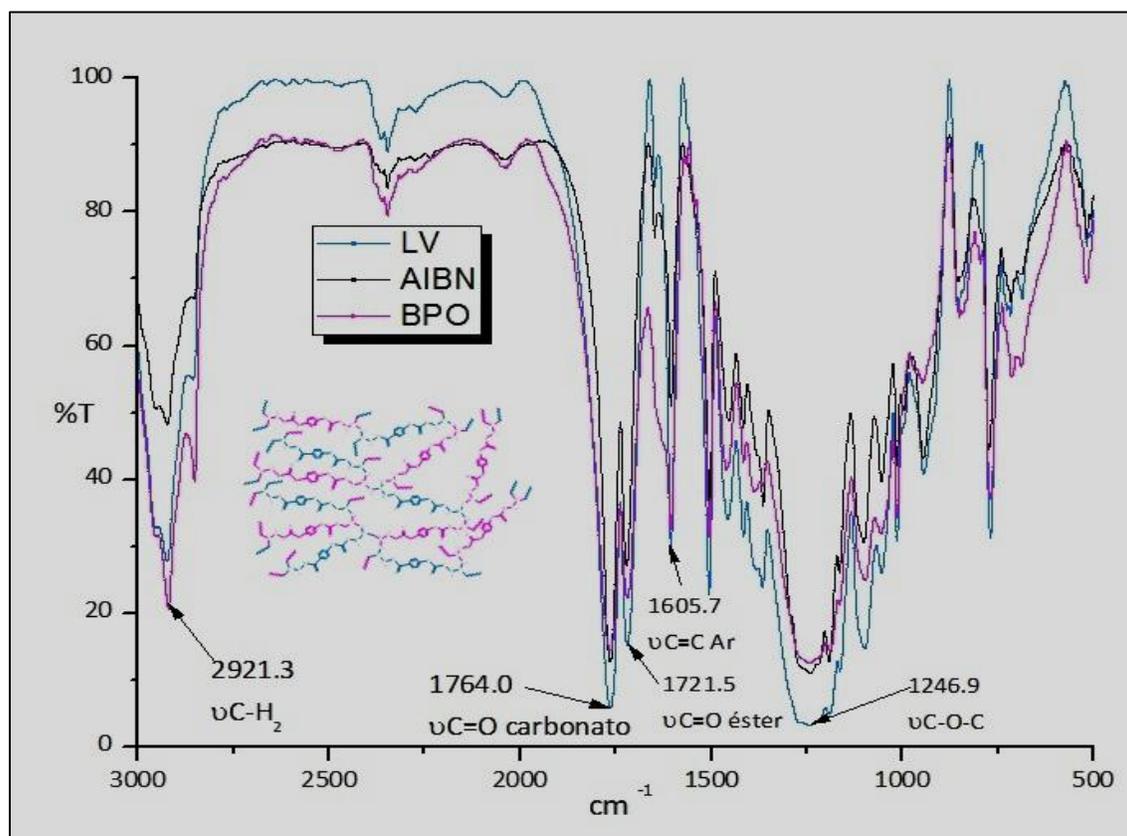


Figura 38 Espectro infrarrojo de poli(1,4-fenilen-bisalilcarbonato-co-p-alilcarbonato benzoato de alilo)

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

Modo de Vibración/Grupo Funcional	Frecuencia de Vibración (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ C-H	2921
$\nu$ C=O del éster	1721
$\nu$ C=O del carbonato	1764
$\nu$ C=C Ar	1605
$\nu$ C-O-C	1246

\*Notación:  $\nu$ = vibración de elongación,  $\delta$ = vibración de torsión

Con la finalidad de cuantificar el porcentaje de reticulación de los copolímeros obtenidos, se realizaron extracciones sol-gel (Figura 39). 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 (75).

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) (78). De las polimerizaciones realizadas con luz visible, se obtuvieron porcentajes de reticulación menores al 50%, pero con un tiempo de polimerización de 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 33, 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 (79, 80).

