



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE ODONTOLOGÍA

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**

**Desarrollo de la molécula diacrílica de uretano
dimetil dimetacrilato (UDMA) para fabricar
materiales odontológicos**

MAESTRÍA

C.D. DANIEL CORTÉS MEDINA

**TUTOR. DR. CARLOS ÁNDRES ÁLVAREZ GAYOSSO
ASESOR. MTRO. CARLOS ALBERTO MORALES ZAVALA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

En algún lugar del universo, existe un ser supremo cuya voluntad rige nuestros destinos con su sabiduría. A él es a quien principalmente dedico esta obra y agradezco que me haya permitido tener a mi lado a personas maravillosas que con su apoyo y dedicación hicieron posible este trabajo.

A los dos seres que me dieron la vida,
Rebeca Olívía y Daniel Cortes,
por la oportunidad, por la confianza
y por su amor incondicional en todo momento...

A mi hermano Serch, que con su compañía,
hizo de todos los momentos un juego ameno
impulsándome a seguir y no claudicar en mis esfuerzos...

A Ilie, la mujer que recorrió a mi lado este camino,
que aunque fue largo, siempre lo hizo con amor y me impulso
a conseguir la excelencia pese cualquier obstáculo...

... Gracias

INDICE

| | |
|--|----|
| A. Introducción | 1 |
| B. Antecedentes | 2 |
| 1. Dimetacrilato de uretano | 3 |
| 1.1. Riesgos de exposición | 3 |
| 1.2. Características básicas | 3 |
| 1.3. Reactividad | 4 |
| 1.4. Datos de riesgo para la salud | 4 |
| 1.5. Otras precauciones | 5 |
| 2. Aplicaciones | 6 |
| 2.1. Adhesivos dentales | 6 |
| 2.2. Matriz orgánica de materiales poliméricos de restauración dental | 7 |
| 2.3. Elaboración de dientes artificiales para dentaduras | 8 |
| 2.4. Cemento quirúrgico | 8 |
| 2.5. Prótesis oculares | 9 |
| 3. Polímeros | 10 |
| 3.1. Polimerización | 10 |
| 3.2. Polimerización del UDMA | 11 |
| 3.3. Contracción por polimerización activada por luz | 11 |
| 4. Métodos de caracterización | 13 |
| 4.1. Espectro infrarrojo | 14 |
| 4.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear | 17 |
| 4.3. Viscosidad | 20 |
| 4.4. Densidad | 21 |
| C. Planteamiento del problema | 23 |
| D. Justificación | 23 |
| E. Objetivos | 23 |
| 1. General | 23 |
| 2. Específicos | 23 |
| F. Hipótesis | 24 |
| G. Metodología | 24 |
| 1. Reactivos | 24 |
| 2. Equipo | 25 |
| 3. Cristalería | 25 |
| 4. Otros materiales | 25 |
| 5. Síntesis | 26 |
| 6. Caracterización | 29 |
| 8. Aplicación como adhesivo entre resina compuesta y dientes de resina acrílica: medición del esfuerzo de adhesión | 34 |
| H. Resultados | 38 |
| I. Anexo de figuras | 51 |
| J. Discusión | 56 |
| K. Conclusiones | 64 |
| L. Referencias bibliográficas | 65 |

INDICE DE FIGURAS, GRÁFICAS Y TABLAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estructura de la molécula UDMA | 2 |
| Figura 2. Transductor utilizado para la medición de contracción | 12 |
| Figura 3. Ejemplo de espectro IR del etanol | 15 |
| Figura 4. Rango de algunas frecuencias y grupos funcionales | 15 |
| Figura 5. Aparato de análisis de espectro IR | 17 |
| Figura 6. Estados de espín | 18 |
| Figura 7. Aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético | 18 |
| Figura 8. Partes básicas de un espectrómetro de RMN | 19 |
| Figura 9. Viscosímetro UBBELHODE tipo 2C | 20 |
| Figura 10. En la figura 24a se observa el esquema del funcionamiento del aparato de RMN. En la figura 24b se muestra el aparato utilizado para el análisis | 30 |
| Figura 11. En la figura 11a se observa una fotografía del dispositivo de medición de contracción en el momento en que esta siendo realizada la misma. En la figura 11b se muestra un esquema del mismo dispositivo en funcionamiento | 31 |
| Figura 12. Equipo de medición de contracción por fotopolimerización | 32 |
| Figura 13. Esquema del sistema utilizado para medir la viscosidad | 33 |
| Figura 14. Muestra preparada del diente de resina acrílica | 35 |
| Figura 15. Muestra preparada para realizar la prueba de corte | 37 |
| Figura 16. Máquina universal de pruebas | 37 |
| Figura 17. Aspecto final de la síntesis S-1 | 38 |
| Figura 18. En esta imagen observamos el producto obtenido de la S-2 | 38 |
| Figura 19. Aspecto final de la S-3 | 39 |
| Figura 20. Producto final de la S-4 | 39 |
| Figura 21. Producto final de la S-5 | 40 |
| Figura 22. Molécula UDMA con sus principales grupos funcionales | 41 |
| Figura 23. Espectro IR del UDMA comercial | 42 |
| Figura 24. Espectro IR del UDMA experimental S-5 | 42 |
| Figura 25. En la Figura 25a observamos el esquema de la molécula UDMA y en la Figura 25b el espectro de RMN del UDMA comercial | 44 |
| Figura 26. En la Figura 26a observamos el esquema de la molécula UDMA y en la Figura 26b el espectro de RMN del UDMA S-5 | 45 |
| Figura 27. Espectro IR de UDMA comercial | 51 |
| Figura 28. Espectro IR de UDMA experimental S-5 | 52 |
| Figura 29. Espectro RMN de UDMA comercial | 53 |
| Figura 30. Espectro RMN de UDMA experimental S-5 | 54 |
| Figura 31. Gráfica de encogimiento de UDMA comercial y UDMA experimental S-1, S-4 y S-5 | 55 |
| Figura 32. En la figura 32a observamos el espectro IR del UDMA comercial y sus principales grupos funcionales, en la figura 32b se presenta el espectro IR del UDMA experimental S-5 | 58 |

Figura 33. En la figura 33a observamos el espectro RMN del UDMA comercial, en la figura 33b se presenta el espectro RMN del UDMA experimental S-5

| | |
|--|----|
| Gráfica 1. Curvas de encogimiento-tiempo del UDMA comercial y experimental S-1, S,4 y S-5 con fotoiniciador | 47 |
| Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del UDMA | 2 |
| Tabla 2. Modificaciones realizadas entre las síntesis S-1, S-4 y S-5 con relación a S-2 y S-3 | 28 |
| Tabla 3. Grupos para realizar pruebas de adhesión | 36 |
| Tabla 4. Picos característicos (en cm^{-1}) de los grupos Funcionales del UDMA comercial y experimental S-5 | 43 |
| Tabla 5. Valores de la integral del espectro de RMN del UDMA comercial y el producto experimental S-5 | 46 |
| Tabla 6. Valores promedio y desviación estándar obtenidos de las pruebas de encogimiento | 47 |
| Tabla 7. Valores promedio y desviación estándar de la densidad obtenida de los productos estudiados | 48 |
| Tabla 8. Valores promedio y desviación estándar de la viscosidad de UDMA comercial y de las diversas síntesis experimentales | 49 |
| Tabla 9. Valores promedio y desviación estándar del punto de ebullición | 49 |
| Tabla 10. Valores promedio y desviación estándar del esfuerzo de adhesión | 50 |

A. INTRODUCCIÓN

Los polímeros no se inventaron en el siglo veinte, al contrario, ellos son tan viejos como la humanidad misma, y en una u otra forma son los constituyentes básicos de toda la materia viviente, de las plantas o los animales. Como ejemplos de los polímeros que se pueden encontrar en la naturaleza tenemos el ADN, el agar, la celulosa, las proteínas, el hule natural, la colágena o la seda.

En la actualidad, los polímeros han despertado gran interés por sus características y por los beneficios que se obtienen al utilizarlos como materiales para diversas aplicaciones. Sin embargo, se debe destacar que todas las variedades de polímeros que se usan hoy en día, presentan ventajas y desventajas, las cuales deben ser analizadas y estudiadas para lograr evaluar su comportamiento mediante la experimentación y así obtener el mayor provecho de ellos.

El desarrollo de moléculas poliméricas es de gran importancia tanto para médicos y odontólogos clínicos así como para investigadores por las diversas características que éstas ofrecen, es por ello que en este trabajo se sintetizará dimetacrilato de uretano (UDMA) el cual tiene diversas aplicaciones en el área de la salud.

B. ANTECEDENTES

1. Dimetacrilato de uretano

El dimetacrilato de uretano¹ es un compuesto químico cuya fórmula molecular es $C_{23} H_{38} N_2 O_8$ y se muestra en la Figura 1². También se le llama UDMA, UEDMA, dimetil dimetacrilato de uretano o dimetacrilato de diuretano. Los distintos sinónimos provienen de los isómeros que lo conforman o por pequeñas variaciones en la fórmula general³. Algunas de sus principales propiedades y características como fórmula general, color, índice de refracción, densidad y viscosidad³ se mencionan en la Tabla 1.

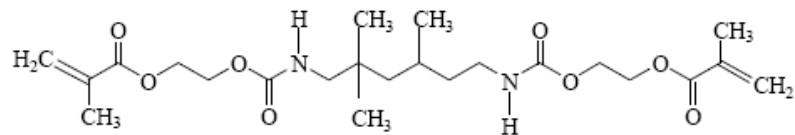


Figura 1. Estructura de la molécula UDMA

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del UDMA

| | |
|--|-------------------------|
| Formula Molecular: $C_{23} H_{38} N_2 O_8$ | Masa molecular 470g/mol |
| Propiedades | Típica |
| Apariencia | Líquido amarillo claro |
| Color, APHA | 10-25 |
| Índice de refracción @ 25°C | 1.4830±0.001 |
| Densidad relativa @ 25°C | 1.129±0.021 |
| Viscosidad, cps @ 25°C | 10350±2850 |

1.1. Riesgos de exposición

La molécula UDMA ésta referida en varias patentes que la catalogan como un componente esencial para inventos y desarrollos de los autores, pero también estudios recientes se han preocupado por ver que efectos puede causar en los tejidos, de los cuales se puede mencionar la dermatitis por contacto y alergia².

La relación entre monómeros que no polimerizan en una restauración dental, por ejemplo, implica la estimulación del crecimiento bacteriano alrededor de la misma y llega a promover alergias en pacientes sensibles^{2, 4}.

La industria que se encuentra en riesgo de exposición a la molécula UDMA principalmente es la manufactura de plásticos y composites, impresiones o terminados textiles y trabajadores que emplean pegamentos y adhesivos.

Según estudios y análisis realizados por algunos proveedores de esta molécula se han determinado las siguientes características, riesgos y precauciones que se deben tener para su manipulación⁵.

1.2. Características básicas

- No flamable
- Reactividad clase 1
- Presión de vapor: 30mm Hg a 20°C
- Densidad de vapor: >1
- Punto de ebullición: 150°C
- Límite de flamabilidad: no determinado^{2, 5}

Productos de riesgo durante la combustión: se libera monóxido de carbono, anhídrido carbónico y óxidos de nitrógeno en presencia de calor o de fuego.

El rocío de agua puede usarse para refrescar los recipientes expuestos para prevenir la polimerización.

1.3. Reactividad

Las condiciones ideales para la estabilidad de este producto y evitar su reactividad es no exponerlo a la luz o al calor extremo.

Es incompatible con agentes del tipo de radicales libres, reductores y oxidantes.

No existe riesgo de polimerización bajo condiciones normales de uso.

1.4. Datos de riesgo para la salud

Riesgos inmediatos en condiciones normales de uso.

Vías de exposición y síntomas:

- Inhalación: No aplica
- Contacto ocular: Puede causar irritación
- Absorción cutánea: No aplica
- Contacto cutáneo: Posible irritación
- Ingestión: No tóxico

Riesgos Crónicos: Ninguno conocido

- Carcinogenicidad: Ninguno conocido
- Teratogenicidad: Ninguno conocido
- Mutagenicidad: Ninguno conocido
- Toxicidad reproductiva: Ninguno conocido

En caso de contacto con:

- Ojos: lavar con abundante agua y buscar asistencia médica.
- Piel: lavar con abundante agua y jabón.

Manejo y precauciones de almacenamiento para cantidades pequeñas:

En caso de derrame de este producto utilice guantes y gafas de seguridad y recoja con algún material absorbente como papel o tela.

Se debe almacenar en frascos de vidrio de color ámbar con tapa hermética para evitar en lo posible la exposición a la luz y su contaminación.

1.5. Otras precauciones

- Protección respiratoria: No necesaria bajo condiciones normales de uso.
- Ventilación: No se requiere bajo condiciones normales de uso.
- Guantes de protección: se recomiendan guantes de neopreno.
- Protección ocular: se recomienda el uso de gafas de seguridad aún cuando se prevean condiciones normales de uso.
- Es necesario lavarse las manos después de su uso⁵.

2. Aplicaciones

Esta molécula tiene diversas aplicaciones como componente de materiales de uso odontológico, de las cuales, las más significativas se pueden encontrar en las siguientes áreas:

- a) Adhesivos dentales
- b) Matriz orgánica de materiales poliméricos de restauración dental
- c) Elaboración de dientes artificiales para dentaduras
- d) Cemento quirúrgico
- e) Prótesis oculares

2.1. Adhesivos dentales

Los adhesivos son sustancias que promueven la adhesión de un compuesto o material a otro de diferente composición química.

Los polímeros forman parte integral de adhesivos y materiales de restauración que se usan a diario dentro del campo odontológico. Un factor crítico para que se realice la adhesión es la viscosidad, la cual es comprendida como la resistencia de un líquido a la aplicación de una fuerza que intenta hacerlo fluir; por lo tanto para que el adhesivo sea eficaz, no solo debe tener íntimo contacto con el sustrato si no también, debe ser fácilmente distribuido en toda el área o la mayor superficie posible y que sea fácilmente controlable⁶.

El uso de UDMA para fabricar materiales odontológicos en los últimos años se ha incrementado considerablemente, y en combinación con moléculas de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), recientemente se ha sugerido para ser utilizado como adhesivo protésico, así como de dentina y esmalte⁷.

Existen diversas técnicas de adhesión para realizar reparaciones en prótesis de resina acrílica por medio de adhesivos elaborados a base de monómeros metacrílicos⁸.

2.2. Matriz orgánica de materiales poliméricos de restauración dental

Los materiales poliméricos utilizados en las restauraciones dentales suelen ser llamados también composites o resinas compuestas y son generalmente la mezcla de dos o más constituyentes insolubles entre si. Esta combinación de materiales forma un material con propiedades superiores a aquellas sustancias que les dieron origen.

Las resinas compuestas se encuentran disponibles en la odontología desde hace 35 años, siendo que su desarrollo como material restaurador empezó al final de los años 50, cuando Ray Bowen comenzó sus investigaciones reforzando resinas epóxicas con partículas de carga.

Los composites que se usan hoy en día en la odontología básicamente están constituidos por tres componentes⁹:

- matriz de resina orgánica
- relleno inorgánico
- agente de unión

La resina es el componente químicamente activo de los composites. Inicialmente es un monómero fluido pero es convertido en un polímero rígido mediante una reacción química¹⁰.

La matriz de resina orgánica en los composites la mayoría de las veces, está constituida por monómeros que son diacrilatos alifáticos o aromáticos como el bisfenol-A glicidil-metacrilato (Bis-GMA) derivado de una reacción química de bisfenol-A y glicidil-metacrilato¹ y se le conoce como monómero de Bowen⁶; el UDMA es otro ejemplo⁹. Además de estos componentes, la matriz posee monómeros diluyentes necesarios para disminuir la viscosidad del BisGMA y del UDMA debido a su alto peso molecular^{10, 11}.

La matriz contiene un sistema activador/iniciador para llevar a cabo el proceso de polimerización. Esos componentes dependerán del tipo de reacción la cual puede ser una polimerización química, o una fotopolimerización producida por activadores sensibles a la luz visible¹⁰.