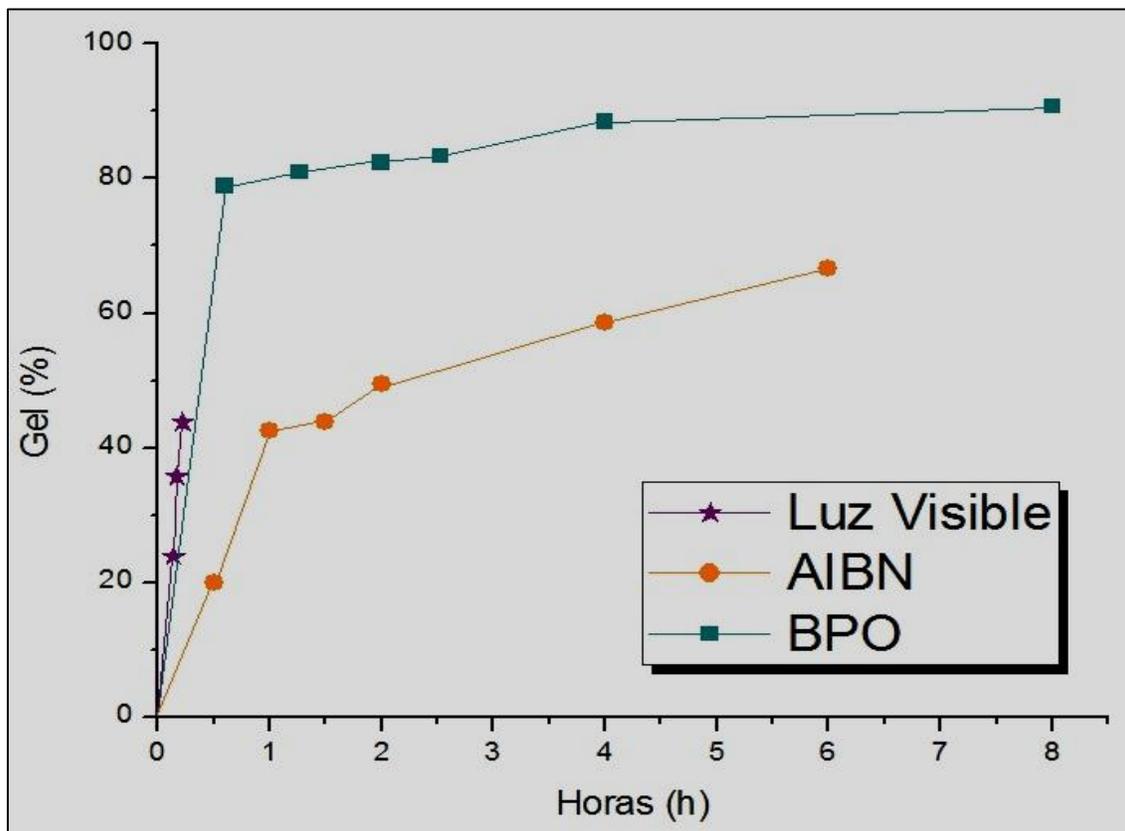


Figura 39 Porcentaje de gel extraído del polímero en función de tiempo de polimerización y formas de polimerización

Por otra parte, la solución filtrada de las extracciones se caracterizó mediante IR (figura 40), mostrando que corresponde a una mezcla de monómeros. La banda localizada en  $1764.8\text{ cm}^{-1}$  es asignada al grupo  $\nu\text{C}=\text{O}$  del carbonato, en  $1722.6$  al grupo  $\nu\text{C}=\text{O}$  del éster y la banda en  $1649.5\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  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 (75).

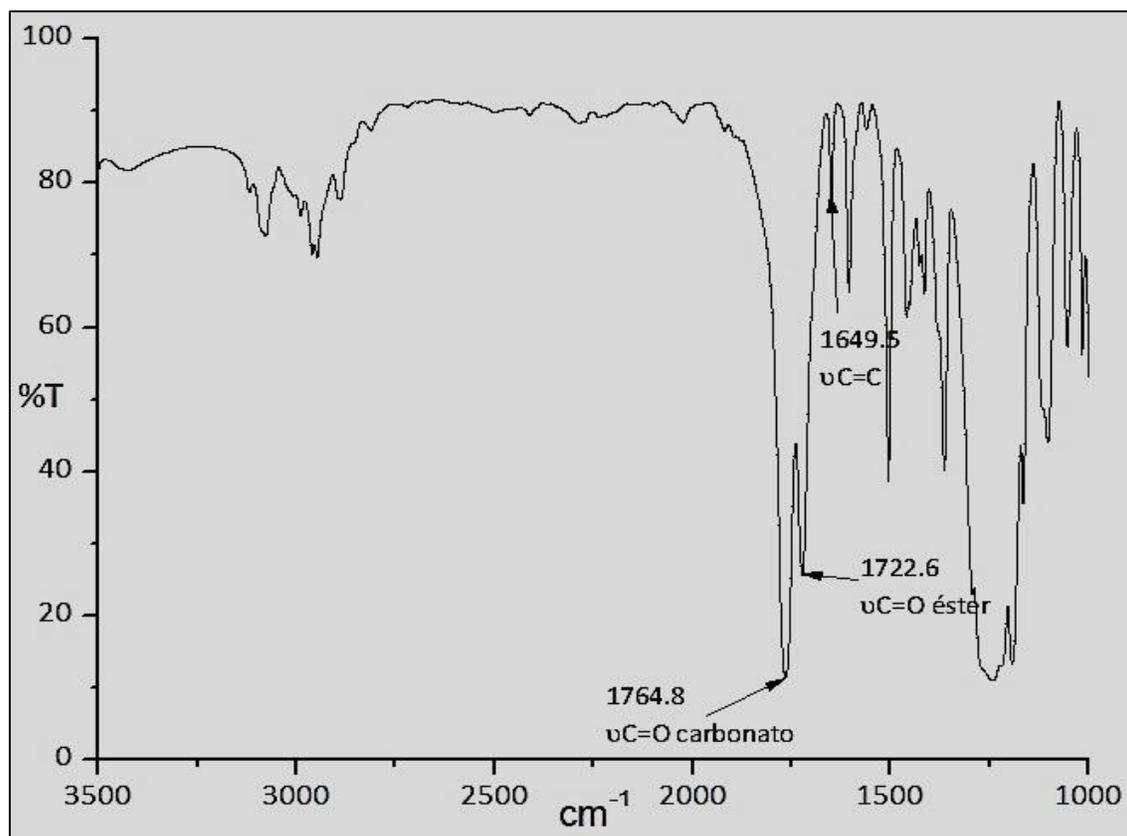


Figura 40 Espectro Infrarrojo de la extracción de SOL del poli(1,4FBAC-co-p-ACBzA)

#### 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 41 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 (79).