2.3. Elaboración de dientes artificiales para dentaduras

En el mercado odontológico encontramos disponibles una gran variedad de dientes artificiales que se utilizan para fabricar prótesis parciales o totales, por ello, cada uno de estos productos ofrece características distintas según las necesidades requeridas. Algunas patentes refieren que el UDMA es utilizado para la fabricación de dientes artificiales para prótesis dentales porque presenta propiedades físicas y mecánicas adecuadas¹².

2.4. Cemento quirúrgico

Los cementos quirúrgicos, por definición, son utilizados para unir estructuras óseas con tejidos de reemplazo o materiales biocompatibles en seres vivos. Generalmente podemos encontrar el uso de estos cementos en técnicas que intentan devolver función y estética en regiones corporales que por diversas razones como traumatismos o neoplasias ha sido necesaria la amputación de algún miembro óseo el cual es sustituido por tejidos de reemplazo o biomateriales.

A lo largo de la historia se han desarrollado diversos cementos para hueso usando diversos monómeros como material base, el principal ejemplo es el monómero del polimetilmetacrilato o PMMA (metil metacrilato o MMA). Según reportes de la literatura, se ha propuesto una formulación basada en la utilización de UDMA como monómero, en lugar de metil metacrilato, ya que a diferencia de éste, muestra una excelente biocompatibilidad, baja polimerización externa, resistencia a la carga, altas propiedades mecánicas, así como adhesión específica a hueso y a superficies de implantes^{13, 14}.

2.5. Prótesis oculares

Se pueden elaborar prótesis oculares o aparatos protésicos de órbita esencialmente de dimetacrilato de uretano como componente para reemplazar una zona ocular.

El uso del UDMA con otros componentes que se polimeriza por luz, ofrece un beneficio clínicamente aceptable, limpio y una manera conveniente de construir estas prótesis o aparatos ya que el método de construcción se realiza en menor tiempo en comparación a los métodos tradicionales, además de que este polímero no deja monómeros libres ni disolventes.

Otra ventaja que también es notable, es el uso de estas prótesis en pacientes que presentan sensibilidad a prótesis elaboradas a base de PMMA¹⁵.

3. Polímeros

Un polímero es una molécula que esta constituida por muchas unidades fundamentales (Poli = muchos, mero =unidad). Un oligómero es como un polímero de tamaño pequeño, es decir, formado por dos, tres o cuatro unidades méricas.

Las unidades méricas (mono = sencillo o simple) son las unidades moleculares que forman el polímero y el proceso por el cual ocurre esto es llamado polimerización^{9, 16}. Si las unidades repetitivas son de dos o más diferentes tipos de molécula, entonces forman los llamados copolímeros.

El peso molecular de una molécula polimérica está comprendida por la suma de los pesos moleculares de los meros del cual está formado. Las moléculas poliméricas más comunes pueden estar compuestas de miles y millones de meros.

Existen tres diferentes tipos de organización espacial en las estructuras poliméricas, la de tipo lineal, ramificada y cadenas cruzadas¹⁶.

3.1. Polimerización

Muchos monómeros tienen una doble unión entre ellos, con la cual siempre tienen extremos abiertos para la unión de un monómero más, así el polímero va incrementando su tamaño y el proceso se llama polimerización^{6, 10}.

La polimerización se desarrolla a través de cuatro etapas: activación, iniciación, propagación y terminación¹⁷.

Existen dos vías diferentes para realizar esta unión monomérica, la polimerización por adición y por condensación.

La polimerización por adición ocurre cuando reaccionan dos moléculas entre sí, producen una larga cadena polimérica y no hay subproductos los cuales son pequeñas moléculas como por ejemplo agua o alcohol.

La polimerización por condensación ocurre cuando dos moléculas reaccionan para formar una molécula larga con la eliminación de subproductos como agua, alcohol u otros¹⁰.

3.2. Polimerización del UDMA

Como sabemos, para que se pueda llevar a cabo la polimerización, se requiere de un factor que propicie el inicio de la misma, en el caso de la molécula UDMA, se puede utilizar un fotoiniciador como la camforoquinona. La reacción que se realiza entre las moléculas de UDMA es de adición, por lo tanto no hay formación de subproductos.

La unión de las moléculas se realiza cuando se rompen los dobles enlaces ubicados entre los carbonos 1 y 2, 17 y 18 (partes metacrílicas de la molécula) formando cadenas poliméricas lineales.

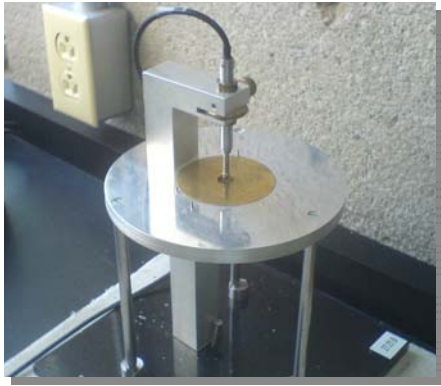
3.3. Contracción por polimerización activada por luz

La polimerización, siempre en mayor o menor grado, causa una contracción en el producto final reflejado en una disminución volumétrica del mismo. Por lo tanto, este es un factor primordial de estudio entre los diversos polímeros utilizados tanto a nivel industrial como de grado médico, ya que de su comportamiento dependerá la aplicación¹⁸.

Para fines odontológicos, el grado de contracción es de vital importancia ya que se presenta en todos los materiales restaurativos elaborados a base de matrices orgánicas¹⁹. Este es un hecho no deseado debido a que provoca filtración a mediano plazo en la interfase formada entre el tejido dental y la restauración, además de una posterior reincidencia de caries en algunos casos. Por tal razón, medir la contracción en cualquier campo en el que se utilicen polímeros, provee información valiosa para poder predecir su comportamiento y así tomar medidas a cerca de éste tópico.

Para tal objetivo, se ha utilizado un equipo de medición de la contracción por polimerización activada por luz. Este dispositivo se conforma de dos superficies de vidrio, entre las cuales se coloca una muestra sensible a la luz que se irradia con una fuente de luz específica.

El fundamento físico de la medición se basa en que la muestra se adhiere al vidrio superior el cual no es rígido, por lo que se flexionará cuando la muestra se contraiga. La deflexión del cristal será medida por un transductor (Figura 2). Los cambios dimensionales estarán confinados al espécimen, en el cual la deflexión lineal por contracción nos dará valores muy aproximados a la contracción volumétrica²⁰.



**Figura 2. Transductor
utilizado para la
medición de contracción**

4. Métodos de caracterización

En química orgánica es importante caracterizar un compuesto recién sintetizado o aislado de una fuente natural.

La sustancia pertenecerá a uno de dos grupos, aunque probablemente en un comienzo no sabremos a cuál de ellos:

- a) un compuesto descrito previamente el cual debemos identificar, o
- b) un material nuevo cuya estructura debemos caracterizar y determinar

Si el compuesto ya se ha caracterizado por algún investigador y que ya ha determinado su estructura, entonces se encontrará una descripción de sus propiedades en la bibliografía química o bien, en bases de datos especializadas junto con las pruebas que sirvieron de base para asignar la estructura. En tal caso, sólo se necesita demostrar que la sustancia obtenida es idéntica a la ya descrita.

Por el contrario, si el compuesto es nuevo y no ha sido descrito, se deberán desarrollar pruebas para determinarla.

En primer lugar, se purifica la sustancia y se determinan las propiedades físicas como el punto de fusión y ebullición, índice de refracción y solubilidad. Se obtienen espectros del compuesto, en particular, el infrarrojo (IR) y el de resonancia magnética nuclear (RMN); de hecho, debido al gran caudal de información que puede obtenerse de este modo, el examen espectroscópico suele ser el primer trabajo después de la purificación.

Si se encuentra descrito un compuesto (en fichas técnicas de proveedores de productos comerciales por ejemplo Sigma-Aldrich) que tenga las mismas

propiedades físicas que la sustancia experimental desconocida o recién sintetizada, las probabilidades de que ambas sean idénticas, son altas. Para confirmarlo, generalmente se convierte la sustancia experimental por medio de una reacción química en un nuevo compuesto, llamado derivado o producto, y si se logra demostrar que este producto es idéntico al derivado obtenido en la misma forma que con el compuesto previamente descrito, se puede afirmar que ambas son de la misma naturaleza²¹.

Por el contrario, si no se encuentra la descripción de una sustancia cuyas propiedades físicas sean idénticas a las de nuestra sustancia, nos enfrentamos con una difícil tarea: tener un nuevo compuesto y se deberá comprobar su estructura²².

4.1. Espectro infrarrojo

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que mayor información dá acerca de su estructura, es su espectro infrarrojo (IR).

Una molécula vibra constantemente es decir, sus enlaces se alargan, contraen y se flexionan²².

Las partes específicas del espectro IR se denotan por su longitud de onda o por su frecuencia. La longitud de onda se expresa en micrones, $1 \mu\text{m}$: donde es igual a 10^{-4} cm o 10^4 \AA . La frecuencia no se expresa en Hertz, sino en números de onda, cm^{-1} , a menudo llamados centímetros recíprocos; el número de onda es simplemente el número de ondas por centímetro y es igual al recíproco de la longitud de onda en centímetros (Figura 3).

Como la espectroscopia de masas, el espectro de IR proporciona información específica y característica de un compuesto, y puede emplearse para establecer la identidad de compuestos y revelar la estructura.

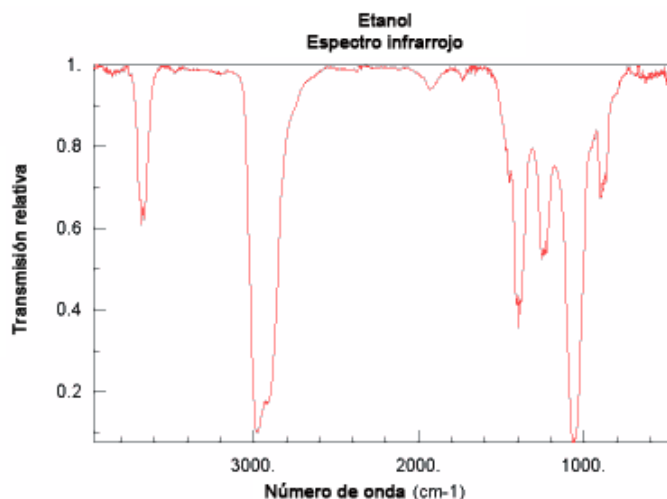


Figura 3. Ejemplo de espectro IR del etanol

Dos sustancias que tienen espectros infrarrojos idénticos son idénticas en muchas propiedades físicas, por lo que ciertamente debe tratarse del mismo compuesto. En una región del espectro IR que se denomina región dactiloscópica, localizada entre los 500 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} en compuestos orgánicos, se encuentran los principales grupos funcionales que los forman y caracterizan.

El espectro IR ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo al informar de los grupos que se encuentran en una molécula o que no están en ella. Un determinado grupo de átomos da origen a bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz a frecuencias determinadas que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro^{23, 24}. Así, por ejemplo, el grupo de alcoholes (-OH) absorbe fuertemente entre $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$; el grupo cetónico (C=O) en 1710 cm^{-1} ; el grupo (-O=N) en 2250 cm^{-1} , el grupo metilo (-CH₃) en 1450 y 1375 cm^{-1} (Figura 4).

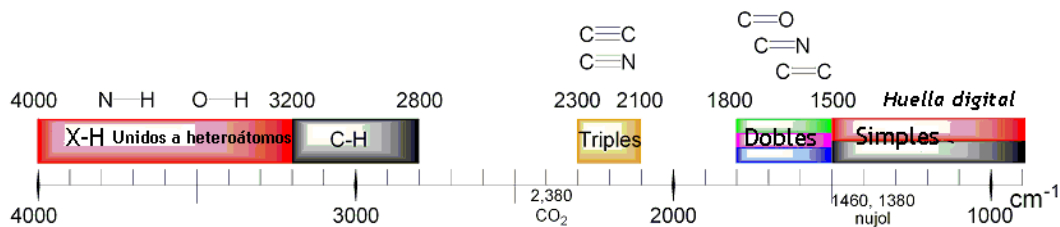


Figura 4. Rango de algunas frecuencias de grupos funcionales

La interpretación de un espectro IR no es sencilla, ciertas bandas pueden estar enmascaradas porque se enciman unas con otras. Pueden aparecer sobretonos (armónicos) a frecuencias exactamente del doble que la banda fundamental. La banda de absorción de un grupo en particular puede desplazarse por vías características estructurales (como conjugación, atracción de electrones por un sustituyente vecino, flexión angular o de van der Waals o puentes de hidrógeno), y puede confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente. En cambio, si se reconocen adecuadamente, dichos desplazamientos revelan las características estructurales que los originan²⁵.

Las muestras gaseosas requieren poca preparación más allá de su purificación y se usa una celda de muestra con una larga longitud de celda (usualmente entre 5 y 10 cm) ya que éstos muestran absorbancias relativamente débiles.

Las muestras líquidas se pueden disponer entre dos placas de una sal de alta pureza como el cloruro de sodio, bromuro de potasio o fluoruro de calcio. Las placas son transparentes a la luz infrarroja y no introducen picos al espectro. Algunas placas de sal son altamente solubles en agua, por lo que la muestra, agentes de lavado y similares deben estar completamente anhidros.

Las muestras sólidas se pueden preparar de dos maneras.

La primera es moler la muestra con un agente aglomerante en un mortero. Una fina película del agente aglomerante se aplica entre las placas de sal y se realiza la medición. El segundo método es triturar una cantidad de la mezcla con una sal purificada (bromuro de potasio) para evitar los efectos dispersores de los cristales grandes. Esta mezcla en polvo se comprime en una prensa para formar una pastilla translúcida a través de la cual puede pasar el rayo²⁴.



Figura 5. Aparato de análisis de espectro IR

4.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los investigadores descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos²⁶.

Esta técnica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones o de ambos. Esta situación se da en los átomos de H-1, C-13, F-19 y P-31. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir, poseen espín igual que los electrones debido a que los núcleos poseen carga positiva y tienen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético (Figura 6), los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo en un estado de mínima energía denominado estado de espín alfa (α), mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético en un estado de mayor energía denominado estado de espín beta (β). Existen más núcleos en el estado de espín α , que en el estado β pero aunque la diferencia de población no es muy grande, sí es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia RMN²⁷.

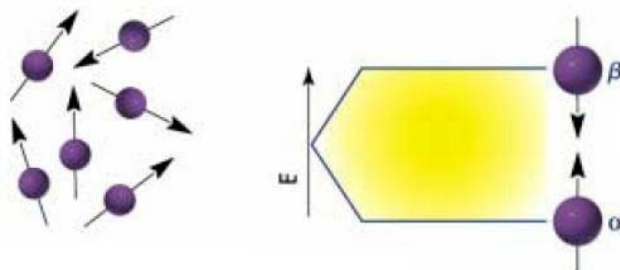


Figura 6. Estados de espín

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado (H_0). Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre ambos estados de espín (Figura 7).

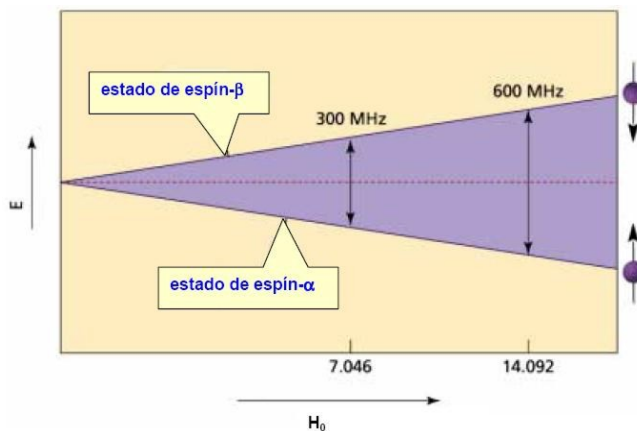


Figura 7. Aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético

Cuando una muestra contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una

gráfica de frecuencias frente a una intensidad y produce el llamado espectro RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf, es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos²⁸.