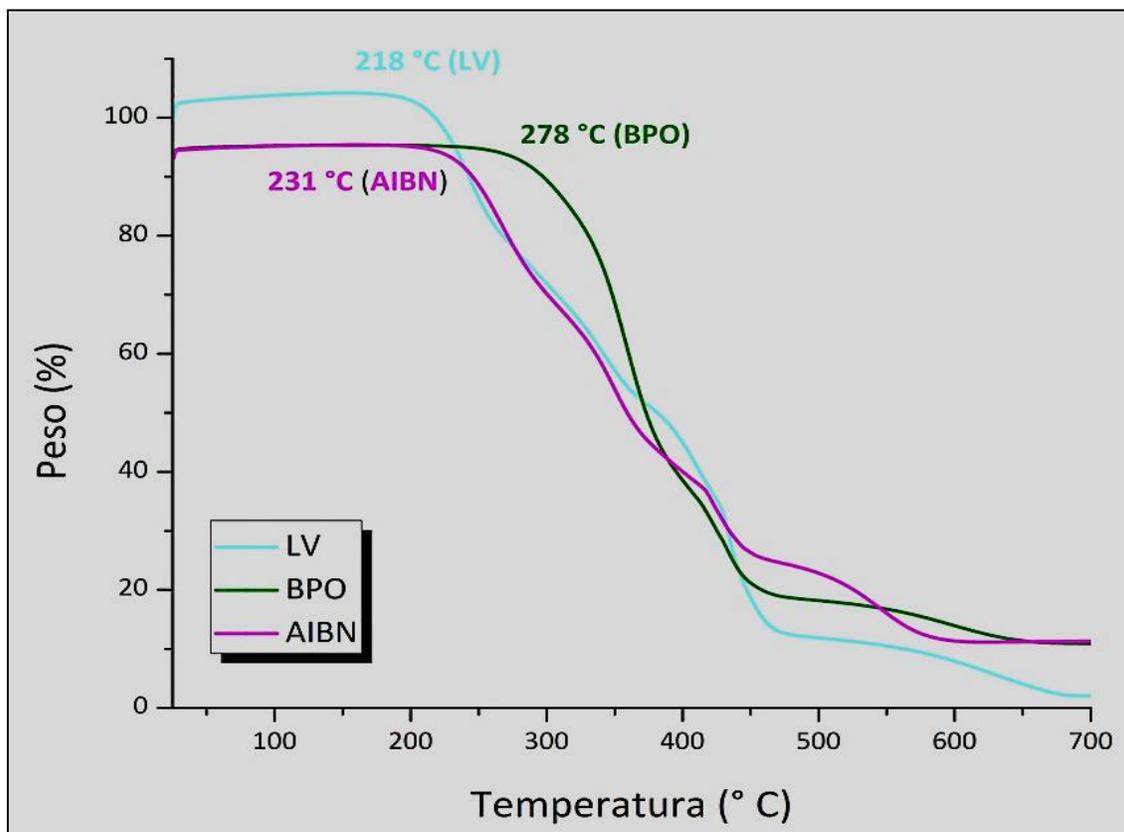


Figura 41 Termograma de la estabilidad térmica del copolímero obtenido

## Capítulo V. Conclusiones

- Se puede concluir que el grado de reticulación y estabilidad térmica del copolímero dependen del iniciador de radicales libres, tiempo de reacción y fuente de radiación.
- También 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%
- La elección entre un procedimiento directo e indirecto de restauraciones con resina compuesta, dependerá de una variedad de factores, entre ellos el incremento de propiedades físicas, que vaya de acuerdo con la necesidad del tipo de restauración que se requiere.
- Debido a que los policarbonatos se caracterizan por presentar propiedades importantes como dureza, rigidez, resistencia a la abrasión, elevada resistencia al impacto, y se usan para aportar una alta calidad y excelentes presentaciones a miles de productos es importante mencionar que debido a esto, es posible que se pudieran mejorar las condiciones y resolver los inconvenientes de las restauraciones dentales fabricadas hasta ahora,
- Para la aplicación de este copolímero en la restauraciones dentales, 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. Touati B, Pissis P. [Bonded inlays of composite resins]. *Cah Prothese*. 1984 Dec;12(48):29-59.
2. Touati B, Pissis P. [New use of bonding in crown and bridge prosthesis: inlays-onlays and jacket crowns of composite resins]. *Rev Odontostomatol (Paris)*. 1984 May-Jun;13(3):171-80.
3. Touati B, Aidan N. Second generation laboratory composite resins for indirect restorations. *J Esthet Dent*. 1997;9(3):108-18.
4. Leinfelder KF. Indirect posterior composite resins. *Compend Contin Educ Dent*. 2005 Jul;26(7):495-503; quiz 4, 27.
5. Bowen R. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc*. 1963;66:8.
6. Y. K, M. T, F. T, S. E. Comparison of polymerization contraction stresses between self-and light-curing composites. *J Dent*. 1999;27:7.
7. Hofmann., B. H, B. K. Effect of irradiation type (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise, and hardness. *Eur J Oral Sci*. 2002;110:8.
8. Bayne SC. Dental biomaterials: where are we and where are we going? *J Dent Educ*. 2005 May;69(5):571-85.
9. Macorra. DI. La contracción de polimerización de los materiales restauradores a base de resinas compuestas. *Odontol Cons*. 1999;2:12.

10. Hervas-Garcia A, Martinez-Lozano MA, Cabanes-Vila J, Barjau-Escribano A, Fos-Galve P. Composite resins. A review of the materials and clinical indications. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*. 2006 Mar;11(2):E215-20.
11. Tanove N MA, Atsuta M, Matsumura H. . Effect of monomer composition and original filler content on filler loading in the resulting centrifuged composites. *Dent Mater J* 2007.
12. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci*. 1997 Apr;105(2):97-116.
13. Odian. G, editor. Principles of polymerization. . 3rd ed. ed. New York N.Y: John Wiley & Sons Inc.; 1991.
14. Anusavice K, editor. La ciencia de los materiales dentales de Phillips. . Mexico D.F.: McGraw-Hill Interamericana; ; 1998.
15. Macchi R, editor. Materiales Orgánicos. . 3ra ed. ed. Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana; 2000.
16. Rueggeberg FA. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. *J Prosthet Dent*. 2002 Apr;87(4):364-79.
17. The Macrogalleria [database on the Internet]. The University of Southern Mississippi. 2005 [cited 03 - jul - 2006]. Available from: <http://pslc.ws/macrog/level1.htm>.
18. Deb S. Polymers in dentistry. *Proc Inst Mech Eng H*. 1998;212(6):453-64.
19. Abate PF, Zahra VN, Macchi RL. Effect of photopolymerization variables on composite hardness. *J Prosthet Dent*. 2001 Dec;86(6):632-5.

20. Moszner N, Fischer UK, Angermann J, Rheinberger V. Bis-(acrylamide)s as new cross-linkers for resin-based composite restoratives. *Dent Mater.* 2006 Dec;22(12):1157-62.
21. Barceló S, editor. *Materiales Dentales conocimientos básicos aplicados.* 1ra ed. ed. México D.F.: Editorial Trillas; 2003.
22. Söderholm K-JM. Filler systems and resin interface. In: Vanherele G, Smith D, C, editors. *Posterior composites resin dental restorative materials:* Peter Szulc Publishing Co.; 1985. p. 139 - 62
23. Wibowo G, Stockton L. Microleakage of Class II composite restorations. *Am J Dent.* 2001 Jun;14(3):177-85.
24. Mormann WH. [Composite inlays: a research model with practice potential?]. *Quintessenz.* 1982 Oct;33(10):1891-901.
25. Fruits TJ, Knapp JA, Khajotia SS. Microleakage in the proximal walls of direct and indirect posterior resin slot restorations. *Oper Dent.* 2006 Nov-Dec;31(6):719-27.
26. Lutz F, Phillips RW, Roulet JF, Setcos JC. In vivo and in vitro wear of potential posterior composites. *J Dent Res.* 1984 Jun;63(6):914-20.
27. Wendt SL, Jr. The effect of heat used as secondary cure upon the physical properties of three composite resins. II. Wear, hardness, and color stability. *Quintessence Int.* 1987 May;18(5):351-6.
28. Ferracane JL, Condon JR. Post-cure heat treatments for composites: properties and fractography. *Dent Mater.* 1992 Sep;8(5):290-5.