El espectrómetro RMN consta de cuatro partes (Figura 8):

1. Un imán estable con un controlador que produce un campo magnético preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencias capaz de emitir frecuencias precisas.
3. Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra, y
4. Un registrador de datos para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

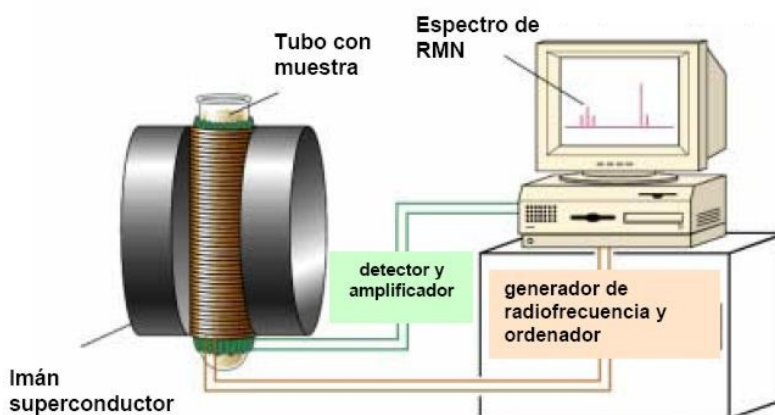


Figura 8. Partes básicas de un espectrómetro de RMN

Para obtener un espectro de RMN se coloca una pequeña cantidad del compuesto orgánico disuelto en medio mililitro de disolvente en un tubo de vidrio largo que se sitúa dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical.

En los aparatos modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación rf excita a todos los núcleos de la muestra

simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias, los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial, emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial.

Un registrador de datos recoge la intensidad respecto al tiempo y usando un algoritmo convierte dichos datos en intensidad respecto a la frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de Transformada de Fourier (FT-RMN). El espectro FT-RMN puede registrarse en 2 segundos utilizando menos de 5 mg de muestra²⁷.

4.3. Viscosidad

Es una medida de la resistencia del fluido a fluir. En general, se definen dos tipos de viscosidad:

- a) La viscosidad dinámica, y
- b) La viscosidad cinemática

La viscosidad puede ser determinada midiendo el tiempo que tarda el fluido en fluir a través de un orificio normalizado a una determinada temperatura (Figura 9).



Figura 9. Viscosímetro UBBELHODE tipo 2C

Hay varios sistemas de medidas:

La viscosidad Saybolt. Indica el tiempo que transcurre para fluir 60 mL de aceite a través de un orificio calibrado. Este resultado se indica como Segundos Saybolt Universales (SSU).

Si se opera con aceites de muy alta viscosidad se substituye el orificio calibrado por otro que tiene un diámetro diez veces mayor. En este caso el resultado se indica como Segundos Saybolt Furol (SSF).

La viscosidad Engler. Indica el cociente entre el tiempo de salida de 200 cm³ de aceite y la misma cantidad de agua, por un orificio calibrado.

La viscosidad Redwood. Indica el tiempo que transcurre para fluir 50 cm³ de aceite por un orificio calibrado.

Un sistema muy simple es la medición del tiempo que tarda una determinada cantidad de líquido en transitar a través de un orificio.

4.4. Densidad

La densidad de una sustancia es la relación entre su masa y el volumen que ésta ocupa. Su unidad en el sistema internacional (SI) es el cociente entre la unidad de masa y la del volumen, es decir, kg/m³ o kg•m⁻³.

Densidad absoluta es la masa de la unidad de volumen de un cuerpo. Ella depende del peso molecular y de la cantidad de moléculas contenidas en ese volumen, o sea, del grado de aglomeración de las mismas, condición que depende a su vez de las fuerzas de atracción intermolecular y de la temperatura, agregándose en los gases otro factor importante que es la presión. Si bien, la densidad y el peso específico son términos que se utilizan en forma indistinta en ciertos contextos, lo correcto es diferenciarlos.

El peso específico de una sustancia es la relación entre su peso y el volumen que ocupa. Como peso es igual a masa por aceleración de la gravedad, el peso específico está expuesto a las conocidas variables de la gravedad según la ubicación de los cuerpos en el espacio y sobre la superficie terrestre, en tanto que la densidad será siempre la misma mientras no se modifique el grado de cohesión molecular. La unidad de peso específico en el SI es el N/m³ o N•m⁻³.

Por las razones antes señaladas, en lo que corresponde a la densidad, siempre es necesario indicar la temperatura en que se efectúa la medición y, tratándose de gases, la temperatura y la presión.

La densidad relativa de una sustancia es el cociente entre su densidad y la de otra sustancia diferente que se toma como referencia o patrón. Para sustancias líquidas se suele tomar como sustancia patrón el agua, cuya densidad a 4°C es igual a 1000 kg/m³. Para gases la sustancia de referencia la constituye con frecuencia el aire que a 0°C y 1 atm de presión tiene 1.293 kg/m³ de densidad²⁹.

La densidad se relaciona con la masa y el volumen mediante la expresión: densidad = masa / volumen³⁰.

C. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

No se sintetiza UDMA en el mercado nacional, y adquirirlo en el extranjero es costoso.

D. JUSTIFICACIÓN

Se han desarrollado moléculas diacrílicas como el bis-glicidil metacrilato (BisGMA) y el trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA) en el Laboratorio de Materiales Dentales como parte de una línea de investigación para el desarrollo de materiales a base de moléculas diacrílicas. La molécula UDMA es un constituyente de estos materiales por lo que es necesario desarrollarla.

E. OBJETIVOS

1. General.

- Desarrollar y caracterizar la molécula de UDMA por medios químicos y físicos.

2. Específicos

Determinar condiciones adecuadas para la obtención del UDMA.

Caracterizar el UDMA experimental apoyándose en técnicas fundamentales como FT-IR, RMN, grado de contracción del producto, densidad, viscosidad y punto de ebullición.

F. HIPÓTESIS

- **Hipótesis de trabajo**

La reacción química entre el 1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetil hexano (TMDIH) con 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) se llevará a cabo para obtener UDMA.

- **Hipótesis Nula**

La reacción química entre el TMDIH con HEMA no se llevará a cabo para obtener UDMA.

G. METODOLOGÍA

1. Reactivos

- Diuretano de dimetil metacrilato con 97.4% de pureza, lote 06324EC (Aldrich, USA).
- 2, 2, 4-trimetil 1, 6-diisocianatohexano con 99% de pureza (Sigma-Aldrich, USA).
- 2-hidroxietilmetacrilato con 98% de pureza, lote 00628MV (Aldrich, USA).
- Dibutil dilaurato de estaño (DDE) (Sigma, USA).
- 2, 6-diterbutil 4-metilfenol (Aldrich, USA).
- Nitrógeno de alta pureza (99.97%) (INFRA, México).
- Polimetil metacrilato (Arias, México).
- Metil metacrilato (Arias, México).
- *n*-dibutil amina (Aldrich, USA).
- Alcohol isopropílico (Fluka, USA).
- Bromocresol verde (Aldrich, USA).
- Ácido clorhídrico 0.5N (J.T. Baker, México).

2. Equipo

- Mantillas de calentamiento de 110 volts y 400 Watts de potencia (ADRY, USA).
- Termoagitador magnético de 120 volts (Thermolyne type 1000 stir plate, USA).
- Barras magnéticas de agitación de 12 mm (Spinbar, USA).
- Sistema de alimentación de gases (INFRA, México).
- Instrumento de medición de contracción por fotopolimerización (Picolog, USA).
- Lámpara de fotopolimerización (Visilux 2 de 3M, USA).
- Máquina universal de pruebas mecánicas (INSTRON, USA).

- Equipo de resonancia magnética nuclear de 400 Mhz (Bruker mod. Avance 400 soportado con el software Twin NMR ver3.1, USA).
- Espectrómetro Infrarrojo (FT-IR Spectrometer Nicolet, 510P soportado con el software OMNIC Nicolet, USA).
- Guantes de protección.
- Gafas de seguridad.
- Bata de algodón.

3. Cristalería

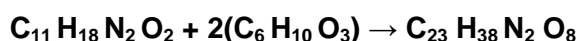
- Matraz de dosificación de 250 mL con tapón esmerilado.
- Reactor de 3 bocas de 500 mL de capacidad tipo Pirex de vidrio de boro silicato.
- Portaobjetos y cubreobjetos.

4. Otros materiales

- Dientes de resina acrílica (Biotone de Dentsply, USA).
- Adhesivo dental (3M ESPE, USA).
- Anillo de bronce de 1.24 mm de alto y diámetro de 10 mm.
- Anillo de acero de 12 mm de alto y diámetro de 20 mm.
- Resina dental (Degussa, USA).

5. Síntesis

Se realizó una reacción de transesterificación entre un isocianato (TMDIH) y un metacrilato (HEMA) para obtener UDMA basados en el desarrollo de tres patentes^{31, 32, 33}.



Síntesis 1 (S-1)

Se colocó HEMA a temperatura ambiente y un agitador magnético en un vaso de vidrio, éste se colocó sobre una platina de calentamiento. Posteriormente se elevó la temperatura hasta 54°C en presencia de

burbujeo de gas nitrógeno, se agregó PMMA poco a poco hasta disolverlo por completo con agitación constante.

A la disolución obtenida se añadió DDE y TMDIH aumentando gradualmente la temperatura hasta 60°C, el tiempo de duración total de la reacción fue de 3 horas con 5 minutos.

Para corroborar el resultado obtenido de la primera síntesis, se decidió realizar una segunda reacción, sin embargo, se modificaron algunas condiciones para observar si se presentaban cambios en comparación con la primera.

Síntesis 2 (S-2)

En S-2 se puso HEMA en un vaso de vidrio, se calentó el contenido hasta 68°C, se agregó PMMA hasta lograr disolverlo, sin presencia de nitrógeno burbujeado y con agitación constante. Se elevó la temperatura hasta 70°C y se añadió TMDIH, después se añadió DDE.

Las síntesis polimerizó durante la reacción, por la modificación realizada.

La causa fue atribuida al aumento súbito de la temperatura durante la reacción. En la reacción S-2 se añadió el catalizador al final de la mezcla de los reactivos provocando una reacción exotérmica extrema que polimerizó.

Síntesis 3 (S-3)

Al observar el comportamiento que se presentó en la segunda reacción, se decidió realizar una tercera síntesis en la cual se puso HEMA en un vaso de vidrio calentando el contenido hasta 68°C al cual se agregó PMMA hasta disolverlo por completo, sin presencia de nitrógeno burbujeado y con agitación constante.

Se añadió DDE y TMDIH, se elevó la temperatura hasta los 70°C y se apago la fuente de calor.

Al igual que la síntesis 2, la tercera reacción polimerizó por otra modificación realizada para observar su comportamiento. En esta reacción se mantuvo la temperatura por arriba de los márgenes establecidos en la reacción S-1 esperando reducir el tiempo de la misma. Esto posiblemente sucedió, pero por las altas temperaturas mantenidas, en cuanto se formó el UDMA, éste polimerizó.

Al observar los resultados obtenidos en las reacciones S-2 y S-3 en las cuales se realizaron modificaciones, se decidió realizar una síntesis más, repitiendo las mismas condiciones y pasos que en la síntesis inicial (S-1) para constatar que la reacción repite y se obtenga nuevamente el producto de características similares a las del producto comercial.

Síntesis 4 (S-4)

La reacción S-4 se realizó de la siguiente manera: se colocó HEMA a temperatura ambiente y un agitador magnético en un vaso de vidrio, éste se colocó sobre una platina de calentamiento. Posteriormente se elevó la temperatura hasta 54°C en presencia de burbujeo de gas nitrógeno, se agregó PMMA poco a poco hasta disolverlo por completo con agitación constante.

A la disolución obtenida se añadió DDE y TMDIH aumentando gradualmente la temperatura manteniéndola constante entre 65 y 70°C, el tiempo de duración total de la reacción fue de 2 horas con 55 minutos.

Una vez que se obtuvo el mismo resultado en S-4 y en S-1, se realizó una quinta síntesis bajo las mismas condiciones para corroborar por tercera vez.

Síntesis 5 (S-5)

Para llevar acabo ésta última síntesis se colocó HEMA en un vaso de precipitados y se calentó hasta 40°C con constante burbujeo de nitrógeno, se agregó PMMA poco a poco hasta que se disolviera, se apagó la fuente de calor y se detuvo el nitrógeno.

Se añadió DDE, y se comenzó a añadir TMDIH manteniendo la reacción a una temperatura constante entre 65 y 70°C. La duración de la reacción fue de 3 horas con 3 minutos.

Tabla 2. Modificaciones realizadas entre las síntesis S-1, S-4 y S-5 con relación a S-2 y S-3

| Síntesis | Adición de reactivos | Temperatura máxima | Duración de la reacción |
|----------|--|--------------------|-------------------------|
| S-1 | HEMA, PMMA, DDE y TMDIH en presencia de N burbujeado | 60°C | 3h 5min |
| S-2 | HEMA, PMMA, TMDIH y DDE | 70°C | 2h 40min |
| S-3 | HEMA, PMMA, DDE y TMDIH | +70°C | 2h 35min |
| S-4 | HEMA, PMMA, DDE y TMDIH en presencia de N burbujeado | 65-70°C | 2h 55min |
| S-5 | HEMA, PMMA, DDE y TMDIH en presencia de N burbujeado | 65-70°C | 3h 3min |

6. Caracterización

- **Espectrometría de Infrarrojo**

Debido a que las síntesis S-1, S-4 y S-5 se realizaron bajo la misma metodología, se decidió caracterizar por espectrometría de IR únicamente S-5.

Para obtener el espectro IR, primero se obtuvo el análisis del medio ambiente de fondo para descartarlo del espectro definitivo; posteriormente se preparó la muestra colocando una gota del UDMA comercial y otra del UDMA experimental S-5 por separado entre dos placas de bromuro de potasio transparentes a la luz infrarroja; se realizó el análisis a presión atmosférica y temperatura ambiente para obtener el espectro del producto para su posterior comparación.

- **Espectrometría de RMN**

Para obtener mayor información sobre el producto obtenido, se decidió realizar un análisis de RMN y compararlo con el UDMA comercial.

Debido a que las síntesis S-1, S-4 y S-5 se realizaron bajo la misma metodología, se decidió caracterizar por espectrometría de RMN únicamente S-5.

Se prepararon muestras disolviendo 500 mg del UDMA comercial y del UDMA experimental S-5 en 1 ml de cloroformo deuterado por separado durante 10 min en un tubo de vidrio largo de 5 mm de diámetro para resonancia de 400 MHz. Las muestras se colocaron en el portamuestras del dispositivo del RMN ubicado en la parte superior dentro del área del campo magnético (Figura 10).

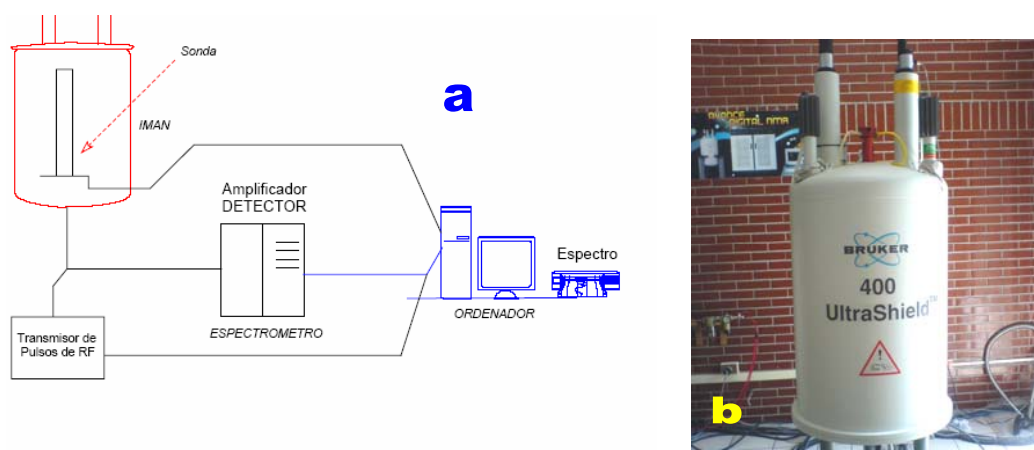


Figura 10. En la figura 10a se observa el esquema del funcionamiento del aparato de RMN. En la figura 10b se muestra el aparato utilizado para el análisis

- **Medición de contracción por fotopolimerización**

Se prepararon muestras mezclando por separado UDMA comercial y UDMA experimental S-1, S-4 y S-5 con camforoquinona como fotoiniciador. Las muestras preparadas se colocaron en portaobjetos a los cuales se les colocó previamente un anillo de bronce en el centro de 1.24 mm de altura y 10 mm de diámetro; se cubrieron con cubreobjetos (Figura 11) y se llevaron al equipo de medición de contracción (Figura 12), en el cual se encuentra la unidad de fotopolimerización.