29. Wendt SL, Jr., Leinfelder KF. The clinical evaluation of heat-treated composite resin inlays. *J Am Dent Assoc.* 1990 Feb;120(2):177-81.
30. Pallesen U, Qvist V. Composite resin fillings and inlays. An 11-year evaluation. *Clin Oral Investig.* 2003 Jun;7(2):71-9.
31. Burke EJ, Qualtrough AJ. Aesthetic inlays: composite or ceramic? *Br Dent J.* 1994 Jan 22;176(2):53-60.
32. Kaytan B, Onal B, Pamir T, Tezel H. Clinical evaluation of indirect resin composite and ceramic onlays over a 24-month period. *Gen Dent.* 2005 Sep-Oct;53(5):329-34.
33. Thordrup M, Isidor F, Horsted-Bindslev P. A prospective clinical study of indirect and direct composite and ceramic inlays: ten-year results. *Quintessence Int.* 2006 Feb;37(2):139-44.
34. Braden M, Causton EE, Clarke RL. Diffusion of water in composite filling materials. *J Dent Res.* 1976 Sep-Oct;55(5):730-2.
35. Ortengren U. On composite resin materials. Degradation, erosion and possible adverse effects in dentists. *Swed Dent J Suppl.* 2000(141):1-61.
36. Kildal KK, Ruyter IE. How different curing methods affect mechanical properties of composites for inlays when tested in dry and wet conditions. *Eur J Oral Sci.* 1997 Aug;105(4):353-61.
37. Soderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M. Hydrolytic degradation of dental composites. *J Dent Res.* 1984 Oct;63(10):1248-54.

38. Oysaed H, Ruyter IE. Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. *J Dent Res.* 1986 Nov;65(11):1315-8.
39. Fan PL, Edahl A, Leung RL, Stanford JW. Alternative interpretations of water sorption values of composite resins. *J Dent Res.* 1985 Jan;64(1):78-80.
40. Braden M, Pearson GJ. Analysis of aqueous extract from filled resins. *J Dent.* 1981 Jun;9(2):141-3.
41. Mohsen NM, Craig RG, Hanks CT. Cytotoxicity of urethane dimethacrylate composites before and after aging and leaching. *J Biomed Mater Res.* 1998 Feb;39(2):252-60.
42. Oysaed H, Ruyter IE, Sjøvik Kleven IJ. Release of formaldehyde from dental composites. *J Dent Res.* 1988 Oct;67(10):1289-94.
43. Palin WM, Fleming GJ, Burke FJ, Marquis PM, Randall RC. The influence of short and medium-term water immersion on the hydrolytic stability of novel low-shrink dental composites. *Dent Mater.* 2005 Sep;21(9):852-63.
44. Palin WM, Fleming GJ. Low-shrink monomers for dental restorations. *Dent Update.* 2003 Apr;30(3):118-22.
45. Ito S, Hashimoto M, Wadgaonkar B, Svizero N, Carvalho RM, Yiu C, et al. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials.* 2005 Nov;26(33):6449-59.
46. Ortengren U, Andersson F, Elgh U, Terselius B, Karlsson S. Influence of pH and storage time on the sorption and solubility behaviour of three composite resin materials. *J Dent.* 2001 Jan;29(1):35-41.

47. Martin N, Jedynakiewicz N. Measurement of water sorption in dental composites. *Biomaterials*. 1998 Jan-Feb;19(1-3):77-83.
48. Koizumi H, Satsukawa H, Tanoue N, Ogino T, Nishiyama M, Matsumura H. Effect of metal halide light source on hardness, water sorption and solubility of indirect composite material. *J Oral Sci*. 2005 Dec;47(4):165-9.
49. Obein G, Knoblauch K, Vienot F. Difference scaling of gloss: nonlinearity, binocularity, and constancy. *J Vis*. 2004 Aug 30;4(9):711-20.
50. materials. ASfta, standards., editors. Standard test method for specular gloss: Annual book of ASTM; 2001.
51. O'Brien WJ, Johnston WM, Fanian F, Lambert S. The surface roughness and gloss of composites. *J Dent Res*. 1984 May;63(5):685-8.
52. Alexander-Katz, RG. B. *Journal of Polymer Science*. 1998;Part B-Polymer Physics.
53. Da Costa J, Ferracane J, Paravina RD, Mazur RF, Roeder L. The effect of different polishing systems on surface roughness and gloss of various resin composites. *J Esthet Restor Dent*. 2007;19(4):214-24; discussion 25-6.
54. Paravina RD, Roeder L, Lu H, Vogel K, Powers JM. Effect of finishing and polishing procedures on surface roughness, gloss and color of resin-based composites. *Am J Dent*. 2004 Aug;17(4):262-6.
55. Lee YK, Lu H, Oguri M, Powers JM. Changes in gloss after simulated generalized wear of composite resins. *J Prosthet Dent*. 2005 Oct;94(4):370-6.