Se fotopolimerizaron un total de 24 muestras, 6 por cada UDMA preparado, tanto comercial como experimental de las síntesis S-1, S-4 y S-5. La incidencia de luz se programó para 40 segundos. Todos los experimentos capturaron datos de voltaje durante 600 segundos.

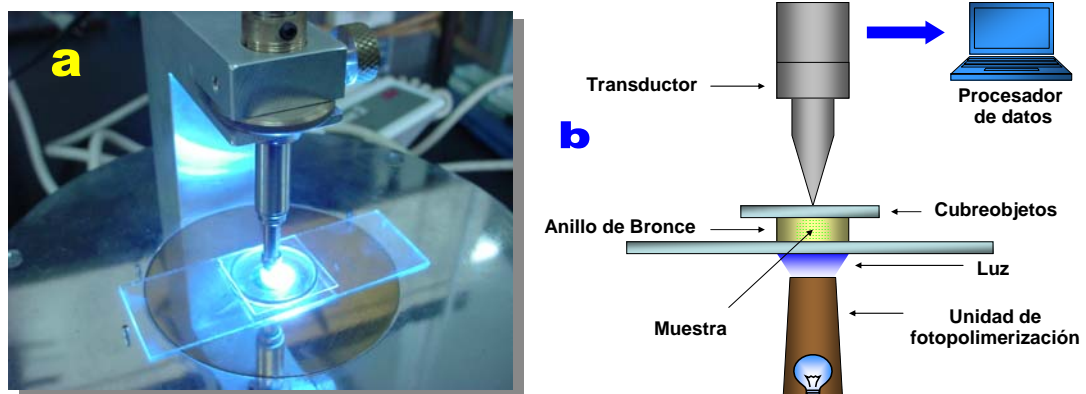


Figura 11. En la figura 11a se observa una fotografía del dispositivo de medición de contracción en el momento en que esta siendo realizada la misma. En la figura 11b se muestra un esquema del mismo dispositivo en funcionamiento

Se obtuvieron las gráficas de voltaje-tiempo las cuales fueron transformadas para obtener las gráficas de contracción-tiempo con la constante:

$$K = 17.46\text{mV}/\mu\text{m} \text{ y } L_f = \text{Voltaje}/K$$

y la relación existente con la longitud de la muestra:

$$\Delta L = L_o - L_f$$

donde ΔL es la contracción, L_o es la longitud inicial de la muestra (1.24 mm) y L_f es la longitud final de la muestra después de polimerizar.

Por último, las gráficas de contracción-tiempo se convirtieron a gráficas de encogimiento-tiempo según la fórmula²⁰:

$$S = 100\Delta L/L_o$$



Figura 12. Equipo de medición de contracción por fotopolimerización

- **Densidad**

Se prepararon 40 muestras de UDMA: 10 muestras pertenecientes al UDMA comercial y 10 muestras por cada UDMA sintetizado (S-1, S-4 y S-5). Se colocaron 10 mL (V) de las muestras de UDMA comercial y experimental de las síntesis S-1, S-4 y S-5 en vasos de precipitado de 50 mL por medio de una pipeta de 10 mL de capacidad, y se llevaron a la balanza para obtener su peso (m). La prueba se realizó a presión atmosférica y temperatura ambiente, para calcular la densidad se usó la relación:

$$P = m/V$$

donde P es la densidad, m es la masa y V es el volumen.

- **Viscosidad**

Se usó un tubo de cristal marcado con una línea inicial y una línea final, en el cual se colocaron muestras de UDMA comercial y experimental de las síntesis S-1, S-4 y S-5, a presión atmosférica y temperatura controlada de $55\pm 1^\circ\text{C}$ (Figura 13).

Se midió el tiempo que le tomó fluir a cada muestra entre la línea inicial y la línea final. Se consideró el tiempo como unidad para esta medición.

Se realizaron un total de 10 mediciones por cada UDMA, tanto comercial como experimental.

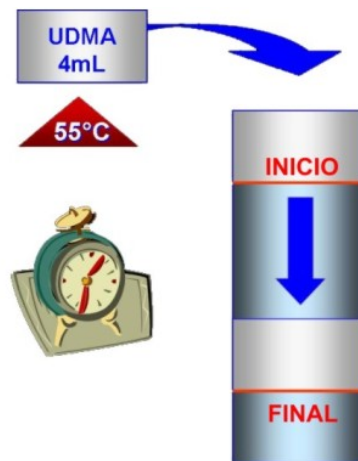


Figura 13. Esquema del sistema utilizado para medir la viscosidad

- **Punto de ebullición**

Se vertió una muestra de UDMA comercial en un vaso de precipitados mismo que se colocó sobre una platina de calentamiento a la cual se le fue aumentando la temperatura y se midió en el momento de la ebullición. De la misma manera se realizó la medición del punto de ebullición de las muestras experimentales S-1, S-4 y S-5, colocándolas en vasos de precipitado y aumentando la temperatura hasta alcanzar la ebullición, una vez que se observó se realizó el registro.

7. Aplicación como adhesivo entre resina compuesta y dientes de resina acrílica: medición del esfuerzo de adhesión.

Debido a que las síntesis S-1, S-4 y S-5 se realizaron bajo la misma metodología, se decidió utilizar únicamente S-5 para preparar el adhesivo experimental.

Se prepararon muestras, colocando en cada una un diente de resina acrílica con la cara vestibular expuesta y el resto sumergido en acrílico (Figura 14).

Las muestras preparadas se mantuvieron en agua a 37°C durante 72 horas antes de realizar las pruebas mecánicas³⁴.

Se utilizó un adhesivo dental comercial fotopolimerizable, un adhesivo experimental elaborado a base de HEMA comercial y UDMA comercial fotopolimerizable, y un adhesivo experimental elaborado con HEMA comercial y UDMA experimental S-5 fotopolimerizable.

El adhesivo experimental fue elaborado por medio de una mezcla de HEMA comercial con UDMA comercial y experimental respectivamente, al cual se le añadió camforoquinona como fotoiniciador.

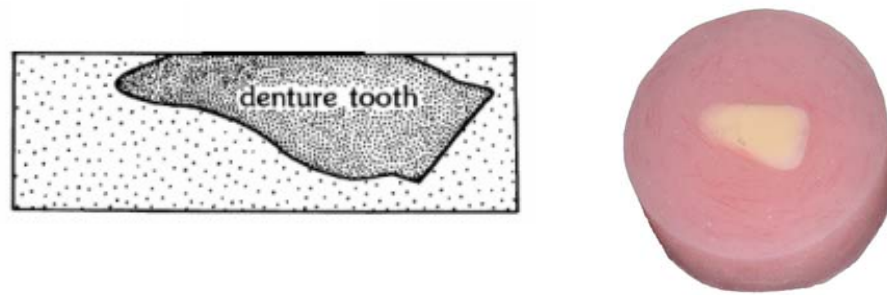


Figura 14. Muestra preparada del diente de resina acrílica

Las muestras se dividieron en 5 grupos, en donde cada grupo tuvo 10 muestras, todos los grupos se prepararon a 20°C (Tabla 3).

Cada uno de los grupos fue tratado de la siguiente manera:

Al grupo 1 se le colocó MMA en la cara expuesta del diente de resina acrílica durante 180 segundos, posteriormente se colocó la resina compuesta fotopolimerizable (con un conformador de 4 mm de diámetro y 3 mm de alto) sobre la cara expuesta del diente de resina acrílica y se fotopolimerizó por 40 segundos.

Al grupo 2 se le colocó MMA en la cara expuesta del diente de resina acrílica durante 180 segundos, se aplicó el adhesivo dental comercial fotopolimerizable y se fotopolimerizó durante 40 segundos, posteriormente se colocó la resina compuesta fotopolimerizable (con un conformador de 4 mm de diámetro y 3 mm de alto) sobre la cara expuesta del diente de resina acrílica y se fotopolimerizó por 40 segundos.

Al grupo 3 se le colocó MMA en la cara expuesta del diente de resina acrílica durante 180 segundos y se preparó PMMA según las instrucciones dadas por el fabricante (relación 3:1 de polvo-líquido).

Al grupo 4 se le colocó MMA en la cara expuesta del diente de resina acrílica durante 180 segundos y se aplicó el adhesivo experimental elaborado a base de HEMA comercial y UDMA comercial fotopolimerizable y se fotopolimerizó durante 40 segundos, posteriormente se colocó la resina compuesta fotopolimerizable (con un conformador de 4 mm de diámetro y 3 mm de alto) sobre la cara expuesta del diente de resina acrílica y se fotopolimerizó por 40 segundos.

Al grupo 5 se le colocó MMA en la cara expuesta del diente de resina acrílica durante 180 segundos y se aplicó el adhesivo experimental elaborado a base de HEMA comercial y UDMA experimental S-5 fotopolimerizable y se fotopolimerizó durante 40 segundos, posteriormente se colocó la resina compuesta fotopolimerizable (con un conformador de 4 mm de diámetro y 3 mm de alto) sobre la cara expuesta del diente de resina acrílica y se fotopolimerizó por 40 segundos.

Tabla 3. Grupos para realizar pruebas de adhesión

| Grupo | Tratamiento | Adhesivo | Compuesto |
|-------|-------------|--|------------------|
| 1 | MMA | - | resina compuesta |
| 2 | MMA | Adhesivo dental comercial | resina compuesta |
| 3 | MMA | - | PMMA |
| 4 | MMA | HEMA y UDMA comerciales | resina compuesta |
| 5 | MMA | HEMA comercial y UDMA experimental S-5 | resina compuesta |

Posteriormente se realizaron pruebas de corte a las muestras (Figura 15) usando una maquina universal de pruebas mecánicas³⁵ (Figura 16) con una velocidad de carga de 1 mm/min. Para determinar los esfuerzos soportados en MPa³⁶ se usó la siguiente ecuación:

$$R = \text{fuerza máxima o de desprendimiento} / \text{área de adhesión}$$

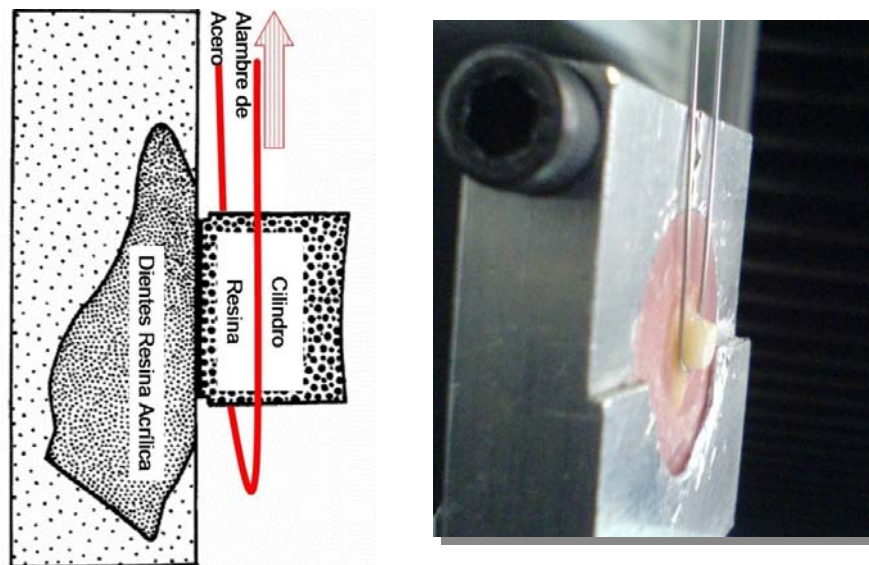


Figura 15. Muestra preparada para realizar la prueba de corte



Figura 16. Máquina universal de pruebas mecánicas

H. Resultados

Síntesis

En la síntesis S-1 se obtuvo un líquido claro viscoso, de apariencia muy similar al producto comercial (Figura 17).



Figura 17. Aspecto final de la síntesis S-1

De la S-2 que polimerizó durante reacción obtenemos información valiosa, ya que el hecho de que haya polimerizado indica que si se formó UDMA, pero inmediatamente reaccionó y polimerizó por el aumento de temperatura, ya que se sabe que este producto polimeriza a altas temperaturas.

El producto obtenido fue un sólido claro (Figura 18).



Figura 18. En esta imagen observamos el producto obtenido de la S-2

En S-3 el producto obtenido también fue un sólido de aspecto claro (Figura 19).



Figura 19. Aspecto final de la S-3

La síntesis S-4 arrojó un producto con características muy similares a S-1 y al producto comercial (Figura 20).

Se obtuvo un líquido claro de consistencia altamente viscosa.



Figura 20. Producto final de la S-4

La reacción S-5 resultó en un líquido claro, viscoso, de apariencia similar a las síntesis 1 y 4, y al UDMA comercial (Figura 21).



Figura 21. Producto final de la S-5

Caracterización

- **Espectroscopia de IR**

Se obtuvieron los espectros infrarrojos del UDMA comercial y del UDMA experimental S-5 y se identificaron las regiones específicas de los grupos funcionales característicos presentes en la molécula.

En la Figura 22 se observan cuatro zonas características del UDMA. Hay dos grupos de principal importancia: el grupo Uretano (-O-CO-NH-) sombreado en rojo y el grupo metacrilato (O-C(O)-C(CH₃)=CH₂) sombreado en azul y las uniones -N-H y -CH₂-O- sombreados en verde.

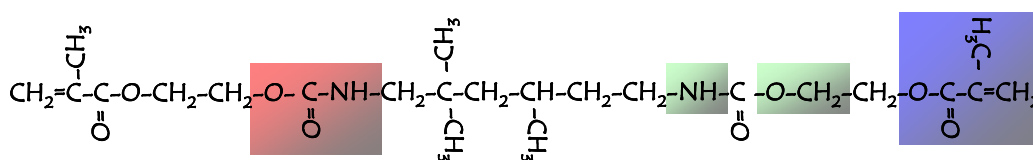


Figura 22. Molécula UDMA con sus principales grupos funcionales

En la Figura 23 se observa el espectro IR obtenido del UDMA comercial (ver también anexo de figuras en la pagina 51) marcado en los picos correspondientes a los grupos funcionales característicos de la molécula. En la zona de la izquierda se encuentran los picos correspondientes a los grupos -OH entre 3350 cm⁻¹ y 3360 cm⁻¹ pertenecientes al HEMA que no reaccionó (considerado como impureza) y los picos correspondientes a los enlaces C-H en los 2959 cm⁻¹. En la zona considerada como dactiloscópica de la molécula, se observan picos alrededor de 1718 cm⁻¹ pertenecientes a los grupos uretano (sombreado en rojo). Entre 1630 cm⁻¹ y 1640 cm⁻¹ se encuentran las señales de los grupos metacrilato (sombreado en azul). En la región de 1170 cm⁻¹ las uniones -N-H y en 1456 cm⁻¹, el grupo -CH₂-O- (sombreados en verde).

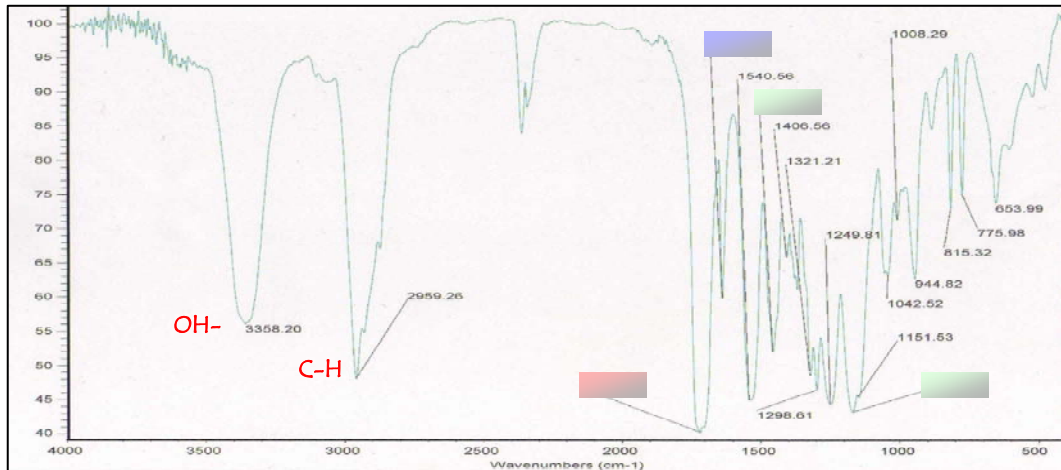


Figura 23. Espectro IR del UDMA comercial

La Figura 24 muestra el espectro IR del UDMA experimental S-5 (ver también anexo de figuras en la pagina 52) con los picos correspondientes a los grupos funcionales característicos de la molécula. En la zona de la izquierda se encuentran los grupos hidroxilo (OH-) entre 3350 cm^{-1} y 3360 cm^{-1} pertenecientes al HEMA no reaccionado, y también el pico correspondiente a los enlaces C-H en los 2959 cm^{-1} . En la zona considerada como dactiloscópica se observa alrededor de los 1718 cm^{-1} a los grupos uretano (sombreado en rojo); entre 1630 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} están los grupos metacrilato (sombreado en azul); en 1170 cm^{-1} , las uniones -N-H y en 1456 cm^{-1} , el grupo -CH₂-O- (sombreado en verde).

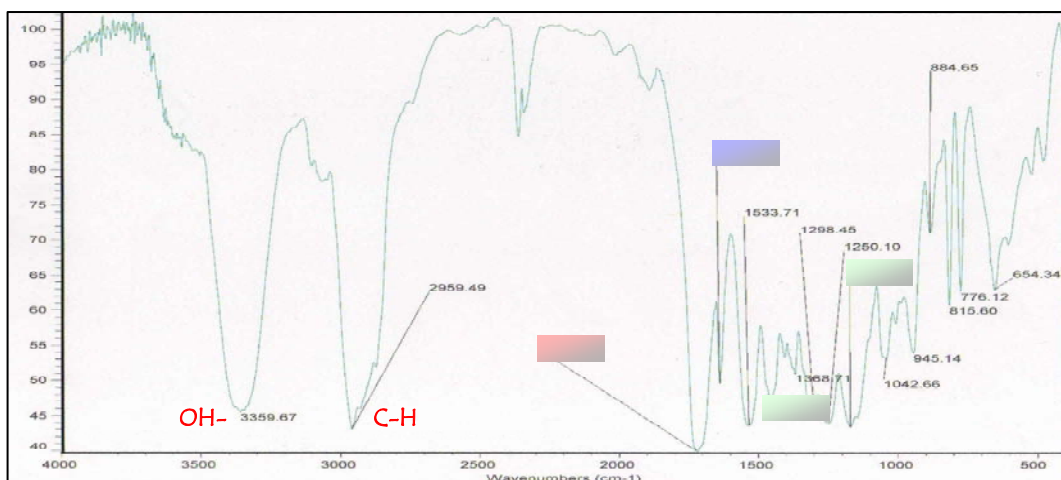


Figura 24. Espectro IR del UDMA experimental S-5

En la tabla 4 se muestran los valores de los picos correspondientes a los grupos funcionales característicos contenidos en la molécula UDMA tanto del comercial como del experimental S-5 donde claramente se observa que están presentes en ambos espectros.

El valor del UDMA comercial para el pico del grupo hidroxilo fue de 3358.20 cm^{-1} en tanto que para el UDMA experimental S-5 fue de 3359.67 cm^{-1} . En el enlace C-H se obtuvo un valor de 2959.26 cm^{-1} para el UDMA comercial, siendo que el UDMA experimental S-5 mostró 2959.49 cm^{-1} . Uno de los principales grupos es el uretano que en el producto comercial se encontró un pico de 1718.72 cm^{-1} , y para el producto experimental S-5 se reportó un valor de 1718.14 cm^{-1} . El grupo metacrilato se encontró en el UDMA comercial a los 1637.61 cm^{-1} , y para el producto experimental S-5 arrojó un valor de 1637.48 cm^{-1} . Los picos para las uniones -N-H y el grupo -CH₂-O- en el UDMA comercial fueron de 1170.70 cm^{-1} y de 1456.11 cm^{-1} y el UDMA experimental S-5 1170.15 cm^{-1} y 1456.52 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 4. Picos característicos (en cm^{-1}) de los grupos Funcionales del UDMA comercial y experimental S-5

| Grupo Funcional | Hidroxilo (-OH) | Enlace C-H | Uretano | Metacrilato | Uniones -N-H | Grupo -CH ₂ -O- |
|-----------------|-----------------|------------|---------|-------------|--------------|----------------------------|
| UDMA comercial | 3358.20 | 2959.26 | 1718.72 | 1637.61 | 1170.70 | 1456.11 |
| UDMA exp. S-5 | 3359.67 | 2959.49 | 1718.14 | 1637.48 | 1170.15 | 1456.52 |

- **Espectrometría de RMN**

Los resultados obtenidos en el análisis de RMN fueron relevantes para comparar el UDMA comercial con el experimental S-5.

Los patrones obtenidos fueron comparados con el contenido presente en las moléculas de cada una de las muestras, los cuales revelaron gran similitud entre sí.

En la Figura 25 se observa la estructura de la molécula UDMA marcada en los diferentes Hidrógenos denominándolos como H⁺ y el número correspondiente al hidrógeno, así como la relación existente con los picos también numerados del patrón del espectro de RMN del UDMA comercial (ver también anexo de figuras en la pagina 53).

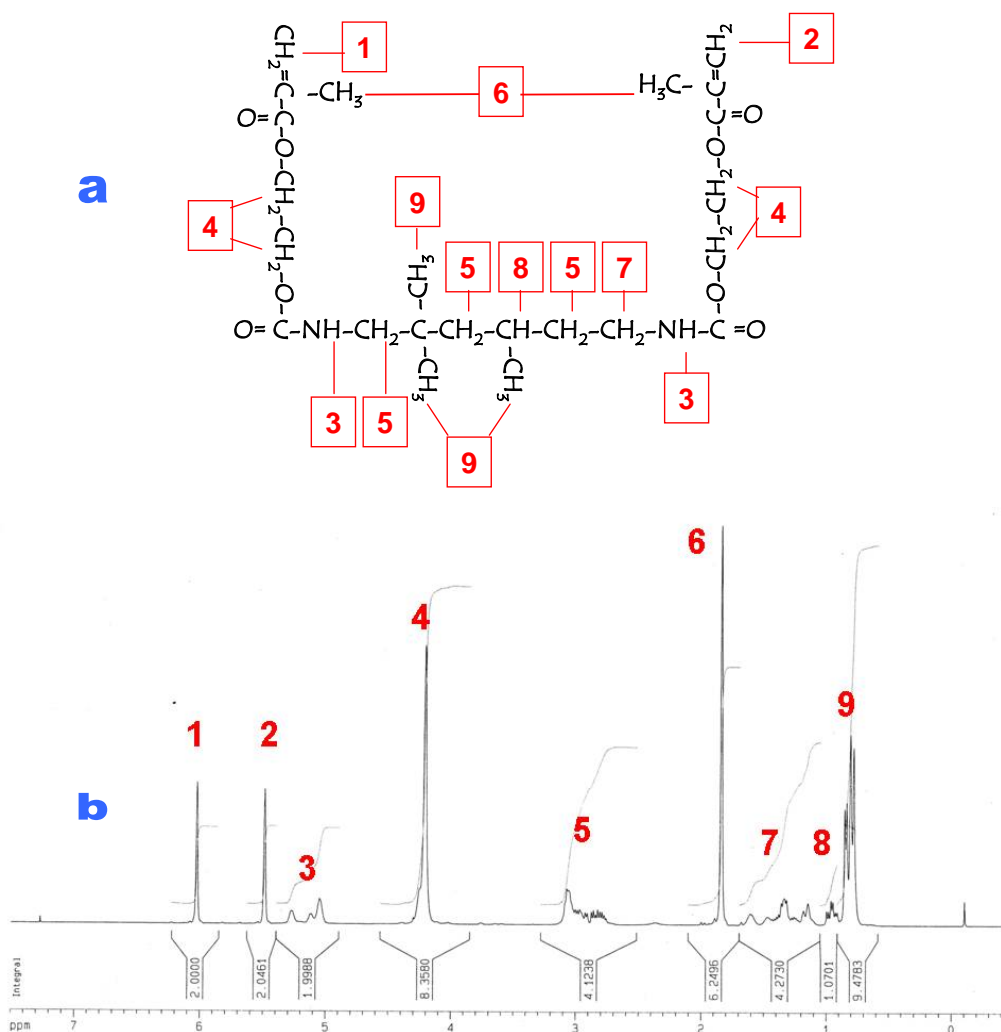


Figura 25. En la Figura 25a se observa el esquema de la molécula UDMA y en la Figura 25b el espectro de RMN del UDMA comercial

En la Figura 26 se observa la estructura de la molécula UDMA (ver también anexo de figuras en la pagina 54) marcada en los diferentes Hidrógenos, así como la relación existente con los picos también numerados del patrón del espectro de RMN del UDMA S-5.

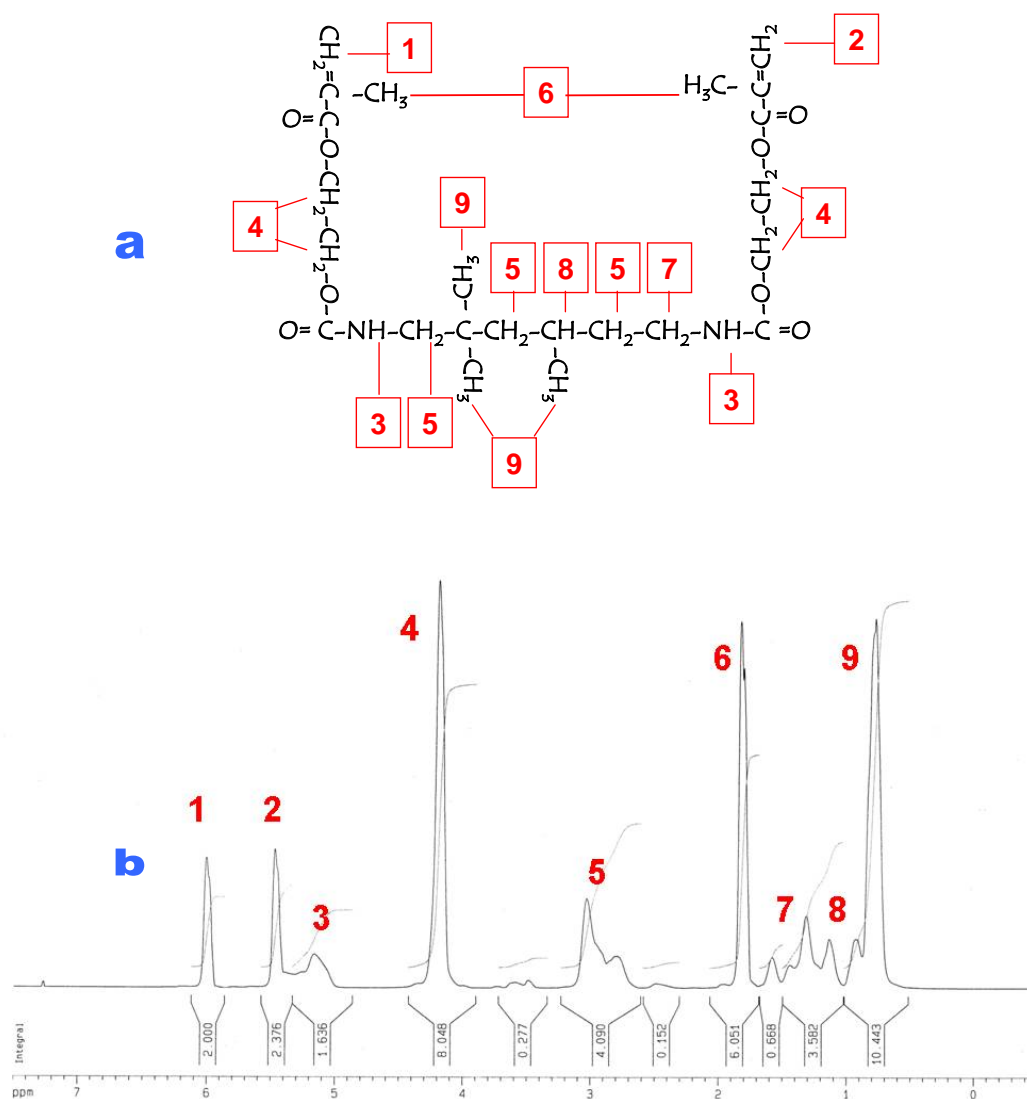


Figura 26. En la Figura 26a se observa el esquema de la molécula UDMA y en la Figura 26b el espectro de RMN del UDMA S-5

En la tabla 5 se muestran los valores hallados debajo de la curva obtenidos en los espectros de RMN del UDMA comercial y experimental S-5.

Los valores encontrados debajo de la curva en la RMN se ordenaron según el protón localizado en los espectros y su relación correspondiente con la molécula de UDMA. En los protones del espectro de RMN del UDMA comercial encontramos los siguientes valores: en el denominado H⁺ 1 el valor fue de 2.000, en el H⁺ 2 el valor fue de 2.046, en el H⁺ 3 se halló un valor de 1.998, en el H⁺ 4 la integral fue de 8.358, en el H⁺ 5 se encontró un valor de 4.123, en el H⁺ 6 el valor debajo de la curva fue de 6.249, en la integral del H⁺ 7 se encontró un valor de 4.273, en el H⁺ 8 el valor hallado fue de 1.070 y en el H⁺ 9 el valor fue de 9.478.

En los protones del espectro de RMN del UDMA experimental S-5 encontramos los siguientes valores: en el denominado H⁺ 1 el valor fue de 2.000, en el H⁺ 2 el valor fue de 2.376, en el H⁺ 3 se halló un valor de 1.636, en el H⁺ 4 la integral fue de 8.048, en el H⁺ 5 se encontró un valor de 4.090, en el H⁺ 6 el valor debajo de la curva fue de 6.051, en la integral del H⁺ 7 se encontró un valor de 0.668, en el H⁺ 8 el valor hallado fue de 3.582 y en el H⁺ 9 el valor fue de 10.443.