56. Heintze SD. How to qualify and validate wear simulation devices and methods. *Dent Mater.* 2006 Aug;22(8):712-34.
57. Condon JR, Ferracane JL. In vitro wear of composite with varied cure, filler level, and filler treatment. *J Dent Res.* 1997 Jul;76(7):1405-11.
58. Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. *J Dent Res.* 1997 Aug;76(8):1508-16.
59. Teixeira EC, Thompson JL, Piascik JR, Thompson JY. In vitro toothbrush-dentifrice abrasion of two restorative composites. *J Esthet Restor Dent.* 2005;17(3):172-80; discussion 81-2.
60. Gohring TN, Besek MJ, Schmidlin PR. Attritional wear and abrasive surface alterations of composite resin materials in vitro. *J Dent.* 2002 Feb-Mar;30(2-3):119-27.
61. Guillermo AS, editor. *El Hombre y los Materiales.* 2° Ed. ed. Mexico, D.F.: Fondo de Cultura Económica; 1997.
62. Herrera. AM. *Síntesis y caracterización de policarbonatos con grupos mesógenos.* . Puebla: BUAP; 2006.
63. Tovar PBB. *Síntesis, caracterización y polimerización del monómero 3,5-dialilcarbonato-benzaldehído, precursor de polímeros de ingeniería.* . Mineral de la Reforma,2010.
64. Brandrup Jal, editor. *Encyclopedia of Polymer science and Technology.* New York Wiley Interscience; 1964.

65. Howe M, editor. Encyclopedia of Chemical Technology. 4a Ed ed: A Wiley Interscience Publication 1992.
66. William FS, editor. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. 3ra. Ed. ed. España: Editorial Mc-Graw Hill; 1998.
67. Vollenberg P, Charles. C, inventors; Process For Production of Polycarbonate Using An Ester Substituted Diaryl Carbonate. USA2008.
68. Seymour BR, editor. Introduction to Polymer Chemistry. USA: McGraw-Hill Inc. ; 1971.
69. Nikiforenco VS, Alekseyev NN, Zaitsev YU, editors. Polymer Science1986.
70. Zhou Q-F, Li H-M, Feng X-D, editors. Macromolecules1987.
71. Cartwright BG, Shirk. EK, editors. A Nuclear Track Recording Polymer of Unique Sensitivity and Resolution: Nucl. Inst. and Meth; 1978.
72. Othmer K-. Encyclopedia Chemical Technology. In: Interscience W, editor. New York1978. p. 262.
73. Hernández CM. Síntesis y Caracterización del 1,2-Dialilcarbonato -1-Benzoato de Glicerol. Puebla: Universidad Autónoma de Puebla; 1997.
74. Yonemori S, Masui A, Noshiro M. Appl. Polym. Symp. J Appl Polym Sci. 1991:523.
75. Matsumoto A, Ichiryu Y, Aota H, Shiraki K, Henmi A. Macromolecular Rapid Communications. 2000:1248.

76. Riddick JA, Bunger WB, editors. *Techniques of Chemistry*. 5<sup>o</sup> Ed. ed. New York: Wiley Interscience; 1986.
77. Coetzee JF, editor. *Recommended Methods of the Purification of Solvents and Test of Impurities*. Oxford 1982.
78. López D, Plata P, Burillo G, Medina C. *Radiat. Phys. Chem.* 1997:171.
79. Odian G, editor. *Principles of polymerization*. . 4th Ed. ed. New York: Wiley-Interscience. ; 2004.
80. Villarroel M, editor. *Fotopolimerización de resinas compuestas y conceptos afines*. 2003.