Tabla 5. Valores de la integral del espectro de RMN del UDMA comercial y el producto experimental S-5

| H ⁺ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| UDMA Comercial | 2.000 | 2.046 | 1.998 | 8.358 | 4.123 | 6.249 | 4.273 | 1.070 | 9.478 |
| UDMA Exp. S-5 | 2.000 | 2.376 | 1.636 | 8.048 | 4.090 | 6.051 | 0.668 | 3.582 | 10.443 |

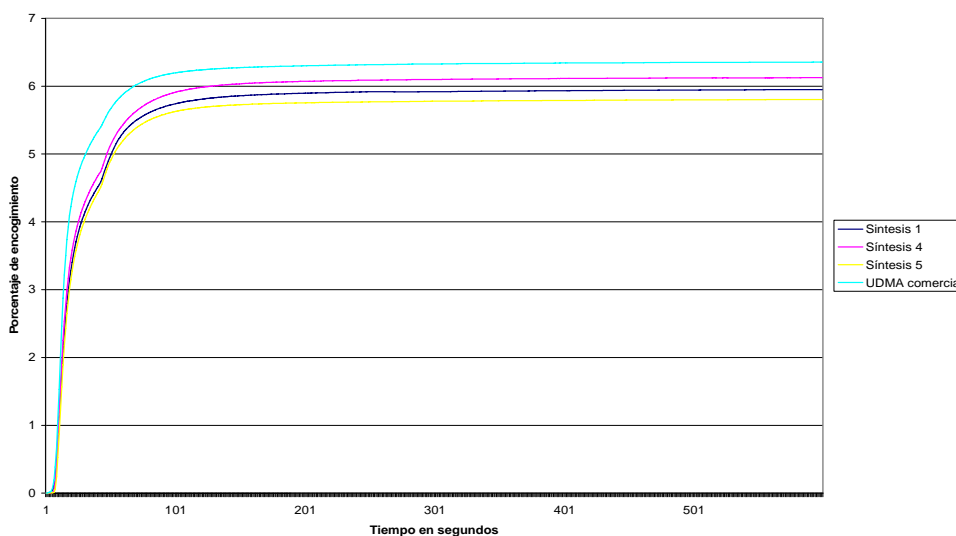
- **Encogimiento por fotopolimerización**

Las pruebas de contracción del UDMA comercial y de las síntesis experimentales S-1, S-4 y S-5 arrojaron los siguientes resultados de encogimiento, considerando como el valor obtenido el final de la curva de la gráfica correspondiente al el segundo 600 (Tabla 6 y Gráfica 1).

En la S-1, el valor promedio obtenido fue de 5.95% de encogimiento, valores muy cercanos a los obtenidos en las síntesis S-4 y S-5, las cuales mostraron valores promedio de 6.12% y 5.80% respectivamente (ver también anexo de figuras en la pagina 55). Estos valores se muestran por debajo del valor promedio de encogimiento mostrado por el UDMA comercial que fue de 6.35%.

Tabla 6. Valores promedio y desviación estándar obtenidos de las pruebas de encogimiento

| Síntesis | Encogimiento |
|----------------|--------------|
| S-1 | 5.95 ± 0.10% |
| S-2 | - |
| S-3 | - |
| S-4 | 6.12 ± 0.09% |
| S-5 | 5.80 ± 0.08% |
| UDMA comercial | 6.35 ± 0.01% |



Gráfica 1. Curvas de encogimiento-tiempo del UDMA comercial y experimental S-1, S,4 y S-5 con fotoiniciador

- **Densidad**

La determinación de la densidad arrojó mínimas diferencias entre las síntesis y el UDMA comercial (Tabla 7).

Después de realizar las mediciones, se llegó a determinar que el valor promedio de la densidad en la síntesis S-1 fue de 1.09 g/mL, para la síntesis S-4 fue de 1.10 g/mL, y para la síntesis S-5 fue de 1.10 g/mL; valores muy semejantes a la densidad del UDMA comercial que fue de 1.11 g/mL.

Tabla 7. Valores promedio y desviación estándar de la densidad obtenida de los productos estudiados

| Síntesis | Densidad (g/mL) |
|----------------|-----------------|
| S-1 | 1.09 ± 0.01 |
| S-2 | - |
| S-3 | - |
| S-4 | 1.10 ± 0.01 |
| S-5 | 1.10 ± 0.01 |
| UDMA comercial | 1.11 ± 0.01 |

- **Viscosidad**

La viscosidad del UDMA comercial y las diversas síntesis experimentales mostraron los valores promedio hallados en la tabla 8.

En la síntesis S-1, la muestra de UDMA experimental tardó 11.46 segundos en promedio en recorrer la distancia de la línea inicial a la línea final del tubo de cristal, en la síntesis S-4 y S-5 fue de 10.98 y 12.30 segundos respectivamente.

El UDMA comercial mostró un valor inferior, tardó 9.25 segundos en promedio.

La diferencia puede ser atribuida a una posible dimerización en los productos experimentales, lo cual produce una disminución de la viscosidad

Tabla 8. Valores promedio y desviación estándar de la viscosidad de UDMA comercial y de las diversas síntesis experimentales

| Síntesis | Viscosidad |
|----------------|---------------|
| S-1 | 11.46 ± 1.45s |
| S-2 | - |
| S-3 | - |
| S-4 | 10.98 ± 1.07s |
| S-5 | 12.30 ± 1.25s |
| UDMA comercial | 9.25 ± 0.55s |

- **Punto de ebullición**

Los resultados obtenidos con las pruebas realizadas en los diferentes productos experimentales, así como del comercial de punto de ebullición, muestran algunas diferencias. Los resultados se observan en la Tabla 9. En la síntesis S-1, la muestra llegó a su ebullición a los 113°C, en la S-4 a los 108°C y en S-5 a los 122°C. La muestra de UDMA comercial llegó a su punto de ebullición a los 209°C.

Tabla 9. Valores promedio y desviación estándar del punto de ebullición

| Síntesis | Punto de ebullición |
|----------------|---------------------|
| S-1 | 113 ± 3°C |
| S-2 | - |
| S-3 | - |
| S-4 | 108 ± 3°C |
| S-5 | 122 ± 3°C |
| UDMA comercial | 209 ± 2°C |

- **Esfuerzo de adhesión**

Al realizar las pruebas mecánicas de corte a las diversas muestras se obtuvieron los siguientes resultados de esfuerzo de adhesión: en el grupo 1 al cual no se le colocó adhesivo entre el diente de resina acrílica y la resina compuesta dio un valor de esfuerzo de adhesión de 7.87 MPa; al grupo 2 que se le colocó adhesivo dental comercial entre el diente de resina acrílica y la resina compuesta arrojó un valor de esfuerzo de

adhesión promedio de 13.44 MPa; en el grupo 3 no fue utilizado un adhesivo y únicamente se unió el diente de resina acrílica a PMMA dio un valor promedio de esfuerzo de adhesión de 14.69 MPa; al grupo 4 al cual se le colocó un adhesivo experimental a base de UDMA comercial y HEMA comercial entre el diente de resina acrílica y la resina compuesta que dio un valor promedio de esfuerzo de adhesión de 12.40 MPa; Y por último, en el grupo 5 en el cual se utilizó un adhesivo experimental a base de UDMA experimental S-5 y HEMA comercial entre el diente de resina acrílica y la resina compuesta, mostró un valor promedio de esfuerzo de adhesión de 16.19 MPa.

Tabla 10. Valores promedio y desviación estándar del esfuerzo de adhesión

| Grupo | Adhesivo | Compuesto | Esfuerzo (MPa) |
|--------------|------------------------------------|------------------|-----------------------|
| 1 | Sin adhesivo | Resina compuesta | 7.87 ± 3.59 |
| 2 | Adhesivo dental comercial | Resina compuesta | 13.44 ± 4.34 |
| 3 | Sin adhesivo | PMMA | 14.69 ± 4.41 |
| 4 | HEMA y UDMA comerciales | Resina compuesta | 12.40 ± 5.78 |
| 5 | HEMA comercial y UDMA experimental | Resina compuesta | 16.19 ± 2.77 |

I. ANEXO DE FIGURAS

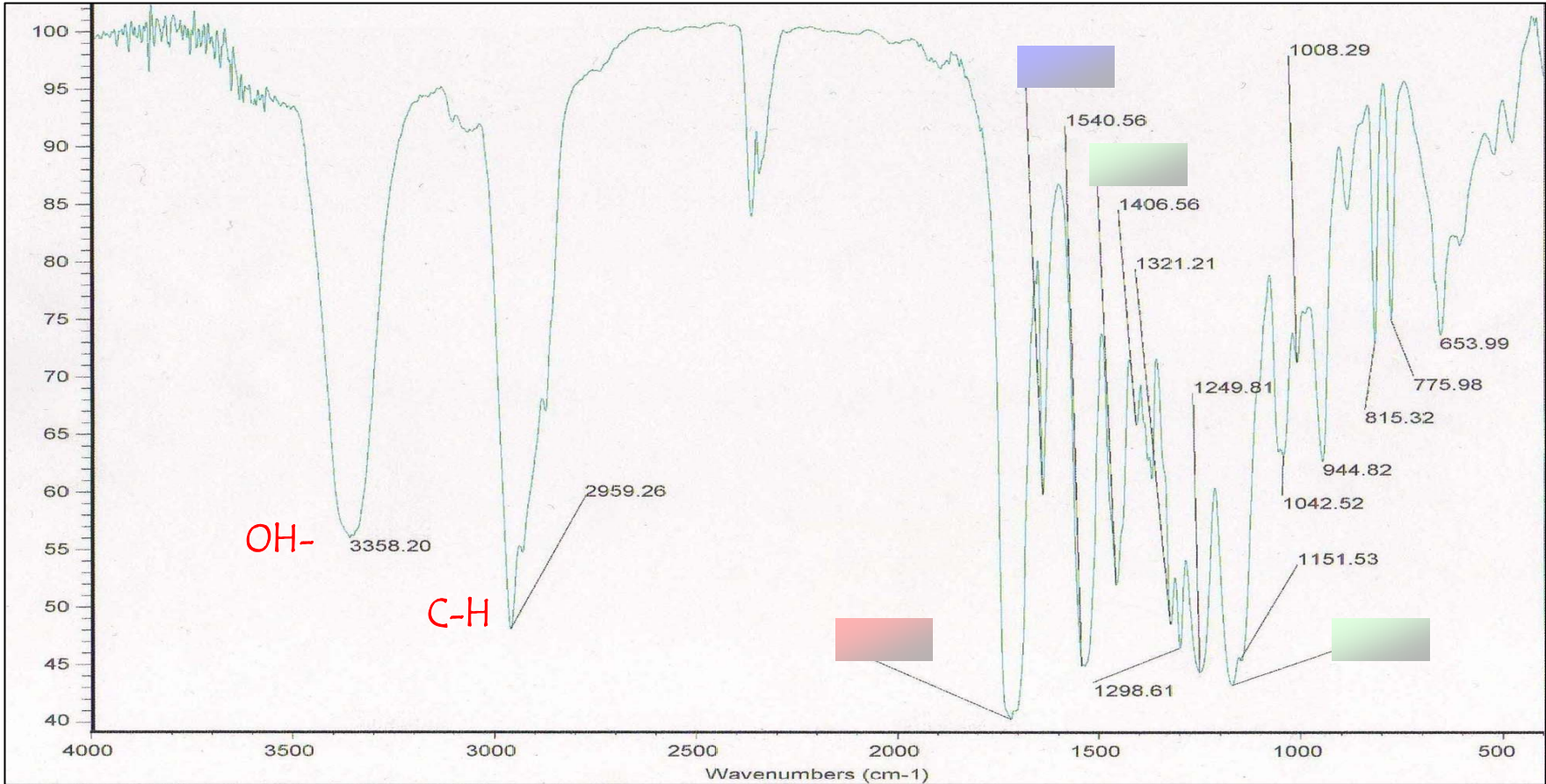


Figura 27. Espectro IR de UDMA comercial

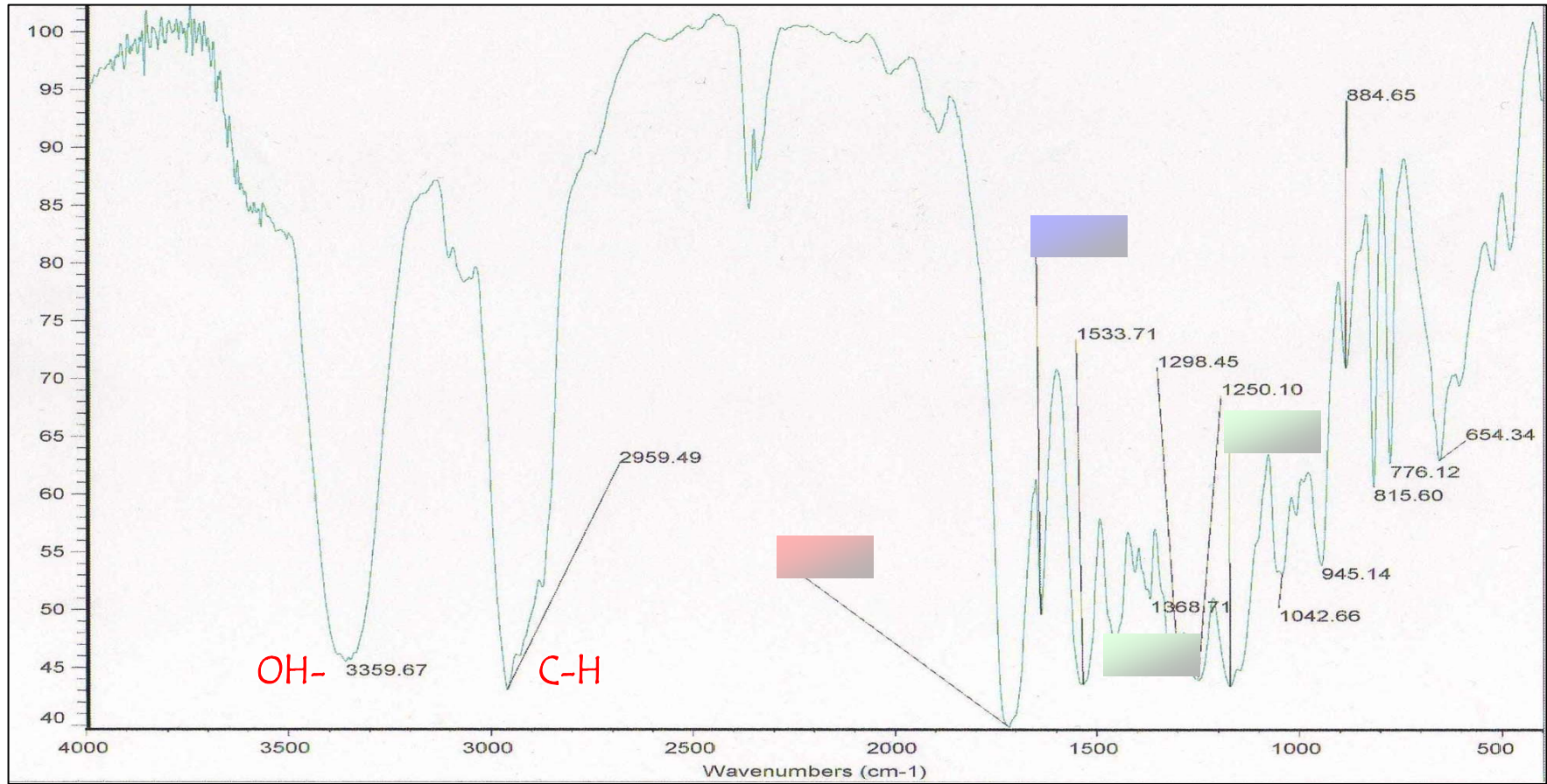


Figura 28. Espectro IR de UDMA experimental S-5

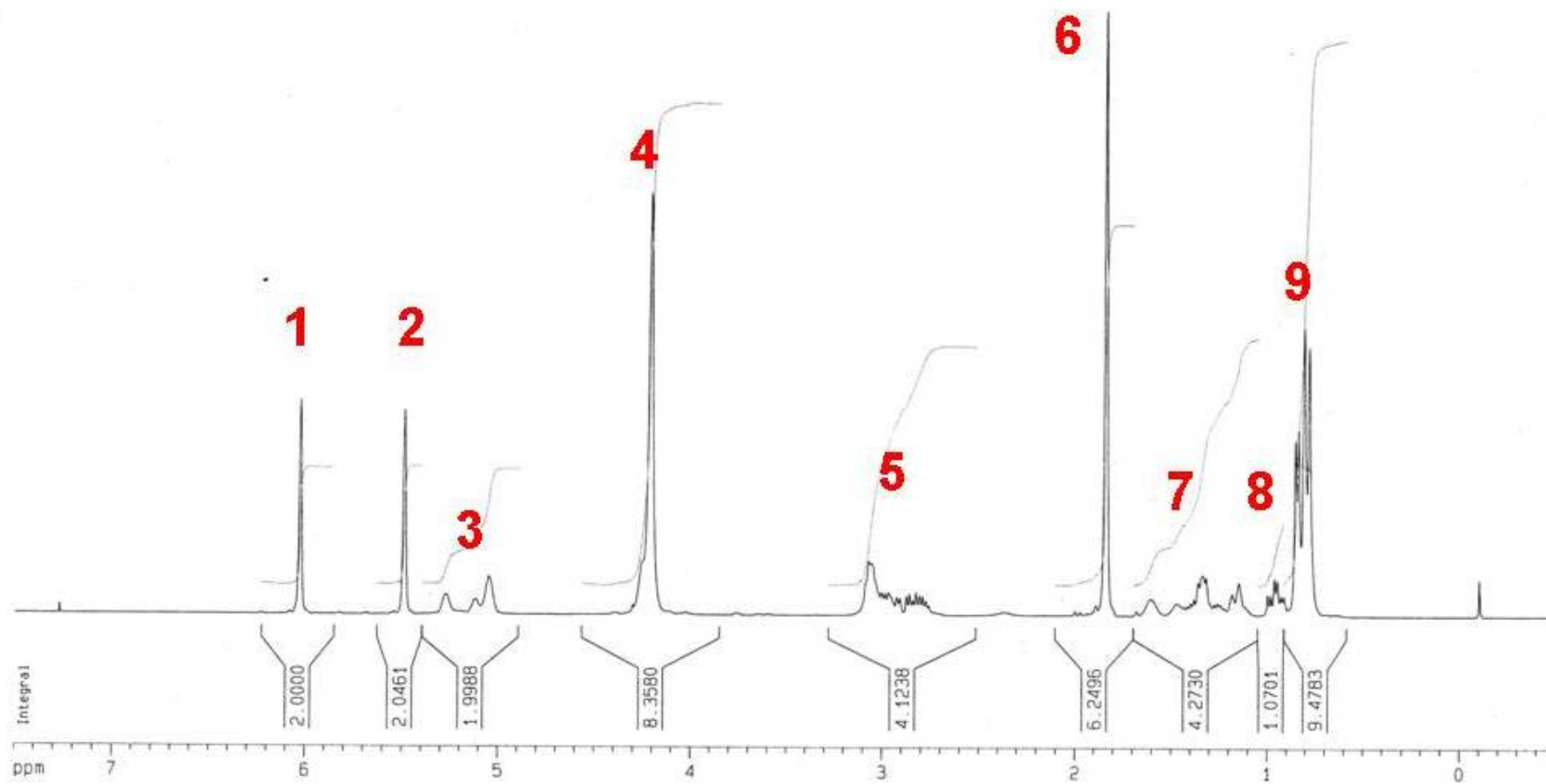


Figura 29. Espectro RMN de UDMA comercial

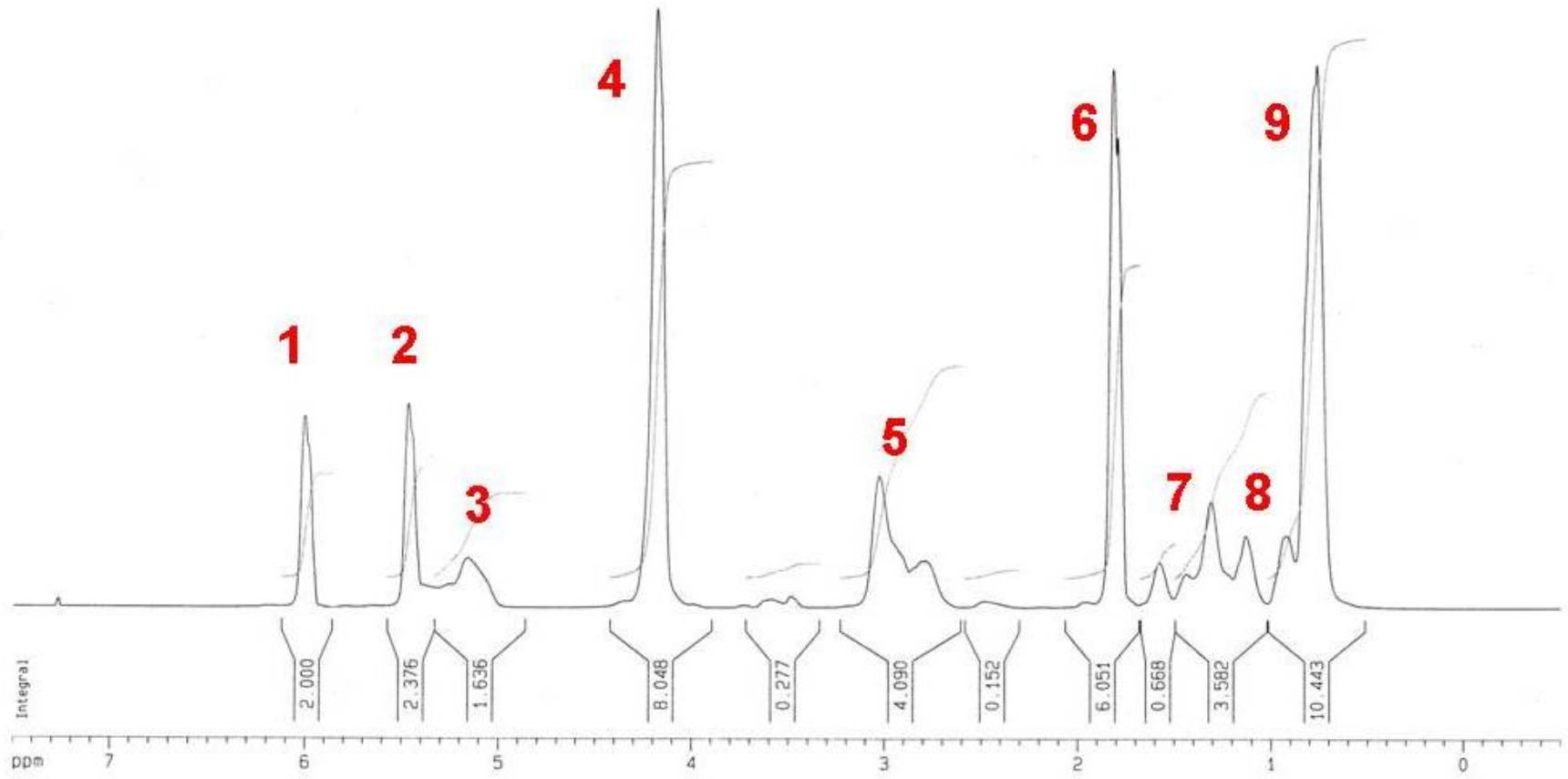


Figura 30. Espectro RMN de UDMA experimental S-5

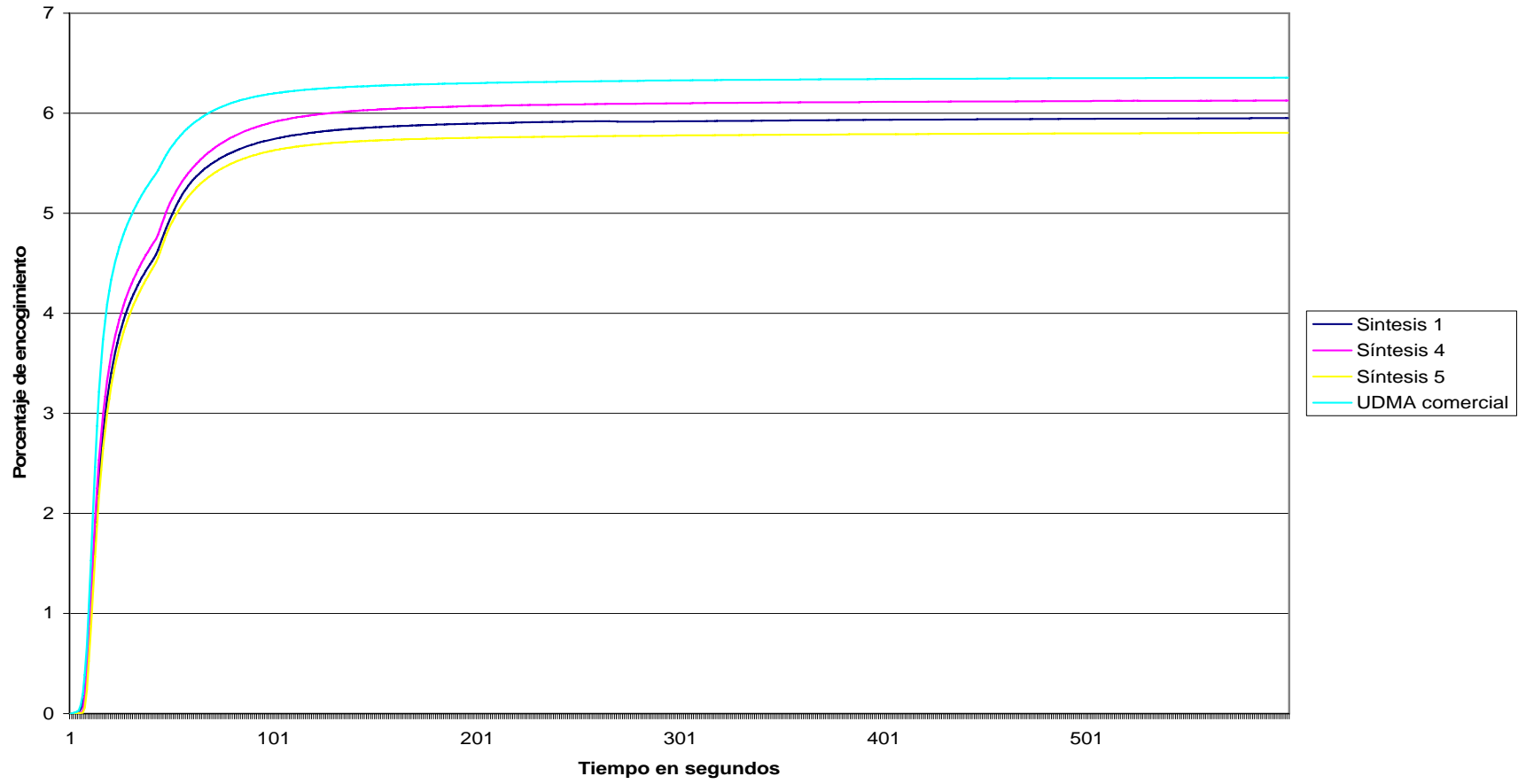


Figura 31. Gráfica de encogimiento de UDMA comercial y UDMA experimental S-1, S-4 y S-5

J. Discusión

Síntesis

En el presente trabajo se realizó la síntesis de UDMA a partir de un metacrilato y un diisocianato, específicamente de la reacción entre 2-hidroxietilmetacrilato y 2, 2, 4-trimetil 1, 6-diisocianatohexano; sin embargo, no es la única forma de obtenerlo ya que M. G. Buonocore y C. A. Casciani, en 1969³⁷, describen que la reacción entre 2-hidroxietilmetacrilato y el 2,4-tolueno diisocianato o con difenilmetano diisocianato hidrogenado o con naftaleno diisocianato o con hexanometileno diisocianato también producen dimetacrilatos de uretano útiles para la fabricación de materiales dentales.

En cuanto al tiempo de duración de la reacción para nuestra síntesis, el producto se logró en 3 horas a diferencia de M. G. Buonocore que en su artículo reporta 36 horas para la síntesis de uretanos de dimetacrilato³⁴; la diferencia es debida a los reactivos utilizados en cada síntesis.

Al observar el producto obtenido de las diferentes síntesis experimentales que no polimerizaron, se puede determinar que el aspecto es muy semejante al UDMA comercial.

Durante las reacciones 2 y 3, el producto polimerizó. La causa fue atribuida al aumento súbito de la temperatura durante la reacción. En la reacción S-2 se añadió el catalizador al final de la mezcla de los reactivos provocando una reacción exotérmica que polimerizó. Esa reacción dió información valiosa, ya que el hecho de que haya polimerizado indicó que se formó UDMA, pero inmediatamente reaccionó y polimerizó por el aumento de temperatura dando poli(UDMA), ya que se sabe que el UDMA polimeriza a altas temperaturas.

En la reacción S-3 se mantuvo la temperatura por arriba de los márgenes establecidos en la reacción S-1 esperando reducir el tiempo de la misma.

Esto posiblemente sucedió, pero por las altas temperaturas mantenidas, en cuanto se formó UDMA, éste polimerizó.

Se considero que la mejor síntesis es S-5 debido a que al realizar esta reacción, ya se conocía el comportamiento, la duración, las condiciones bajo las cuales se tenía que realizar, la temperatura a la cual se tenía que mantener, las proporciones de los reactivos que se añadirían, etc.

Análisis Infrarrojo

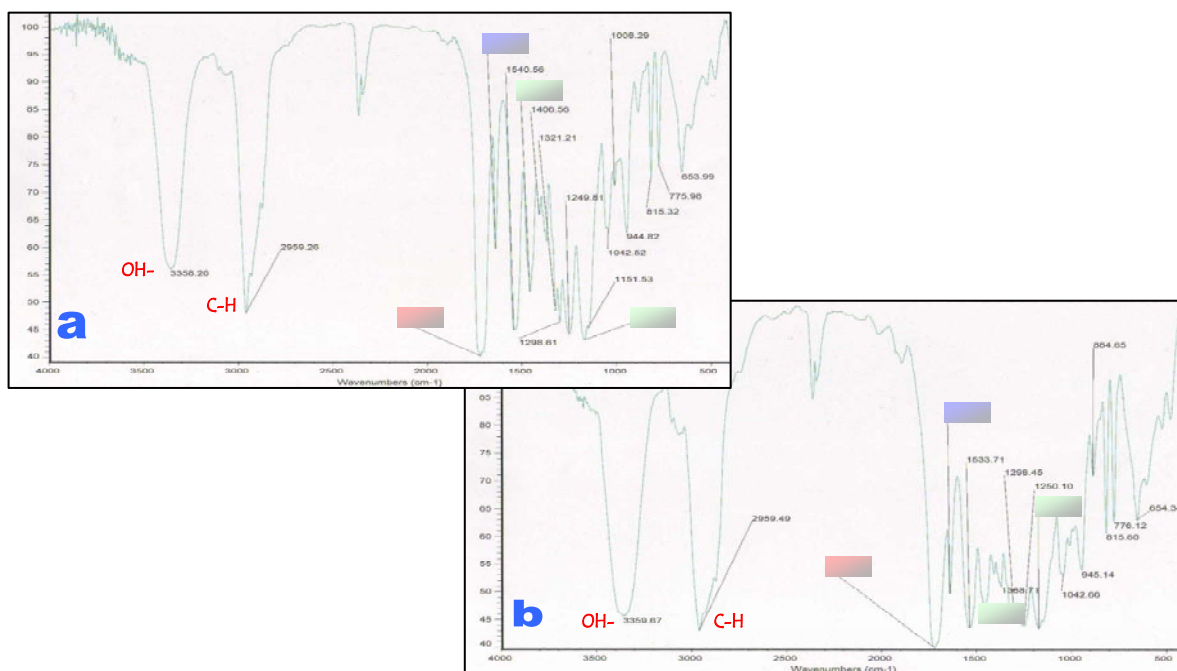
La obtención de los espectros de IR del UDMA comercial y del UDMA experimental S-5 fue fundamental, ya que mostró información específica y clara de la sustancia analizada.

El análisis por IR es específico para caracterizar moléculas de origen orgánico, pues al observar los distintos picos contenidos en él, se puede hacer una comparación entre las moléculas comercial y experimental S-5. Básicamente se puede demostrar que la presencia de los grupos funcionales alojados en el producto comercial y que dan sus características propias, también se encuentran presentes en el producto experimental obtenido³⁸. Uno de estos grupos funcionales característicos es el grupo uretano el cual provee diferencias en su comportamiento comparado con otros metacrilatos; así mismo, el otro grupo es el metacrilato, quien posee dobles enlaces para poder ser polimerizado^{39, 40}.

Cabe mencionar que al observar los espectros obtenidos, encontramos diferencias, hay picos presentes en el espectro del UDMA comercial que no se encuentran en el espectro del UDMA experimental S-5 y viceversa, esto se debe a que los reactivos utilizados para sintetizarlos son diferentes, y sabiendo que ninguno de los dos es 100% puro, deben contener reactivos sin reaccionar, los cuales son los que marcan la existencia de estos picos ajenos a los correspondientes a la molécula. Por lo cual debemos entender que tanto la molécula del UDMA comercial como la del UDMA experimental S-5 se encuentra acompañada en mayor

o menor medida, según la pureza, de elementos ajenos a la misma pertenecientes a reactivos no reaccionados durante la síntesis de los mismos.

La Figura 32 presenta la comparación de ambos espectros, donde claramente se puede observar la similitud de las regiones dactiloscópicas de ambos espectros.



| Grupo Funcional | Hidroxilo (-OH) | Enlace C-H | Uretano | Metacrilato | Uniones -N-H | Grupo -CH ₂ -O- |
|-----------------|-----------------|------------|---------|-------------|--------------|----------------------------|
| UDMA comercial | 3358.20 | 2959.26 | 1718.72 | 1637.61 | 1170.70 | 1456.11 |
| UDMA exp. S-5 | 3359.67 | 2959.49 | 1718.14 | 1637.48 | 1170.15 | 1456.52 |

Figura 32. En la figura 32a se observa el espectro IR del UDMA comercial y sus principales grupos funcionales, en la figura 32b se presenta el espectro IR del UDMA experimental S-5

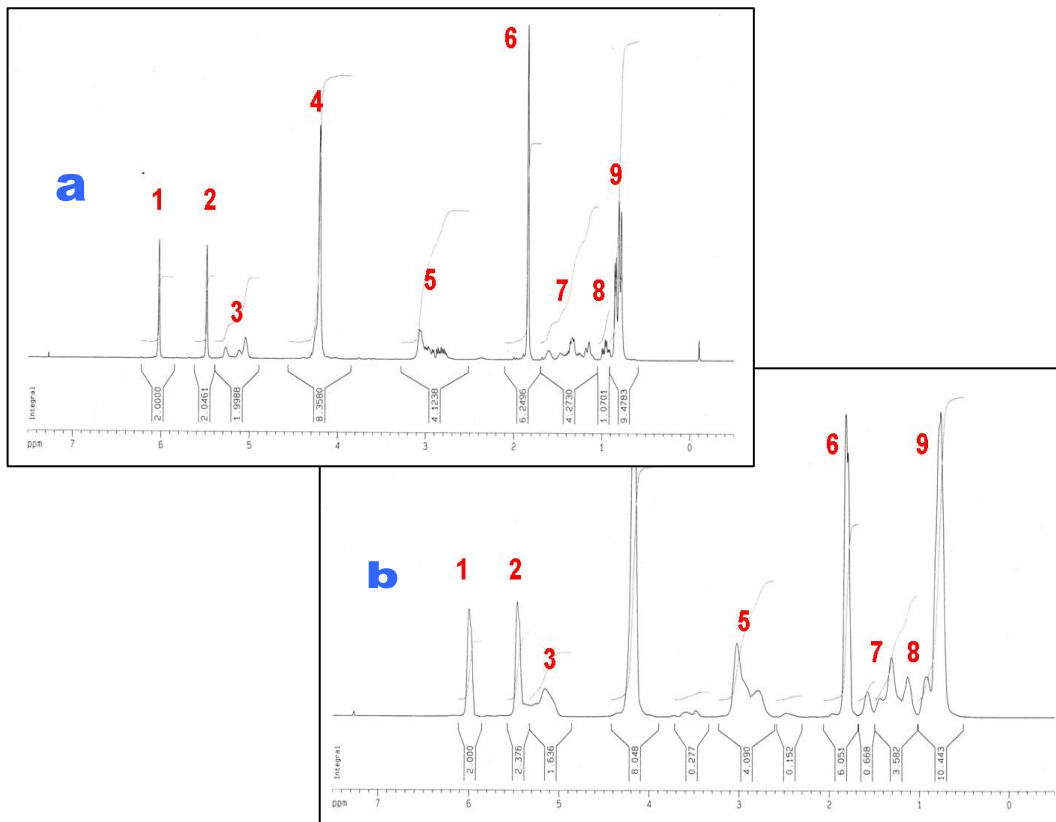
Resonancia Magnética Nuclear

Con los espectros de RMN se puede caracterizar estructuralmente moléculas de origen orgánico, como el UDMA ya que los picos obtenidos en estos gráficos indican el número y la posición específica de los hidrógenos contenidos en las diferentes regiones de la estructura⁴¹.

La RMN es un análisis típico utilizado por excelencia para la caracterización de monómeros y polímeros ya que da información valiosa y precisa. Por tal razón se decidió usar esta técnica para corroborar los resultados del análisis por IR.

Por los valores encontrados en los espectros se puede demostrar que estructuralmente el UDMA comercial y el UDMA experimental S-5 analizados son el mismo compuesto. Las diferencias encontradas en los picos, al igual que en los espectros de IR, son atribuidas a las impurezas dentro de los productos que en mayor o menor medida, según la pureza, son elementos ajenos pertenecientes a reactivos no reaccionados durante la síntesis tanto del UDMA comercial como del UDMA experimental S-5.

La Figura 33 presenta la comparación de ambos espectros, donde claramente se observa la similitud entre ellos.



| H ⁺ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| UDMA Comercial | 2.000 | 2.046 | 1.998 | 8.358 | 4.123 | 6.249 | 4.273 | 1.070 | 9.478 |
| UDMA Exp. S-5 | 2.000 | 2.376 | 1.636 | 8.048 | 4.090 | 6.051 | 0.668 | 3.582 | 10.443 |

Figura 33. En la figura 33a presenta el espectro RMN del UDMA comercial y la figura 33b presenta el espectro RMN del UDMA experimental S-5

Encogimiento por polimerización

Los productos experimentales de las síntesis S-1, S-4 y S-5 muestran un comportamiento similar entre ellos, en particular porque su grado de

encogimiento es inferior (de 5.80 a 6.12%) en todos los casos que al del producto comercial (6.35%).

Este comportamiento se atribuye a las impurezas alojadas o a un menor grado de polimerización en las síntesis experimentales que en este caso nos son favorables. Aunque la contracción que presenta el producto experimental es inferior a la contracción del UDMA comercial, aun así esta sigue siendo alta pero una disminución en el grado de contracción, por mínima que sea, aporta mejoras.

Para fines odontológicos, lo anterior es un factor favorable, debido a que se presenta contracción en las restauraciones dentales lo cual lleva al fenómeno de microfiltración que crea una interfase entre el diente y la restauración. Evidentemente entre mayor contracción, mayores son las posibilidades de que la microfiltración se presente provocando problemas como caries recurrentes o sensibilidad postoperatoria^{42, 43}.

Densidad

Los valores promedio de densidad del UDMA comercial y del UDMA experimental de las síntesis S-1, S-4 y S-5 oscilan entre 1.09 y 1.11 g/mL, las diferencias encontradas en las pruebas de densidad se deben a errores experimentales en las mediciones. Aunque la exactitud de los instrumentos permitió realizar con toda precisión las mediciones, la difícil manipulación a causa de la alta viscosidad de los productos obtenidos de las síntesis experimentales, así como la del producto comercial, dificultaron el proceso de cuantificación.

Viscosidad

En los resultados promedio obtenidos de la viscosidad del UDMA comercial y del UDMA experimental de las síntesis S-1, S-4 y S-5 (9.25 – 12.30 s) mostraron diferencias, ya que los componentes entre los productos son de distinta naturaleza, así como la probable dimerización

en las síntesis experimentales, lo cual provoca un comportamiento diferente.

De acuerdo con el método utilizado en éste trabajo para realizar las diferentes síntesis experimentales, se estima que se obtiene un producto entre 96 y 98% de pureza.

La reacción por la cual se obtuvieron las síntesis experimentales es de adición, por lo cual no deberían contener impurezas (subproductos), sin embargo, debido a que no todos los reactivos reaccionan, estos son considerados como impurezas.

La naturaleza de las impurezas entre las síntesis experimentales y el producto comercial son diferentes, debido a que se desconoce el método empleado para la obtención de este último.

Punto de ebullición

Al determinar el punto de ebullición se observan diferencias muy marcadas entre el UDMA comercial (210°C) y las síntesis experimentales (108 a 122°C).

Sin embargo, en fichas técnicas (en bases de datos especializadas) con información de la molécula UDMA en general se reporta que su punto de ebullición es de 150°C. En éste trabajo se encontraron valores distantes entre el UDMA comercial, experimental y el reportado en bases de datos químicas.

No se pudo determinar la razón por la cual la diferencia entre los productos es tan diversa.

Esfuerzo de adhesión

El adhesivo elaborado con la mezcla de HEMA y UDMA comerciales mostró un valor promedio de esfuerzo de 12.40 MPa, mientras que el adhesivo realizado con la mezcla HEMA comercial con UDMA experimental (S-5) presentó un valor promedio de esfuerzo de 16.19 MPa. Estos resultados dan información acerca del comportamiento mecánico

que presenta el UDMA comercial y experimental en una aplicación dental, probando que adhesivo elaborado con el UDMA comercial muestra comportamiento similar al del adhesivo experimental elaborado con el UDMA experimental S-5.

La adhesión mínima necesaria para unir dientes de resina acrílica a PMMA según Papazoglou es de 8 MPa en promedio³⁴; con el adhesivo elaborado con UDMA comercial así como el elaborado con UDMA experimental (S-5) superan éste valor. Por lo tanto se considera que cumple con los requisitos necesarios para poder ser utilizado en la unión de dientes de resina acrílica a PMMA ya sea en la fabricación de prótesis o en la reparación de las mismas.

K. CONCLUSIONES

El aspecto visual que se obtuvo entre las síntesis experimentales y el producto comercial es muy similar.

De acuerdo a los análisis de IR y RMN, se determinó que el producto experimental es UDMA, sin embargo también muestran la presencia de elementos que podríamos considerar impurezas, mismas que deben ser determinadas y eliminadas por medio de métodos de purificación.

De las propiedades físicas, la densidad mostró valores muy cercanos entre el producto comercial y las síntesis experimentales, pero la viscosidad y el punto de ebullición presentaron diferencias que pueden estar influenciadas por los contenidos ajenos como reactivos sin reaccionar al momento de realizar la síntesis del UDMA tanto en el producto comercial como en los experimentales.

El grado de encogimiento del UDMA sintetizado mostró en general ser inferior al del UDMA comercial que para fines odontológicos es favorable, sin embargo, en un futuro sería interesante analizar y comparar el grado de conversión de polimerización que se da en el producto comercial y las síntesis experimentales para verificar lo que está provocando este factor.

El comportamiento mecánico observado del UDMA experimental de la síntesis S-5 dentro de un adhesivo demostró que puede ser utilizado en una aplicación odontológica con resultados aceptables.

Por lo que el producto obtenido de la reacción entre el 1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetil hexano con 2-hidroxietil metacrilato deriva en la formación de UDMA.

L. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.esstechinc.com/esstech.php>
2. <http://sigma-aldrich.com>
3. <http://hazmap.nlm.nih.gov/index.html>
4. Al-Hiyasat AS, Darmani H, Milhem M.M. Cytotoxicity evaluation of dental resin composites and their flowable derivatives. Clin Oral Invest 2005; 9: 21–25.
5. <http://pulpdentcorporation.com>
6. Anusavice K, La ciencia de los materiales Dentales. 11a ed. México: McGraw-Hill; 2004.
7. Silikas N, Watts DC. Rheology of urethane dimethacrylate and diluent formulations. Dent Mater 1999; 15: 257–261.
8. Papazoglou E. Shear bond strengths for composite and autopolymerized acrylic resins bonded to acrylic resin denture teeth. Dent Mater 1991; 7: 281.
9. Vega JM. Materiales en Odontología, 1a ed. España: Ediciones avances Medico-Dentales; 1996.
10. Nort R. Introduction to dental Materials. 2nd ed. USA: Mosby; 2002.
11. Chain MC, Bavatieri LN. Restauraciones estéticas con resinas compuestas en dientes posteriores. Brasil: Artes médicas; 2001.

12. United States Patent. 5,548,000. Artificial tooth. August 20, 1996. Nagel.
13. Deba S, Aiyathuraia L, Roethera JA, Luklinskab ZB. Development of high-viscosity, two-paste bioactive bone cements. *Biomaterials* 2005; 26: 3713–3718.
14. United States Patent. 5,914,356. Bioactive load bearing bone bonding compositions. June 22, 1999. Erbe.
15. United States Patent. 5,326,346. Light-cured urethane dimethacrylate ocular prosthesis. July 5, 1994. Cortes.
16. O'Brien WJ, *Dental Materials and their selection*, 3rd ed. USA: Quintessence books; 1997.
17. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002; 23: 1819–1829.
18. Bogdol d, Pielichowski J. Application of diul dimethacrylates in dental composites and their influence on polymerization shrinkage. 1997; 10: 2333-2337.
19. Chen HY, Manhart KH, Kunzelmann R. Polymerization contraction stress in light-cured compomer restorative materials. *Dent Mater.* 2003; 19: 597–602.
20. Watts DC, Cash AJ. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. *Dent Mater* 1991; 7(4): 281-7.

21. Morrison RT, Boyd RN. Química Orgánica, 5ta ed. México: Paerson Educación: 1998.
22. <http://www.uned.es>
23. Nakason C, Saiwaree S. Rheological, thermal and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with poly(methyl methacrylate). Polymer 2006; 25: 656–667.
24. http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja
25. <http://www.mf-ct.upc.es>
26. <http://www7.nationalacademies.org/spanishbeyonddiscovery>
27. Saim M, Pavletta S. Study of reverse micelles of di-isobutylphenoxyethoxyethyl dimethylbenzylammonium methacrylate in benzene by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Interface Science 2006.
28. Andrew L, Martyn C. Synthesis and characterisation of cationically modified phospholipid polymers. Biomaterials 2004; 25: 3099–3108.
29. <http://www.drscope.com>
30. <http://www.aviacionulm.com>
31. United States Patent. 6,653,375. Urethane di(meth)acrylate derivatives of 1,3-bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzene. November 25, 2003. Moszner.

32. United States Patent. 6,121,381. Composition containing urethane (meth)acrylate in polymer. September 19, 2000. Deguchi.
33. DE19544671. Urethane (meth) acrylates containing cyclic carbonate groups. Julio 5, 1997. Podszun.
34. Papazoglou, E. Shear bond strengths for composite and autopolymerized acrylic resins bonded to acrylic resin denture teeth. *J Prosthet Dent* 1999; 82: 573-8.
35. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 1998; 14:51–56.
36. Donald, R. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. 4ª ed. México: Thompson; 2004.
37. Buonocore MG, Casciani C A. Synthesis and properties of certain urethanes of potential use in restorative dentistry. *NY Dent J* 1969; 351: 135-148.
38. Hendra, P. *The Raman Spectra of Polymers*. Inglaterra: British library; 1993.
39. Lin-Vien, D. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of organic molecules*. E.U.A: Academic Press; 1991.
40. Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. 2da ed. Inglaterra: John Wiley Sons; 1994.
41. Bovey, F.A. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2nd ed. USA: Academic Press; 1995.

42. Craig R. Dental Materials. 5th ed. USA: Mosby; 1992.

43. Fleminga GJ, Halla DP, Shortalla AC, Burkeb FJ. Cuspal movement and microleakage in premolar teeth restored with posterior filling materials of varying reported volumetric shrinkage values. J Dent 2005; 33: 139-146.